DE GRUYTER

HOLLEMAN/WIBERG
ANORGANISCHE CHEMIE

BAND 1: GRUNDLAGEN UND HAUPTGRUPPENELEMENTE

103. AUFLAGE



Holleman / Wiberg
Anorganische Chemie
Band 1

Anorganik bei De Gruyter



Anorganische Chemie.
Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide
Holleman, Wiberg, 2016
ISBN 978-3-11-049573-7, e-ISBN 978-3-11-049590-4



Anorganische Chemie.
Set: Band 1 + Band 2
Holleman, Wiberg, 2016
ISBN 978-3-11-051854-2, e-ISBN 978-3-11-051855-9



Anorganische Chemie.
9. Auflage
Riedel, Janiak, 2015
ISBN 978-3-11-035526-0, e-ISBN 978-3-11-035528-4



Übungsbuch.
Allgemeine und Anorganische Chemie
Riedel, Janiak, 2015
ISBN 978-3-11-035517-8, e-ISBN 978-3-11-035518-5



Anorganische Chemie.
Prinzipien von Struktur und Reaktivität
Herausgegeben von Ralf Steudel
Huheey, Keiter, Keiter, 2014
ISBN 978-3-11-030433-6, e-ISBN 978-3-11-030795-5



Moderne Anorganische Chemie.
Herausgegeben von Hans-Jürgen Meyer.
Janiak, Meyer, Gudat, Alsfasser, 2012
ISBN 978-3-11-024900-2, e-ISBN 978-3-11-024901-9



Chemie der Nichtmetalle.
Synthesen - Strukturen - Bindung - Verwendung
Steudel, 2013
ISBN 978-3-11-030439-8, e-ISBN 978-3-11-030797-9

Holleman / Wiberg

Anorganische Chemie

Band 1
Grundlagen und Hauptgruppenelemente

103. Auflage

Begründet von A. F. Holleman
Fortgeführt von Egon und Nils Wiberg

Sachregister erstellt von
Gerd Fischer

DE GRUYTER

Autoren

Prof. Dr. Nils Wiberg
(1934 -2007)
Universität München
Mitarbeit an 34. -90. Auflage
91.- 102. Auflage

Prof. Dr. Egon Wiberg
(1901 -1976)
Universität München
22.- 90. Auflage

Prof. Dr. Arnold Frederik Holleman
(1859 – 1953)
Universität Groningen
1.- 21. Auflage
20./21. Auflage stellvertretend E. H. Büchner

1. Aufl. 1900	8. Aufl. 1910	15. Aufl. 1919	22.-23. Aufl. 1943	37.-39. Aufl. 1956	101. Aufl. 1995
2. Aufl. 1903	9. Aufl. 1911	16. Aufl. 1920	24.-25. Aufl. 1945	40.-66. Aufl. 1958	102. Aufl. 2007
3. Aufl. 1904	10. Aufl. 1912	17. Aufl. 1921	26.-27. Aufl. 1951	47.-56. Aufl. 1960	
4. Aufl. 1906	11. Aufl. 1913	18. Aufl. 1925	28.-29. Aufl. 1951	57.-70. Aufl. 1964	
5. Aufl. 1907	12. Aufl. 1914	19. Aufl. 1927	30.-31. Aufl. 1952	71.-80. Aufl. 1971	
6. Aufl. 1908	13. Aufl. 1916	20. Aufl. 1930	32.-33. Aufl. 1953	81.-90. Aufl. 1976	
7. Aufl. 1909	14. Aufl. 1918	21. Aufl. 1937	34.-36. Aufl. 1955	91.-100. Aufl. 1985	

ISBN 978-3-11-026932-1
e-ISBN (PDF) 978-3-11-049585-0
e-ISBN (EPUB) 978-3-11-049340-5

Library of Congress Cataloging-in-Publication Data
A CIP catalog record for this book has been applied for at the Library of Congress.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über http://dnb.dnb.de abrufbar.

© 2017 Walter de Gruyter GmbH, Berlin/Boston
Einbandabbildung: © Charles D. Winters / Science Source /Agentur Focus;
Kristallwachstum von Natriumacetat
Satz: Da-TeX, Leipzig
Druck und Bindung: Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Göttingen
♾ Gedruckt auf säurefreiem Papier
Printed in Germany

www.degruyter.com

Vorwort zur 103. Auflage

Die 103. Auflage des »Lehrbuchs für Anorganische Chemie«, die sowohl Grundlagen- als auch Stoffwissen der anorganischen und metallorganischen Chemie vermittelt, wendet sich wie die vorausgehenden Auflagen sowohl an den Studierenden (Anfänger, Fortgeschrittenen) und Doktoranden der Chemie als auch an den mit Chemie Befassten anderer Wissensbereiche (Physik, Geologie, Biologie, industrielle Chemie, Pharmazie, Lebensmittelchemie, Medizin usw.), ferner an den (in Schulen, Fachhochschulen, Universitäten usw.) Lehrenden sowie an den in der chemischen Industrie und anderen Einrichtungen Berufstätigen. Ersterem Personenkreis kann das Lehrbuch zur umfassenden Prüfungsvorbereitung in Chemie, letzterem als Chemie-Nachschlagewerk dienen.

Organisation des Lehrbuchs. Eine wesentliche Neuerung in der Gestaltung der 103. Auflage ist die Aufteilung des Holleman/Wibergs in 2 Bände. 1. Band bespricht in Teil A (»Grundlagen der Chemie«), auf induktivem Wege, im Zusammenhang mit der Zerlegung chemischer Stoffe in zunehmend einfachere Bestandteile die Begriffe des Moleküls, Atoms, Elektrons, Protons und Neutrons abgeleitet und einige für die Chemie grundlegende Gesetze sowie das Periodensystem der Elemente. Auf deduktivem Wege wird dann, im Zusammenhang mit dem Aufbau chemischer Stoffe aus einfachen Bestandteilen der Atom- und Molekülbau diskutiert sowie das chemische Gleichgewicht und wichtige Typen von Molekülumwandlungen (Redox-, Säure-Base-Reaktionen) erläutert. Die erworbenen Kenntnisse finden schließlich mit der Behandlung des Wasserstoffs und seiner Verbindungen ihre Anwendung und Erweiterung. Des Weiteren enthält Band 1 auch die gesamte Hauptgruppenchemie mit Teil B (»Hauptgruppen des Periodensystems«, »s- und p-Block-Elemente«) die systematische Abhandlung der Elemente der acht Hauptgruppen (Ausbau der äußersten Elektronenschalen).

Band 2 fasst wie gewohnt, die Teile C (»Nebengruppen des Periodensystems«; »d-Block-Elemente«) die der äußeren Übergangselemente (Ausbau der zweitäußersten Elektronenschalen) und im Teil D (»Lanthanoide und Actinoide«; »f-Block-Elemente«die der inneren Übergangselemente (Ausbau der drittäußersten Elektronenschalen) zusammen.

Die in der 102. Auflage eingeführten Querverweise wurden gründlich überprüft und neu verankert. Diese ermöglichen dem Leser noch einfacher, in der Regel ohne eingehende Kenntnisse anderer Textabschnitte, sich schnell in jedes Buchkapitel einzulesen. Insbesondere die zahlreich eingefügten Sachgebiets-Überblicke werden dem »eiligen« Studenten die Prüfungsvorbereitung erleichtern und dem sich Orientierenden rasch Einblicke in Interessensgebiete verschaffen. Ein ausführliches Register ermöglicht zudem das Auffinden eines jeden gewünschten Sachverhalts; auch lassen sich den »Tafeln« viele wichtige Kenndaten der Elemente und dem »Anhang« u. a. Informationen über Atomare Konstanten, SI-Einheiten, Natürliche Nuklide, Normalpotentiale, Nobelpreisträger sowie Nomenklaturfragen entnehmen.

Zum besseren Verständnis und zum raschen Erlangen eines Überblicks werden die Teile A–C durch zusammenfassende Artikel grundlegenden Inhalts (Periodensystem sowie Trend der Elementeigenschaften; Grundlagen der Molekül-, Komplex-, Festkörper sowie Kernchemie) eingeleitet, der Teil C zudem durch ein zusammenfassendes Kapitel stofflichen Inhalts (Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle) abgeschlossen. Im Teil D werden zudem künstlich hergestellten superschweren Elemente (»Transactinoide«) besprochen. Der Anhang enthält Zahlentabellen, einen Abschnitt über SI-Einheiten, ihre Definition und Umrech-

nung in andere gebräuchliche Maßeinheiten, Tabellen der natürlichen Nuklide, der Radien von Atomen und Ionen, der Bindungslängen zwischen Hauptgruppenelementen, der Normalpotentiale unterschiedlicher Elementwertigkeiten, ferner eine Übersicht über die bisherigen Nobelpreisträger für Chemie und Physik sowie eine kurze Einführung in die Nomenklatur der Elemente und ihrer Verbindungen. »Tafeln« im Vor- und Nachsatz informieren zudem über das Lang- und Kombinierte Periodensystem (Taf. I, VI) über Namen, Nummern, Massen, Entdecker, Häufigkeiten der Elemente (Taf. II) sowie über atomare, physikalische, chemische, biochemische, toxische Elementeigenschaften (Taf. III, IV, V).

Umgestaltungen. In der 103. Auflage wurde die Überarbeitung der Fußnoten fortgesetzt. »Geschichtliches« und »Physiologisches« zu Elementen und Verbindungen wurden als grauhinterlegte »Info-Kästen« in den fortlaufenden Text eingefügt. Zusätzlich wurde die Literatur in separate Verzeichnisse, nach Themen geordnet, an das Ende der jeweiligen Kapitel gesetzt. Damit enthalten die Fußnoten noch zusätzliche Informationen zu weitreichenderen Sachverhalten (Namensherkünfte, Sonderstoffklassen wie Pigmente, Hartstoffe, Keramiken, Wärmespeicher usw).

Drei Lehrbücher in einem. Auch in der 103. Auflage repräsentiert der Holleman/Wiberg sowohl ein umfassendes Lehrbuch über Grundlagen der Chemie (ca. 30 % des Buchtextes), ein Lehrbuch über Elemente und Verbindungen der Anorganischen Chemie (ca. 60 %) sowie ein Lehrbuch über Metallorganische Chemie (ca. 10 %). Die drei Teile sind im Inhaltsverzeichnis durch unterschiedliche Farben hervorgehoben. Der Lehrbuchteil Grundlagenchemie (einschließlich einer Einführung in die Kernchemie; Kap. I–VII, IX, X, XIX–XXI, XXXIII, XXXIV) ist, da er das Kernstück der Ausbildung von Chemieanfängern und Nebenfachstudenten darstellt, in leicht verständlicher Lehrbuchweise abgefasst. Die Grundlagenchemie wurde – in noch stärkerem Maße wie in der vorausgehenden Buchauflage – unter Einbeziehung wichtiger neuer Sachgebiete und Sachverhalte ausgebaut und in eigenen Kapiteln sowie Abschnitten übersichtlich zusammengefasst. Im Lehrbuchteil Elemente und Verbindungen der Anorganischen Chemie (einschließlich der Superschweren Elemente; Kap. VIII, XI–XVIII, XXII–XXXII, XXXIV–XXXVII) wird der derzeitige Stand der Anorganischen Stoffchemie (einschließlich energetischer, kinetischer, mechanistischer Aspekte) umfassend dargestellt. Die Beschreibung bezieht sich hierbei nicht nur auf »normale« chemische Spezies, sondern auch auf solche, die nur unter besonderen Bedingungen (bei niedrigen oder hohen Temperaturen sowie Drücken; kurzzeitig in der Gas- oder Lösungsphase usw.) zugänglich sind bzw. existieren. Die Beschreibung der schweren Homologen der VI.–III. Hauptgruppe (Se, Te, Po; As, Sb, Bi; Ge, Sn, Pb; Ga, In, Tl) erfolgt jeweils zusammen in einem Kapitel.

Im Element- und Verbindungsteil müssen die unterschiedlichen Interessensgruppen (Chemiestudenten im unteren oder höheren Semester, Studenten mit dem Nebenfach Chemie, Chemiedoktoranden, Chemielehrende, Chemieberufstätige usw.) das für sie Wesentliche aus der Stofffülle herauskristallisieren.

Die Beschreibung der Elemente umfasst jeweils Vorkommen, Darstellung (im Labor, in der modernen Technik), Physikalische und Chemische Eigenschaften, Verwendung, Allotrope und Polymorphe Modifikation (neue Schwefel- und Phosphorallotrope, Kohlenstoff-Nanoröhren, kurzlebige Elementspezies wie O_4, S_2, O_3, N_4, P_6 usw.), kationische und anionische Elementformen (Halogen- und Chalkogenkationen sowie -anionen; N^{5+}, N^{2-}, Pentel- Tetrel- und Trielclusterkationen sowie -anionen). Es schließt sich eine Beschreibung des Verhaltens der Elemente in ihren Verbindungen (Oxidationsstufen, Koordinationszahlen, Fähigkeit des Elements zur Ausbildung von Ein- und Mehrfachbindungen, Elementtendenzen zur Clusterbildung in Verbindungen) an. Die Beschreibung anorganischer Elementverbindungen umfasst jeweils ähnliche Unterkapitel wie die Beschreibung der Elemente. Im Zentrum stehen – traditionsbedingt – die Wasserstoffverbindungen der Elemente. Insbesondere die Kapitel über Hydride des Sauerstoffs,

Stickstoffs, Siliciums sowie Bors und ihrer Elementhomologen, enthalten auch sehr kurzlebige oder nur errechenbare Spezies (z. B. H_2O_3, N_2H_2, Si_2H_4, Si_2H_2, B_nH_{n+2}) sorgfältig überarbeitet.

Der Lehrbuchteil Metallorganische Chemie ist das Bindeglied zwischen Anorganischer und Organischer Chemie und wird von Forschern beider Gebiete gleichermaßen eingehend studiert. Gerade in den Verbindungen der Metalle oder Halbmetalle Se, Te, Si–Pb, B–Tl, Be–Ra, Li–Fr, d- und f-Block-Metalle) mit Organyl- bzw. organylverwandten Gruppen zeigen erstere ihre ihnen innewohnenden chemischen Fähigkeiten. Eine kurzgefasste, aber weitestgehend vollständige Abhandlung von Synthesen, Strukturen und Reaktionen der »Metallorganischen Verbindungen« darf infolgedessen auch in einem Lehrbuch für Anorganische Chemie keinesfalls fehlen. Beispielsweise vermögen (insbesondere sterisch überladene) Organyl- oder organylverwandte Reste Elemente u. a. in hohen oder niedrigen Oxidationsstufen, in mehrfach gebundenem Zustande bzw. in Clusterverbänden zu stabilisieren (PR_5, PR_6^-, SiR_2, $R_2Si{=}SiR_2$, $RSi{\equiv}SiR$, Si_4R_4, Sn_6R_6, B_nR_{n+2}, Al_4R_4, $Al_{50}Cp^*12$, $Ga_{84}R_{20}^{4-}$, In_8R_6, $R_6Tl_6Cl_2$, $RCr{\equiv}CrR$ u. v. m.).

Inhaltsverzeichnis

Seitenverweise im Inhaltsverzeichnis ohne besondere Kennzeichnung beziehen sich auf die Grundlagenchemie, diejenigen mit schwarzem, senkrechten Balken auf die Anorganische Chemie, Seitenzahlen mit Punkt auf die Metallorganische Chemie.

Band 1:
Grundlagen und Hauptgruppenelemente

Einleitung 1

Teil A Grundlagen der Chemie. Der Wasserstoff 5

Kapitel I Element und Verbindung 7

1 Der reine Stoff 7

1.1 Homogene und heterogene Systeme 7

1.2 Zerlegung heterogener Systeme 8

1.2.1 Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten 8

1.2.2 Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen 9

1.3 Zerlegung homogener Systeme 10

1.3.1 Zerlegung auf physikalischem Wege 10

Phasenscheidung durch Temperaturänderung (S. 10), Phasenscheidung durch Lösungsmittel (S. 12), Phasenscheidung durch Chromatographie (S. 12)

1.3.2 Zerlegung auf chemischem Wege 13

2 Der Element- und Verbindungsbegriff 14

Kapitel II Atom und Molekül 17

1 Atom- und Molekularlehre 17

1.1 Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Atombegriff 17

1.1.1 Experimentalbefunde 17

Gesetz von der Erhaltung der Masse (S. 17), Stöchiometrische Gesetze (S. 19)

1.1.2 Dalton'sche Atomhypothese 21

1.2 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Molekülbegriff 23

1.2.1 Experimentalbefunde 23

1.2.2 Avogadro'sche Molekülhypothese 23

1.3 Wahl einer Bezugsgröße für die relativen Atom- und Molekülmassen 26

1.3.1 Stoffmengen 26

1.3.2 Äquivalentmengen 28

1.3.3 Stoff- und Äquivalentkonzentrationen 29

2 Atom- und Molekülmassenbestimmung 30
2.1 Bestimmung relativer Molekülmassen 30
2.1.1 Gasförmige Stoffe 30
Zustandsgleichung idealer Gase (S. 30), Methoden der Molekülmassenbestimmung (S. 34)
2.1.2 Gelöste Stoffe 35
Aggregatzustände der Materie (S. 35), Zustandsdiagramme von Stoffen (S. 35), Zustandsgleichung gelöster Stoffe (S. 38), Methoden der Molekülmassenbestimmung (S. 39)
2.2 Bestimmung relativer Atommassen 41
2.2.1 Bestimmung über eine Massenanalyse von Verbindungen 41
2.2.2 Bestimmung über die spezifische Wärmekapazität von Verbindungen 43
Gasförmige Stoffe (S. 43), Feste Stoffe (S. 44)
2.3 Absolute Atom- und Molekülmassen 45
3 Die chemische Reaktion, Teil I 47
3.1 Der Materie-Umsatz bei chemischen Reaktionen 47
3.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen 47
3.1.2 Einteilung chemischer Reaktionen 48
3.2 Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen 50
3.2.1 Gesamtumsatz an Energie 50
3.2.2 Umsatz an freier und gebundener Energie 53

Kapitel III Atom- und Molekülion 56
1 Ionenlehre 56
1.1 Die elektrolytische Dissoziation. Der Ionenbegriff 56
1.1.1 Experimentalbefunde: Mengenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffauflösung 56
1.1.2 Arrhenius'sche Ionenhypothese 57
Einteilung der Elektrolyte (S. 58), Stärke der Elektrolyte (S. 59), Reaktionen der Elektrolyte (S. 60)
1.2 Die elektrolytische Zersetzung. Elektronen- und Protonenbegriff 62
1.2.1 Experimentalbefunde: Massenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffabscheidung 62
1.2.2 Stoney'sche Elektronen- und Rutherford'sche Protonenhypothese 63
2 Ionenmassenbestimmung 66
2.1 Die Massenspektrometrie 66
2.2 Bestimmung relativer Ionenmassen. Isotopenbegriff 69
2.2.1 Qualitative Untersuchungen 69
2.2.2 Quantitative Untersuchungen 71
2.3 Lebensdauer instabiler Moleküle 73
3 Ionisierungs-, Dissoziations-, Atomisierungsenergie 73

Kapitel IV Das Periodensystem der Elemente, Teil I 78
1 Einordnung der Elemente in ein Periodensystem 79
Gekürztes Periodensystem (S. 79), Ungekürztes Periodensystem (S. 81)
2 Vergleichende Übersicht über die Elemente 82
Entdeckung der chemischen Elemente (S. 82), Verbreitung der chemischen Elemente (S. 83), Aufbau der Erdkugel (S. 84), Aufbau der Biosphäre (S. 85), Eigenschaften der chemischen Elemente (S. 86)

Kapitel V Der Atombau 88
1 Das Schalenmodell der Atome 88
1.1 Bausteine der Materie. Elementarteilchenbegriff 88
1.1.1 Die Nukleonen und andere Elementarteilchen 88

1.1.2 Die Quarks und andere Urbausteine ... 90
1.2 Der Atomkern ... 92
1.2.1 Bauprinzip ... 92
1.2.2 Nukleonenzustände und Stabilität ... 93
1.2.3 Durchmesser und Dichte der Atomkerne ... 95
1.3 Die Elektronenhülle ... 96
1.3.1 Bauprinzip ... 96
1.3.2 Elektronenkonfiguration und Stabilität ... 98
Einelektronenzustände (S. 98), Mehrelektronenzustände (S. 103)
1.3.3 Durchmesser von Atomen und Atomionen ... 106
2 Atomspektren ... 107
2.1 Die Bausteine des Lichts. Der Photonenbegriff ... 107
2.2 Elektronenspektren ... 110
2.2.1 Die optischen Spektren ... 112
2.2.2 Die Röntgenspektren ... 115
2.3 Photoelektronenspektren ... 117

Kapitel VI Der Molekülbau. Die chemische Bindung, Teil I ... 121
1 Die Elektronentheorie der Valenz ... 121
1.1 Verbindungen erster Ordnung ... 122
1.1.1 Die Metallbindung ... 122
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Metalle (S. 122), Metallwertigkeit, Metallgitterenergie und Metallatomradien (S. 123), Strukturen der Metalle (S. 124), Legierungen (S. 129)
1.1.2 Die Ionenbindung ... 129
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Ionenverbindungen (S. 129), Ionenwertigkeit (S. 130), Gitterenergie von Ionenkristallen (S. 131), Strukturen einiger Ionenkristalle (S. 133), Kristallgitter von Salzen und anderen Festkörpern (S. 137), Ionenradien (S. 138), Mischkristallbildung (S. 140)
1.1.3 Die Atombindung ... 142
Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Atomverbindungen (S. 142), Atomwertigkeit (S. 143), Bindungsgrad, Bindungslänge und Atomradien (S. 145), Molekülgestalt und Bindungswinkel (S. 150), Bindungsenergie (S. 152)
1.1.4 Übergänge zwischen den Bindungsarten ... 155
Elektronegativität (S. 157), Dipolmoment der Moleküle (S. 160), Halbmetalle und Halbleiter (S. 160)
1.1.5 Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen. Clusterverbindungen ... 161
1.2 Verbindungen höherer Ordnung ... 163
1.2.1 Die koordinative Bindung ... 163
1.2.2 Komplexbildung am Elektronendonator ... 164
1.2.3 Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor ... 167
1.2.4 Komplexbildung am Elekronenakzeptor ... 168
1.3 Assoziate von Molekülen ... 171
1.3.1 Die zwischenmolekulare Bindung ... 172
1.3.2 Wasserstoffbrücken-Assoziate ... 173
1.3.3 Charge-Transfer-Komplexe ... 179
1.4 Kolloiddisperse Systeme ... 181
Vergleich grob-, kolloid- und molekulardisperser Lösungen (S. 181), Beständigkeit kolloider Lösungen (S. 183)
2 Molekülspektren ... 185
2.1 Überblick ... 185
2.2 Farbe chemischer Stoffe ... 187
2.2.1 Allgemeines ... 187

2.2.2 Spezielles ... 190
Farbe von Atomen und Atomionen (S. 190), Farbe von Molekülen und Molekülionen (S. 191), Farbe von Komplexen (S. 192), Farbe von Festkörpern (S. 193)
3 Laser und Anwendungen ... 194
4 Molekülsymmetrie ... 197
4.1 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen ... 198
4.2 Punktgruppen ... 200
4.3 Anwendungen ... 202

Kapitel VII Die Molekülumwandlung. Die chemische Reaktion, Teil II ... 206
1 Das chemische Gleichgewicht ... 206
1.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit ... 207
1.1.1 Die »Hin«-Reaktion ... 207
1.1.2 Die »Rück«-Reaktion ... 209
1.1.3 Die Gesamtreaktion ... 212
1.2 Der Gleichgewichtszustand ... 213
1.2.1 Das Massenwirkungsgesetz ... 213
1.2.2 Das Verteilungsgesetz ... 216
1.2.3 Die elektrolytische Dissoziation ... 216
Allgemeines (S. 216), Dissoziation schwacher Säuren (S. 219)
1.3 Die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung ... 222
1.3.1 Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren ... 223
1.3.2 Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung ... 224
1.4 Die Verschiebung von Gleichgewichten ... 225
1.4.1 Qualitative Beziehungen ... 225
Das Prinzip von Le Chatelier (S. 225), Folgerungen des Prinzips von Le Chatelier (S. 225)
1.4.2 Quantitative Anwendungsbeispiele ... 227
Die Hydrolyse (S. 227), Die Neutralisation (S. 230)
1.5 Heterogene Gleichgewichte ... 233
1.5.1 Fest-gasförmige Systeme ... 233
1.5.2 Fest-flüssige Systeme ... 234
2 Die Oxidation und Reduktion ... 237
2.1 Ableitung eines neuen Oxidations- und Reduktionsbegriffs ... 237
2.1.1 Das Redoxsystem ... 237
2.1.2 Die Oxidationsstufe ... 239
2.2 Die elektrochemische Spannungsreihe ... 241
2.2.1 Das Normalpotential ... 241
Allgemeines (S. 241), Normalpotentiale in saurer und basischer Lösung (S. 244), Relative Stärke gebräuchlicher Oxidations- und Reduktionsmittel (S. 248)
2.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotentials ... 250
Allgemeines (S. 250), Redoxkraft in saurer, neutraler und basischer Lösung (S. 253)
2.3 Die elektrolytische Zersetzung ... 255
2.4 Elektrische Batterien ... 258
3 Die Acidität und Basizität ... 261
3.1 Ableitung neuer Säure- und Basebegriffe ... 261
3.1.1 Brönsted-Säuren und -Basen ... 261
Aquasystem (S. 261), Protonenhaltige und protonenfreie Systeme (S. 264)
3.1.2 Lewis-Säuren und -Basen ... 266
3.2 Stärke von Brönsted-Säuren und -Basen) ... 267
3.2.1 Die protochemische Spannungsreihe ... 267
3.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Brönsted'schen Acidität und Basizität ... 270
Allgemeines (S. 270), Sehr starke Säuren und Supersäuren (S. 272)

3.3 Stärke und Weichheit von Lewis-Säuren und -Basen 275
3.3.1 Das HSAB-Prinzip 275
Allgemeines (S. 275), Anwendungen (S. 276)
3.3.2 Schwach koordinierende Ionen 278
Schwach koordinierende Anionen (S. 278), Schwach koordinierende Kationen (S. 280)

Kapitel VIII Der Wasserstoff und seine Verbindungen 282
1 Das Element Wasserstoff 282
1.1 Vorkommen 282
1.2 Darstellung 283
Wasserstoffgewinnung aus Wasser (S. 283), Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen (S. 286), Reinigung und Transport von Wasserstoff (S. 287)
1.3 Physikalische Eigenschaften 287
1.4 Chemische Eigenschaften 289
Thermisches Verhalten (S. 289), Säure-Base-Verhalten (S. 290), Redox-Verhalten (S. 291)
1.5 Verwendung, Brennstoffzellen 294
1.6 Besondere Formen des Wasserstoffs 295
Atomarer Wasserstoff (S. 295), Leichter, schwerer, superschwerer Wasserstoff (S. 298), Ortho- und Parawasserstoff (S. 300)
2 Verbindungen des Wasserstoffs 302
2.1 Grundlagen 302
2.1.1 Systematik 302
2.1.2 Stöchiometrie 303
2.1.3 Struktur und Bindung 306
Salzartige Wasserstoffverbindungen (S. 306), Metallartige Wasserstoffverbindungen (S. 308), Kovalente Wasserstoffverbindungen (S. 310)
2.2 Darstellung 311
Wasserstoffgewinnung durch Hydrogenolyse (S. 312), Elementwasserstoffgewinnung durch Protolyse (S. 314), Elementwasserstoffgewinnung durch Hydridolyse (S. 314)
2.3 Physikalische Eigenschaften 315
2.4 Chemische Eigenschaften 317
Thermisches Verhalten (S. 318), Säure-Base-Verhalten (S. 319), Redox-Verhalten (S. 321)
2.5 Verwendung, Metallhydrid-Nickel-Akkumulator 322

Teil B Hauptgruppenelemente 325

Kapitel IX Hauptgruppenelemente (Repräsentative Elemente) 327
1 Periodensystem (Teil II) der Hauptgruppenelemente 327
1.1 Elektronenkonfiguration der Hauptgruppenelemente 327
1.2 Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem 329
2 Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente 330
Metallischer und nichtmetallischer Charakter (S. 330), Wertigkeit (S. 332), Allgemeine Reaktivität (S. 334), Periodizitäten innerhalb des Hauptsystems (S. 336)

Kapitel X Grundlagen der Molekülchemie 342
1 Strukturen der Moleküle 343
1.1 Der räumliche Bau der Moleküle. Strukturvorhersagen mit dem VSEPR-Modell 343
1.1.1 VSEPR-Regeln 343
Ideale $(:)_mZL_n$-Strukturen (S. 343), Reale $(:)_mZL_n$-Strukturen (S. 345)
1.1.2 Anwendungen der VSEPR-Regeln 346
1.1.3 Ausnahmen der VSEPR-Regeln 354
1.2 Die Isomerie der Moleküle 357

2 Bindungsmodelle der Moleküle. Die chemische Bindung, Teil II 359
2.1 Die Atomorbitale (AO) 359
2.1.1 Das Wasserstoffatom 359
Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffelektrons (S. 361), Wellenfunktionen des Wasserstoffelektrons (S. 366)
2.1.2 Atome mit mehreren Elektronen 368
2.1.3 Mehratomige Systeme (Moleküle) 371
2.1.4 Relativistische Effekte 372
2.2 Die Molekülorbitale (MO). Strukturvorhersagen mit dem LCAO-Modell 375
2.2.1 Zweiatomige Moleküle 376
Allgemeines (S. 376), Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen (S. 380)
2.2.2 Mehratomige Moleküle 389
2.3 Die Hybridorbitale (HO). Strukturvorhersagen mit dem HO-Modell 394
2.3.1 Allgemeines 394
Gestalt der Hybridorbitale (S. 394), Strukturvorhersage mithilfe von Hybridorbitalen (S. 397)
2.3.2 Struktur von Molekülen mit Einfachbindungen 398
2.3.3 Struktur von Molekülen mit Mehrfachbindungen 403
3 Reaktionsmechanismen der Moleküle. Die chemische Reaktion, Teil III 406
3.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen 406
3.1.1 Chemische Geschwindigkeitsgesetze 406
3.1.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen 408
Halbwertszeit chemischer Vorgänge (S. 408), Zeitmaßstab physikalischer und chemischer Vorgänge (S. 411)
3.2 Der Mechanismus chemischer Reaktionen 416
3.2.1 Isomerisierungen 417
3.2.2 Dissoziationen und Assoziationen 420
Dissoziationen und Rekombinationen (S. 420), Eliminierungen und Additionen (S. 423)
3.2.3 Substitutionen 425
Homolytische Substitutionsreaktionen (S. 425), Radikalkettenreaktionen (S. 426), Heterolytische Substitutionsreaktionen (S. 430), Nucleophile Substitutionsreaktionen (S. 430), Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren (S. 434)
3.2.4 Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie 439
4 Stereochemie der Moleküle 443
4.1 Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie) 444
4.1.1 Enantiomerie 444
Moleküle mit einem Chiralitätszentrum (S. 446), Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren (S. 448)
4.1.2 Diastereomerie 450
Isomere mit diastereomeren Konfigurationen (S. 451), Isomere mit diastereomeren Konformationen (S. 452)
4.2 Stereochemische Dynamik 454
4.2.1 Enantioselektive Reaktionen 454
4.2.2 Stereochemie chemischer Reaktionen 455

Kapitel XI Die Gruppe der Edelgase 459
1 Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon 459
Vorkommen (S. 459), Gewinnung (S. 460), Physikalische Eigenschaften (S. 461), Verwendung (S. 462), Chemische Eigenschaften (S. 463), Edelgase in Verbindungen (S. 464)
2 Die Verbindungen der Edelgase 464
2.1 Edelgashalogenide 464
2.2 Edelgasoxide und -fluoridoxide 469

2.3 Sonstige Edelgasverbindungen 472

Kapitel XII Die Gruppe der Halogene 475
1 Die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat 475
1.1 Das Fluor 475
1.2 Das Chlor 478
Vorkommen (S. 478), Darstellung (S. 479), Physikalische Eigenschaften (S. 482), Chemische Eigenschaften (S. 483), Verwendung (S. 484)
1.3 Das Brom 484
1.4 Das Iod 486
1.5 Das Astat 489
1.6 Halogen-Ionen sowie Assoziate 490
Halogen-Kationen (S. 490), Halogen-Anionen (Halogenide) (S. 493), Halogen-Assoziate (S. 494)
1.7 Halogene in Verbindungen 495
2 Wasserstoffverbindungen der Halogene 496
Fluorwasserstoff (S. 496), Chlorwasserstoff (S. 500), Bromwasserstoff (S. 503), Iodwasserstoff (S. 504)
3 Interhalogene 505
Zweiatomige Interhalogene (S. 505), Mehratomige Interhalogene (S. 508), Interhalogen-Kationen und -Anionen (S. 510)
4 Sauerstoffsäuren der Halogene 512
4.1 Überblick 512
4.2 Sauerstoffsäure des Fluors 515
4.3 Sauerstoffsäuren des Chlors 515
Hypochlorige Säure HClO (S. 515), Chlorige Säure $HClO_2$ (S. 518), Chlorsäure $HClO_3$ (S. 519), Perchlorsäure $HClO_4$ (S. 521)
4.4 Sauerstoffsäuren des Broms 522
4.5 Sauerstoffsäuren des Iods 525
5 Oxide und Fluoridoxide der Halogene 530
5.1 Überblick 530
5.2 Sauerstoffverbindungen des Fluors 532
5.3 Oxide des Chlors 534
Dichloroxid Cl_2O (S. 534), Chlordioxid ClO_2 (S. 534), Weitere Chloroxide (S. 538)
5.4 Oxide des Broms 541
5.5 Oxide des Iods 542
5.6 Fluoridoxide des Chlors, Broms und Iods 544
6 Verbindungen der Halogene (Überblick) 546
6.1 Grundlagen 546
6.1.1 Systematik 546
6.1.2 Strukturverhältnisse 547
6.1.3 Bindungsverhältnisse 549
6.2 Darstellung 549
6.3 Eigenschaften und Verwendung 549

Kapitel XIII Die Gruppe der Chalkogene 553
1 Der Sauerstoff 553
1.1 Das Element Sauerstoff 553
1.1.1 Sauerstoff (Dioxygen) 553
Vorkommen (S. 554), Darstellung (S. 554), Physikalische Eigenschaften (S. 557), Chemische Eigenschaften (S. 558), Verwendung (S. 560)
1.1.2 Ozon (Trisauerstoff) 561
Darstellung (S. 561), Physikalische Eigenschaften (S. 563), Chemische Eigenschaften (S. 563), Verwendung (S. 564)

1.1.3 Sauerstoff-Ionen. Oxide ... 565
Sauerstoff-Kationen (S. 565), Sauerstoff-Anionen. Oxide. (S. 565)
1.1.4 Kurzlebige Sauerstoffspezies ... 567
Singulett-Sauerstoff (S. 567), Farbe des Sauerstoffs (S. 569), Atomarer Sauerstoff (S. 571), Tetrasauerstoff (S. 572)
1.1.5 Sauerstoff in Verbindungen ... 572
1.2 Die Atmosphäre ... 573
1.2.1 Bestandteile der Atmosphäre. Evolution der Erde ... 573
1.2.2 Der Kreislauf des Ozons ... 575
Bildung und Zerfall von Ozon in der mittleren und oberen Atmosphäre (S. 575), Bildung und Zerfall von Ozon in der unteren Atmosphäre (S. 577), Katalytischer Abbau von Ozon in der Atmosphäre (S. 578)
1.2.3 Chemie der Atmosphäre und ihre Umweltfolgen ... 579
1.3 Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs ... 584
1.3.1 Überblick ... 584
1.3.2 Wasser und die Hydrosphäre ... 586
Vorkommen (S. 586), Reinigung (S. 586), Physikalische Eigenschaften (S. 589), Strukturverhältnisse (S. 590), Chemische Eigenschaften (S. 592), Schweres und Superschweres Wasser (S. 595)
1.3.3 Wasserstoffperoxid ... 596
Darstellung (S. 596), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 597), Chemische Eigenschaften (S. 598), Verwendung (S. 601), Salze von H_2O_2 (S. 602)

2 Der Schwefel ... 603
2.1 Das Element Schwefel ... 603
2.1.1 Vorkommen ... 603
2.1.2 Gewinnung ... 604
2.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 606
Aggregatzustände des Schwefels (S. 606), Zustandsdiagramm des Schwefels. Phasenübergänge (S. 609)
2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 611
2.1.5 Schwefel-Allotrope ... 614
Darstellung (S. 614), Strukturen (S. 615), Mechanistische Aspekte der S_{nn}-Modifikationsumwandlungen (S. 619)
2.1.6 Schwefel-Ionen, Sulfide ... 620
Schwefel-Kationen (S. 620), Schwefel-Anionen. Sulfide (S. 621)
2.1.7 Schwefel in Verbindungen ... 622
2.2 Wasserstoffverbindungen des Schwefels ... 623
2.2.1 Schwefelwasserstoff (Sulfan) H_2S ... 623
Vorkommen. (S. 623)
2.2.2 Höhere Schwefelwasserstoffe (Polysulfane) H_2S_n ... 627
2.3 Halogenverbindungen des Schwefels ... 629
2.3.1 Überblick ... 629
2.3.2 Schwefelfluoride ... 630
2.3.3 Schwefelchloride, -bromide, -iodide ... 634
2.4 Oxide des Schwefels ... 637
2.4.1 Überblick ... 637
2.4.2 Schwefeldioxid ... 638
2.4.3 Schwefeltrioxid SO_3 ... 641
2.4.4 Niedere Schwefeloxide ... 644
2.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels ... 647
2.5.1 Überblick ... 647
2.5.2 Schweflige Säure H_2SO_3 und Dischweflige Säure $H_2S_2O_5$ ... 649

2.5.3 Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ ... 653
Darstellung (S. 653), Physikalische Eigenschaften (S. 657), Strukturen (S. 658), Chemische Eigenschaften (S. 659), Verwendung (S. 661), Derivate (S. 662)
2.5.4 Niedere Schwefelsäuren H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$ ... 665
2.5.5 Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ und Dithionsäure $H_2S_2O_6$ ... 666
2.5.6 Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ ... 668
2.5.7 Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ und Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) $H_2S_nO_6$ ... 671
2.5.8 Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 und Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$ ... 674
2.6 Stickstoffverbindungen des Schwefels ... 675
2.6.1 Schwefelnitride ... 676
Tetraschwefeltetranitrid (Schwefelstickstoff) S_4N_4 (S. 676), Weitere Schwefelnitride (S. 680)
2.6.2 Schwefelnitrid-Ionen ... 683
Schwefelnitrid-Kationen (S. 683), Schwefelnitrid-Anionen (S. 685)
2.6.3 Schwefelnitridhalogenide und -oxide ... 687
Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen (S. 687), Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (S. 691)
3 Das Selen, Tellur und Polonium ... 692
3.1 Die Elemente Selen, Tellur, Polonium ... 693
3.1.1 Vorkommen ... 693
3.1.2 Darstellung ... 693
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 694
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 696
3.1.5 Selen-, Tellur-, Polonium-Allotrope ... 698
3.1.6 Selen-, Tellur-, Polonium-Ionen. Chalkogenide ... 699
Chalkogen-Kationen (S. 699), Chalkogen-Anionen. Chalkogenide (S. 701)
3.1.7 Selen, Tellur, Polonium in Verbindungen ... 703
3.2 Wasserstoffverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums ... 703
3.3 Halogenverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums ... 705
3.3.1 Überblick ... 705
3.3.2 Selenhalogenide ... 707
3.3.3 Tellurhalogenide ... 710
3.4 Interchalkogene ... 713
3.4.1 Überblick ... 713
3.4.2 Selen-, Tellur-, Poloniumoxide ... 714
Darstellung (S. 714), Eigenschaften (S. 715), Strukturen (S. 716)
3.4.3 Selensulfide ... 717
3.5 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs, Poloniums ... 718
3.5.1 Überblick ... 718
3.5.2 Sauerstoffsäuren des Selens ... 720
3.5.3 Sauerstoffsäuren des Tellurs ... 723
3.5.4 Sauerstoffsäure des Poloniums ... 725
3.6 Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Selens und Tellurs ... 725
3.7 Organische Verbindungen des Selens und Tellurs ... 727
4 Verbindungen der Chalkogene (Überblick) ... 728
4.1 Grundlagen ... 729
4.1.1 Systematik ... 729
4.1.2 Strukturverhältnisse ... 730
4.1.3 Bindungsverhältnisse ... 731
4.2 Darstellung ... 732
4.3 Eigenschaften und Verwendung ... 732

Kapitel XIV Die Stickstoffgruppe (Pentele) ... 739
1 Stickstoff ... 739
1.1 Das Element Stickstoff ... 739
1.1.1 Vorkommen ... 739
1.1.2 Darstellung ... 740
1.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 741
1.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 741
1.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Stickstoff. Nitride ... 743
Stickstoff-Allotrope (S. 743), Stickstoff-Kationen (S. 746), Stickstoff-Anionen. Nitride (S. 747)
1.1.6 Stickstoff in Verbindungen ... 748
1.2 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs ... 748
1.2.1 Überblick ... 748
1.2.2 Ammoniak NH_3 ... 751
Darstellung (S. 751), Physikalische Eigenschaften (S. 755), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 755), Ammoniumsalze und Düngemittel (S. 759), Inversion von Ammoniak und anderen Molekülen (S. 763)
1.2.3 Hydrazin N_2H_4 ... 766
Darstellung (S. 766), Eigenschaften und Verwendung (S. 768), Innere Rotation von Hydrazin und anderen Molekülen (S. 770)
1.2.4 Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ... 772
Darstellung (S. 772), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 773), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 773), Azide (S. 775), Pseudoelemente, Paraelemente (S. 777)
1.2.5 Nitren NH ... 779
1.2.6 Diimin N_2H_2 ... 779
1.2.7 Triazan N_3H_5, Tetrazan N_4H_6 und Triazen N_3H_3 ... 784
1.2.8 Tetrazen N_4H_4 ... 786
1.3 Halogenverbindungen des Stickstoffs ... 788
1.3.1 Überblick ... 788
1.3.2 Halogenderivate des Ammoniaks ... 788
Überblick (S. 788), Fluoramine (S. 790), Chloramine (S. 792), Brom- und Iodamine (S. 797)
1.3.3 Halogenderivate des Hydrazins und Diimins ... 799
1.3.4 Halogenderivate der Stickstoffwasserstoffsäure (Halogenazide) ... 800
1.4 Oxide des Stickstoffs ... 801
1.4.1 Überblick ... 801
1.4.2 Distickstoffmonoxid N_2O ... 802
1.4.3 Stickstoffmonoxid NO. Distickstoffdioxid N_2O_2 ... 803
1.4.4 Distickstofftrioxid N_2O_3 ... 810
1.4.5 Stickstoffdioxid NO_2. Distickstofftetraoxid N_2O_4 ... 811
1.4.6 Sonstige Stickstoffoxide ... 813
1.5 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs ... 815
1.5.1 Überblick ... 815
1.5.2 Hydroxylamin NH_2OH ... 818
1.5.3 Nitrosowasserstoff HNO ... 820
1.5.4 Salpetrige Säure HNO_2 ... 822
Darstellung und Struktur (S. 823), Eigenschaften und Verwendung (S. 824), Nitrosylverbindungen und Nitrosierungen (S. 826)
1.5.5 Salpetersäure HNO_3 ... 830
Darstellung (S. 830), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 832), Chemische Eigenschaften und Verwendung (S. 832), Salze (S. 834), Nitrylverbindungen und Nitrierungen (S. 835)
1.5.6 Di-und Tristickstoffsauerstoffsäuren ... 838

1.5.7 Peroxosäuren des Stickstoffs ... 841
1.6 Schwefelverbindungen des Stickstoffs ... 843
2 Der Phosphor ... 846
2.1 Das Element Phosphor ... 846
2.1.1 Vorkommen ... 847
2.1.2 Darstellung ... 848
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 849
2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 855
2.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Phosphor. Phosphide ... 858
Phosphor-Allotrope (S. 858), Phosphor-Kationen (S. 860), Phosphor-Anionen. Phosphide (S. 860)
2.1.6 Phosphor in Verbindungen ... 863
2.2 Wasserstoffverbindungen des Phosphors ... 865
2.2.1 Überblick ... 865
2.2.2 Acyclische gesättigte Phosphane ... 869
Monophosphan PH_3 (S. 869), Höhere acyclische Phosphane P_nH_{n+2} (S. 871)
2.2.3 Cyclische gesättigte Phosphane ... 876
Monocyclische Phosphane P_nH_n (S. 876), BicyclischePhosphane P_nH_{n-2} (S. 877), Oligocyclische(käfigartige) Phosphane P_nH_{n+m} (S. 878)
2.2.4 Ungesättigte Phosphane (Phosphene) ... 883
2.3 Halogenverbindungen des Phosphors ... 885
Überblick (S. 885), Phosphor(III)-halogenide (S. 887), Phosphor (< III)-halogenide (S. 889), Phosphor(V)-halogenide (S. 891), Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse (S. 893)
2.4 Chalkogenverbindungen des Phosphors ... 894
Überblick (S. 894), Phosphoroxide (S. 897), Phosphorsulfide und -selenide (S. 900)
2.5 Sauerstoffsäuren des Phosphors ... 901
2.5.1 Überblick ... 901
2.5.2 Phosphinsäure H_3PO_2 ... 905
2.5.3 Phosphonsäure H_3PO_3 ... 907
2.5.4 Phosphorsäure H_3PO_4 ... 908
Darstellung (S. 908), Physikalische Eigenschaften und Struktur (S. 909), Chemische Eigenschaften (S. 910), Salze und Phosphatdünger (S. 911), Derivate (S. 914)
2.5.5 Kondensierte Phosphorsäuren ... 918
Oligophosphorsäuren (S. 920), Polyphosphorsäuren (S. 922), Phosphate in der Natur (S. 923), Derivate kondensierter Phosphorsäuren (S. 924)
2.5.6 Niedere Phosphorsäuren ... 925
2.5.7 Peroxophosphorsäuren ... 927
2.6 Stickstoffverbindungen des Phosphors ... 927
2.6.1 Überblick ... 927
2.6.2 Phosphornitride ... 928
2.6.3 Imino- und Nitridophosphorane (Phosph(V)-azene, -azine) ... 930
2.6.4 Iminophosphane (Phosph(III)-azene) ... 933
2.6.5 Aminophosphane, -phosphorane (Phosph(III und V)-azane) ... 934
2.7 Organische Verbindungen des Phosphors ... 935 •
Überblicktocmetalorganic (S. 935), Organylphosphane und -phosphoniumsalze (S. 935•), Phosphaalkene und Phosphaalkine (S. 937•), Organylphosphorane (S. 939•)
3 Das Arsen, Antimon und Bismut ... 940
3.1 Die Elemente Arsen, Antimon, Bismut ... 940
3.1.1 Vorkommen ... 941
3.1.2 Darstellung ... 942
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 943
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung ... 946

3.1.5 Verwendung, Legierungen ... 946
3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Arsen, Antimon, Bismut. Pentelide ... 947
Allotrope (S. 947), Kationen (S. 947), Anionen. Arsenide, Antimonide, Bismutide (S. 948)
3.1.7 Arsen, Antimon und Bismut in Verbindungen ... 949
3.2 Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 949
3.3 Halogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 952
3.3.1 Überblick ... 952
3.3.2 Trihalogenide EX_3 ... 954
3.3.3 Pentahalogenide EX_5 ... 958
3.3.4 Niedrigwertige Halogenide $EX_{<3}$ ... 959
3.4 Chalkogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 961
3.4.1 Überblick ... 961
3.4.2 Oxide und Sauerstoffsäuren des Arsens ... 963
3.4.3 Sulfide und Thiosäuren des Arsens ... 968
3.4.4 Oxide und Sauerstoffsäuren des Antimons ... 970
3.4.5 Sulfide und Thiosäuren des Antimons ... 973
3.4.6 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bismuts ... 974
3.5 Interpentele ... 977
3.6 Organische Verbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts ... 977 •
3.6.1 Überblick ... 977 •
Organylarsane, -stibane, -bismutane und Derivate R_nEX_{3-n} (S. 979•), Organylarsorane, -stiborane, -bismorane und Derivate R_nEX_{5-n} (S. 980•), Höhere gesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane (S. 982•), Ungesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane (S. 984•)

Kapitel XV Die Kohlenstoffgruppe (»Tetrele«) ... 994
1 Der Kohlenstoff ... 994
1.1 Das Element Kohlenstoff ... 995
1.1.1 Vorkommen ... 995
1.1.2 Gewinnung, physikalische Eigenschaften, Strukturen, Verwendung ... 996
Überblick (S. 996), Graphit und graphitischer Kohlenstoff (S. 997), Diamant (S. 1002), Fullerene (S. 1004), Kohlenstoff-Nanoröhren (S. 1011)
1.1.3 Chemische Eigenschaften ... 1013
Allgemeines (S. 1013), Graphitverbindungen (S. 1014), Fullerenverbindungen (S. 1017), Verbindungen der Kohlenstoff-Nanoröhren (S. 1020)
1.1.4 Kohlenstoff-Ionen. Carbide ... 1021
Überblick (S. 1021), Carbide (S. 1021)
1.1.5 Kohlenstoff in Verbindungen ... 1023
1.2 Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs ... 1024
1.3 Halogenverbindungen des Kohlenstoffs ... 1028
1.4 Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs ... 1030
1.4.1 Überblick ... 1030
1.4.2 Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid) CO_2 ... 1031
1.4.3 Kohlenstoffmonoxid (Kohlenmonoxid, Kohlenoxid) CO ... 1034
1.4.4 Kohlenstoffdisulfid CS_2, Kohlenstoffoxidsulfid COS ... 1040
1.4.5 Sonstige Kohlenstoffoxide und -sulfide ... 1041
1.4.6 Kohlenstoffselenide und -telluride ... 1042
1.5 Chalkogensäuren des Kohlenstoffs ... 1043
1.5.1 Überblick ... 1043
1.5.2 Die Kohlensäure ... 1046
1.5.3 Einige weitere Kohlenstoff-Chalkogensäuren ... 1049
1.5.4 Fette und Kohlenhydrate ... 1051

1.6 Stickstoffverbindungen des Kohlenstoff ... 1052
1.6.1 Überblick ... 1052
1.6.2 Kohlenstoffnitride, Cyanverbindungen ... 1053
1.6.3 α-Aminosäuren, Proteine, Nucleobasen, Nucleotide ... 1057
1.6.4 Evolution des Lebens ... 1059
1.7 Metallorganische Verbindungen ... 1060 •
Verbindungsbestandteile (S. 1060•), Verbindungstypen (S. 1060•)

2 Das Silicium ... 1062
2.1 Das Element Silicium ... 1062
2.1.1 Vorkommen ... 1063
2.1.2 Darstellung ... 1063
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 1065
2.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1066
2.1.5 Verwendung, Chips ... 1067
2.1.6 Silicium-Ionen. Silicide ... 1068
Überblick (S. 1068), Silicide (S. 1068)
2.1.7 Zintl-Phasen ... 1069
2.1.8 Silicium in Verbindungen ... 1072
Oxidationsstufen und Koordinationszahlen (S. 1072), Vergleich von Silicium und Kohlenstoff (S. 1073)
2.2 Wasserstoffverbindungen des Siliciums ... 1082
Überblick (S. 1082), Monosilan SiH_4 (S. 1084), Höhere gesättigte Silane Si_nH_{2n+m} (S. 1087), Silylen (S. 1090), Ungesättigte Silane (S. 1090)
2.3 Halogenverbindungen des Siliciums ... 1092
Überblick (S. 1092), Siliciumtetrahalogenide (Tetrahalogensilane) SiX_4 (S. 1094), Disiliciumhexahalogenide (Hexahalogendisilane) Si_2X_6 (S. 1096), Höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+m} (S. 1097), Dihalogensilylene (Siliciumdihalogenide) SiX_2 (S. 1098)
2.4 Chalkogenverbindungen des Siliciums ... 1099
Siliciumdioxid (S. 1099), Siliciummonoxid SiO (S. 1103), Sonstige Siliciumchalkogenide (S. 1104)
2.5 Sauerstoffsäuren des Siliciums. Silicate ... 1105
2.5.1 Überblick ... 1106
2.5.2 Kieselsäuren ... 1110
Monokieselsäure H_4SiO_4 (S. 1110), Polykieselsäuren (S. 1112)
2.5.3 Natürliche Silicate ... 1113
Insel-, Gruppen- und Ringsilicate (S. 1114), Ketten- und Bandsilicate (»Inosilicate«) (S. 1115), Schichtsilicate (»Phyllosilicate«) (S. 1117), Gerüstsilicate (»Tectosilicate«) (S. 1122)
2.5.4 Technische Silicate ... 1125
Alkalisilicate (S. 1126), Gläser (S. 1126), Tonwaren (Tonkeramik) (S. 1131)
2.6 Nitride und Carbide des Siliciums ... 1135
2.7 Organische Verbindungen des Siliciums ... 1139 •
Überblick (S. 1139•), Organylmonosilane und Derivate (S. 1140•), Silicone (S. 1146•), Höhere Organylsilane (Organyloligosilane) (S. 1149•), Organylsilylene (S. 1150•), Ungesättigte Organylsilane (S. 1153•)

3 Das Germanium, Zinn und Blei ... 1158
3.1 Die Elemente Germanium, Zinn, Blei ... 1158
3.1.1 Vorkommen ... 1159
3.1.2 Darstellung ... 1160
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 1161
3.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1162
3.1.5 Verwendung, Legierungen ... 1163
3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Germanium, Zinn, Blei ... 1164
Überblick (S. 1164), Germanide, Stannide, Plumbide (S. 1165)

3.1.7 Germanium, Zinn und Blei in Verbindungen ... 1166
3.2 Wasserstoffverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1167
3.3 Halogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1169
3.3.1 Überblick ... 1169
3.3.2 Dihalogenide EX_2 ... 1171
3.3.3 Tetrahalogenide EX_4 ... 1174
3.4 Chalkogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1177
3.4.1 Überblick ... 1177
3.4.2 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Germaniums ... 1178
3.4.3 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Zinns ... 1180
3.4.4 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bleis ... 1184
3.4.5 Der Bleiakkumulator (»Bleiakku«) ... 1188
3.5 Organische Verbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis ... 1190 •
Überblick (S. 1191•), Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate (S. 1191•), Höhere Organylgermane, -stannane und -plumbane (S. 1196•), Organylgermylene, -stannylene, -plumbylene und Derivate (S. 1199•), Ungesättigte Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate (S. 1202•)

Kapitel XVI Die Borgruppe (»Triele«) ... 1216
1 Das Bor ... 1216
1.1 Das Element Bor ... 1216
1.1.1 Vorkommen ... 1216
1.1.2 Darstellung ... 1217
1.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen ... 1218
Reine Bormodifikationen (S. 1218), Bormodifikationen mit Heteroatomen (S. 1220)
1.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1221
1.1.5 Verwendung ... 1221
1.1.6 Bor-Ionen, Boride ... 1222
Überblick (S. 1222), Boride (S. 1222)
1.1.7 Bor in Verbindungen ... 1226
1.2 Wasserstoffverbindungen des Bors ... 1229
1.2.1 Überblick ... 1229
Systematik (S. 1229), Strukturen (S. 1230), Bindungsverhältnisse (S. 1236)
1.2.2 Diboran(6) B_2H_6, Tetrahydridoborat BH_4^- ... 1239
Darstellung von B_2H_6 (S. 1239), Eigenschaften und Verwendung von B_2H_6 (S. 1240), Tetrahydridoborate BH_4^- (S. 1248)
1.2.3 Höhere Borane, höhere Hydridoborate ... 1250
Überblick (S. 1250), Tri- und Tetraborane (S. 1251), Penta- und Hexaborane (S. 1256), Hepta-, Octa- und Nonaborane (S. 1259), Deca-, Undeca- und noch höhere Borane (S. 1261), Hydrido-*closo*-polyborate $B_nH_n^{2-}$ (S. 1265)
1.2.4 Heteroborane ... 1270
Überblick (S. 1270), Carbaborane (»Carborane«) (S. 1271), Sonstige Nichtmetallaborane (S. 1275), Metallaborane (Hydridopolyborat-Komplexe) (S. 1276)
1.3 Halogenverbindungen des Bors ... 1279
Überblick (S. 1279), Bor(III)-halogenide und Halogenoborate (S. 1280), Bor(II)-halogenide (S. 1284), Bor(I)-halogenide (S. 1285), Halogenborylene und niedere Borfluoride (S. 1286)
1.4 Sauerstoffverbindungen des Bors ... 1287
Boroxide (S. 1287), Borsauerstoffsäuren (S. 1288), Borate (S. 1292)
1.5 Schwefelverbindungen des Bors ... 1294
1.6 Stickstoffverbindungen des Bors ... 1296
Überblick (S. 1296), Bornitride und Nitridoborate (S. 1297), Bor(III)-ammine, -amide und -imide (S. 1300), Niedrigwertige Bor-Stickstoff-Verbindungen (S. 1307)
1.7 Phosphorverbindungen des Bors ... 1310

1.8 Kohlenstoffverbindungen des Bors 1313
1.9 Organische Verbindungen des Bors ..... 1313 •
Überblick (S. 1314•), Organische Derivate des Monoborans (S. 1314), Organische Derivate höherer Borane (S. 1320•)

2 Das Aluminium 1327
2.1 Das Element Aluminium 1328
2.1.1 Vorkommen 1328
2.1.2 Darstellung 1329
Gewinnung von reinem Dialuminiumtrioxid aus Bauxit (S. 1329), Schmelzelektrolyse des Dialuminiumtrioxids (S. 1331)
2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Struktur 1332
2.1.4 Chemische Eigenschaften 1333
2.1.5 Verwendung, Legierungen 1335
2.1.6 Aluminium-Ionen, Aluminide 1335
2.1.7 Aluminium in Verbindungen 1335
2.2 Wasserstoffverbindungen des Aluminiums 1338
2.2.1 Darstellung 1338
2.2.2 Eigenschaften 1339
Tetrahydridoaluminate (S. 1342)
2.3 Halogenverbindungen des Aluminiums 1343
Überblick (S. 1343), Aluminiumtrihalogenide AlX_3 (S. 1344), Aluminiumsubhalogenide (S. 1347)
2.4 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums 1350
Überblick (S. 1350), Aluminiumhydroxide; Olation und Oxolation (S. 1351), Aluminiumoxide (S. 1355), Aluminate (S. 1357), Aluminiumsalze (S. 1360)
2.5 Sonstige einfache Aluminiumverbindungen 1362
2.6 Organische Verbindungen des Aluminiums ..... 1363 •
Überblick (S. 1364•), Aluminiumtriorganyle und Derivate (S. 1364•), Aluminummonoorganyle und Derivate (S. 1370•), Oligoaluminiumorganyle und Derivate (S. 1373•)

3 Das Gallium, Indium und Thallium 1378
3.1 Die Elemente Gallium, Indium, Thallium 1378
3.1.1 Vorkommen 1378
3.1.2 Darstellung 1379
3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen 1379
3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung 1381
3.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Gallium, Indium, Thallium. Trielide 1383
Überblick (S. 1383), Gallide, Indide, Thallide (S. 1383)
3.1.6 Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen 1386
3.2 Wasserstoffverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums 1388
3.3 Halogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums 1392
Überblick (S. 1392), Triel(III)-halogenide (S. 1393), Triel(II)-halogenide (S. 1394), Weitere gemischt-valente Trielhalogenide (S. 1395), Triel(I)-halogenide (S. 1395)
3.4 Chalkogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums 1397
Überblick (S. 1397), Trielhydroxide (S. 1398), Trieloxide (S. 1400), Trielsulfide, -selenide, -telluride (S. 1401)
3.5 Pentelverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums 1402
3.6 Organische Verbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums ..... 1405 •
Überblick (S. 1405•), Organylgallane, -indane, -thallane ER_3 und Derivate (S. 1405•), Organylgallylene, -indylene, -thallylene und Derivate (S. 1407•), Ungesättigte Organylgallane, -indane, -thallane und Derivate (S. 1411•), Höhere Organyltrielane (»Oligotrielane«) und Derivate (S. 1412•)

Kapitel XVII Die Gruppe der Erdalkalimetalle ... 1429
1 Das Beryllium ... 1429
1.1 Das Element Beryllium ... 1429
Vorkommen (S. 1430), Darstellung (S. 1430), Eigenschaften (S. 1431), Verwendung, Legierungen (S. 1431), Beryllium in Verbindungen (S. 1431)
1.2 Anorganische Verbindungen des Berylliums ... 1434
Wasserstoffverbindungen des Berylliums (S. 1434), Halogenverbindungen des Berylliums (S. 1435), Chalkogenverbindungen des Berylliums (S. 1436), Sonstige einfache Berylliumverbindungen (S. 1438), Berylliumsalze von Oxosäuren (S. 1438)
1.3 Organische Verbindungen des Berylliums ... 1439 •
2 Das Magnesium ... 1441
2.1 Das Element Magnesium ... 1441
Vorkommen (S. 1441), Darstellung (S. 1441), Eigenschaften (S. 1442), Verwendung, Legierungen, Magnesiumbatterie (S. 1442), Magnesium in Verbindungen (S. 1443)
2.2 Anorganische Verbindungen des Magnesiums ... 1444
Wasserstoffverbindungen des Magnesiums (S. 1444), Halogenverbindungen des Magnesiums (S. 1445), Chalkogenverbindungen des Magnesiums (S. 1446), Sonstige einfache Magnesiumverbindugen (S. 1448), Magnesiumsalze von Oxosäuren (S. 1448), Magnesiumkomplexe, Magnesium in der Biosphäre (S. 1449)
2.3 Organische Verbindungen des Magnesiums ... 1450 •
3 Das Calcium, Strontium, Barium und Radium ... 1454
3.1 Die Elemente Calcium, Strontium, Barium, Radium ... 1454
3.1.1 Vorkommen ... 1455
3.1.2 Darstellung ... 1455
3.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1456
3.1.4 Chemische Eigenschaften, Verwendung ... 1457
3.1.5 Erdalkalimetalle in Verbindungen ... 1457
3.2 Anorganische Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums ... 1458
3.2.1 Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1458
3.2.2 Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1459
3.2.3 Chalkogenverbindungen der Erdalkalimetalle ... 1461
3.2.4 Sonstige einfache Erdalkalimetallverbindungen ... 1464
Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle (S. 1464), Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle (S. 1466)
3.2.5 Erdalkalimetall-Salze von Oxosäuren ... 1467
3.2.6 Erdalkalimetallkomplexe ... 1474
3.3 Organische Verbindungen der Erdalkalimetalle ... 1475 •
3.4 Mörtel ... 1477
3.4.1 Luftmörtel ... 1477
3.4.2 Wassermörtel ... 1478

Kapitel XVIII Die Gruppe der Alkalimetalle ... 1483
1 Das Lithium ... 1483
1.1 Das Element Lithium ... 1483
Vorkommen (S. 1483), Darstellung (S. 1484), Eigenschaften (S. 1484), Verwendung, Legierungen, Lithiumbatterien (S. 1484), Lithium in Verbindungen (S. 1485)
1.2 Anorganische Verbindungen des Lithiums ... 1486
Wasserstoffverbindungen des Lithiums (S. 1486), Halogenverbindungen des Lithiums (S. 1486), Chalkogenverbindungen des Lithiums (S. 1487), Sonstige einfache Lithiumverbindungen (S. 1488), Lithiumsalze von Oxosäuren (S. 1489)
1.3 Organische Verbindungen des Lithiums ... 1489 •
2 Das Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium ... 1496
2.1 Die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Francium ... 1496
2.1.1 Vorkommen ... 1497

2.1.2 Darstellung ... 1499
2.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1500
2.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1502
2.1.5 Verwendung, Natriumbatterien ... 1503
2.1.6 Alkalimetalle in Verbindungen ... 1504
2.2 Anorganische Verbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Franciums ... 1507
2.2.1 Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle ... 1507
2.2.2 Halogenverbindungen der Alkalimetalle ... 1508
2.2.3 Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle ... 1512
2.2.4 Sonstige einfache Alkalimetallverbindungen ... 1516
2.2.5 Alkalimetallsalze von Oxosäuren ... 1517
2.2.6 Alkalimetallkomplexe, Alkalimetalle in der Biosphäre ... 1523
2.3 Organische Verbindungen der Alkalimetalle ... 1528 •

Anhang

I Zahlentabellen
II SI-Einheiten
III Natürliche Nuklide
IV Radien von Atomen und Ionen
V Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen
VI Normalpotentiale
VII Nobelpreise für Chemie und Physik
VIII Nomenklatur der Anorganischen Chemie

Personenregister
Sachregister

Tafeln

(Tafel I siehe vorderer, Tafel IV siehe hinterer Buchdeckel)

I Langperiodensystem
II Elemente
III Hauptgruppenelemente
IV Nebengruppenelemente
V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide
VI Kombiniertes Periodensystem

Band 2: Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide

Teil C Nebengruppenelemente 1535

Kapitel XIX Nebengruppenelemente (Äußere Übergangsmetalle) 1537
1 Periodensystem (Teil III) der Nebengruppenelemente 1537
1.1 Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente 1537
1.2 Einordnung der Nebengruppenelemente in das Periodensystem 1540
2 Trends einiger Eigenschaften der Nebengruppenelemente (Tafel IV) 1542
Wertigkeit (S. 1542), Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem (S. 1544), Periodizitäten innerhalb des Nebensystems (S. 1546)

Kapitel XX Grundlagen der Komplexchemie 1550
1 Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe 1551
1.1 Die Komplexbestandteile 1551
1.1.1 Komplexliganden 1551
Einzähnige Liganden (S. 1551), Mehrzähnige Liganden: Chelatliganden (S. 1555)
1.1.2 Komplexzentren 1556
Einatomige Metallzentren (S. 1556), Mehratomige Metallzentren: Metallcluster (S. 1559)
1.2 Die Komplexstabilität 1563
1.2.1 Komplexbildungs- und Dissoziationskonstanten 1564
1.2.2 Der Chelat-Effekt 1567
1.2.3 Redoxstabilität 1569
1.3 Der räumliche Bau der Komplexe 1570
1.4 Die Isomerie der Komplexe 1581
1.4.1 Konstitutionsisomerie der Komplexe 1581
1.4.2 Stereoisomerie der Komplexe 1582
2 Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe. Die chemische Bindung, Teil III ... 1587
2.1 Valenzstruktur-Theorie der Komplexe 1588
2.1.1 Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen 1588
2.1.2 Struktur und magnetisches Verhalten von Komplexen 1591
2.2 Ligandenfeld-Theorie der Komplexe 1592
2.2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. Magnetisches Verhalten der Komplexe 1594
Allgemeines (S. 1594), Oktaedrisches Ligandenfeld (S. 1595), Tetraedrisches und kubisches Ligandenfeld (S. 1599), Quadratisches und quadratisch-bipyramidales Ligandenfeld (S. 1600), Quadratisch-pyramidales sowie trigonal- oder pentagonal-bipyramidales Ligandenfeld (S. 1602)
2.2.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Stabilität und Struktur der Komplexe 1602
Allgemeines (S. 1602), LFSE und Komplexstabilität (S. 1604), LFSE und Komplexstruktur (S. 1605), Jahn-Teller-Effekt und Komplexverzerrungen (S. 1608)
2.2.3 Energieaufspaltung von Termen im Ligandenfeld. Optisches Verhalten der Komplexe 1609
Farbe von Komplexen (S. 1609), d→d-Übergänge (S. 1611), CT-Übergänge (S. 1615)
2.3 Molekülorbital-Theorie der Komplexe 1616
2.3.1 Molekülorbitalschemata der Komplexe 1617
Molekülorbitale der Komplexe (S. 1617), Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe (S. 1618)
2.3.2 Edelgasregel, 18-Elektronenregel 1620
2.3.3 Isolobal-Prinzip 1622

3 Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe. Die chemische Reaktion, Teil IV ... 1623
3.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe ... 1624
3.1.1 Nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren ... 1624
3.1.2 Nucleophile Substitution an quadratisch-planaren Zentren ... 1625
3.1.3 Nucleophile Substitution an oktaedrischen Zentren ... 1628
3.2 Umlagerungsreaktionen der Komplexe ... 1636
3.3 Redoxreaktionen der Komplexe ... 1638
3.3.1 Elektronentransfer-Prozesse ... 1638
Outer sphere Redoxprozesse (S. 1639), Inner sphere Redoxprozesse (S. 1641)
3.3.2 Redoxadditionen und -eliminierungen ... 1642
Oxidative Additionen (S. 1642), Reduktive Eliminierungen (S. 1644)

Kapitel XXI Einige Grundlagen der Festkörperchemie ... 1648
1 Synthese von Festkörpern ... 1650
1.1 Überblick ... 1650
1.2 Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme (»Phasendiagramme«) ... 1651
Abscheidung reiner Stoffe (S. 1651), Abscheidung von Mischkristallen (S. 1654)
1.3 Einige wichtige Legierungsphasen ... 1655
Hume-Rothery-Phasen (S. 1655), Zintl-Phasen (S. 1656), Laves-Phasen (S. 1656), Nickelarsenid-Phasen (S. 1657)
1.4 Transportreaktionen ... 1657
2 Einige Eigenschaften der Festkörper ... 1658
2.1 Magnetische Eigenschaften der Festkörper (»Magnetochemie«) ... 1658
2.1.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus ... 1658
Materie im Magnetfeld. Die magnetische Suszeptibilität (S. 1658), Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität (S. 1660)
2.1.2 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus ... 1665
2.1.3 Ferro- und Antiferroelektrizität ... 1669
2.2 Elektrische Eigenschaften der Festkörper ... 1669
2.2.1 Leiter, Nichtleiter, Halbleiter ... 1670
Metalle. Elektronische Leiter (S. 1670), Nichtmetalle. Elektronische Nichtleiter (S. 1671), Halbmetalle. Elektronische Halbleiter (S. 1672)
2.2.2 Supraleiter ... 1675
Konventionelle Supraleiter (S. 1675), Hochtemperatur-Supraleiter (S. 1678)
3 Oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien ... 1679
3.1 Der aktive Zustand fester Materie ... 1680
3.2 Nanophasen-Materialien ... 1682

Kapitel XXII Die Kupfergruppe ... 1686
1 Das Kupfer ... 1686
1.1 Das Element Kupfer ... 1687
Vorkommen (S. 1687), Darstellung (S. 1688), Physikalische Eigenschaften (S. 1690), Chemische Eigenschaften (S. 1691), Verwendung, Legierungen (S. 1691), Kupfer in Verbindungen (S. 1692)
1.2 Verbindungen des Kupfers ... 1694
1.2.1 Kupfer(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1694
Wasserstoffverbindungen (S. 1694), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1695), Chalkogenverbindungen (S. 1698), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1699)
1.2.2 Kupfer(II)-Verbindungen (d^9) ... 1699
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1699), Chalkogenverbindungen (S. 1701), Kupfer in der Biosphäre (S. 1706)
1.2.3 Kupfer(III)- und Kupfer(IV)-Verbindungen (d^8, d^7) ... 1707
1.2.4 Organische Verbindungen des Kupfers ... 1707 •

2 Das Silber ... 1709
2.1 Das Element Silber ... 1709
Vorkommen (S. 1709), Darstellung (S. 1709), Physikalische Eigenschaften (S. 1711), Chemische Eigenschaften (S. 1712), Verwendung, Legierungen (S. 1712), Silber in Verbindungen (S. 1713)
2.2 Verbindungen des Silbers ... 1714
2.2.1 Silber(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1714
Wasserstoffverbindungen (S. 1714), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1715), Chalkogenverbindungen (S. 1717), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1718)
2.2.2 Silber(II)-Verbindungen (d^9) ... 1719
2.2.3 Silber(III)- und Silber(IV)-Verbindungen (d^8, d^7) ... 1721
2.2.4 Organische Verbindungen des Silbers ... 1722 •
2.3 Der photographische Prozess ... 1722
3 Das Gold ... 1725
3.1 Das Element Gold ... 1725
Vorkommen (S. 1725), Darstellung (S. 1726), Physikalische Eigenschaften (S. 1727), Chemische Eigenschaften (S. 1727), Verwendung, Legierungen (S. 1727), Gold in Verbindungen (S. 1728), Vergleichende Betrachtungen (S. 1729)
3.2 Verbindungen des Golds ... 1733
3.2.1 Gold(I)-Verbindungen (d^{10}) ... 1733
Wasserstoffverbindungen (S. 1733), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1733), Chalkogenverbindungen (S. 1735), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1735)
3.2.2 Gold(II)-Verbindungen (d^9) ... 1735
3.2.3 Gold(III)-Verbindungen (d^8) ... 1736
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1736), Chalkogenverbindungen (S. 1738)
3.2.4 Gold(IV)- und Gold(V)-Verbindungen (d^7,d^6) ... 1738
3.2.5 Niedrigwertige Goldverbindungen ... 1739
3.2.6 Organische Verbindungen des Golds ... 1742 •

Kapitel XXIII Die Zinkgruppe ... 1747
1 Das Zink und Cadmium ... 1747
1.1 Die Elemente Zink und Cadmium ... 1748
Vorkommen (S. 1748), Darstellung (S. 1749), Physikalische Eigenschaften (S. 1751), Chemische Eigenschaften (S. 1751), Verwendung, Legierungen, Zink-Batterien (S. 1752), Zink und Cadmium in Verbindungen (S. 1753)
1.2 Verbindungen des Zinks und Cadmiums ... 1755
1.2.1 Zink(II)- und Cadmium(II)-Verbindungen (d^{10}) ... 1755
Wasserstoffverbindungen (S. 1755), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1755), Chalkogenverbindungen (S. 1757), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1761), Zink in der Biosphäre (S. 1761)
1.2.2 Zink(I)- und Cadmium(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$) ... 1762
1.2.3 Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums ... 1762 •
2 Das Quecksilber ... 1764
2.1 Das Element Quecksilber ... 1765
Vorkommen (S. 1765), Darstellung (S. 1765), Physikalische Eigenschaften (S. 1766), Chemische Eigenschaften (S. 1766), Verwendung, Amalgame (S. 1767), Quecksilber in Verbindungen (S. 1767), Vergleichende Betrachtungen (S. 1768)
2.2 Verbindungen des Quecksilbers ... 1770
2.2.1 Quecksilber(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$) ... 1770
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1770), Chalkogenverbindungen (S. 1771), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1772)
2.2.2 Quecksilber(II)-Verbindungen (d^{10}) ... 1772
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1772), Chalkogenverbindungen (S. 1776)
2.2.3 Niedrigwertige Quecksilberverbindungen ... 1777
2.2.4 Organische Verbindungen des Quecksilbers ... 1780 •

Kapitel XXIV Die Scandiumgruppe ... 1784
1 Die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium ... 1784
Vorkommen (S. 1785), Darstellung (S. 1785), Physikalische Eigenschaften (S. 1786), Chemische Eigenschaften (S. 1786), Verwendung, Legierungen (S. 1786), Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium in Verbindungen (S. 1787), Vergleichende Betrachtungen (S. 1788)
2 Verbindungen des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Actiniums ... 1789
Wasserstoffverbindungen (S. 1789), Halogenverbindungen (S. 1789), Chalkogenverbindungen (S. 1790), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1791), Organische Verbindungen des Scandiums, Yttriums und Lanthans (S. 1791•)

Kapitel XXV Die Titangruppe ... 1793
1 Das Titan ... 1793
1.1 Das Element Titan ... 1793
Vorkommen (S. 1794), Darstellung (S. 1794), Physikalische Eigenschaften (S. 1796), Chemische Eigenschaften (S. 1796), Verwendung, Legierungen (S. 1796), Titan in Verbindungen (S. 1797)
1.2 Verbindungen des Titans ... 1798
1.2.1 Titan(IV)-Verbindungen (d^0) ... 1798
Wasserstoffverbindungen (S. 1798), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1798), Chalkogenverbindungen (S. 1799)
1.2.2 Titan(III)-Verbindungen (d^1) ... 1803
Wasserstoffverbindungen (S. 1803), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1803), Chalkogenverbindungen (S. 1804)
1.2.3 Titan(II)-Verbindungen (d^2) ... 1804
Wasserstoffverbindungen (S. 1804), Halogenverbindungen (S. 1804), Chalkogenverbindungen (S. 1805), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1805)
1.2.4 Organische Verbindungen des Titans ... 1806 •
2 Das Zirconium und Hafnium ... 1809
2.1 Die Elemente Zirconium und Hafnium ... 1809
Vorkommen (S. 1809), Darstellung (S. 1809), Physikalische Eigenschaften (S. 1810), Chemische Eigenschaften (S. 1810), Verwendung, Legierungen (S. 1810), Zirconium und Hafnium in Verbindungen (S. 1811), Vergleichende Betrachtungen (S. 1811)
2.2 Verbindungen des Zirconiums und Hafniums ... 1812
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1812
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1812
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1815
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1816
2.2.5 Organische Verbindungen des Zirconiums und Hafniums ... 1817 •
Zirconium- und Hafniumorganyle (S. 1817•), Katalytische Prozesse mit Beteiligung von Zr-organylen (S. 1817•)

Kapitel XXVI Die Vanadiumgruppe ... 1819
1 Das Vanadium ... 1819
1.1 Das Element Vanadium ... 1820
Vorkommen (S. 1820), Darstellung (S. 1820), Physikalische Eigenschaften (S. 1820), Chemische Eigenschaften (S. 1821), Verwendung, Legierungen (S. 1821), Vanadium in Verbindungen (S. 1821)
1.2 Verbindungen des Vanadiums ... 1822
1.2.1 Vanadium(V)-Verbindungen (d^0) ... 1822
Halogenverbindungen (S. 1822), Chalkogenverbindungen (S. 1822)
1.2.2 Vanadium(IV)-Verbindungen (d^1) ... 1825
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1825), Chalkogenverbindungen (S. 1825)
1.2.3 Vanadium(III)- und Vanadium(II)-Verbindungen (d^2, d^3) ... 1828
Wasserstoffverbindungen (S. 1828), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1828), Chalkogenverbindungen (S. 1830), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1830)
1.2.4 Organische Verbindungen des Vanadiums ... 1830 •

2 Das Niobium und Tantal 1831
2.1 Die Elemente Niobium und Tantal 1831
Vorkommen (S. 1831), Darstellung (S. 1832), Physikalische Eigenschaften (S. 1832), Chemische Eigenschaften (S. 1832), Verwendung, Legierungen (S. 1832), Niobium und Tantal in Verbindungen (S. 1833), Vergleichende Betrachtungen (S. 1834)
2.2 Verbindungen des Niobiums und Tantals 1834
2.2.1 Wasserstoffverbindungen 1834
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen 1834
2.2.3 Chalkogenverbindungen 1839
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen 1841
2.2.5 Organische Verbindungen des Niobiums und Tantals ..... 1841 •

Kapitel XXVII Die Chromgruppe 1844
1 Das Chrom 1844
1.1 Das Element Chrom 1844
Vorkommen (S. 1844), Darstellung (S. 1845), Physikalische Eigenschaften (S. 1847), Chemische Eigenschaften (S. 1847), Verwendung, Legierungen (S. 1848), Chrom in Verbindungen (S. 1848)
1.2 Verbindungen des Chroms 1849
1.2.1 Chrom(VI)-Verbindungen 1849
1.2.2 Chrom(V)- und Chrom(IV)-Verbindungen 1854
Halogenverbindungen (S. 1854), Sauerstoffverbindungen (S. 1855)
1.2.3 Chrom(III)-Verbindungen 1856
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1856), Chalkogenverbindungen (S. 1858), Chrom(III)-Komplexe (S. 1860)
1.2.4 Chrom(II)-Verbindungen 1861
Wasserstoffverbindungen (S. 1861), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1862), Chalkogenverbindungen (S. 1863), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1863), Chrom(II)-Komplexe (S. 1864)
1.2.5 Organische Verbindungen des Chroms ..... 1866 •
2 Das Molybdän und Wolfram 1867
2.1 Die Elemente Molybdän und Wolfram 1867
Vorkommen (S. 1867), Darstellung (S. 1868), Physikalische Eigenschaften (S. 1869), Chemische Eigenschaften (S. 1869), Verwendung, Legierungen (S. 1869), Molybdän und Wolfram in Verbindungen (S. 1869), Vergleichende Betrachtungen (S. 1870)
2.2 Verbindungen des Molybdäns und Wolframs 1871
2.2.1 Wasserstoffverbindungen 1871
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen 1872
Halogenide (S. 1872), Pseudohalogenide (S. 1876)
2.2.3 Chalkogenverbindungen 1876
Sauerstoffverbindungen (S. 1876), Molybdate(VI) und Wolframate(VI) (S. 1880), Sonstige Chalkogenide und Chalkogenidokomplexe (S. 1887)
2.2.4 Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen 1889
2.2.5 Molybdän- und Wolfram-Komplexe 1891
2.2.6 Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs ..... 1893 •
Molybdän- und Wolframorganyle (S. 1893•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Mo- und W-organylen (S. 1895•)

Kapitel XXVIII Die Mangangruppe 1899
1 Das Mangan 1899
1.1 Das Element Mangan 1900
Vorkommen (S. 1900), Darstellung (S. 1900), Physikalische Eigenschaften (S. 1901), Chemische Eigenschaften (S. 1901), Verwendung, Legierungen (S. 1901), Mangan in Verbindungen (S. 1901)
1.2 Verbindungen des Mangans 1903

1.2.1 Mangan(II)-Verbindungen (d^5) ... 1903
Wasserstoffverbindungen (S. 1903), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1903), Chalkogenverbindungen (S. 1905), Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen (S. 1906), Mangan(II)-Komplexe (S. 1906)
1.2.2 Mangan(III)- u. Mangan(IV)-Verbindungen (d^4, d^3) ... 1907
Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1907), Chalkogenverbindungen (S. 1908), Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexe (S. 1910)
1.2.3 Mangan(V)-, (VI)-, (VII)-Verbindungen (d^2, d^1, d^0) ... 1911
1.2.4 Organische Verbindungen des Mangans ... 1913 •
2 Das Technetium und Rhenium ... 1915
2.1 Die Elemente Technetium und Rhenium ... 1915
Vorkommen (S. 1915), Darstellung (S. 1916), Physikalische Eigenschaften (S. 1916), Chemische Eigenschaften (S. 1917), Verwendung, Legierungen (S. 1917), Technetium und Rhenium in Verbindungen (S. 1917), Vergleichende Betrachtungen (S. 1918)
2.2 Verbindungen des Technetiums und Rheniums ... 1919
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1919
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1920
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1924
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1927
2.2.5 Technetium- und Rheniumkomplexe ... 1928
2.2.6 Organische Verbindungen des Technetiums und Rheniums ... 1929 •
Technetium- und Rheniumorganyle (S. 1929•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Re-organylen (S. 1931•)

Kapitel XXIX Die Eisengruppe ... 1934
1 Das Eisen ... 1935
1.1 Das Element Eisen ... 1935
1.1.1 Vorkommen ... 1935
1.1.2 Darstellung ... 1936
Erzeugung von Roheisen (S. 1936), Gewinnung von Stahl (S. 1939)
1.1.3 Physikalische Eigenschaften ... 1942
1.1.4 Chemische Eigenschaften ... 1944
1.1.5 Verwendung, Legierungen ... 1945
1.1.6 Eisen in Verbindungen ... 1946
1.2 Verbindungen des Eisens ... 1948
1.2.1 Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen ... 1948
Wasserstoffverbindungen (S. 1948), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 1948), Chalkogenverbindungen (S. 1953), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 1962), Eisen(II)- und Eisen(III) -Komplexe (S. 1962), Eisen in der Biosphäre (S. 1965)
1.2.2 Eisen(VI)-, (V)-, (IV)-Verbindungen ... 1969
1.2.3 Organische Verbindungen des Eisens ... 1970 •
2 Das Ruthenium und Osmium ... 1970
2.1 Die Elemente Ruthenium und Osmium ... 1971
Vorkommen (S. 1971), Darstellung (S. 1971), Physikalische Eigenschaften (S. 1971), Chemische Eigenschaften (S. 1971), Verwendung, Legierungen (S. 1972), Ruthenium und Osmium in Verbindungen (S. 1972), Vergleichende Betrachtungen (S. 1973)
2.2 Verbindungen des Rutheniums und Osmiums ... 1973
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 1973
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 1974
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 1977
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 1981
2.2.5 Ruthenium- und Osmiumkomplexe ... 1981
2.2.6 Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums ... 1985 •

Kapitel XXX Die Cobaltgruppe ... 1989
1 Das Cobalt ... 1989
1.1 Das Element Cobalt ... 1989
Vorkommen (S. 1989), Darstellung (S. 1990), Physikalische Eigenschaften (S. 1990), Chemische Eigenschaften (S. 1990), Verwendung, Legierungen (S. 1990), Cobalt in Verbindungen (S. 1991)
1.2 Verbindungen des Cobalts ... 1992
1.2.1 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen ... 1992
Wasserstoffverbindungen (S. 1992), Halogen-und Pseudohalogenverbindungen (S. 1992), Chalkogenverbindungen (S. 1995), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 2000), Cobalt(II)-und Cobalt(III)-Komplexe (S. 2000), Cobalt in der Biosphäre (S. 2003)
1.2.2 Cobalt(IV)-und Cobalt(V)-Verbindungen ... 2004
1.2.3 Organische Verbindungen des Cobalts ... 2005 •
Cobaltorganyle (S. 2005•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Co-organylen (S. 2005•)
2 Das Rhodium und Iridium ... 2006
2.1 Die Elemente Rhodium und Iridium ... 2006
Vorkommen (S. 2007), Darstellung (S. 2007), Physikalische Eigenschaften (S. 2007), Chemische Eigenschaften (S. 2007), Verwendung, Legierungen (S. 2008), Rhodium und Iridium in Verbindungen (S. 2008), Vergleichende Betrachtungen (S. 2009)
2.2 Verbindungen des Rhodiums und Iridiums ... 2009
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 2009
2.2.2 Halogen-und Pseudohalogenverbindungen ... 2010
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 2014
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 2016
2.2.5 Rhodium-und Iridiumkomplexe ... 2016
2.2.6 Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums ... 2019 •
Rhodium-und Iridiumorganyle (S. 2019•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Rh-organylen (S. 2019•)

Kapitel XXXI Die Nickelgruppe ... 2023
1 Das Nickel ... 2023
1.1 Das Element Nickel ... 2023
Vorkommen (S. 2023), Darstellung (S. 2024), Physikalische Eigenschaften (S. 2025), Chemische Eigenschaften (S. 2025), Verwendung, Legierungen, Nickel-Batterien (S. 2025), Nickel in Verbindungen (S. 2026)
1.2 Verbindungen des Nickels ... 2027
1.2.1 Nickel(II)- und Nickel(III)-Verbindungen ... 2027
Wasserstoffverbindungen (S. 2027), Halogen- und Pseudohalogenverbindungen (S. 2027), Chalkogenverbindungen (S. 2029), Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen (S. 2032), Nickel(II)- und Nickel(III)-Komplexe (S. 2032), Nickel in der Biosphäre (S. 2036)
1.2.2 Nickel(IV)-Verbindungen (d^6) ... 2036
1.2.3 Organische Verbindungen des Nickels ... 2036 •
Nickelorganyle (S. 2036•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Ni-organylen (S. 2037•)
2 Das Palladium und Platin ... 2038
2.1 Die Elemente Palladium und Platin ... 2039
Vorkommen (S. 2039), Darstellung (S. 2039), Physikalische Eigenschaften (S. 2041), Chemische Eigenschaften (S. 2041), Verwendung, Legierungen (S. 2041), Palladium und Platin in Verbindungen (S. 2042), Vergleichende Betrachtungen (S. 2043)
2.2 Verbindungen des Palladiums und Platins ... 2043
2.2.1 Wasserstoffverbindungen ... 2043
2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 2044
2.2.3 Chalkogenverbindungen ... 2051
2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen ... 2054

2.2.5 Palladium- und Platinkomplexe ... 2055
2.2.6 Organische Verbindungen des Palladiums und Platins ... 2059 •
Palladium- und Platinorganyle (S. 2059•), Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Pd-organylen (S. 2062•)

Kapitel XXXII Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle 2067
1 Einige Klassen anorganischer Übergangsmetallverbindungen ... 2067
1.1 Wasserstoffverbindungen ... 2067
1.1.1 Übergangsmetallhydride ... 2068
1.1.2 Diwasserstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 2071
1.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen ... 2074
1.2.1 Übergangsmetallhalogenide ... 2074
Struktur- und Bindungsverhältnisse (S. 2075), Darstellung und Eigenschaften (S. 2079)
1.2.2 Metallcluster-Komplexe vom Halogenid-Typ ... 2081
1.2.3 Übergangsmetallcyanide ... 2084
1.2.4 Übergangsmetallazide ... 2087
1.3 Sauerstoffverbindungen. Nichtstöchiometrie ... 2088
1.3.1 Übergangsmetalloxide, Nichtstöchiometrie ... 2088
1.3.2 Disauerstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 2093
1.4 Stickstoffverbindungen ... 2098
1.4.1 Übergangsmetallnitride ... 2098
1.4.2 Distickstoffkomplexe der Übergangsmetalle ... 2103
2 Metallcarbonyle und verwandte Komplexe ... 2108 •
2.1 Die Metallcarbonyle ... 2108 •
2.1.1 Grundlagen, Metallcluster-Komplexe vom Carbonyl-Typ ... 2109 •
Überblick (S. 2109•), Strukturverhältnisse (S. 2110•), Bindungsverhältnisse (S. 2117•)
2.1.2 Darstellung ... 2119 •
2.1.3 Eigenschaften. Die Metalltrifluorphosphane und -carbonylhalogenide ... 2122 •
2.1.4 Verwendung ... 2130 •
2.2 Die Metallcarbonyl-Anionen, -Hydride und -Kationen ... 2130 •
2.2.1 Metallcarbonyl-Anionen ... 2130 •
2.2.2 Metallcarbonylwasserstoffe ... 2136 •
2.2.3 Metallcarbonyl-Kationen ... 2142 •
2.3 Die Verwandten der Metallcarbonyle ... 2146 •
2.3.1 Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl-Komplexe ... 2146 •
2.3.2 Isocyanido-(Isonitril-)Komplexe ... 2147 •
2.3.3 Nitrosyl-Komplexe ... 2150 •
Grundlagen (S. 2150•), Darstellung (S. 2155•), Eigenschaften (S. 2156•)
3 Einige Klassen organischer Übergangsmetallverbindungen ... 2158 •
3.1 Organische n-Komplexe der Übergangsmetalle ... 2158 •
3.1.1 Metallorganyle ... 2159 •
3.1.2 Alkylidenmetallkomplexe (Carben-Komplexe) ... 2165 •
3.1.3 Alkylidinmetallkomplexe (Carbinkomplexe) ... 2168 •
3.2 Organische σ-Komplexe der Übergangsmetalle ... 2169 •
3.2.1 σ-Metallkomplexe der Alkane ... 2169 •
σ-CH-Metallkomplexe (S. 2169•), σ-CC-Metallkomplexe (S. 2172•)
3.2.2 σ-Metallkomplexe der Silane und anderer Hydride ... 2173 •
3.3 Organische π-Komplexe der Übergangsmetalle ... 2174 •
3.3.1 Alkenmetallkomplexe (Olefinkomplexe) ... 2175 •
Metallkomplexe mit Ethylen und seinen Derivaten (S. 2175•), Metallkomplexe mit Butadien und seinen Derivaten (S. 2179•), Metallkomplexe mit Allyl und seinen Derivaten (S. 2182•)
3.3.2 Alkinmetallkomplexe (Acetylen-Komplexe) ... 2186 •

3.3.3 Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate ... 2190 •
Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate (S. 2190•), Heteroleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate (S. 2199•), Arenanellierte und heteroatomsubstituierte Cyclopentadienyl-Metallkomplexe (S. 2204•)
3.3.4 Benzol-Metallkomplexe und Derivate ... 2206 •
Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate (S. 2206•), Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate (S. 2211•)
3.3.5 Cyclopropenyl-, Cyclobutadien-, Cycloheptatrienyl- und Cyclooctatetraen-Metallkomplexe und Derivate ... 2211 •
3.4 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen ... 2216 •

Teil D Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide ... 2225

Kapitel XXXIII Lanthanoide und Actinoide (Innere Übergangsmetalle) ... 2227
1 Periodensystem (Teil IV) der Lanthanoide und Actinoide ... 2227
1.1 Elektronenkonfigurationen der Lanthanoide und Actinoide ... 2227
1.2 Einordnung der Lanthanoide und Actinoide in das Periodensystem ... 2228
2 Trends einiger Eigenschaften der Lanthanoide und Actinoide (Tafel V) ... 2229

Kapitel XXXIV Grundlagen der Kernchemie ... 2232
1 Die natürliche Elementumwandlung ... 2232
1.1 Natürlicher radioaktiver Zerfall ... 2233
1.1.1 Der α- sowie β-Zerfall ... 2233
Verschiebungssatz (S. 2233), Zerfallsreihen (S. 2234), Natürliche Radionuklide (S. 2236)
1.1.2 Asymmetrische und superasymmetrische Kernspaltung ... 2237
1.2 Energie des radioaktiven Zerfalls ... 2238
1.2.1 Energieinhalt und -art der radioaktiven Strahlung ... 2238
Energieverhältnisse des α-Zerfalls (S. 2238), Energieverhältnisse des β-Zerfalls (S. 2239)
1.2.2 Strahlungswechselwirkung mit Materie ... 2240
Strahlungsenergieabgabe an Materie (S. 2240), Strahlungsenergieaufnahme von Materie (S. 2241)
1.2.3 Radioaktiver Energieumsatz ... 2244
Massenverlust durch Strahlung (S. 2244), Kernbindungsenergie (S. 2244)
1.3 Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls ... 2246
1.3.1 Zerfallskonstante, Halbwertszeit, Aktivität ... 2246
1.3.2 Radioaktives Gleichgewicht ... 2249
1.4 Mechanismus des radioaktiven Zerfalls ... 2250
Struktur der Atomkerne (S. 2250), Spaltung und Aufbau der Atomkerne (S. 2252)
2 Die künstliche Elementumwandlung ... 2253
2.1 Die Kern-Einzelreaktion ... 2254
2.1.1 Die einfache Kernreaktion ... 2259
Methoden der Kernumwandlung (S. 2259), Kernumwandlung mit Heliumkernen (S. 2260), Kernumwandlung mit Wasserstoffkernen (S. 2262), Kernumwandlung mit Neutronen (S. 2265), Kernumwandlung mit schweren Atomkernen (S. 2267), Kernumwandlung mit γ-Strahlen (S. 2267), Künstliche Radionuklide (S. 2268)
2.1.2 Die Kernzersplitterung ... 2271
2.1.3 Die Kernspaltung ... 2272
2.1.4 Die Kernverschmelzung. Evolution des Universums ... 2273
2.2 Die Kern-Kettenreaktion ... 2278
2.2.1 Die gesteuerte Kern-Kettenreaktion ... 2279
2.2.2 Die ungesteuerte Kern-Kettenreaktion ... 2284

Kapitel XXXV Die Lanthanoide 2288
1 Vorkommen 2289
2 Gewinnung 2291
Trennung der dreiwertigen Lanthanoide (S. 2292), Trennung der Lanthanoide durch Wertigkeitsänderung (S. 2294), Gewinnung der elementaren Lanthanoide (S. 2294)
3 Physikalische Eigenschaften 2295
4 Chemische Eigenschaften 2300
5 Verbindungen der Lanthanoide 2302
5.1 Anorganische Verbindungen der Lanthanoide 2302
Wasserstoffverbindungen (S. 2302), Halogenverbindungen (S. 2303), Sauerstoffverbindungen (S. 2304), Sonstige binäre Verbindungen (S. 2306), Salze (S. 2306), Komplexe (S. 2307)
5.2 Organische Verbindungen der Lanthanoide ..... 2308 •

Kapitel XXXVI Die Actinoide 2312
1 Vorkommen 2313
2 Gewinnung 2314
2.1 Gewinnung von Thorium, Protactinium und Uran 2314
2.2 Gewinnung der Transurane 2315
Erzeugung der Transurane (S. 2315), Trennung der Transurane (S. 2319), Gewinnung der elementaren Transurane (S. 2320)
3 Physikalische Eigenschaften 2320
4 Chemische Eigenschaften 2322
5 Radiochemische Eigenschaften 2332
6 Verbindungen der Actinoide 2336
6.1 Anorganische Verbindungen der Actinoide 2336
Wasserstoffverbindungen (S. 2336), Halogenverbindungen (S. 2336), Sauerstoffverbindungen (S. 2339), Sonstige binäre Verbindungen (S. 2342), Salze (S. 2342), Komplexe (S. 2343)
6.2 Organische Verbindungen der Actinoide ..... 2344 •

Kapitel XXXVII Die Transactinoide (»Superschwere Elemente«) 2349
1 Erzeugung und Radiochemie der Transactinoide 2350
1.1 Allgemeines zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide 2350
1.2 Spezielles zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide 2351
2 Eigenschaften der Transactinoide 2355
2.1 Physikalische Eigenschaften 2355
2.2 Chemische Eigenschaften 2359

Schlusswort 2362

Anhang

I Zahlentabellen
II SI-Einheiten
III Natürliche Nuklide
IV Radien von Atomen und Ionen
V Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen
VI Normalpotentiale
VII Nobelpreise für Chemie und Physik
VIII Nomenklatur der Anorganischen Chemie

Tafeln

(Tafel I siehe vorderer, Tafel IV siehe hinterer Buchdeckel)

I Langperiodensystem
II Elemente
III Hauptgruppenelemente
IV Nebengruppenelemente
V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide
VI Kombiniertes Periodensystem

Einleitung

Die **Chemie** ist die Lehre von den Stoffen und Stoffänderungen, die **Physik** – ihre Schwesterwissenschaft – die Lehre von den Zuständen und Zustandsänderungen. Einige Beispiele, übernommen aus der Einleitung der über 100 Jahre alten 1. Auflage des Lehrbuchs, mögen diesen Unterschied erläutern:

Hält man einen »Platindraht« in eine nichtleuchtende Gasflamme, so beginnt er zu glühen. Zieht man ihn wieder aus der Flamme heraus, so kühlt er sich ab, und im abgekühlten Zustande ist an ihm keine Änderung gegenüber dem Ausgangszustande zu bemerken. Hier handelt es sich um einen physikalischen Vorgang: Das Glühen stellt nur eine vorübergehende Zustandsänderung dar. Sobald die Ursache dieser Zustandsänderung beseitigt ist, kehrt der Draht in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Hält man aber einen »Magnesiumdraht« in die Flamme, so verbrennt dieser mit glänzender Lichterscheinung zu einem weißen Pulver (»Magnesiumoxid«), das von dem ursprünglichen Magnesium vollkommen verschieden ist. Hier hat man es mit einem chemischen Vorgang zu tun: Beim Erhitzen verwandelt sich der Magnesiumdraht in einen anderen Stoff.

Als weiteres Beispiel sei das Verhalten zweier weißer kristallisierter Stoffe, Naphthalin und Rohrzucker, beim Verdampfen betrachtet. Bringt man »Naphthalin« in einer Retorte auf steigende Temperaturen, so schmilzt es bei 80.04 °C zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit, beginnt dann bei 218.18 °C zu sieden, destilliert über und kondensiert sich in einem vorgelegten kalten Gefäß wieder zu festem weißem Naphthalin. Dieses destillierte Naphthalin gleicht vollkommen dem undestillierten. Der Stoff hat also durch das Schmelzen, Verdampfen und Verdichten nur wiederholt seine Zustandsform geändert, ist aber an sich derselbe geblieben. Es liegt also ein physikalischer Vorgang vor. Erhitzt man dagegen »Rohrzucker« auf steigende Temperaturen, so beobachtet man ganz andere Erscheinungen. Auch hier tritt zu Beginn bei 182 °C ein Schmelzen ein, doch färbt sich der Rohrzucker dann bald braun. Bei stärkerem Erhitzen wird die Masse noch dunkler, während eine braune Flüssigkeit überdestilliert und ein »brenzlicher« Geruch wahrzunehmen ist. Schließlich bleibt in der Retorte eine verkohlte, poröse Masse (»Zuckerkohle«) zurück. Beim Rohrzucker tritt also beim Erhitzen eine bleibende stoffliche Änderung ein: Wir haben es mit einem chemischen Vorgang zu tun.

Als drittes Beispiel diene das Verhalten eines Metalldrahtes und das Verhalten von angesäuertem Wasser beim Hindurchleiten eines elektrischen Stroms. Der »Metalldraht« zeigt, solange der Strom fließt, andere Eigenschaften, z. B. in magnetischer Hinsicht (Ablenkung einer herangeführten Magnetnadel). Schaltet man den Strom ab, so verschwinden diese Eigenschaften wieder, und es kehrt der ursprüngliche Zustand zurück. Hier handelt es sich um einen physikalischen Vorgang. Bei dem angesäuerten »Wasser« führt der Stromfluss dagegen zu einer Gasentwicklung, und das aus dem Wasser gebildete Gas (»Knallgas«) hat ganz andere Eigenschaften als das Wasser selbst. Hier ist eine bleibende Änderung des Stoffes eingetreten: es hat ein chemischer Vorgang stattgefunden.

Die bisherige, bewährte thematische Einteilung bleibt in der neu eingeführten Aufteilung in Band 1 »Grundlagen und Hauptgruppenelemente« und Band 2 »Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide« unverändert bestehen.

Entsprechend der Definition der Chemie als der Lehre von den Stoffen und Stoffänderungen befasst sich **Teil A** des Lehrbuchs (**Grundlagen der Chemie**) zunächst mit dem Begriff des Stoffs und speziell des seinerseits in Elemente und Verbindungen unterteilbaren reinen Stoffs

(Kapitel I), zumal sich dabei Gelegenheit bietet, eine Reihe chemischer Grundoperationen und Grundbegriffe kennenzulernen. Vom Begriff des reinen Stoffs ausgehend, sollen dann die für die Massen- und Volumenverhältnisse bei chemischen Umsetzungen geltenden Grundgesetze behandelt werden, deren experimentelle Ableitung das Arbeiten mit solchen reinen Stoffen voraussetzt. Die chemischen Grundgesetze führen weiter zu dem für das Verständnis chemischer Reaktionen grundlegenden Begriff vom Atom und Molekül (Kapitel II), die elektrolytischen Dissoziationsvorgänge reiner Stoffe und die hierfür geltenden elektrochemischen Grundgesetze zu den – auf einen zusammengesetzten Aufbau der Atome (aus Elementarteilchen) weisenden – Begriff vom Atomion und Molekülion (Kapitel III). Die in den ersten drei Kapiteln erarbeiteten Erkenntnisse über den Aufbau der Stoffe aus Molekülen, der Moleküle aus Atomen und der Atome aus Elementarteilchen ermöglichen dann die Aufstellung des Periodensystems der Elemente (Kapitel IV). Anschließend an die in den Kapiteln I, II und III abgehandelte Zerlegung chemischer Stoffe in einfachere Bestandteile (»Stoffanalyse«) beschreiben die drei Kapitel V, VI und VII die Gesetzmäßigkeiten des Stoffaufbaus (»Stoffsynthese«), nämlich den Bau der Atome aus Elementarteilchen (Kapitel V), den Bau der Moleküle aus Atomen (Kapitel VI) sowie die Umwandlung der Moleküle in andere chemische Stoffe (Kapitel VII). Die erworbenen grundlegenden Erkenntnisse werden zum Schluss des Teils A anhand des – besonders einfach gebauten – Wasserstoffs sowie seiner Verbindungen praktisch angewandt (Kapitel VIII).

Gelegentlich wurde von Studenten und Kollegen die Ansicht vorgetragen, dass eine eingehende Schilderung der wissenschaftlichen Erkenntnisse, die auf deduktivem Wege, ausgehend von reinen Stoffen, schließlich zu detaillierten Einblicken in den Stoffaufbau von Verbindungen, Elementen, Molekülen, Atomen, Elementarteilchen geführt haben (Kapitel I, II, III), entfallen könne. Denn eine induktiv geführte Besprechung des Stoffaufbaus von Atomen aus Elementarteilchen und Molekülen aus Atomen (Kapitel V, VI, VII) würde das zuvor Dargelegte mit einschließen. Diese Ansicht sollte nicht geteilt werden! Ganz im Sinne des niederländischen Physikochemikers Jacobus Henricus van't Hoff (1892–1911; erster Nobelpreisträger für Chemie im Jahre 1901) vermittelt gerade das in den ersten drei Kapiteln Abgehandelte Einblicke in die Experimental- und Gedankenwelt der Naturforscher. Es macht verständlich, dass in der Naturwissenschaft die Vorstellungskraft ebenso wichtig ist wie die Beobachtung. Das Thema der am 11. Oktober 1887 an der Universität Amsterdam gehaltenen Antrittsvorlesung van't Hoffs lautete dementsprechend: »Die Vorstellungskraft in der Wissenschaft« (»De Verbeeldingskracht in de Wetenschap«).

Band 1 wird durch den anschließenden **Teil B**, der Besprechung der 8 Hauptgruppen (Ausbau der äußersten Elektronenschalen) vervollständigt. In Band 2 komplettieren die **Teile C** und **D** mit Betrachtungen der zehn Nebengruppen (Ausbau der zweitäußersten Elektronenschalen), der Lanthanoide und Actinoide (Ausbau der drittäußersten Elektronenschalen), sowie der – teils den Nebengruppen, teils den Hauptgruppen zugehörigen – Transactinoide. Zum besseren Verständnis des Behandelten wird dabei alle Teile durch allgemeine Kapitel eingeleitet: ein Kapitel über das Periodensystem der Elemente, in dem – vom verkürzten Periodensystem der Hauptgruppen ausgehend – stufenweise das Gesamtsystem durch Einbeziehung erst der Nebengruppen, dann der Lanthanoide und Actinoide entwickelt wird und das darüber hinaus einen vergleichenden Überblick über wichtige Elementeigenschaften vermittelt. Sich anschließende Kapitel allgemeinen Inhalts (Grundlagen der Molekül-, Komplex-, Festkörper- und Kernchemie) befassen sich dann mit Fragen des Atom- und Molekülaufbaus, der chemischen Bindung, der chemischen Reaktion, der Stereochemie, der Komplexbildung und der natürlichen sowie künstlichen Elementumwandlung. Einzelne Kapitel bzw. Unterkapitel des Teils B und C werden zudem durch vergleichende Überblicke über Verbindungen der Hauptgruppenelemente sowie Übergangsmetalle ergänzt (bezüglich der betreffenden Überblicke vgl. Inhaltsverzeichnis).

Der in beiden Bänden enthaltene **Anhang** informiert über atomare Konstanten und kosmische Daten (Anhang I), SI-Einheiten (Anhang II), natürliche Nuklide (Anhang III), Atom- und Ionenradien (Anhang IV), Längen chemischer Bindungen (Anhang V), Normalpotentiale (An-

hang VI), Nobelpreisträger der Chemie und Physik (Anhang VII) sowie Nomenklatur chemischer Verbindungen (Anhang VIII). **Tafeln** im vorderen und hinteren Buchdeckel geben darüber hinaus das Langperiodensystem (Tafel I) sowie das kombinierte Periodensystem der Elemente (Tafel VI) wieder und informieren am Schluss des Lehrbuchs (nach dem Sachregister) über relative Atommassen, Entdeckung und Verbreitung der Elemente (Tafel II) sowie über wichtige atomare, physikalische und chemische Eigenschaften der Hauptgruppenelemente (Tafel III), Nebengruppenelemente (Tafel IV) sowie Lanthanoide und Actinoide (Tafel V).

Teil A
Grundlagen der Chemie. Der Wasserstoff

Der Aufbau der Stoffe (deduktive Herleitung)

I **Element und Verbindung** 7
II **Atom und Molekül** 17
III **Atom- und Molekülion** 56

Das Periodensystem

IV **Das Periodensystem der Elemente**, Teil I 78
Bezüglich Teil II/III/IV vgl. S. 327, 1537, 2227

Der Aufbau der Stoffe (induktive Herleitung)

V **Der Atombau** 88
VI **Der Molekülbau** (Die Chemische Bindung, Teil I) 121
Bezüglich Chemischer Bindung, Teil II/III vgl. S. 359, 1587
VII **Die Molekülumwandlung** (Die Chemische Reaktion, Teil II) 206
Bezüglich Chemischer Reaktion, Teil I/III/IV vgl. S. 47, 406 , 2227
VIII **Der Wasserstoff und seine Verbindungen** 282

Weitere Kapitel über Grundlagen der Chemie

Grundlagen der **Molekülchemie** 342
Komplexchemie 1550
Festkörperchemie 1648
Kernchemie 2232

»*Die Chemie stimmt*«
(Neuer geflügelter Begriff für Seelenverwandtschaft)

Kapitel I

Element und Verbindung

1 Der reine Stoff

1.1 Homogene und heterogene Systeme

Die chemischen Eigenschaften eines aus einem gegebenen Material bestehenden Körpers sind praktisch unabhängig von seiner Größe und Gestalt, sofern man von extrem kleinen Teilchen absieht (vgl. aktiver Zustand der Materie, S. 1679). Es hat sich daher als zweckmäßig erwiesen, Körper, die sich nur in Größe und Gestalt voneinander unterscheiden, sonst aber in allen spezifischen Eigenschaften (wie Farbe, Dichte, elektrischer Leitfähigkeit, Löslichkeit, chemischen Reaktionen usw.) miteinander übereinstimmen, unter einem materiellen Sammelbegriff zusammenzufassen. Dieser Sammelbegriff ist der Begriff Stoff. Ein Messer, ein Bohrer, eine Schere, eine Schreibfeder unterscheiden sich beispielsweise voneinander durch Größe und Gestalt; sieht man aber von diesen beiden Eigenschaften ab, so bleibt ein Eigenschaftskomplex zurück: der Stoff Stahl.

Marmor, Granit, Messing, Schwefel sind derartige Stoffe. Will man den stofflichen Aufbau der Umwelt näher erforschen, so wird man sich zunächst die Frage vorlegen, ob ein vorgegebener Stoff äußerlich einheitlich oder uneinheitlich ist. Dies lässt sich häufig schon mit bloßem Auge, in anderen Fällen erst unter dem Mikroskop feststellen. Betrachtet man z. B. Schwefel, Messing oder Marmor unter dem Auflicht-Mikroskop, so stellt man fest, dass sie einheitlich aufgebaut sind. Derartige Stoffe nennt man homogene[1] Stoffe oder allgemeiner auch homogene Systeme. Der Granit dagegen erweist sich schon mit bloßem Auge als uneinheitlicher, heterogener[1] Stoff (heterogenes System). Er enthält weiße oder graue, halbdurchsichtige, sehr harte Anteile (Quarz), weichere, rötliche oder gelbliche, undurchsichtige Stücke (Feldspat) und silber- oder schwarzglänzende, leicht in Blättchen spaltbare Teilchen (Glimmer), besteht also aus verschiedenen – in sich wieder homogenen – festen Anteilen.

In dieser Weise gelangt man zu einer ersten groben Einteilung aller chemischen Stoffe in einheitliche homogene und uneinheitliche heterogene Systeme. Je nach dem Aggregatzustand der homogenen Anteile oder Phasen (S. 609) eines heterogenen Systems kann man verschiedenartige heterogene Systeme unterscheiden: fest-feste Gemische (z. B. Granit oder Schießpulver), fest-flüssige Gemische (z. B. Kalkmilch oder Töpferton), fest-gasförmige Gemische (z. B. Rauch oder Bimsstein), flüssig-flüssige Gemische (z. B. Milch oder Lebertran) und flüssig-gasförmige Gemische (z. B. Seifenschaum oder Nebel). Ein aus zwei gasförmigen Phasen bestehendes heterogenes System ist nicht haltbar, da Gase sich stets homogen miteinander vermischen.

Will der Chemiker die verschiedenen chemischen Systeme näher kennenlernen, so ist es seine erste Aufgabe, aus dem Gemenge der von der Natur dargebotenen heterogenen Stoffe die einzelnen homogenen Bestandteile abzutrennen und für sich weiter zu untersuchen. Einige wichtige, zu diesem Ziel der Zerlegung chemischer Systeme führende Grundoperationen seien im Folgenden behandelt.

---

[1] homoios (griech.) = gleich; genos (griech.) = Art; heteros (griech.) = verschieden.

1.2 Zerlegung heterogener Systeme

Die Zerlegung heterogener Systeme gelingt leicht auf mechanischem Wege auf Grund der verschiedenen physikalischen Eigenschaften der homogenen Bestandteile des heterogenen Systems. Allgemein anwendbar sind z. B. Unterschiede in den Dichten und Unterschiede in den Teilchengrößen.

1.2.1 Zerlegung auf Grund verschiedener Dichten

Liegt etwa ein fest-flüssiges Gemenge vor, so lässt sich die Zerlegung am einfachsten so durchführen, dass man (Abb. 1.1) den in der Flüssigkeit aufgeschlämmten, spezifisch schwereren festen Stoff sich absetzen lässt (Sedimentieren[2]) und dann die klare Flüssigkeit von dem abgesetzten Stoff über die Gefäßkante abgießt (Dekantieren). Vollkommener wird dieses Verfahren, wenn man an die Stelle der natürlichen Schwerkraft die viel wirksamere Zentrifugalkraft setzt (Zentrifugieren[2]). Füllt man das zu zerlegende fest-flüssige Gemisch in Gefäße (Zentrifugengläser) ein, die in einer Zentrifuge (Abb. 1.2 auf der nächsten Seite) in rasche Rotation versetzt werden, so wird der schwerere Stoff unter dem Einfluss der Zentrifugalkraft nach außen geschleudert, worauf wie oben dekantiert werden kann.



Abb. 1.1 Sedimentieren eines Niederschlags.

Bei fest-festen Gemengen kann man sich eines analogen Trennungsprinzips bedienen, indem man das Gemisch in eine Flüssigkeit einbringt, deren Dichte zwischen der Dichte der beiden festen Komponenten des Gemischs liegt. Der leichtere Bestandteil schwimmt dann auf der Oberfläche der Flüssigkeit, der schwerere sinkt unter (Beispiel: Trennung eines Gemischs von Sägemehl und Sand durch Wasser). Sind beide Bestandteile des festen Gemischs schwerer als die zur Trennung zur Verfügung stehende Flüssigkeit, so kann man die verschiedene Absetzgeschwindigkeit (Sedimentationsgeschwindigkeit) der festen Stoffe ausnutzen, da sich feste Stoffe bei gleicher Teilchengröße um so rascher absetzen, je schwerer sie sind. Man trennt dann die schwereren, sich zuerst absetzenden Teilchen von den leichteren ab, indem man letztere mit der Flüssigkeit zusammen fortführt (Schlämmen). Ein Beispiel hierfür bietet das Goldschlämmen, bei dem auf die genannte Weise mithilfe von Wasser aus goldführendem, gepulvertem Gestein die sich rasch absetzenden schweren Goldkörnchen (Dichte 19.3 g cm^{-3}) von dem leichteren Gesteinspulver (Dichte 2.5–3.0 g cm^{-3}) abgetrennt werden. Statt der Flüssigkeit kann auch ein Gas benutzt werden (Windsichten). Die Trennung von leichter Spreu und schwerem Weizen durch Wind ist hierfür ein Beispiel.

Bei flüssig-flüssigen Gemengen erfolgt das Absetzen der dichteren Flüssigkeit zweckmäßig in einem Scheidetrichter (Abb. 1.3 auf der nächsten Seite), da man dann die abgesetzte Flüssigkeit durch den unteren Hahn des Trichters ausfließen lassen und so bequem von der darüber befindlichen leichteren Flüssigkeit abtrennen kann. Durch Zentrifugieren wird selbstverständlich auch hier die Trennungsgeschwindigkeit erhöht. So kann man z. B. in einer Milchzentrifuge die Milch, die eine Emulsion leichterer flüssiger Fetttröpfchen in einer schwereren wässerigen Flüssigkeit darstellt, leicht in ihre beiden flüssigen Phasen trennen.

---

[2] sedimentum (lat.) = Bodensatz; centrum (lat.) = Mittelpunkt; fugere (lat.) = fliehen.

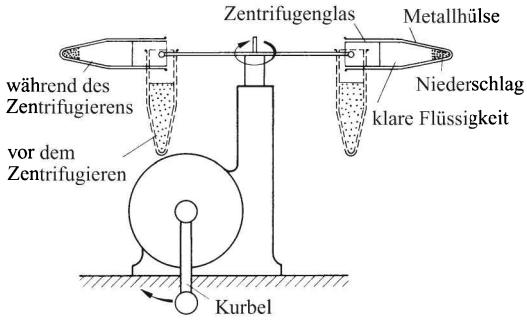


Abb. 1.2 Zentrifugieren eines Niederschlags in einer Zentrifuge.

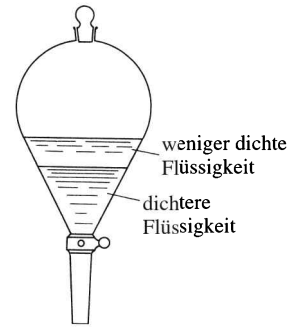


Abb. 1.3 Trennen zweier nichtmischbarer Flüssigkeiten im Scheidetrichter.

Die Abscheidung von Ruß aus rauchiger Luft oder das Niederschlagen von Tau aus nebliger Luft sind Beispiele für eine auf Dichteunterschieden beruhende Trennung fest-gasförmiger und flüssig-gasförmiger Gemenge.

1.2.2 Zerlegung auf Grund verschiedener Teilchengrößen

So kann man beispielsweise fest-flüssige Gemenge dadurch in die beiden Phasen scheiden, dass man das Gemisch auf ein geeignetes Filter[3] (Filterpapier, Filtertuch, keramisches Filter oder dergleichen) gießt (Filtrieren). Durch die Poren des Filters (Abb. 1.4) gehen die festen Teilchen, falls sie nicht zu klein sind, nicht hindurch (Rückstand), während die Flüssigkeit unter der Einwirkung der Schwerkraft hindurchläuft (Filtrat). Die den flüssigen Anteil durch das Filter treibende Kraft kann durch Erhöhung des Drucks oberhalb der Filterflüssigkeit (Durchpressen der Flüssigkeit; Druckfiltration) oder durch Verminderung des Drucks unterhalb der Filterflüssigkeit (Durchsaugen der Flüssigkeit; Saugfiltration; Abb. 1.5) gesteigert werden. Auch durch Zentrifugieren kann der Druck und damit die Filtriergeschwindigkeit erhöht werden; die Flüssigkeit wird hierbei nach außen geschleudert, der feste Stoff durch das Filter zurückgehalten.

Bei fest-festen Gemengen tritt, falls die beiden Komponenten verschiedene Teilchengrößen aufweisen, an die Stelle des Filtrierens das Sieben. Fest-gasförmige Gemenge können z. B. durch Durchsaugen durch ein Wattefilter von den im Gas schwebenden Teilchen befreit werden.

In vielen Fällen ist es bei der Zerlegung heterogener Gemische von Vorteil, die Bestandteile des Gemenges durch Temperaturänderung, durch Lösungsmittel oder auf andere Weise in

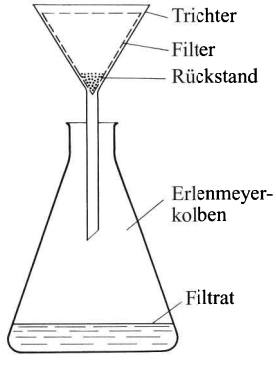


Abb. 1.4 Filtrieren eines Niederschlags.

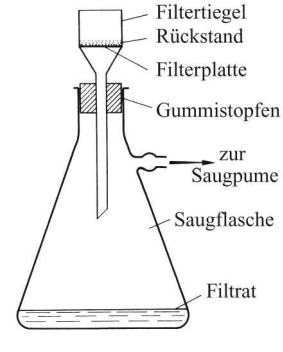


Abb. 1.5 Absaugen eines Niederschlags.

[3] filtrum (lat.) = Durchseihgerät aus Filz.

leichter trennbare Aggregatzustände überzuführen. So lässt sich z. B. der in schwefelführenden Gesteinen vorhandene Schwefel in einfacher Weise so gewinnen, dass man das Gestein erhitzt, wobei der leicht schmelzende Schwefel (Smp. 119 °C) ausschmilzt (s. dort). In analoger Weise kann aus salzhaltigem Gestein das leicht lösliche Salz durch Wasser herausgelöst werden. In beiden Fällen wird das schwer zu trennende fest-feste Gemenge durch Phasenumwandlung auf den Fall des mechanisch leichter trennbaren fest-flüssigen Systems zurückgeführt. Besondere Bedeutung haben solche Trennungsmethoden bei der im Folgenden zu besprechenden Zerlegung homogener Systeme.

1.3 Zerlegung homogener Systeme

Die bei der Zerlegung heterogener Systeme erhaltenen homogenen Stoffe können entweder reine Stoffe oder Lösungen, d. h. homogene Gemische reiner Stoffe, sein. Der Begriff Lösung im weiteren Sinne umfasst dabei nicht nur flüssige, sondern auch feste (z. B. blaues Cobaltglas) und gasförmige Lösungen (z. B. Luft, s. weiter unten).

Liegt eine Lösung vor, so besteht die neue Aufgabe des Chemikers darin, die Lösung in ihre Bestandteile, die reinen Stoffe, zu zerlegen. Dies gelingt ganz allgemein dadurch, dass man auf physikalischem oder chemischem Wege das homogene Gemisch in ein heterogenes System verwandelt, welches nach den schon beschriebenen Methoden mechanisch getrennt werden kann.

1.3.1 Zerlegung auf physikalischem Wege

Bei der Zerlegung auf physikalischem Wege zwingt man etwa die flüssige Lösung durch Temperaturveränderung, durch Zusatz anderer, mit der Lösung nicht mischbarer Lösungsmittel, durch selektive Adsorption an Adsorptionsmitteln oder dergleichen zur Bildung einer zweiten Phase und damit zur teilweisen oder vollständigen Scheidung der Lösungsbestandteile. Während nämlich reine Stoffe – z. B. destilliertes Wasser oder absoluter Alkohol – bei der Änderung des Aggregatzustandes ihre stoffliche Zusammensetzung nicht ändern, enthalten die aus Lösungen neu entstehenden Phasen die Lösungskomponenten fast durchweg in einem anderen Verhältnis als die ursprüngliche Phase. Trennt man daher die neue Phase (z. B. die beim Verdampfen einer flüssigen Lösung entstehende gasförmige Phase) von der ursprünglichen ab, so hat man bereits eine beginnende Scheidung der Bestandteile bewirkt. Und indem man derartige Phasenscheidungen systematisch wiederholt (Fraktionierung), gelangt man schließlich zu den reinen Stoffen.

Phasenscheidung durch Temperaturänderung

Erhitzt man einen festen Stoff, so geht er in den flüssigen oder gasförmigen Zustand über, er schmilzt oder sublimiert. Die Flüssigkeit geht bei weiterem Erhitzen in den gasförmigen Zustand über, sie verdampft (destilliert). Beim Abkühlen werden die Phasenänderungen wieder rückgängig gemacht: Der Dampf verdichtet (kondensiert) sich zur Flüssigkeit oder zum festen Stoff, die Flüssigkeit erstarrt (kristallisiert).

Verdampfen und Verdichten. Soll eine flüssige Lösung – z. B. eine wässerige Lösung – durch abwechselndes teilweises Verdampfen und Verdichten in ihre Komponenten zerlegt werden, so bedient man sich im Laboratorium zweckmäßig einer Destillierapparatur, wie sie in Abb. 1.6 auf der nächsten Seite wiedergegeben ist. Die Lösung wird in einem mit einem Thermometer versehenen Destillierkolben zum Sieden erhitzt; der entstehende Dampf verdichtet (kondensiert) sich in einem mit fließendem Leitungswasser gekühlten Liebig-Kühler; die so aus dem Dampf rückgebildete Flüssigkeit tropft als Destillat (Kondensat) ab und wird in einer geeigneten Vorlage aufgefangen.

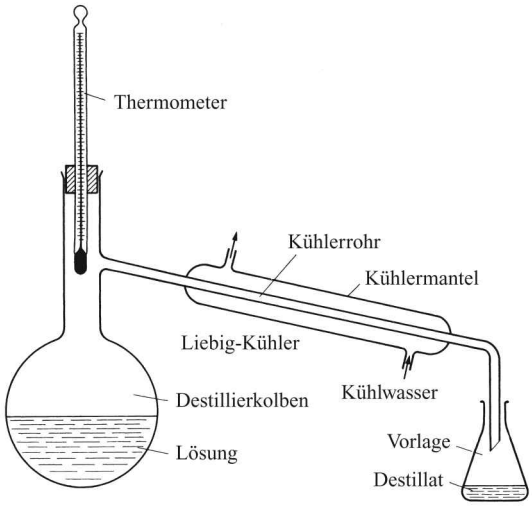


Abb. 1.6 Destillieren einer Lösung.

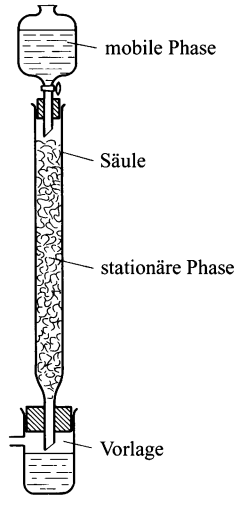


Abb. 1.7 Säulenchromatographie.

Besteht die homogene Flüssigkeit aus einem nichtflüchtigen festen Stoff und einem flüchtigen flüssigen Lösungsmittel (Beispiel: wässerige Kochsalzlösung), so genügt eine einmalige Destillation. Im Destillierkolben bleibt dann der nichtflüchtige feste Stoff (hier das Kochsalz) zurück, in der Vorlage sammelt sich das reine Lösungsmittel (hier das destillierte Wasser). Sind beide Bestandteile der homogenen Flüssigkeit flüchtig (Beispiel: Lösung von Alkohol in Wasser), so ist der Dampf im Allgemeinen reicher an einer der beiden Komponenten (hier dem flüchtigeren Alkohol) als die zurückbleibende Flüssigkeit. Unterbricht man daher rechtzeitig die Destillation (bei vollständigem Überdestillieren besäße das Destillat in seiner Gesamtheit naturgemäß die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangslösung, so dass nichts erreicht wäre), so erhält man ein Destillat, in welchem die eine Komponente gegenüber der ursprünglichen Verteilung angereichert ist, während die zurückbleibende Flüssigkeit relativ mehr von der anderen Komponente enthält. Durch mehrfache Wiederholung der Destillation mit beiden Flüssigkeitsanteilen (fraktionierende Destillation[4]; vgl. S. 554) und eventuelle Verwendung geeigneter Destillieraufsätze gelangt man so schließlich meist zu Fraktionen, die aus den reinen Komponenten der Ausgangslösung bestehen.

Liegt eine gasförmige Lösung vor, so kann man den umgekehrten Weg einschlagen, indem man teilweise verdichtet und die so erhaltene flüssige Fraktion erneut verdampft und wieder teilweise verdichtet usw. (fraktionierende Kondensation[4]). Man kann aber auch das gesamte Gas zur Flüssigkeit verdichten und diese dann der fraktionierenden Destillation unterwerfen (Beispiel: fraktionierende Destillation flüssiger Luft; s. S. 556).

Auch feste Lösungen können bisweilen durch wiederholtes Verdampfen und Verdichten gereinigt werden. Man spricht dann von fraktionierender Sublimation[4] (Beispiel: Reinigung von Iod durch Sublimation). Im Allgemeinen gehen jedoch feste Stoffe beim Erhitzen nicht direkt in den gasförmigen, sondern zunächst in den flüssigen Zustand über.

Schmelzen und Erstarren. Führt man eine homogene Lösung nicht, wie im vorhergehenden Abschnitt behandelt, durch Erhitzen teilweise in den Dampfzustand, sondern umgekehrt durch Abkühlen teilweise in den festen Zustand über, so sind wie dort verschiedene Fälle möglich. Zum Beispiel kann nur die eine Komponente auskristallisieren; dies ist etwa beim Abkühlen einer verdünnten Salzlösung der Fall, wobei sich reine Eiskristalle abscheiden. Es können aber

[4] fractio (lat.) = das Brechen; destillare (lat.) = herabtropfen; condensare (lat.) = verdichten; sublimare (lat.) = emporschweben; krystallos (griech.) = Eis.

auch beide Komponenten zugleich – z. B. in Form eines so genannten Mischkristalls, d. h. einer festen Lösung – abgeschieden werden, wie dies etwa beim Erstarren einer geschmolzenen Silber-Gold-Legierung der Fall ist (vgl. Schmelz- und Erstarrungsdiagramme; S. 1651). Da im letzteren Falle genau wie beim oben behandelten Fall des Verdampfens die neu entstehende – hier feste – Phase im Allgemeinen die Lösungskomponenten in anderem Mischungsverhältnis enthält als die ursprüngliche Phase, gelingt es meist auch hier, durch wiederholten Wechsel zwischen flüssigem und festem Zustand (fraktionierende Kristallisation[4]) zu Fraktionen zu gelangen, die aus den reinen Bestandteilen des ursprünglichen Stoffs bestehen.

Phasenscheidung durch Lösungsmittel

Statt durch Temperaturänderung kann man ein homogenes System auch durch geeignete Lösungsmittel zur Scheidung seiner Bestandteile zwingen. Schüttelt man z. B. eine wässerige Lösung mit einem Lösungsmittel, welches mit Wasser praktisch nicht mischbar ist (etwa Ether, Petrolether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff) und in welchem der in der wässerigen Lösung gelöste Stoff leichter als in Wasser löslich ist, so bilden sich beim anschließenden Stehenlassen zwei Flüssigkeitsschichten, in deren einer der gelöste Stoff angereichert ist. Trennt man die beiden Schichten mittels eines Scheidetrichters (Abb. 1.3 auf Seite 9) und wiederholt man das Ausschütteln einige Male, so kann man auf diese Weise den gelösten Stoff nahezu vollständig der ursprünglichen Lösung entziehen.

Das Verfahren ist selbstverständlich auch auf feste und gasförmige Lösungen übertragbar. So kann man beispielsweise mithilfe geeigneter Lösungsmittel Kristalle, die durch andere feste Stoffe verunreinigt sind, durch wiederholtes Auflösen und Auskristallisierenlassen (Umkristallisieren) reinigen. In analoger Weise macht man häufig bei der Gasanalyse Gebrauch von Lösungsmitteln zur Trennung gasförmiger Mischungen (Überführung des homogenen gasförmigen in ein heterogenes, leicht trennbares flüssig-gasförmiges System).

Phasenscheidung durch Chromatographie

i **Geschichtliches.** Die Chromatographie geht auf den russischen Botaniker M. Tswett zurück, der 1906 erstmals Blattfarbstoffe trennte, indem er einen Petrolether-Extrakt der Blätter durch eine Säule laufen ließ, die übereinander Füllungen von gepulvertem Al_2O_3/$CaCO_3$/Zucker enthielt. Hierbei trennte sich das Farbstoffgemisch in unterschiedliche, jeweils nur einen Farbstoff enthaltende Farbzonen (Chromatogramm: chroma (griech.) = Farbe).

Bei der Chromatographie, einer im letzten Jahrhundert ausgebauten, den meisten anderen Verfahren an Wirksamkeit überlegenen Trennmethode, werden die zu trennenden Stoffe einer homogenen Lösung zwischen zwei Phasen verteilt, von denen die eine ruht (stationäre Phase), während die zweite (mobile Phase) die erstere umspült. Ist die stationäre Phase fest, so sind es Unterschiede in den Adsorptionskräften (s. dort) zwischen der festen stationären Phase einerseits und den Komponenten der mobilen Phase andererseits, die im Laufe des Durchtritts der mobilen durch die poröse stationäre Phase einen Trenneffekt für die zu trennenden Komponenten bewirken (Adsorptionschromatographie). Als Material für die feste stationäre Phase eignen sich pulverisierte anorganische oder organische Stoffe wie Aktivkohle, Kieselgel, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, Zucker u. a. m.

Ist die stationäre Phase flüssig (Siliconöl, Apiezon u. a. m.) und als solche in ein festes Trägermaterial gebunden, so liegt die physikalische Ursache des Trenneffektes im Wesentlichen in der verschiedenartigen Verteilung der Komponenten der mobilen Phase zwischen der flüssigen mobilen und der flüssigen stationären Phase begründet (Verteilungschromatographie, vgl. Nernst'sches Verteilungsgesetz). Die mobile Phase kann naturgemäß nur flüssig oder gasförmig sein.

Bei der Flüssigkeitschromatographie kann es die Schwerkraft sein, die die Strömung durch die stationäre Phase verursacht; dies ist z. B. bei der Säulenchromatographie der Fall, wie sie in Abb. 1.7 auf Seite 11 wiedergegeben ist. Die mobile Phase wird hierbei von oben zugetropft und durchsickert die stationäre Phase. Diejenige Komponente der mobilen Phase, die die geringste Lösungstendenz bezüglich der flüssigen stationären Phase aufweist, durchdringt die Säule am schnellsten und kann bei Einhaltung besonderer Versuchsbedingungen in der Vorlage in reiner Form aufgefangen werden. Eine besonders gute Trennwirkung kann hierbei erzielt werden, wenn die mobile Phase unter hohem Druck (bis ca. 300 bar) durch die feste Phase gepumpt wird (Hochdruckflüssigkeitschromatographie oder engl. High Pressure Liquid Chromatography HPLC). Bei der Durchdringung der stationären Phase können aber auch Kapillarkräfte im Spiele sein, wenn man als stationäre Phase etwa saugfähiges Papier (Papierchromatographie) oder dünne, auf Glasplatten aufgetragene Schichten eines Stoffes wie Kieselgel (Dünnschichtchromatographie) verwendet. Während sich die Papierchromatographie nur für analytische Bestimmungen eignet, kann die Säulen- und Dünnschichtchromatographie auch für präparative Zwecke genutzt werden.

Bei der Gaschromatographie ist es in der Regel die Wirkung eines Trägergasstromes, die den Durchtritt der mobilen durch die stationäre Phase ermöglicht. Die Methode eignet sich sowohl für analytische als auch für präparative Trennungen. Die Durchführung der Gaschromatographie bei höherer Temperatur gestattet es, auch solche Stoffe mittels dieser Methode zu trennen, die bei Raumtemperatur noch nicht als Gase vorliegen.

Falls die zu trennenden Komponenten nicht schon von Natur aus gefärbt sind, können sie zur Beurteilung des Trennerfolges angefärbt werden. Das Anfärben der durch Papier- oder Dünnschichtchromatographie getrennten Stoffe (Entwickeln des Chromatogramms) liefert dabei eine Reihe von Farbtupfen, deren Abstände als analytische, für einen Stoff charakteristische Größen angesehen werden können (vgl. Geschichtliches). Bei der Gaschromatographie misst man zur Identifizierung der getrennten Komponenten mit Vorteil charakteristische physikalische Eigenschaften, z. B. ihre Wärmeleitfähigkeit oder ihre Gasdichte, bei der Flüssigkeitschromatographie (insbesondere HPLC) ihren Brechungsindex oder ihre Lichtabsorption im ultravioletten, sichtbaren bzw. infraroten Spektralbereich.

1.3.2 Zerlegung auf chemischem Wege

Der allgemeinste Weg zur Verwandlung homogener Gemische in leicht trennbare heterogene Systeme besteht darin, einen der Bestandteile der homogenen Mischung durch chemische Reaktion mit einem anderen Stoff in einen Stoff geeigneteren Aggregatzustandes überzuführen. So beruht z. B. eine der häufigsten Operationen der analytischen Chemie darauf, in wässeriger Lösung gelöste Stoffe durch Reaktion mit Fällungsmitteln als schwer lösliche, leicht abfiltrierbare Niederschläge auszufällen (vgl. z. B. die Ausfällung von Metall-Ionen in Form von Sulfiden). Das Trocknen von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen durch feste oder flüssige Trockenmittel (Verwandlung eines homogenen Systems in ein heterogenes fest-gasförmiges bzw. flüssig-gasförmiges System) ist ein weiteres Beispiel. So dient zum Trocknen fester und flüssiger Substanzen zweckmäßig ein Exsiccator (Abb. 1.8 auf der nächsten Seite), ein luftdicht verschließbares Glasgefäß, auf dessen Boden sich konzentrierte Schwefelsäure (oder ein anderes Trockenmittel) befindet, welche – besonders wirksam im evakuierten Exsiccator – die Feuchtigkeit der darüber befindlichen, zu trocknenden Substanzen an sich zieht. Gase trocknet man zweckmäßig durch Hindurchleiten durch eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche. Die atmosphärische Luft wurde bis zum Ausgang des 18. Jahrhunderts für einen reinen Stoff gehalten. Erst die Untersuchungen von Scheele, Priestley und Lavoisier lehrten, dass sie im Wesentlichen ein Gemenge zweier Gase – nämlich eines die Verbrennung unterhaltenden (Sauerstoff) und eines die Verbrennung nicht unterhaltenden Gases (Stickstoff) – im Verhältnis von ca. 1 : 4 ist.

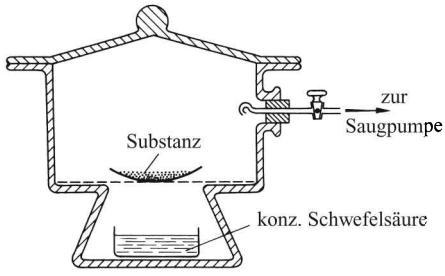


Abb. 1.8 Vakuum-Exsiccator.

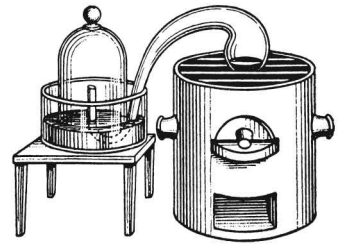


Abb. 1.9 Versuch von Lavoisier über die Zusammensetzung der Luft.

Der Versuch, durch den Lavoisier dies im Jahre 1774 bewies, war der folgende (Abb. 1.9)[5]: In einer Retorte, die durch einen zweimal gebogenen Hals mit einer in einer Glasglocke über Quecksilber abgesperrten, gegebenen Luftmenge in Verbindung stand, wurde Quecksilber auf einem Kohleofen mehrere Tage lang nahe am Sieden erhalten (Sdp. 357 °C). Hierbei verschwand ein Teil der Luft (Sauerstoff), während sich gleichzeitig das Quecksilber teilweise in ein rotgelbes, kristallines Pulver (Quecksilberoxid) verwandelte. Der zurückgebliebene Teil der Luft (Stickstoff) unterhielt zum Unterschied von der ursprünglichen Luft weder die Verbrennung noch die Atmung. Die gebildete rotgelbe Quecksilberverbindung spaltete bei stärkerem Erhitzen ein Gas (Sauerstoff) ab, das die Verbrennungserscheinungen und die Atmung viel lebhafter unterhielt (Lebensluft) als die ursprüngliche Luft und dessen Volumen dem vorher verschwundenen Luftanteil entsprach (vgl. hierzu Abb. 1.10 auf der nächsten Seite). Heute zerlegt man Luft nicht auf chemischem, sondern ausschließlich auf physikalischem Wege, indem man sie zunächst verflüssigt und die verflüssigte Luft dann fraktionierend destilliert (Näheres vgl. S. 555).

2 Der Element- und Verbindungsbegriff

Ob auf einem der geschilderten Wege zur Zerlegung homogener Systeme schließlich ein reiner Stoff erhalten worden ist, kann meist in einfacher Weise am Siede- und Schmelzpunkt erkannt werden. Reine Stoffe sieden bzw. schmelzen unter gegebenem Druck bei unveränderlicher Temperatur. Dagegen steigen die Siede-(Schmelz-)punkte von Lösungen während des Siedens (Schmelzens) in dem Maße, in dem die flüchtigeren (leichter schmelzbaren) Bestandteile entweichen, so dass man in solchen Fällen keinen Siede- bzw. Schmelzpunkt, sondern ein Siede- bzw. Schmelzintervall beobachtet (vgl. flüssige Luft, S. 556).

Die so charakterisierten reinen Stoffe können ihrerseits wieder verschiedener Natur sein. Unterwirft man nämlich einen reinen Stoff den mannigfaltigsten physikalischen und chemischen Einwirkungen – etwa der Einwirkung der Wärme, der Elektrizität, des Lichts, anderer chemischer Stoffe usw. –, so gelingt es in vielen Fällen, ihn in zwei oder mehrere ungleichartige Bestandteile zu zerlegen, während dies in anderen Fällen nicht möglich ist. Erhitzt man z. B. Quecksilberoxid, ein orangerotes Pulver, in einem mit einer Einbuchtung versehenen Reagenzglas (Abb. 1.10 auf der nächsten Seite) auf über 400 °C, so spaltet es sich in zwei neue Stoffe: flüssiges, sich an den kälteren Teilen des Rohres in feinen Tröpfchen absetzendes und in der Einbuchtung zusammenfließendes silberglänzend-metallisches Quecksilber und gasförmigen Sauerstoff. Quecksilberoxid lässt sich also in Quecksilber und Sauerstoff zerlegen (Analyse[6]). Umgekehrt kann man aus Quecksilber und Sauerstoff wieder Quecksilberoxid aufbau-

[5] Abb. 1.9 stellt die einzige aus der 1. Auflage des 1900 erschienenen Lehrbuchs für Anorganische Chemie (F. A. Holleman) übernommene Abbildung dar.

[6] analysis (griech.) = Trennung; synthesis (griech.) = Zusammenfügung; elementum (lat.) = Baustein.

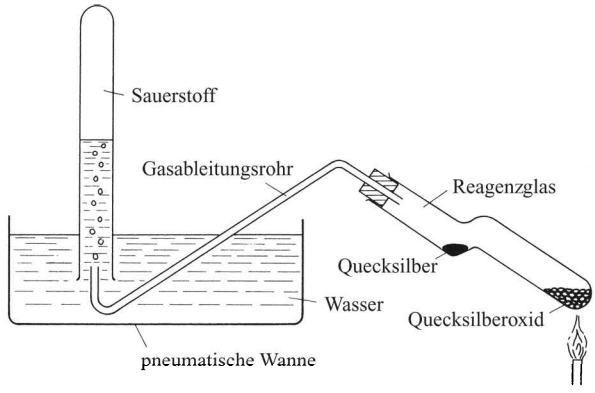


Abb. 1.10 Zerlegung von Quecksilberoxid.

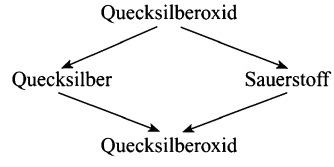


Abb. 1.11

en (Synthese[6]), indem man beide Stoffe auf etwa 300 °C erwärmt (vgl. Abb. 1.11). Die Stoffe Quecksilber und Sauerstoff (Entsprechendes gilt für Stickstoff) können zum Unterschied vom Quecksilberoxid durch keine der gebräuchlichen physikalischen und chemischen Methoden in andere Elemente zerlegt werden. Man nennt derartige Stoffe nach A. L. Lavoisier Grundstoffe oder Elemente[6], zum Unterschied von den Verbindungen wie Quecksilberoxid, die weiter zerlegbar sind.

Nicht immer entstehen bei der Zerlegung einer Verbindung direkt die aufbauenden Elemente. Erhitzt man z. B. Kalkstein auf 900 °C, so erhält man zwei neue Stoffe: festen Ätzkalk und gasförmiges Kohlendioxid. Beide sind aber keine Elemente, sondern Verbindungen, da sie sich bei sehr hohen Temperaturen weiter in metallisches Calcium und gasförmigen Sauerstoff bzw. in festen Kohlenstoff und gasförmigen Sauerstoff zerlegen lassen (vgl. Abb. 1.12 auf der nächsten Seite). Erst die drei Stoffe Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff widerstehen allen weiteren Zerlegungsversuchen und müssen daher als Elemente bezeichnet werden. Durch Vereinigung von Calcium und Sauerstoff bzw. Kohlenstoff und Sauerstoff können Ätzkalk und Kohlendioxid wieder synthetisiert werden; die Vereinigung von Ätzkalk und Kohlendioxid schließlich führt zum Ausgangsprodukt Kalkstein zurück.

Während die Zahl der chemischen Verbindungen unbegrenzt groß ist (man kennt bis heute schon sehr viele Millionen genau definierter Verbindungen), ist die Zahl der diese Stoffe aufbauenden Elemente begrenzt. Sie beträgt derzeit rund 120 (vgl. Atombau) und dürfte sich in naher Zukunft kaum wesentlich erhöhen.

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes: Die chemischen Stoffe lassen sich in homogene Stoffe und heterogene Stoffe (d. h. heterogene Gemische homogener Stoffe) einteilen. Bei den aus den heterogenen Systemen gewinnbaren homogenen Stoffen wiederum kann man reine Stoffe und Lösungen (d. h. homogene Gemische reiner Stoffe) unterscheiden. Die aus den homogenen Lösungen isolierbaren reinen Stoffe schließlich können Elemente oder aus solchen Elementen aufgebaute Verbindungen sein (vgl. Abb. 1.13 auf der nächsten Seite). Über die wei-

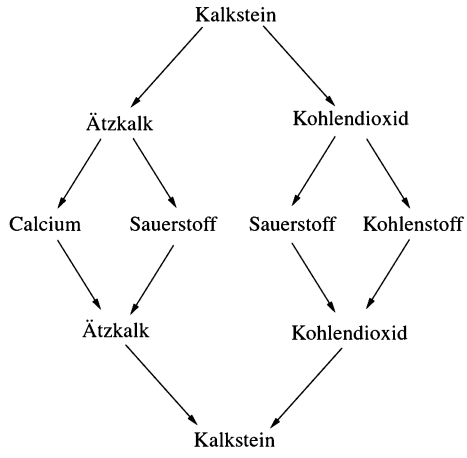


Abb. 1.12

tere Unterteilung der aus den Verbindungen darstellbaren Elemente in Misch- und Reinelemente vgl. S. 70.

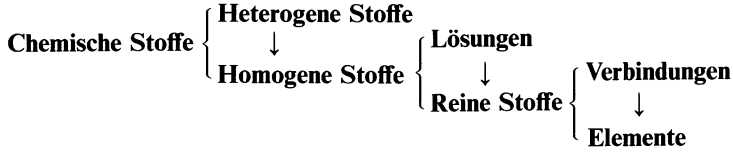


Abb. 1.13

i **Geschichtliches.** Altertum und Mittelalter kannten nur die vier Elemente Erde, Wasser, Luft und Feuer, die im Lichte unserer heutigen Anschauungen Symbole für die vier Aggregatzustände – den festen, flüssigen, gasförmigen und plasmatischen Zustand – darstellen. Im Ausdruck: Alle Elemente waren entfesselt (Erdbeben, Überschwemmung, Orkan, Gewitter) hat sich der alte Elementbegriff bis auf den heutigen Tag erhalten. Wichtigste Vorläufer als Begründer der Elementtheorie in der Neuzeit waren 1661, also über ein Jahrhundert vor Lavoisier (1777), R. Boyle und 1642 weitere 20 Jahre zuvor, J. Jungius. L. B. G. de Morveau erstellte 1772 die erste Tabelle chemisch einfacher Substanzen, die A. L. Lavoisier – erweitert – in seinem Buch »Traité élementaire de Chimie« (1789) veröffentlichte. Von den insgesamt aufgeführten 33 Elementen waren allerdings nur 23 wirkliche Elemente im heutigen Sinne. Tatsächlich hielt Lavoisier den Ätzkalk und mehrere andere sehr schwer zerlegbare Stoffe wie Magnesia, Quarz, Korund noch für Elemente.

Unsere bisherigen Betrachtungen haben gezeigt, auf welchen Wegen man die heterogenen Gemische in die homogenen Bestandteile und die homogenen Mischungen weiter in die reinen Stoffe zerlegen kann. Die so erhältlichen reinen Stoffe (Elemente und Verbindungen) wollen wir den folgenden Betrachtungen über einige wichtige Grundgesetze der Chemie zugrunde legen, welche das experimentelle Fundament der Atom- und Molekularlehre bilden.

Kapitel II

Atom und Molekül

1 Atom- und Molekularlehre

1.1 Massenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Atombegriff

1.1.1 Experimentalbefunde

Gesetz von der Erhaltung der Masse

Die äußerlich beobachtbaren Gewichtsänderungen bei chemischen Reaktionen können verschiedener Art sein. Lassen wir z. B. eine Stearinkerze brennen, so stellen wir einen Gewichtsverlust der Kerze fest. Rostet dagegen ein Eisennagel an feuchter Luft, so tritt eine Gewichtsvermehrung des Nagels ein. Bei oberflächlicher Betrachtung könnte man daher schließen, dass bei chemischen Vorgängen bald Substanzverluste, bald Substanzgewinne auftreten. Dies ist aber bei genauerer Nachprüfung nicht der Fall. Führen wir nämlich chemische Reaktionen in einem geschlossenen Gefäß durch, sodass nichts hinzukommen und nichts entweichen kann, so stellen wir fest, dass das Gefäß samt Inhalt vor und nach dem Versuch das gleiche Gewicht besitzt. Beim Rosten des Nagels ist jetzt keine Gewichtszunahme mehr zu beobachten, da der Rostvorgang auf der Aufnahme eines Gases (Sauerstoff) aus der Luft beruht und sich das Luftgewicht dementsprechend um den Betrag der Gewichtszunahme des Nagels vermindert; in gleicher Weise macht sich beim Brennen der Kerze kein Substanzverlust mehr bemerkbar, da die beim Verbrennen (Vereinigung mit Sauerstoff) entstehenden Gase (Kohlendioxid, Wasserdampf) aus dem geschlossenen Gefäß nicht entweichen können und daher mit zur Wägung gelangen.

Man kann also ganz allgemein den Satz aussprechen: Bei allen chemischen Vorgängen bleibt das Gesamtgewicht der Reaktionsteilnehmer unverändert. Da das Gewicht G einer gegebenen Masse m eine Funktion ihres Standortes ist: $G = m \cdot g$ (Gewicht = Masse $\times$ Schwerebeschleunigung, Anh. II), ist es allerdings zweckmäßiger, vom Standort zu abstrahieren und an die Stelle des Begriffs Gesamtgewicht den Begriff Gesamtmasse zu setzen. Wir kommen so zum Gesetz von der Erhaltung der Masse: Bei allen chemischen Vorgängen bleibt die Gesamtmasse der Reaktionsteilnehmer unverändert. Es wurde namentlich von dem französischen Chemiker Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794) in seiner vollen Bedeutung erkannt (1774).

i **Geschichtliches.** Wichtigste Vorläufer für die Formulierung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse waren 1756, also rund 20 Jahre vor Lavoisier, M. W. Lomonossow und 1620, also über anderthalb Jahrhunderte zuvor, J. B. van Helmont.

Die experimentelle Prüfung des Fundamentalsatzes von der Erhaltung der Masse, die eine peinlichste Berücksichtigung aller denkbaren Fehlerquellen voraussetzt, ist am sorgfältigsten und genauesten 1908 durch den deutschen Physikochemiker Hans Landolt (1831–1910) und 1909 durch den ungarischen Physikochemiker Loránd v. Eötvös (1848–1919) erfolgt.

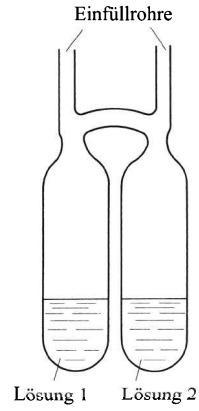


Abb. 2.1 Landolt'sches Gefäß zur Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse.

Landolt verfuhr bei seinen Versuchen so, dass er in die beiden Schenkel des in Abb. 2.1 abgebildeten Gefäßes je eine von zwei chemisch umzusetzenden Lösungen einfüllte, das Gefäß zuschmolz und mit der größtmöglichen Sorgfalt wog. Durch Umdrehen des Gefäßes wurden dann die Lösungen gemischt und so zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde schließlich erneut genauestens gewogen. Die Versuche, zu denen jeweils Substanzlösungen von rund 300 g Gesamtmasse zur Anwendung kamen, ergaben, dass in keinem Falle die beobachtete Massenschwankung über die vorher durch Blindversuche experimentell ermittelte maximale Fehlergrenze der Massenbestimmung (0.000 03 g) hinausging. Wenn also bei chemischen Reaktionen überhaupt Massenänderungen auftreten, so müssen sie kleiner als $0.000\,03/300 = 1/10\,000\,000$ – d. h. $10^{-5}\%$ – der Masse der reagierenden Substanzen sein. Von Eötvös konnte die Fehlergrenze noch um eine weitere Zehnerpotenz herabsetzen. Innerhalb dieser Fehlergrenzen besitzt also das Gesetz von der Erhaltung der Masse strenge Gültigkeit.

Würde man allerdings die Genauigkeit der Massenbestimmung über die von Landolt und von v. Eötvös erreichte Genauigkeit hinaus steigern können, so würde sich herausstellen, dass das Gesetz von der Erhaltung der Masse nicht mehr streng zutrifft. Bei fast allen chemischen Reaktionen wird nämlich nicht nur Materie umgesetzt, sondern auch Energie frei oder gebunden. Und jeder Energiemenge E kommt, wie wir heute wissen, eine Masse m zu, die sich aus der Einstein'schen Gleichung

$$E = mc^2 \tag{2.1}$$

(m = Masse in kg, c = Lichtgeschwindigkeit in $\mathrm{m\,s^{-1}}$, E = Energie in J) ergibt. Wird also bei einer chemischen Reaktion etwa eine Wärme-Energiemenge von 500 000 J frei, so entspricht dies einem Massenverlust von $E/c^2 = 500\,000 : (2.997\,925 \cdot 10^8)^2 = 5.5632 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{kg}$. Um diesen Massenverlust feststellen zu können, müsste eine Massenbestimmung auf mindestens $^1/_{1\,000\,000}$ mg genau reproduzierbar sein, was die von Landolt erreichte Genauigkeit von $^3/_{100}$ mg um 4 Zehnerpotenzen übertrifft. Landolt und auch v. Eötvös konnten daher zwangsläufig die nach unseren heutigen Kenntnissen zu erwartende Massenänderung bei chemischen Reaktionen nicht auffinden, zumal der Wärmeumsatz der von ihnen benutzten chemischen Reaktionen um Größenordnungen kleiner war als die oben angenommene Wärme-Energiemenge von 500 000 J.

Während es so mit den uns zur Verfügung stehenden Waagen und Untersuchungsmethoden zurzeit unmöglich ist, die minimalen Massenänderungen bei chemischen Reaktionen festzustellen, lässt sich bei den mit weit größerem Energie-Umsatz verbundenen kernchemischen Reaktionen (s. dort) die Gültigkeit der Masse-Energie-Gleichung (2.1) nachweisen. In diesen Fällen gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse in seiner eingangs gegebenen Fassung nur dann, wenn wir auch die Energie als Reaktionsteilnehmer in Rechnung setzen. Das Gesetz von der

Erhaltung der Masse und der Erhaltung der Energie (s. dort) müssen also im Sinne der Einsteinschen Masse/Energie-Äquivalenzbeziehung zu einem Gesetz von der Erhaltung der Masse/Energie verschmolzen werden.

Das Gesetz von der Erhaltung der Masse befasst sich mit der Gesamtmasse bei chemischen Reaktionen. Interessante Feststellungen ergeben sich nun auch, wenn man das Massenverhältnis untersucht, in welchem chemische Stoffe zu neuen Stoffen zusammentreten. Die sich hiermit befassenden Gesetze heißen stöchiometrische[1] Gesetze.

Stöchiometrische Gesetze

Gesetz der konstanten Proportionen. Wasser ist eine chemische Verbindung. Denn es lässt sich durch Zufuhr von Energie – z. B. thermischer oder elektrischer Energie – in gasförmigen Wasserstoff und gasförmigen Sauerstoff zerlegen:

$$\text{Wasser} + \text{Energie} \longrightarrow \text{Wasserstoff} + \text{Sauerstoff}. \tag{2.2a}$$

Wasserstoff ist wie Sauerstoff (s. o.) durch gewöhnliche physikalische und chemische Methoden nicht in einfachere Stoffe trennbar und stellt demgemäß analog Sauerstoff ein Element dar.

Ermittelt man hierbei die Massenverhältnisse, in denen Wasserstoff und Sauerstoff bei der beschriebenen Wasserzersetzung oder bei irgendeiner Art der Wasserzerlegung auftreten, so stellt man fest, dass Sauerstoff und Wasserstoff unabhängig von den Versuchsbedingungen (Menge des zersetzten Wassers, Temperatur, Druck, Stromstärke usw.) stets im Massenverhältnis 7.936 : 1 gebildet werden.

Zu dem gleichen Ergebnis wie bei dieser Analyse kommt man umgekehrt auch bei der Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff:

$$\text{Wasserstoff} + \text{Sauerstoff} \longrightarrow \text{Wasser} + \text{Energie}. \tag{2.2b}$$

Auch hier erfolgt die Vereinigung im Massenverhältnis Sauerstoff : Wasserstoff = 7.936 : 1. Ist der Wasserstoff (Sauerstoff) im Überschuss über dieses Massenverhältnis hinaus vorhanden, so bleibt die überschüssige Wasserstoffmenge (Sauerstoffmenge) bei der Reaktion unverändert zurück.

Die Zerlegung des Wassers in seine elementaren Bestandteile kann beispielsweise im Hofmann'schen Zersetzungsapparat (Abb. 2.2) durchgeführt werden. Man füllt zu diesem Zwecke den aus drei miteinander kommunizierenden Röhren bestehenden Apparat durch den Trichter der mittleren Röhre so weit mit Wasser, dass die beiden äußeren Rohre bis an die Hähne – die dann geschlossen werden – mit Wasser angefüllt sind. Im unteren Teil der beiden äußeren Rohre befindet sich je ein kleines Platinblech mit einem nach außen führenden Platindraht. Sobald die Platindrähte mit einer Gleichstromquelle von genügender Spannung verbunden werden, beginnen an den Platinblechen (Elektroden) kleine Bläschen aufzusteigen: das Wasser wird unter Bildung von Wasserstoff und Sauerstoff elektrolytisch zersetzt, und zwar bildet sich der Wasserstoff (brennbares, die Verbrennung nicht unterhaltendes Gas) an der mit dem negativen Pol der Stromquelle verbundenen Elektrode (Kathode), während der Sauerstoff (die Verbrennung unterhaltendes, nicht brennbares Gas) an der positiven Elektrode (Anode) entwickelt wird. Da reines Wasser den elektrischen Strom nur sehr schlecht leitet, verwendet man zur Elektrolyse ein durch Ansäuern mit Schwefelsäure besser leitend gemachtes Wasser.

Die Synthese des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff kann andererseits in einem Volta'schen Eudiometerrohr erfolgen. Hierfür führt man in den linken Schenkel des betreffenden, in Abb. 2.3 abgebildeten, mit Quecksilber gefüllten Gefäßes ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch ein und bringt das Gasgemisch durch einen kleinen elektrischen Funken zur Reaktion, wodurch sich Wasserstoff und Sauerstoff unter explosionsartiger Wärmeentwicklung (Freiwerden

[1] stoicheion (griech.) = Grundstoff; metron (griech.) = Maß.

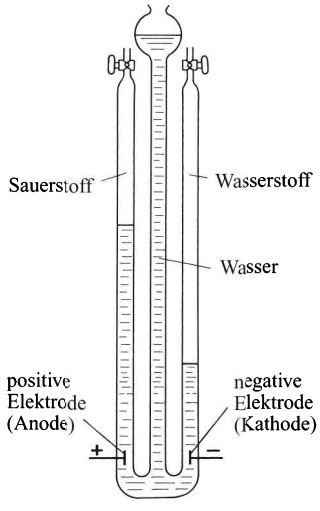


Abb. 2.2 Hofmann'scher Apparat zur elektrolytischen Zerlegung von Wasser.

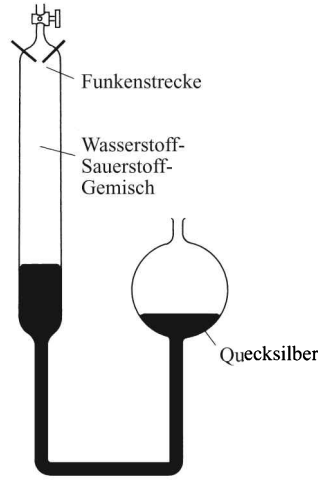


Abb. 2.3 Synthese von Wasser im Volta'schen Eudiometerrohr.

der nach (2.2a) zur Wasserzersetzung erforderlichen Energie) zu Wasser verbinden, das sich in Form eines aus feinsten Wassertröpfchen bestehenden Beschlags auf der Innenwand des Rohres niederschlägt.

Analoge Beobachtungen wie bei der Wasserzerlegung und Wasserstoff/Sauerstoff-Vereinigung macht man bei anderen chemischen Reaktionen. Zerlegt man beispielsweise den aus den beiden gasförmigen Elementen Chlor und Wasserstoff bestehenden Chlorwasserstoff, dessen wässerige Lösung unter dem Namen Salzsäure bekannt ist, in seine elementaren Bestandteile, so ergibt sich stets das konstante Massenverhältnis Chlor : Wasserstoff = 35.175 : 1. Das aus den Elementen Wasserstoff und Stickstoff aufgebaute Ammoniak, dessen wässerige Lösung wir unter dem Namen Salmiakgeist kennen, enthält seine Bestandteile stets im unveränderlichen Massenverhältnis Stickstoff : Wasserstoff = 4.632 : 1. In dem aus Wasserstoff und Kohlenstoff bestehenden Methan, das manchen Erdgasquellen als Grubengas entströmt, sind die Elemente stets im konstanten Massenverhältnis Kohlenstoff : Wasserstoff = 2.979 : 1 enthalten. Zu den gleichen Ergebnissen führt wiederum die Synthese von Chlorwasserstoff, Ammoniak und Methan aus Wasserstoff und Chlor, Wasserstoff und Stickstoff bzw. Wasserstoff und Kohlenstoff:

$$\begin{aligned} \text{Chlorwasserstoff} + \text{Energie} &\rightleftharpoons \text{Wasserstoff} + \text{Chlor}, \\ \text{Ammoniak} + \text{Energie} &\rightleftharpoons \text{Wasserstoff} + \text{Stickstoff}, \\ \text{Methan} + \text{Energie} &\rightleftharpoons \text{Wasserstoff} + \text{Kohlenstoff}. \end{aligned}$$

Zahlreiche Untersuchungen haben nun gezeigt, dass es sich hier um ein allgemeingültiges Gesetz handelt. Man nennt es das Gesetz der konstanten Proportionen: Das Massenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender Elemente ist konstant. Das Gesetz wurde 1799 von dem französischen Chemiker Joseph Louis Proust (1754–1826) aufgefunden.

Gesetz der multiplen Proportionen. Häufig bilden zwei Elemente nicht nur eine, sondern mehrere Verbindungen miteinander. So lassen sich z. B. Stickstoff und Sauerstoff allein zu fünf verschiedenen Verbindungen vereinigen.

Vergleicht man nun die verschiedenen Massenverhältnisse, nach denen der Zusammentritt der beiden Elemente erfolgt, so stellt man fest, dass sie nicht willkürliche, voneinander unabhängige Zahlenwerte darstellen, sondern untereinander in einfachem Zusammenhang stehen. Die mit

einer gegebenen Menge Stickstoff verbundene Menge Sauerstoff verhält sich nämlich bei den verschiedenen Verbindungen wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5:

Verb. 1: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 0.571 : 1 = (1 \times 0.571) : 1$,
Verb. 2: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 1.142 : 1 = (2 \times 0.571) : 1$,
Verb. 3: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 1.713 : 1 = (3 \times 0.571) : 1$,
Verb. 4: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 2.284 : 1 = (4 \times 0.571) : 1$,
Verb. 5: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 2.855 : 1 = (5 \times 0.571) : 1$.

Auch hier handelt es sich, wie eingehende Untersuchungen zeigten, um ein allgemeingültiges Gesetz. Es wurde im Jahre 1803 von dem englischen Naturforscher John Dalton (1766–1844) aufgefunden und wird das Gesetz der multiplen Proportionen genannt. Die Massenverhältnisse zweier sich zu verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigender Elemente stehen im Verhältnis einfacher ganzer Zahlen zueinander. Das Gesetz erweitert das Gesetz der konstanten Proportionen und schließt es in sich ein.

Gesetz der äquivalenten Proportionen. Vergleicht man die Massenverhältnisse, nach denen sich Sauerstoff und Stickstoff miteinander zu den oben genannten fünf Verbindungen vereinigen, mit den Massenverhältnissen, nach denen Sauerstoff und Stickstoff mit Wasserstoff zusammentreten (s. oben), so macht man eine neue interessante Feststellung. Man kann nämlich das für die Sauerstoff-Stickstoff-Verbindung 3 geltende Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 1.713 : 1$ auch durch das Verhältnis $7.936 : 4.632$ $(= 1.713)$ zum Ausdruck bringen, also durch jene Zahlenwerte, die schon in den für die Vereinigung von Sauerstoff und Stickstoff mit Wasserstoff geltenden Massenverhältnissen auftraten. In gleicher Weise können auch die Massenverhältnisse der übrigen Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen (s. oben) mithilfe dieser Verhältniszahlen ausgedrückt werden:

Verb. 1: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 0.571 : 1 = (1 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
Verb. 2: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 1.142 : 1 = (2 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
Verb. 3: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 1.713 : 1 = (3 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
Verb. 4: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 2.284 : 1 = (4 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$,
Verb. 5: Massenverhältnis Sauerstoff : Stickstoff $= 2.855 : 1 = (5 \times 7.936) : (3 \times 4.632)$.

Analoges gilt ganz allgemein in anderen Fällen: Bilden zwei Elemente A und B mit einem dritten Element C in bestimmtem Massenverhältnis je eine Verbindung, so ergibt sich bei der Vereinigung der beiden Elemente A und B miteinander nie ein ganz neues Massenverhältnis, sondern ein Zahlenpaar, das in den beiden anderen Zahlenpaaren bereits enthalten ist. Man nennt dieses Gesetz, das grundsätzlich schon im Jahre 1791 von dem deutschen Chemiker Jeremias Benjamin Richter (1762–1807) erkannt wurde, das Gesetz der äquivalenten Proportionen: Elemente vereinigen sich stets im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen (Äquivalentmassen; vgl. hierzu S. 19) oder ganzzahliger Vielfacher dieser Massen zu chemischen Verbindungen. Das Gesetz geht über die Aussagen der beiden vorhergehenden Gesetze hinaus und schließt diese in sich ein.

1.1.2 Dalton'sche Atomhypothese

Eine einfache und einleuchtende Deutung finden alle bisher behandelten Gesetzmäßigkeiten durch die von J. Dalton schon vor experimenteller Sicherstellung der stöchiometrischen Gesetze konzipierte (wichtigster Vorläufer: J. Jungius) und 1808 veröffentlichte Atomhypothese. Nach dieser Hypothese sind die chemischen Elemente nicht bis ins Unendliche teilbar, sondern aus

kleinsten, chemisch nicht weiter zerlegbaren Teilchen, den so genannten Atomen[2] aufgebaut. Alle Atome eines gegebenen Elements A haben dabei untereinander gleiche Masse, während die Massen der Atome zweier verschiedener Elemente A und B charakteristisch voneinander verschieden sind. Wegen der Existenz von isotopen Atomarten eines Elements (s. dort) muss man heute statt Masse richtiger Durchschnittsmasse sagen.

Vereinigt sich nun ein Element A mit einem Element B zu einer chemischen Verbindung, so kann dies nur so geschehen, dass je a Atome A mit je b Atomen B zu je einem kleinsten Teilchen A_aB_b der chemischen Verbindung zusammentreten, wobei a und b ganze Zahlen darstellen. Also z. B.:

$$\begin{aligned} A + B &\longrightarrow AB && \text{oder} \\ 2A + B &\longrightarrow A_2B && \text{oder} \\ A + 2B &\longrightarrow AB_2 && \text{oder} \\ 2A + 3B &\longrightarrow A_2B_3 && \text{usw.} \end{aligned}$$

Da die Atome hierbei mit ihren charakteristischen Massen in die Verbindung eintreten, finden alle bisher besprochenen stöchiometrischen Gesetze ihre zwanglose Deutung.

So erklärt sich das Gesetz von der Erhaltung der Masse daraus, dass bei chemischen Reaktionen entsprechend der Atomhypothese keine Umwandlung von Materie, sondern nur eine Zusammenlagerung oder Umgruppierung von Atomen erfolgt, sodass die Gesamtmasse des chemischen Systems naturgemäß unverändert bleiben muss. Die nach dem Gesetz der konstanten und der multiplen Proportionen experimentell bestimmbaren konstanten und multiplen Massenverhältnisse bei der Vereinigung von Elementen zu chemischen Verbindungen geben nach der Atomvorstellung das Verhältnis der Element-Atommassen bzw. ihrer ganzzahligen Vielfachen wieder. In gleicher Weise stellt das nach dem Gesetz der äquivalenten Proportionen experimentell beobachtbare Verhältnis der Verbindungsmassen nichts anderes dar als das Verhältnis der Atommassen bzw. ihrer Vielfachen.

Über das Massenverhältnis der Atome der einzelnen Elemente (relative Atommassen) lässt sich auf Grund der bei der Bildung chemischer Verbindungen aus Elementen feststellbaren Massenverhältnisse naturgemäß keine eindeutige Aussage machen. Denn es ist ja zunächst noch unbekannt, in welchem Zahlenverhältnis sich die Atome zur Verbindung vereinigen. Erfolgt z. B. die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff so, dass je 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffatom zu einem Wasserteilchen zusammentreten, so besagt das experimentell gefundene Massenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff $= 1 : 7.936$, dass ein Sauerstoffatom 7.936-mal schwerer als ein Wasserstoffatom ist. Erfolgt aber die Vereinigung im Atomzahlenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff $= 2 : 1$ oder $1 : 2$, so folgt aus dem beobachteten Massenverhältnis eine doppelt bzw. halb so große Atommasse des Sauerstoffs, nämlich von $7.936 \times 2 = 15.872$ bzw. $7.936 : 2 = 3.968$ (bezogen auf eine relative Atommasse 1 des Wasserstoffs), da dann 1 Sauerstoffatom 7.936-mal schwerer als 2 Wasserstoffatome bzw. 7.936-mal schwerer als $1/2$ Wasserstoffatom ist.

Es bedarf also mit anderen Worten zur Festlegung der relativen Atommassen noch der Kenntnis des Zahlenverhältnisses, nach welchem die Atome zu den chemischen Verbindungen zusammentreten. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, ist diese Aufgabe bei Reaktionen gasförmiger Stoffe in einfacher Weise durch Ermittlung der Volumenverhältnisse zu lösen, nach denen die Bildung der Verbindungen erfolgt.

[2] atomos (griech.) = unteilbar; molecula (lat.) = kleine Masse.

1.2 Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen. Molekülbegriff

1.2.1 Experimentalbefunde

Jeder Menge eines Stoffes entspricht, wenn der Stoff gasförmig ist oder sich vergasen lässt, bei bestimmtem Druck und bei bestimmter Temperatur ein bestimmtes Gasvolumen. Wir können daher die besprochenen stöchiometrischen Massengesetze bei Reaktionen gasförmiger Stoffe in Volumengesetze umwandeln, indem wir den Ausdruck Massenverhältnis durch den Ausdruck Volumenverhältnis ersetzen (z. B.: Das Volumenverhältnis zweier sich zu einer chemischen Verbindung vereinigender gasförmiger Elemente ist konstant). Bei dieser Umformung der Massengesetze zu Volumengesetzen ergibt sich nun eine neue interessante Tatsache: die Volumenverhältnisse chemisch reagierender Gase sind nicht nur konstant oder multipel, sondern lassen sich zum Unterschied von den Massenverhältnissen darüber hinaus durch einfache ganze Zahlen ausdrücken.

Ermittelt man z. B. bei der elektrolytischen Zerlegung des Wassers im Hofmann'schen Zersetzungsapparat (Abb. 2.2) die gebildeten Volumina Wasserstoff und Sauerstoff, so stellt man fest, dass auf 1 Volumen Sauerstoff genau 2 Volumina Wasserstoff entstehen. Während also das Massenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff den nicht ganzzahligen Wert 1 : 7.936 besitzt, ist das Volumenverhältnis durch die einfachen ganzen Zahlen 2 : 1 ausdrückbar. Das gleiche Volumenverhältnis ergibt sich bei der Synthese des Wassers in dem weiter oben beschriebenen Synthese-Apparat (Abb. 2.3): jede über das Volumenverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 2 : 1 hinausgehende überschüssige Wasserstoff- oder Sauerstoffmenge wird nach der Explosion des Gasgemisches unverändert vorgefunden. Nimmt man die Synthese bei einer Temperatur oberhalb 100 °C vor, sodass nach der Reaktion auch das gebildete Wasser in Dampfform vorliegt, so zeigt sich, dass auch das Wasserdampfvolumen in einfachem ganzzahligen Verhältnis zu den Volumina der Ausgangsstoffe steht. Je Volumen Wasserstoff wird nämlich 1 Volumen Wasserdampf (gemessen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) gebildet:

$$2\ \text{Volumina Wasserstoff} + 1\ \text{Volumen Sauerstoff} \longrightarrow 2\ \text{Volumina Wasserdampf} \quad (2.3)$$

Analoge Beobachtungen macht man z. B. bei der erörterten Chlorwasserstoff-, Ammoniak- und Methan-Synthese. Während für die Massenverhältnisse Wasserstoff : Chlor bzw. Wasserstoff : Stickstoff bzw. Wasserstoff : Kohlenstoff die Zahlen 1 : 35.175 bzw. 1 : 4.632 bzw. 1 : 2.979 gelten, lassen sich die Volumenverhältnisse durch die viel einfacheren Gleichungen

$$1\ \text{Volumen Wasserstoff} + 1\ \text{Volumen Chlor} \longrightarrow 2\ \text{Volumina Chlorwasserstoff}, \quad (2.4)$$

$$3\ \text{Volumina Wasserstoff} + 1\ \text{Volumen Stickstoff} \longrightarrow 2\ \text{Volumina Ammoniak}, \quad (2.5)$$

$$4\ \text{Volumina Wasserstoff} + \text{Kohlenstoff} \longrightarrow 2\ \text{Volumina Methan} \quad (2.6)$$

wiedergeben (Kohlenstoff ist kein Gas, sondern ein fester, äußerst schwer vergasbarer Stoff, für den praktisch keine Gasvolumenbestimmung möglich ist). Entsprechendes ergibt sich bei anderen Gasreaktionen.

Es handelt sich hier also wieder um ein allgemeingültiges Gesetz. Es wurde erstmals im Jahre 1808 von dem französischen Naturforscher Joseph Louis Gay-Lussac (1778–1850) aufgefunden und wird als chemisches Volumengesetz bezeichnet: Das Volumenverhältnis gasförmiger, an einer chemischen Umsetzung beteiligter Stoffe lässt sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch einfache ganze Zahlen wiedergeben.

1.2.2 Avogadro'sche Molekülhypothese

Nach dem Gesetz der äquivalenten Proportionen treten Elemente im Verhältnis bestimmter Verbindungsmassen oder deren Multipla zusammen (s. oben). Die Tatsache, dass die für chemische

Umsetzungen gasförmiger Stoffe gültigen Massenverhältnisse bei der Umformung zu Volumenverhältnissen in ganzzahlige Proportionswerte übergehen, zeigt demnach, dass sich die Massen gleicher Volumina elementarer Gase wie die Verbindungsmassen dieser Gase oder deren Vielfache verhalten. Nach Dalton sind nun aber die Verbindungsmassen oder deren Vielfache den Atommassen proportional (s. oben). Es liegt daher nahe – und dieser Schluss wurde zunächst auch gezogen –, das chemische Volumengesetz durch die einfachste Annahme zu deuten, dass gleiche Volumina aller elementaren Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur die gleiche Anzahl von Atomen enthalten, dass also mit anderen Worten das Volumenverhältnis chemisch miteinander reagierender gasförmiger Elemente direkt das Zahlenverhältnis der dabei in Reaktion tretenden Atome dieser Grundstoffe wiedergibt. Diese Annahme gleicher Teilchenzahl in gleichen Gasvolumina erklärte zugleich in zwangloser Weise das völlig gleichartige Verhalten der Gase gegenüber Druck-, Temperatur- und Volumenänderungen (vgl. weiter unten). Allerdings musste man dann gerade wegen dieses gleichartigen physikalischen Verhaltens aller Gase schließen, dass auch gasförmige Verbindungen ebenso wie gasförmige Elemente in gleichen Volumina gleich viele kleinste Teilchen enthalten, und das führte zu Widersprüchen zwischen der Annahme eines atomaren Aufbaus der elementaren Gase und den bei chemischen Gasreaktionen beobachtbaren Volumenverhältnissen:

So zeigt z. B. die Bildung von 2 Volumina Chlorwasserstoff aus 1 Volumen Chlor und 1 Volumen Wasserstoff, dass sich je kleinstes Teilchen Wasserstoff und kleinstes Teilchen Chlor 2 kleinste Teilchen Chlorwasserstoff bilden. Da nun jedes Teilchen Chlorwasserstoff sowohl Wasserstoff wie Chlor enthalten muss, muss sich jedes Teilchen Wasserstoff und Chlor in zwei Hälften aufgespalten haben. Dann kann es sich aber bei diesen Teilchen des Wasserstoffs und Chlors nicht um die Atome handeln, da diese ja definitionsgemäß chemisch nicht mehr teilbar sind. Man wird daher, wenn man an der Vorstellung einer gleichen Zahl kleinster Teilchen in gleichen Gasvolumina festhalten will, zwangsläufig zu dem Schluss geführt, dass gleiche Volumina von Wasserstoff und Chlor nicht eine gleiche Anzahl von Atomen, sondern eine gleiche Anzahl größerer, mindestens aus zwei Atomen bestehender Komplexe enthalten. Diese größeren Atomverbände nennt man Moleküle oder Molekeln.

Der Begriff des Moleküls wurde im Jahre 1811 von dem italienischen Physiker Amedeo Avogadro (1776–1856) eingeführt. Nach ihm gilt der – heute als Avogadro'sches Gesetz bezeichnete – Satz: Gleiche Volumina idealer Gase enthalten bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gleich viele Moleküle. (Bezüglich idealer und realer Gase vgl. Zustandsgleichung idealer Gase.)

Aus den Volumenverhältnissen bei der Chlorwasserstoffbildung folgt zunächst nur, dass ein Molekül Wasserstoff oder Chlor eine durch 2 teilbare Anzahl von Atomen enthalten muss. Nun zeigt sich aber, dass es keine Reaktion gibt, bei der aus 1 Volumen Wasserstoff oder Chlor mehr als 2 Volumina eines gasförmigen, Wasserstoff bzw. Chlor enthaltenden Reaktionsproduktes gebildet werden. Es besteht daher kein Grund zur Annahme, dass das Wasserstoff- oder Chlormolekül mehr als zwei Atome enthält. Damit ergibt sich für die Chlorwasserstoffbildung das folgende Bild (vgl. Abb. 2.4). Die aus je zwei Atomen bestehenden Moleküle des Wasserstoffs und Chlors reagieren danach unter gegenseitigem Austausch von Atomen so miteinander, dass zwei aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehende Chlorwasserstoffmoleküle entstehen.

In analoger Weise kann eine Reaktionsgleichung für die Wassersynthese abgeleitet werden. Die Bildung zweier Volumina Wasserdampf aus 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sau-

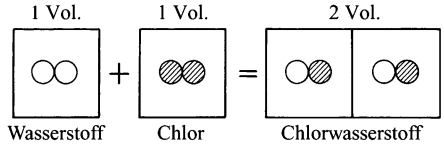


Abb. 2.4

erstoff zeigt, dass jedes Sauerstoffmolekül aus mindestens zwei Atomen Sauerstoff besteht. Da keine sonstige Reaktion bekannt ist, bei der aus 1 Volumen Sauerstoff mehr als 2 Volumina einer gasförmigen Sauerstoffverbindung entstehen, besteht keine Veranlassung, mehr als zwei Sauerstoffatome je Sauerstoffmolekül anzunehmen. Für den Wasserstoff folgt aus den Volumenverhältnissen der Wassersynthese kein zwingender Schluss zur Anmnahme eines mehr als einatomigen Aufbaus der kleinsten Wasserstoffteilchen. Denn da aus je 1 Teilchen Wasserstoff 1 Teilchen Wasser entsteht, wäre dem atomaren Aufbau des Wasserstoffs dann Genüge geleistet, wenn jedes Wassermolekül 1 Wasserstoffatom enthielte (wie man dies in der Tat eine Zeitlang annahm). Da nun aber die bei der Chlorwasserstoffsynthese beobachtbaren Volumenverhältnisse, wie oben auseinandergesetzt, zur Annahme eines aus zwei Atomen bestehenden Wasserstoffmoleküls zwingen, muss man diesen Schluss auch hier zugrunde legen. Für die Synthese von Wasser kommt man somit zu der Gleichung in Abb. 2.5. Danach besteht jedes Wassermolekül aus 2 Wasserstoffatomen und 1 Sauerstoffatom.

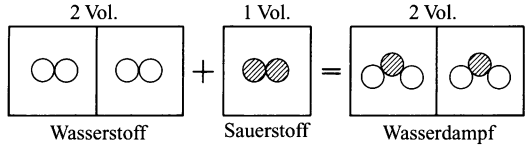


Abb. 2.5

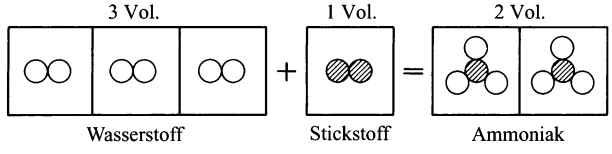


Abb. 2.6

Entsprechende Überlegungen ergeben für die Ammoniaksynthese aus Wasserstoff und Stickstoff das folgende Bild in Abb. 2.6. Jedes Ammoniakmolekül enthält danach 1 Stickstoffatom und 3 Wasserstoffatome.

Für den laufenden Gebrauch ist die oben angewandte Schreibweise für Reaktionsgleichungen natürlich zu umständlich. Man ist daher zur Vereinfachung der Ausdrucksweise übereingekommen, die einzelnen Atomarten durch chemische Kurzschriftzeichen (Elementsymbole) aus einem oder zwei Buchstaben zum Ausdruck zu bringen (vgl. hierzu auch Anh. IIIsowie Tafel II). So verwendet man für das Wasserstoffatom (empfohlener Name hydrogen) das Symbol H welches sich von hydrogenium (hydor/gennan (griech.) = Wasser/erzeugen) ableitet. Das Chloratom wird wegen der gelbgrünen Farbe von Chlorgas durch Cl symbolisiert (chloros (griech.) = gelbgrün), das Sauerstoffatom (empfohlener Name oxygen) wegen seines Vorkommens in vielen Säuren durch O (oxys (griech.) = sauer), das Stickstoffatom (empfohlener Name nitrogen) als Zentralatom der Salpetersäure durch N (nitrum (lat.) = Salpeter) und das Kohlenstoffatom (empfohlener Name carbon) als Hauptbestandteil der Kohle durch C (carbo (lat.) = Kohle) Element- und Verbindungsmoleküle lassen sich nun in einfacher Weise durch chemische Formeln zum Ausdruck bringen, indem man das Symbol bzw. die aneinander gereihten Symbole der in den betreffenden Molekülen enthaltenen Elemente angibt. Dabei pflegt man die Anzahl der in einem Molekül vorhandenen Atome eines Elements durch einen entsprechenden Zahlenindex rechts unterhalb des Elementsymbols auszudrücken. Die Reaktionsgleichungen (2.3)–(2.6) vereinfachen sich damit wie folgt (vgl. hierzu S. 47):

$$H_2 + Cl_2 = 2\,HCl,$$
$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O,$$

$$3\,H_2 + N_2 = 2\,NH_3,$$
$$4\,H_2 + 2\,C = 2\,CH_4 \quad \text{(vgl. Anm.}^3\text{)}.$$

Die aus den Massen- und Volumenverhältnissen bei chemischen Reaktionen abgeleitete Atom- und Molekularlehre gestattet, die im ersten Kapitel behandelten Begriffe des heterogenen und homogenen Stoffs, der Lösung und des reinen Stoffs, der Verbindung und des Elements wie folgt etwas strenger zu definieren (zum Aufbau der Elemente aus Rein- und Mischelementen vgl. Isotope):

I. Heterogene Stoffe: Stoffaufbau aus verschiedenen Phasen.
II. Homogene Stoffe: Stoffaufbau aus einer einzigen Phase.
  1. Lösungen: Phasenaufbau aus verschiedenen Molekülarten.
  2. Reine Stoffe: Phasenaufbau aus einer einzigen Molekülart.
    a) Verbindungen: Molekülaufbau aus verschiedenen Atomarten.
    b) Elemente: Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart.

Entsprechend diesem verschiedenen Aufbau sind die verschiedenen Stoffarten verschieden charakterisiert. Heterogene Stoffe können jede beliebige Zusammensetzung haben und weisen die charakteristischen chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Bestandteile auf. So findet man z. B. im Schwarzpulver die Eigenschaften seiner Bestandteile Schwefel, Kohle und Salpeter wieder; und durch Variieren des Mischungsverhältnisses von Schwefel, Kohle und Salpeter lassen sich beliebig viele Sorten von Schwarzpulver erzeugen. Demgegenüber zeigen Lösungen teils die Eigenschaften ihrer Bestandteile, teils neue Eigenschaften; häufig ist ihre Zusammensetzung nur innerhalb mehr oder minder weiter Grenzen variabel. So unterscheidet sich z. B. eine aus Chlorwasserstoffgas und Wasser bestehende wässerige Salzsäurelösung bereits in manchen chemischen und physikalischen Eigenschaften weitgehend von denen ihrer Bestandteile; auch gelingt es nicht, Lösungen jeder beliebigen Chlorwasserstoffkonzentration herzustellen, da dem Mischungsverhältnis durch die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser eine Grenze gesetzt ist. Verbindungen schließlich sind in ihren Eigenschaften vollkommen verschieden von denen ihrer Bestandteile und besitzen eine durch den Molekülaufbau gegebene, genau definierte Zusammensetzung. So sind die Eigenschaften des Wassers völlig anders als die seiner elementaren Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff, und seine Zusammensetzung entspricht stets dem Gewichtsverhältnis Wasserstoff : Sauerstoff = 1 : 7.936 (s. oben).

1.3 Wahl einer Bezugsgröße für die relativen Atom- und Molekülmassen

1.3.1 Stoffmengen

Die durch Studien der Volumenverhältnisse bei chemischen Reaktionen (s. oben) erschlossenen chemischen Formeln HCl, H_2O, NH_3 und CH_4 für Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan gestatten in Verbindung mit den bei ihrer Bildung aus den Elementen aufgefundenen Massenverhältnissen nunmehr eine eindeutige Festlegung der auf eine willkürliche Einheit bezogenen (dimensionslosen) relativen Atommassen A_r (früher: Atomgewicht) der enthaltenen Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Damit kommen wir zur Lösung jenes Problems, das auf Grund der Massenverhältnisse allein nicht lösbar war.

Das Wasser H_2O enthält nach der Analyse auf je 1 g Wasserstoff 7.936 g Sauerstoff. Also ist ein Sauerstoffatom 7.936-mal schwerer als zwei Wasserstoffatome. Setzt man daher die

[3] Bei festen Stoffen wie Kohlenstoff verzichtet man auf die Angabe der Molekülgröße. Dass bei der Methanbildung 2 Atome Kohlenstoff mit 4 Molekülen Wasserstoff in Reaktion treten, weiß man gemäß der weiter unten geschilderten Methode der relativen Atommassenbestimmung.

Atommasse des Wasserstoffs willkürlich gleich 1 fest (J. Dalton, 1805), so ist dem Sauerstoff die relative – d. h. auf die willkürlich gewählte Einheit H = 1 bezogene – Atommasse $2 \times 7.936 = 15.872$ zuzuordnen. In gleicher Weise ergeben sich aus den Massenverhältnissen und Formeln des Chlorwasserstoffs, Ammoniaks und Methans die relativen Atommassen 35.175 bzw. $3 \times 4.632 = 13.896$ bzw. $4 \times 2.979 = 11.916$ für Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff.

Im Laufe der Zeit erwies es sich nun als zweckmäßig, nicht den Wasserstoff, sondern den Sauerstoff zur Vergleichsbasis für relative Atommassen zu wählen, da die Atommasse der meisten Elemente nicht aus der Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen, sondern aus der Zusammensetzung der zahlreicher vorkommenden Sauerstoffverbindungen ermittelt wird. Man setzte zu diesem Zwecke die Atommasse des Sauerstoffs willkürlich gleich 16 fest (J. S. Stas, 1865; allgemein angenommen seit 1905). Denn 16 ist die ganze Zahl, die dem ursprünglich auf H = 1 bezogenen Wert 15.872 für Sauerstoff am nächsten kommt. Später stellte sich dann heraus, dass der Sauerstoff kein aus lauter gleichschweren Atomen bestehendes Reinelement, sondern ein aus Atomarten (Isotopen, s. dort) verschiedener Masse zusammengesetztes Mischelement darstellt. Da die Chemiker die Atommassen auf dieses Isotopengemisch als Bezugsbasis 16, die Physiker aber auf das zu 99.759 % darin enthaltene leichteste Isotop als Bezugsbasis 16 bezogen, differierten die beiden Atommassenskalen ein wenig (um den Faktor 1.000 275) voneinander. Zur Beseitigung dieser Differenz beschloss die Internationale Atommassenkommission der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) im Jahre 1961, die Atommassen einheitlich auf das zu 98.893 % im Kohlenstoff enthaltene leichteste Kohlenstoffisotop der Masse 12 ($^{12}_{6}C$; vgl. Isotope) als Bezugsbasis 12 zu beziehen (chemischer Wert für dieses Isotop bis 1961: 12.000 52, physikalischer Wert: 12.003 82). Dadurch wurden die beiden Skalen identisch, ohne dass sich die bis dahin gebrauchten chemischen und physikalischen Zahlenwerte der Atommassen wesentlich änderten (Division der alten Werte durch 1.000 043 bzw. 1.000 318). Wasserstoff besitzt nunmehr, auf eine Atommasse 12 des Kohlenstoffisotops ^{12}C bezogen, die Atommasse $A_r(H) = 1.008$, Chlor die Atommasse $A_r(Cl) = 35.453$, Sauerstoff die Atommasse $A_r(O) = 15.999$, Stickstoff die Atommasse $A_r(N) = 14.007$ und Kohlenstoff die Atommasse $A_r(C) = 12.011$ (Tabelle 2.1; bezüglich genauester relativer Atommassen vgl. Tafel II).

Tab. 2.1 Relative Atommassen.

	bezogen auf H = 1 (Dalton 1805)	bezogen auf O = 16 (Stas 1865)	bezogen auf $^{12}C = 12$ (IUPAC 1961)
Wasserstoff	1.000	1.008	1.008
Chlor	35.175	35.457	35.453
Sauerstoff	15.872	16.000	15.999
Stickstoff	13.896	14.008	14.007
Kohlenstoff	11.916	12.011	12.011

Wie aus Tafel II hervorgeht, variiert die Genauigkeit der relativen Atommassen beträchtlich. Sie erstreckt sich von 1 Stelle nach dem Komma wie bei Pb bis hin zu 7 Stellen nach dem Komma wie bei F. Genaue Werte für A_r sind von allen Reinelementen bekannt, während die Bestimmung von A_r für Mischelemente teils auf experimentelle Schwierigkeiten stoßen kann (falls die Zahl der Elementisotope groß ist), teils auf prinzipielle (falls Schwankungen der relativen Isotopenhäufigkeit vorliegen). Näheres vgl. S. 71.

Addiert man die relativen Massen der in einem Molekül eines Elements oder einer Verbindung enthaltenen Atome, so erhält man die relative Molekülmasse M_r (früher Molekulargewicht). Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff haben demnach, bezogen auf $^{12}C = 12$, die relativen Molekülmassen $M_r(H_2) = 2 \times 1.008 = 2.016$ bzw. $M_r(Cl_2) = 2 \times 35.453 = 70.906$ bzw. $M_r(O_2) = 2 \times 15.999 = 31.998$ bzw. $M_r(N_2) = 2 \times 14.007 = 28.014$, Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak und Methan die relativen Molekülmassen $M_r(HCl) = 1.008 + 35.453 = 36.461$ bzw.

$M_r(H_2O) = 2 \times 1.008 + 15.999 = 18.015$ bzw. $M_r(NH_3) = 3 \times 1.008 + 14.007 = 17.031$ bzw. $M_r(CH_4) = 4 \times 1.008 + 12.011 = 16.043$.

Bei Verbindungen, bei denen man wie z. B. im Falle von Kohlenstoff C, Kupfer Cu, Quarz SiO_2 oder Steinsalz NaCl wegen ihres hochatomaren Aufbaus auf eine Angabe der Molekülgröße verzichtet, bezeichnet man die den vereinfachten Molekülformeln (Substanzformeln, analytische Formeln) entsprechenden relativen Molekülmassen besser als relative Formelmassen (früher Formelgewicht).

Die den relativen Atom- bzw. Molekülmassen chemischer Stoffe numerisch entsprechenden Grammmengen, die man früher als 1-Grammatom bzw. 1-Grammmolekül bezeichnete[4], enthalten ableitungsgemäß (vgl. Massen- und Volumengesetze) jeweils die gleiche, der Avogadro'schen Zahl Z_A (vgl. S. 46) entsprechende Anzahl Atome bzw. Moleküle. Man definiert nun eine Stoffmenge mit Z_A Teilchen als Stoffmenge 1 Mol dieser Substanz: 1 Mol einer Substanz ist die Stoffmenge eines Systems (Materiebereichs), die aus ebensoviel (Z_A) kleinsten Teilchen besteht, wie Kohlenstoffatome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ enthalten sind. Das Symbol für Mol ist mol, die Anzahl Mole wird mit n bezeichnet.

Die auf die Stoffmenge 1 Mol bezogene Atom- bzw. Molekülmasse wird als molare[5] Masse M eines Stoffes bezeichnet (Einheit: g mol^{-1} bzw. auch kg mol^{-1}):

$$M = \frac{m}{n} \tag{2.7}$$

(m = Masse in g oder kg, n = Menge in mol des Stoffs). Sie entspricht numerisch der relativen Atom- bzw. Molekülmasse des betreffenden Stoffs. Die molare Masse von Wasserstoffatomen, Chloratomen, Wassermolekülen oder Ammoniakmolekülen (A_r bzw. M_r = 1.008, 35.453, 18.015 oder 17.031; s. oben) beträgt mithin: $M(H) = 1.008\,g\,mol^{-1}$, $M(Cl) = 35.453\,g\,mol^{-1}$, $M(H_2O) = 18.015\,g\,mol^{-1}$ bzw. $M(NH_3) = 17.031\,g\,mol^{-1}$. Mithin haben gemäß Beziehung (2.7) 1 mol H, 1 mol Cl, 1 mol H_2O bzw. 1 mol NH_3 eine Masse (früher Molmasse) von $m = nM = 1M = 1.008$ g, 35.435 g, 18.015 g bzw. 17.031 g.

Die Einheit Mol bezieht sich nicht nur auf Stoffsysteme, deren Einzelteilchen Atome bzw. Moleküle sind. Die Einzelteilchen können ebensogut Ionen (s. dort), Elementarteilchen (s. dort), Photonen (s. dort) bzw. andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein. So versteht man z. B. unter 1 mol Luft (78.09 mol % N_2, 20.95 % O_2, 0.93 % Ar, 0.03 % CO_2) eine Luftmenge, die eine Masse von $[78.09 \times 28.013 + 20.95 \times 31.999 + 0.93 \times 39.948 + 0.03 \times 44.010] : 100 = 28.964$ g hat. Analog entspricht 1 mol Hg_2^{2+} einer Masse von 401.18 g, 1 mol SO_4^{2-} einer Masse von 96.062 g, 1 mol Elektronen einer Masse von $5.486 \cdot 10^{-4}$ g, 1 mol Protonen einer Masse von 1.007 g, 1 mol CH_3-Radikale einer Masse von 15.035 g, 1 mol CuZn einer Masse von 128.923 g, 1 mol $Fe_{0.9}S$ einer Masse von 82.885 g.

1.3.2 Äquivalentmengen

Dividiert man die molare Masse oder allgeiner die molare Formelmasse (s. oben) eines Stoffteilchens durch die Atomwertigkeit, worunter vorerst die Anzahl von H-Atomen verstanden sein

[4] Gemäß dem Internationalen Einheitensystem (Systeme International d'Unites, kurz SI; vgl. Anhang II) sollen beide Bezeichnungen nicht mehr verwendet werden. Ihre früher üblichen Abkürzungen (Tom, Mol) dürfen nicht mehr gebraucht werden, da ihnen heute eine andere Bedeutung zukommt (vgl. obigen Text).

[5] Unter einer spezifischen Größe (spezifische Wärme, spezifisches Volumen usw.) versteht man nach internationaler Übereinkunft eine auf die Einheit der Masse (1 g), unter einer molaren Größe (molare Wärme, molares Volumen usw.) eine auf die Einheit der Stoffmenge (1 mol) bezogene Größe. Beide Größen hängen durch die Beziehung: spezifische Größe × molare Masse = molare Größe miteinander zusammen. Da sich die spezifischen Größen auf unterschiedliche Teilchenzahlen, die molaren Größen dagegen auf die gleichen Teilchenzahlen beziehen, treten Gesetzmäßigkeiten erst bei den molaren Größen zutage (z. B. gleiches molares Volumen der Gase bei den Normalbedingungen). Die früher gebrauchte Größe des spezifischen Gewichts, unter der man das Gewicht der Volumeneinheit (1 cm^3) verstand, ist nach der obigen Festlegung keine spezifische Größe, weshalb man dafür den Ausdruck Dichte (= Masse der Volumeneinheit: g cm^{-3}) verwendet. Auch die gebräuchliche Bezeichnung n-molare Lösung ist, da es sich hierbei nicht um eine Stoffmenge, sondern volumenbezogene Größe handelt, strenggenommen falsch.

soll, die ein betrachtetes Atom A des Stoffteilchens (z. B. AB_n) binden kann oder nach Ersatz anderer mit A verknüpfter Atome oder Atomgruppen B durch H-Atome gebunden hätte (Näheres S. 143), so erhält man die so genannte relative Äquivalentmasse (früher Äquivalentgewicht), d. h. die auf eine Wertigkeitseinheit entfallende

$$\text{relative Äquivalentmasse} = \frac{\text{relative Formelmasse}}{\text{Wertigkeit}}. \tag{2.8}$$

Da die Wertigkeit in Gleichung (2.8) auch durch die Äquivalentzahl z ausgedrückt wird, gilt, dass eine Äquivalentmenge gleich dem z-ten Teil einer Stoffmenge entspricht. Numerisch mit der Äquivalentmasse stimmt die molare Äquvalentmasse (früher 1 Grammäquivalent oder kurz 1 val) überein. Unter einem Äquivalentteilchen (kurz Äquivalent) versteht man den (gedachten) Bruchteil $1/z$ eines Stoffteilchens. So entspricht 1 mol Äquivalent $1/z$ mol Stoffteilchen und 1 mol Stoffteilchen gleich z mol Äquivalent.

Die relativen bzw. molaren Äquivalentmassen von O- oder N-Atomen betragen z. B. bei Bezug auf deren aus H_2O oder NH_3 abzuleitenden Atomwertigkeit $15.9994 : 2 = 7.9997$ bzw. 7.9997 g oder $14.0067 : 3 = 4.6689$ bzw. 4.6689 g und von S- oder N-Atomen bei Bezug auf deren aus SO_3 oder NO_2 abzuleitenden Atomwertigkeit (jeweils Ersatz von O durch 2 H) $32.066 : 6 = 5.344$ bzw. 5.344 oder $14.0067 : 4 = 3.5017$ bzw. 3.5017 g. Die molare Masse eines SO_3-Äquivalents beträgt somit 5.344 g mol^{-1}; auch ist die SO_3-Äquivalentmenge zahlenmäßig sechsmal größer als eine vorgegebene SO_3-Stoffmenge.

An die Stelle der Wertigkeit in Gleichung (2.8) setzt man nicht nur die Atomwertigkeit (Bindigkeit, S. 143), sondern auch die Ionenwertigkeit (vgl. S. 130), die Metallwertigkeit (vgl. S. 123), die Gesamtwertigkeit oder die Oxidationsstufe (vgl. S. 165). Da einem Stoffteilchen mehrere Wertigkeiten (Äquivalentzahlen) sowohl unterschiedlichen als auch gleichartigen Typs zukommen können, weist es dementsprechend vielfach mehrere relative bzw. molare Äquivalentmassen auf (als Äquivalentzahlen werden auch Differenzen von Wertigkeiten eines Typs wie etwa Oxidationsstufendifferenz (vgl. S. 240) in Gl. (2.8) eingesetzt). Die molaren Äquivalentmassen erweisen sich insbesondere bei stöchiometrischen Berechnungen von Säure-Base, Redox- bzw. Ionenreaktion als sehr nützlich.

1.3.3 Stoff- und Äquivalentkonzentrationen

Unter der Stoffmengenkonzentration c (kurz: Konzentration) versteht man die Anzahl Mole eines Stoffs je Liter (Symbol: mol l^{-1}). Befinden sich also z. B. 4 g H_2 in 2 Litern Gasraum, so ist die Konzentration c_{H_2} des Wasserstoffs gleich 1 (d. h. gleich 1 mol $\widehat{=}$ 2 g H_2 je l). Statt durch das Symbol c_{AB} pflegt man die Konzentration eines Stoffs AB auch durch die Schreibweise [AB] auszudrücken. Eine Lösung, die n mol Substanz je Liter enthält, nennt man n-molare Lösung[5]. Befinden sich demgemäß 4 mol HCl in 2 l Wasser, so liegt eine 2-molare (kurz: 2 M) Chlorwasserstofflösung vor.

Zu unterscheiden von der Konzentration (früher auch Molarität) c_{AB} eines Stoffs AB (in mol pro Liter Lösung) ist die Molalität m_{AB} eines Stoffs, worunter man die Anzahl Mole eines Stoffs je Kilogramm (Symbol: mol kg^{-1}) versteht. Eine n-molale Lösung (kurz: n m Lösung) enthält n mol Substanz je Kilogramm Lösungsmittel.

Da sich das Volumen einer Lösung, nicht dagegen die Masse des Lösungsmittels mit der Temperatur ändert, ist die Konzentration eines gelösten Stoffs zum Unterschied von der Molalität temperaturabhängig.

Unter der Äquivalentkonzentration (früher Normalität) eines gelösten Stoffes versteht man den Quotienten aus der Äquivalentmenge (in mol) und dem Volumen (in Liter) der Lösung. Lösungen, die je Liter ein 1 mol Äquivalent enthalten, werden als 1-normale Lösungen bezeichnet.

In einer 1-normalen Nitrat- oder Carbonat-Lösung sind demnach $62.0049 : 1 = 62.0049$ g NO_3 oder $60.0094 : 2 = 30.0047$ g CO_3^{2-} gelöst (Bezug auf die Ionenwertigkeit). Unter einer

1-normalen Säure oder Base versteht man eine Säure- oder Baselösung, die je Liter 1 mol H^+- oder OH^--Ionen zu bilden imstande ist (vgl. S. 261 bezüglich Säuren und Basen). Eine 1-normale Phosphorsäurelösung enthält demnach $97.9953 : 3 = 32.6651$ g H_3PO_4, eine 1-normale Calciumhydroxidlösung $74.10 : 2 = 37.05$ g $Ca(OH)_2$ je Liter.

2 Atom- und Molekülmassenbestimmung

2.1 Bestimmung relativer Molekülmassen

Die Bestimmung relativer Molekülmassen von Stoffen erfolgt bevorzugt im gasförmigen oder gelösten Zustand. Und zwar ermittelt man auf dem Wege der nachfolgend beschriebenen Methoden die Molzahl n der Moleküle, aus der der zu untersuchende Stoff mit der gegebenen Masse m (bestimmt durch Wägung) besteht. Mittels der Beziehung $M = \frac{m}{n}$ (vgl. vorausgehenden Abschnitt, Gl. (2.7)) folgt dann die molare Masse der betreffenden Verbindung, deren Zahlenwert gleich der relativen Molekülmasse ist (vgl. auch Bestimmung relativer Molekülmassen mittels der Massenspektrometrie bzw. Dialyse; vgl. S. 79 und S. 1073).

2.1.1 Gasförmige Stoffe

Die im vorstehenden Abschnitt erfolgte Festlegung einer bestimmten Bezugseinheit für die relativen Molekülmassen vereinfacht sehr die Molekülmassenbestimmung von Gasen. Jedes Mol einer Verbindung oder eines Elements enthält definitionsgemäß gleich viele Moleküle. Nun sind nach der Avogadro'schen Hypothese in gleichen Volumina idealer Gase (s. unten) bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich viele Moleküle und damit auch gleich viele Mole enthalten. Somit nehmen umgekehrt auch gleiche Molmengen idealer Gase bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur unabhängig von der Art des Gases gleiche Volumina ein. Und zwar beträgt bei den Normalbedingungen – 0 °C und 1.013 bar – das von 1 mol eines Gases eingenommene Volumen stets 22.414 Liter (molares Gasvolumen V_m; früher als Molvolumen bezeichnet; für 0 °C und 1 bar beträgt das Gasvolumen 22.711 l/mol). Die relative Molekülmasse eines idealen Gases ergibt sich damit sehr einfach als Zahlenwert der Masse von 22.414 Litern dieses Gases bei den Normalbedingungen.

Es ist zur relativen Molekülmassenbestimmung eines Gases nun nicht erforderlich, stets gerade 22.414 l bei 0 °C und 1.013 bar abzuwiegen. Denn mithilfe der Zustandsgleichung der Gase lässt sich auch für ein unter anderen Druck- und Temperaturverhältnissen gemessenes beliebiges Gasvolumen von bekannter Masse die Anzahl enthaltener Gasmole angeben, sodass auf 1 mol umgerechnet werden kann. Wir wenden uns daher zunächst der Zustandsgleichung der Gase zu.

Zustandsgleichung idealer Gase

i **Geschichtliches.** Der Name Gas wurde von dem belgischen Chemiker J. B. van Helmont im 17. Jahrhundert geprägt: chaos (griech.) = Durcheinander, Unordnung.

Ein Gas besteht aus einer sehr großen Zahl von Molekülen, die mit großer Geschwindigkeit und völlig regellos in dem ihnen zur Verfügung stehenden Raume herumschwirren (vgl. unten), wobei sie gleichzeitig um ihre eigene Achse rotieren und innere Schwingungen ausführen (vgl. spezifische Wärme). Infolge ihrer ungeordneten Bewegung prallen sie häufig sowohl gegeneinander wie auch gegen die Wände des einschließenden Gefäßes und werden dabei unter Änderung von Richtung und Geschwindigkeit wie elastische Billardkugeln zurückgeworfen. Die Wirkung der Stöße auf die Wandungen erscheint uns als der Druck des Gases.

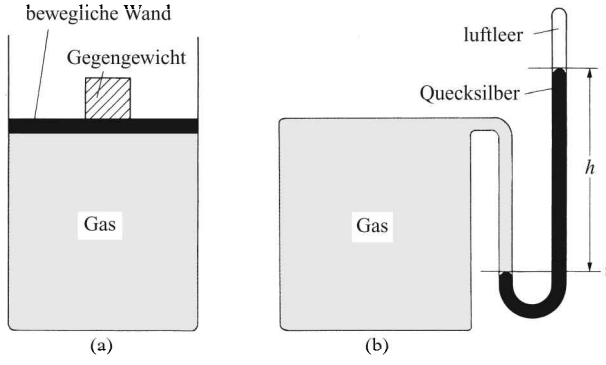


Abb. 2.7 Messung des Drucks eines Gases.

Denken wir uns die eine Wand des Gefäßes (Abb. 2.7a) beweglich, so wird sich diese, dem Druck nachgebend, nach oben bewegen. Um sie in ihrer Lage zu halten, müssen wir sie mit einem ganz bestimmten Gewicht G belasten. Das Gegengewicht muss dabei – wenn Volumen, Temperatur und Gasmenge gegeben sind – umso größer sein, je größer die Fläche des beweglichen Stempels, d. h. die je Zeiteinheit darauf prallende Zahl von Molekülen und damit die darauf ausgeübte Gesamtkraft des Gases ist. Zu einem charakteristischen konstanten Wert kommt man unter den gegebenen Bedingungen nur dann, wenn man das Gewicht auf eine bestimmte Fläche, z. B. auf die Flächeneinheit – 1 cm^2 – bezieht. Diese auf 1 cm^2 Wandfläche wirkende Kraft eines Gases nennt man im engeren Sinne den Gasdruck p.

Er lässt sich experimentell am einfachsten in der Weise messen, dass man als Gegengewicht eine Flüssigkeit von bekannter Dichte verwendet. Denn dann genügt gemäß Abb. 2.7b die Messung der Höhe h (cm) der erforderlichen Flüssigkeitssäule in einem Manometerrohr (Barometerrohr), da diese mit der Dichte ($g\,cm^{-3}$) multipliziert direkt den Gasdruck ($g\,cm^{-2}$) ergibt. Als Flüssigkeit verwendet man meist Quecksilber (Dichte= $13.595\,g\,cm^{-3}$ bei 0 °C). Den Druck gibt man dabei in mm Quecksilbersäule (Torr, benannt nach dem italienischen Physiker und Mathematiker Evangelista Torricelli, 1608–1647) an: 760 mm = 760 torr = 1 Atmosphäre = 1.013 250 bar = 101 325.0 Pascal (vgl. Anh. II) entsprechen hierbei der Masse von $76 \times 13.595 = 1033.23$ g Quecksilber.

Führt man dem Gas Wärme (thermische[6] Energie) zu, indem man seine Temperatur um einen bestimmten Betrag erhöht, so erhöht sich die Bewegungsenergie (kinetische Energie) der Gasteilchen. Hält man dabei das Volumen des Gefäßes konstant, so wächst dementsprechend der auf die Wände ausgeübte Druck. Hält man umgekehrt den Außendruck konstant, so wird der bewegliche Stempel gehoben, d. h. das Volumen vergrößert. Druck und Volumen sind also von der Temperatur abhängig. Die quantitative Prüfung dieser Abhängigkeit ergab die Beziehung

$$p \cdot V = k(273.15 + t_c), \tag{2.9}$$

wonach das Produkt der Maßzahlen p und V für Druck und Volumen der um 273.15 vermehrten Celsiustemperatur t_c proportional ist.

Zeichnet man diese Funktion grafisch auf, d. h. trägt man das Produkt pV in seiner Abhängigkeit von der Größe $(273.15 + t_c)$ in ein Koordinatensystem ein (Abb. 2.8), so erhält man eine Gerade, die beim Temperaturpunkt $t_c = -273.15$ °C (entsprechend $273.15 + t_c = 0$) die Abszisse schneidet ($p \cdot V = 0$). Durch das Gasgesetz (2.9) wird also eine Temperaturskala definiert, deren Nullpunkt A (absoluter Nullpunkt) um 273.15 Celciusgrade tiefer als der Nullpunkt B der – willkürlich festgelegten – Celsiusskala liegt. Man ist übereingekommen, diese durch das Gasgesetz geforderte Temperatur $273.15 + t_c$ absolute Temperatur (Kelvin-Temperatur) zu nennen

[6] thermos (griech.) = warm; kinein (griech.) = bewegen (vgl. Kino).

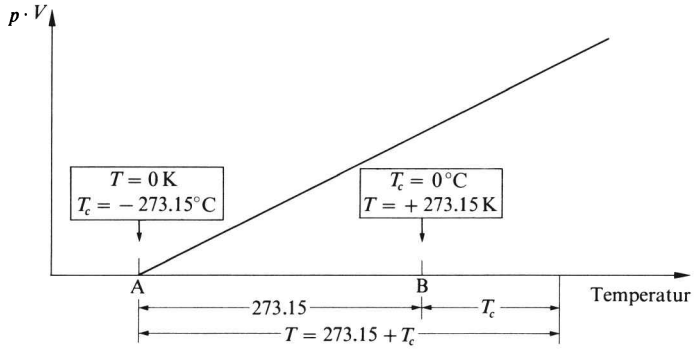


Abb. 2.8 Gasgesetz und absoluter Nullpunkt.

und durch das Zeichen T zu symbolisieren. Damit vereinfacht sich die Gasgleichung (2.9) zu der Form

$$p \cdot V = kT, \tag{2.10}$$

wonach das Produkt pV der absoluten Temperatur T proportional ist.

Der Proportionalitätsfaktor k dieser Beziehung (2.10) ist keine universelle Konstante, sondern von Masse und Art des betrachteten Gases abhängig. Denn bei konstantem Volumen V und konstanter Temperatur T ändert sich natürlich der Druck p und damit die Konstante k bei gegebenem Gas mit dessen Masse und bei gegebener Masse mit der Natur des Gases. Eingehende Untersuchungen haben ergeben, dass k ganz allgemein der Anzahl Mole n eines betrachteten Gases proportional ist:

$$k = R \cdot n, \tag{2.11}$$

wobei der neue Proportionalitätsfaktor R für alle Gase denselben Wert besitzt und daher universelle Gaskonstante genannt wird.

Die durch Gleichung (2.11) wiedergegebene experimentelle Beobachtung besagt, dass die Konstante k und damit nach (2.10) auch der Druck p eines Gases von gegebener Temperatur T und gegebenem Volumen V nur von der Zahl (Z), nicht aber von der Art (z. B. der Masse) der Gasmoleküle abhängt. Schwere Gasmoleküle üben mit anderen Worten den gleichen Druck auf die Wände eines Gefäßes aus wie eine gleiche Anzahl leichter Moleküle. Dies ist aber nur dann möglich, wenn die schweren Gasmoleküle im Mittel eine kleinere – und zwar der Quadratwurzel aus der Masse m umgekehrt proportionale – Geschwindigkeit v aufweisen als die leichteren, sodass die kinetische Energie $(mv^2)/2$ in beiden Fällen die gleiche ist (Gesetz der Gleichverteilung der Energie). Beispielsweise besitzen bei 20 °C die leichten Wasserstoffmoleküle eine mittlere Geschwindigkeit von 1760 m s^{-1} (6336 km h^{-1}), die 16-mal schwereren Sauerstoffmoleküle dagegen eine $\sqrt{16} = 4$-mal kleinere Geschwindigkeit von 440 m s^{-1} (1584 km h^{-1}).

Dieses Gleichverteilungsgesetz bezieht sich allerdings nur auf die mittlere kinetische Energie der Gasmoleküle. Die Energie der einzelnen Moleküle kann weitgehend von diesem Mittelwert abweichen, da als Folge der ständigen Energieübertragung von Molekül zu Molekül bei Zusammenstößen sich mitunter bei einzelnen Molekülen besonders hohe Energiebeträge ergeben (sehr heiße Moleküle), während andere entsprechend energieärmer sind. Und zwar gilt nach J. C. Maxwell (1831–1879) und L. Boltzmann (1844–1906) unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen die Gesetzmäßigkeit, dass der Bruchteil von Molekülen, deren Energiegehalt den Betrag E_a je Mol überschreitet, gleich $e^{-E_a/RT}$ ist. In Abb. 2.9 ist die hieraus folgende Verteilung der Geschwindigkeit (Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) über verschiedene Geschwindigkeitsstufen Δv (von je 10 m s^{-1} Breite) am Beispiel des Sauerstoffs (bei 0 und bei 100 °C) wiedergegeben. Wie das Diagramm zeigt, haben bei einer gegebenen Temperatur die weitaus

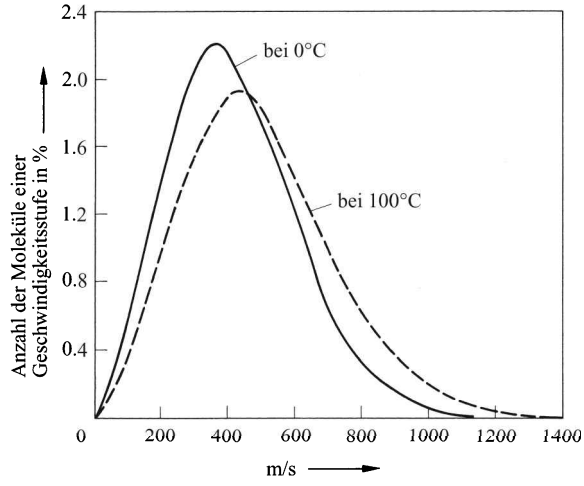


Abb. 2.9 Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung für Sauerstoff bei 0 bzw. 100 °C ($\Delta v = 10\,\mathrm{m\,s^{-1}}$).

meisten Moleküle eine in der Umgebung der mittleren Geschwindigkeit liegende Geschwindigkeit. Die Zahl der mit großer Geschwindigkeit begabten, besonders energiereichen Moleküle ist sehr gering und nimmt mit steigender Temperatur im Verhältnis zu der der anderen Moleküle zu.

Die durch Einführung der Beziehung (2.11) in Gleichung (2.10) entstehende neue und nunmehr allgemeingültige Gasgleichung

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{2.12}$$

heißt allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase. In ihr hat R, wenn man p in Bar, V in Liter, n in Mol und T in Kelvin ausdrückt, den Zahlenwert $0.083\,145\,1\,\mathrm{bar\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ ($\widehat{=} 0.082\,058\,1\,\mathrm{atm\,mol^{-1}\,K^{-1}}$). Die Dimension von R ist [Energie]/([Kelvin][mol]), weil $p \cdot V$ die Dimension Energie besitzt: [Druck][Volumen] = ([Kraft]/[Fläche])[Volumen] = [Kraft][Länge] = [Energie]. Drückt man die Konstante R in Joule, Kelvin und Mol aus, so besitzt sie den Wert $8.3145\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. Bezieht man die Gaskonstante statt auf 1 mol Moleküle auf 1 Molekül, indem man sie durch die Avogadro'sche Konstante N_A (Dimension $\mathrm{mol^{-1}}$; S. 46), also die Anzahl der Moleküle eines Mols dividiert, so erhält man die Boltzmann'sche Konstante $k_B = 1.380\,658 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$ ($R = k_B \cdot N_A$).

Die allgemeine Zustandsgleichung idealer Gase gilt, wie schon der Name besagt, nur für ideale Gase, d. h. solche Gase, deren Moleküle praktisch keinen gegenseitigen Anziehungskräften unterliegen und daher im Gasraum völlig frei beweglich sind (vgl. auch unten, 2.1.2). Bei realen Gasen, für die diese Voraussetzung nicht zutrifft, muss die Zustandsgleichung durch Korrektionsglieder ergänzt werden (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Tatsächlich existiert strenggenommen kein ideales Gas; doch zeigen viele Gase nahezu ideales Verhalten, insbesondere wenn sie unter niedrigem Druck stehen und bei Temperaturen weit oberhalb ihres Siedepunktes untersucht werden. So weichen die molaren Volumina realer Gase bei den Normalbedingungen vielfach von dem, durch die Gasgleichung (2.12) festgelegten Volumen idealer Gase ($V_m = 22.414\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$) nur wenig ab, z. B. H_2: $22.413\,5\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$; N_2: $22.401\,1\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$; O_2: $22.413\,4\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$; HCl: $22.25\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$; NH_3: $22.08\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$.

Das reale Verhalten eines Gases zeigt sich – abgesehen davon, dass sein molares Volumen vom Idealwert etwas abweicht – z. B. auch darin, dass seine Expansion mit einer Abkühlung verbunden ist, auch wenn keine äußere Arbeit geleistet wird, da bei der Ausdehnung Arbeit gegen die gegenseitigen Anziehungskräfte der Gasmoleküle aufgewendet wird. Die zur Leistung

dieser inneren Arbeit erforderliche Energie, die ja nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie irgendeinem Energievorrat entstammen muss, wird dem Wärmeinhalt des Gases entnommen (vgl. Verflüssigung der Luft).

Erwähnt sei, dass die Zustandsgleichung (2.12) eine Reihe von Teilgesetzen enthält, die sich aus ihr durch Konstanthalten einzelner Größen ergeben. Die bekanntesten dieser Teilgesetze sind:

Das Boyle-Mariotte'sche Gesetz: Das Produkt aus Druck p und Volumen V einer bestimmten Gasmenge (n = konstant) ist bei gegebener Temperatur (T = konstant) konstant: $p \cdot V = (n \cdot R \cdot T) = a$.

Das Gay-Lussac'sche Gesetz: Bei gegebenem Volumen (V = konstant) ist der Druck p, bei gegebenem Druck (p = konstant) das Volumen V einer bestimmten Gasmenge (n = konstant) der absoluten Temperatur T proportional: $p = (n \cdot R/V)T = b \cdot T$ bzw. $V = (n \cdot R/p)T = c \cdot T$.

Das Avogadro'sche Gesetz (S. 28): Gleiche Volumina (V = konstant) idealer Gase enthalten bei gleichem Druck (p = konstant) und gleicher Temperatur (T = konstant) gleich viele Moleküle: $n = (p \cdot V/R \cdot T)$.

Methoden der Molekülmassenbestimmung

Die Zustandsgleichung (2.12) ermöglicht die Bestimmung der Molzahl n einer gegebenen Gasmenge. Bestimmt man gleichzeitig die Masse m dieser n Mole, so folgt die molare Masse M, deren Zahlenwert gleich der relativen Molekülmasse M_r ist, aus der Beziehung

$$M = \frac{m}{n}. \tag{2.13}$$

Führen wir hierin den aus der Zustandsgleichung (2.12) folgenden Wert für n ein, so erhalten wir die Beziehung

$$M = \frac{m \cdot R \cdot T}{p \cdot V}, \tag{2.14}$$

die es gestattet, aus 4 Größen, nämlich dem Druck (p), dem Volumen (V), der Temperatur (T) und der Masse (m) eines idealen Gases seine molare Masse (M) zu errechnen. Ist $M(x)$ die molare Masse des Stoffs x, dessen relative Molekülmasse bestimmt werden soll und $1/12M(^{12}\mathrm{C}) = 1\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ der zwölfte Teil der molaren Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C, so gilt: $M_r(x) = 12M(x)/M(^{12}\mathrm{C})$.

Bei der praktischen Molekülmassenbestimmung geht man in allen Fällen von einer gegebenen Temperatur T aus. Bei den übrigen drei Größen p, V und m kann man insofern mit einer gewissen Willkür verfahren, als man zwei von ihnen vorschreibt und die dritte sich durch den Versuch von selbst einstellen lässt. Dementsprechend lassen sich die Methoden zur Bestimmung der relativen Molekülmassen von Gasen in drei Gruppen einteilen:

1. p und V sind vorgegeben, m stellt sich ein: Wägung eines bestimmten Gasvolumens V von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T.

2. p und m sind vorgegeben, V stellt sich ein: Volumenmessung einer bestimmten Gasmasse m von bekanntem Druck p bei gegebener Temperatur T.

3. m und V sind vorgegeben, p stellt sich ein: Druckmessung einer bestimmten Gasmasse m von bekanntem Volumen V bei gegebener Temperatur T.

2.1.2 Gelöste Stoffe

Aggregatzustände der Materie

Moleküle eines gegebenen Gases üben aufeinander Anziehungskräfte aus. Im gasförmigen, also stark verdünnten Zustande, in welchem die einzelnen Moleküle eine relativ große Entfernung voneinander aufweisen und sich in dauernder ungeordneter Bewegung befinden (s. oben, S. 30), treten diese Anziehungskräfte naturgemäß um so weniger in Erscheinung, je größer die Abstände zwischen den Molekülen und die molekularen Geschwindigkeiten (vgl. Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung) sind. Da erstere mit steigender Verdünnung, letztere mit steigender Temperatur zunehmen, verhält sich ein gegebener gasförmiger Stoff um so idealer, je verdünnter und heißer er ist, und um so realer, je mehr man ihn komprimiert und abkühlt.

Verkleinert man die Entfernungen zwischen den Molekülen eines gegebenen Gases durch Komprimieren oder die Bewegungsenergie der Gasteilchen durch Abkühlen des Gases, so werden die Anziehungskräfte immer wirksamer. Bei einem bestimmten Druck oder bei einer bestimmten Temperatur verlieren schließlich die Moleküle, diesen Kräften folgend, sprunghaft einen Teil ihrer Energie. Auch jetzt schwirren die Teilchen noch ungeordnet umher; sie können sich aber – abgesehen von einer relativ geringen Anzahl besonders energiereicher Teilchen (vgl. Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung) – unter dem Einfluss der gegenseitigen Anziehung nicht mehr wie vorher beliebig weit voneinander entfernen. Aus dem Gas ist eine energieärmere Flüssigkeit geworden, der man zwar noch jede beliebige äußere Form geben kann, die aber nicht mehr wie das Gas jedes ihr dargebotene Volumen auszufüllen vermag. Die bei der Änderung des Aggregatzustandes abgegebene Energie wird als Kondensationsenthalpie frei (zum Begriff Enthalpie vgl. S. 50). Die gleiche Energiemenge muss als Verdampfungsenthalpie zugeführt werden, um umgekehrt die Flüssigkeit wieder in Dampf zu verwandeln. Sie beträgt für Wasser 40.651 kJ mol^{-1} bei 100 °C.

Verringert man die Bewegungsenergie der Moleküle durch erneute Abkühlung noch weiter, so nimmt der Energiegehalt bei einer bestimmten Temperatur unter dem Einfluss weiterer Kohäsionskräfte in derselben Weise nochmals sprunghaft – um den Betrag der Erstarrungsenthalpie – ab. Die Flüssigkeit erstarrt zum energieärmeren festen Stoff. Die Moleküle haben ihre freie Beweglichkeit eingebüßt, ihre Wärmebewegung besteht nur noch in einem pendelartigen, elastischen Schwingen um bestimmte Ruhelagen. Die Materie besitzt in diesem Aggregatzustand daher eine bestimmte Gestalt. Die Anordnungsgesetze, denen die einzelnen Teilchen dabei unterliegen, finden ihren Ausdruck in der Kristallstruktur. Das Eis bildet mindestens 16 solcher kristallisierter Modifikationen (mit kubischer, hexagonaler und rhombischer Symmetrie). Beim Schmelzen eines festen Stoffs muss die beim Erstarren freigewordene Erstarrungsenthalpie als Schmelzenthalpie wieder zugeführt werden. Sie beträgt beim Wasser 6.010 kJ mol^{-1} bei 0 °C.

Zustandsdiagramme von Stoffen

Jede Flüssigkeit und jeder feste Stoff hat bei gegebener Temperatur einen ganz bestimmten Dampfdruck). Schließt man z. B. irgendeine Flüssigkeit in ein Gefäß von bestimmtem Volumen ein (Abb. 2.10), so beobachtet man, dass sich der freie Raum über der Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Konzentration mit dem Dampf der Flüssigkeit anfüllt. Ein Teil der durch die Anziehungskräfte innerhalb des Flüssigkeitsvolumens festgehaltenen Moleküle vermag also die Flüssigkeitsoberfläche zu verlassen. Das kommt daher, dass wie beim Gas (s. oben) so auch bei der Flüssigkeit nicht alle Moleküle gleiche kinetische Energie besitzen, sondern dass letztere um einen bestimmten Mittelwert schwankt. Nur den heißeren, d. h. infolge von Zusammenstößen mit anderen Molekülen besonders energiereich gewordenen Molekülen ist der Übertritt in die Dampfphase möglich, da es nur diesen gelingt, die in der Grenzfläche wirksamen, zurücktreibenden Kräfte zu überwinden. Die in den Gasraum gelangten Moleküle fliegen nun regellos umher, prallen auf die Grenzflächen des einschließenden Raumes und üben damit auf diese einen

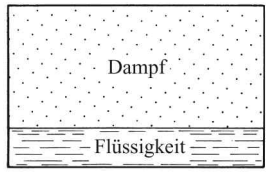


Abb. 2.10 Dampfdruck einer Flüssigkeit.

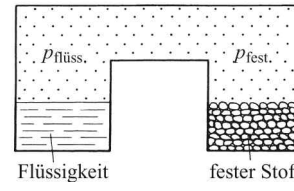


Abb. 2.11 Gefrier-(Schmelz-)punkt und Dampfdruck.

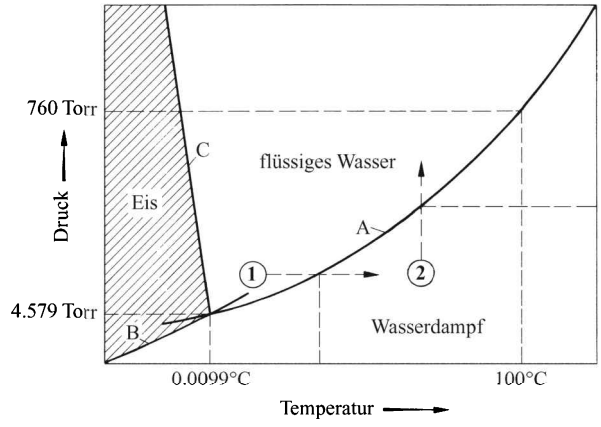


Abb. 2.12 Zustandsdiagramm des Wassers (nicht maßstäblich). Dampfdrücke bei 0/20/40/60/80/100 °C gleich 4.58/17.53/55.32/149.38/355.1/760 Torr.

Druck aus. Sie stoßen dabei natürlich auch auf die Flüssigkeitsoberfläche zurück und werden von dieser wieder eingefangen. Solange die Zahl der die Flüssigkeitsoberfläche verlassenden Teilchen größer als die der zurückkehrenden ist, findet in summa noch eine Verdampfung statt. Sobald aber infolge dieser weiteren Verdampfung die Konzentration der Gasmoleküle so weit gestiegen ist, dass die Zahl der sich kondensierenden und der wieder verdampfenden Moleküle gleich geworden ist, kommt der Verdampfungsvorgang nach außen hin zum Stillstand. Es herrscht jetzt mit Erreichung des Sättigungsdampfdrucks dynamisches Gleichgewicht.

Der Sättigungsdampfdruck einer Flüssigkeit oder eines festen Stoffs ist für eine gegebene Temperatur eine Konstante und unabhängig von der Größe der Oberfläche. Ist die Oberfläche doppelt so groß, so werden zwar doppelt so viele Moleküle die Grenzfläche verlassen, aber es werden bei gegebenem Dampfdruck auch doppelt so viele Gasmoleküle zurückkehren, da ja der Druck eines Gases definitionsgemäß die Kraft pro Flächeneinheit ist, die Kraft also, die durch die auf 1 cm^2 Fläche aufprallende Zahl von Gasteilchen ausgeübt wird.

Erhöht man die Temperatur der Flüssigkeit und damit die mittlere kinetische Energie der Flüssigkeitsteilchen, so vermag eine größere Anzahl von Molekülen die Flüssigkeitsoberfläche zu verlassen. Damit stellt sich ein neues dynamisches Gleichgewicht mit einem höheren Sättigungsdampfdruck ein. Trägt man alle diese Sättigungsdampfdrücke in ein Koordinatensystem mit dem Druck als Ordinate und der Temperatur als Abszisse ein, so erhält man demgemäß eine mit zunehmender Temperatur ansteigende Kurve, wie sie für das Beispiel des Wassers in Kurve A von Abb. 2.12 (nicht maßstäblich) dargestellt ist. Längs der Kurve befinden sich Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht. Bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen als den durch die Kurve angezeigten ist nur die Flüssigkeit, bei niedrigeren Drücken und höheren Temperaturen nur der Dampf beständig.

Erwärmt man z. B. flüssiges Wasser von der Temperatur und dem Druck des Punktes 1 (Abb. 2.12) bei gleichbleibendem Druck, bewegt man sich also in der Richtung des gestrichelten Pfeiles nach rechts, so beginnt das Wasser bei der Temperatur des Schnittpunktes mit Kurve A zu sieden. Während dieses Übergangs der Flüssigkeit in den Dampfzustand ändert sich die Temperatur nicht, da die zugeführte Wärme restlos als Verdampfungswärme verbraucht wird. Erst nach völliger Verdampfung ist weitere Erwärmung möglich, wobei man sich in Richtung des gestrichelten Pfeiles von der Kurve entfernt. In gleicher Weise beginnt ein Wasserdampf von der Temperatur und dem Druck des Punktes 2 sich bei Druckvermehrung (Richtung des gestrichelten Pfeiles) zu kondensieren, sobald die Kurve A erreicht ist. Während dieses Übergangs des Dampfes in den flüssigen Zustand ändert sich der Druck nicht, da der Dampf einer Druckerhöhung durch Kondensation zur dichteren Flüssigkeit ausweicht. Kurve A trennt somit das Existenzgebiet des flüssigen Wassers von dem des Wasserdampfes.

Diejenige Temperatur, bei welcher der Sättigungsdampfdruck einer Flüssigkeit den Wert von 1.013 bar = 760 torr erreicht, nennt man definitionsgemäß den Siedepunkt der Flüssigkeit (Taupunkt des Dampfes). Er liegt für Wasser bei 100 °C. Die Dampfdruckkurve des Wassers endet bei der kritischen Temperatur von 374.1 °C und dem kritischen Druck von 221.3 bar (kritische Dichte: 0.324 g cm^{-3}), da bei höheren Temperaturen und Drücken flüssiges und gasförmiges Wasser identische Eigenschaften besitzen (vgl. physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs, S. 287).

Eine analoge Kurve wie für die Verdampfung einer Flüssigkeit ergibt sich für die Verdampfung eines festen Stoffes. Sie gibt in entsprechender Weise die zusammengehörenden Paare von Druck und Temperatur an, bei denen sich fester Stoff und Dampf miteinander im dynamischen Gleichgewicht befinden, und verläuft – wie sich theoretisch auch begründen lässt – stets steiler als die Dampfdruckkurve der Flüssigkeit (vgl. Kurve B in Abb. 2.12). Ein besonders ausgezeichneter Punkt ist der Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven des festen und flüssigen Stoffes. Er gibt den Schmelzpunkt des Feststoffs (Gefrierpunkt der Flüssigkeit) unter dem eigenen Dampfdruck an und liegt z. B. für reines luftfreies Wasser (Abb. 2.12) unter einem Eigendampfdruck von 4.579 torr bei +0.0099 °C = 273.16 K (Tripelpunkt des Wassers).

Unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes hat die Flüssigkeit, oberhalb der feste Stoff den größeren Dampfdruck. Bringt man daher z. B. die flüssige und die feste Form des gleichen Stoffes getrennt in ein Gefäß der in Abb. 2.11 wiedergegebenen Form und kühlt das Ganze auf eine unterhalb der Temperatur des Kurvenschnittpunktes (Abb. 2.12) gelegene Temperatur T ($p_{\text{flüss.}} > p_{\text{fest}}$) ab, so wird die Flüssigkeit links (Abb. 2.11) bis zum konstanten Sättigungsdampfdruck $p_{\text{flüss.}}$ verdampfen und sich rechts – wegen Überschreitung des kleineren Sättigungsdampfdruckes p_{fest} – als fester Stoff kondensieren: die Flüssigkeit erstarrt. Liegt umgekehrt T oberhalb der Temperatur des Kurvenschnittpunktes ($p_{\text{flüss.}} < p_{\text{fest}}$), so verdampft rechts fester Stoff und kondensiert sich links zu Flüssigkeit: der feste Stoff schmilzt. Nur dann, wenn $p_{\text{flüss.}} = p_{\text{fest}}$ ist, d. h. bei der Temperatur des Schnittpunktes der beiden Dampfdruckkurven A und B, befinden sich flüssige und feste Form eines Stoffes miteinander im Gleichgewicht.

Der Schmelzpunkt (Gefrierpunkt) eines Stoffes ist vom äußeren Druck abhängig. Und zwar kann er mit steigendem Druck zu- oder abnehmen (vgl. Le Chatelier'sches Prinzip). Beim Wasser fällt er für je 1.013 bar Drucksteigerung im Mittel um 0.007 53 °C. Bei 1.013 bar Druck schmilzt (gefriert) demnach reines, luftfreies Wasser bei 0.0099 − 0.0075 = 0.0024 °C, luftgesättigtes reines Wasser bei 0 °C = 273.15 K (Eispunkt des Wassers). In Abb. 2.12 wird die Druckabhängigkeit des Schmelzpunktes durch Kurve C wiedergegeben.

Die drei Kurven A, B und C teilen das Druck-Temperatur-Diagramm des Wassers in drei Felder. Innerhalb dieser Felder ist nur je ein Aggregatzustand des Wassers existenzfähig; längs der Kurven dagegen sind je zwei Phasen, beim Schnittpunkt der drei Kurven alle drei Phasen nebeneinander beständig (koexistent). Das ganze Diagramm heißt Zustandsdiagramm (Phasendiagramm) des Wassers. Entsprechende Diagramme (Ordinate: Druck; Abszisse: Temperatur) werden für andere Stoffe gefunden (z. B. Zustandsdiagramme des Schwefels, S. 609). Vgl. hier-

zu auch Siede- und Schmelzdiagramme (Ordinate: Temperatur; Abszisse: prozentuale molare Zusammensetzung, vgl. S. 556 und S. 1651).

Zustandsgleichung gelöster Stoffe

Löst man z. B. Zucker in Wasser auf, so verteilt er sich darin molekular. Die Zuckermoleküle diffundieren in der Lösung wie die Moleküle eines Gases regellos umher, sodass sich der gelöste Stoff wie ein gasförmiger Stoff verhält. Zwar üben die Moleküle des flüssigen und daher spezifisch dichten Lösungsmittels starke Anziehungskräfte auf die gelösten Moleküle aus. Innerhalb der Lösung heben sich diese aber gegenseitig auf, da sie hier – wie in Abb. 2.13 an einem solchen Teilchen gezeigt ist – von allen Seiten her gleichmäßig wirken. Nur an der Außenfläche der Flüssigkeit, an der die Anziehung einseitig nach dem Innern erfolgt, wirken sich die Kräfte aus. Daher kommt es, dass die in einer Lösung gelösten Moleküle keinen dem Gasdruck entsprechenden Druck auf die Wände des einschließenden Gefäßes auszuüben vermögen. Dies ist erst dann der Fall, wenn das die Lösung enthaltende Gefäß von Lösungsmittel umgeben ist und die Wände des Gefäßes halbdurchlässig (semipermeabel[7]), d. h. durchlässig für das Lösungsmittel und undurchlässig für den gelösten Stoff sind. Denn nur dann wirken – wie in Abb. 2.14 an einem gelösten Teilchen gezeigt ist – auch an der Wandgrenzfläche die Anziehungskräfte wie im Innern der Lösung gleichmäßig von allen Seiten her auf die gelösten Moleküle, sodass diese – in summa der Anziehung entzogen – wie Gasmoleküle gegen die für sie undurchlässige Wand anprallen und damit einen Druck auf diese ausüben.

Es ist nach dieser Analogie zwischen dem Druck eines Gases und dem eines gelösten Stoffes nicht verwunderlich, dass der osmotische Druck (π) – wie namentlich quantitative Untersuchungen des holländischen Physikochemikers J. Henricus van 't Hoff (1852–1911) im Jahre 1885 zeigten – bei verdünnten (idealen) Lösungen in derselben Weise von dem Volumen

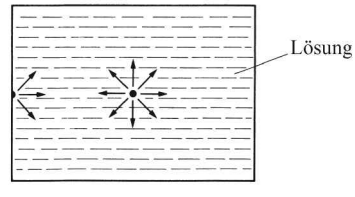


Abb. 2.13 Wirkung der Anziehungskräfte des Lösungsmittels auf gelöste Teilchen.

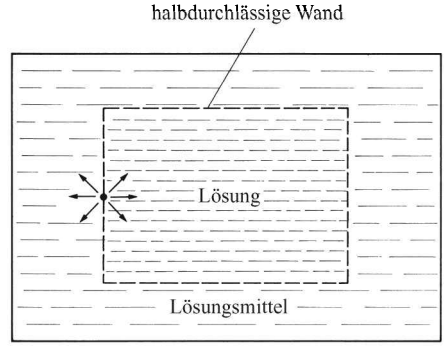


Abb. 2.14 Zustandekommen des osmotischen Druckes.

[7] semi (lat.) = halb; permeare (lat.) = hindurchgehen; osmos (griech.) = eindringen.

(V), der Zahl gelöster Mole (n) und der absoluten Temperatur (2.16) abhängt wie der Gasdruck (vgl. Gl. (2.12));

$$\pi \cdot V = n \cdot R \cdot T \tag{2.15}$$

und dass die Konstante R den gleichen Wert wie bei der Zustandsgleichung der Gase (s. dort) besitzt. Gelöste Stoffe üben somit denselben Druck aus, den sie – falls man sie verdampfen könnte – bei gleicher Temperatur und im gleichen Volumen auch als Gase ausüben würden. Alle an die Gasgleichung (2.12) geknüpften Folgerungen gelten daher auch für den Lösungszustand. Enthalten also z. B. 22.41 Wasser 1 mol eines Stoffs, so beträgt der osmotische[7] Druck bei 0 °C 1.013 bar = 1 atm (1 mol Stoff in 22.71 H_2O führt bei 0 °C zu $\pi = 1$ bar).

Das Zustandekommen des osmotischen Druckes kann statt von der Seite des gelösten Stoffes aus auch von der Seite des Lösungsmittels her abgeleitet werden. Diese andere Art der Betrachtungsweise lässt die Analogie zwischen Gasdruck p und osmotischem Druck π weniger gut erkennen, ermöglicht dafür aber ein besseres Verständnis des Zusammenhangs zwischen dem osmotischen Druck π und der Dampfdruckerniedrigung Δp einer Lösung. Auch lässt sie leichter das Verhalten von Lösungen bei Verwendung starrer halbdurchlässiger Wände verstehen.

Infolge ihrer ungeregelten Wärmebewegung passieren die Moleküle des Lösungsmittels fortwährend die halbdurchlässige Trennungswand von innen nach außen und umgekehrt. Die Zahl der aus dem reinen Lösungsmittel mit einem Diffusionsdruck $p_{\text{Diff.}}$ in die Lösung diffundierenden Moleküle ist dabei größer als die Zahl der in umgekehrter Richtung (Diffusionsdruck $p'_{\text{Diff.}}$) aus der Lösung in das reine Lösungsmittel wandernden Teilchen, da in der Lösung das Lösungsmittel durch den gelösten Stoff verdünnt und die Konzentration an diffundierbaren Lösungsmittelmolekülen in ihr dementsprechend geringer als im reinen Lösungsmittel ist. Die Differenz $\Delta p_{\text{Diff.}}$ beider Diffusionsdrücke ($\Delta p_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}} - p'_{\text{Diff.}}$) ist numerisch gleich dem osmotischen Druck π und bei gegebener Temperatur und Flüssigkeitsmenge der Molzahl n des gelösten Stoffes proportional:

$$\Delta p_{\text{Diff.}} = \pi = k' \cdot n \quad (\text{mit } k' = R \cdot T/V; \text{ vgl. (2.15)}). \tag{2.16}$$

Infolge dieses Diffusions-Überdruckes $\Delta p_{\text{Diff.}}$ dringt, falls die halbdurchlässige Membran starr ist und das Lösungsgefäß ein Steigrohr aufweist, solange Lösungsmittel in das Gefäß ein, bis der hydrostatische Druck $p_{\text{hydr.}}$ der Flüssigkeitssäule im Steigrohr den Wert des Differenzbetrags $\Delta p_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}} - p'_{\text{Diff.}}$ und damit des osmotischen Druckes π erreicht hat. Nunmehr gilt $p_{\text{hydr.}} + p'_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}}$, sodass jetzt unter dem Einfluss des um den hydrostatischen Druck $p_{\text{hydr.}}$ vermehrten Diffusionsdruckes $p'_{\text{Diff.}}$ in der Zeiteinheit gleich viele Lösungsmittelmoleküle die halbdurchlässige Wand in beiden Richtungen durchwandern. Die experimentelle Messung des osmotischen Drucks $\pi = \Delta p_{\text{Diff.}}$ läuft hiernach auf eine Messung des hydrostatischen Druckes $p_{\text{hydr.}} = \Delta p_{\text{Diff.}}$ der Flüssigkeitssäule im Steigrohr hinaus (vgl. hierzu Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Methoden der Molekülmassenbestimmung

Die der Gasgleichung (2.12) entsprechende osmotische Gleichung (2.15) ermöglicht die Ermittlung von relativen Molekülmassen gelöster Stoffe, indem man durch Messung der Größen π, V und T die in einer Lösung je Liter Lösungsmittel vorhandene Molzahl n des gelösten Stoffes bestimmt, woraus sich bei Kenntnis der Masse m dieser n Mole die Masse eines Mols ergibt (vgl. (2.13)). Diese Methode der Molekülmassenbestimmung ist deshalb von großer Wichtigkeit, weil sich sehr viele Stoffe, wie z. B. der Zucker, nicht unzersetzt verdampfen lassen, während sie durch Auflösen in Wasser oder anderen Lösungsmitteln leicht in eine dem Gaszustand entsprechende molekulare Aufteilung gebracht werden können, sodass eine Ermittlung ihrer Molekülmasse mittels der der Gasgleichung (2.12) entsprechenden osmotischen Gleichung (2.15) möglich ist.

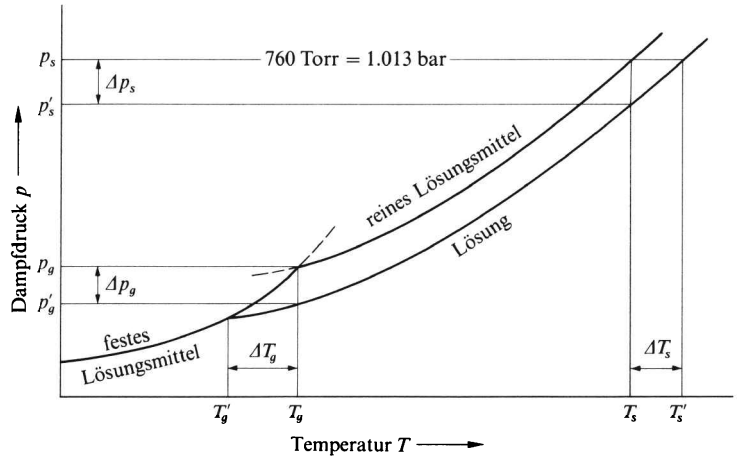


Abb. 2.15 Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung und Dampfdruckerniedrigung.

Leider stößt aber die Messung des osmotischen Drucks π meist auf experimentelle Schwierigkeiten, da es in vielen Fällen nicht gelingt, eine wirklich ideale halbdurchlässige Wand zu konstruieren. Glücklicherweise gibt es nun andere, ohne Zuhilfenahme einer semipermeablen Wand messbare Größen, die wie der osmotische Druck π der Molzahl n des gelösten Stoffs proportional sind und daher an seiner Stelle zu deren Bestimmung und damit zur Ermittlung der relativen Molekülmasse des gelösten Stoffes dienen können. Es handelt sich hier um die Dampfdruckerniedrigung, die Siedepunktserhöhung und die Gefrierpunktserniedrigung von Lösungsmitteln.

Löst man in einem Lösungsmittel einen beliebigen nichtflüchtigen Stoff auf (bei einem flüchtigen Stoff sind die Verhältnisse komplizierter), so werden die Moleküle der gelösten Substanz das Lösungsmittel verdünnen, sodass im Zeitmittel weniger Lösungsmittelmoleküle die Flüssigkeitsoberfläche verlassen als vor der Auflösung des Fremdstoffs (die Flüssigkeitsoberfläche spielt hier die Rolle einer idealen semipermeablen Wand, indem nur das flüchtige Lösungsmittel die Trennungsfläche durchwandern (verdampfen) kann, während der – voraussetzungsgemäß (vgl. oben) – nichtflüchtige gelöste Stoff an der Flüssigkeitsoberfläche zurückbleibt). Das dynamische Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit (s. weiter oben) stellt sich damit bei einem geringeren Sättigungsdampfdruck ein als beim reinen Lösungsmittel: die Dampfdruckkurve der Lösung (Abb. 2.15) liegt unterhalb der Dampfdruckkurve des reinen Lösungsmittels. Und zwar ist bei gegebener Flüssigkeitsmenge und gegebener Temperatur die Dampfdruckerniedrigung $\Delta p = p - p'$ wie die in analoger Weise zustandekommende Diffusionsdruckerniedrigung $\Delta p_{\text{Diff.}} = p_{\text{Diff.}} - p'_{\text{Diff.}}$ – vgl. (2.16) – und wie der osmotische Druck π – vgl. (2.15) – der Molzahl n des gelösten Stoffes proportional:

$$\Delta p = k \cdot n, \tag{2.17}$$

sodass man bei Kenntnis von k durch Messung von Δp die Molzahl n ermitteln kann.

Experimentell noch einfacher ist die Messung der durch die Dampfdruckerniedrigung bedingten Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung des Lösungsmittels. Wie aus Abb. 2.15 hervorgeht, liegt der Schnittpunkt der Dampfdruckkurve der Lösung mit der Dampfdruckkurve des festen Lösungsmittels und damit der Gefrierpunkt T'_g der Lösung bei einer tieferen, ihr Schnittpunkt mit der Atmosphärendruck-Horizontalen und damit der Siedepunkt T'_s der Lösung bei einer höheren Temperatur als beim reinen Lösungsmittel (T_g bzw. t_s). Genau wie die Dampfdruckerniedrigung ($\Delta p_T = p_T - p'_T$) ist nun, wie der französische Physikochemiker Francois Marie Raoult (1830–1901) fand, auch diese Fixpunktsverschiebung ($\Delta T_g = T_g - T'_g$ bzw.

$\Delta T_s = T_s' - T_s$) bei gegebenem Flüssigkeitsvolumen der in diesem Volumen aufgelösten Molzahl n des gelösten Stoffs proportional (Raoult'sches Gesetz):

$$\Delta T = E \cdot n. \tag{2.18}$$

Übereinkunftsgemäß bezieht man die Anzahl Mole n stets auf ein Volumen von 1000 g Lösungsmittel. Der Proportionalitätsfaktor E nimmt dann z. B. beim Wasser den Wert 1.860 (Gefrierpunktserniedrigung) bzw. 0.511 K kg mol^{-1} (Siedepunktserhöhung) an.[8]

Der Proportionalitätsfaktor E wird als molare Gefrierpunktserniedrigung bzw. molare Siedepunktserhöhung bezeichnet, weil er die Fixpunktsverschiebung einer Lösung wiedergibt, die je 1000 g Lösungsmittel (vgl. oben) 1 mol Substanz enthält (für $n = 1$ ist $\Delta T = E$). Die Bestimmung der Molekülmasse nach dem Gefrierpunktsverfahren nennt man auch kryoskopische[9], die nach dem Siedepunktsverfahren ebullioskopische[9] Methode. Letztere steht an Bedeutung hinter der ersteren zurück, da der Wert der Siedepunktserhöhung stets merklich kleiner als der der Gefrierpunktserniedrigung ist. Zur praktischen Ausführung beider Methoden dienen u. a. Apparate, die auf den deutschen Chemiker Ernst Beckmann (1853–1923) zurückgehen (1888). Zur Messung der Fixpunktsverschiebung werden dabei so genannte Beckmann-Thermometer verwendet, deren Skala nur etwa 6 °C umfasst, welche in $^1/_{100}$ Grade eingeteilt sind; eine besondere Vorrichtung erlaubt, den Nullpunkt der Skala willkürlich auf eine gewünschte Temperatur einzustellen, sodass ein einziges Thermometer für alle Bestimmungen benutzbar ist.

2.2 Bestimmung relativer Atommassen

2.2.1 Bestimmung über eine Massenanalyse von Verbindungen

Die kleinste Menge eines Elements, die sich in 1 Molekül einer Verbindung dieses Elements befinden kann, ist 1 Atom. Wie insbesondere der italienische Chemiker Stanislao Cannizzaro (1826–1910) erkannte, ergibt sich somit die molare Atommasse experimentell als die kleinste Anzahl von Grammen eines Elements, die in 1 mol einer Verbindung dieses Elements aufgefunden werden. Zur Bestimmung der numerisch mit der relativen Atommasse übereinstimmenden molaren Atommasse eines Elements ist es demnach erforderlich, nach einer der vorstehend erörterten Bestimmungsmethoden die molare Molekülmasse zahlreicher Verbindungen des betreffenden Elements zu ermitteln und anschließend durch Analyse jeweils die in 1 mol Verbindung enthaltene Grammmenge des Elements zu bestimmen. Tabelle 2.2 enthält einige bei Verbindungen der Elemente Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff auf solche Weise enthaltene Ergebnisse.

Wir ersehen aus der Tabelle folgendes: Die kleinste Grammmenge Wasserstoff, die in 1 mol der in der Tabelle aufgeführten Wasserstoffverbindungen enthalten ist (vgl. Spalte 3), beträgt 1 g. Da auch in keiner sonstigen Wasserstoffverbindung weniger als 1 g Wasserstoff je mol Verbindung aufgefunden wird, muss man annehmen, dass 1 g mol^{-1} die molare Masse von Wasserstoff darstellt. Dem Wasserstoff kommt also mit anderen Worten die (abgerundete) relative Atommasse 1 zu. In gleicher Weise lässt sich aus der Tabelle entnehmen – und dieser Schluss wird durch die Untersuchung anderer Verbindungen bestätigt –, dass die Elemente Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff die (abgerundeten) relativen Atommassen 35.5, 16, 14 und 12 besitzen. Denn 35.5, 16, 14 bzw. 12 g sind, wie man sieht, die kleinsten Grammmengen dieser Elemente, die in 1 mol ihrer Verbindungen analytisch gefunden werden. Diejenigen Verbindungen der

[8] Zeigt also z. B. eine 1%ige wässerige Lösung eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.614 °C, so enthält sie in 1000 g = 1 Liter Wasser $n = \Delta T : E = 0.614 : 1.860 = 0.33$ mol gelöster Substanz, woraus für letztere gemäß der Beziehung $M = m/n$ eine molare Masse M von $10 : 0.33 = 30.3$ g mol^{-1} folgt. Eine hohe molare Gefrierpunktserniedrigung (40 °C) weist z. B. der Campher (Kampfer) $C_{10}H_{16}O$ (Smp. 179.5°) auf, der deshalb gerne für orientierende Molekülmassenbestimmungen im Schmelzpunktsröhrchen herangezogen wird.

[9] kryos (griech.) = Eis; skopein (griech.) = beobachten; bulla (lat.) = Siedeblase.

Tab. 2.2 Molare Masse und Zusammensetzung einiger gasförmiger oder leicht verdampfbarer Verbindungen.

Substanz	molare Masse ($g\,mol^{-1}$)	Je Mol Substanz enthaltene Grammmenge H	Cl	O	N	C	Formel
Wasserstoff	2	2	–	–	–	–	H_2
Chlorwasserstoff	36½	1	35½	–	–	–	HCl
Wasser	18	2	–	16	–	–	H_2O
Wasserstoffperoxid	34	2	–	32	–	–	H_2O_2
Ammoniak	17	3	–	–	14	–	NH_3
Hydrazin	32	4	–	–	28	–	N_2H_4
Methan	16	4	–	–	–	12	CH_4
Ethan	30	6	–	–	–	24	C_2H_6
Ethylen	28	4	–	–	–	24	C_2H_4
Acetylen	26	2	–	–	–	24	C_2H_2
Benzol	78	6	–	–	–	72	C_6H_6
Chlor	71	–	71	–	–	–	Cl_2
Dichloroxid	87	–	71	16	–	–	Cl_2O
Chlordioxid	67½	–	35½	32	–	–	ClO_2
Chlorstickstoff	120½	–	106½	–	14	–	NCl_3
Kohlenstofftetrachlorid	154	–	142	–	–	12	CCl_4
Sauerstoff	32	–	–	32	–	–	O_2
Distickstoffoxid	44	–	–	16	28	–	N_2O
Stickstoffmonoxid	30	–	–	16	14	–	NO
Stickstoffdioxid	46	–	–	32	14	–	NO_2
Kohlenoxid	28	–	–	16	–	12	CO
Kohlendioxid	44	–	–	32	–	12	CO_2
Stickstoff	28	–	–	–	28	–	N_2

Tabelle, die ein ganzes Vielfaches der als molare Masse erkannten Grammmenge eines Elementatoms je Mol Substanz aufweisen, enthalten das entsprechende Vielfache dieses Elements je Molekül. Ethan zum Beispiel, das 6 g Wasserstoff und 24 g Kohlenstoff je Mol aufweist, hat also die Formel C_2H_6. In analoger Weise kommen wir zu den in Spalte 8 der Tabelle angegebenen chemischen Formeln für die übrigen Substanzen.

Diese Formeln – von denen wir diejenigen für Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff und Stickstoff sowie für Chlorwasserstoff, Wasser und Ammoniak schon früher (vgl. Avogadro'sche Molekülhypothese) durch einen im Prinzip analogen, wegen des Fehlens einer Bezugseinheit damals aber notgedrungen noch etwas umständlicheren Gedankengang abgeleitet hatten – ermöglichen dann bei Kenntnis der genauen massenmäßigen Zusammensetzung der Verbindungen eine exakte Festlegung der relativen Atommassen der enthaltenen Elemente.

Prinzipiell ergeben sich die molaren Massen der Atome auch schon als die kleinste, in 1 mol einer Verbindung dieser Elemente enthaltene Gramm-Menge (vgl. oben). Da aber die beschriebene Bestimmung molarer Massen – falls man nicht alle bei der Messung der vier Größen p, V, m und T möglichen Fehlerquellen und die Abweichungen vom idealen Gesetz peinlichst durch Korrekturen kompensiert – im Allgemeinen keine Präzisionswerte liefert, stellen auch die direkt aus den molaren Verbindungsmassen entnommenen molaren Massen der Elementatome im Allgemeinen keine Präzisionswerte dar. Es ist daher zur Erzielung genauester Werte zweckmäßiger, die molaren Atommassen durch Kombination der aus der geschilderten Bestimmung molarer Molekülmassen hervorgehenden eindeutigen Molekülformeln mit dem analytisch genauestens bestimmbaren Massenverhältnis der Elemente in den einzelnen Verbindungen zu ermitteln.

Tafel II enthält die in solcher Weise durch genaueste Analyse chemischer Verbindungen gegebener Formel oder nach sonstigen Methoden bestimmten relativen Atommassen aller bis jetzt bekannten Elemente samt ihren Symbolen und Atomnummern (Ordnungszahlen). Unter letzteren wollen wir dabei zunächst einfach die laufende Nummer verstehen, die einem Element zukommt, wenn man die Grundstoffe nach steigender relativer Atommasse anordnet.

Die Werte werden laufend von einer internationalen Kommission kritisch geprüft und – falls zuverlässigere und genauere Bestimmungen von relativen Atommassen vorliegen – berichtigt. Die Zahl der Dezimalen (von denen die letzte als noch unsicher angenommen wird) gibt den Grad der Genauigkeit an, bis zu dem die betreffende relative Atommasse bis jetzt bestimmt worden ist. Erste sehr genaue chemische Bestimmungen relativer Atommassen verdanken wir dem amerikanischen Forscher Theodore William Richards (1868–1928) und dem deutschen Chemiker Otto Hönigschmid (1878–1945).

2.2.2 Bestimmung über die spezifische Wärmekapazität von Verbindungen

Da man anfangs noch keine Verbindungen der in geringer Menge in der Luft vorhandenen Edelgase (vgl. S. 463) kannte, war damals bei ihnen eine Bestimmung relativer Atommassen auf dem oben geschilderten Wege (Ermittlung der kleinsten in 1 mol Verbindung enthaltenen Elementmenge) nicht möglich. Hier musste man zu physikalischen Methoden greifen. Eine geeignete derartige Methode ist z. B. die Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität, die sowohl bei gasförmigen wie bei festen Elementen eine relative Atommassenbestimmung ermöglicht.

Gasförmige Stoffe

Führt man einem Gas Wärme zu, so wird dadurch die Bewegungsenergie der Gasmoleküle erhöht. Nun kann man dreierlei Möglichkeiten der Bewegung unterscheiden:

a) die fortschreitende Bewegung der Moleküle (Translation),

b) die Drehbewegung der Moleküle (Rotation),

c) die Schwingungsbewegung der Atome innerhalb der Moleküle (Oszillation).

Die fortschreitende Bewegung der Moleküle kann nach den 3 Richtungen des Raums hin erfolgen, hat also 3 Freiheitsgrade (vgl. hierzu Lehrbücher der physikalischen Chemie). In analoger Weise besitzt auch die Drehbewegung eines Moleküls maximal 3 Freiheitsgrade, da sie um die 3 verschiedenen Molekül-Raumachsen erfolgen kann. Die Zahl der Freiheitsgrade der Schwingungsbewegung schließlich steigt mit der Zahl der Atome innerhalb des Moleküls rasch an (vgl. einschlägige Lehrbücher) und ist im einfachsten Falle eines zweiatomigen Moleküls gleich 2 (elastisches Hin- und Herschwingen der Atome gegeneinander, entsprechend einer Speicherung von potentieller und kinetischer Energie).

Die kinetische Gastheorie lehrt, dass die der Erwärmung eines idealen Gases um 1 °C bei konstantem Volumen entsprechende Bewegungssteigerung eine Zufuhr von $R/2 = 4.1572\,\mathrm{J}$ pro Freiheitsgrad und Mol erfordert (s. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Je nach der Zahl der bei der Erwärmung angeregten Freiheitsgrade wird daher die zur Erwärmung eines Mols Gas um 1 °C erforderliche Energie C_V (molare Wärmekapazität; Dimension $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$) bei konstantem Volumen verschiedene Werte annehmen.

Liegt z. B. ein dreiatomiges, gewinkeltes Molekül (Abb. 2.16a) vor, so können bei der Erwärmung je 3 Freiheitsgrade der Translation und Rotation angeregt werden (die Freiheitsgrade der Oszillation »erwachen« meist erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen und können hier daher außer Acht gelassen werden). Dementsprechend beträgt C_V für solche Moleküle theoretisch $6R/2 = 24.9\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$; gefunden werden z. B. für Wasser (H_2O) 25.2, für Schwefelwasserstoff (H_2S) $25.5\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. Bei einem zweiatomigen Molekül (Abb. 2.16b) kann der Freiheitsgrad der Drehung um die Verbindungsachse des Moleküls bei Zimmertemperatur vernachlässigt werden, da der Radius der Drehbewegung wegen des geringen Durchmessers der Atome verschwindend klein im Vergleich zum Radius der Drehbewegung um die beiden anderen Molekül-Raumachsen ist, sodass ein sehr kleines Trägheitsmoment um die Längsachse des

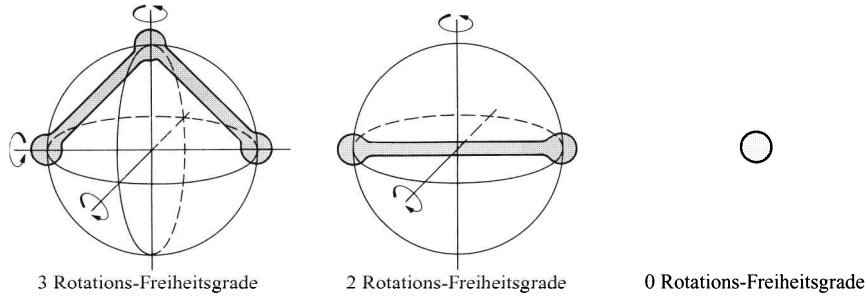


Abb. 2.16 Rotations-Freiheitsgrade drei-, zwei- und einatomiger Moleküle.

Moleküls resultiert und die Auslösung der Rotation um diese Achse dementsprechend hohe Anregungsenergien erfordert und daher nur bei sehr hohen Temperaturen erfolgen kann (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Hier bleiben also $3 + 2 = 5$ Freiheitsgrade, entsprechend einer molaren Wärmekapazität $C_V = 5R/2 = 20.8\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$; gefunden wurden z. B. für Wasserstoff (H_2) 20.6, für Stickstoff (N_2) 20.8 $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, was zugleich ein weiterer Beweis für den zweiatomigen Aufbau der Moleküle dieser Gase ist. Bei einatomigen Molekülen (Abb. 2.16c) schließlich kommen bei Zimmertemperatur nur die Freiheitsgrade der Translation in Frage, da die Anregung der Rotation wegen des geringen Durchmessers der Atome höhere Energiebeträge erfordert. Hier muss demnach $C_V = 3R/2 = 12.5\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ betragen. Genau diesen Wert findet man nun bei den Edelgasen. Daraus geht hervor, dass die Edelgase einatomig sind, dass also die relative Molekülmasse (Zahlenwert der molaren Masse von 22.415 l Gas bei 0 °C und 1.013 bar) gleich der relativen Atommasse ist.

Leichter als C_V lässt sich meist das Verhältnis $C_p/C_V = \gamma$ der molaren Wärmekapazitäten bei konstantem Druck (C_p) und bei konstantem Volumen (C_V) ermitteln (z. B. aus der Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Schallwellen in dem untersuchten Gas; s. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Da nun zwischen C_p und C_V bei idealen Gasen die einfache Beziehung $C_p = C_V + R$ besteht, gilt:

für einatomige Gase: $\gamma = {}^{20.80}/_{12.48} = 1.67$,
für zweiatomige Gase: $\gamma = {}^{29.14}/_{20.80} = 1.40$,
für dreiatomige Gase: $\gamma = {}^{33.29}/_{24.95} = 1.33$.

Bei den Edelgasen ist $\gamma = 1.67$, woraus sich wieder die Einatomigkeit dieser Gase ergibt.

Feste Stoffe

Die einzige Bewegungsmöglichkeit der Atome eines festen Stoffes, z. B. eines Metalls, besteht in einem elastischen Schwingen um bestimmte Schwerpunktslagen. Da diese Schwingungen nach den drei Raumrichtungen hin erfolgen können, besitzen die Atome je drei Freiheitsgrade, wobei jeder Freiheitsgrad doppelt zu zählen ist, da bei der elastischen Schwingung sowohl kinetische wie potentielle Energie gespeichert wird. Die zum Erwärmen eines festen Elements um 1 °C bei konstantem Volumen erforderliche Energie C_V sollte daher $6R/2 = 24.9\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ betragen. Dieser Wert erhöht sich auf 25–27 $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$, wenn man nicht die molare Wärmekapazität bei konstantem Volumen, sondern die molare Wärmekapazität bei konstantem Druck (C_p) betrachtet, welche bei festen Stoffen nahezu ausschließlich gemessen wird und um einige Prozent größer als erstere ist (Arbeitsleistung gegen den konstanten Luftdruck bei der thermischen Ausdehnung des festen Stoffs).

Regel von Dulong und Petit. In der Tat ist nun nach einer von den französischen Forschern Pierre Louis Dulong (1785–1838) und Alexis Thérèse Petit (1791–1820) bereits im Jahre 1819 aufgestellten Regel das Produkt aus spezifischer Wärmekapazität c_p [$\mathrm{J\,g^{-1}\,K^{-1}}$] und molaren Masse M [$\mathrm{g\,mol^{-1}}$] fester Elemente nahezu konstant und im Mittel gleich $26\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ (unter spezifischer Wärmekapazität (häufig kurz: spezifische Wärme) versteht man die zum Erwärmen von 1 g Substanz um 1 °C (= 1 K) erforderliche Energie):

$$Mc_p = C_p \quad (\approx 26\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}). \tag{2.19}$$

So beträgt z. B. C_p für Aluminium 24.4, für Calcium 26.3, für Silber 25.5, für Platin 26.6, für Gold 25.2 und für Blei $26.8\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. Da – wie oben schon erwähnt – die Freiheitsgrade der Oszillation verhältnismäßig spät erwachen, liegt bei manchen festen Elementen bei Zimmertemperatur noch keine volle Anregung der inneren Schwingungen vor, sodass die molare Wärmekapazität erst bei höheren Temperaturen den Durchschnittswert von $26\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ erreicht. Zu diesen Elementen gehören z. B. Diamant, Bor und Silicium, deren Atome im Atomgitter sehr fest gebunden sind, wie ihre C_p-Werte zeigen, die bei 0 °C 5.23/9.92/19.05 und bei 800 °C 21.48/26.21/26.42 $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ betragen.

Die Dulong-Petit'sche Regel ermöglicht, wie aus (2.19) hervorgeht, eine ungefähre Bestimmung der molaren Masse fester Elemente mittels ihrer spezifischen Wärmekapazität (molare Masse = 26/spezifische Wärmekapazität). Die Bestimmung ist naturgemäß nicht sehr genau, da der Wert 26 nur einen Durchschnittswert darstellt (aus C_p für Silber/Gold/Blei gleich 0.234/0.131/0.128 $\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$ folgen etwa die molaren Massen 111/199/203 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$; experimentell: 107.870/196.967/207.19 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$). Bei Kombination der nach Dulong und Petit ermittelten ungenauen polaren Atommassen mit genau bestimmten molaren Äquivalentmassen (S. 28) der betreffenden Elemente ($\widehat{=}$ deren Grammmengen, die 1 mol H-Atome (1.0079 g), O-Atome (7.9997 g) oder Cl-Atome (35.453 g) zu binden oder aus einer Verbindung zu verdrängen vermögen) ergeben sich etwa wie folgt genaueste Werte für die molaren und damit auch die relativen Atommassen: Einsetzen der gefundenen molaren Äquivalentmassen (z. B. für Gold 65.6557 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$ durch Analyse des Chlorids) und den aus der Dulong-Petit'schen Regel folgenden angenäherten molaren Atommassen (für Gold 199 $\mathrm{g\,mol^{-1}}$, s. oben) in die an anderer Stelle (S. 28) abgeleitete Beziehung (2.20),

$$\text{molare Äquivalentmasse} \times \text{Wertigkeit} = \text{molare Atommasse}, \tag{2.20}$$

ergibt die angenäherte Elementwertigkeit (für Gold $^{199}/_{65.656} = 3.0$); die genaue molare Atommasse erhält man gemäß (2.20) dann durch Multiplikation der genau bestimmten molaren Äquivalentmasse des Elements mit seiner ganzzahligen Wertigkeit (für Gold $65.6557 \times 3 = 196.967$).

Regel von Neumann und Kopp. Der Regel von Dulong und Petit schließt sich die Regel von Franz Neumann (1831) und Hermann Kopp (1864) an, wonach sich die molare Wärmekapazität fester Verbindungen additiv aus den molaren Atomwärmekapazitäten der enthaltenen Elemente zusammensetzt. Dividiert man dementsprechend die molare Wärmekapazität fester Verbindungen durch die Zahl ihrer Atome je Molekül, so ergibt sich im Mittel wieder die Zahl 26. So besitzt z. B. das Kupfersulfid CuS die molare Wärmekapazität von 49.66, entsprechend einer mittleren Atomwärmekapazität von $49.66 : 2 = 24.83$, das Kupfersulfid Cu_2S die molare Wärmekapazität 78.46, entsprechend einer mittleren Atomwärmekapazität von $^{78.46}/_{3} = 26.15\,\mathrm{J\,mol^{-1}\,K^{-1}}$. Allerdings kennt man auch viele Ausnahmen von der Neumann-Kopp'schen Regel.

2.3 Absolute Atom- und Molekülmassen

Da 1 mol eines chemischen Stoffs definitionsgemäß die gleiche Zahl kleinster Teilchen (Atome, Moleküle) enthält, lassen sich absolute Atom- bzw. Molekülmassen (atomare bzw. molekulare Massen) m_A bzw. m_M in einfacher Weise dadurch errechnen, dass man die molaren Massen M

Tab. 2.3 Absolute, relative und molare Atom- bzw. Molekülmassen.

Stoff x	absolute Masse $m_A(x)$, $m_M(x)$	relative Masse $A_r(x)$, $M_r(x)$	molare Masse $M(x)$
H	1.008 u	1.008	1.008 g mol^{-1}
Cl	35.453 u	35.453	35.453 g mol^{-1}
H_2O	18.015 u	18.015	18.015 g mol^{-1}
NH_3	17.031 u	17.031	17.031 g mol^{-1}
SiO_2	60.084 u	60.084	60.084 g mol^{-1}
NaCl	58.443 u	58.443	58.443 g mol^{-1}

der betreffenden Stoffe durch die molare Teilchenzahl N_A, die nach dem italienischen Physiker Amedeo Avogadro auch Avogadro'sche Konstante genannt wird, dividiert:

$$M_{A(M)} = \frac{M}{N_A} \quad \text{mit } N_A = 6.022\,136\,7 \cdot 10^{23}\,\text{mol}^{-1}. \tag{2.21}$$

Die molare Teilchenzahl wurde früher auch nach dem österreichischen Physiker Joseph Loschmidt (1821–1895) Loschmidt'sche Konstante N_L genannt. Man bezieht heute die Loschmidt'sche Konstante N_L auf 1 cm^3, die Avogadro'sche Konstante N_A auf 1 mol gasförmiger Substanz. Der Zahlenwert beider Konstanten ist auch als Loschmidt'sche Zahl Z_L bzw. Avogadro'sche Zahl Z_A bekannt.

Die Bestimmung der molaren Teilchenzahl N_A ist in verschiedenster Weise möglich. So kann man sie z. B. ableiten: 1. aus der kinetischen Gastheorie, 2. aus der Brown'schen Molekularbewegung, 3. aus der Oberflächenspannung verdünnter Lösungen, 4. aus den Gesetzen der schwarzen Strahlung, 5. aus der elektrischen Ladung von Öltröpfchen (s. dort), 6. aus der Streuung bzw. Schwächung des Himmelslichts in der Atmosphäre, 7. aus der Größe des Elementarzelle von Kristallen, 8. aus radioaktiven Prozessen (s. dort), 9. aus der Feinstruktur von Spektrallinien u. a. m. So verschiedenartig aber alle diese physikalischen Methoden, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie), auch sein mögen, sie führen doch alle zu dem gleichen Wert $6 \cdot 10^{23}$ für die Zahl der Atome (Moleküle) je Mol eines Stoffs. Eine derartige Übereinstimmung der Untersuchungsergebnisse wäre undenkbar, wenn nicht den durch diese Methoden erfassten Molekülen und Atomen eine objektive Realität zukäme. Der aus den Massen- und Volumenverhältnissen bei chemischen Reaktionen von Dalton und Avogadro indirekt erschlossene Begriff des Atoms und Moleküls stellt daher heute keine unsichere Hypothese mehr dar, sondern ist als festbegründete Erfahrungstatsache anzusehen.

Wie aus dem Wert der Avogadro'schen Konstante hervorgeht, sind die Atome und Moleküle unvorstellbar winzige Teilchen. Denn 602 213 670 000 000 000 000 000 Wasserstoffatome wiegen danach zusammen erst 1.008 g, sodass ein einzelnes Wasserstoffatom eine Masse von nur $1.008/(6.022 \cdot 10^{23}) = 1.674 \cdot 10^{-24}$ g besitzt; in gleicher Weise errechnet sich, dass 1 Sauerstoffatom $15.999/(6.022 \cdot 10^{23}) = 26.568 \cdot 10^{-24}$ g, 1 Wassermolekül also $(2 \times 1.674 + 26.568) \cdot 10^{-24} = 29.916 \cdot 10^{-24}$ g wiegt. Da man demgemäß äußerst kleine Atom- und Molekülmassen in Gramm erhält, drückt man diese lieber in atomaren Masseneinheiten u aus, worunter man den zwölften Teil der Masse des Kohlenstoffisotops ^{12}C versteht. Da definitionsgemäß der zwölfte Teil eines Mols des Kohlenstoffisotops ^{12}C ($= N_A/12$ Atome) eine Masse von 1 g besitzt, sind die absoluten Atom- und Molekülmassen (in u) numerisch gleich den molaren Massen der Atome und Moleküle (in g), und es folgt mit $1\,u = \frac{1}{12} M(^{12}C)/N_A$ (vgl. (2.20)): $1\,u = 1.660\,566 \cdot 10^{-24}$ g ($1\,g = 6.022\,045 \cdot 10^{23}$ u). Somit haben also die absoluten Atom- bzw. Molekülmassen (in u), die relativen Atom- bzw. Molekülmassen (dimensionslos) sowie die molaren Massen von Atomen und Molekülen (in g mol^{-1}) chemischer Stoffe den gleichen Zahlenwert (vgl. Tabelle 2.3). Entsprechendes gilt für die aus dem absoluten, relativen oder molaren Massen nach Division durch die Äquivalentzahl (S. 28) hervorgehenden absoluten, relativen oder molaren Äquivalentmassen.

Der Durchmesser der Atome und Moleküle liegt in der Größenordnung von 10^{-10} m = 1 Ångström (Å). Von der Kleinheit derartiger Masseteilchen kann man sich an Hand folgender zwei Zahlenbeispiele einen anschaulichen Begriff machen: 1. Würde man $1\,cm^3 \mathrel{\widehat{=}} 0.8\,g$ Alkohol ($M = 46\,g\,mol^{-1}$) ins Meer gießen und sich über sämtliche Weltmeere (1370 Millionen Kubikkilometer) verteilen lassen, so enthielte jeder Liter Meerwasser – gleichgültig ob er im Atlantischen oder Indischen oder Stillen Ozean, im Nördlichen oder Südlichen Eismeer, an der Oberfläche oder in 1000 m Tiefe entnommen würde – noch 8 Moleküle Alkohol. 2. Die in einem Stecknadelkopf ($1\,mm^3$) enthaltene ungeheure Zahl von rund 20 (100 Trillionen) Eisen-Atomen (Durchmesser ca. 2 Å) ergäbe, zu einer Perlenkette aneinandergereiht, eine Strecke von $2 \cdot 10^7$ km, entsprechend der mehr als 50-fachen Entfernung zwischen Erde und Mond (vgl. Anh. I), wobei auf jedes einzelne Millimeter dieser riesigen Strecke allein schon 5 Millionen Atome entfielen!

Es ist eine erstaunliche Leistung der Naturforscher, dass sie die Massen und Durchmesser solch winziger Teilchen mit so großer Genauigkeit anzugeben in der Lage sind, ja, dass es ihnen – wie wir später sehen werden – darüber hinaus gelungen ist, festzustellen, dass die Atome ihrerseits aus einem billionenmal kleineren Atomkern und einer Atomhülle bestehen, die beide immer noch nicht die kleinsten Bestandteile der Materie darstellen, sondern in noch winzigere Teilchen (Elektronen, Protonen und Neutronen) zerlegt werden können.

Ehe wir uns nun mit dem detaillierteren Aufbau der Stoffe befassen, wenden wir uns kurz ihrer Umwandlung zu. Hierbei bietet sich uns zugleich die Gelegenheit, einige einfache chemische Reaktionen der gasförmigen Elemente Wasserstoff und Sauerstoff untereinander und mit anderen Elementen (Stickstoff, Kohlenstoff, Chlor, Schwefel, Eisen, Magnesium) kennenzulernen.

3 Die chemische Reaktion, Teil I

Teil II 206, Teil III 406, Teil IV 1623

3.1 Der Materie-Umsatz bei chemischen Reaktionen

3.1.1 Chemische Reaktionsgleichungen

Jede chemische Reaktion wie z. B. die an anderer Stelle (S. 25) bereits besprochene Bildung von Chlorwasserstoff, Wasser, Ammoniak bzw. Methan durch Einwirkung von Wasserstoff auf Chlor, Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlenstoff ist mit einem Materie-Umsatz verbunden. Man bringt diesen zweckmäßig durch chemische Gleichungen (Reaktionsgleichungen, S. 24) zum Ausdruck, z. B.:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl, \tag{2.22}$$

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O, \tag{2.23}$$

$$3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3, \tag{2.24}$$

$$2\,H_2 + C \longrightarrow CH_4. \tag{2.25}$$

Wie aus (2.22)–(2.25) hervorgeht, pflegt man bei der Aufstellung von Reaktionsgleichungen die Molekülformeln der Ausgangsstoffe (Edukte) auf die linke, die der Endstoffe (Produkte) auf die rechte Seite zu schreiben. Edukte und Produkte (jeweils durch Pluszeichen verknüpft) werden durch einen Reaktionspfeil miteinander verbunden. Die Anzahl der sich umsetzenden Moleküle eines Reaktionsteilnehmers (Reaktanden) symbolisiert man durch eine Zahl (stöchiometrischer Koeffizient) vor der betreffenden Molekülformel. Zahl und Art der Atome müssen entsprechend dem Gesetz von der Erhaltung der Masse (s. dort) auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe sein.

Bei nicht gasförmigen Stoffen verzichtet man bei der Aufstellung chemischer Gleichungen vielfach darauf, die wahre Molekülgröße dieser Stoffe einzusetzen und begnügt sich damit, die einfachste Bruttoformel des betreffenden Stoffs anzugeben. So schreibt man z. B. für die Vereinigung von festem Schwefel mit Sauerstoff zu Schwefeldioxid häufig die vereinfachte Gleichung $S + O_2 = SO_2$, obwohl man weiß, dass der feste Schwefel die Molekülformel S_8 besitzt und die Gleichung daher richtiger $S_8 + 8\,O_2 = 8\,SO_2$ lauten müsste (vgl. hierzu auch Gl. (2.25)).

Die chemischen Gleichungen (s. oben) bringen in kürzester Form sowohl qualitativ wie quantitativ alle jene experimentellen Beobachtungen und Grundgesetze zum Ausdruck, die zu ihrer Aufstellung führten. Die Gleichung (2.22) besagt also z. B. nicht nur qualitativ, dass Wasserstoff und Chlor unter Chlorwasserstoffbildung miteinander reagieren und dass die Moleküle des Wasserstoffs und Chlors aus je zwei gleichen Atomen, die des Chlorwasserstoffs aus je einem Wasserstoff- und Chloratom bestehen, sondern auch quantitativ, dass 1 mol $\widehat{=}$ 2.016 g $\widehat{=}$ 22.4151 (0 °C; 1.013 bar) Wasserstoff und 1 mol $\widehat{=}$ 70.906 g $\widehat{=}$ 22.4151 (0 °C; 1.013 bar) Chlor 2 mol $\widehat{=}$ 72.922 g $\widehat{=}$ 44.8301 (0 °C; 1.013 bar) Chlorwasserstoff ergeben. Sie bringt also zugleich eine Stoffmengen-, eine Massen- sowie eine Volumenbeziehung zum Ausdruck.

Dementsprechend ermöglichen derartige Reaktionsgleichungen in einfacher Weise die Berechnung der Massen und Gasvolumina, welche bei chemischen Reaktionen verbraucht oder gebildet werden. Einige Beispiele mögen den Gang derartiger stöchiometrischer Berechnungen erläutern:

1. Es sei danach gefragt, wieviel g Wasser durch Umsetzung von 3 g Wasserstoff mit Sauerstoff maximal gewonnen werden können. Da die molare Atommasse des Wasserstoffs gleich 1 g mol^{-1} und die des Sauerstoffs gleich 16 g mol^{-1} ist, lassen sich entsprechend der Gleichung (2.23) aus 4 g Wasserstoff 36 g Wasser, aus 3 g Wasserstoff demnach $(36 \times 3)/4 = 27$ g Wasser darstellen.

2. Wieviel Liter Stickstoff von 0 °C und 1.013 bar können sich maximal mit 1.5 g Wasserstoff zu Ammoniak umsetzen? Nach der Gleichung (2.24) reagieren 6 g ($\widehat{=}$ 3 mol) Wasserstoff mit 1 mol $\widehat{=}$ 22.4151 (0 °C; 1.013 bar) Stickstoff. Mit 1.5 g Wasserstoff können sich demnach $(22.415 \times 1.5)/6 = 5.61$ Stickstoff umsetzen.

3.1.2 Einteilung chemischer Reaktionen

Ähnlich wie die Materie in heterogene sowie homogene Stoffe unterteilt wird, unterscheidet man auch im Falle chemischer Umsetzungen heterogene sowie homogene Reaktionen, je nachdem ob die Reaktionsedukte und -produkte miteinander ein heterogenes oder homogenes System bilden. So verlaufen etwa die Reaktionen (2.22)–(2.24) in homogener (Gas-) Phase, während die Umsetzung (2.25) eine heterogene Reaktion von gasförmigem Wasserstoff mit festem Kohlenstoff zu gasförmigem Methan darstellt.

Häufig klassifiziert man eine chemische Reaktion zusätzlich nach der Natur oder der Reaktionsweise besonders charakteristischer Reaktionsteilnehmer. Besondere Bedeutung kommt hierbei den Oxidations- und Reduktionsreaktionen zu, auf die kurz eingegangen werden soll: Als Oxidation (vom Namen Oxygenium für Sauerstoff) bezeichnet man Reaktionen mit Sauerstoff. Diese erfolgen – meist bei erhöhter Temperatur – mit vielen Stoffen unter Energieentwicklung (häufig Licht- und Wärmeabgabe). Auf der Umsetzung mit Sauerstoff beruht ja der Vorgang der Verbrennung von Stoffen an der Luft. So verbrennt etwa Kohle unter Licht- und Wärmeentwicklung zu Kohlendioxid, Schwefel mit schwach blauer, heißer Flamme zu Schwefeldioxid, Phosphor unter Ausstrahlung von weißem Licht und Wärme zu Phosphorpentaoxid, Eisen unter Funkensprühen zu Eisenoxid oder Magnesium unter blendender Lichterscheinung bei gleichzeitiger Wärmeabgabe zu Magnesiumoxid:

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2, \tag{2.26}$$

$$S + O_2 \longrightarrow SO_2, \tag{2.27}$$

$$4\,P + 5\,O_2 \longrightarrow 2\,P_2O_5, \tag{2.28}$$

$$4\,Fe + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3, \tag{2.29}$$

$$2\,Mg + O_2 \longrightarrow 2\,MgO. \tag{2.30}$$

Viel lebhafter als in Luft sind die Verbrennungen in reinem, gasförmigem Sauerstoff. Zum Beispiel beginnt ein glimmender Holzspan in einem mit Sauerstoff gefüllten Gefäß sogleich mit heller Flamme und ungewöhnlicher Lebhaftigkeit zu brennen, was man zur Erkennung von Sauerstoff (Reaktion auf Sauerstoff) benutzt. In gleicher Weise verbrennt der an Luft nur mit schwacher blauer Flamme brennende Schwefel in Sauerstoff mit intensivem Licht. Noch energischer als in gasförmigem Sauerstoff verlaufen schließlich Verbrennungsprozesse, wenn man den Sauerstoff in konzentrierter Form als flüssigen Sauerstoff (vgl. flüssige Luft) einsetzt.

Nicht immer wurde die Verbrennungserscheinung richtig als die Vereinigung von Stoffen mit Sauerstoff gedeutet. So stellte z. B. der deutsche Arzt und Chemiker Georg Ernst Stahl (1660–1734) im Jahre 1697 die Theorie auf, dass beim Verbrennen eines Stoffs ein gasförmiges Etwas entweiche, das er Phlogiston[10] nannte. Nach dieser Theorie (Phlogistontheorie), die fast ein Jahrhundert lang das Denken der Chemiker beherrschte, nahm man an, dass ein Stoff um so leichter und heftiger verbrenne, je mehr Phlogiston er enthalte. Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff galten danach als sehr phlogistonreiche Stoffe. Auch als Lavoisier im Jahre 1777 zeigte, dass der von Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) und Joseph Priestley (1733–1804), unabhängig voneinander, im Jahre 1774 als Luftbestandteil erkannte Sauerstoff (vgl. S. 13) für die Verbrennung notwendig ist und dass bei der Verbrennung eine Gewichtszunahme und nicht eine Gewichtsabnahme zu beobachten ist, gab man die Phlogistontheorie noch nicht auf, sondern suchte sie durch Zusatzhypothesen zu retten. So betrachtete man den Sauerstoff als dephlogistierte, d. h. von Phlogiston befreite Luft, welche ein großes Bestreben habe, anderen Stoffen ihr Phlogiston zu entziehen, und schrieb dem Phlogiston ein negatives Gewicht zu.

Heutzutage mag man vielleicht die Hartnäckigkeit nicht ganz begreifen, mit der man ein Jahrhundert lang die Phlogistonhypothese aufrechtzuerhalten suchte. Man muss aber bedenken, dass diese Hypothese einen wahren Kern enthielt. Das, was die Phlogistiker als entweichendes Phlogiston ansahen, ist in der heutigen Ausdrucksweise die freiwerdende Energie (s. unten). Dadurch, dass die Phlogistontheorie bei den Verbrennungserscheinungen nicht klar zwischen den energetischen und den stofflichen Umsetzungen unterschied und auch das Phlogiston als einen Stoff betrachtete, verstrickte sie sich bald in unlösbare Widersprüche, was zwangsläufig zur Klärung des Problems führte.

Die in den Gleichungen (2.26)–(2.30) zum Ausdruck gebrachte Oxidation der Elemente lässt sich dadurch wieder rückgängig machen, dass man die gebildeten Elementoxide – bei erhöhter Temperatur – mit Wasserstoff, welcher den gebundenen Sauerstoff unter Bildung von Wasser entziehen kann, umsetzt, z. B.: $Fe_2O_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,Fe + 3\,H_2O$. Man nennt diesen Entzug von Sauerstoff unter Bildung sauerstoffärmerer oder sauerstofffreier Stoffe, der die Oxidation rückgängig macht, Reduktion (von reducere (lat.) = zurückführen). Im Laboratorium und in der Technik macht man von dieser reduzierenden Wirkung des Wasserstoffs – ähnlich wie von der oxidierenden Wirkung des Sauerstoffs – vielfach Gebrauch.

In der gleichen Weise wie Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff an Wasserstoff abgeben können, vermögen auch Wasserstoffverbindungen ihren Wasserstoff auf Sauerstoff zu übertragen, z. B. $2\,NH_3 + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$. In Erweiterung des ursprünglichen Oxidationsbegriffs (s. oben) spricht man auch in diesen Fällen von einer Oxidation und definiert ganz allgemein eine Oxidation als die Zufuhr von Sauerstoff (vgl. Gl. (2.26)–(2.30)) oder den Entzug von Wasserstoff. Ganz entsprechend versteht man in Erweiterung des ursprünglichen Reduktionsbegriffs (s. oben) unter einer Reduktion den Entzug von Sauerstoff oder die Zufuhr von Wasserstoff (vgl. Gl. (2.22)–(2.25)). Die Zufuhr von Wasserstoff wird auch als Hydrierung bezeichnet.

[10] Von phlogistos (griech.) = verbrannt. [1]

Zur Oxidation und zur Reduktion benötigt man allerdings nicht notwendigerweise elementaren Sauerstoff bzw. Wasserstoff. Man kann ebensogut andere Stoffe zum Entzug bzw. zur Zufuhr von Sauerstoff oder Wasserstoff verwenden, z. B.:

$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HCl, \tag{2.31}$$

$$Fe_2O_3 + 3\,Mg \longrightarrow 2\,Fe + 3\,MgO. \tag{2.32}$$

Dementsprechend versteht man unter einem Oxidationsmittel allgemein ein sauerstoffzuführendes oder wasserstoffentziehendes Mittel und unter einem Reduktionsmittel ein sauerstoffentziehendes oder wasserstoffzuführendes Mittel. Bezüglich einer noch allgemeineren Definition des Oxidations- und Reduktionsbegriffs vgl. S. 237.

Wie aus den Gleichungen (2.31) und (2.32) darüber hinaus zu ersehen ist, ist bei einem chemischen Vorgang jede Oxidation zwangsläufig mit einer Reduktion verbunden und umgekehrt (vgl. hierzu S. 237). So wird im Falle von (2.31) Ammoniak oxidiert (Wasserstoffentzug) und Chlor gleichzeitig reduziert (Wasserstoffzufuhr); Ammoniak wirkt dabei als Reduktions-, Chlor als Oxidationsmittel. In analoger Weise erfolgt im Falle von (2.32) eine Oxidation von Magnesium (Sauerstoffzufuhr) und zugleich eine Reduktion von Eisenoxid (Sauerstoffentzug); Magnesium stellt das Reduktions-, Eisenoxid das Oxidationsmittel dar.

Neben den Oxidations- und Reduktionsreaktionen, die uns noch vielfach beschäftigen werden, nehmen unter den chemischen Umsetzungen die Säure- und Base-Reaktionen einen wichtigen Platz ein. Über sie soll in einem späteren Kapitel (vgl. S. 58) die Rede sein. Bezüglich doppelter Umsetzungen siehe S. 61.

3.2 Der Energieumsatz bei chemischen Reaktionen

3.2.1 Gesamtumsatz an Energie

Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser ist mit einer starken Wärmeentwicklung verknüpft:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + \text{Energie}.$$

Umgekehrt erfordert die Spaltung von Wasser in die Elemente eine Zufuhr von Energie:

$$\text{Energie} + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2 + O_2.$$

Es handelt sich hier um eine ganz allgemeine Erscheinung: chemische Reaktionen sind nicht nur mit einem Materie-Umsatz, sondern auch mit einem Energie-Umsatz verknüpft. Jeder chemische Stoff hat unter gegebenen Bedingungen einen bestimmten Energieinhalt. Ist bei einer chemischen Reaktion der Energieinhalt der Ausgangsstoffe (H') größer als der der Reaktionsprodukte (H''), also $H' > H''$, so wird bei der Umsetzung die Energiedifferenz $H' - H'' = \Delta H$ – meist in Form von Wärme – abgegeben; wir sprechen dann von einer exothermen Reaktion. Ist umgekehrt das Endsystem energiereicher als das Ausgangssystem, also $H'' > H'$, so wird bei der Umsetzung die Energie (Wärme) $H'' - H' = \Delta H$ von außen her aufgenommen: wir haben eine endotherme Reaktion vor uns. Beispiele für exotherme Reaktionen haben wir in den Verbrennungsreaktionen (2.26)–(2.30) kennengelernt. Die Energie wurde dabei in Form von Licht und Wärme frei.

Man pflegt den bei chemischen Reaktionen stattfindenden Energieumsatz, der gemäß $E = mc^2$ (S. 47) dem sehr kleinen Massenverlust oder -gewinn bei chemischen Umsetzungen entspricht, auf einen der Reaktionsgleichung entsprechenden Molumsatz an Materie sowie auf 25 °C und 1.013 bar zu beziehen und in Kilojoule (früher Kilokalorien; 1 kcal = 4.1868 kJ) auszudrücken,

da sich alle Reaktionen so leiten lassen, dass der damit verknüpfte Energieeffekt ganz in Form von Wärme (Reaktionsenthalpie ΔH[11]) auftritt.

Die Gleichung

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + 286.02\,kJ \tag{2.33}$$

besagt gemäß Vorstehendem, dass bei der Umsetzung von 1 mol $\widehat{=}$ 2.0159 g Wasserstoff und 0.5 mol $\widehat{=}$ 15.9994 g Sauerstoff unter Bildung von 1 mol $\widehat{=}$ 18.0153 g Wasser bei 25 °C und 1.013 bar eine Wärmemenge von 286.02 kJ frei wird (Bildungsenthalpie des Wassers) und dass umgekehrt zur Zerlegung von 18.0153 g Wasser in seine elementaren Bestandteile eine Energiemenge von 286.02 kJ aufgewendet werden muss[12] (Spaltungsenthalpie des Wassers).

Man betrachtet übereinkunftsgemäß den aus der Differenz der Energieinhalte H' (Ausgangssystem I) und H' (Endsystem II) hervorgehenden Energieumsatz ΔH einer chemischen Reaktion stets von der Seite des Ausgangssystems her und versieht ihn dementsprechend bei exothermen Reaktionen (Energieverlust des Ausgangssystems) mit einem negativen, bei endothermen Reaktionen (Energiegewinn des Ausgangssystems) mit einem positiven Vorzeichen, definiert also einheitlich ΔH als $H'' - H'$. Gemäß dieser Feststellung hat die Bildungsenthalpie ΔH des Wassers den Wert $-286.02\,kJ\,mol^{-1}$, die Spaltungsenthalpie ΔH den Wert $+286.02\,kJ\,mol^{-1}$, entsprechend den thermochemischen Reaktionsgleichungen:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O \qquad \Delta H = -286.02\,kJ\,mol^{-1},$$

$$H_2O \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2 \qquad \Delta H = +286.02\,kJ\,mol^{-1}.$$

Das Vorzeichen der Reaktionsenthalpien ist nach dem vorstehend Gesagten identisch mit dem Vorzeichen, das diese erhalten, wenn man sie auf die linke Seite der Reaktionsgleichung schreibt:

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 - 286.02\,kJ \longrightarrow H_2O, \tag{2.34a}$$

$$H_2O + 286.02\,kJ \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2} O_2. \tag{2.34b}$$

Wie ersichtlich, sind diese Gleichungen (2.34a) und (2.34b) untereinander und mit Gleichung (2.33) identisch, da man bei thermochemischen Gleichungen wie bei mathematischen Gleichungen Zahlenwerte unter Vorzeichenwechsel auf die andere Seite der Gleichung setzen kann.

Bei der Angabe einer thermochemischen Gleichung wie der Gleichung (2.33) müssen Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems genau definiert sein, da der Enthalpiegehalt H der Stoffe von ihrem Zustand abhängt. So bezieht sich die Gleichung (2.33) auf 25 °C und 1.013 bar (Standardzustand, vgl. Normalbedingungen), gasförmigen Wasserstoff, gasförmigen Sauerstoff und flüssiges Wasser (neuerdings wird ein Bezug auf den Druck 1 bar empfohlen). Leitet man z. B. die Reaktion so, dass nicht flüssiges sondern gasförmiges Wasser entsteht, so geht von dem obigen Enthalpiebetrag die Enthalpie ab, die erforderlich ist, um 1 mol Wasser bei 25 °C und 1.013 bar Druck zu verdampfen. Sie beträgt $44.04\,kJ\,mol^{-1}$, sodass bei der Bildung von 1 mol Wasserdampf aus gasförmigem Wasserstoff und gasförmigem Sauerstoff bei 25 °C und 1.013 bar nur $286.02 - 44.04 = 241.98\,kJ\,mol^{-1}$ frei werden.

---

[11] Da die Reaktionswärme bei konstantem Druck (ΔH), die der Chemiker durchweg misst, von der Reaktionswärme bei konstantem Volumen (ΔU) verschieden ist, bezeichnet man erstere zur Unterscheidung von letzterer (Reaktionsenergie) als Reaktionsenthalpie: thalpos (griech.) = Wärme; en (griech.) = darin.

[12] In die thermochemischen Gleichungen darf streng genommen nur ΔU mit einbezogen werden. Allerdings sind ΔU und ΔH bei Reaktionen ohne (mit) Volumenänderung identisch (bei Raumtemperatur fast identisch).

Die im Vorstehenden zum Ausdruck kommende Erfahrungstatsache, dass die umgesetzte Reaktionsenthalpie nur vom Anfangs- und Endzustand des chemischen Systems, nicht aber davon abhängt, ob die Reaktion direkt (Wasserstoffgas + Sauerstoffgas ⟶ Wasserdampf) oder in Stufen (Wasserstoffgas + Sauerstoffgas ⟶ flüssiges Wasser; flüssiges Wasser ⟶ Wasserdampf) vorgenommen wird, gilt für alle chemischen Reaktionen und wurde von dem St. Petersburger Chemieprofessor Hermann Hess (1802–1850) im Jahre 1840 zu folgendem Gesetz (Hess'scher Satz) verallgemeinert: Die beim Übergang eines chemischen Systems von einem bestimmten Anfangs- in einen bestimmten Endzustand abgegebene oder aufgenommene Enthalpie ist unabhängig vom Wege der Umsetzung. Führt man hiernach ein chemisches System (Abb. 2.17) einmal auf dem Wege I, das andere Mal auf dem Wege II von einem gegebenen Anfangszustand A in einen gegebenen Endzustand B über, so sind die auf beiden Wegen insgesamt entwickelten bzw. verbrauchten Enthalpien $\Delta H'$ und $\Delta H''$ einander gleich:

$$\Delta H' = \Delta H''. \tag{2.35}$$

Der Hess'sche Satz stellt seinerseits einen Spezialfall des 2 Jahre später (1842) von dem deutschen Arzt Julius Robert Mayer (1814–1878) erkannten, von J. P. Joule (1843) durch Versuche gestützten und von H. v. Helmholtz (1847) allgemein aufgestellten 1. Hauptsatzes der Thermodynamik oder Satzes von der Erhaltung der Energie dar, welcher ganz allgemein zum Ausdruck bringt, dass bei irgendeinem – also nicht nur bei einem chemischen – Vorgang abgegebene oder aufgenommene Energie nur vom Anfangs- und Endzustand des Systems, nicht aber vom Wege des Vorgangs abhängig ist. Träfe dieser 1. Hauptsatz nicht zu, so könnte man (vgl. Abb. 2.17) einen Vorgang sich auf dem Wege I unter Entwicklung der Energie ΔH_{I} abspielen lassen, um ihn dann auf dem Wege II unter Aufwendung der kleineren Energie ΔH_{II} wieder rückgängig zu machen. Gewonnen wäre dabei der Energiebetrag $\Delta H_{\mathrm{I}} - \Delta H_{\mathrm{II}} = \Delta H$, während sich das zur Arbeitsleistung verwendete System wieder im Anfangszustand befände und daher zu erneuter Arbeitsleistung verwendbar wäre. Die Erfahrung zeigt, dass ein derartiges Perpetuum mobile 1. Art, das fortgesetzt Energie aus Nichts erschafft, nicht konstruierbar ist.

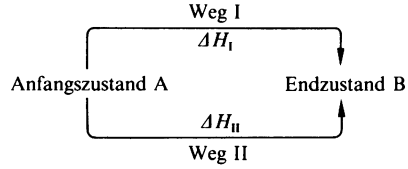


Abb. 2.17 Enthalpieänderung und Reaktionsweg.

Der Hess'sche Satz wird häufig dazu benutzt, Reaktionsenthalpien ΔH, die direkt nicht oder nur sehr schwierig messbar sind, indirekt zu bestimmen. So kann man z. B. die bei der Verbrennung von Kohlenstoff zu Kohlenoxid ($C + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO$) freiwerdende Wärme $\Delta H_{C\to CO}$ unterhalb 1000 °C nicht unmittelbar ermitteln, weil hier bei der Oxidation von Kohlenstoff stets ein Gemisch von Kohlenoxid und Kohlendioxid entsteht. Dagegen ist sowohl die quantitative Verbrennung von Kohlenstoff mit überschüssigem Sauerstoff zu Kohlendioxid ($C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 393.77\,\mathrm{kJ}$) wie die quantitative Verbrennung von – auf anderem Wege rein dargestelltem – Kohlenoxid zu Kohlendioxid ($CO + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CO_2 + 283.17\,\mathrm{kJ}$) experimentell leicht realisierbar. Gemäß dem aus dem Hess'schen Satz folgenden Schema (vgl. Abb. 2.18) gilt dann, dass $\Delta H_{C\to CO} + (-283.17\,\mathrm{kJ}) = -393.77\,\mathrm{kJ}$ ist, woraus sich $\Delta H_{C\to CO}$ zu $-110.60\,\mathrm{kJ}$ ergibt. Die angegebenen Reaktionswärmen (Verbrennungsenthalpien) gelten dabei für Graphitkohlenstoff, 25 °C und $1\,\mathrm{atm} = 1.013\,\mathrm{bar}$.

Der Hess'sche Satz ermöglicht auch eine drastische Reduzierung der Tabellenwerke der Reaktionsenthalpien. Wie nämlich eine einfache Überlegung zeigt, genügt es, die – direkt oder

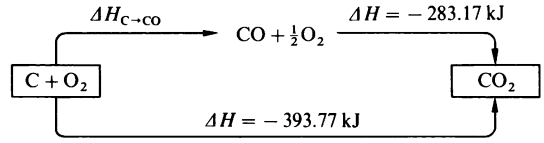


Abb. 2.18

indirekt bestimmten – molaren Enthalpien der Verbindungsbildung aus den Elementen (Bildungsenthalpien ΔH_f[13]) zu tabellieren, da sich aus diesen Größen ohne weiteres die Reaktionsenthalpien aller Umsetzungen ableiten lassen, an welchen diese katalogisierten Stoffe beteiligt sind. Denn jede chemische Reaktion kann im Gedankenexperiment in die beiden Stufen einer Spaltung der Edukte in die Elemente und einer Bildung der Produkte aus den Elementen zerlegt werden, sodass sich die gesuchte Reaktionsenthalpie gemäß dem Hess'schen Satz als die Differenz der Summen von Bildungsenthalpien der End- und Ausgangsstoffe ergibt:[14]

$$\Delta H = \sum n\Delta H_f^{\text{Produkte}} - \sum n\Delta H_f^{\text{Edukte}}. \tag{2.36}$$

Man pflegt die Bildungsenthalpien – und dementsprechend die daraus hervorgehenden Reaktionsenthalpien – auf 25 °C, 1.013 bar und die unter diesen Bedingungen stabilen Zustandsformen der beteiligten Stoffe zu beziehen. Sie liegen im Falle binärer, bei Raumtemperatur isolierbarer Verbindungen A_mB_n (A, B = Atome verschiedener Elemente) im Bereich $\Delta H_f = -2200$ bis ca. $+700\,kJ\,mol^{-1}$ (z. B. UF_6 −2165, Al_2O_3 −1677, CO_2 −394, H_2O −286, NH_3 −46, NCl_3 +230, HN_3 +294, $Cu(N_3)_2$ $+599\,kJ\,mol^{-1}$).

3.2.2 Umsatz an freier und gebundener Energie

Früher glaubte man, dass die Größe der Reaktionswärme (Reaktionsenthalpie) einer Reaktion ein Maß für ihre chemische Triebkraft (Affinität) sei (Thomsen-Berthelot'sches Prinzip) und dass dementsprechend nur exotherme Reaktionen freiwillig ablaufen könnten. Diese Annahme hat sich als irrig erwiesen. Wie wir heute wissen, setzt sich die Reaktionswärme $W_{\text{gesamt}} = \Delta H$ aus zwei Gliedern, der freien sowie gebundenen Wärme W_{frei} und W_{gebunden} zusammen ($W_{\text{gesamt}} = W_{\text{frei}} + W_{\text{gebunden}}$), von denen lediglich der auch als Arbeitsleistung gewinnbare Anteil W_{frei} (maximale Arbeit einer Reaktion; freie Reaktionsenthalpie ΔG[15]) den Reaktionsablauf bestimmt (J. H. van 't Hoff, 1883), indem nur solche Umsetzungen freiwillig abzulaufen vermögen, bei denen freie Enthalpie ΔG abgegeben wird, also Arbeit gewonnen werden kann (negatives Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie = exergonische Reaktionen), während Reaktionen, bei denen freie Enthalpie aufgenommen werden muss, nur durch Energiezufuhr erzwungen werden können (positives Vorzeichen der freien Reaktionsenthalpie = endergonische Reaktionen). Der in seiner Energieform gebundene, nur in Form von Wärme umsetzbare Anteil W_{gebunden} ist mit diesem Reaktionsablauf zwangsläufig gekoppelt. Vorzeichen und Größe des Umsatzes W_{gebunden} bedingen dabei das Vorzeichen der Gesamtenergie W_{gesamt} des freiwillig verlaufenden Vorgangs und damit dessen exothermen oder endothermen Charakter.[16]

---

[13] Index f von formation (engl.) = Bildung.

[14] n bezeichnet in (2.36), (2.37) und (2.38) die Molzahl, mit der sich der betreffende Reaktionsteilnehmer an der Formelgleichung der betrachteten Reaktion beteiligt.

[15] Von der für konstanten Druck gültigen freien Reaktionsenthalpie (Gibbs-Energie) ΔG (= ausschließliche Nutzarbeit einer Reaktion) unterscheidet man die für konstantes Volumen gültige freie Reaktionsenergie (Helmholtz-Energie) ΔA = Nutz- + Volumenarbeit einer Reaktion: $\Delta A = \Delta G + p \cdot \Delta V$ bzw. (bei Gasreaktionen) $\Delta A = \Delta G + \Delta n \cdot R \cdot T$ ($p \cdot \Delta V = \Delta n \cdot R \cdot T$: die auf die Änderung der Gasmolzahl um Δn und auf die dadurch bedingte Änderung des Volumens ΔV zurückzuführende Volumenarbeit).

[16] Auch endotherme Reaktionen können somit freiwillig ablaufen, wenn die Gesamtenergie durch die gebundene Energie überkompensiert wird, z. B. Zerfall von N_2O_3(g) in NO(g) und NO_2(g): $W_{\text{gesamt}} = \Delta H = +39.7$, $W_{\text{gebunden}} = +41.3$, $W_{\text{frei}} = \Delta G = -1.6\,kJ\,mol^{-1}$.

Auch für die freie Enthalpie $W_{frei} = \Delta G$ (und damit auch für die gebundene Enthalpie $W_{gebunden}$ gilt ein dem 1. Hauptsatz entsprechender – auf den französischen Physiker Sadi Carnot (1796–1832) zurückgehender (1824) und von R. Clausius und W. Thomson weiter ausgebauter (1850) – Satz über die Unabhängigkeit dieser (maximal gewinnbaren) Enthalpie vom (isothermen) Reaktionsweg (2. Hauptsatz der Thermodynamik oder Satz von der Erhaltung der freien Enthalpie). Als Beispiel hierfür seien im nachfolgenden Schema (obere Zahl: $W_{frei} = \Delta G$, mittlere Zahl: $W_{gebunden}$, untere Zahl: $W_{gesamt} = \Delta H$) die Enthalpieumsätze (in kJ) bei der stufenweisen und bei der direkten Bildung von gasförmigem Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas bei 25 °C und 1.013 bar wiedergegeben:

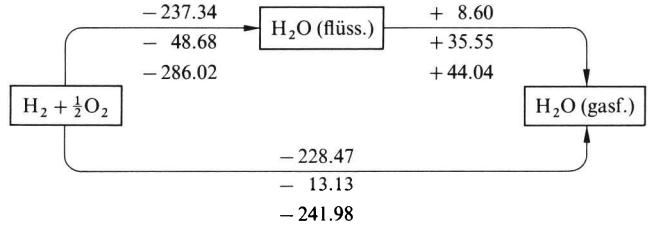


Abb. 2.19

Leitet man also z. B. die Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff- und Sauerstoffgas in einem galvanischen Element (Knallgaselement) so, dass elektrische Energie dabei gewonnen wird (vgl. S. 235), so lassen sich je Mol gebildeten Wassers von den 286.02 kJ Bildungsenthalpie (W_{gesamt}) maximal 237.34 kJ (W_{frei}) in Form von elektrischer Energie gewinnen, während der Restbetrag von −48.68 kJ ($W_{gebunden}$) das galvanische Element erwärmt. Ein perpetuum mobile 2. Art, das laufend Arbeit durch restlose Umwandlung von Wärme leistet, ist erfahrungsgemäß nicht konstruierbar.

Analog den Reaktionsenthalpien (s. oben) werden zweckmäßig auch die freien Reaktionsenthalpien in Form von freien Bildungsenthalpien ΔG_f[13] von Einzelstoffen tabelliert. Aus den für 25 °C und 1.013 bar gültigen ΔG_f-Werten lassen sich dann, auf einem der Gleichung (2.36) entsprechenden Wege die freien Reaktionsenthalpien aller Umsetzungen ableiten, an welchen die katalogisierten Stoffe beteiligt sind[14]:

$$\Delta G = \sum n \cdot \Delta G_f^{\text{Produkte}} - \sum n \cdot \Delta G_f^{\text{Edukte}}. \tag{2.37}$$

Der Umsatz an gebundener Energie $W_{gebunden}$ geht auf den unterschiedlichen Entropieinhalt der an einer chemischen Reaktion beteiligten Stoffe zurück. Dabei kann die Entropie[17] S (Dimension Joule pro Kelvin und Mol) als Maß der molekularen Unordnung (anschaulicher als Maß der molekularen Bewegungsfreiheit) angesehen werden (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Mit jeder Zunahme der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit) z. B. durch Temperaturerhöhung, Schmelzen, Verdampfen, Expandieren chemischer Stoffe vergrößert sich deren Entropieinhalt. Dementsprechend weisen z. B. auch kristalline Feststoffe, deren Bestandteile ja mehr oder weniger starr angeordnet sind, kleinere – auf eine Formeleinheit bezogene – Entropien auf als Flüssigkeiten oder gar Gase, in welchen eine besonders hohe molekulare Unordnung vorliegt (z. B. betragen die molaren Entropien der Metalle maximal 85 J mol^{-1} K^{-1}, wogegen die einatomigen Edelgase Entropien zwischen 125 bis 190 J mol^{-1} K^{-1} bei 25 °C, 1.013 bar aufweisen).[18]

---

[17] entrepein (griech.) = umkehren.

[18] Bei den Feststoffen nimmt die – auf 1 mol Atome bezogene – Entropie mit ihrer Härte ab (z. B. Hg 76.07, Pb 64.85, W 32.66, $C_{Diamant}$ 2.38 J mol^{-1} K^{-1}), bei den Gasen mit der Zahl der Molekülatome (z. B. einatomige Gase 150 J mol^{-1} K^{-1}, Gase mit zweiatomigen Molekülen 100 J mol^{-1} K^{-1} Atome, Gase mit drei- bzw. vieratomigen Molekülen 80 bzw. 60 J mol^{-1} K^{-1} Atome; vgl. Freiheitsgrade der Moleküle).

Da mithin jeder chemische Stoff bei definierten Bedingungen (Bezugspunkt: 25 °C, 1.013 bar) einen ganz bestimmten Entropieinhalt besitzt, kommt auch dem gesamten Ausgangssystem einer chemischen Reaktion ein definierter Entropievorrat zu, der als Summe der Einzelentropien S aller Ausgangsstoffe gegeben ist. Gleiches gilt für das Endsystem. Bei der Umwandlung des Ausgangs- in das Endsystem wird somit ein durch die Differenz dieser Entropiesummen festgelegte Entropiemenge (Reaktionsentropie ΔS[19]) nach außen hin frei (negatives Vorzeichen; exotrope Reaktionen) oder von außen her gebunden (positives Vorzeichen; endotrope Reaktionen)[14]:

$$\Delta S = \sum n \cdot S^{\text{Produkte}} - \sum n \cdot S^{\text{Edukte}}. \tag{2.38}$$

Der bei einer Reaktion umgesetzten Entropiemenge ΔS entspricht bei der Reaktionstemperatur T (in Kelvin) eine gebundene Reaktionswärme von

$$W_{\text{gebunden}} = T \cdot \Delta S, \tag{2.39}$$

die infolge des verschiedenen Entropieinhalts von Ausgangs- und Endystem bei chemischen Reaktionen zusätzlich zur freien Reaktionsenthalpie $W_{\text{frei}} = \Delta G$ umgesetzt wird. Die Beziehung $W_{\text{gesamt}} = W_{\text{frei}} + W_{\text{gebunden}}$ für den Gesamtumsatz $W_{\text{gesamt}} = \Delta H$ an Energie bei chemischen Reaktionen (konstanter Druck) lässt sich somit wie folgt schreiben (Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung[20]; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie):

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S. \tag{2.40}$$

Die Gleichung (2.40) ist eine Fundamentalgleichung der chemischen Thermodynamik und ermöglicht u. a. die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie ΔG einer Umsetzung aus den rein kalorischen Größen der Reaktionsenthalpie ΔH sowie der Reaktionsentropie ΔS, von denen die erstere direkt, die letztere indirekt auf dem Wege über molare Wärmekapazitäten C_p (s. dort) und daraus folgende Einzelentropien S experimentell messbar ist.

Beispielsweise errechnet sich für die Ammoniaksynthese ($3\,H_2 + N_2 \longrightarrow 2\,NH_3$) bei 25 °C (298.15 K) aus der Reaktionsenthalpie $\Delta H(NH_3) = [2\Delta H_f(NH_3)] - [3\Delta H_f(H_2) + \Delta H_f(N_2)] = [2 \cdot (-46.14)] - [3 \cdot 0 + 0] = -92.28\,\text{kJ mol}^{-1}$ (vgl. Gl. (15)) und der Reaktionsentropie $\Delta S = [2S(NH_3)] - [3S(H_2) + S(N_2)] = [2 \cdot 192.4] - [3 \cdot 130.7 + 191.6] = -198.9\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = -0.1989\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$ (vgl. (2.38)) die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ zu $-92.28 - 298.15 \cdot (-0.1989) = -32.98\,\text{kJ mol}^{-1}$. Mithin stellt die exotherme und exotrope Umsetzung von Wasserstoff und Stickstoff zu Ammoniak eine bei 25 °C freiwillig verlaufende exergone Reaktion dar ($\Delta G_f(NH_3) = {}^{-32.98}/_{2} = -16.49\,\text{kJ mol}^{-1}$).

Literatur zu Kapitel II

Die chemische Reaktion

[1] **Phlogistontheorie**

D. McKie: Die Phlogistontheorie, Endeavour **18** (1959) 144–147.

[2] **Reaktionsenthalpien**

Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, herausgegeben vom National Bureau of Standards, Washington, ACS.

[19] Von der normalerweise benutzten Reaktionsentropie bei konstantem Druck (ΔS_p) unterscheidet man die Reaktionsentropie bei konstantem Volumen (ΔS_V).

[20] Exakt: $\Delta H = \Delta G + T \cdot \Delta S_p$. Für Reaktionen bei konstantem Volumen gilt entsprechend: $\Delta U = \Delta A + T \cdot \Delta S_V$.

Kapitel III

Atom- und Molekülion

Vergleicht man die Atommassen der leichteren Elemente miteinander, so macht man die interessante Feststellung, dass sich diese als ganzzahlige Vielfache der Atommasse des Wasserstoffs darstellen lassen. So kommt etwa dem Helium-, Kohlenstoff-, Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom die 4-, 12-, 14- bzw. 16-fache Atommasse des Wasserstoffs zu. Dieser Sachverhalt veranlasste den englischen Arzt William Prout (1785–1850) bereits im Jahre 1815 zu der kühnen Hypothese (Prout'sche Hypothese), dass alle chemischen Elemente aus dem leichtesten Element Wasserstoff aufgebaut seien. Damit wurde erstmals die Annahme von der Unteilbarkeit der Atome in Zweifel gezogen. Man ließ dann die Prout'sche Ansicht wieder fallen, als sich herausstellte, dass die – inzwischen genauer zugänglichen – Atommassen, insbesondere der schwereren Elemente, bezogen auf Wasserstoff als Einheit, von der Ganzzahligkeit abwichen. Wie wir heute wissen, stellen die Atome in der Tat nicht die kleinsten Materieteilchen dar. Sie sind teilbar und setzen sich, wie in den nachfolgenden Abschnitten erläutert sei, aus Untereinheiten des Wasserstoffs zusammen. Somit hat sich die Prout'sche Hypothese heute als eine geniale Intuition erwiesen.

Dass am Aufbau der Materie elektrische Ladungen beteiligt sind, folgerte man schon frühzeitig aus der bekannten Tatsache, dass etwa durch gegenseitiges Reiben geeigneter Stoffe Elektrizität erzeugt werden kann (vgl. Elektrisiermaschine). Eine erste Bestätigung fand diese Vorstellung durch physikalische und chemische Studien an wässerigen Lösungen polarer Stoffe. Wir wollen uns nun diesen Untersuchungen, die zum Ionenbegriff und darüber hinaus auch zum Elektronen- und Protonenbegriff führten, zuwenden.

1 Ionenlehre

1.1 Die elektrolytische Dissoziation. Der Ionenbegriff

1.1.1 Experimentalbefunde: Mengenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffauflösung

Löst man Chlorwasserstoff HCl, ein bei −85 °C verflüssigbares, farbloses Gas, in Wasser auf, so erhält man die sogenannte Salzsäure. Die chemischen Eigenschaften des reinen, wasserfreien, verflüssigten Chlorwasserstoffs sind nun ganz andere als die seiner wässerigen Lösung. So löst z. B. die wässerige Lösung Zink, Eisen und viele andere Metalle unter Entwicklung von Wasserstoff auf (z. B. $Zn + 2\,HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$) und rötet blaues Lackmuspapier, während weder der reine verflüssigte Chlorwasserstoff noch das reine flüssige Wasser diese Reaktion geben. Gleiches gilt von den physikalischen Eigenschaften. So leitet z. B. die wässerige Lösung gut den elektrischen Strom unter Bildung von Chlor am positiven und Wasserstoff am negativen Pol, während reiner, flüssiger Chlorwasserstoff und reines, flüssiges Wasser praktisch Nichtleiter sind. Der Chlorwasserstoff muss sich demnach bei seiner Auflösung in Wasser irgendwie verändern.

Welcher Art diese Veränderung ist, ergibt sich bei einer Bestimmung der Molekülmasse des gelösten Chlorwasserstoffs nach der Gefrierpunktsmethode (s. dort). Es stellt sich dabei nämlich heraus, dass die Gefrierpunktserniedrigung ΔT der wässerigen Lösung rund doppelt so groß ist, als sie sich gemäß der Gleichung $\Delta T = E \cdot n$ aus der Molmenge n des aufgelösten Chlorwasserstoffs – bei Zugrundelegen der Molekülmasse 36.5 – errechnet. Das bedeutet, dass die Lösung doppelt so viele ($2n$) Teilchen enthält, als der aufgelösten Zahl (n) von Chlorwasserstoffmolekülen entspricht. Jedes Chlorwasserstoffmolekül HCl muss sich also in der wässerigen Lösung in zwei Teilchen aufgespalten haben. Diese Teilchen können nach der Formel HCl nur das Wasserstoff- und das Chlorteilchen sein.

Die elektrische Leitfähigkeit der Lösung zeigt andererseits, dass die beiden Teilchen elektrisch geladen sind, und zwar wandern bei der elektrischen Stromleitung (Elektrolyse) die Chlorteilchen zur positiv geladenen, die Wasserstoffteilchen zur negativ geladenen Elektrode, was eine negative Aufladung der Chloratome und eine positive Aufladung der Wasserstoffatome nahelegt.

Somit sprechen alle Anzeichen für die Annahme einer Spaltung ungeladener Chlorwasserstoffmoleküle HCl in positiv geladene Wasserstoffteilchen H^+ und negativ geladene Chlorteilchen Cl^-:

$$HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-.$$

1.1.2 Arrhenius'sche Ionenhypothese

Den Sachverhalt, dass viele Stoffe, die man zur Unterscheidung von den in wässeriger Lösung nicht leitenden Nichtelektrolyten (wie Alkohol, Ether, Chloroform, Benzol) unter der Bezeichnung Elektrolyte[1] zusammenfasst, bei der Auflösung in Wasser nicht nur in einzelne Moleküle, sondern darüber hinaus in positiv und negativ geladene Molekülteile zerfallen, hat der schwedische Physikochemiker Svante Arrhenius (1859–1927) erkannt und mit dem Namen elektrolytische Dissoziation belegt. Gemäß seiner in den Jahren 1884–1887 aufgestellten Theorie der elektrolytischen Dissoziation bezeichnet man die durch Molekülspaltung gebildeten, geladenen Teilchen als Ionen[2], und zwar nennt man die positiv geladenen Teilchen Kationen, weil sie bei der Elektrolyse zur negativen Kathode wandern und die negativ geladenen Teilchen Anionen, weil sie von der positiv geladenen Anode angezogen werden[3].

Die Annahme einer elektrolytischen Dissoziation stieß anfangs auf vielfachen Widerspruch, da man den Unterschied zwischen Atomen und Ionen nicht genügend beachtete. So wurde beispielsweise der Einwand gemacht, dass in Natriumchloridlösungen (NaCl) – welche farblos, geruchlos und beständig sind – kein freies Natrium und kein freies Chlor vorhanden sein könne, weil Natrium Wasser sofort unter Wasserstoffentwicklung zersetze und Chlorlösungen grüngelb seien und einen angreifenden Geruch besäßen. Hierzu ist zu bemerken, dass die Lösung nach der Ionenlehre ja gar keine ungeladenen Natrium- und Chlor-Atome, sondern geladene Natrium- und Chlorid-Ionen enthält, die infolge ihrer elektrischen Ladung einen anderen Energieinhalt als die Atome besitzen und sich daher auch chemisch und physikalisch ganz anders als diese verhalten müssen.

---

[1] Die von M. Faraday geprägten Namen Elektrolyse (Zerlegung durch den elektrischen Strom) und Elektrolyt (elektrolytisch zerlegbarer Stoff) leiten sich ab von lysis (griech.) = Trennung (vgl. Analyse = Auftrennung).

[2] ion (griech.) = wandernd.

[3] Der positive Pol einer Stromquelle wurde nach kata (griech.) = hinab und hodos (griech.) = Weg als Kathode bezeichnet, weil der – damals noch fälschlicherweise als Strom positiver Ladungsträger betrachtete – elektrische Strom auf seinem Wege vom positiven zum negativen Pol gewissermaßen hinab fließt. Der negative Pol erhielt dementsprechend nach ana (griech.) = hinauf den Namen Anode. Tatsächlich ist – wie oben ausgeführt – die Kathode der negative, die Anode der positive Pol. Der ebenfalls vom griechischen hodos = Weg abgeleitete Name Elektrode bezeichnet ganz allgemein eine Kathode oder Anode, an der sich der Übergang des elektrischen Stroms von einem Medium in ein anderes vollzieht. Je nach der Richtung des Stroms fungiert eine Elektrode als Kathode oder Anode.

Einteilung der Elektrolyte

Unter den Elektrolyten lassen sich drei große Gruppen unterscheiden, die Säuren, die Basen und die Salze.

Unter Säuren H_nA (n = Wertigkeit des Säurerestes – Acylrestes[4] – A) versteht man solche Stoffe, die wie der Chlorwasserstoff HCl in wässeriger Lösung positiv geladene Wasserstoff-Ionen H^+ bilden (bezüglich einer moderneren Definition der Säuren vgl. S. 253). Beispiele für solche Säuren sind etwa die Salpetersäure (HNO_3, die Schwefelsäure (H_2SO_4) und die Phosphorsäure (H_3PO_4):

$$HNO_3 \longrightarrow H^+ + NO_3^-; \quad H_2SO_4 \longrightarrow 2\,H^+ + SO_4^{2-}; \quad H_3PO_4 \longrightarrow 3\,H^+ + PO_4^{3-}.$$

Die bei der Dissoziation auftretenden Wasserstoff-Ionen H^+ bedingen den sauren Geschmack der Säuren (daher ihr Name) und färben ein in die Lösung eingetauchtes blaues Lackmuspapier (Reagens auf Säuren) rot.

Das Gegenstück zu den Säuren bilden die Basen (Laugen) $B(OH)_m$ (m = Wertigkeit des Baserestes B), welche die Eigenschaft haben, umgekehrt rotes Lackmuspapier (Reagens auf Basen) zu bläuen. Diese Blaufärbung sowie der laugenhafte (seifenartige) Geschmack der Basen wird durch negativ geladene Hydroxid-Ionen OH^- (frühere Bezeichnung: Hydroxyl-Ionen) bedingt, und man definiert dementsprechend Basen als Stoffe, die in wässeriger Lösung negativ geladene Hydroxid-Ionen bilden (bezüglich einer moderneren Definition der Basen vgl. S. 261). Beispiele hierfür sind das Natriumhydroxid NaOH (wässerige Lösung: Natronlauge) und das Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (wässerige Lösung: Kalkwasser):

$$NaOH \longrightarrow Na^+ + OH^-; \quad Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + 2\,OH^-.$$

Die aus Säureresten A und Basenresten B zusammengesetzten, salzartig schmeckenden Salze B_bA_a schließlich leiten sich von den Säuren H_nA durch Ersatz der Wasserstoff-Ionen H^+ durch positive Basereste B^{m+} bzw. von den Basen $B(OH)_m$ durch Ersatz der Hydroxid-Ionen OH^- durch negative Säurereste A^{n-} ab ($b : a = n : m$) und bilden entsprechend ihrer Zusammensetzung in wässeriger Lösung (soweit sie löslich sind) Base-Kationen B^{m+} und Säure-Anionen A^{n-}. Als Beispiel seien etwa angeführt: Natriumnitrat $NaNO_3$, Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$, Natriumsulfat Na_2SO_4, Calciumsulfat $CaSO_4$, Natriumphosphat Na_3PO_4 und Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$:

$$\begin{aligned} NaNO_3 &\longrightarrow Na^+ + NO_3^-, & Na_2SO_4 &\longrightarrow 2\,Na^+ + SO_4^{2-}, \\ Na_3PO_4 &\longrightarrow 3\,Na^+ + PO_4^{3-}, & Ca(NO_3)_2 &\longrightarrow Ca^{2+} + 2\,NO_3^-, \\ CaSO_4 &\longrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}, & Ca_3(PO_4)_2 &\longrightarrow 3\,Ca^{2+} + 2\,PO_4^{3-}. \end{aligned}$$

Die verschiedene stöchiometrische Zusammensetzung der Salze B_bA_a wird dabei durch die Anzahl n bzw. m der positiven Ladungen der Kationen und Anionen bedingt, da deren Vereinigung ja elektroneutrale Moleküle ergeben muss ($b \cdot m = a \cdot n$).

Je nach der Zahl der durch Base-Kationen ersetzbaren Wasserstoffatome spricht man von einbasigen, zweibasigen, dreibasigen (oder einwertigen, zweiwertigen usw., aber nicht einbasischen, zweibasischen usw.) Säuren. Salpetersäure ist danach eine einbasige, Phosphorsäure eine dreibasige Säure. In gleicher Weise unterscheidet man je nach der Zahl der durch Säure-Anionen ersetzbaren Hydroxidgruppen einsäurige, zweisäurige, dreisäurige (oder einwertige, zweiwertige usw.) Basen. Sind nicht alle Wasserstoffatome einer mehrbasigen Säure durch Base-Kationen bzw. nicht alle Hydroxidgruppen einer mehrsäurigen Base durch Säure-Anionen ersetzt, so spricht man von sauren (Hydrogen-, Bi-) bzw. basischen (Hydroxid-) Salzen; z. B. $NaHSO_4$: saures Natriumsulfat (Natriumhydrogensulfat, Natriumbisulfat), $Ca(OH)NO_3$: basisches Calciumnitrat (Calciumhydroxidnitrat).

[4] Die Bezeichnung Acylrest (= Säurerest) und acid (= sauer) leiten sich ab von acidus (lat.) = sauer.

In den ungelösten reinen Salzen sind die in wässeriger Lösung beobachteten Ionen bereits vorgebildet, und zwar liegen in ihnen die Kationen und Anionen, bei welchen es sich sowohl um Atom-Ionen (wie Na^+, Ca^{2+}, Cl^-) als auch – aus mehreren Atomen zusammengesetzten – Molekül-Ionen (wie NH_4^+, NO_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}) handeln kann, gemischt gepackt dicht nebeneinander (vgl. S. 133). Geschmolzene Salze leiten dementsprechend den Strom. Man bezeichnet dabei Stoffe, die aus Ionen aufgebaut sind, als echte Elektrolyte (z. B. NaCl) und unterscheidet sie von den potentiellen Elektrolyten, bei welchen eine Ionenbildung erst nach Auflösung der – in reinem Zustand nicht-ionisch gebauten (vgl. S. 142) – Stoffe erfolgt. Zu letzterer Gruppe gehören die Säuren (z. B. HCl).

Warum Säuren wie z. B. Chlorwasserstoff erst beim Auflösen in Wasser elektrolytisch dissoziieren, werden wir später erfahren (S. 261). Hier wollen wir uns mit der Vorstellung begnügen, dass sich das Wasser als Dielektrikum (Wasser hat eine große Dielektrizitätskonstante[5]) zwischen die geladenen Bestandteile des Chlorwasserstoffmoleküls schiebt und diese dadurch voneinander trennt.

Stärke der Elektrolyte

Ein Elektrolyt kann praktisch vollständig oder teilweise oder praktisch überhaupt nicht in Ionen gespalten sein. Dementsprechend unterscheidet man starke, mittelstarke und schwache Elektrolyte (vgl. hierzu S. 216). Die Salzsäure HCl ist z. B. eine starke Säure, da sie in wässeriger Lösung praktisch vollkommen in Ionen dissoziiert ist; die Blausäure HCN wird dagegen als schwache Säure bezeichnet, da sie in wässeriger Lösung weitgehend in Form undissoziierter HCN-Moleküle vorliegt. Ein besonders schwacher Elektrolyt ist das Wasser, das gemäß $HOH \longrightarrow H^+ + OH^-$ sowohl eine sehr schwache Säure wie eine sehr schwache Base ist und weder sauer noch basisch, sondern neutral reagiert, da die Anzahl der H^+- und OH^--Ionen gleich groß ist.

Die Stärke eines Elektrolyten pflegt man durch den so genannten Dissoziationsgrad α auszudrücken, der angibt, welcher Bruchteil ($\alpha \leqq 1$) der insgesamt gelösten Moleküle des Elektrolyten in Ionen dissoziiert ist (vgl. S. 217): α = Anzahl dissoziierter Moleküle / Gesamtzahl der Moleküle. Mit 100 multipliziert ergibt α den prozentualen Dissoziationsgrad. Wasser besitzt z. B. bei 25 °C den Dissoziationsgrad $\alpha = 1.8 \cdot 10^{-9}$, was besagt, dass $1.8 \cdot 10^{-7}$ % des Wassers in H^+ und OH^--Ionen gespalten sind.

Die Bestimmung des Dissoziationsgrades erfolgt z. B. durch Messung des osmotischen Druckes π bzw. der – diesem Druck proportionalen – Siedepunktserhöhung oder Gefrierpunktserniedrigung Δt bestimmen. Denn diese Größen (s. dort) ermöglichen ja gemäß den Beziehungen $\pi V = n \cdot R \cdot T$ bzw. $\Delta t = E \cdot n$ die Ermittlung der in einer untersuchten Lösung vorhandenen Gesamt-Molzahl n. Diese Zahl n hängt ihrerseits aber – wenn die Anzahl Mole des gelösten Elektrolyten vor der Dissoziation mit n' und die Zahl der bei der Dissoziation je Molekül entstehenden Ionen mit ν bezeichnet wird – mit dem Dissoziationsgrad α durch die Gleichung $n = n'(1-\alpha) + \nu n'\alpha = n' + n'(\nu - 1)\alpha$ bzw.

$$\alpha = \frac{n - n'}{n'(\nu - 1)}$$

zusammen, da n' mol eines Elektrolyten bei der Dissoziation $n'(1-\alpha)$ mol undissoziierter Moleküle und $\nu n'\alpha$ mol Ionen ergeben. Löst man also z. B. $n' = 0.24$ mol eines in zwei ($\nu = 2$) Ionen je Molekül zerfallenden Elektrolyten in Wasser auf, und ergibt die Bestimmung der Molzahl n

[5] Die Dielektrizitätskonstante ε eines Stoffs gibt gemäß $F = \frac{F_0}{\varepsilon}$ an, wievielmal kleiner die Anziehungskraft F zwischen zwei entgegengesetzten Ladungen in einem von dem betreffenden Stoff erfüllten Medium ist als die Anziehungskraft F_0 im Vakuum unter gleichen Bedingungen. In Benzol, welches eine rund 35-mal kleinere Dielektrizitätskonstante als Wasser aufweist, leitet HCl den elektrischen Strom nicht.

in der Lösung nach einer der oben genannten Methoden den Wert 0.30, so ist der Dissoziationsgrad $\alpha = (0.30 - 0.24) : [0.24(2-1)] = 0.25$, was bedeutet, dass 25 % des Elektrolyten in Ionen dissoziiert sind.

Zwei weitere Methoden zur Bestimmung des Dissoziationsgrades elektrolytischer Dissoziationen bestehen in der Messung der elektrischen Leitfähigkeit (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) und der Messung des elektrischen Potentials (s. dort). Bei dem ersten Verfahren vergleicht man die Leitfähigkeit (Λ_α) der Lösung eines Elektrolyten vom Dissoziationsgrad α mit der – aus Tabellen zu entnehmenden – Leitfähigkeit $\Lambda_{\alpha=1}$, die bei vollständiger Spaltung des Elektrolyten in Ionen ($\alpha = 1$) zu erwarten wäre: $\alpha = \Lambda_\alpha / \Lambda_{\alpha=1}$. Bei dem zweiten Verfahren ermittelt man aus dem Potential einer in die Elektrolytlösung eintauchenden Elektrode die Ionenkonzentration c_α des Elektrolyten und vergleicht sie mit der bei vollständiger Spaltung des Elektrolyten zu erwartenden Ionenkonzentration $c_{\alpha=1}$: $\alpha = c_\alpha / c_{\alpha=1}$.

Wie sich aus solchen experimentellen Bestimmungen von Dissoziationsgraden ergibt, ist der Dissoziationsgrad eines Elektrolyten keine Konstante, sondern bei gegebener Temperatur von der Verdünnung abhängig, und zwar nimmt er mit der Verdünnung zu. Die quantitativen Beziehungen hierfür werden wir später kennenlernen (vgl. Massenwirkungsgesetz[6], S. 213).

Reaktionen der Elektrolyte

Salze sind im Allgemeinen in wässeriger Lösung vollkommen in Ionen gespalten. Ist die Lösung so verdünnt, dass die beiden entgegengesetzt geladenen Ionenarten keine merklichen Kräfte aufeinander ausüben (ideale Ionenlösung), so setzen sich die physikalischen Eigenschaften der Salzlösung additiv aus den Eigenschaften der beiden Ionenarten zusammen. Dementsprechend ist z. B. die Farbe aller Permanganatlösungen $MMnO_4$ mit farblosem Metallion M^+ (wie Na^+, K^+, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$ violett, weil das Permanganat-Ion MnO_4^- violett gefärbt ist.

Ganz entsprechend stellen die chemischen Eigenschaften von verdünnten Elektrolytlösungen eine Summe der Eigenschaften von Kation und Anion dar. So fällt etwa aus wässerigen Lösungen aller löslichen Bleisalze PbX_2 (X z. B. = NO_3, CH_3CO_2) bei Zugabe von Schwefelsäure weißes Bleisulfat aus, weil die infolge der Dissoziation der Bleisalze vorhandenen Blei-Ionen Pb^{2+} ($PbX_2 \longrightarrow Pb^{2+} + 2X^-$) mit den aus der Dissoziation der Schwefelsäure stammenden Sulfat-Ionen SO_4^{2-} ($H_2SO_4 \longrightarrow 2H^+ + SO_4^{2-}$) zu schwerlöslichem Bleisulfat $PbSO_4$ zusammentreten:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4 .$$

Mithin können in Wasser gelöste Blei-Ionen Pb^{2+} durch Fällungsreaktion mit Sulfat-Ionen SO_4^{2-} nachgewiesen werden. In analoger Weise lässt sich das Chlorid-Ion Cl^- der Metallchloride ($MCl \longrightarrow M^+ + Cl^-$; M^+ z. B. = Na^+, K^+, $\frac{1}{2}Mg^{2+}$) in wässeriger Lösung daran erkennen, dass es mit Silbernitratlösung ($AgNO_3 \longrightarrow Ag^+ + NO_3^-$) einen schwerlöslichen weißen Niederschlag von Silberchlorid AgCl ergibt:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl .$$

---

[6] Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die aus Messungen des osmotischen Drucks, der Siedepunktserhöhung, der Gefrierpunktserniedrigung, der elektrischen Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Potentials hervorgehenden Werte von α aus Gründen, die später (S. 216) erörtert werden, etwas kleiner als die wahren Dissoziationsgrade sind und daher auch scheinbare Dissoziationsgrade genannt werden. Um zu den wahren Dissoziationsgraden zu kommen, müssen die zur Bestimmung von α (und damit der Molzahl n) dienenden Größen des osmotischen Drucks π_α, der Leitfähigkeit Λ_α und der Ionenkonzentration c_α vor Einsetzen in die betreffenden Bestimmungsgleichungen für α noch durch Korrektionsglieder y ($y < 1$) dividiert werden (S. 217). Eine direkte Bestimmung der wahren Konzentrationen c aller Reaktionsteilnehmer eines teilweise dissoziierenden Elektrolyten und damit eine direkte Bestimmung von α kann durch optische Methoden erfolgen (vgl. Lehrbücher der Physikalischen Chemie).

Man nennt solche Umsetzungen zwischen Ionen Ionenreaktionen[7]; sie verlaufen ganz allgemein sehr rasch (S. 413 f). Liegt das fragliche Atom oder die Atomgruppe in wässeriger Lösung nicht in Ionenform vor, so bleibt selbstverständlich die charakteristische Ionenreaktion aus. So reagiert z. B. das im Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 oder im Chloroform $CHCl_3$ an Kohlenstoff gebundene Chlor, welches in wässeriger Lösung nicht als Chlor-Ion abdissoziiert, nicht mit Silbernitratlösung unter Silberchloridbildung.

Eine im Laboratorium häufig durchgeführte Ionenreaktion ist die Neutralisation (S. 229) von Säuren und Basen. Gibt man chemisch äquivalente Mengen einer starken Säure (z. B. Salzsäure) und einer starken Base (z. B. Natronlauge) zusammen, so geht die Eigenschaft der Säure, blaues Lackmuspapier zu röten (sauer zu reagieren), und die Eigenschaft der Base, rotes Lackmuspapier zu bläuen (basisch zu reagieren), verloren, weil sich die Wasserstoff-Ionen der Säure mit den Hydroxid-Ionen der Base zu dem nur spurenweise (s. oben) dissoziierten Wasser vereinigen:

$$Na^+ + OH^- + H^+ + Cl^- \longrightarrow Na^+ + Cl^- + H_2O.$$

Die Kationen der starken Base und die Anionen der starken Säure beteiligen sich, wie aus dieser Gleichung hervorgeht, nicht an der Reaktion, sodass man den Neutralisationsvorgang auch vereinfacht als

$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

schreiben kann. Die Reaktionsenthalpie dieser Ionenreaktion, die extrem rasch verläuft (vgl. S. 413) beträgt bei Zimmertemperatur 55.873 kJ mol^{-1} H_2O. Daher kommt es, dass bei jeder Neutralisation einer starken Säure mit einer starken Base unabhängig von der Art der Säure und Base eine Neutralisationsenthalpie von 55.873 kJ mol^{-1} freigesetzt wird.

Ist aber die Säure schwach, so hat die Neutralisationsenthalpie einen anderen Wert; denn dann müssen die Moleküle der schwachen Säure während der Neutralisation in dem Maße nachdissoziieren, in welchem die Wasserstoff-Ionen verbraucht werden, sodass sich die gemessene Neutralisationsenthalpie aus der eigentlichen Neutralisationsenthalpie (55.873 kJ mol^{-1}) und der Dissoziationsenthalpie zusammensetzt. So beträgt z. B. die bei der Neutralisation von Blausäure (HCN) mit Natronlauge freiwerdende Neutralisationsenthalpie nur 12.2 kJ mol^{-1}, weil die Dissoziation der Blausäure in Wasserstoff- und Cyanid-Ionen 43.7 kJ mol^{-1} erfordert:

$$\begin{aligned} 43.7\,kJ + HCN &\longrightarrow H^+ + CN^- \\ H^+ + OH^- &\longrightarrow H_2O + 55.9\,kJ \\ \hline HCN + OH^- &\longrightarrow CN^- + H_2O + 12.2\,kJ. \end{aligned}$$

Da das Wasser zu einem geringen Betrag in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gespalten ist, verläuft die Neutralisation $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ – und damit auch die Reaktion $HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O$ – nicht quantitativ, sondern führt zu einem – allerdings ganz nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung verschobenen – Gleichgewicht (vgl. S. 258). Derselbe Gleichgewichtszustand stellt sich ein, wenn wir in Umkehrung der – zu Salz und Wasser führenden – Neutralisationreaktion Salz und Wasser zusammengeben. Es setzen sich letztere dann in geringem Maße unter Rückbildung von Säure und Base um (Hydrolyse). Ist die Säure schwach und die Base stark, so führt diese Hydrolyse – wie etwa die von rechts nach links gelesene Gleichung $HCN + OH^- \longrightarrow CN^- + H_2O$ zeigt – zu einer basischen Reaktion der Lösung; im umgekehrten Falle (Säure stark und Base schwach) reagiert die Salzlösung sauer (Näheres S. 227).

Die bisherigen Betrachtungen, die veranschaulichen, dass Atome aus elektrisch geladenen Teilchen aufgebaut und mithin teilbar sind, waren mehr qualitativer Art. Im Folgenden wenden wir uns quantitativen Beziehungen der Verhältnisse stromdurchflossener Elektrolytlösungen zu und betrachten speziell die Größe der elektrischen Ionenladung.

[7] Die Ionenreaktionen stellen einen Spezialfall doppelter Umsetzungen dar, worunter man allgemein die Umwandlung zweier Verbindungen AB und CD in zwei andere Verbindungen AC und BD versteht: $AB + CD \longrightarrow AC + BD$. z. B.: $AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$. (Die Reaktion $PbX_2 + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + 2\,HX$ stellt eine mehrfache Umsetzung dar.)

1.2 Die elektrolytische Zersetzung. Elektronen- und Protonenbegriff

1.2.1 Experimentalbefunde: Massenverhältnisse bei der elektrolytischen Stoffabscheidung

Taucht man in eine wässerige Salzsäurelösung zwei Platinelektroden ein und legt an die Elektroden eine elektrische Spannung an, so wandern die Wasserstoff-Ionen zur negativen und die Chlorid-Ionen zur positiven Elektrode (vgl. Abb. 3.1), wo dann eine Entladung zu freiem Wasserstoff bzw. Chlor erfolgt (elektrolytische Zersetzung der Salzsäure, vgl. S. 255). Die abgeschiedenen Mengen Wasserstoff und Chlor entsprechen dabei einer von dem englischen Naturforscher Michael Faraday (1791–1867) im Jahre 1833 aufgefundenen und unter dem Namen 1. Faraday'sches Gesetz bekannten Gesetzmäßigkeit: Die Masse eines elektrolytisch gebildeten Stoffs ist der durch den Elektrolyten geflossenen Elektrizitätsmenge direkt proportional. Schickt man also z. B. doppelt soviel elektrischen Strom durch eine Salzsäurelösung, so wird auch doppelt soviel Wasserstoff an der Kathode und doppelt soviel Chlor an der Anode gebildet.

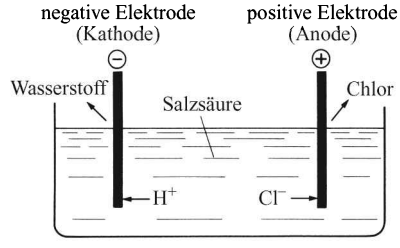


Abb. 3.1 Elektrolyse von Salzsäure.

Vergleicht man weiter die Massen gebildeten Wasserstoffs und Chlors miteinander, so stellt man fest, dass auf 1 mol (2.016 g) Wasserstoff H_2 jeweils auch 1 mol (70.906 g) Chlor Cl_2 entsteht. Somit unterscheiden sich die Ladungen des Wasserstoff- und Chlorid-Ions nur im Vorzeichen, aber nicht in der Größe voneinander, was ja auch schon daraus folgt, dass das Chlorwasserstoffmolekül HCl nach außen hin neutral ist. Wie groß die elektrische Ladung eines einzelnen Wasserstoff- oder Chlorid-Ions (elektrische Elementarladung e) ist, ergibt sich aus dem experimentellen Befund, dass zur Entladung von 1 mol Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ionen – d. h. von jeweils $6.022 \cdot 10^{23}$ Ionen (Avogadro'sche Zahl) – eine Elektrizitätsmenge von 96 485 C – entsprechend F – erforderlich ist. Jedes Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ion trägt danach eine Elementarladung von $96\,485\,\text{C} : 6.022 \cdot 10^{23} = 1.6022 \cdot 10^{-19}\,\text{C}$, in einem Falle mit positivem, im anderen mit negativem Vorzeichen.

Die experimentelle Bestimmung der elektrischen Elementarladung erfolgte erstmals durch den amerikanischen Physiker Robert Andrew Millikan (1868–1953) im Jahre 1911 durch Messen des Unterschiedes der Fallgeschwindigkeit feiner, mit einem oder wenigen Ionen beladener Öltröpfchen einerseits im Schwerefeld der Erde, andererseits zusätzlich im elektrischen Feld direkt bestimmt. (Die an den Öltröpfchen haftenden Ionen wurden aus Gasmolekülen durch Bestrahlen erhalten; vgl. hierzu auch Lehrbücher der physikalischen Chemie.) Millikan stellte fest, dass die mit einem Öltröpfchen verbundene Ladung gleich $1.6022 \cdot 10^{-19}\,\text{C}$ oder ein Vielfaches dieses Wertes ist.

Da sich die Elementarladung e durch Weiterentwicklung der Millikan'schen Methode sehr genau bestimmen lässt, berechnet man heute in Umkehrung der oben geschilderten Weise die Avogadro'sche Konstante N_A (S. 49) gemäß $N_A = F/e$ aus der Faraday-Konstante sowie der Ladung e.

Nimmt man statt Salzsäure HCl Schwefelsäure H_2SO_4, so sind auch hier zur Abscheidung von 1 mol Wasserstoffatomen 96 485 C erforderlich. Die Wasserstoffatome der Schwefelsäure tragen somit die gleiche (positive) Elementarladung von $1.6022 \cdot 10^{-19}$ C wie in der Salzsäure. Daher müssen die Sulfat-Ionen der Schwefelsäure zwei (negative) Elementarladungen aufweisen: SO_4^{2-}, da nur dann das ganze Molekül H_2SO_4 nach außen hin neutral ist. Demnach sind zur Entladung eines Mols Sulfat-Ionen $2 \cdot 96\,485$ C erforderlich[8]; und entsprechend müssen bei der Elektrolyse z. B. einer wässerigen Kupfersulfatlösung ($CuSO_4 \longrightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$) zur kathodischen Abscheidung von 1 mol Kupfer $2 \cdot 96\,485$ C aufgewandt werden. Indem man nun die durch die Zahl der Ladungen dividierte molare Formelmasse eines Ions, d. h. den auf 1 Einheitsladung entfallenden Massenanteil ganz allgemein als molare Äquivalentmasse (S. 28) des Ions bezeichnet, lassen sich diese experimentellen Befunde in einfacher Weise durch das 2. Faraday'sche Gesetz zum Ausdruck bringen: Die Massen der durch gleiche Elektrizitätsmengen abgeschiedenen chemischen Stoffe verhalten sich wie deren molare Äquivalentmassen.

In Übereinstimmung mit diesem Gesetz wird die Einheit der elektrischen Ladung, das Coulomb (Symbol C) als diejenige Elektrizitätsmenge definiert, die zur elektrolytischen Abscheidung von $1/F = {}^1/_{96485}$ der molaren Äquivalentmasse eines Stoffes erforderlich ist (z. B. von 107.870 g/96 485 = 0.001 118 0 g Silber aus einer Silbersalzlösung in einem Silbercoulombmeter). Eine Stromstärke von $1\,C\,s^{-1}$ wird seit 1908 als 1 A (Ampere) bezeichnet (bzgl. der Definition seit 1948 vgl. Anh. II). Benannt sind beide Einheiten nach den französischen Physikern C. H. de Coulomb (1736–1806) und Andre Marie Ampere (1775–1836). Gemäß dem gegebenen Zusammenhang Ampere × Sekunde = Coulomb muss man also einen elektrischen Strom von 1 A insgesamt 96 485 s (26 h 48 min) lang auf Salzsäure einwirken lassen, um 1.008 g Wasserstoff an der Kathode zu entwickeln. – Bezüglich weiterer elektrischer Einheiten, wie Volt, Joule, Watt, Ohm und ihre Definition vgl. Anh. II.

1.2.2 Stoney'sche Elektronen- und Rutherford'sche Protonenhypothese

Die beiden Faraday'schen Gesetze sind ohne Annahme kleinster, nicht weiter unterteilbarer Elektrizitätsmengen nicht zu deuten. In derselben Weise, in der die stöchiometrischen Massengesetze (Reaktionen von Materie mit Materie, S. 17) zur Entwicklung einer Atomtheorie für die Materie und die photochemischen Äquivalenzgesetze (Reaktionen zwischen Materie und Lichtenergie, S. 107) zur Ableitung einer atomistischen Struktur des Lichts zwangen, führten die Faraday'schen Gesetze (Reaktionen zwischen Materie und elektrischer Energie) zwangsläufig zur Aufstellung einer atomistischen Theorie für die Elektrizität.

Aus den Faraday'schen Gesetzen folgt allerdings zunächst nur, dass die Elektrizität diskreter und nicht kontinuierlicher Natur ist, dass also die positiven und negativen Ladungen der Atome nur bestimmte, nicht jedoch beliebige Werte annehmen können. So lässt etwa die elektrolytische Dissoziation des Chlorwasserstoffs bzw. die elektrolytische Zersetzung der Salzsäure:

$$HCl \xrightarrow{H_2O} H^{n+} + Cl^{n-} \quad \text{bzw.} \quad 2\,H^{n+} + 2\,Cl^{n-} \xrightarrow{\text{(Strom)}} H_2 + Cl_2,$$

keine Aussage über die Zahl n der beim Wasserstoff- bzw. Chlorid-Ion vorhandenen positiven bzw. negativen Elementarladungen zu (fest steht allerdings, dass n für das Wasserstoff- und Chlorid-Ion gleich groß ist). Nun zeigt sich aber, dass bei der elektrolytischen Dissoziation von Säuren pro gebildetes Wasserstoffkation in keinem bekannten Fall mehr als maximal 1 Anion entsteht. Es besteht daher kein Grund zu der Annahme, dass das Wasserstoff-Ion mehr als eine positive, das Chlorid-Ion demgemäß mehr als eine negative Elementarladung trägt ($n = 1$;

[8] In der Tat werden allerdings nicht die Sulfat-Ionen entladen, sondern die Hydroxid-Ionen des Wassers: $OH^- \longrightarrow {}^1/_2\,O_2 + H^+ + e^-$. Hierauf ist die Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse schwefelsäurehaltigen Wassers zurückzuführen.

vgl. hierzu die Ableitung der stöchiometrischen Molekülzusammensetzung aus den Volumengesetzen der Gase, S. 23). Der elektrischen Elementarladung kommt hiernach der oben gegebene Wert von $\pm 1.6022 \cdot 10^{-19}$ C zu.

Der Elektronenbegriff. Die kleinste, als Bestandteil in Atomen auftretende Einheit der negativen Elektrizität ist nach einer, auf eigenen Überlegungen (1874) sowie Vorstellungen des deutschen Naturforschers Hermann v. Helmholtz (1821–1894) fußenden Hypothese des englischen Forschers George Johnstone Stoney (1826–1911) aus dem Jahre 1891 das Elektron (von griech. elektron =Bernstein). Dem Elektron (Namengebung: Stoney; Symbol: e, exakter: e^-) kommt die Ladung −1 zu (d. h. 1 negative Elementarladung von $1.602\,189\,2 \cdot 10^{-19}$ C).

i **Geschichtliches.** Die Bezeichnungen Elektron, Elektrizität, usw. stammen daher, dass Bernstein – ein Harz –, wie schon im Altertum bekannt war, nach Reiben mit einem Fell leichte Körper (z. B. Holundermark-Kügelchen) anzieht, also nach unseren heutigen Kenntnissen elektrisch aufgeladen ist. William Gilbert (1540–1603) entdeckte, dass diese Eigenschaft des Bernsteins auch anderen Stoffen, z. B. Glas, zukommt (das nach Reiben mit Seide Kräfte ausstrahlt, die denen des Bernsteins entgegengesetzt sind). Er prägte dafür die Namen Elektrizität und elektrisiert (»gebernsteint«). Die Reibungselektrizität war bis in das 17. Jahrhundert die allein beachtete elektrische Erscheinung. 1747 führte Benjamin Franklin (1706–1790) die Bezeichnung positive Elektrizität für die Glaselektrizität und negative Elektrizität für die Harzelektrizität ein.

Bereits sechs Jahre nach Aufstellung der Elektronenhypothese – also im Jahre 1897 – erfolgte dann die Entdeckung des Elektrons durch den englischen Physiker Joseph John Thomson (1856–1940). Bedeutungsvoll für die Elektronenentdeckung waren dabei – anders als im Falle der auf Untersuchungen von geladenen Teilchen in der Lösungsphase gestützten Elektronenhypothese – Untersuchungen von geladenen Teilchen in der Gasphase, denen wir uns kurz zuwenden wollen: Legt man an zwei Elektroden, die in einem gasgefüllten, auf beiden Seiten abgeschlossenen Glasrohr (Gasentladungsrohr) eingeschmolzen sind (Abb. 3.2), eine elektrische Spannung von 1000 V an und pumpt das Glasrohr zunehmend leer, so beginnt ab Gasdrücken $<10^{-2}$ bar Strom zu fließen, was sich nach außen hin in einem Leuchten des gesamten eingeschlossenen Restgases bemerkbar macht (leuchtende Gasentladung; Aussendung eines Linienspektrums, vgl. S. 107). Bei weiterer Druckabnahme erscheint ab 10^{-3} bar in der Nähe der Kathode eine dunkle Zone, die sich zunehmend vergrößert und schließlich bei Gasdrücken $<10^{-5}$ bar das gesamte Gasrohr ausfüllt; die Gasentladung wird trotz Stromflusses unsichtbar (dunkle Gasentladung). Sind Kathode und Anode durchlöchert (Abb. 3.2), so dass die Träger des Elektrizitätsflusses durch die Elektroden fliegen können, so lassen sich in letzterem Falle nur hinter der Anode – nicht dagegen hinter der Kathode – geladene Teilchen nachweisen (z. B. mittels eines Zinksulfid-Fluoreszenzschirms, s. dort). Träger des Stromes ist also bei sehr niedrigen Gasdrücken ausschließlich die zur positiven Anode fließende und demgemäß negativ geladene Elektrizität (Kathodenstrahlen).

Über die Ablenkung der Kathodenstrahlen in elektrischen und magnetischen Feldern (S. 66) kann unter Berücksichtigung der Größe für die elektrische Elementarladung die relative Masse der Kathodenstrahlenteilchen bei Kenntnis ihrer Geschwindigkeit nach Elektrodendurchtritt

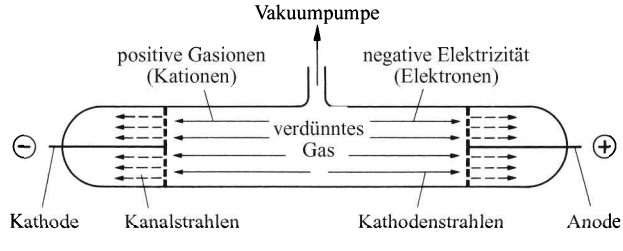


Abb. 3.2 Erzeugung von Kathoden- und Kanalstrahlen.

ermittelt werden. Sie beträgt (nach genaueren neueren Untersuchungen) 1/1836 der Atommasse des Wasserstoffs. Da bisher kein leichteres, aus einem chemischen Stoff (hier der Elektrode) stammendes Teilchen der Elementarladung −1 aufgefunden wurde, besteht der berechtigte Grund zu der – erstmals von J. J. Thomson (1897) ausgesprochenen – Annahme, dass die aus der Kathode tretenden (emittierten) Teilchen negative Elektrizitätsatome, die Kathodenstrahlen mithin Strahlen aus Elektronen mit der Masse $M_r = 0.0005486\,u$ darstellen.

Der Protonenbegriff. Untersucht man im Falle einer leuchtenden statt einer dunklen Gasentladung (s. oben) den Raum hinter den durchlöcherten Elektroden (Abb. 3.2), so lassen sich nicht nur hinter der Anode, sondern auch hinter der Kathode geladene Teilchen nachweisen. Träger des Stromes ist nun außer zur positiven Anode fließende negative Elektrizität auch zur negativen Kathode fließende, positiv geladene Elektrizität (Kanalstrahlen, von Eugen Goldstein 1886 entdeckt). Wie aus der Ablenkung in elektrischen und magnetischen Feldern folgt, handelt es sich im Falle der Kanalstrahlenteilchen um Gaskationen, die beim Zusammenstoß der Kathodenstrahlen (Elektronen) mit den Atomen bzw. Molekülen des in der Entladungsröhre eingeschlossenen Gases durch Herausschlagen von Elektronen entstehen. In den vom Wasserstoffgas ausgehenden positiven Kanalstrahlen, die aus Wasserstoff-Ionen H^+ bestehen, wurden dann – fußend auf Untersuchungen von Wilhelm Wien (1864–1928) und Joseph John Thomson (s. o.) – von dem englischen Physiker Sir Ernest Rutherford im Jahre 1913 die lange gesuchten positiven Gegenpartner der negativen Elektronen erkannt.

Somit ist die kleinste, als Bestandteil in Atomen auftretende Materieeinheit der positiven Elektrizität das als Proton[9] bezeichnete Wasserstoffkation H^+. Dem Proton (Namengebung: Rutherford; Symbol: p, exakter: p^+) kommt die Ladung +1 zu (d. h. 1 positive Elementarladung von $1.602\,189\,2 \cdot 10^{-19}$ C). Die relative Protonenmasse $M_r(p)$, die sich in einfacher Weise als Differenz $M_r(H) - M_r(e)$ der relativen Massen des Wasserstoffs und Elektrons (s. oben) ergibt, ist wegen der sehr kleinen Elektronenmasse praktisch gleich der relativen Wasserstoffatommasse ($M_r(p) = 1.007\,276$).

Jedes chemische Element ist durch eine ganz bestimmte Anzahl von Protonen charakterisiert, die in der Mitte des Atoms, dem sogenannten Atomkern[10] lokalisiert sind (vgl. S. 92). Diese Protonenzahl (Kernladungszahl) ist gleich der bereits besprochenen Ordnungszahl (Atomnummer) des Elements[10]. Enthält der Atomkern 1 Proton, so handelt es sich um das Element Wasserstoff; 2 Protonen im Kern entsprechen dem Element Helium, usw. Zur Kompensation der positiven Ladung jedes Kerns der nach außen hin neutral erscheinenden Atome umgibt eine der Protonenzahl entsprechende Anzahl von Elektronen den Atomkern in Form einer Elektronenhülle (vgl. S. 96). Positiv geladene Atome (Atom-Kationen) weisen dann weniger, negativ geladene Atome (Atom-Anionen) mehr Elektronen als Protonen auf.

Da die Atome des leichtesten Elements Wasserstoff jeweils nur einen positiv geladenen (Proton) sowie negativ geladenen (Elektron) Baustein der Materie enthalten, kann man sich die Elementatome formal aus Wasserstoffatomen zusammengesetzt denken. Dieser Sachverhalt kommt der alten Prout'schen Hypothese (s. dort) sehr nahe. Allerdings ist dann nicht ganz verständlich, warum die relativen Atommassen von der Ganzzahligkeit zum Teil beträchtlich abweichen (z. B. B 10.81; Ge 72.59; Xe 131.30), nachdem die Atome offenbar aus Bausteinen der angenäherten Masse 1 bestehen (die Elektronen steuern wegen ihrer verschwindend kleinen Masse (0.0005) zur Atommasse praktisch nichts bei). Eine Erklärung für die beobachteten Unstimmigkeiten werden uns Präzisionsmassenbestimmungen von Atom- und Molekül-Ionen mittels der Massenspektrometrie liefern.

---

[9] proton (griech.) = erstes, Ur-(Teilchen); nucleus (lat.) = Kern; neutrum (lat.) = keines von beiden (weder positiv noch negativ).

[10] Neben Protonen enthält der Atomkern (Nukleus[9]) noch ungeladene Neutronen[9] der angenäherten relativen Masse 1. Dass die Zahl der positiven Kernladungen beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element im Periodensystem um je 1 Einheit zunimmt, wurde erstmals 1913 von Henry Moseley nachgewiesen (S. 114).

2 Ionenmassenbestimmung

2.1 Die Massenspektrometrie

Das von Joseph John Thomson (1856–1940) im Jahre 1907 entwickelte und ab 1919 von Francis William Aston (1877–1945) und vielen anderen (z. B. J. Mattauch, A. J. Dempster) apparativ weiterentwickelte Verfahren der Massenspektrometrie beruht auf Folgendem (vgl. Massenspektrometer, Abb. 3.3): Schickt man eine elektrische Entladung – also Elektronen hoher Geschwindigkeit – durch eine stark verdünnte, gasförmige Verbindungsprobe, so können die Gaspartikel durch Zusammenstoß mit den Elektronen in Ionen (Kanalstrahlen, s. oben) übergeführt werden, und zwar bilden sich insbesondere unter Elektronenabspaltung und gegebenenfalls gleichzeitiger Molekülspaltung positiv geladene Moleküle, Molekülbruchstücke bzw. Atome, also beispielsweise aus Molekülen AB (A, B = Atom, Atomgruppe):

$$AB \xrightarrow[-2e^-]{+e^-} AB^+, \quad AB \xrightarrow[-3e^-]{+e^-} AB^{++}, \quad AB \xrightarrow[-2e^-]{+e^-} A^+ + B. \tag{3.1}$$

Seltener entstehen durch Elektroneneinfang und gegebenenfalls Molekülspaltung negativ geladene Moleküle, Molekülbruchstücke bzw. Atome (z. B. $AB + e^- \longrightarrow AB^-$; $AB + e^- \longrightarrow A + B^-$) oder durch Elektronenstoß positiv sowie negativ geladene Molekülbruchstücke (z. B. $AB + e^- \longrightarrow A^+ + B^- + e^-$).

Beschleunigt man nun die gebildeten Kationen oder Anionen in einem elektrischen Feld und lässt sie anschließend durch ein statisches magnetisches Sektorfeld fliegen (vgl. Abb. 3.3), so werden in Letzterem Ionen unterschiedlicher Masse bzw. Ladung – oder exakter: unterschiedlichen Verhältnissen m/z von Masse m zu Zahl z der Teilchenladung – verschieden stark abgelenkt, und zwar die leichteren und höher geladenen Ionen stärker als die schwereren und weniger geladenen (Abb. 3.3; vgl. auch Lehrbücher der Physik). Am Ausgang des Magneten erscheinen demgemäß alle Ionen unterschiedlichen Verhältnisses m/z getrennt an verschiedenen Stellen und können dort durch geeignete Messanordnungen nachgewiesen werden (einfach/zweifach/dreifach geladene Ionen der Masse $m/2m/3m$ erscheinen an der gleichen Stelle). Die Massentrennungswirkung (Massenauflösung) kann dabei wesentlich verstärkt werden,

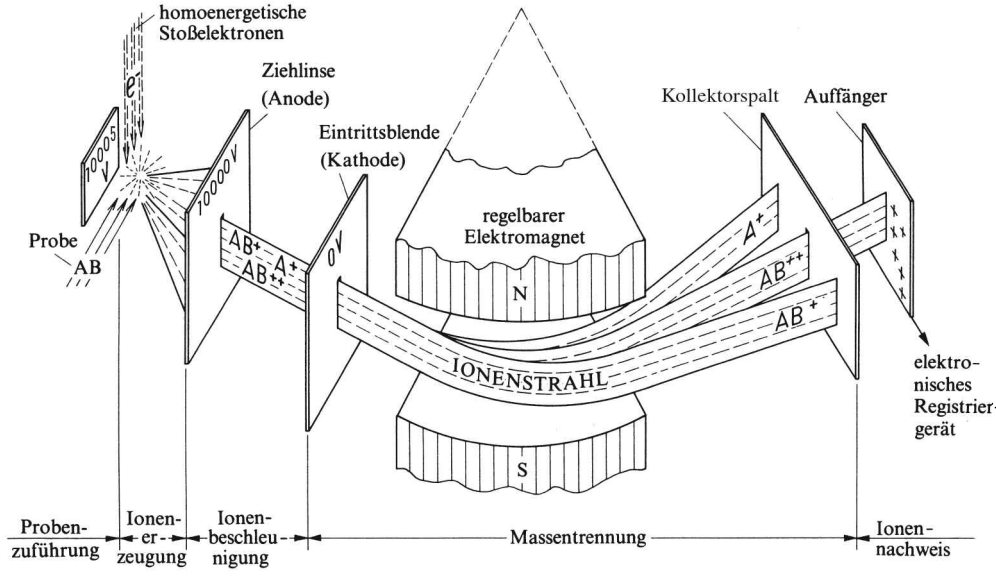


Abb. 3.3 Einfachfokussierendes, magnetisches Massenspektrometer. (Die wiedergebende Ablenkung im Magneten gilt unter der Voraussetzung, dass $m_A < m_B$.)

wenn man die Ionen nicht nur durch ein magnetisches Sektorfeld schickt (einfach fokussierendes Massenspektrometer), sondern davor oder danach zusätzlich durch ein elektrisches Sektorfeld (doppelt fokussierendes Massenspektrometer; ein elektrisches Sektorfeld ist in Abb. 5.17 abgebildet). Von den erwähnten Massenspektrometern unterscheidet man den Massenseparator, mit dem die nach Massen getrennten, einfach geladenen Kationen an verschiedenen Orten aufgefangen und – nach ihrer Entladung – in Substanz isoliert werden.

Jedes Massenspektrometer setzt sich aus fünf Funktionsteilen zusammen: Probenzuführungs-, Ionenerzeugungs-, Ionenbeschleunigungs-, Massentrennungs- und Ionennachweisteil (vgl. Abb. 3.3). Da die Ionenerzeugung in gutem Hochvakuum (Druck 10^{-6} mbar) erfolgen muss, enthält ein Massenspektrometer zusätzlich eine Hochvakuumanlage.

Die – erforderlichenfalls durch Erwärmen gewonnene – gasförmige Probe wird im Ionenerzeugungsteil (Ionenquelle) auf unterschiedliche Weise ionisiert. Im Falle der Elektronenionisation (EI) bewirken Elektronen e, die nach ihrem Austritt aus einer Glühkathode eine Spannung U_e (meist 70 V) durchflogen und mithin eine Energie eU_e (meist 70 eV; e = Elementarladung) erworben haben sowie die kinetische Energie $m_e \cdot v_e^2/2$ (m_e = Elektronenmasse, v_e = Elektronengeschwindigkeit) mit sich führen, Prozesse des Typus (3.1). Aus der Gleichheit von elektrischer und kinetischer Energie ($eU_e = m_e \cdot v_e^2/2$) berechnet sich dann v_e gemäß Gleichung (3.2a) (für $U_e = 70$ V ergibt sich v_e zu ca. 5000 km s^{-1}.

$$\text{(a) } v_e = \sqrt{\frac{2eU_e}{m_e}}, \qquad \text{(b) } v_{ion} = \sqrt{\frac{2zeU_{ion}}{m_{ion}}}. \tag{3.2}$$

Im Falle der Chemischen Ionisation (CI) bewirken Gaskationen, die aus Gasen (z. B. Ammoniak, Isobutan, Methan) durch Elektronenstoß zuvor erzeugt wurden (bei Methan z. B. CH_4^+, CH_5^+, durch Reaktion mit den Probemolekülen AB (z. B. $AB + CH_5^+ \longrightarrow ABH^+ + CH_4$; $AB + CH_5^+ \longrightarrow ABCH_5^+$) deren überführung in vergleichsweise langlebige Quasimolekülionen. Durch geschickte Wahl des CI-Gases kann ein weiterer Zerfall letzterer Ionen häufig weitgehend unterbunden werden, was die CI-Methode zur Bestimmung von Molekülmassen privilegiert (bei Elektronenionisation ist die Konzentration der Molekülionen nicht selten klein).

Probemoleküle AB können darüber hinaus wie folgt ionisiert werden: durch starke, inhomogene elektrische Felder in der Feldionisation (FI), durch monochromatisches, kurzwelliges Licht in der Photoionenquelle (vgl. S. 117), durch sehr hohe Temperaturen in der Thermionenquelle.

Im Falle nicht unzersetzt verdampfbarer Verbindungen beschießt man eine Lösung der Probe AB in einer schwerflüchtigen Matrix (z. B. Glycerin, 3-Nitrobenzylalkohol) mit energiereichen, rasch fliegenden schweren Edelgasatomen (fast atom bombardment, FAB) oder Cäsiumkationen (fast ionbombardment, FIB), wobei Proben- und Matrixmoleküle in das Vakuum »gesputtert« und hierbei ionisiert werden (meist Bildung von ABH^+). Bei Salzen A^+B^- können auf diese Weise die Kationen A^+ (bzw. nach Wechsel aller Polaritäten des Massenspektrometers auch die Anionen B^-) direkt untersucht werden. Es ist auch möglich, eine nicht unzersetzt verdampfbare Probe auf mikroskopisch kleine Kohlenstoffnadeln (»Whisker«) aufzubringen und durch ein sehr starkes, inhomogenes elektrisches Feld (s. oben) zu ionisieren (Felddesorption, FD). Durch elektrische Felder lassen sich auch winzigste, in die Ionenquelle gesprühte Tröpfchen einer Probenlösung ionisieren, wobei die Tröpfchen beim Verdampfen des Solvens im Vakuum letztendlich ihre Ladungen auf die Probenmoleküle übertragen (Elektrospray Ionisation, ESI).

Die – wie beschrieben – erzeugten Ionen werden anschließend im Ionenbeschleunigungsteil beim Durchfliegen einer Hochspannungspotentialdifferenz auf Geschwindigkeiten im Bereich von km s^{-1} gebracht (Berechnung mit Gleichung (3.2b) mit der Zahl z der Ionenladungen).

Im Massentrennungsteil werden dann die beschleunigten Kationen beim Durchfliegen des homogenen, zur Ionenrichtung senkrechten magnetischen Sektorfeldes der Feldstärke H von einer zur Flugrichtung senkrecht wirkenden magnetischen Kraft (Lorentzkraft), wie in Abb. 3.3 dargestellt, abgelenkt. (Die Anionenablenkung ist entgegengesetzt; zur Anionentrennung müssen sowohl das elektrostatische Feld als auch der Magnet umgepolt werden.) Da eine ionenbrem-

sende bzw. -beschleunigende Kraft fehlt, beschreiben die Ionen eine durch Gleichung (3.3) gegebene Kreisbahn, wonach der Ablenkungsradius r_{Ion} umso kleiner (d. h. die Ablenkung umso größer) ist, je kleiner die Ionenmasse m_{Ion} und die Ionengeschwindigkeit v_{Ion} und je größer die Ionenladung ze sowie die magnetische Feldstärke H sind.[11]

$$r_{Ion} = \frac{m_{Ion} \cdot v_{Ion}}{z \cdot e \cdot H}. \tag{3.3}$$

Indem die Magnetfeldstärke gesteigert wird (Magnetscan), erreicht man, dass der Reihe nach Ionen zunehmender Masse den Kollektorspalt passieren (vgl. Abb. 3.3). Sie werden im Ionennachweisteil als kleine Ionenströme registriert, wobei ein Computer diese zusammen mit den zugehörigen Magnetfeldstärken speichert und in Form eines Massenspektrums wiedergibt. Die Positionen der unterschiedlich hohen Massenpeaks auf der m/z-Abszisse werden hierbei festgelegt durch Vergleich der aktuellen Magnetfeldstärken mit den Magnetfeldstärken aus einer früheren gespeicherten Kalibrierungsmessung mit einer Referenzsubstanz.

Als Beispiel ist das Kationen-Massenspektrum von Bismuttriiodid BiI_3 in Abb. 3.4 wiedergegeben, dem zu entnehmen ist, dass sich das Molekül beim Stoß mit Elektronen der Energie 70 eV unter Ionisierung in das Molekül-Ion BiI_3^+ (rel. Molekülmasse ca. 590) sowie unter gleichzeitiger Molekülspaltung in die Bruchstückionen BiI_2^+ (463), BiI^+ (336), Bi^+ (209) und I^+ (127) umwandelt (zweifach geladene Ionen treten beim Stoß mit Elektronen der Energie 70 eV hier noch nicht auf). Somit geht aus einem Verbindungsmassenspektrum in einfacher Weise sowohl die relative Verbindungsmasse als auch die Verbindungszusammensetzung hervor. Auch bei Unkenntnis einer Verbindungsprobe lässt sich aus ihrem Massenspektrum im Allgemeinen leicht die Verbindungsstöchiometrie (und zusätzlich häufig die -struktur) ermitteln. Die Höhe der Massenpeaks ist der Menge der gebildeten Ionensorte direkt proportional. Zur (tabellarischen bzw. graphischen) Registrierung von Massenspektren werden demgemäß die Peakhöhen prozentual

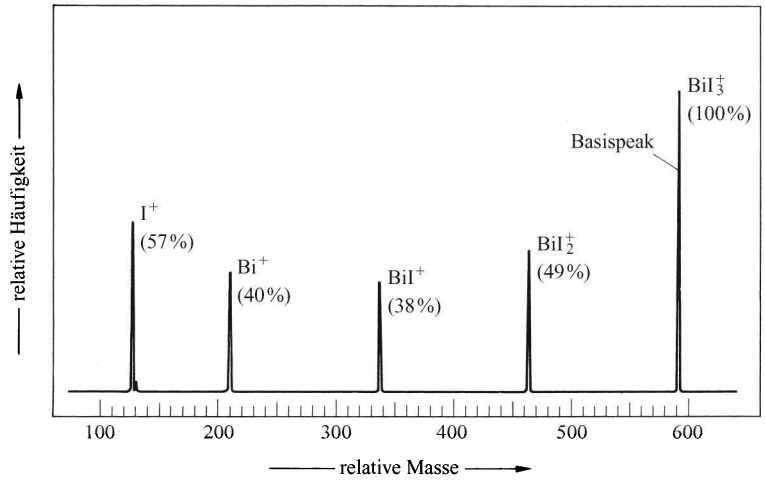


Abb. 3.4 Kationen-Massenspektrum von Bismuttriiodid BiI_3. (Der kleine Peak bei der relativen Masse 128 geht auf HI^+ zurück, das sich hydrolytisch aus BiI_3 gebildet hat.)

[11] Außer durch Magnetfelder kann die Massentrennung im nachweisempfindlichen Flugzeitmassenspektrometer (time of flight, TOF) dadurch erreicht werden, dass man Ionen z. B. mit einem Laser (s. dort) gepulst erzeugt und dann durch ein Rohr schickt, um sie schließlich am Rohrende gepulst nachzuweisen (erst erscheinen die schnelleren leichteren, dann die langsameren schwereren Ionen). Das Quadrupolmassenspektrometer nutzt zur Massentrennung elektrische Felder und Welchselfelder (vgl. Lehrbücher der Massenspektrometrie). Da sich elektrische Felder zum Unterschied von Magnetfeldern schnell und präzise ändern lassen, können Massenspektren sehr rasch registriert werden, sodass Quadrupolmassenspektrometer als ideale Detektoren für Gaschromatographen in direkt gekoppelten Geräten (GC-MS-Koppelung) benutzt werden.

aufeinander bezogen, indem man dem höchsten Peak (Basispeak) bzw. der Höhensumme aller Peaks die Häufigkeit 100 % zuschreibt (vgl. Abb. 3.4).

Die Massenspektrometrie ist heute ein äußerst wertvolles und vielseitig anwendbares Hilfsmittel zur stofflichen und energetischen Erforschung der Materie. So dient sie beispielsweise zur präparativen Stofftrennung (vgl. Massenseparator), zur Aufklärung von Molekülzusammensetzungen und -strukturen (s. oben), zur qualitativen und quantitativen Analyse von Verbindungsgemischen, zur Ermittlung von Spurenverunreinigungen, zur Feinbestimmung relativer Atommassen (s. unten), zur Bestimmung der Lebensdauer instabiler Teilchen (s. unten), zur Bestimmung von Ionisierungs- und Dissoziationsenergien (s. unten) und zur Klärung von Reaktionsabläufen.

2.2 Bestimmung relativer Ionenmassen. Isotopenbegriff

2.2.1 Qualitative Untersuchungen

Schickt man das farblose, aus isolierten Atomen aufgebaute, gasförmige Element Neon (Ne, Ordnungszahl 10, rel. Atommasse 20.179) durch ein Massenspektrometer, so kommt man nach Betrachtung des registrierten Massenspektrums (drei Ne^+-Massenpeaks) zu dem interessanten Schluss, dass das Element aus drei verschiedenen Sorten von Neonatomen bestehen muss, deren relative Massen rund der 20-, 21- bzw. 22-fachen Masse des Wasserstoffs entsprechen (Häufigkeit: 90.9 %, 0.3 % bzw. 8.8 %). Dieser Sachverhalt wurde erstmals von dem Physiker Joseph John Thomson im Jahre 1912 bei Untersuchungen der Ablenkung von Neonkanalstrahlen (= Ne^+-Strahlen) im magnetischen Feld aufgedeckt.

Eingehende massenspektrometrische Untersuchungen haben inzwischen ergeben, dass die meisten Elemente aus Atomen verschiedener Masse zusammengesetzt sind. Der Massenunterschied der Elementatome beruht dabei, wie im Einzelnen noch zu besprechen sein wird (S. 92), auf der unterschiedlichen Anzahl der am Atomaufbau neben den Protonen und Elektronen noch beteiligten, ungeladenen Neutronen der angenäherten Masse 1 (die Elektronen- und Protonenzahl ist, da ja nur Atome eines bestimmten Elements, also Atome gleicher Ordnungszahl betrachtet werden, selbstverständlich jeweils gleich groß). Neutronen und Protonen, die zum Unterschied von den in der Atomhülle lokalisierten Elektronen den Atomkern (Nukleus) bilden, werden auch als Nukleonen, jedes durch die Anzahl seiner Neutronen und Protonen eindeutig bestimmtes Atom als Nuklid bezeichnet.

Man nennt die zu einem Element gehörenden Nuklide gleicher Ordnungszahl (Protonenzahl, Kernladungszahl) und verschiedener Masse, die im Periodensystem ein und denselben Platz einnehmen, nach einem Vorschlag des englischen Physikochemikers Frederick Soddy (1877–1965) Isotope[12] und kennzeichnet deren Nukleonenzahl (Massenzahl = abgerundete relative Isotopenmasse) durch einen links oben am Atomsymbol angebrachten Index, während man die Protonenzahl (Ordnungszahl, Kernladungszahl) durch einen links unten befindlichen Index zum Ausdruck bringt. Für die erwähnten Neon-Isotope ergeben sich somit die Symbole $^{20}_{10}Ne$, $^{21}_{10}Ne$ und $^{22}_{10}Ne$. Die Differenz von Massen- und Ordnungszahl gibt naturgemäß jeweils die Neutronenzahl an. Die Ladungszahl eines Elementatoms E wird durch einen rechts oben, die Atomzahl des Elements in einem Molekül durch einen rechts unten angebrachten Index wiedergegeben:

$$\begin{matrix}\text{Nukleonenzahl}\\ \text{Kernladungszahl}\end{matrix}\ \mathbf{E}\ \begin{matrix}\text{Ladungszahl}\\ \text{Atomzahl}\end{matrix}$$

In diesem Sinne bezeichnet z. B. das Symbol $^{16}_{8}O_2^{2-}$ ein doppelt negativ geladenes, aus zwei Atomen Sauerstoff der Ordnungszahl (Protonenzahl) 8 und Masse (Nukleonenzahl) 16 aufgebautes Peroxid-Ion.

[12] isos (griech.) = gleich; topos (griech.) = Platz (im Periodensystem am gleichen Platz).

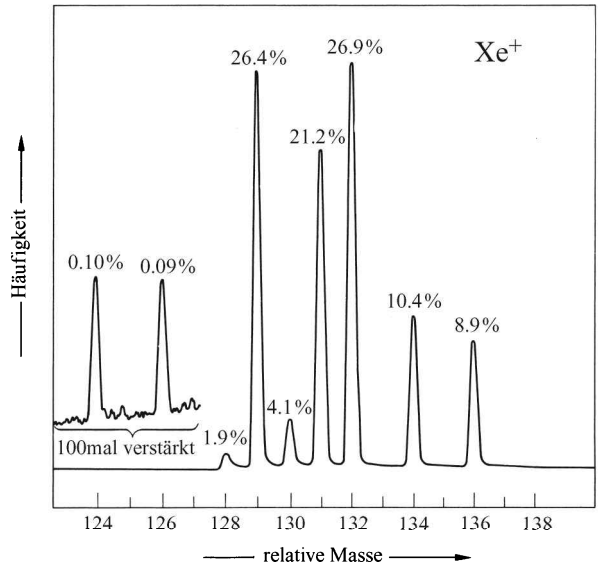


Abb. 3.5 Kationen-Massenspektrum von Xenon.

Als Beispiel eines aus besonders vielen Isotopen bestehenden Elements ist in Abb. 3.5 das Massenspektrum des in der gleichen Elementgruppe wie Neon stehenden, farblosen, aus isolierten Atomen aufgebauten gasförmigen Elements Xenon (Xe, Ordnungszahl 54, rel. Atommasse 131.30) wiedergegeben. Ersichtlicherweise setzt sich Xenon aus insgesamt 9 Isotopen zusammen.[13]

Ähnlich wie im Falle des Xenons weisen die Massenspektren anderer Elemente eine durch Zahl, Lage (Masse) und Intensität charakterisierte Abfolge von Massenpeaks der Element-Isotopenkationen (Isotopenmuster) auf. Aus dem massenspektrometrisch ermittelten Atom-Isotopenmuster lassen sich daher umgekehrt in einfacher Weise Elemente identifizieren. Analog können aus den Molekül-Isotopenmustern Rückschlüsse auf die Zusammensetzung von Verbindungen gezogen werden.

Auf S. 14 definierten wir ein Element als einen Stoff, der zum Unterschied von den chemischen Verbindungen durch keine der gebräuchlichen physikalischen und chemischen Methoden in einfachere Stoffe zerlegt werden kann. Die im Vorstehenden entwickelte Lehre vom Aufbau der Atomkerne ermöglicht nunmehr eine etwas exaktere Formulierung des Elementbegriffs: Ein Element ist ein Stoff, dessen Atome (Nuklide) alle die gleiche Kernladung besitzen. Haben die Atome eines Elements zugleich auch alle die gleiche Masse, so liegt ein Reinelement (anisotopes Element), andernfalls ein Mischelement (isotopes Element) vor. Damit lässt sich die auf S. 16 gegebene Einteilung der Stoffe wie folgt fortsetzen:

a) Elemente: Molekülaufbau aus einer einzigen Atomart

   α) Mischelemente: Atomaufbau aus Kernen verschiedener Masse

   β) Reinelemente: Atomaufbau aus Kernen gleicher Masse.

Da die chemischen Eigenschaften von Isotopen eines Mischelements praktisch nicht voneinander verschieden sind, muss man zur wirksamen Trennung der Isotope (präparative Isolierung

[13] Zur besseren Übersicht über die Vielzahl bisher bekannter Nuklide (Anh. III) ordnet man diese mit Vorteil in ein Koordinatensystem ein (Nuklidkarte, vgl. S. 2377), deren Abszisse/Ordinate die Neutronenzahl/Protonenzahl wiedergibt. Isotope Nuklide stehen dann in der Karte in waagrechten, isotone Nuklide in senkrechten und isobare Nuklide in diagonalen Reihen (vgl. S. 94).

von Reinelementen) physikalische Methoden anwenden, die sich auf die verschiedene Masse von Atom- bzw. Molekülisotopen (sowie -isotopenkationen) gründen. Ein einfaches und wirksames derartiges Verfahren ist z. B. die Isotopentrennung in Massenseparatoren (vgl. S. 66; z. B. Calutron-Verfahren) oder in Gaszentrifugen. Andere, ebenfalls recht brauchbare Methoden zur Isotopentrennung bedienen sich der verschiedenen Diffusions-, Verdampfungs- und Ionenentladungsgeschwindigkeit (vgl. z. B. H_2O-Elektrolyse, S. 595), da die leichteren Isotope infolge ihrer geringeren Masse etwas leichter diffundieren bzw. verdampfen bzw. entladen werden. Ein recht wirksames Verfahren zur Isotopentrennung ist auch das von den deutschen Physikochemikern Klaus Clusius und Gerhard Dickel im Jahre 1938 ausgearbeitete Trennrohrverfahren, das sich der Kombination zweier physikalischer Erscheinungen, der Thermodiffusion und der Konvektionsströmung bedient (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Die Reindarstellung von Nukliden ist u. a. deshalb von Wichtigkeit, weil mit ihrer Hilfe eine Indizierung von Atomen möglich ist, deren Weg im Verlaufe einer Reaktion verfolgt werden soll (Isotopenmarkierung zur Klärung von Reaktionsmechanismen). Verfüttert man z. B. an ein Tier eine Aminosäure, die an Stelle des gewöhnlichen Stickstoffs $^{14}_{7}N$ das schwere Stickstoffisotop $^{15}_{7}N$ enthält, so lässt sich das Schicksal dieser Aminosäure im tierischen Körper bis ins einzelne verfolgen, da der im Stoffwechsel ausgeschiedene oder in Form von Eiweiß im Organismus zurückbehaltene Stickstoff seiner Herkunft nach an der erhöhten Anwesenheit des Nuklids $^{15}_{7}N$ erkannt werden kann.

Darüber hinaus sind Reinelemente für die Kernchemie von Bedeutung, da sich naturgemäß deutliche Unterschiede zwischen den Isotopen eines Elements zeigen, sofern die Eigenschaften des Atomkerns betrachtet werden.

2.2.2 Quantitative Untersuchungen

Mit doppelfokussierenden Massenspektrometern (S. 67) lassen sich – abgesehen von Zahl und Häufigkeit der Isotope eines Elements – relative Nuklidmassen ohne weiteres bis auf 0.000 001 u genau bestimmen (Präzisionsmassenbestimmungen). Die im Anhang III wiedergegebene Tabelle gibt den heutigen Stand der Nuklidforschung für die natürlich vorkommenden – 262 stabilen und 72 radioaktiven, also insgesamt 334 – Nuklide wieder (künstliche Nuklide, vgl. Kap. über Radioaktivität).

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind 20 Elemente (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, I, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi) aus nur einer natürlich vorkommenden Atomart aufgebaut (Reinelemente, mononuklide Elemente, anisotope Elemente); sie besitzen alle ungerade Ordnungs- und Massenzahlen. Die übrigen Elemente stellen Mischelemente (polynuklide Elemente) dar, wobei bis zu 10 Isotope eines Elements in der Natur vorkommen. Unter den nichtradioaktiven Elementen (Wasserstoff bis Bismut ohne Technetium und Promethium) sind alle Massenzahlen von 1–209 mit Ausnahme der Massen 5 und 8 vertreten (künstliche Nuklide mit Massenzahl 5 und 8 existieren).

Wie sich aus der Tabelle weiterhin ergibt, besteht eine Tendenz zur Paarung von Protonen und Neutronen. So haben von den 262 nichtradioaktiven Nukliden der Natur nicht weniger als 257 (98 %) gepaarte Protonen und/oder Neutronen, wobei die Mehrzahl hiervon (155) gepaarte Protonen und Neutronen besitzt, während vom Rest (102) die eine Hälfte (53) gepaarte Protonen, die andere Hälfte (49) gepaarte Neutronen aufweist. Nur 5 von den 262 stabilen Isotopen der Natur (2 %) sind bezüglich ihrer Protonen-Neutronen-Zahl ungerade-ungerade. Besonders stabile Nuklide liegen bei den leichteren Elementen vor, wenn die Zahl der Protonen und Neutronen nicht nur gerade, sondern gleich groß ist: z. B. $^{4}_{2}He$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$, $^{40}_{20}Ca$.

Relative Atommassen. Die relativen Massen der Nuklide sind in erster Näherung ganzzahlig und entsprechen – gerundet – der Massenzahl und damit der Nukleonenzahl des betreffenden Isotops. Da die natürlich vorkommenden Elemente im allgemeinen Gemische mehrerer Atomarten unterschiedlicher Masse sind, kommt den Elementen jeweils eine mittlere relative Atom-

masse $\bar{A}_r$ zu, die irgendwo zwischen den relativen Massen des leichtesten und schwersten Isotops des betreffenden Elements liegt. Sie berechnet sich in einfacher Weise aus den relativen Isotopenmassen A_r sowie den prozentualen Isotopenhäufigkeiten H der n Elementnuklide gemäß:

$$\bar{A}_r = \frac{1}{100}[(H \cdot A_r)_{1.\,\text{Isotop}} + (H \cdot A_r)_{2.\,\text{Isotop}} + \ldots + (H \cdot A_r)_{n.\,\text{Isotop}}]. \tag{3.4}$$

Für das aus 9 Isotopen mit den Massenzahlen 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 und 136 zusammengesetzte Xenon (vgl. Abb. 3.5) folgt aus Gleichung (3.4), wie sich mit den Werten im Anhang III leicht berechnen lässt, demgemäß $\bar{A}_r$(Xe) zu 131.30 u. Es wird nun verständlich, weshalb die relativen Atommassen der Elemente häufig von der Ganzzahligkeit beachtlich abweichen, obwohl die Atome aus Nukleonen (Protonen, Neutronen) der angenäherten relativen Masse 1 aufgebaut sind (die Elektronen spielen wegen ihrer verschwindend kleinen Masse für diese Betrachtung keine Rolle).

Da die Atomsorten eines Elements chemisch (praktisch) gleichartig reagieren, das Mischungsverhältnis also im wesentlichen erhalten bleibt, ändert sich die Durchschnitts-Atommasse bei chemischen Reaktionen praktisch nicht. Daher bedient sich der Chemiker in der Praxis stets der – in Tafel II zusammengestellten – mittleren relativen Atommassen (praktische relative Atommassen) A_r.

Allerdings schwankt bei einigen Elementen (H, He, Li, B, C, N, O, Si, S, Ar, Cu, Sr, Pb) die relative Häufigkeit der Isotope in irdischem Material aufgrund langzeitiger Entmischungsprozesse geringfügig, wodurch sich eine präzise Angabe von A_r auf sechs oder mehr Stellen nach dem Komma verbietet, obwohl sich massenspektrometrisch – wie erwähnt – relative Nuklidmassen bis auf 0.000 001 u bestimmen lassen. Da zudem der Fehler des Berechnungsergebnisses relativer Atommassen (wegen der massenspektrometrisch weniger präzise ermittelbaren relativen Isotopenhäufigkeiten) mit der Anzahl der Isotope eines Elements wächst, lassen sich insbesondere nur die Atommassen der 20 Reinelemente (s. oben) bzw. jener Mischelemente, die ein dominierendes Isotop enthalten (Häufigkeit: $> 99\,\%$: H, He, N, O, Ar, V, La, Ta, U), sehr genau bzw. einigermaßen genau angeben. Aus gleichem Grunde ermöglichen Mischelemente mit ungerader Kernladung (da sie nur aus wenigen Isotopen bestehen) präzisere Angaben von A_r als solche mit gerader Kernladung (meist viele Isotope).

Von einer Reihe von Elementen (H, He, Li, B, N, O, Ne, Ar, Ca, Kr, Rb, Sr, Zr, Ru, Pd, Ag, Cd, Sn, Te, Xe, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb, Lu, Os, Pb, Th, U) sind zudem geologische Vorkommen mit anomaler Isotopenzusammensetzung bekannt. Letztere wird durch radioaktive Prozesse hervorgerufen (z. B. Bildung bestimmter Nuklide aus radioaktiven Vorstufen). Die relativen Atommassen anomal zusammengesetzter Elemente liegen meist weit außerhalb des Bereichs der in Tafel II wiedergegebenen Werte. Auch kann in Handelspräparaten die relative Atommasse eines Elements, aus welchem ein für einen bestimmten Zweck benötigtes Isotop technisch abgereichert wurde (zur Zeit: H, Li, B, Ne, Kr, U), beträchtlich vom Normalwert abweichen. Für die radioaktiven Elemente ab Uran, die sich nur künstlich gewinnen lassen, hängt A_r vom Syntheseweg des betreffenden Elements ab. In Tafel II sind jeweils die relativen Nuklidmassen der wichtigsten, für präparative Zwecke genutzten radioaktiven Nuklide (häufig nicht identisch mit den längstlebigen Nukliden) wiedergegeben.

Relative Nuklidmassen. Wie aus Anhang III hervorgeht, weichen die relativen Nuklidmassen etwas von der Ganzzahligkeit ab. So kommt dem aus je einem Elektron, Proton und Neutron zusammengesetzten Wasserstoffisotop ^{2}H (Deuterium) nicht etwa exakt ein Sechstel der Masse des aus je sechs Elektronen Protonen und Neutronen aufgebauten Kohlenstoffisotops ^{12}C ($A_r = 12.000\,000$ u) zu, also 2.000 000 u, sondern die relative Masse 2.014 102 u. Der Grund für das Abweichen der relativen Nuklidmasse von der Ganzzahligkeit liegt in der hohen, etwa 8 000 000 eV (=8 MeV) betragenden Energie (Nukleonenbindungsenergie), die für jedes zusätzliche mit einem Atomkern verschmolzene Proton oder Neutron frei wird (vgl. S. 2244). Diesem Energiewert entspricht gemäß der Einstein'schen Beziehung $E = mc^2$ (vgl. S. 18) ein Massen-

verlust von ca. 0.008 u. Einem gebundenen Nukleon, dessen relative Masse im ungebundenen Zustand etwa 1.008 u beträgt, kommt mithin näherungsweise die Masse 1.000 u zu, dem aus *a* Nukleonen aufgebauten Atomkern mithin näherungsweise die ganzzahlige relative Masse *a* (= Massenzahl des Nuklids). Da jedoch die Bindungsenergie pro Nukleon der einzelnen Nuklidkerne keineswegs exakt übereinstimmt, sind natürlich auch keine exakten ganzzahligen relativen Nuklidmassen zu erwarten.

Die sehr hohen (allerdings nicht sehr weitreichenden) Nukleonenbindungskräfte bewirken trotz der gegenseitigen – aber vergleichsweise kleinen – elektrostatischen Abstoßung der Kernprotonen einen extrem festen Zusammenhalt des Kerns. Verglichen mit den Nukleonenbindungskräften sind die auf (weitreichender) elektrostatischer Anziehung beruhenden Bindungskräfte der Elektronen an den Kern, die nun besprochen werden sollen, etwa eine Million mal kleiner.

2.3 Lebensdauer instabiler Moleküle

Bei massenspektrometrischen Untersuchungen findet man häufig im Sinne der Gleichungen (3.5) aus Probemolekülen ABC oder A und B gebildete Kationen AB^+, die sich von Neutralmolekülen mit kleiner oder sehr kleiner Lebensdauer ableiten (z. B. $2\,H_2 + e^- \longrightarrow H_3^+ + H + 2\,e^-$; $2\,O_2 + e^- \longrightarrow O_4^+ + 2\,e^-$ oder $2\,N_2 + e^- \longrightarrow N_4^+ + 2\,e^-$):

$$ABC \xrightarrow[-2\,e^-]{+\,e^-} AB^+ + C, \quad A + B \xrightarrow[-2\,e^-]{+\,e^-} AB^+. \tag{3.5}$$

Mit Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NR-MS) kann sowohl die Existenz der Moleküle AB in der Gasphase bewiesen, als auch deren Lebensdauer bestimmt werden. Dazu entlädt man die aus dem Kollektorspalt eines Massenspektrometers austretenden Ionen AB^+ in einer 1. Kollisionszelle durch Zusammenstoß mit Gasmolekülen zu Molekülen AB. Ein elektrisch geladener Deflektor entfernt verbliebene Ionen AB^+ sowie A^+ und B^+. In einer 2. Kollisionszelle reionisiert man AB mit Gaskationen und weist in einem 2. Massenspektrometer gegebenenfalls erneut gebildete Ionen AB^+ nach. Findet sich ein AB-Peak, so kann er nur von zwischenzeitlich gebildeten Molekülen AB herrühren. Verlängert man die Flugzeit der Moleküle AB zwischen 1. und 2. Kollisionszelle durch Änderung der Beschleunigungsspannung der Ionen AB^+ im 1. Massenspektrometer (bzgl. der Ionengeschwindigkeit vgl. (3.2b)), so nimmt das Ausmaß des Zerfalls der AB-Moleküle während des Fluges zwischen der 1. und der 2. Kollisionszelle zu, bis schließlich im 2. Massenspektrometer nur noch die Hälfte bzw. keine Ionen AB^+ detektiert werden können (Halbwertslebenszeit bzw. Maximallebenszeit der Moleküle AB; erstere Lebensdauer beträgt etwa für O_4/N_4 0.95/1 µs).

3 Ionisierungs-, Dissoziations-, Atomisierungsenergie

Die Energie, die erforderlich ist, um einem gasförmigen Atom A bzw. einem gasförmigen Molekül AB gemäß

$$\text{Energie} + A \longrightarrow A^+ + e^-, \quad \text{Energie} + AB \longrightarrow AB^+ + e^-$$

ein Elektron zu entreißen, um es also zu ionisieren, wird als Ionisierungsenergie (besser: Ionisierungsenthalpie) der betreffenden Atome und Moleküle bezeichnet. Sie beträgt z. B. für H-Atome 13.598 eV, für H_2-Moleküle 15.426 eV:

$$13.598\,\text{eV} + H \longrightarrow H^+ + e^-, \quad 15.426\,\text{eV} + H_2 \longrightarrow H_2^+ + e^-.$$

Die Bestimmung der Ionisierungsenergie kann u. a. in folgender Weise mittels eines Massenspektrometers erfolgen: man steigert die Energie der zur Probenionisierung eingesetzten Stoß-Elektronen, indem man letztere vor Eintritt in die Ionenquelle des Massenspektrometers (s. dort) ein elektrostatisches Feld durchfliegen lässt, dessen Potentialdifferenz U_e sukzessive vergrößert wird. Eine Ionisierung der Probenatome bzw. -moleküle wird durch Elektronenstoß dann eintreten, wenn die Energie eU_e der Elektronen gerade gleich der Ionisierungsenergie ist. Benötigt man demnach für die Ionisierung von Wasserstoffatomen H bzw. von Wasserstoffmolekülen H_2 Elektronen, die mindestens ein Potential von 13.598 V bzw. 15.426 V durchlaufen haben, so beträgt die Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms mithin 13.598 eV pro Atom bzw. sein Ionisierungspotential 13.598 V, die Ionisierungsenergie des Wasserstoffmoleküls 15.426 eV bzw. sein Ionisierungspotential 15.426 V (1 eV pro Teilchen $\approx 100\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$, vgl. Anh. II). Die einsetzende Ionisierung der Atome bzw. Moleküle lässt sich leicht am Auftreten eines Massenpeaks des betreffenden Atom- bzw. Molekül-Ions im Ionennachweisteil des Massenspektrometers erkennen. Man bezeichnet die Ionisierungsenergie bzw. das Ionisierungspotential deshalb auch als Auftrittsenergie bzw. Auftrittspotential. Die Erzeugung der Atome aus den in die Ionenquelle eines Massenspektrometers eingelassenen zugehörigen Elementen kann bei den schwerer flüchtigen Elementen durch Erhitzen auf hohe Temperaturen, bei den leicher flüchtigen Elementen mittels einer elektrischen Entladung erfolgen.

Die Ionisierungsenergien, die für alle Atome (vgl. Tafeln III–V) und sehr viele Moleküle bestimmt wurden, liegen im Bereich 3–25 eV pro Teilchen (häufigster Bereich: 7–14 eV), d. h. im Bereich $300–500\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Höher als diese für neutrale Atome und Moleküle geltenden ersten Ionisierungsenergien sind erwartungsgemäß stets die zweiten Ionisierungsenergien (Ablösung eines Elektrons aus einem einfach positiv geladenen Ion), noch höher sind die dritten Ionisierungsenergien (Ablösung eines Elektrons aus einem zweifach positiv geladenem Ion) usw. Dabei macht man die Beobachtung, dass die Ionisierungsenergie eines Elementatoms der n-ten Hauptgruppe des Periodensystems beim Übergang von der n-ten zur $(n+1)$-ten Ionisierungsstufe besonders stark zunimmt (z. B. werden für das in der 4. Gruppe ($n = 4$) stehende Kohlenstoffatom folgende Ionisierungsenergien gefunden: C 11.3; C^+ 24.4; C^{++} 47.9; C^{+++} 64.5; C^{++++} 392 eV)[14]. Betrachtet man die Ionisierungsgleichung für Wasserstoffatome (s. oben) von rechts nach links, so besagt sie, dass die Elektronenaffinität des Wasserstoff-Kations −13.598 eV pro Teilchen beträgt[15], die Elektronenaffinität des neutralen Wasserstoffatoms ist wesentlich kleiner und beläuft sich auf 0.756 eV pro Atom:

$$H^+ + e^- \longrightarrow H + 13.598\,\mathrm{eV}, \quad H + e^- \longrightarrow H^- + 0.756\,\mathrm{eV}.$$

Unter den neutralen Atomen zeichnen sich die Atome von Elementen der sechsten und siebten Hauptgruppe durch relativ große (negative), der zweiten und achten Hauptgruppe durch relativ kleine (positive) Elektronenaffinitäten aus (vgl. Tafeln III – V). Sie liegen im Bereich von etwa −4 bis +1 eV (vgl. S. 100).[16]

Entsprechend der Elektronenaffinität ist die so genannte Protonenaffinität als jener Energiebetrag festgelegt, der bei der chemischen (nicht kernchemischen) Vereinigung eines Wasserstoff-Kations H^+ (Proton) mit Atomen, Molekülen oder Ionen in der Gasphase frei wird (negative Vorzeichen) oder verbraucht wird (positive Vorzeichen):

$$A + H^+ \longrightarrow AH^+; \quad AB + H^+ \longrightarrow ABH^+; \quad B^- + H^+ \longrightarrow BH.$$

[14] Weit mehr Energie (mehrere Millionen eV) erfordert die Ablösung von Protonen statt Elektronen aus Atomen (vgl. S. 72).

[15] Die Elektronenaffinität entspricht im vorliegenden Fall einer vom System abgegebenen Energie, sie muss demgemäß ein negatives Vorzeichen erhalten (vgl. S. 50). Es ist jedoch auch üblich, die Vorzeichensetzung für Elektronenaffinitäten umzukehren. Diesem Brauch wird im vorliegenden Lehrbuch nicht gefolgt.

[16] Die Ionisierungsenergie eines Neutralatoms ist ganz allgemein numerisch gleich der Elektronenaffinität des zugehörigen einfach geladenen Kations, die Ionisierungsenergie eines einfach geladenen Anions numerisch gleich der Elektronenaffinität des zugehörigen Neutralatoms (jeweils entgegengesetztes Vorzeichen).

Die Protonenaffinitäten neutraler Atome oder Moleküle liegen im Bereich −1.5 bis −10 eV, z. B.: He −1.79; Ne −2.15; Ar −2.34; H_2 −3.01; N_2 −5.4; HCl −5.2; HBr −6.1; HI −6.3; H_2O −7.9; H_2S −7.6; NH_3 −9.2; PH_3 −8.1; CH_4 −5.3 eV.

Beim Zusammenstoß von Elektronen mit Wasserstoffmolekülen H_2 entsteht in der Ionenquelle eines Massenspektrometers außer dem Molekül-Ion H_2^+ auch das Bruchstück-Ion H^+, sofern die Stoß-Elektronen mindestens eine Energie von 18.12 eV mit sich führen: $18.12\,eV + H_2 \longrightarrow H^+ + H + e^-$. Man kann diese Ionisierungsenergie dazu benutzen, um die auf direktem Wege nur schwer zugängliche Energie für die Spaltung von Wasserstoffmolekülen in zwei Wasserstoffatome indirekt auf einem Reaktionsumweg zu bestimmen (vgl. Hessschen Satz). Hierzu lässt man der energieverbrauchenden Spaltung $H_2 \longrightarrow H^+ + H + e^-$ eine Entladung der Wasserstoff-Kationen folgen, bei der die negative Ionisierungsenergie des Wasserstoffatoms von −13.6 eV (= Elektronenaffinität) frei wird. Insgesamt muss mithin zur Spaltung eines H_2-Moleküls in H-Atome eine Energie von (18.12 − 13.60 = 4.52) eV pro Molekül (436 kJ mol^{-1} H_2) aufgewendet werden (vgl. Abb. 3.6). Man bezeichnet die zur Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen aus Molekülen aufzubringende Energie als Dissoziationsenergie und spricht im vorliegenden Fall mithin von der Dissoziationsenergie des Wasserstoffs.

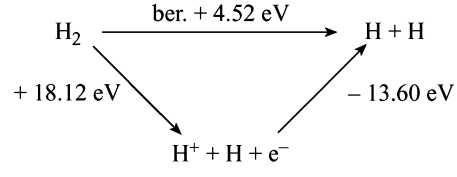


Abb. 3.6

Die Spaltung eines Moleküls AB in A und B kann entweder in der Weise erfolgen, dass die Bindungselektronen gleichmäßig auf beide Molekülbruchstücke verteilt werden (homolytische Dissoziation) oder so, dass ein Spaltprodukt die bindenden Elektronen übernimmt (heterolytische Dissoziation).

$$\text{Energie} + A{:}B \xrightarrow[\text{Dissoziation}]{\text{homolytische}} A\cdot + \cdot B \qquad \text{Energie} + A{:}B \xrightarrow[\text{Dissoziation}]{\text{heterolytische}} A^+ + {:}B^-.$$

Ersteren Fall haben wir oben, letzteren bei der Besprechung der elektrolytischen Dissoziation (s. dort) kennengelernt. Es ist demgemäß zwischen der homolytischen Dissoziationsenergie (häufig auch einfach Dissoziationsenergie genannt) und der – betragsgemäß im Allgemeinen höheren – heterolytischen Dissoziationsenergie zu unterscheiden. So muss beispielsweise zur Homolyse von Wasserstoffmolekülen ein Energiebetrag von 4.52 eV pro Molekül (436 kJ mol^{-1}) zur Heterolyse aber ein Energiebetrag von 17.36 eV pro Molekül (1675 kJ mol^{-1}) aufgewendet werden, wie aus folgendem Kreisprozess hervorgeht[17] (vgl. Abb. 3.7).

Die Dissoziationsenergien (positive Vorzeichen) werden in kJ, bezogen auf 1 mol Stoff, wiedergegeben. Sie liegen für homolytische Dissoziationen im Bereich 0–1000 kJ mol^{-1}, z. B.:

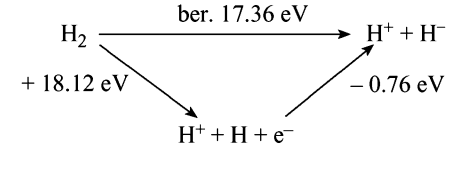


Abb. 3.7

[17] Die heterolytische Dissoziationsenergie des Wasserstoffmoleküls ist numerisch gleich der Protonenaffinität des Wasserstoff-Anions (umgekehrtes Vorzeichen).

H_2 436.22, F_2 158.09, Cl_2 243.52, Br_2 192.97, I_2 151.34, O_2 498.67, N_2 946.04 kJ mol^{-1}. Die Spaltung von Molekülen in Atome erfordert mithin im Allgemeinen weniger Energie als die Spaltung von Atomen in Kationen und Elektronen.

Enthält ein Molekül AB_n mehrere gleichartige Atome B (B kann auch eine Atomgruppe sein), so wird zwischen der ersten, zweiten, dritten Dissoziationsenergie usw. unterschieden, je nachdem das erste Atom B oder nach Abspaltung des ersten das zweite Atom B oder nach Abspaltung zweier Atome B das dritte Atom B usw. abgespalten wird. Beispielsweise beträgt im Falle des Wassermoleküls H_2O die erste Dissoziationsenergie +499 kJ mol^{-1} für den Vorgang $H_2O \longrightarrow H + HO$, die zweite Dissoziationsenergie +428 kJ mol^{-1} für den Vorgang $HO \longrightarrow H + O$. Das arithmetische Mittel der gefundenen (ersten, zweiten, dritten ...) Dissoziationsenergien wird dann als Bindungsenergie des betreffenden Atoms B im Molekül AB_n bezeichnet (für AB sind Dissoziations- und Bindungsenergie naturgemäß identisch). Im Falle des Wassers beträgt die Sauerstoff-Wasserstoff-Bindungsenergie ersichtlicherweise $\frac{1}{2}(499 + 428) = 463.5$ kJ mol^{-1}.

Aus der Bindungsenergie eines Moleküls AB_n folgt unter Berücksichtigung der zur Überführung der Elemente A_x und B_x in Atome A und B aufzubringenden Energiebeträge in einfacher Weise die AB_n-Bildungsenthalpie (s. dort). Beispielsweise ergibt sich die Bildungsenthalpie flüssigen Wassers – also die im Zuge der Reaktion $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O$ abgegebene Wärme – als Summe der Enthalpien ΔH der Teilreaktionen $H_2 \longrightarrow 2H$ ($\Delta H = +436$ kJ mol^{-1}), $\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow O$ ($\Delta H = 249$ kJ mol^{-1}), $2H + O \longrightarrow H_2O$ (gasförmig; $\Delta H = -2 \cdot 463.5$ kJ mol^{-1}), H_2O(g) $\longrightarrow$ H_2O(l) ($\Delta H = -44$ kJ mol) zu $436 + 249 - 2 \times 463.5 - 44 = -286$ kJ mol.

Die zur Überführung eines Elementes E_x in 1 mol Atome E benötigte Energie (Atomisierungsenergie: genauer: Atomisierungsenthalpie = Sublimationsenthalpie + Dissoziationsenthalpie):

$$\text{Atomisierungsenergie} + \frac{1}{x}E_x \longrightarrow E$$

ist dabei sehr unterschiedlich groß, wie Tab. 3.1 veranschaulicht.

Ersichtlicherweise nehmen die Atomisierungsenergien innerhalb einer Elementgruppe im Falle der Hauptgruppenelemente von oben nach unten ab (Ausnahmen O/S, F/Cl), im Falle der Nebengruppenelemente demgegenüber zu (Ausnahmen Ni/Pd, Cu/Ag, Zn/Cd/Hg). Innerhalb der Elementperioden beobachtet man beim Gang von links nach rechts energetische Auf- und Abbewegungen. Besonders kleine Atomisierungsenergien weisen jeweils die Elemente der I. und VII. Haupt-, sowie der II. Nebengruppe, besonders große die Elemente der IV. Haupt- sowie V. bzw. VI. Nebengruppe auf. Die niedrigste Atomisierungsenergie kommt dem Fluor zu, die höchste dem Kohlenstoff unter den Hauptgruppenelementen bzw. dem Wolfram unter den Nebengruppenelementen.

Tab. 3.1 Atomisierungsenergien kJ mol^{-1} der Elemente.

H																
218																
Li	Be											B	C	N	O	F
159	325											563	717	473	249	79
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
107	148											326	456	315	279	122
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
89	178	378	470	514	397	281	416	425	430	338	131	277	377	303	227	112
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
81	164	421	609	726	658	678	643	357	378	285	112	243	302	262	197	107
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
76	180	431	619	782	849	770	791	665	565	336	61	182	195	207	146	–

Literatur zu Kapitel III

Ionenmassenbestimmung

[1] **Massenspektrometrie**

H. Kienitz (Hrsg.): Massenspektrometrie, VCH, Weinheim 1968; M. R. Litzow, T. R. Spalding: Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds, Elsevier, Amsterdam 1973; H. J. Hübschmann: Handbuch der GC/MS: Grundlagen und Anwendungen, VCH, Weinheim 1996; R. A. H. Johnstone, M. E. Rose: Mass spectrometry for chemists and biochemists, 2. Aufl., Cambridge University Press, Cambridge 1996. V. M. Bierbaum: Frontiers in Mass Spectrometry, Chem. Rev. **101** (2001) 209–606; C. A. Schalley (Hrsg.): Modern Mass Spectrometry, Topics Curr. Chem. **225** (2003).

[2] **Ionisierungsenergien**

Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press.

Kapitel IV

Das Periodensystem (Teil I) der Elemente

Teil II S. 327

Am Beispiel des Sauerstoffs und Wasserstoffs (vgl. vorstehende Kapitel) sahen wir, dass jedes einzelne Element ganz *charakteristische chemische Eigenschaften* besitzt und Verbindungen ganz *bestimmter Zusammensetzung* bildet. Es wäre nun recht unbefriedigend, das chemische Verhalten der übrigen über 100 bis jetzt bekannten Elemente der Reihe nach zu behandeln, ohne die Elemente untereinander zu vergleichen und nach *Zusammenhängen und chemischen Analogien* zu suchen. So nimmt es nicht wunder, dass im Laufe des vorigen Jahrhunderts zahlreiche Versuche unternommen worden sind, die Elemente nach ihren chemischen Eigenschaften in Gruppen einzuteilen und Gesetzmäßigkeiten für diese Einordnung zu finden. Diese Versuche gipfelten in der Formulierung des **Periodensystems der Elemente** (häufig sprachlich inkorrekt auch als »Periodisches System der Elemente« bezeichnet).

i **Geschichtliches.** Der erste Versuch einer Ordnung von Elementen nach Gesetzmäßigkeiten rührt von J. W. Döbereiner her, der im Jahre 1829 nachwies, dass sich verschiedene der damals bekannten Elemente (vgl. S. 16) ihrem chemischen Verhalten nach zu Gruppen von je 3 Elementen (»*Triaden*«) zusammenfassen lassen, in welchen die relativen Atommassenunterschiede jeweils annähernd gleich sind (»*Triadenregel*«); z. B.:

Cl	35.5		S	32.1		Ca	40.1		Li	6.9	
Br	79.9	> 44.4	Se	79.0	> 46.9	Sr	87.6	> 47.5	Na	23.0	> 16.1
I	126.9	> 47.0	Te	127.6	> 48.6	Ba	137.3	> 49.7	K	39.1	> 16.1

Damit wurde zum erstenmal der Gedanke eines *Zusammenhangs zwischen Eigenschaften und relativen Atommassen* eingeführt.

Eine Weiterentwicklung dieses Gedankens war erst nach Erweiterung der Kenntnis der relativen Atommassen möglich. Im Jahre 1864 entdeckte der englische Chemiker John Alexander Reina Newlands (1838–1898), dass bei der Anordnung der Elemente nach steigender Atommasse jeweils nach 7 Elementen ein Element folgt, das dem Anfangsglied der Reihe chemisch ähnlich ist (»*Gesetz der Oktaven*«. 1869 haben dann der russische Chemiker Dimitrij Iwanowitsch Mendelejew (1834–1907) und der deutsche Forscher Lothar Meyer (1830–1895) unabhängig voneinander diese Beziehungen schärfer formuliert und zum *Periodensystem der Elemente* zusammengefasst, dessen Grundprinzip ebenfalls die *Ordnung der Elemente nach der relativen Atommasse* ist. Auf dieses Periodensystem gehen letztlich alle heute in Gebrauch befindlichen Formen des Periodensystems zurück.

Da zur Zeit der Aufstellung des Periodensystems noch eine Reihe von Elementen fehlten, blieben in diesem System seinerzeit verschiedene Lücken, aus denen Mendelejew 1871 auf die Existenz und die Eigenschaften von hierher gehörenden, aber bis dahin noch *unbekannten Elementen* schloss (Eka-Bor = Scandium, Eka-Aluminium = Gallium, Eka-Silicium = Germanium, Eka-Mangan = Technetium, Eka-Tellur = Polonium, Dwi-Mangan = Rhenium, Eka-Tantal = Protactinium, Eka-Cäsium = Franzium; bzgl. der Vorsilben Eka und Dwi vgl. Anm. 17 auf Seite 97). Deren bald darauf erfolgende *Entdeckung* (z. B. Ga 1875 durch Lecoq de Boisbaudran, Sc 1879 durch Lars Frederik Nilson, Ge 1886 durch Clemens Winkler) hat dann dem Mendelejew'schen Periodensystem wesentlich zum Durchbruch verholfen, während z. B. Newlands für sein analoges Gesetz der Oktaven seinerzeit noch wenig Verständnis gefunden hatte.

Weitere wichtige Erkenntnisse: (i) Entdeckung der von Mendelejew nicht vorausgesagten *Edelgase* (u. A. durch J. W. Rayleigh, W. Ramsay, M. W. Travers ab 1894; vgl. S. 459) und ihre Aufnahme ins Periodensystem. – (ii) Entdeckung, dass nicht die relative Atommasse, son-

dern die *Kernladungszahl* das ordnende Prinzip für Elemente darstellt. – (iii) Vorhersage von 14 *Lanthanoiden* durch N. Bohr (1913), von 14 *Actinoiden* durch G. T. Seaborg (1944) sowie von bisher 14 *Transactinoiden* durch mehrere Arbeitsgruppen (ab 1964) und ihre Aufnahme ins Periodensystem.

Im Folgenden wollen wir uns zunächst auf die Ableitung einer übersichtlichen *gekürzten Form* des Periodensystems beschränken. Diese soll dann zur *ungekürzten Form* des Periodensystems erweitert werden. Im Rahmen eines vergleichenden Überblicks sei schließlich kurz auf die *Entdeckung*, die *Verbreitung* sowie einige *Eigenschaften* der Elemente eingegangen.

1 Einordnung der Elemente in ein Periodensystem

Gekürztes Periodensystem

Ordnet man die in der Elementtabelle (Tafel II) aufgeführten Elemente nach steigender Größe der relativen Atommasse, d. h. nach der Reihenfolge der Atomnummern, so erhält man die folgende Reihe (bezüglich der Elemente 104–118, vgl. S. 2349):

1H	**2He**	**3Li**	**4Be**	**5B**	**6C**	**7N**	**8O**	**9F**	**10Ne**	**11Na**	**12Mg**	**13Al**	**14Si**	**15P**
16S	**17Cl**	**18Ar**	**19K**	**20Ca**	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn
31Ga	**32Ge**	**33As**	**34Se**	**35Br**	**36Kr**	**37Rb**	**38Sr**	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh
46Pd	47Ag	48Cd	**49In**	**50Sn**	**51Sb**	**52Te**	**53I**	**54Xe**	**55Cs**	**56Ba**	57La	58Ce	59Pr	60Nd
61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu	72Hf	73Ta	74W	75Re
76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	**81TI**	**82Pb**	**83Bi**	**84Po**	**85At**	**86Rn**	**87Fr**	**88Ra**	89Ac	90Th
91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr	104Rf	105Db
106Sg	107Bh	108Hs	109Mt	110Ds	111Rg	112Cn	**113Nh**	**114Fl**	**115Mc**	**116Lv**	**(117Ts)**	**118Og**		

Ein Vergleich der *physikalischen und chemischen Eigenschaften* der so geordneten Elemente führt zu der interessanten Feststellung, dass sich diese Eigenschaften beim Fortschreiten vom einen zum nächsten Element in *ganz gesetzmäßiger Weise* ändern und dass jeweils nach einer gewissen Anzahl von Schritten *eine Elementreihe wiederkehrt, die in ihren Eigenschaften der vorangehenden Elementreihe ähnelt.*

Als Beispiel hierfür sei etwa die – fettgedruckte – Elementfolge Helium (He) bis Argon (Ar) herausgegriffen. »Helium« (He, Atomnummer 2) ist ein reaktionsträges, monoatomares Gas, das sich zum Unterschied von anderen Elementen mit keinem anderen Element chemisch zur Umsetzung bringen lässt. Das achte auf Helium folgende Element »Neon« (Ne, Atomnummer 10) ist wieder ein solches »*Edelgas*«, ebenso das an achter Stelle hinter dem Neon stehende Element »Argon« (Ar, Atomnummer 18). Die *zwischen* den – fett umrahmten – Edelgasen Helium und Neon einerseits und Neon und Argon andererseits stehenden Elemente 3 (Lithium Li) bis 9 (Fluor F) bzw. 11 (Natrium Na) bis 17 (Chlor Cl) zeigen eine *übereinstimmende Abstufung ihrer Eigenschaften*. So sind z. B. die auf das Helium und Neon unmittelbar folgenden Elemente Lithium (Li) und Natrium (Na) beide silberglänzende Leichtmetalle, die sich mit Wasser lebhaft unter Wasserstoffentwicklung umsetzen, während die vor den Edelgasen Neon und Argon stehenden, diatomaren Elemente Fluor (F_2) und Chlor (Cl_2) beide erstickend riechende Gase darstellen, die mit den vorerwähnten Leichtmetallen Li und Na lebhaft unter Bildung salzartiger Verbindungen analoger Zusammensetzung (LiF, LiCl, NaF, NaCl) reagieren. Ordnet man demnach die Elemente Helium bis Argon in zwei waagrechte »Perioden« wie folgt ein:

He	**Li**	**Be**	**B**	**C**	**N**	**O**	**F**	**Ne**
Ne	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**Cl**	**Ar**

so weisen die *untereinanderstehenden Elemente* (»*homologe*«[1] Elemente) *weitgehende Ähnlichkeiten* in Eigenschaften und Verbindungsformen auf.

Die übrigen auf das Argon noch folgenden Elemente lassen sich nur dann in überzeugender Weise in die damit vorgezeichneten acht verschiedenen senkrechten **»Gruppen«** einordnen, wenn man sich auf die in der obigen Zusammenstellung fett gedruckten Elemente beschränkt und alle übrigen – nicht fett gedruckten – Elemente unberücksichtigt lässt. Denn erst die Elemente 36 (Krypton, Kr), 54 (Xenon, Xe) und 86 (Radon, Rn) haben wieder Edelgascharakter, und von den zwischen Argon und Krypton, Krypton und Xenon, Xenon und Radon stehenden Elementen zeigen nur die den Edelgasen nachfolgenden je zwei und die den Edelgasen vorangehenden je fünf Elemente Eigenschaften, die eine eindeutige Einordnung in die obigen sieben Gruppen zwischen den Edelgasen rechtfertigen (vgl. Abb. 4.1).

Ar	**K**	**Ca**	**Ga**	**Ge**	**As**	**Se**	**Br**	**Kr**
Kr	**Rb**	**Sr**	**In**	**Sn**	**Sb**	**Te**	**I**	**Xe**
Xe	**Cs**	**Ba**	**Tl**	**Pb**	**Bi**	**Po**	**At**	**Rn**
Rn	**Fr**	**Ra**	**Nh**	**Fl**	**Mc**	**Lv**	**Ts**	**Og**

Abb. 4.1

In der Elementtabelle bringt der gestrichelte senkrechte Pfeil zum Ausdruck, dass an dieser Stelle eine Reihe dazwischenliegender Elemente – Scandium (Sc) bis Zink (Zn), Yttrium (Y) bis Cadmium (Cd), Lanthan (La) bis Quecksilber (Hg) und Actinium (Ac) bis Element 112, insgesamt also $10 + 10 + 24 + 24 = 68$ Elemente – ausgelassen worden sind.

Tab. 4.1 Gekürztes Periodensystem der Elemente

		I							II	
1		1 **H**							2 **He**	1
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
2	2 **He**	3 **Li**	4 **Be**	5 **B**	6 **C**	7 N	8 **O**	9 **F**	10 Ne	2
3	10 Ne	11 Na	12 **Mg**	13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**	3
4	18 **Ar**	19 **K**	20 **Ca**	31 **Ga**	32 **Ge**	33 As	34 **Se**	35 **Br**	36 **Kr**	4
5	36 **Kr**	37 **Rb**	38 **Sr**	49 **In**	50 **Sn**	51 **Sb**	52 **Te**	53 **I**	54 **Xe**	5
6	54 **Xe**	55 **Cs**	56 **Ba**	81 **Tl**	82 **Pb**	83 **Bi**	84 **Po**	85 **At**	86 **Rn**	6
7	86 **Rn**	87 **Fr**	88 **Ra**	113 **Nh**	114 **Fl**	115 **Mc**	116 **Lv**	(117) **Ts**	118 **Og**	7
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	

Man nennt die so erhaltene Elementanordnung **»Gekürztes Periodensystem der Elemente«**. Es lässt sich in besonders übersichtlicher Form – unter Einfügung des Wasserstoffs (Atomnummer 1) und Heliums (Atomnummer 2) – wie in Tab. 4.1 wiedergeben. Dieses gekürzte Periodensystem der Elemente ist ein Teil des vollständigen Periodensystems der Elemente (s. unten) und enthält nur die so genannten **»Hauptgruppen«** des Gesamtsystems (vgl. hierzu den oberen, farbigen Teil des kombinierten Periodensystems der Tafel VI im hinteren Buchdeckel). Hierzu

[1] homologos (griech.) = übereinstimmend.

gehören (einschließlich Wasserstoff, Helium und dem wohl in naher Zukunft erzeugten Element 117) die 50 **Hauptgruppenelemente** (*repräsentative Elemente*).

Das Hauptsystem umfasst *sieben waagrechte Perioden* (»*Periodennummer*« 1 bis 7) und – abgesehen von der ersten, »sehr kurzen Periode« – *acht senkrechte Gruppen* (»*Gruppennummer*« I bis VIII). Über den einzelnen Elementsymbolen ist die dazugehörige »*Atomnummer*« (»*Ordnungszahl*«) angegeben. Diese ist gleich der auf S. 65 besprochenen »*Kernprotonenzahl*« (**»Kernladungszahl«**) des Elements. Auf die tiefere Bedeutung der Periodennummer und Gruppennummer werden wir später (vgl. Atombau) noch zu sprechen kommen.

In der Richtung *von oben nach unten und von rechts nach links* nimmt im gekürzten Periodensystem der **Metallcharakter**, in umgekehrter Richtung der **Nichtmetallcharakter** in der Weise zu, dass sich *links* eines von den Elementen B, Si, Ge, As, Sb, Se, Te, At gebildeten Bereichs die *metallischen, rechts* davon die *nichtmetallischen* Elemente befinden, während der Bereich selbst mit *Halbmetallen* bestückt ist (S. 160). Eine scharfe Grenze lässt sich allerdings nicht ziehen. In ähnlicher Weise wie der Metall- und Nichtmetallcharakter, unterliegen auch andere *Eigenschaften* solchen **periodischen Abstufungen**, z. B. der Atomradius, das Atomvolumen, der Ionenradius, die Dichte, das Ionisierungspotential, die Elektronenaffinität, die Elektronegativität, der Schmelzpunkt, der Siedepunkt, das Normalpotential, die Wertigkeit und Oxidationsstufe, die Schmelz-, Verdampfungs- und Sublimationsenthalpie, die Bildungsenthalpie eines gegebenen Verbindungstyps usw. Hiervon wird in den späteren Abschnitten des Lehrbuchs noch die Rede sein (vgl. hierzu Periodensystem, Teil II–IV sowie Tafeln III–V). Die Periodizität der *chemischen Eigenschaften* kommt etwa darin zum Ausdruck, dass Elemente einer gegebenen Gruppe mit Elementen einer anderen gegebenen Gruppe Verbindungen *analoger Zusammensetzung* bilden (»*homologe*« Verbindungen). Beispiele sind hierfür etwa die Verbindungsreihen $BeCl_2$, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $RaCl_2$ oder B_2O_3, Al_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Tl_2O_3 oder NaF, NaCl, NaBr, NaI, NaAt oder CO_2, CS_2, CSe_2 usw.

Ungekürztes Periodensystem

Die an der Stelle des gestrichelten Pfeils im gekürzten Periodensystem ausgelassenen 68 **»Nebengruppenelemente«** + **»Lanthanoide«** + **»Actinoide«** (»*Übergangsmetalle*«) sind ausnahmslos *Metalle*. Sie lassen sich unter Auslassung von jeweils 14 dem »Lanthan« (La) bzw. »Actinium« (Ac) folgenden Elementen nach steigender Atomnummer in vier waagrechte Perioden (jeweils 10 Elemente) einordnen (vgl. Abb. 4.2). Wiederum weisen *untereinanderstehende Elemente* – wie im Falle der repräsentativen Elemente – auffallende *Ähnlichkeiten* in Eigenschaften und Verbindungsformen auf (vgl. hierzu auch Periodensystem, Teil III).

Die an der Stelle des punktierten Pfeils im oben wiedergegebenen System der **Übergangsmetalle** (»*äußere Übergangsmetalle*«) fehlenden 28 »*inneren Übergangsmetalle*« gleichen in ihren Eigenschaften einander und den Elementen Lanthan sowie Actinium (vgl. hierzu Periodensystem, Teil IV). Sie werden auch als **»Lanthanoide« Ln** (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) bzw. **»Actinoide« An** (Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr) bezeichnet (zu den so genannten »*Seltenerd-Metallen*« zählen Scandium, Yttrium, Lanthan sowie alle Lanthanoide).

Sc		**Ti**	**V**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Co**	**Ni**	**Cu**	**Zn**
Y		**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
La	↑	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
Ac	↓	**Rf**	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Cn**

Abb. 4.2

Die Einordnung der Übergangsmetalle erfolgt in so genannte **»Nebengruppen«** eines Haupt- und Nebengruppen enthaltenden *»ungekürzten Periodensystems«*. Es lässt sich besonders übersichtlich in Form des **»Langperiodensystems der Elemente«** wiedergeben, welches aus dem gekürzten Periodensystem durch Einfügen des Systems der Nebengruppenelemente an der Stelle des gestrichelten Pfeils hervorgeht. Es ist auf der Innenseite des vorderen Buchdeckels (Tafel I) abgebildet. Ersichtlicherweise sind in ihm die auf Lanthan und Actinium folgenden *»Lanthanoide«* und *»Actinoide«* durch einen gestrichelten Pfeil ersetzt und *unterhalb vom System* getrennt aufgeführt. Das Langperiodensystem umfasst damit *18 senkrechte Gruppen* , charakterisiert durch *arabische Gruppennummern* 1–18 (neues IUPAC-System; die 0. und 18. Gruppe sind miteinander identisch) sowie *7 waagrechte Perioden*, nämlich eine sehr kurze Periode (1. Periode, 2 Elemente), zwei kurze Perioden (2.–3. Periode, je 8 Elemente), zwei lange Perioden (4.–5. Periode, je 18 Elemente) und zwei sehr lange Perioden (6.–7. Periode, je 32 Elemente). Innerhalb jeder waagrechten Periode sind die Elemente nach steigenden Atomnummern angeordnet. Innerhalb jeder senkrechten Gruppe stehen die besonders eng verwandten Elemente übereinander (im Falle der beiden kurzen Achterperioden, bei denen die Übergangselemente der langen Perioden fehlen, bleibt ein entsprechender Raum frei). Über den Elementsymbolen ist die zugehörige *Atomnummer*, unterhalb die *Atommasse* angegeben.

Wie wir bei der Eigenschaftsbesprechung der Nebengruppenelemente noch erfahren werden (vgl. Periodensystem, Teil III, S. 1535), weisen die *langen Perioden eine doppelte Periodizität* auf: es bestehen chemische Verwandtschaften von Elementen aus jeweils einer Haupt- und Nebengruppe. Die Zugehörigkeit der Nebengruppen zu entsprechenden Hauptgruppen kann hierbei durch *römische Gruppennummern* 0–VIII angedeutet werden (Chemical Abstract System, »CAS«). Das Langperiodensystem enthält dann der Reihe nach folgende Gruppen: I.–II. Hauptgruppe (Gruppen Ia, IIa), dann III.–VIII. und I.–II. Nebengruppe (Gruppen IIIb–VIIIb und Ib–IIb; die Gruppe VIIIb setzt sich aus drei Teilgruppen zusammen), schließlich III.–VIII. Hauptgruppe (Gruppen IIIa–VIIIa). In Abweichung hiervon (altes IUPAC System) werden aber auch die ersten 10 Gruppen des Langperiodensystems als Gruppen IA–VIIIA bezeichnet (VIIIA setzt sich aus drei Teilgruppen zusammen) und die folgenden 8 Gruppen als IB–VIIIB. Das Langperiodensystem im vorderen Buchdeckel (Tafel I) berücksichtigt neben dem neuen IUPAC-System (über und unter den Elementen) zusätzlich sowohl das CA-System (über den Elementen) wie das alte IUPAC-System (unter den Elementen).

Um eine überzeugende Einordnung der Elemente in das Periodensystem zu ermöglichen, musste an einzelnen Stellen das Prinzip der Aufeinanderfolge nach steigender relativer Atommasse durchbrochen werden. So findet sich in den Hauptgruppen des Periodensystems das *Argon* (Ar) *vor dem Kalium* (K) und das *Tellur* (Te) *vor dem Iod* (I), obwohl nach der relativen Atommasse die Reihenfolge umgekehrt sein sollte; in gleicher Weise muss bei den Nebengruppen entgegen der relativen Atommasse das *Cobalt* (Co) *vor das Nickel* (Ni) und das *Thorium* (Th) *vor das Protactinium* (Pa) gestellt werden. Daraus geht hervor, dass in Wirklichkeit nicht die relative Atommasse, sondern eine andere – mit der relativen Atommasse in gewissem Zusammenhang stehende – Größe die Reihenfolge der Elemente bedingt (vgl. Atombau). In der Zusammenstellung der Elemente auf S. 76 sind die Umstellungen (*»Inversionen«*) bereits berücksichtigt.

2 Vergleichende Übersicht über die Elemente

Entdeckung der chemischen Elemente

Die Hauptzeit der Entdeckung der Elemente fällt – wie aus der Tafel II hervorgeht – in das *18. Jahrhundert* (17 Elemente), das *19. Jahrhundert* (50 Elemente) und das *20. Jahrhundert* (30 Elemente). Zwölf Elemente waren schon im *Altertum* bekannt; zwei wurden im *13. Jahr-*

Tab. 4.2 Elementhäufigkeit in der Erdhülle

> 10 %	*O* , Si.	**Elementhäufigkeit in der**
10–1 %	Al, **Fe** , Ca, Na, K, Mg.	**Erdhülle** (= Erdkruste +
$1–10^{-1}$ %	*H*, Ti, Cl, P.	Wasser + Lufthülle)
$10^{-1}–10^{-2}$ %	Mn, F, Ba, Sr, S, *C*, *N*, Zr, V, Cr.	
$10^{-2}–10^{-3}$ %	Rb, **Ni**, Zn, Ce, **Cu**, Y, La, Nd, **Co**, Sc, Li, Nb, **Ga** , Pb, Th, B.	
$10^{-3}–10^{-4}$ %	Pr, Br, Sm, Gd, *Ar*, Yb, Cs, Dy, Hf, Er, Be, *Xe*, Ta, **Sn**, U, **As**, **W**, **Mo**, **Ge**, Ho, Eu.	
$10^{-4}–10^{-5}$ %	Tb, I, Tl, Tm, Lu, **Sb**, Cd, Bi, In.	
$10^{-5}–10^{-6}$ %	Hg, Ag, Se, **Ru**, Te, **Pd** , **Pt**.	**siderophil** (fett)
$10^{-6}–10^{-7}$ %	**Rh**, **Os**, *Ne*, *He*, **Au**, Re, **Ir**.	chalkophil (unterstr.)
$10^{-7}–10^{-8}$ %	*Kr* .	lithophil (steil)
$10^{-10}–10^{-20}$ %	Ra, Pa, Ac, Po, *Rn*, Np, Pu, Pm.	*atmophil* (kursiv)
$<10^{-20}$ %	Fr, At, Transplutonium-Elemente.	biophil (vgl. S. 81)

hundert, eines im *17. Jahrhundert* aufgefunden (in nachfolgender Zusammenstellung sind die Elemente chronologisch geordnet; bezüglich Einzelheiten der Entdeckung siehe bei den betreffenden Elementen):

Altertum:	C, S, Cu, Ag, Au, Fe, Sn, Sb, Hg, Pb, Bi, Pt.
13. Jahrhdt.:	As, Zn.
17. Jahrhdt.:	P.
18. Jahrhdt.:	Co, Ni, Mg, H, N, O, Cl, Mn, Cr, Mo, Te, W, Zr, U, Ti, Y, Be.
19. Jahrhdt.:	V, Nb, Ta, Rh, Pd, Os, Ir, Ce, K, Na, B, Ca, Sr, Ru, Ba, I, Th, Li, Se, Cd, Si, Al, Br, La, Er, Tb, Cs, Rb, Tl, In, Ga, Ho, Yb, Sc, Sm, Tm, Gd, Pr, Nd, Ge, F, Dy, Ar, He, Kr, Ne, Xe, Po, Ra, Ac.
20. Jahrhdt.:	Rn, Eu, Lu, Pa, Hf, Re, Tc, Fr, Np, At, Pu, Am, Cm, Pm, Be, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg, Cn.
21. Jahrhdt.:	Bisher Elemente Nh, Fl, Mc, Lv, Ts, Og.

Verbreitung der chemischen Elemente

Die Verbreitung der im Periodensystem zusammengefassten Elemente auf unserer Erde ist unterschiedlich. So bestehen die uns zugänglichen Teile der Erde (»**Erdhülle**«) – nämlich die Luft (»*Atmosphäre*«[2]), das Meer (»*Hydrosphäre*«[2]), die Tier- und Pflanzenwelt (»*Biosphäre*«[2]) und eine ca. 5–50 km dicke Schicht (»*Erdkruste*«; auch »*Lithosphäre*« [2] genannt) des äußeren Gesteinsmantels der Erde (vgl. Abb. 4.3) – zur Hälfte ihrer Masse (48.9 %) aus Sauerstoff und zu über einem Viertel (26.3 %) aus Silicium. In das restliche Viertel teilen sich in der Hauptsache die 11 Elemente Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, N, Cl und P mit zusammen 24.44 % (Summe 99.64 %), während die übrigen Elemente zusammen nur noch 0.36 % ausmachen, wovon der Hauptteil (0.30 %) auf die Elemente Mn, F, Ba, Sr, S, C, Zr, V und Cr entfällt. Für die Häufigkeit der Elemente (in Gewichtsprozent der Erdkruste einschließlich Wasser- und Lufthülle, jeweils geordnet nach fallendem Anteil), die man nach ihrer Affinität für metallisches *Eisen*, für *Sulfid*, für *Silicat* bzw. für die *Atmosphäre* in **siderophile**[2], **chalkophile**[2], **lithophile**[2] und **atmophile**[2] Elemente unterteilt, gelten hierbei die in Tab. 4.2 genannten Bereiche (vgl. hierzu auch die Tafel II, und bezüglich der Elementanteile in *Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre* und *Kosmos* S. 573, 586, 85, 2278).

[2] atmos (griech.) = Dunst; sphaira (griech.) = Kugel; hydor (griech.) = Wasser; bios (griech.) = Leben; lithos (griech.) = Stein; chalkos (griech.) = Kupfer; sideros (griech.) = Eisen; barys (griech.) = schwer.

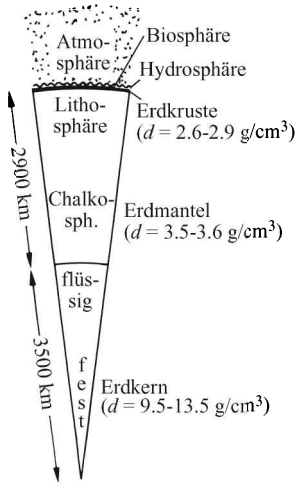


Abb. 4.3 Der Aufbau der Erde.

	Dicke [km]	Volumen [m^3]	Dichte[a] [$g\,cm^{-3}$]	Masse [t]
Atmosph.	> 1000	–	–	$5.13 \cdot 10^{15}$
Hydrosph.[b]	bis 11	$1.4 \cdot 10^{18}$	1.03	$1.4 \cdot 10^{18}$
Erdkruste	5 bis > 40	$8 \cdot 10^{18}$	2.8	$24 \cdot 10^{18}$
Erdmantel	2883	$899 \cdot 10^{18}$	4.5	$4016 \cdot 10^{18}$
Erdkern	3471[c]	$175 \cdot 10^{18}$	11.0	$1936 \cdot 10^{18}$
Gesamterde	6371[c]	$1083 \cdot 10^{18}$	5.514	$5976 \cdot 10^{18}$

a Mittlere Dichte.
b Ohne gebundenes Wasser der Gesteine.
c Radius.

Bezogen auf die *ganze Erdkugel* ist Fe mit 34.6 % das häufigste Element. Es folgen O (29.5 %), Si (15.2 %), Mg (12.7 %), Ni (2.39 %), S (1.93 %), Ca (1.13 %), Al (1.09 %), Na (0.57 %), Cr (0.26 %), Mn (0.22 %), Co (0.13 %), P (0.10 %), K (0.07 %), Ti (0.05 %). Bezogen auf Atomprozente rückt der leichte Wasserstoff an die dritte Stelle. Im Weltall nimmt der Wasserstoff mit 90 Atom-% sogar die 1. Stelle ein (9 Atom-% He, 1 Atom-% übrige Elemente).

Aufbau der Erdkugel

Man unterscheidet beim Aufbau der Erdkugel gemäß Abb. 4.3 die »Erdkruste« (5–70 km tief), den »Erdmantel« (bis zu einer Tiefe von 2900 km) und den »Erdkern« (Kugelradius von 3500 km). Die **Erdkruste** (»*Lithosphäre*«, 5–10 km unter den Meeren, 30–40 km unter den Kontinentalebenen, > 40 km unter den Gebirgen) enthält hauptsächlich Sauerstoff, Silicium und Aluminium, gebunden in Form von Fe-, Ca-, Na-, Mg-, K-, Ti-, P-haltigen »Silicaten« und »Alumosilicaten«; 95 % der Kruste sind hierbei *Erstarrungsgesteine* (meist »Granit«), 5 % *Sedimentgesteine* (4 % Tongesteine, 0.75 % Sandsteine, 0.25 % Kalksteine). Granit bildet hierbei die kontinentalen Krusten, Basalt die Ozeanbecken (vgl. S. 1108). Der **Erdmantel** besteht in seinem oberen, ca. 1200 km dicken Teil (»*Lithosphäre*«[2]) aus »Silicatgesteinen« von Al, Fe, Ca, K, Na, Mg, wobei höhere, hellere, als »*Sial*« (von Si und Al) bezeichnete Schichten (insbesondere »Granit«, »Gneis«) Fe-ärmer sind als tiefere, dunklere, als »*Sima*« (von Si und Mg) bezeichnete Schichten (insbesondere »Basalt«, »Melaphor«, »Diabas«, »Grabbo«, »Diorit«). In seinem unteren, ca. 1700 km dicken Teil (»*Chalkosphäre*«[2]) besteht der Erdmantel aus einem Gemisch von »Oxiden« insbesondere der Elemente Mg, Fe, Cr, Ca, Na, Ni. Der aus Fe (86 Gew.-%), Ni (7 %), Co (1 %) und Schwefel (6 %) aufgebaute **Erdkern** (»*Siderosphäre*«, »*Barysphäre*«[2]) ist im inneren Teil (Radius von 1400 km) bei einem Druck von 1.5–3.5 Millionen Bar und einer Temperatur von über 4000 °C *fest*, im darum gelagerten äußeren Teil (Schale von 2100 km Dicke) *flüssig*. Die Dichte nimmt von außen nach innen in Stufen von 2.6 bis 13.5 $g\,cm^{-3}$ zu (*Durchschnittsdichte* der Erde: 5.514 $g\,cm^{-3}$).

Infolge der in der Tiefe herrschenden extrem hohen Drücke zeichnen sich die Strukturen der Verbindungen durch *höhere Koordinationszahlen* der Gitterbausteine und damit *höhere Dichte* aus (man vergleiche etwa den bei hohen Drücken entstehenden *Stishovit* SiO_2 (Koordinationszahl 6 des Si; Dichte = 4.387 $g\,cm^{-3}$) mit dem unter Normaldruck beständigen *Cristobalit* SiO_2 (Koordinationszahl 4 des Si; Dichte = 2.334 $g\,cm^{-3}$). Vgl. hierzu S. 1101.

Aufbau der Biosphäre

Nach bisherigen Erkenntnissen liegen der anorganischen und organischen Materie des *Menschen* unter »normalen« Verhältnissen 26 lebensnotwendige (»*essentielle*«) und 11 nicht lebensnotwendige, nur zufällig anwesende oder durch andere Elemente ersetzbare (»*akzidentelle*«) Elemente zugrunde (Summe: 37 Elemente). Die Häufigkeiten dieser **»Bioelemente«** sind in der Tafel II wiedergegeben. Hiernach enthält ein erwachsener, 75 kg schwerer *Mensch* folgende Elementmengen (essentielle Elemente sind durch Fettdruck hervorgehoben):

O	45.8 kg	**S**	175.0 g	**Zn**	3.0 g	**Cu**	200 mg	Pb	35 mg	**Se**	14 mg
C	17.7 kg	**K**	170 g	**Si**	1.4 g	Br	140 mg	Cd	30 mg	**Mo**	5.0 mg
H	7.05 kg	**Na**	105.0 g	Rb	1.4 g	**Sn**	140 mg	Ba	20 mg	**As**	3.5 mg
N	2.10 kg	**Cl**	105.0 g	**F**	0.8 g	Nb	100 mg	**Mn**	20 mg	**Co**	2.8 mg
Ca	1.05 kg	**Mg**	33.0 g	Sr	0.3 g	**I**	70 mg	**V**	20 mg	**Cr**	2.0 mg
P	0.70 kg	**Fe**	4.2 g	Zr	0.3 g	Al	35 mg	B	14 mg	Li	2.0 mg
										Ni	1.0 mg

Andere Organismen bauen sich im Wesentlichen aus den gleichen Elementen auf (hinzu kommen bei Pflanzen insbesondere La, Ti, W, Ag, Au, Hg, Ga). Die Mengenverhältnisse der Elemente sind jedoch zum Teil andere; auch können essentielle Elemente der Menschen bei anderen Lebewesen akzidentelle sein und umgekehrt. So reichern etwa viele Pflanzen (Roggen, Bohnen, Mohn usw.) das Element Bor, Manteltierchen oder Fliegenpilze das Element Vanadium an, wobei das Bor für die Pflanzen – anders als für den Menschen oder die Tiere – ein essentielles Element darstellt.

Die häufigsten *Bioelemente des Menschen* entstammen ersichtlicherweise der 1. und 2. Elementperiode, die meisten der 4. Periode (16 Elemente). Iod (Ordnungszahl 53) stellt das schwerste Nichtmetall, Molybdän (Ordnungszahl 42) das schwerste Metall von biologischer Bedeutung für den Menschen dar. Am Aufbau des Menschen sind mit insgesamt 94.07 Gew.-% im Wesentlichen nur die drei Elemente O (61.07 %), C (23.60 %) und H (9.40 %) beteiligt. Weitere 5.91 % steuern die Elemente N (2.80 %), Ca (1.40 %), P (0.93 %), S (0.23 %), K (0.23 %), Na (0.14 %), Cl (0.14 %) und Mg (0.04 %) bei (Summe ca. 99.9 %), während die verbleibenden Elemente zusammen nur ca. 0.1 % ausmachen. Man bezeichnet letztere als »*Spurenelemente*«, worunter man Grundstoffe versteht, deren Menge die des Eisens in lebenden Organismen nicht übersteigt. Die häufigeren Bioelemente bilden in Form von *Wasser* (ca. 50 Gew.-% des Menschen) das »Reaktionsmedium«, in Form von *Calciumcarbonat* und *-phosphat* die »Gerüstsubstanz«, in Form von *Natriumchlorid* den »Elektrolyten« und in Form von *Eiweißstoffen, Zuckern* und *Fetten* den mengenmäßig wesentlichen »organischen« Teil des Menschen. Die Spurenelemente fungieren andererseits als aktive Zentren der Enzyme (z. B. Fe im Hämoglobin, Co im Vitamin B_{12})[3].

Aus einem Vergleich der oben zusammengestellten Werte mit den Gewichtsanteilen der Erdhülle (S. 83) ist zu folgern, dass sich die biologischen Spezies im Zuge ihrer Entwicklung naturgemäß solcher Elemente bedienten, die häufiger auftreten und demgemäß leichter zugänglich sind. So kommen unter den essentiellen Elementen des Menschen in der Erdhülle 19 reichlich ($>10^{-2}$ Gew.-%), 6 (Ni, Zn, Cu, Co, Sn, Mo) noch ausreichend (10^{-2} bis 10^{-4} %) und nur 2 (I, Se) untergeordnet vor ($< 10^{-4}$ %). Da essentiellen Elementen in jedem Falle (zum Teil noch unbekannte) **Biofunktionen** zukommen, ist die *Verfügbarkeit* der Bioelemente für Organismen von größter Bedeutung; ihr *Mangel* führt meist zu schweren Schädigungen. Allerdings gibt sich ein *Überangebot* eines Bioelements ebenfalls in spezifischen Krankheitsbildern zu erkennen. Zum Beispiel stellen Selen oder Arsen für Säugetiere essentielle Elemente dar, die bereits oberhalb

[3] Der »Wert« eines Menschen beträgt laut Tagespreis der einzelnen Elemente, aus denen der Mensch besteht, nur wenige Euro, laut Beschaffungskosten für die hochkomplizierten molekularen, den Menschen aufbauenden Stoffe zigmillionen Euro.

sehr kleiner Konzentration in organischen Geweben »giftig« wirken. Für jedes Bioelement existiert somit ein mehr oder weniger großer, biologisch wirksamer Konzentrationsbereich (»Fenster«), in welchem es weder *Mangelsymptome* verursacht, noch *toxisch* wirkt. In gewissen Grenzen können sich jedoch Organismen im Laufe der Zeit an – umweltbedingte – außergewöhnlich niedrige bzw. hohe Konzentrationen eines Elements *anpassen* (Entwicklung von Mechanismen zum »*Aufspüren*« und »*Anreichern*« bzw. zum »*Tarnen*« und »*Ausscheiden*« der betreffenden Elemente).

Eigenschaften der chemischen Elemente

Physikalische Eigenschaften. Von den bekannten Elementen sind bei Raumtemperatur 11 (H, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, F, Cl, O, N) *gasförmig*, 2 (Br, Hg) *flüssig*, alle übrigen *fest*. Ca. ¾ aller Elemente stellen *Metalle*, ca. ¼ *Nicht-* und *Halbmetalle* dar. Erstere zeigen in der Regel *silberigen Metallglanz* (Ausnahmen: goldgelb glänzendes Cs, Ba, Au; lachsrosa oder rosarot glänzendes Cu). Die Nicht- und Halbmetalle sind demgegenüber meist *farbig*. Bezüglich weiterer *Eigenschaften der Elemente* vgl. die Tafeln III–V.

Toxizität.[4] Die *Giftigkeit* der einzelnen Elemente unterscheidet sich zum Teil stark. So wirken etwa die Elemente Be, As, Cd, Hg, Tb, Pb sehr toxisch, während ihre Nachbarelemente Li (in Form von Li^+), B, Ge, Br (in Form von Br^-; Br_2 ist toxisch), Ag, In, Au, Bi ungefährlich sind. Toxisch wirken außer den aufgeführten und einigen weiteren nicht-radioaktiven Elementen alle Radionuklide aufgrund der von ihnen ausgehenden radioaktiven Strahlung (zur Toxizität der Elemente vgl. Tafeln III–V). Die Toxizität eines Elements stellt dabei *keine starre Größe* dar, sondern sie hängt sowohl von der *Verabreichungsform* des Elements (als kompakter oder staubförmiger Stoff, als unlösliche oder lösliche Verbindung) als auch vom *Empfänger* ab (z. B. ist As, Se, V für Menschen und Tiere bzw. Cu für die meisten Pflanzen hochgradig toxisch, während As, Se, V für Pflanzen bzw. Cu für Menschen und Tiere nur mäßig toxisch wirken).

Zur Beurteilung der Toxizität eines Stoffs dient u. a. der **MAK-Wert**, worunter man die *maximal zulässige Arbeitsplatz-Konzentration*(in $ml\,m^{-3}$ oder $mg\,m^{-3}$) eines Stoffes als Gas, Dampf oder Schwebestoff in der Luft versteht, die auch bei langfristiger Exposition (40 Stundenwoche) die Gesundheit des Menschen nicht beeinträchtigt. Den weiter oben erwähnten Elementen bzw. ihren Verbindungen kommen etwa folgende MAK-Werte zu (bei Metallverbindungen beziehen sich die Werte auf den Metallgehalt; c = cancerogen, krebserzeugend):

	Be	B_2O_3	Tl^+	Pb	As	SeO_2	Br_2	I_2	Cu	Ag	Cd	HgO	V_2O_5	
MAK	c	15	0.1	0.1	c	0.1	0.7	1	1	0.01	c	0.01	0.05	$[mg\,m^{-3}]$

Im Falle cancerogener Stoffe, für die kein MAK-Wert aufgestellt werden kann, verwendet man **TRK-Werte** (*technische Richtkonzentration* in ml oder mg pro m^3), die analog den MAK-Werten definiert sind (vgl. [3]), z. B. Be: TRK = $0.002\,mg\,m^{-3}$, As: 0.1, Cd: 0.015. Die MAK-Werte werden durch **BAT-Werte** (biologische Arbeitsstofftoleranz) ergänzt, die sich auf die im Blut und Harn bestimmbare Menge der aufgenommenen und gegebenenfalls metabolisierten Stoffe (in $\mu g\,l^{-1}$) beziehen.

[4] toxo (griech.)= Bogen; toxenma (griech.) = Pfeil; toxikon (griech.) = Pfeilgift.

Literatur zu Kapitel IV

Vergleichende Übersicht über die Elemente

[1] **Entdeckung der chemischen Elemente**

M. E. Weeks, H. M. Leicester: »Discovery of the Elements«, Chem. Educ. Publ. Company, Easton 1968; N. A. Figurovskii: »Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen«, Deubner, Köln 1981.

[2] **Verbreitung der chemischen Elemente**

R. G. Schwab: »Was wissen wir über die tieferen Schichten der Erde?«, Angew. Chem. 86 (1974) 612–624; Int. Ed. 13 (1974) 580; W. S. Fyfe: »Geochemistry«, Oxford, University Press 1974; B. Mason, C. B. Moore (Übers.: G. Hintermaier-Erhard): »Grundzüge der Geochemie«, Emke, Stuttgart 1985; H. J. M. Bowen: »Environmental Chemistry of the Elements«, Acad. Press, New York 1979; E.-I. Ochiai: Bioinorganic Chemistry, Allyn and Bacon Boston, 1977; R. W. Hay: Bioinorganic Chemistry, Halsted Press, 1984.

[3] **MAK-Werte**

Deutsche Forschungsgemeinschaft: »Maximale Arbeitsplatzkonzentrationen und biologische Arbeitsstofftoleranzwerte 1990«, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990.

Kapitel V

Der Atombau

Beim Studium der besprochenen und noch zu besprechenden Physik und Chemie der Atome und ihrer Bestandteile tauchen für den aufmerksamen Leser einige Fragen auf: Warum sind die Ionisierungsenergien der Edelgasatome so hoch, die der im Periodensystem unmittelbar folgenden Alkalimetallatome dagegen so niedrig? Warum sind andererseits die Elektronenaffinitäten der Halogenatome – verglichen mit jenen der Edelgasatome – so groß? Warum sind die chemischen Eigenschaften der Ionen von denen der Ausgangsatome ganz verschieden? Weshalb treten Alkalimetalle bevorzugt als einfach, Erdalkalimetalle als zweifach geladene Kationen auf und umgekehrt Halogene bzw. Chalkogene als ein- bzw. zweifach geladene Anionen? Warum nimmt die Ionisierungsenergie beim Übergang von der n-ten zur $(n+1)$-ten Ionisierungsstufe (n = Gruppennummer) so besonders stark zu? Weshalb zeigen Elemente einer bestimmten Gruppe des Periodensystems ähnliche Eigenschaften? Warum senden die Gasatome und -ionen im Falle einer leuchtenden Gasentladung Licht ganz bestimmter Wellenlänge und kein kontinuierliches Spektrum aus?

Auf alle diese Fragen gibt uns das »Schalenmodell der Atome«, mit dem wir uns nun näher befassen wollen, eine einfache Antwort.

1 Das Schalenmodell der Atome

1.1 Bausteine der Materie. Elementarteilchenbegriff

1.1.1 Die Nukleonen und andere Elementarteilchen

i **Geschichtliches.** Man hatte nach der Entdeckung des Elektrons (S. 64) zunächst angenommen, dass die Atome kleine, gleichmäßig mit schwerer Masse positiver Ladung ausgefüllte Kugeln seien, in welchen die leichten Elektronen eingebettet wären (**»Thomson'sches Atommodell«** 1897). Ernest Rutherford (1871–1937) widerlegte dann wenig später die Vorstellung eines kompakten Atomaufbaus, indem er experimentell zeigte, dass zweifach positiv geladene, also elektronenfreie Heliumatome HE(α-Teilchen; vgl. Radioaktivität) hoher Geschwindigkeit ($\approx 16\,000\,\mathrm{kms}^{-1}$) zu 99.9 % ungehindert durch hauchdünne etwa 10^{-6} m dicke Folien aus Metall (z. B. Aluminium, Kupfer, Silber, Gold, Platin) fliegen. Aus der Seltenheit beobachteter Ablenkungen der Helium-Ionen (ca. 0.1 %) schloss er, dass nur ein kleiner Raumteil der Atome den Kationen Widerstand leiste, und aus der beachtlichen Winkelgröße der Ablenkungen folgerte er, dass der betreffende Raumteil praktisch die gesamte Atommasse und zudem die gesamte positive Atomladung in sich vereinige (nach den Gesetzen des elastischen Stoßes werden die leichten He-Ionen nur an relativ schweren und hoch geladenen Massen abgelenkt). Rutherford postulierte deshalb, dass die Atome aus einem kleinen schweren, positiv geladenen Kern und einer räumlich ausgedehnten leichten, negativ geladenen Elektronenhülle bestehen (**»Rutherford'sches Atommodell«**, 1911). Den Befund, dass die Massenzahl eines Atoms im Allgemeinen viel größer (abgesehen vom H-Atom mindestens doppelt so groß) als die Kernladungszahl ist, erklärte man zunächst damit, dass die Protonenzahl eines Kerns gleich seiner Massenzahl sei und die über die Kernladungszahl hinausgehende Protonenzahl durch Kernelektronen neutralisiert werde. Später setzte man anstelle der überschüssigen Kernprotonen neuartige, ungeladene Kernteilchen, die man sich formal aus einer innigen Vereinigung von Proton und Elektron hervorgegangen dachte.

Tab. 5.1 Atombausteine, -kerne und -hüllen (Z = Kernladung, A = Massenzahl, $A_{r(m)}$ = relative (molare) Atommasse, m_e = absolute Elektronenmasse, N_A = Avogadro'sche Konstante[a]).

Teilchen	Masse		Ladung		Radius[b]	Dichte
	relativ ($^{12}C = 12$)	absolut [kg]	[in Coulomb]	[in e]	[ca., in m]	[ca., in g m^{-3}]
Elektron	0.000 548 579	$9.109\,390 \cdot 10^{-31}$	$-1.602\,177 \cdot 10^{-19}$	-1	$<10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
u-Quark	0.322	$0.535 \cdot 10^{-27}$	$+1.068\,118 \cdot 10^{-19}$	$+2/3$	$<10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
d-Quark	0.322	$0.535 \cdot 10^{-27}$	$-0.534\,059 \cdot 10^{-19}$	$-1/3$	$<10^{-19}$	$\gg 10^{14}$
Proton	1.007 276[c]	$1.672\,623 \cdot 10^{-27}$	$+1.602\,177 \cdot 10^{-19}$	$+1$	$1.3 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{14}$
Neutron	1.008 665[c]	$1.674\,929 \cdot 10^{-27}$	± 0	± 0	$1.3 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{14}$
Atomkern	$A_r - Z/1836$	$A_m/N_A - Z \times m_e$	$-1.6 \cdot 10^{-19} \times Z$	$+Z$	$1.3 \cdot 10^{-15} \times \sqrt[3]{A}$	$2 \cdot 10^{14}$
Atomhülle	$Z/1836$	$Z \times m_e$	$-1.6 \cdot 10^{-19} \times Z$	$-Z$	$\sim 2 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-4} \times Z$

a $N_A = 6.022\,137 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}.
b Planck'sche Elementarlänge $= 1.617 \cdot 10^{-35}$ m.
c Ein Proton ist 1836.156-mal, ein Neutron 1838.683-mal schwerer als ein Elektron, ein Elektron mindestens 50 000-mal schwerer als ein Neutrino.

Diese, von E. Rutherford 1920 postulierten und von W. D. Harkins 1921 als Neutronen bezeichneten Kernteilchen wurden dann 1932 von dem englischen Physiker James Chadwick (1891–1974) entdeckt. Dabei spricht die Tatsache, dass die Masse des Neutrons größer ist als die Masse von Proton + Elektron (Tab. 5.1), natürlich gegen die Auffassung, Neutronen bestünden aus Protonen und Elektronen in fester (energieliefernder) Bindung.

Nach unseren heutigen Kenntnissen (Werner Heisenberg, 1901–1976) bestehen die Atome aus einem winzig kleinen, fast die gesamte Atommasse in sich vereinigenden Atomkern (»Nukleus«[1]) und einer räumlich ausgedehnten, fast masseleeren Atomhülle. Alle Atomkerne sind dabei aus zwei Sorten von Teilchen der angenäherten relativen Massen 1 (**Nukleonen**[1]) aufgebaut, den einfach positiv geladenen **Protonen**[1] sowie den ungeladenen **Neutronen**[1]. Die Atomhülle enthält die einfach negativ geladenen **Elektronen**[1]. Die Anzahl der Protonen und Elektronen ist in neutralen Atomen gleich der Ordnungszahl (Kernladungszahl), die Anzahl der Neutronen gleich der Differenz der Massen- und Ordnungszahl des betreffenden Elements (**»Heisenberg'sches Atommodell«**, 1932).

Elektronen (e), Protonen (p) und Neutronen (n) werden als **»Elementarteilchen«** bezeichnet, worunter man nicht weiter zerlegbare (aber durchaus ineinander umwandelbare) Bestandteile des Universums versteht. Auf die erwähnten drei materiellen Bausteine, deren Masse, Ladung, Radius und Dichte der Tab. 5.1 entnommen werden kann, ist letzten Endes die unendliche Vielfältigkeit der belebten und unbelebten Welt zurückzuführen. Denn durch Kombination der aus Nukleonen (p^+, n) bestehenden Atomkerne mit den aus Elektronen (e^-) bestehenden Atomhüllen entstehen zunächst die Atome der über hundert Elemente, aus diesen die Millionen von Molekülen der chemischen Verbindungen und aus letzteren schließlich die unendlich vielseitigen Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur.

Außer den erwähnten, zu den Leptonen[1] (Elektron) und Hadronen[1] (Proton, Neutron) zu zählenden Elementarteilchen kennt man noch zwei weitere langlebige Bausteine im Weltall, die fast materielosen Neutrinos (S. 95) mit weniger als ein fünfzigtausendstel der Elektronenmasse sowie – als Träger der elektromagnetischen Strahlung – die materielosen Photonen (S. 107). Darüber hinaus existieren viele andere kurzlebige Leptonen und Hadronen, die wie die Neutrinos und Photonen am Atomaufbau nicht beteiligt sind. Zu den **»Leptonen«**[2] zählt man hierbei die Elektronen (e), Myonen (μ), Tauonen[2] (τ) sowie Neutrinos (ν), und zwar Letztere in Form von Elektron-, Myon- und Tauonneutrinos[2] ν_e, ν_μ und ν_τ (vgl. S. 95), zu den »**Hadronen**«[2] die Mesonen[2] (geladene und ungeladene Teilchen mit Massen zwischen Proton und Elektron,

[1] Bezüglich der Namen vgl. Kap. III, Anm. 9 auf Seite 65.
[2] Lepton von leptos (griech.) = leicht; Hadron von hadros (griech.) = dick, stark; Meson von meson (griech.) = Mitte; Baryon von barys (griech.) = schwer; Hyperon von hyper (griech.) = über. Bzgl. Myonen und Tauonen vgl. S. 2257.

S. 2257) und Baryonen[2] in Form der »Nukleonen« (Protonen, Neutronen) und »Hyperonen«[2] (geladene und ungeladene Teilchen mit größerer als der Protonenmasse). Dabei kennt man zu jedem Elementarteilchen ein »Antiteilchen«. So stellt das von P. A. M. Dirac im Jahre 1928 vorausgesagte und von C. D. Anderson 1932 in der Höhenstrahlung entdeckte »Positron« (positives Elektron e^+) das Antiteilchen zum negativen Elektron, dem »Negatron«[3] (e^-) dar. In analoger Weise entspricht dem einfach positiv geladenen »Proton« (p^+) ein einfach negativ geladenes, gleichschweres »Antiproton« (p^-), dem ungeladenen »Neutron« (n) ein ungeladenes, gleichschweres »Antineutron« ($\bar{n}$), dem ungeladenen »Neutrino« (ν) ein ungeladenes »Antineutrino« ($\bar{\nu}$) usw. (Näheres vgl. S. 95, 2257). Gelegentlich ist ein Teilchen (z. B. das Photon) auch sein eigenes Antiteilchen.

1.1.2 Die Quarks und andere Urbausteine

Die Vielzahl bisher bekannter Elementarteilchen spricht dafür, dass sie wohl zum Teil keine Urbausteine der Natur darstellen, sondern ihrerseits zusammengesetzter Natur sind. Tatsächlich folgt aus der Streuung von auf 20 000 MeV beschleunigten – d. h. fast mit Lichtgeschwindigkeit fliegenden – Elektronen an Nukleonen, dass letztere strukturiert sind (man vergleiche die weiter oben im Kleindruck erwähnte, von Rutherford erforschte Streuung von α-Teilchen an Materieatomen, aus der die Struktur der Atome abgeleitet wurde). Genauere Untersuchungen mit hochbeschleunigten Elektronen (und auch mit Neutrinostrahlen) ergaben hierbei, dass das Proton wie das Neutron aus jeweils drei elektrisch geladenen Bausteinen besteht, die gleichberechtigt innerhalb des Nukleons existieren. Durch diese, ab 1966 im Stanforder Linear Accelerator Center (SLAC) und ab 1970 im Genfer CERN-Forschungszentrum durchgeführten Experimente wurde eine im Jahr 1964 von den amerikanischen Physikern Murray Gell-Mann und George Zweig unabhängig voneinander aufgestellte Hypothese bestätigt, wonach die Nukleonen aus jeweils drei »Quarks«[4] bestehen sollen und zwar das Proton aus zwei u- und einem d-Quark, das Neutron aus einem u- und zwei d-Quarks (u und d stehen für »up« und »down«). Sowohl das u- als auch das d-Quark sind geladen, und zwar trägt das u-Quark 2/3 einer positiven, das d-Quark 1/3 einer negativen Elementarladung (Tab. 5.1). Die Masse beider Teilchen ist aber viel größer als die des Elektrons; sie beträgt etwa 1/3 der Masse des Protons bzw. Neutrons (Tab. 5.1). Hierbei stellen beide Quarks nur Massepunkte mit einer räumlichen Ausdehnung $<10^{-19}$ m dar. Demgegenüber sind die Protonen und Neutronen als Folge ihres Baus aus herumschwirrenden Quarks ausgedehnte Objekte (vgl. die um die Atomkerne herumfliegenden Elektronen, die zu einer vergleichsweise großen Ausdehnung der Atome führen; S. 106). Die Nukleonen erscheinen als kleine Kugeln vom Radius 10^{-15} m (Tab. 5.1), deren drei Konstituenten im Mittel 10^{-15} m voneinander entfernt sind (vgl. Abb. 5.1). Die Nukleonenladungen setzen sich aus den Quarkladungen zusammen und betragen mithin erwartungsgemäß $+2/3+2/3-1/3=+1$ im Falle des Protons und $+2/3-1/3-1/3=0$ im Falle des Neutrons (in analoger Weise ergeben sich die Ladungen der aus Antiquarks $\bar{u}$ und $\bar{d}$ zusammengesetzten Antiprotonen $\bar{u}\bar{u}\bar{d}$ und Antineutronen $\bar{u}\bar{d}\bar{d}$ zu $-2/3-2/3+1/3=-1$ und $-2/3+1/3+1/3=0$). Ähnlich wie die Nukleonen sind andere Baryonen aus jeweils drei Quarks aufgebaut (S. 2257). Sie unterscheiden sich damit

---

[3] Das Positron hat die genau gleiche verschwindende relative Masse von 0.000 548 580 und die genau gleiche elektrische Ladung von $1.602\,177 \cdot 10^{-19}$ Coulomb (umgekehrtes Vorzeichen) wie das Negatron (vgl. Tab. 5.1). Es ist nicht im eigentlichen Sinne instabil, verschwindet aber beim Zusammentreffen mit einem Elektron unter Aussendung elektromagnetischer Strahlung, so dass es nur eine sehr kurze Lebensdauer ($\approx 10^{-9}$ s) besitzt: $e^- + e^+ \longrightarrow 1.022$ MeV. Vgl. hierzu auch S. 2257, 2363.

[4] Der von M. Gell-Mann geprägte Name Quark für die Konstituenten der Nukleonen bezieht sich auf ein von James Joyce in seinem Roman »Finnegans Wake« geprägtes Kunstwort: »Three quarks for Master Mark«. Die drei Quarks sind hierin die Kinder eines Herrn Finn oder Mark, die manchmal anstelle von Herrn Finn (Mark) auftreten. Entsprechend verhält sich das Proton (Neutron) in mancher Situation so, als wenn es aus drei Quarks bestünde.

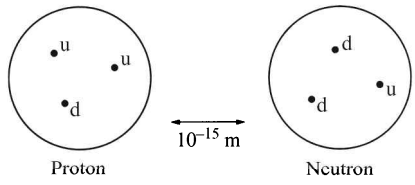


Abb. 5.1 Aufbau von Proton und Neutron aus Quarks.

von den Mesonen, die sich aus nur zwei Quarks (exakt aus einem Quark und einem Antiquark) zusammensetzen[5].

Das Universum enthält nach heutigem Kenntnisstand neben den masselosen Photonen als Bausteinen des Lichts 24 massehaltige »**Urbausteine**« (vgl. S. 2257), nämlich jeweils 6 verschiedene Typen von Quarks (u, d, s, c, b, t) und Antiquarks ($\bar{u}$, $\bar{d}$, $\bar{s}$, $\bar{c}$, $\bar{b}$, $\bar{t}$) sowie jeweils 6 verschiedene Typen von Leptonen (e^-, μ^-, τ^-, ν_e, ν_μ, ν_τ) und Antileptonen (e^+, μ^+, τ^+, $\bar{\nu}_e$, $\bar{\nu}_\mu$, $\bar{\nu}_\tau$). Für die Struktur der stabilen Materie spielen nur die u- und d-Quarks als Konstituenten von Proton und Neutron eine Rolle[6], sodass also die unendliche Vielfalt unseres Universums letztendlich auf einer Kombination von 3 Urbausteinen (Elektron, u- und d-Quark) beruht[7].

Die Quarks werden durch besondere Kräfte, die sogenannten »chromoelektrischen Kräfte«, aneinander gebunden. Anders als die elektrischen Wechselwirkungen, die mit dem Quadrat des Abstands der elektrisch geladenen Teilchen abnehmen, verschwinden die chromoelektrischen Wechselwirkungen zwischen den Quarks gerade bei sehr kleinen Abständen ($<10^{-16}$ m), um im Bereich 10^{-16} bis 10^{-15} m sehr rasch größer zu werden und bei Abständen $>10^{-15}$ m konstant stark zu bleiben. Aus letzterem Grunde ist die Kraft zwischen zwei Quarks bei 10^{-14} m genau so groß wie bei 1 cm oder 1 m Abstand. Demgegenüber bewegen sich die Quarks in den kleinen Nukleonen – sieht man einmal von den elektromagnetischen Wechselwirkungen ab – fast wie freie Teilchen. Man kann die Quarks gewissermaßen mit aneinandergeketteten Sklaven vergleichen, die sich ungehindert bewegen können, solange sie sich nicht weit voneinander entfernen. Es ist ihnen aber unmöglich, sich über die gegebene Kettenlänge hinaus voneinander wegzubewegen.

Die Spaltung eines Mesons oder Baryons in völlig freie, d. h. ungebundene Quarks erfordert gemäß dem Besprochenen unendlich viel Energie und ist aus diesem Grunde unmöglich. Selbst zur Abtrennung eines Nukleonenquarks um 1 cm von seinen beiden Partnern muss etwa die gleiche Energie aufgewendet werden wie zum Heben einer Masse von 1 Tonne um 1 m. Die chromoelektrischen Kräfte stellen somit in der Tat sehr starke Kräfte dar. Verglichen mit ihnen sind die elektrischen Kräfte zwischen den Quarks klein, so dass die Abstoßung gleich geladener u-Quarks in den Protonen oder d-Quarks in den Neutronen die Stabilität der Nukleonen nur unwesentlich vermindert.

Quarks existieren ausschließlich im Quarkverband. Pumpt man etwa Energie in ein Meson, so werden sich dessen beide Konstituenten (Quark q und Antiquark $\bar{q}$) so lange voneinander entfernen, bis die aufgewendete Energie gemäß der Einsteinschen Beziehung $E = m \cdot c^2$ gerade der

---

[5] Die leichtesten Mesonen sind das π^+-Meson (Bau: $\bar{d}u$; Masse $= 0.248\,806 \cdot 10^{-27}$ kg), das π^--Meson (Bau $\bar{u}d$; Masse wie bei π^+) und das π^0-Meson (Bau: Superposition aus 50 % $\bar{u}u$ und 50 % $\bar{d}d$; Masse $= 0.240\,598 \cdot 10^{-27}$ kg). Die leichtesten Baryonen stellen das Proton p^+ (uud) sowie das Neutron n (udd) nebst zugehörigen Antiteilchen dar (Tab. 5.1). Die Mesonen gleichen in gewisser Beziehung dem aus einem Elektron e^- und seinem Antiteilchen e^+ aufgebauten Positronium e^-e^+ (vgl. S. 2363).

[6] Nur die Quarkkombinationen uud (Proton) sowie udd (Neutron) mit dem Gesamtspin 1/2, d. h. der Spinanordnung $\uparrow\downarrow\uparrow$ der einzelnen Quarks (jeweils Spin 1/2) sind stabil (Analoges gilt für $\bar{u}\bar{u}\bar{d}$ = Antiproton und $\bar{u}\bar{d}\bar{d}$ = Antineutron). So ist das Proton praktisch unbegrenzt haltbar (die Protonen-Zerfallshalbwertszeit wird auf 10^{30}–10^{32} s geschätzt), wogegen das freie Neutron durchschnittlich nach 636 s = 102.8 s in ein Proton und ein Elektron zerfällt (in kerngebundener Form können Neutronen praktisch unbegrenzt stabil sein). Alle übrigen Kombinationen von u- und d-Quarks (z. B. uuu = Δ^+-Hyperon mit dem Gesamtspin 3/2 und der Spinanordnung $\uparrow\uparrow\uparrow$ der einzelnen Quarks oder $\bar{d}u$ = π^+-Meson) oder von anderen Quarks mit u-, d- sowie anderen Quarks sind nur sehr kurzlebig (S. 2257).

[7] Ein 75 kg schwerer Mensch besteht beispielsweise aus $7.0 \cdot 10^{28}$ u-Quarks, $6.5 \cdot 10^{28}$ d-Quarks und $2.5 \cdot 10^{28}$ Elektronen. Die Anzahl der im sichtbaren Teil des Universums vorhandenen Quarks wird auf 10^{80} geschätzt.

Masse eines Quark/Antiquark-Paares entspricht. Unter Aufbrechen der »Bindung«, welche die Mesonenquarks ursprünglich verknüpfte, entsteht dann ein neues Quarkpaar aus dem »Nichts« heraus, wobei sich das alte Quark mit dem erzeugten Antiquark und das alte Antiquark mit dem erzeugten Quark zu zwei neuen Mesonen verbindet (vgl. Abb. 5.2).



Abb. 5.2

Entsprechendes gilt für die Baryonen. Somit sind die Quarks zwar Teile eines Hadrons, die man indirekt nachweisen kann, sie lassen sich aber nicht aus ihrem Zusammenhang lösen. Folglich stellen die Hadronen als »nicht weiter zerlegbare Bestandteile des Kosmos« Elementarteilchen dar[8].

Dass ausschließlich Kombinationen von Quarks und Antiquarks (Mesonen) bzw. von drei Quarks oder drei Antiquarks (Baryonen) möglich sind und keine anderen, folgt aus der Theorie der »starken Wechselwirkung« (Theorie der **»Quantenchromodynamik«** QCD), einer Theorie, die der Theorie der »elektromagnetischen Wechselwirkung« (Theorie der »Quantenelektrodynamik« QED) an die Seite zu stellen ist. Hiernach »neutralisieren« sich die starken Wechselwirkungen zwischen den Quarks q nach außen hin bei Vorliegen von $q\bar{q}$- sowie qqq- bzw. $\bar{q}\bar{q}\bar{q}$-Verbänden (elektrische Wechselwirkungen erscheinen nach außen hin neutralisiert, wenn Verbände aus gleich vielen positiv und negativ geladenen Teilchen vorliegen; vgl. z. B. das aus einem positiven Proton und einem negativen Elektron bestehende »neutrale« Wasserstoffatom).

Alle Quarks und damit alle Hadronen nehmen an der starken Wechselwirkung – der stärksten in der Natur anzutreffenden Wechselwirkung – teil, die geladenen Quarks und Hadronen zusätzlich an der elektromagnetischen. Dabei sind die weiter oben diskutierten Kräfte zwischen den Nukleonen im Atomkern, wie sich nunmehr ergibt, nicht elementar, sondern eine Folgeerscheinung der starken Wechselwirkungen zwischen den Konstituenten der Nukleonen. Man kann sie mit den bei Abständen $<10^{-10}$ m wirksamen van der Waals-Kräften (S. 171) zwischen Molekülen vergleichen, die eine Folgeerscheinung der elektrischen Kräfte innerhalb der Atome darstellen und den Zusammenhalt der Moleküle in der kondensierten Phase bedingen. Wie diese, nehmen dementsprechend auch die bei Abständen $<10^{-15}$ m wirksamen Nukleonenbindungskräfte sehr rasch mit dem Abstand ab.

Zum Unterschied von den Hadronen unterliegen die Leptonen nicht der starken Wechselwirkung, sondern nur der elektromagnetischen und zusätzlich der so genannten »schwachen Wechselwirkung«, an der auch die Hadronen teilnehmen[9]. Ein Elektron kann also in das Innere eines Atomkerns hineinfliegen, ohne dass seine Bahn von der starken Wechselwirkungskraft beeinflusst würde.

1.2 Der Atomkern

1.2.1 Bauprinzip

Wie aus Tab. 5.2 zu ersehen ist, variiert die der Ordnungszahl eines Elements gleichzusetzende Protonenzahl (Kernladungszahl) in bisher bekannten Atomkernen zwischen 1 und 118, entsprechend der Existenz von rund 120 verschiedenen Elementen. Die obere Grenze der für Elemente

[8] Da Energien, die zur Spaltung von Atomkernen in Nukleonen oder von Atomen in Atomkerne und Elektronen aufgebracht werden müssen, klein sind, verglichen mit der den Nukleonen bzw. Elektronen aufgrund ihrer Masse zukommenden Energie, lassen sich Atomkerne und Atome in Protonen, Neutronen und Elektronen auftrennen. Atomkerne und Atome sind somit keine Elementarteilchen.

[9] Es gelang, in den 60er-Jahren eine Theorie zu schaffen, welche die schwache und elektromagnetische zu einer »elektroschwachen Wechselwirkung« vereinigte (S. Weinberg, Nobelpreis 1979). Neben starker und elektroschwacher Wechselwirkungskraft existiert noch die »Gravitationskraft«.

möglichen Protonenzahl soll nach theoretischer Überlegung bei 175 liegen, doch dürfte man bei der Synthese neuer Elemente (»superschwere Elemente«; vgl. S. 2349) mit den derzeit verfügbaren Methoden wenig über die Kernladungszahl 120 hinauskommen.

Wie Tab. 5.2 weiter zu entnehmen ist, kann die Neutronenzahl bei vorgegebener Protonenzahl in gewissen Grenzen schwanken. Hierbei werden die chemischen Eigenschaften des betreffenden Elements nicht mehr merklich verändert. Denn die chemischen Eigenschaften eines Atoms hängen praktisch nur von der Elektronenhülle (s. unten) und damit von der Protonenzahl ab, sodass es für das chemische Verhalten eines Atoms gleichgültig ist, wieviele ungeladene Neutronen sich außerdem im Atomkern befinden.

Wie weiter oben besprochen, nennt man die zu einem Element gehörenden Atome (Nuklide) gleicher Kernladung und verschiedener Masse »Isotope«[10] und unterscheidet sie damit von den »Isobaren«[10], deren Atome (Nuklide) verschiedene Kernladung (Protonenzahl) aber gleiche Masse (Nukleonenzahl) aufweisen (rund 80 der im Anhang III wiedergegebenen Massenzahlen treten mehrfach auf). Neben Isotopen und Isobaren unterscheidet man gemäß Tab. 5.3 noch »Isotone«[10] und »Isomere«[10] (bei Letzteren sind die Nukleonen des Kerns verschieden angeordnet).

Für Isobare gilt die **»Mattauch'sche Isobarenregel«**, wonach kein Paar stabiler Isobaren existiert, deren Kernladungszahlen nur um 1 Einheit voneinander verschieden sind. Entsprechend dieser Regel sind z. B. die Isobaren $^{40}_{18}Ar$ und $^{40}_{20}Ca$ sowie die Isobaren $^{176}_{70}Yb$ und $^{176}_{72}Hf$ stabil, während die dazwischenliegenden Isotopen $^{40}_{19}K$ bzw. $^{176}_{71}Lu$ instabil (radioaktiv) sind. Auch kann man aus der Mattauch'schen Regel z. B. ableiten, dass die bisher in der Natur nicht aufgefundenen Elemente 43 und 61, deren Existenz wegen ihrer verhältnismäßig niedrigen Kernladungszahl denkbar wäre, nicht als stabile Elemente existieren können, da die Nachbarelemente ($_{42}Mo$ und $_{44}Ru$ bzw. $_{60}Nd$ und $_{62}Sm$) bereits dicht mit stabilen Isotopen besetzt sind (vgl. Anh. III).

1.2.2 Nukleonenzustände und Stabilität

Der zu stabilen Atomkernen führende relative Gehalt an Neutronen, die gewissermaßen als »Kittsubstanz« den Zusammenhalt der sich gegenseitig abstoßenden, gleichgeladenen Protonen bewirken, nimmt im Mittel mit steigender Protonenzahl zu[11]. So besteht der Kern des häufigsten Wasserstoffisotops nur aus einem Proton (Protonenzahl : Neutronenzahl = p : n = 1 : 0). Bei den folgenden Elementen bis zur Kernladungszahl 20 (Ca) ist die Neutronenzahl etwa gleich der Protonenzahl (p : n = 1 : 1), so dass die relative Atommasse angenähert gleich der verdoppelten Atomnummer ist. Vom Calcium ab steigt die Neutronenzahl rascher als die Protonenzahl, so dass beispielsweise beim Mangan auf 25 Protonen 30 Neutronen (p : n = 1 : 1.2), beim Arsen auf 33 Protonen 42 Neutronen (p : n = 1 : 1.3), beim Cäsium auf 55 Protonen 78 Neutronen (p : n = 1 : 1.4), beim Gold auf 79 Protonen 118 Neutronen (p : n = 1 : 1.5) und beim Uran auf 92 Protonen 146 Neutronen (p : n = 1 : 1.6) entfallen.

Abweichungen vom optimalen Neutron- zu Protonverhältnis führen zu instabilen Atomkernen. Ist das Verhältnis n : p größer als das erwähnte optimale Verhältnis, so erfolgt im Kern ein Ausgleich in der Weise, dass ein Kern-Neutron in ein Kern-Proton übergeht[12]. Die dabei freiwerdende Energie (0.783 MeV/Teilchen = 75.55 Millionen kJ mol^{-1}) wird in Form eines negativen

[10] isos (griech.) = gleich; topos (griech.) = Platz; baros (griech.) = Gewicht; tonos (griech.) = Strick, Seil (Isotone: Protonen durch Neutronen gleicher Anzahl »zusammengebunden«); meros (griech.) = Anteil (Isomere: aus gleichen Teilen aufgebaut).

[11] Diese Zunahme der Neutronenzahl mit der Protonenzahl ist der Grund dafür, dass die Reihenfolge der Elemente nach der Kernladungszahl (Protonenzahl) – von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen (s. S. 116) – mit der Reihenfolge nach der Massenzahl (Protonen- + Neutronenzahl) übereinstimmt, so dass sich vor Kenntnis der Kernladungszahl ein Periodensystem der Elemente aufstellen ließ.

[12] Wegen der hohen Nukleonenbindungsenergie (S. 72) sind andere Kernumwandlungsprozesse wie etwa das Ausschleudern von Neutronen oder Protonen energetisch benachteiligt.

Tab. 5.2 Aufbau der Atomkerne.

Elemente		Kernaufbau[a)]	Massenzahlen[a)] bisher bekannt	Massenzahlen[a)] natürlich vorkommend
1 **H**	Wasserstoff	**1p** + 0 bis 2 n	1 bis 3	1, 2, 3
2 **He**	Helium	**2p** + 1 bis 7 n	3 bis 9	3, 4
3 **Li**	Lithium	**3p** + 2 bis 8 n	5 bis 11	6, 7
4 **Be**	Beryllium	**4p** + 2 bis 10 n	6 bis 14	9, 10
5 **B**	Bor	**5p** + 2 bis 12 n	7 bis 17	10, 11
6 **C**	Kohlenstoff	**6p** + 2 bis 14 n	8 bis 20	12, 13, 14
7 **N**	Stickstoff	**7p** + 5 bis 15 n	12 bis 22	14, 15
8 **O**	Sauerstoff	**8p** + 4 bis 16 n	12 bis 24	16, 17, 18
9 **F**	Fluor	**9p** + 6 bis 17 n	15 bis 26	19
10 **Ne**	Neon	**10p** + 6 bis 18 n	16 bis 28	20, 21, 22
11 **Na**	Natrium	**11p** + 8 bis 23 n	19 bis 34	23
12 **Mg**	Magnesium	**12p** + 8 bis 22 n	20 bis 34	24, 25, 26
13 **Al**	Aluminium	**13p** + 10 bis 24 n	23 bis 37	27
14 **Si**	Silicium	**14p** + 10 bis 25 n	24 bis 39	28, 29, 30
15 **P**	Phosphor	**15p** + 12 bis 27 n	27 bis 42	31
98 **Cf**	Californium	**98p** + 141 bis 158 n	239 bis 256	–
99 **Es**	Einsteinium	**99p** + 144 bis 157 n	243 bis 256	–
100 **Fm**	Fermium	**100p** + 142 bis 159 n	242 bis 259	–
101 **Md**	Mendelevium	**101p** + 146 bis 158 n	247 bis 259	–
102 **No**	Nobelium	**102p** + 148 bis 157 n	250 bis 259	–
103 **Lr**	Lawrencium	**103p** + 150 bis 157 n	253 bis 260	–
104 **Rf**	vgl. Trans-actinoide (S. 1977)	**104p** + 149 bis 164 n	253 bis 268	–
105 **Db**		**105p** + 151 bis 163 n	256 bis 268	–
106 **Sg**		**106p** + 152 bis 165 n	258 bis 271	–
107 **Bh**		**107p** + 154 bis 165 n	261 bis 272	–
108 **Hs**		**108p** + 156 bis 170 n	264 bis 278	–
109 **Mt**		**109p** + 157 bis 167 n	266 bis 276	–
110 **Ds**		**110p** + 157 bis 172 n	267 bis 282	–
111 **Rg**		**111p** + 161 bis 169 n	272 bis 280	–
112 **Cn**		**112p** + 165 bis 174 n	277 bis 286	–
113 **Nh**		**113p** + 165 bis 172 n	278 bis 284	–
114 **Fl**		**114p** + 172 bis 176 n	286 bis 290	–
115 **Mc**		**115p** + 172 bis 173 n	287 bis 288	–
116 **Lv**		**116p** + 174 bis 177 n	290 bis 293	–
117 **Ts**		**117p** + ?	?	–
118 **Og**		**118p** + 176 n (?)	294 (?)	–

a) Bei den Elementen 104–118 sind im angegebenen Neutronen- und Massenbereich nicht alle Nuklide bekannt (vgl. Abb. 37.1 auf Seite 2356).

Tab. 5.3 Isotope, Isomere, Isobare, Isotone.

Protonenzahl (p)	**Neutronenzahl** (n)	**Nukleonenzahl** ($m = p + n$)	**Bezeichnung**
gleich	verschieden	verschieden	*Isotope*
	gleich	gleich	*Isomere*
verschieden	verschieden	gleich	*Isobare*
	gleich	verschieden	*Isotone*

Elektrons e^- variabler Geschwindigkeit sowie eines »Antineutrinos« $\bar{\nu}_e$ abgegeben[13]:

$$n \xrightarrow[\text{abgabe}]{\text{Energie-}} p^+ + e^- + \bar{\nu}_e \ .$$

Derartigen exothermen Vorgängen begegnen wir beim natürlichen radioaktiven Zerfall (S. 2232) vieler Elemente und bei der künstlichen Atomumwandlung (S. 2253) in Form der »β-Strahlung« (exakter: β^--Strahlung). Auch das Neutron selbst (außerhalb des Atomkerns) zerfällt spontan mit einer Halbwertszeit (s. S. 2246) von 10.6 Minuten in ein Proton und ein Elektron sowie ein Antineutrino $\bar{\nu}_e$.

Umgekehrt kann, wenn das Verhältnis n : p kleiner als das oben erwähnte optimale Zahlenverhältnis ist, auch ein Kern-Proton in ein Kern-Neutron übergehen. In diesem Fall wird das Elektron des gerade besprochenen Vorganges »mit umgekehrtem Vorzeichen« frei, und zwar in Form eines positiven Elektrons e^+ (Positron: s. S. 90), zudem ein Neutrino[13] ν_e:

$$p^+ \xrightarrow[\text{aufnahme}]{\text{Energie-}} n + e^+ + \nu_e \ .$$

Derartige Umwandlungen spielen sich aber nur bei vorheriger Energiezufuhr (1.805 MeV/Teilchen = 174.16 Millionen kJ mol^{-1}) ab und treten daher nicht bei dem freiwillig ablaufenden Zerfall der natürlich-radioaktiven Elemente, sondern nur bei dem durch Energiezufuhr erzwungenen Zerfall der künstlich-radioaktiven Elemente in Form einer β^+-Strahlung auf (s. S. 2264). Aus den erwähnten energetischen Gründen neigt ein Atomkern mit zu kleinem Verhältnis von Neutronen- zur Protonenzahl zur Ausstrahlung des besonders stabilen Heliumkerns $^4_2He^{2+}$. Man begegnet dieser Art des Kernzerfalls sowohl bei natürlichen wie bei künstlichen radioaktiven Prozessen (s. dort) in Form von »α-Strahlung«.

Viele Versuche sind unternommen worden, auch beim Aufbau der Atomkerne innere Strukturen wie beim Aufbau der Atomhüllen zu entdecken (Atomhüllen mit 2, 10, 18, 36, 54, 86 Elektronen sind besonders stabil; s. auch weiter unten). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang die Feststellung, dass Atomkerne mit 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126 oder 184 Protonen bzw. Neutronen besonders stabil sind[14]. Man nimmt an, dass diese so genannten »magischen Zahlen« energetisch bevorzugte Nukleonenschalen charakterisieren (**»Schalenmodell des Kerns«**; J. H. D. Jensen und M. Goeppert-Mayer, 1948; s. dort).

1.2.3 Durchmesser und Dichte der Atomkerne

Der Durchmesser des in guter Näherung kugelförmigen Atomkerns, der sich im Mittelpunkt des Atoms befindet und 99.95–99.98 % der gesamten Masse des Atoms verkörpert (vgl. Tab. 5.1),

---

[13] Da die kinetische Energie des gebildeten negativen Elektrons (Negatrons) beobachtungsgemäß alle Werte annehmen kann, musste man schließen, dass zusätzlich ein ladungsfreies und masse- oder fast masseloses Teilchen (Elektron-Antineutrino $\bar{\nu}_e$) erzeugt wird, dessen kinetische Energie die des Elektrons zum Wert von 75 Millionen kJ ergänzt. In analoger Weise treten bei einer Aussendung positiver Elektronen (Positronen) wie etwa beim Zerfall von Antineutronen ($\bar{n} \longrightarrow p^- + e^+ + \nu_e$) gleichzeitig Elektron-Neutrinos ν_e auf. Wie man heute weiß, kommt den Neutrinos eine – wenn auch verschwindend kleine – Masse zu (S. 2257).

Die fast masselosen Neutrinos und Antineutrinos (man kennt neben Elektron- auch Myon- und Tauon-Neutrinos sowie -Antineutrinos) sind wie die masselosen Photonen (keine Antiteilchen) neutral, haben aber nicht wie letztere einen Spin 1, sondern einen Spin 1/2, den das Neutrino stets in seiner Fortbewegungsrichtung, das Antineutrino in entgegengesetzter Weise ausrichtet. Beide Teilchen fliegen gewissermaßen wie ein Propeller mit (nahezu) Lichtgeschwindigkeit durch den Raum, das Neutrino mit Rechts-, das Antineutrino mit Linksdrall.

Die Wechselwirkung der Neutrinos und Antineutrinos mit normaler Materie ist äußerst schwach. Infolgedessen durchdringen sie Materieansammlungen sehr leicht und durchqueren z. B. ohne Schwierigkeit die Erde, die Sonne oder sogar noch wesentlich größere Sterne. Ein einmal erzeugter Neutrino- oder Antineutrinostrahl geistert – unbeeinflusst von den Sternen und Galaxien – noch in Jahrmillionen im Weltall herum. In den seltenen Fällen einer Wechselwirkung mit Materie verwandeln sich die Neutrinos und Antineutrinos normalerweise in das im Index angezeigte Lepton (z. B. ν_e in e^+, $\bar{\nu}_e$ in e^-).

[14] Eine besondere Stabilität besitzt hiernach das Blei-Isotop $^{208}_{82}Pb$ mit der »doppelt-magischen« Zahl von 126 Neutronen und 82 Protonen.

beträgt durchschnittlich nur den etwa zehntausendsten Teil (10^{-4}) des Durchmessers des Gesamtatoms, sein Volumen dementsprechend weniger als den billionsten Teil (10^{-12}) des gesamten Atomvolumens. 1000 Kubikmeter ($= 10^{12}\,\text{mm}^3$) Eisen z. B. enthalten demnach weniger als 1 Kubikmillimeter Atomkerne mit einem Gewicht von rund 8000 Tonnen, während der übrige Raum von 1000 Kubikmetern, verglichen mit der Masse der Atomkerne, praktisch masseleer und nur von Kraftfeldern erfüllt ist. Der absolute Durchmesser der Atomkerne liegt in der Größenordnung von $10^{-14}\,\text{m}$[15], der der Atome in der Größenordnung von $10^{-10}\,\text{m}$, entsprechend einem Volumen in der Größenordnung 10^{-33} (Atomkern) bzw. $10^{-21}\,\text{mm}^3$ (Atom). In einem Kubikmillimeter finden also 10^{33} Atomkerne bequem Platz.

Wie phantastisch groß diese Zahl ist, geht aus folgendem Zahlenbeispiel hervor: Die Zahl der seit Christi Geburt bis auf den heutigen Tag vergangenen Sekunden ist nur ein winziger Bruchteil von 10^{33}. Selbst wenn man für jede seit Beginn unserer Zeitrechnung verlaufende Sekunde einen Zeitraum von 1000 Milliarden Jahren setzt (das Alter des Weltalls beträgt etwa 14 Milliarden Jahre), so beträgt die Zahl der in dieser unvorstellbar langen Zeitspanne verflossenen Sekunden erst rund den tausendsten Teil (!) der in einem Kubikmillimeter unterzubringenden Zahl von 10^{33} Atomkernen. Es ist eine bewundernswerte Leistung des Physikers und Chemikers, dass er nicht nur von der Existenz solch winziger Atomkerne weiß, sondern dass er auch die zugehörigen Massen und den inneren Aufbau dieser – ihrerseits aus noch kleineren Partikeln aufgebauten – Teilchen kennt und die ihnen innewohnende Energie praktisch auszunutzen versteht (vgl. Elementumwandlung).

Aufgrund ihrer kleinen Ausdehnung weisen die Atomkerne eine unvorstellbare hohe mittlere Dichte von $2 \cdot 10^{14}\,\text{g cm}^{-3}$ auf (vgl. Tab. 5.1), entsprechend einem cm^3-Gewicht von ca. 200 Millionen Tonnen. Die Dichte ist in erster Näherung konstant. Das heißt, beim schrittweisen Einbau von Nukleonen in den Atomkern erfolgt – abgesehen von den leichteren Kernen – ein etwa gleichbleibender Raumzuwachs (vgl. hierzu: **»Tröpfchenmodell der Kerne«**, N. Bohr, 1935; s. dort).

1.3 Die Elektronenhülle

1.3.1 Bauprinzip

Hauptschalen. Die Z positiven Ladungen (Protonen) jedes Atomkerns werden durch eine entsprechende Anzahl Z negativer Ladungen (Elektronen), welche die Hülle eines Atoms bilden, kompensiert. Die Elektronen der Atomhülle umgeben den Atomkern dabei nicht regellos, sondern verteilen sich gesetzmäßig auf räumliche Schalen (**»Hauptschalen«**), die von innen nach außen als »1., 2., 3., 4. Schale« usw. oder als Schalen der

Hauptquantenzahlen $n = 1, 2, 3, 4, \ldots, \infty$

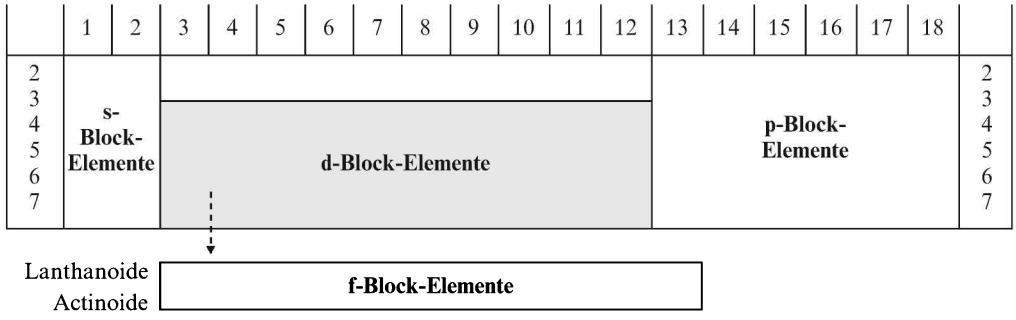
bzw. mit den Buchstaben des Alphabets als »K-, L-, M-, N-Schale« usw. bezeichnet werden. Man nahm früher mit Bohr an, dass die Elektronen in diesen Schalen planetengleich auf gegebenen »Bahnen« um den Kern als »Sonne« rotieren[16]. Heute ist man von diesem anschaulichen

---

[15] Der Durchmesser $d = 2r$ der Atomkerne variiert gemäß der Beziehung $d = 2.8 \cdot 10^{-15} \cdot \sqrt[3]{A}$ (A = Massenzahl = 1 bis ca. 260; vgl. Tab. 5.2) von 2.8 bis $17.6 \cdot 10^{-15}$ m, entsprechend einem Durchschnitt von $10 \cdot 10^{-15}$ m.

[16] Nach dem von N. Bohr entwickelten »Bohr'schen Atommodell« sind nur solche Bahnen vom Radius r »erlaubt« (»stationäre Elektronenzustände«), für die der Drehimpuls $m \cdot v \cdot r$ des Elektrons (m = Masse, v = Geschwindigkeit) gleich $h/2\pi$ (h = Plancksches Wirkungsquantum) oder einem ganzen Vielfachen davon ist (»Impulsquantelung« des Bohrschen Atommodells). Nur so ließ sich das Atom-Linienspektrum des Wasserstoffs deuten (s. dort). So sollte z. B. im Wasserstoffatom das Elektron den Kern im Grundzustand in einem Abstand von 0.529 Å mit einer unvorstellbar großen Geschwindigkeit von 2180 km s^{-1} rund 10^{15} mal je Sekunde auf einer Kreisbahn umlaufen, da dann die Zentrifugalkraft $m \cdot v^2/r$ des umlaufenden Elektrons auf seiner festgelegten Bahn die Coulombsche (elektrostatische) Anziehungskraft e^2/r^2 des Kerns auf das Elektron (e = Elementarladung) kompensiert. Das Wasserstoffatom besitzt damit die Gestalt einer Kreisscheibe (»Scheibenmodell« des Wasserstoffs). Hierzu und zu den Einwendungen gegen das Bohrsche Atommodell vgl. S. 359.

Tab. 5.4 Zuordnung der Elemente (ohne H, He) im Langperiodensystem zu solchen des s-, p-, d- und f-Blocks.



Modell notgedrungen wieder abgekommen, da es mit vielen Tatsachen in Widerspruch steht (vgl. S. 359f). Im Prinzip kann man sich aber immer noch des anschaulichen Schalenmodells bedienen, wenn man sich dabei nur dessen bewusst bleibt, dass die verschiedenen »Elektronenschalen« lediglich bildliche Symbole für verschiedene Energiezustände der Elektronen darstellen.

Jede Schale vermag maximal $2 \cdot n^2$ Elektronen aufzunehmen (vgl. unten). Die innerste, erste Schale ($n = 1$) ist demnach nach Einbau von $2 \cdot 1^2 = 2$, die nächstäußere, zweite Schale ($n = 2$) nach Aufnahme von $2 \cdot 2^2 = 8$, die dritte und vierte Schale ($n = 3,4$) nach Besetzung mit $2 \cdot 3^2 = 18$ und $2 \cdot 4^2 = 32$ Elektronen gefüllt. (Bezüglich einer weiteren Unterteilung dieser Haupschalen in Unterschalen s. weiter unten.)

Beim Fortschreiten von Element zu Element in Richtung steigender Kernladungszahlen wird nun gemäß Tab. 5.4 die **1. Schale** vollständig mit 2, dann die **2. Schale** vollständig mit 8 und schließlich die **3. Schale** teilweise mit 8 Elektronen besetzt, so dass also die Außenschalen von $_1$H und $_2$He ein und zwei Elektronen, die Außenschalen von $_3$Li bis $_{10}$Ne sowie $_{11}$Na bis $_{18}$Ar ein bis acht Elektronen enthalten. Mit den nach $_{18}$Ar stehenden Elementen $_{19}$K und $_{20}$Ca erfolgt dann zunächst keine weitere Vervollständigung der 3. Schale, die mit 8 Elektronen beim Edelgas Argon offensichtlich eine stabile Zwischenstufe erreicht hat, sondern es beginnt der Ausbau der **4. Schale** mit ein und zwei Elektronen. Erst dann wird die 3. Schale mit den in Tab. 5.4 an der Stelle des gestrichelten Pfeils ausgelassenen 10 Übergangselementen (Kernladungszahlen 21 bis 30) vervollständigt. Die Hauptgruppenelemente $_{31}$Ga bis $_{36}$Kr setzen dann die begonnene Auffüllung der 4. Schale mit drei bis acht Elektronen (stabile Zwischenstufe) fort. In analoger Weise erfolgt mit den nach den Edelgasen $_{36}$Kr, $_{54}$Xe sowie $_{86}$Rn stehenden Alkali- und Erdalkalimetallen – vor der Vervollständigung ihrer (4., 5., 6.) Außenschale – eine Besetzung der nächsten (5., 6., 7.) Schale mit ein und zwei Elektronen, die – nach Überspringen der Übergangselemente (Auffüllung innerer Schalen mit Elektronen) – mit den Hauptgruppenelementen $_{49}$In, $_{81}$Tl sowie $_{113}$Nh (S. 2349)[17] fortgeführt wird und bei den Edelgasen $_{54}$Xe, $_{86}$Rn sowie $_{118}$Og (S. 2349)[17] mit der stabilen Zwischenanordnung von 8 Elektronen ihren vorläufigen Abschluss findet.

Periodensystem. Vergleicht man die Elektronenanordnungen in der Außenschale der Atome mit dem auf Grund des chemischen Verhaltens der Elemente aufgestellten »Gekürzten Periodensystem« (S. 79), so stellt man fest, dass die zu einer Gruppe des Systems gehörenden, also chemisch einander ähnlichen Glieder jeweils die gleiche Zahl von »Außenelektronen« aufweisen. Daraus geht hervor, dass die chemischen Eigenschaften der Atome und damit auch der aus

[17] Mendelejew benutzte die dem Sanskrit entnommenen Vorsilben **Eka** (= 1) und **Dwi** (= 2), um noch unbekannte Elemente zu bezeichnen, die unterhalb eines bereits bekannten Elements in der nächsten oder übernächsten Periode des Periodensystems zu erwarten waren.

diesen Atomen aufgebauten Elemente in der Hauptsache durch die in der äußersten Elektronenschale enthaltenen Elektronen bedingt werden. Die graduellen Abstufungen der Elemente innerhalb einer solchen Gruppe beruhen auf der Verschiedenheit von Zahl und Bau der inneren Schalen und dem dadurch gegebenen unterschiedlichen Radius (s. unten) der äußersten Schale.

Da die Zahl der Außenelektronen nur zwischen 1 und 8 variiert, gibt es auch nur acht große Gruppen von Elementen. Die auf Grund der chemischen Eigenschaften vollzogene Einordnung der Elemente in 8 Hauptgruppen eines Periodensystems findet also durch die Lehre vom Atombau ihre theoretische Erklärung. Damit gewinnen zugleich auch die dort nur zur Gruppen-, Perioden- und Atom-Numerierung benutzten Zahlen eine tiefere Bedeutung. Die über und unter einer senkrechten Gruppe stehende römische Zahl stellt nicht einfach nur die Gruppennummer der betreffenden Elementfamilie dar, sondern gibt zugleich die Zahl der Außenelektronen in den Atomen dieser Gruppe wieder. Die links und rechts neben einer waagrechten Periode angegebene arabische Zahl bedeutet nicht einfach nur die Periodennummer der betreffenden Elementreihe, sondern gibt zugleich an, in der wievielten Elektronenschale sich die durch die römische Gruppenziffer angegebene Anzahl von Außenelektronen befindet. Die über jedem Elementsymbol verzeichnete Ordnungszahl schließlich stellt wie bereits erwähnt (S. 65) nicht einfach nur die Atomnummer des betreffenden Elements dar, sondern gibt zugleich die Zahl der Kernladungen und damit auch die Gesamtzahl der Elektronen in der Atomhülle wieder. So lässt sich aus dem Gekürzten Periodensystem ohne weiteres ablesen, dass z. B. das Strontium 2 Außenelektronen in der 5. Schale bei einer Gesamtzahl von 38 und das Chlor 7 Außenelektronen in der 3. Schale bei einer Gesamtzahl von 17 Elektronen besitzt.

Die Elektronenanordnung der Hauptgruppenelemente erklärt auch, warum Alkalimetall-Ionen stets einfach, Erdalkalimetall-Ionen zweifach positiv geladen sind, während Halogenid-Ionen umgekehrt im einfach-, Chalkogenid-Ionen im zweifach-negativen Zustand existieren. Da Alkali- bzw. Erdalkalimetalle ein bzw. zwei Elektronen mehr, Halogene bzw. Chalkogene ein bzw. zwei Elektronen weniger als ein Edelgas in der Außenschale besitzen, erreichen sie nach Abgabe bzw. Aufnahme von ein bzw. zwei Elektronen eine Außenschale mit 8 Elektronen (»Achterschale«, »Oktettschale«), die gemäß dem oben Besprochenen eine besonders stabile Zwischenstufe der Elektronenanordnung darstellt. Entsprechend der hohen Abgabetendenz der Alkalimetalle und Aufnahmetendenz der Halogene für Elektronen, sind die Ionisierungsenergien ersterer Elemente besonders niedrig und die Elektronenaffinitäten letzterer Elemente besonders negativ.

Die chemischen Eigenschaften der Ionen sind von denen der ungeladenen Atome natürlich ganz verschieden, da erstere ja zum Unterschied von letzteren Edelgas-Elektronenschalen besitzen und daher chemisch beständiger sind. So entwickeln z. B. die Natrium-Ionen des Natriumchlorids NaCl als »Pseudo-Neonatome« mit Wasser keinen Wasserstoff und besitzen in dieser Verbindung keinen Metallglanz, während sich die ungeladenen Atome des metallisch glänzenden Natriummetalls mit Wasser stürmisch unter Wasserstoffentwicklung umsetzen; in analoger Weise sind die Chlorid-Ionen des Natriumchlorids als »Pseudo-Argonatome« geruch- und farblos, während ungeladenes, elementares Chlor erstickend riecht und eine gelbgrüne Farbe besitzt.

1.3.2 Elektronenkonfiguration und Stabilität

Einelektronenzustände

Gemäß dem weiter oben Besprochenen sind Elektronenhüllen mit »Edelgaskonfiguration« von 2 (He), 10 (Ne), 18 (Ar), 36 (Kr), 54 (Xe) und 86 (Rn) Elektronen als besonders beständige Anordnungen zu betrachten. Dies folgt auch eindrucksvoll aus dem Gang der Elementionisierungsenergien und -elektronenaffinitäten (vgl. Abb. 9.3), wonach für die Ionisierung der Edelgasatome besonders hohe Energien benötigt werden und für deren Beladung mit Elektronen sogar Energien aufzuwenden sind. Nun enthalten aber die Außenelektronenschalen der Edelgasatome zwei (He) bzw. acht Elektronen (Ne–Rn) und stellen somit im Falle von Ar, Kr, Xe und Rn noch kei-

ne mit Elektronen abgeschlossene Schalen dar (s. oben). Dieser Befund legt – ähnlich wie der Gang der Einordnung von Elektronen in eine bestimmte Hauptschale von Elementen steigender Ordnungszahl (s. oben) – den Gedanken nahe, dass stabile Zwischenstufen der Schalenbesetzungen mit Elektronen existieren, was auf eine Unterteilung der Elektronen-Hauptschalen in Unterschalen (Nebenschalen) deutet.

Nebenschalen. In der Tat lassen sich bei einer Elektronenschale der »Hauptquantenzahl« n (s. unten) jeweils n Unterschalen (**Nebenschalen**), charakterisiert durch die ganzzahligen

Nebenquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3, \ldots, n-1$

unterscheiden, welche wie im Falle der Hauptschalen lediglich bildliche Symbole für die verschiedenen Energiezustände der Elektronen darstellen. Da l ein Maß für den Bahndrehimpuls der in den betreffenden Nebenschalen untergebrachten Elektronen ist, spricht man auch von »Bahndrehimpulsquantenzahlen« (»Bahnquantenzahlen«). Darüber hinaus bezeichnet man Nebenschalen der Bahnquantenzahlen $l = 0, 1, 2, 3$ usw. auch als **s-**, **p-**, **d-**, **f-**Nebenschalen (-Zustände) usw. (vgl. hierzu S. 361)[18]. Jede Nebenschale vermag dabei maximal $4l + 2$ Elektronen aufzunehmen, also die s-Schale ($l = 0$) maximal zwei, die p-Schale ($l = 1$) sechs, die d-Schale ($l = 2$) zehn und die f-Schale ($l = 3$) vierzehn Elektronen. Somit kann die »1. Hauptschale« zwei »s-Elektronen« der Nebenquantenzahl $l = 0$ aufnehmen, während bei den 8 Elektronen der »2. Hauptschale« zwischen zwei »s-Elektronen« (Elektronen der Nebenquantenzahl $l = 0$) und sechs »p-Elektronen« (Elektronen der Nebenquantenzahl $l = 1$) zu unterscheiden ist, indem sich die 8 Elektronen auf zwei Nebenschalen, nämlich einer mit 2 Elektronen abgesättigten s-Schale und einer mit 6 Elektronen abgesättigten p-Schale verteilen. In analoger Weise sind die 18 Elektronen der »3. Hauptschale« auf je eine s-, p- und d-Nebenschale, die 32 Elektronen der »4. Hauptschale« auf je eine s-, p-, d- und f-Nebenschale verteilt.

Je nachdem ob die mit steigender Ordnungszahl der Elemente neu hinzukommenden Elektronen eine s-, p-, d- oder f-Nebenschale besetzen, zählt man das betreffende Element im Sinne der Tab. 5.4 zu den Elementen des **»s-Blocks«** (Elemente der I. und II. Hauptgruppe, d. h. der 1. und 2. Gruppe), **»p-Blocks«** (Elemente der III.–VIII. Hauptgruppe, d. h. der 13.–18. Gruppe), **»d-Blocks«** (äußere Übergangselemente, d. h. der 3.–12. Gruppe) bzw. **»f-Blocks«** (innere Übergangselemente = Lanthanoide, Actinoide). Hierbei stellen die Elemente des s-, d- und f-Blocks durchwegs Metalle dar, wogegen die Elemente des p-Blocks teils Metalle (Elemente auf der linken bzw. unteren Seite des Blocks) oder Nichtmetalle (Elemente auf der rechten bzw. oberen Seite des Blocks) sind.

Die s-, p-, d-, und f-Zustände der verschiedenen Schalen werden je nach deren Hauptquantenzahl als 1s-, 2s-, 3s-, bzw. 2p-, 3p- bzw. 3d-, 4d-, bzw. 4f-, 5f-Nebenschalen usw. voneinander unterschieden, wobei die vorgesetzte Zahl die Hauptquantenzahl (Schalennummer) wiedergibt. Die jeweils in den s-, p-, d- und f-Nebenschalen vorhandene Elektronenzahl x eines Atoms wird durch einen hochgestellten Index zum Ausdruck gebracht: s^x bzw. p^x bzw. d^x bzw. f^x. So gilt beispielsweise für die Elektronenanordnung (**»Elektronenkonfiguration«**) der 5 Außenelektronen des Stickstoffs das Symbol $2s^2 2p^3$, während dem homologen Phosphor das analoge Symbol $3s^2 3p^3$ und dem homologen Arsen das Symbol $4s^2 4p^3$ zukommt. Die Gesamt-Elektronenkonfiguration des Arsens wäre durch den Ausdruck $1s^2 \mid 2s^2 2p^6 \mid 3s^2 3p^6 3d^{10} \mid 4s^2 4p^3$ oder – da Argon die Elektronenkonfiguration $1s^2 \mid 2s^2 2p^6 \mid 3s^2 3p^6$ besitzt – durch den kürzeren Ausdruck [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$ wiedergegeben.

Bei einem gegebenen Atom kommt nun einem Elektron in jeder Nebenschale ein ganz bestimmter **Energiegehalt** zu. Man definiert diesen Energiebetrag als die beim Einfangen des aus

[18] Die Symbole s, p, d und f leiten sich von den willkürlichen Namen bestimmter Spektrallinien-Serien (vgl. Atomelektronenspektren, unten) ab: **s** = **s**charfe Nebenserie, **p** = **p**rinzipale Serie (= Hauptserie), **d** = **d**iffuse Nebenserie, **f** = **f**undamentale Serie. Die weiteren Zustände mit Nebenquantenzahlen > 3 werden in alphabetischer Reihenfolge g-, h-, i-Zustände usw. bezeichnet.

Tab. 5.5 Ionisierungsenergien (= negative Energiegehalte) in eV von Atomelektronen einiger Hauptgruppenelemente in verschiedenen s-, p- und d-Zuständen.

	2s	2p	3s	3p		3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p
3 **Li**	5.4				19 **K**	37	19	–	4.3				
4 **Be**	9.3				20 **Ca**	46	28	–	6.1				
5 **B**	12.9	8.3			31 **Ga**	162	107	20	11.0	6.0			
6 **C**	16.6	11.3			32 **Ge**	184	125	32	14.3	7.9			
7 **N**	20.3	14.5			33 **As**	208	145	45	17.0	9.8			
8 **O**	28.5	13.6			34 **Se**	234	166	60	20.2	9.8			
9 **F**	37.9	17.4			35 **Br**	262	189	76	23.8	11.9			
10 **Ne**	48.5	21.5			36 **Kr**	293	214	94	27.5	14.0			
11 **Na**	66	34	5.1		37 **Rb**	325	242	114	32	15	–	4.2	
12 **Mg**	92	54	7.6		38 **Sr**	361	273	137	40	22	–	5.7	
13 **Al**	121	77	10.6	6.0	49 **In**	830	669	447	126	82	20	10.0	5.8
14 **Si**	154	104	13.5	8.1	50 **Sn**	888	719	489	141	93	28	12.0	7.3
15 **P**	191	134	16.2	10.5	51 **Sb**	949	771	533	157	104	37	15.0	8.6
16 **S**	232	168	20.2	10.4	52 **Te**	1012	825	578	174	117	46	17.8	9.0
17 **Cl**	277	206	24.5	13.0	53 **I**	1078	881	626	193	131	56	20.6	10.5
18 **Ar**	326	248	29.2	15.8	54 **Xe**	1149	941	676	213	146	68	24	12.1

»unendlicher« Entfernung kommenden – Elektrons in der betreffenden Nebenschale freiwerdende Energie. Sie entspricht dem negativen Betrag der – experimentell zugänglichen – Ionisierungsenergie des Elektrons[19].

Wie der Tab. 5.5 zu entnehmen ist, verringert sich die durch Elektroneneinfang abgegebene Energie sowohl bei Besetzung von Nebenschalen zunehmender Haupt-, aber gleicher Nebenquantenzahl, als auch bei Besetzung von Nebenschalen gleicher Haupt-, aber zunehmender Nebenquantenzahl. Der Energiegehalt der Atomelektronen wächst also in der Reihenfolge 1s-, 2s-, 3s- ... oder 2p-, 3p-, 4p- ... oder 3d-, 4d-, 5d-Elektron bzw. in der Reihenfolge *n*s-, *n*p-, *n*d-, *n*f-, ... Elektron[20]. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 5.3, welche die durch waagrechte Striche (»Niveaus«) symbolisierten Energiegehalte der Atomelektronen wiedergibt, bildlich veranschaulicht. Ihr ist zu entnehmen, dass beispielsweise s-Zustände der Hauptquantenzahl n energetisch etwas günstiger liegen als die d-Zustände der Hauptquantenzahl $n-1$. Infolgedessen besetzen in Übereinstimmung mit dem weiter oben Besprochenen die mit steigender Ordnungszahl der Elemente nach den Edelgasen der 3.–6. Periode (Ar, Kr, Xe bzw. Rn) neu hinzukommenden Elektronen zunächst die 4s-, 5s-, 6s- bzw. 7s-Unterschale, bevor ein weiterer Ausbau der bereits teilweise besetzten 3., 4., 5. bzw. 6. Hauptschale (Konfiguration s^2p^6) erfolgt. Bezüglich weiterer Einzelheiten des als **Aufbauprinzip** bezeichneten schrittweisen Elektroneneinbaus in die Haupt- und Nebenschalen der Atome im Grundzustand vgl. S. 327, 1537, 2227.

Die **Bindungsstärke eines Elektrons** der negativen Atomhülle an den positiven Atomkern wächst 1. mit zunehmender Kernladung, 2. mit dem in Richtung kleiner werdender Hauptquantenzahlen abnehmenden Abstand des Elektrons vom Kern (vgl. S. 361f) sowie 3. mit abnehmen-

[19] Der Energiegehalt der Elektronen der Atomhülle trägt also stets ein negatives Vorzeichen (vom System abgegebene Energie). Er ist umso kleiner (die bei der Elektronenbesetzung der Schale abgegebene Energie also umso negativer), je fester das Elektron an den Atomkern gebunden ist. Der absolute Zahlenwert des Elektronenenergiegehalts ist damit ein Maß für die »Stabilität« eines Elektronenzustandes.

[20] Eine Ausnahme bildet nur das angeregte Wasserstoffatom, in welchem das Elektron in einer bestimmten Hauptschale unabhängig von der Nebenschale den gleichen Energiegehalt hat (vgl. Atomelektronenspektren).

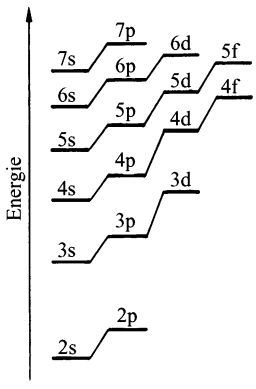


Abb. 5.3 Energieniveau-Schema der s-, p-, d-, f-Atomzustände (nicht maßstäblich; 1s nicht berücksichtigt).

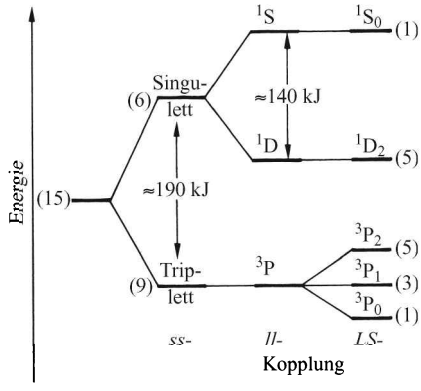


Abb. 5.4 Kopplungs- und Termschema des Kohlenstoffatoms (p^2-Konfiguration). In Klammern: Anzahl der Zustände.

der Abschirmung der Kernladung durch die anderen Elektronen der Hülle[21] (für Beispiele vgl. Tab. 5.5).

Die ausgezeichnete Stabilität abgeschlossener sp-Außenschalen (»Achterschalen«, »Oktettschalen«) rührt nun insbesondere daher, dass d-Elektronen (wie auch f-Elektronen) erheblich stärker abgeschirmt werden als s- und p-Elektronen der gleichen Hauptschale. Aus diesem Grunde ist beispielsweise das Außenelektron des Kaliums in der 3d-Nebenschale schwächer gebunden als ein Außenelektron des vorstehenden Edelgases Argon mit $3s^2 3p^6$-Elektronenkonfiguration (tatsächlich besetzt das beim Kalium neu hinzukommende Elektron nicht die 3d-Schale, sondern den geringfügig stabileren 4s-Zustand; das betreffende Elektron ist in diesem Zustand zwar weiter vom positiven Atomkern entfernt und demgemäß um 11 eV schwächer gebunden aber entschieden weniger abgeschirmt als in der 3d-Schale).

Orbitale. Jede Nebenschale der Nebenquantenzahl l kann nun ihrerseits nochmals in $2l+1$ energiegleiche, als **Orbitale**[22] bezeichnete Zustände (vgl. S. 363), charakterisiert durch die ganzzahligen

$$\textbf{magnetischen (Bahn-) Quantenzahlen } m_l = +l, \ldots, +1, 0, -1, \ldots, -l$$

unterteilt werden. Die »1. Hauptschale« ($n=1, l=0, m_l=0$) beinhaltet damit nur ein s-Orbital, die »2. Hauptschale« ($n=2, l=0$ bzw. 1 ($m_l = +1, 0, -1$)) ein s-Orbital und drei p-Orbitale, die »3. Hauptschale« ($n=3, l=0, 1$ bzw. 2 ($m_l = +2, +1, 0, -1, -2$)) ein s-Orbital, drei p-Orbitale und fünf d-Orbitale, die »4. Hauptschale« ein s-, drei p-, fünf d- und sieben f-Orbitale[23]. Somit ergeben sich, wie abzuleiten ist, für jede n-te Schale n^2 Orbitale. Jedes Orbital kann seinerseits 2 Elektronen von entgegengesetztem Spin, charakterisiert durch die

$$\textbf{magnetischen Spinquantenzahlen } m_s = +\tfrac{1}{2} \text{ und } -\tfrac{1}{2},$$

aufnehmen. Die Existenz eines durch die

$$\textbf{Spinquantenzahl } s = \tfrac{1}{2}$$

[21] Letztere verringern die wahre Kernladung Z auf den für das betrachtete Elektron wirksamen Wert $Z - \alpha$ (= effektive Kernladung; α = Abschirmungskonstante des betrachteten Elektrons; s. auch Atomspektren S. 112 u. 114 sowie Atomorbitale S. 363f).

[22] Da der auf Bohr zurückgehende Ausdruck »Elektronen-Bahn« der Beschreibung des Elektronenzustandes in einem Atom nach neueren Anschauungen nicht mehr gerecht wird, hat man das Wort »Bahn« (engl.: orbit) durch den Ausdruck »bahnartiger Zustand« (im engl. Schrifttum: orbital) ersetzt.

[23] Die drei p-Orbitale werden auch als p_x-, p_y- und p_z-Orbital bezeichnet (S. 364), die fünf d-Orbitale als $d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}-, d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-Orbital (S. 364), die sieben f-Orbitale als $f_{z(x^2-y^2)}$-, $f_{x(y^2-z^2)}$-, $f_{y(x^2-z^2)}$-, f_{z^3}-, f_{x^3}-, f_{y^3}-, f_{xyz}-Orbitale.

festgelegten **»Elektronenspins«** folgerten S. A. Goudsmit und G. E. Uhlenbeck im Jahre 1925 aus einer sorgfältigen Analyse der Elektronenspektren von Alkalimetallatomen. Zur Veranschaulichung ordneten sie jedem Elektron ein mechanisches und magnetisches Moment so zu, als ob die Elektronenladung in dauernder Rotation in einer bestimmten ($m_s = +\frac{1}{2}$) oder der entgegengesetzten Richtung ($m_s = -\frac{1}{2}$) begriffen sei (spin (engl.) = schnell drehen). Tatsächlich besitzt der Elektronenspin, der – wie P. A. M. Dirac (Nobelpreis 1933) im Jahr 1928 nachwies – die notwendige Konsequenz einer relativistischen Quantentheorie darstellt, kein klassisches Analogon und ist deshalb – streng genommen – keiner anschaulichen Deutung zugänglich.

Nach dem auf S. 379 näher erläuterten **»Pauli-Prinzip«** können nun zwei Elektronen eines Atoms nie die gleichen vier Quantenzahlen n, l, m_l und m_s besitzen[24]. Jedes Orbital (charakterisiert durch n, l, m_l) kann somit maximal zwei Elektronen aufnehmen, die jedoch entgegengesetzten Spin aufweisen müssen. Da jede n-te Schale n^2-Orbitale beinhaltet, ergibt sich also in Übereinstimmung mit dem weiter oben Gesagten die maximale Elektronenzahl einer Schale der Hauptquantenzahl n zu $2 \cdot n^2$.

Die Einordnung der Elektronen in die Orbitale regelt nun das **»Prinzip der größten Multiplizität«** (»1. Hund'sche Regel«; Näheres vgl. weiter unten), wonach die mit steigender Ordnungszahl der Elemente neu hinzutretenden Elektronen jedes Orbital einer Unterschale erst einzeln besetzen, bevor die paarige Einordnung der Elektronen beginnt. Demgemäß erfolgt die fortschreitende Besetzung der Orbitale der 2. Hauptgruppe so, dass nach Auffüllung des energieärmeren s-Orbitals mit 2 Elektronen die nachfolgenden Elektronen jedes der drei energiereicheren, aber untereinander energieentarteten[25] p-Orbitale zunächst einmal einfach, dann doppelt besetzen. So verteilen sich z. B. die 5 Außenelektronen des »Stickstoffs« derart, dass 2 Elektronen ein s-Orbital und je 1 Elektron in den drei p-Orbitalen enthalten sind, während von den 6 Außenelektronen des »Sauerstoffs« 2 das s-, 2 weitere das erste p-Orbital und die 2 verbleibenden je eines der beiden restlichen p-Orbitale besetzen.

Die Atomelektronenkonfigurationen lassen sich bildlich dadurch veranschaulichen, dass man die einzelnen Orbitale durch Kästchen □ (oder auch Kreise ○) symbolisiert. In letztere trägt man dann – entsprechend der Elektronenbesetzung des betreffenden Orbitals – 0, 1 oder 2 durch Pfeile ↑ gekennzeichnete Elektronen ein. In entgegengesetzte Richtung weisende Pfeile beziehen sich dabei auf Elektronen unterschiedlichen Spins. Die Elektronenkonfiguration von Elementen der 2. Periode lassen sich demgemäß bei Berücksichtigung des Aufbau- und Multiplizitäts-Prinzips wie in Abb. 5.5 darstellen.

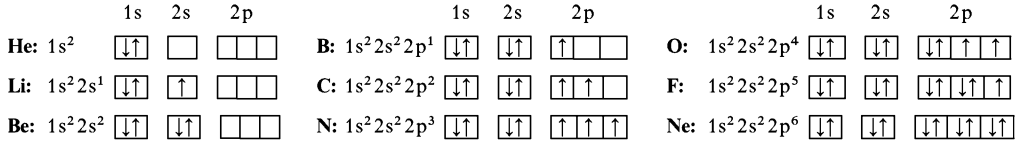


Abb. 5.5 Elektronenkonfigurationen der Elemente der 2. Periode.

Aus der 1. Hund'schen Regel folgt, dass der **Energiegehalt** eines Nebenschalenelektrons bei paariger Einordnung weniger negativ ist als bei ungepaarter. Dies lässt sich anschaulich mit der gegenseitigen elektrostatischen Abstoßung der Elektronen erklären, die größer ist, wenn zwei Elektronen das gleiche Orbital (den gleichen »bahnartigen Zustand«[23]) besetzen, und kleiner ist, wenn sie sich in unterschiedliche Orbitale einer bestimmten Unterschale einordnen. Aufgrund der geringeren »Elektronenwechselwirkung« ist die Besetzung der Orbitale einer Nebenschale (p, d, f) mit jeweils nur einem statt zwei Elektronen demgemäß energetisch günstiger. Erst wenn

[24] Die Spinquantenzahl s ist für jedes Elektron gleich $\frac{1}{2}$, so dass sich Elektronen mit ihr nicht unterscheiden lassen. Zur Berechnung eines Einzelelektronenzustands genügen demnach 4 (n, l, m_l, m_s) der 5 Quantenzahlen (n, l, s, m_l, m_s).

[25] Von »Entartung« spricht man, wenn mehrere Orbitale zwar verschiedene Quantenzahlen, aber gleiche Energie haben.

alle Orbitale einer Nebenschale mit je einem Elektron gefüllt sind (»halbbesetzte Nebenschale«) beginnt die etwas energieaufwendigere paarige Einordnung der Elektronen. Mithin stellen nicht nur mit Elektronen vollbesetzte, sondern auch mit Elektronen halbbesetzte Nebenschalen energetisch ausgezeichnete Elektronenanordnungen dar (vgl. hierzu Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten, S. 336).

Mehrelektronenzustände

Sind Nebenschalen eines Atoms nicht vollständig mit Elektronen besetzt, also nicht p^6-, d^{10}-, f^{14}-konfiguriert, so bestehen ersichtlicherweise mehrere Möglichkeiten der Elektroneneinordnung in die einzelnen Orbitale der betreffenden Nebenschale. Zum Beispiel lassen sich in Kohlenstoffatomen (p^2-Außenelektronenkonfiguration) die zwei p-Elektronen wie folgt auf die drei p-Orbitale ($m_l = +1, 0, -1$) verteilen (vgl. Abb. 5.6). Aufgrund der Kopplungen von Elektronenbahnen und -spins kommt den einzelnen Anordnungen (»Mikrozuständen«) zum Teil verschiedene Energie zu. Beispielsweise führt, wie oben abgeleitet wurde, die Spinwechselwirkung zu energieärmeren Zuständen mit ungepaarten und energiereicheren mit gepaarten Elektronen einer Nebenschale. Mithin kann eine bestimmte Elektronenkonfiguration (z. B. $1s^2 2s^2 2p^2$ im Falle von Kohlenstoffatomen) zu mehreren energetisch unterschiedlichen »Gesamtzuständen« (**Termen**[26]) führen. Ähnlich wie man den Zustand eines Atomelektrons (Einelektronenzustand) durch verschiedene Quantenzahlen (z. B. l und s) festlegt, charakterisiert man Terme (Mehrelektronenzustände) einer bestimmten Elektronenkonfiguration leichter bis mittelschwerer Atome (etwa bis zu den Lanthanoiden, s. unten) nach A. S. Russell und F. A. Saunders (»Russell-Saunders-Kopplung«, »*LS*-Kopplung«) durch die **Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen *L*** sowie die **Gesamt-Spinquantenzahlen *S***, die zu **Termsymbolen** ^{2S+1}L zusammengefasst werden (vgl. Tab. 5.6). Die Spin-Spin-Wechselwirkung führt dabei insgesamt zu einer etwas größeren Energieaufspaltung als die Bahn-Bahn-Wechselwirkung.

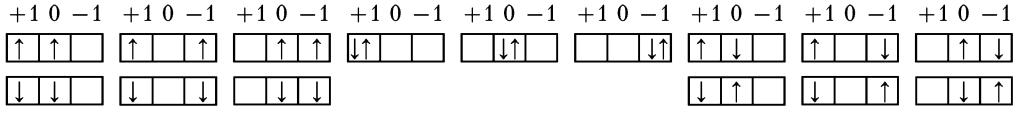


Abb. 5.6

Spin-Spin-Kopplung. Die Gesamt-Spinquantenzahl S ergibt sich in einfacher Weise als Summe der Spinquantenzahlen $s = +1/2$ ungepaarter Elektronen einer Atomhülle und kann demnach die Werte $S = 0,\ 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2$ usw. annehmen, je nachdem, ob die Elektronenhülle 0, 1, 2, 3, 4 ungepaarte Elektronen usw. aufweist. Für einen gegebenen Wert von S gibt es $2S + 1$ entartete Spinzustände (»Spinmultiplizität«), charakterisiert durch die magnetischen Gesamt-Spinquantenzahlen $M_S = S,\ S-1,\ S-2,\ \ldots, -S$ (die M_S-Werte stellen zugleich die Summe der m_s-Werte der Einzelelektronen dar). Die aus $S = 1/2,\ 1,\ 3/2,\ 2\ldots$ usw. hervorgehenden Spinmultiplizitäten $2S + 1$ werden als »Singulett«, »Dublett«, »Triplett«, »Quartett«, »Quintett« bezeichnet. Im Falle von C-Atomen (p^2-Konfiguration) sind z. B. Mikrozustände mit keinem ungepaarten Elektron ($S = 0$; Singulettzustand) sowie mit zwei ungepaarten Elektronen ($S = 1$; Triplettzustand) in der p-Nebenschale möglich, wobei der Triplettzustand im Sinne des oben Besprochenen energieärmer ist als der Singulettzustand (Energieaufspaltung ca. 190 kJ mol^{-1}; vgl. Abb. 5.4).

[26] terminus (lat.) = Grenze, Ende, Ziel.

Tab. 5.6 Russel-Saunders-Terme (RS-Terme, LS-Terme) für s^x-, p^x- und d^x-Elektronenkonfigurationen, geordnet nach steigender Energie.

$s^{0,2}$: ^1S	$d^{0,10}$: ^1S
s^1: ^3S	$d^{1,9}$: ^2D
$p^{0,6}$: ^1S	$d^{2,8}$: ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S
$p^{1,5}$: ^2P	$d^{3,7}$: ^4F, ^4P, ^2H, ^2G, ^2F, ^2D, ^2D, ^2P
$p^{2,4}$: ^3P, ^1D, ^1S	$d^{4,6}$: ^5D, ^3H, ^3G, ^3F, ^3F, ^3D, ^3P, ^3P, ^1I, ^1G, ^1G, ^1F, ^1D, ^1D, ^1S, ^1S
p^3: ^4S, ^2D, ^2P	d^5: ^6S, ^4G, ^4F, ^4D, ^4P, ^2I, ^2H, ^2G, ^2G, ^2F, ^2F, ^2D, ^2D, ^2D, ^2P, ^2S

Bahn-Bahn-Kopplung. Die Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen L möglicher Zustände einer Konfiguration mit x-Elektronen in einer Schale der Nebenquantenzahl l beträgt $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6\ldots$ oder gleichbedeutend $L = S, P, D, F, G, H, I\ldots$[27]. Das Ende der Zahlen- bzw. Buchstabenreihe (Zustand mit dem höchsten L-Wert) ergibt sich, wenn man im Kästchendiagramm einer Nebenschale l die Elektronen der Reihe nach von links nach rechts – und zwar jeweils doppelt in die einzelnen, nach abnehmenden m_l-Werten angeordneten Kästchen füllt und dann die den Elektronen zukommenden m_l-Werte addiert. Hiernach lauten die Terme mit den höchsten L-Werten für Atome mit teilbesetzter p^x-Nebenschale ($m_l = +1\ 0\ -1$) wie in Abb. 5.7. Für einen gegebenen Wert von L existieren jeweils $2L+1$ entartete Bahnzustände, charakterisiert durch die magnetischen Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen $M_L = L,\ L-1,\ L-2,\ \ldots\ 0\ \ldots -L$ (die M_L-Werte stellen zugleich die Summe der m_l-Werte der Einzelelektronen dar). Im Falle des C-Atoms (p^2-Konfiguration) führt die Bahnkopplung der beiden p-Elektronen (l jeweils 1, d. h. $L_{max} = 2$) z. B. zu drei Zuständen mit Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen $L = 0,\ 1,\ 2$, nämlich zu einem S-, P- und D-Zustand. Es lässt sich bei einiger Übung aus den Mikrozuständen der p^2-Konfiguration (s. oben) ableiten, dass der S-Zustand und die D-Zustände nur als Singuletts (1 bzw. 5 Mikrozustände), die P-Zustände nur als Tripletts (9 Mikrozustände) existieren: $^{2S+1}L = {}^1S, {}^1D, {}^3P$ (gesprochen: Singulett-S, Singulett-D, Triplett-P)[28]. Durch die Bahnwechselwirkungen werden somit die Singulett-Zustände des C-Atoms energetisch aufgespalten (um ca. 140 kJ mol^{-1}), und zwar in einen energieärmeren ^1D- und energiereicheren ^1S-Zustand (vgl. Abb. 5.4, S. 101). In Tab. 5.6 sind die möglichen Russel-Saunders-Terme für s^x-, p^x- und d^x-Elektronenkonfigurationen zusammengestellt.

Spin-Bahn-Kopplung. Jeder durch S und L charakterisierte Term spaltet als Folge einer Kopplung des Gesamt-Spins und Gesamt-Bahndrehimpulses in $2S+1$ energetisch nur wenig voneinander unterschiedene Unterterme auf (»Spinmultiplizität des Terms«), charakterisiert

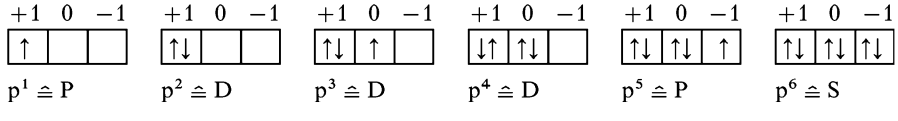


Abb. 5.7

[27] Der Buchstabe S wird sowohl als Symbol für $L = 0$ (nicht kursiv) als auch als Symbol für den Gesamtspin der Elektronenhülle (kursiv) verwendet. Bezüglich der Bedeutung der Buchstaben S, P, D, F ... vgl. Anm. 18.

[28] Der Gang der Herleitung der Terme des C-Atoms aus den oben wiedergegebenen 15 Mikrozuständen der p^2-Konfiguration ist kurz folgender: (i) Spinzustände: Da jedem Triplett-Zustand drei Mikrozustände mit $M_S = 1,\ 0,\ -1$ zuzuordnen sind und 3 der 15 Mikrozustände M_S-Werte = 1 aufweisen, sind $3 \times 3 = 9$ Mikrozustände zu Triplett-Termen und mithin $15 - 9 = 6$ Zustände zu Singulett-Termen des C-Atoms zu zählen. (ii) Bahnzustände: Aus der Tatsache, dass unter den 15 Mikrozuständen des C-Atoms derjenige mit einem M_S-Wert = 2 (D-Term) gepaarte Elektronen aufweist, resultiert ein ^1D-Term. Da einem D-Zustand fünf Mikrozustände mit $M_L = 2,\ 1,\ 0,\ -1,\ -2$ zuzuordnen sind, verbleibt von den 6 zu Singulett-Termen zu zählenden Mikrozuständen (s. oben) nur ein einziger Zustand. Er kann nur einem ^1S-Term des C-Atoms zugeordnet werden. Damit müssen die 9 zu Triplett-Termen zu zählenden Mikrozustände (s. oben) dem verbleibenden P-Zustand des C-Atoms zugeordnet werden: ^3P.

durch die »Gesamtdrehimpuls-Quantenzahlen« (»Innere Quantenzahlen«) J. Letztere ergeben sich als Summen der Quantenzahlen L und M_S mit ganzen bzw. halbzahligen Werten von $M_S = +S$ bis $M_S = -S$ und werden als Indices am Termsymbol angefügt: $^{2S+1}L_J$. Jeder so charakterisierte Unterterm beinhaltet $2J + 1$ energiegleiche Niveaus. Im Falle des C-Atoms führt die Spin-Bahn-Wechselwirkung naturgemäß zu keiner Energieaufspaltung der Singulett-Terme (Spinmultiplizität = 1), während der ^{3}P-Term (Spinmultiplizität = 3) die Unterterme $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ liefert, wobei der $^3P_1$-Term (3 Niveaus) um 0.2 kJ mol^{-1}, der $^3P_2$-Term (5 Niveaus) um 0.5 kJ mol^{-1}, der $^1D_2$-Term (5 Niveaus) um 122 kJ mol^{-1} und $^1S_0$-Term (1 Niveau) um 259 kJ mol^{-1} energiereicher ist als der $^3P_0$-Term (1 Niveau) (vgl. Abb. 5.4).

Die Frage nach dem energieärmsten Term einer bestimmten Elektronenkonfiguration (Grundzustand des Atoms) lässt sich durch die drei **Hund'schen Regeln** beantworten:

1. Unter den verschiedenen Termen zu einer Konfiguration liegt der Term mit der höchsten Multiplizität (d. h. dem höchsten S-Wert oder größten Zahl ungepaarter Elektronen) energetisch am tiefsten (im Falle von C-Atomen: ^{3}P).

2. Bei Termen einer Konfiguration mit der gleichen höchsten Multiplizität liegt der Term mit dem höchsten Drehimpuls (d. h. dem höchsten L-Wert) energetisch am tiefsten. Gemäß der 2. Hund'schen Regel erhält man bei Berücksichtigung des Prinzips der größten Multiplizität (1. Hund'sche Regel) den energieärmsten Term (»LS-Grundterm«) einer Elektronenkonfiguration, indem man einen Mikrozustand der mit Elektronen teilweise besetzten Nebenschale mit maximalem Gesamt-Spin- und Gesamt-Bahndrehimpuls bildet (voll besetzte Nebenschalen müssen nicht berücksichtigt werden, weil sich die Elektronendrehimpulse kompensieren). Beide Bedingungen sind automatisch erfüllt, wenn man im Kästchendiagramm einer Nebenschale l die Elektronen der Reihe nach von links nach rechts erst einzeln mit gleichem Spin, dann doppelt mit gepaartem Spin in die einzelnen, nach abnehmenden m_l-Werten angeordneten Kästchen füllt (Bestimmung von S durch Addition von m_s, von L durch Addition von m_l, der Multiplizität gemäß $2S + 1$). Hiernach lauten die LS-Grundterme für Atome mit teilbesetzter p^x-Nebenschale ($m_l = +1\ 0\ -1$)[34].

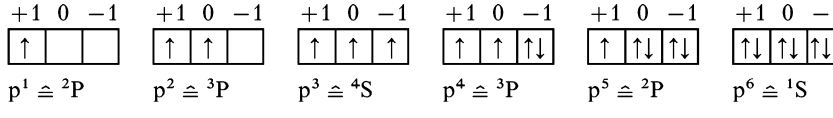


Abb. 5.8

3. Bei Termen einer Konfiguration mit gleichem höchsten Spin- und Drehimpuls liegt bei weniger (mehr) als halbgefüllten Unterschalen der Term mit dem kleineren (größeren) Wert für J energetisch am tiefsten (im Falle von C-Atomen: $^3P_0$).

Die mithilfe der drei Hund'schen Regeln leicht ermittelbaren Terme der Elementatome im Normalzustand sind in Tab. 9.1 auf Seite 328 in der Spalte »Elektronenkonfiguration« wiedergegeben.

***jj*-Kopplung.** Das vorstehend geschilderte Prinzip der LS-Kopplung trifft nicht mehr für schwere Atome ($\approx$ ab der 5. Periode) zu, bei welchen starke Kopplungen zwischen dem Bahn- und Spinmoment jedes einzelnen Elektrons aufgrund relativistischer Effekte auftreten ($l + s = j$), und die Kopplungen der resultierenden Einzelelektronen-Bahnimpulse (»jj-Kopplung«) schwächer sind und erst nachfolgend berücksichtigt werden müssen. Es lassen sich allerdings auch die schweren Atome nach dem LS-Kopplungsschema bei Berücksichtigung gewisser Korrekturen behandeln.

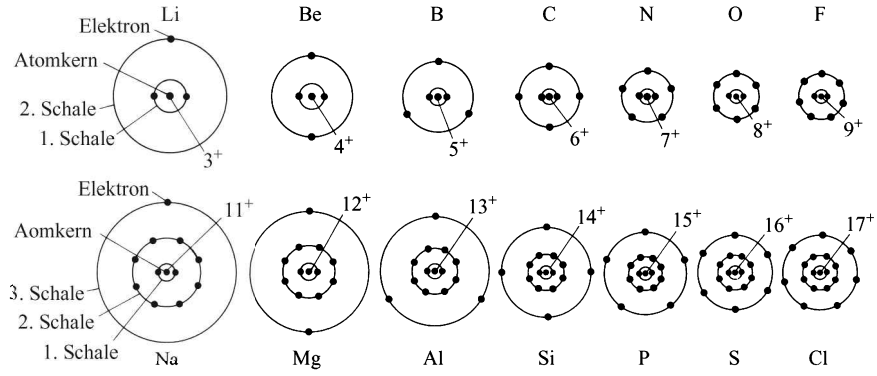


Abb. 5.9 Elektronenschalen und relative Atomradien der Elemente Lithium bis Fluor sowie Natrium bis Chlor.

1.3.3 Durchmesser von Atomen und Atomionen

Abb. 5.9 gibt die Elektronenverteilung für die Elemente Lithium bis Fluor sowie Natrium bis Chlor bildlich wieder. Wir sehen daraus, dass innerhalb einer waagrechten Elementperiode der Atomdurchmesser entsprechend der wachsenden Anziehung des positiven Kerns auf die negative Elektronenhülle mit steigender Kernladung abnimmt (Li > Be > B usw.). Innerhalb einer senkrechten Elementgruppe nimmt dagegen der Atomdurchmesser mit steigender Kernladung zu (Li < Na < K usw.), weil beim Fortschreiten von einem zum nächsten Gruppenglied eine neue Elektronenschale hinzukommt. Die halben Atomdurchmesser, die so genannten »van der Waals-Radien« der Atome betragen ca. 1–3 Å (vgl. Tab. 5.7).

Beim Übergang eines Atoms in den positiv geladenen Zustand unter Abgabe der in der äußersten Schale lokalisierten Elektronen (Li → Li^+, Be → Be^{2+} usw.) wird der Teilchendurchmesser infolge des Wegfalls einer Elektronenschale und der geringeren Abschirmung der Kernladung beachtlich kleiner. Umgekehrt wird der Teilchendurchmesser beim Übergang eines Atoms in den negativ geladenen Zustand unter Aufnahme einer bestimmten, zur Vervollständigung seiner Außenschale mit 8 Elektronen noch benötigten Zahl von Elektronen (F → F^-, O → O^{2-} usw.) infolge der stärkeren Abschirmung der Kernladung etwas größer. So ist im Natriumchlorid, das aus Na^+- und Cl^--Ionen aufgebaut ist (vgl. Ionenbindung), zum Unterschied von den Verhältnissen beim ungeladenen Natrium- bzw. Chlor-Atom (s. oben) das Natrium-Kation (Ionenradius 1.16 Å) sogar wesentlich kleiner als das Chlor-Anion (Ionenradius 1.67 Å). Bei isoelektronischen Ionen steigt erwartungsgemäß der Ionendurchmesser von den Kationen zu den Anionen hin, und zwar bei den Kationen mit abnehmender, bei den Anionen mit zunehmender Ladung des Ions: $Ca^{2+} < K^+ < Cl^- < S^{2-}$ (Ionenradien: 1.14, 1.52, 1.67 bzw. 1.70 Å; bezüglich weiterer »Ionenradien« vgl. das Kapitel Ionenbindung, bezüglich »Atomradien« das Kapitel Atombindung und bezüglich »Metallatomradien« das Kapitel Metallbindung).

Wir haben uns bisher im Wesentlichen mit dem Aufbau der Elektronenhülle des jeweils stabilsten Atomzustandes beschäftigt. Es existieren jedoch immer auch andere, energetisch weniger

Tab. 5.7 Van-der-Waals-Radien (Å) einiger Nichtmetalle und Metalle.

							H	1.4									He	1.8
					B	–	C	1.7	N	1.6	O	1.5	F	1.5	Ne	1.6		
					Al	–	Si	2.1	P	1.9	S	1.8	Cl	1.8	Ar	1.9		
Ni	1.6	Cu	1.4	Zn	1.4	Ga	1.9	Ge	–	As	2.0	Se	1.9	Br	1.9	Kr	2.0	
Pd	1.6	Ag	1.7	Cd	1.6	In	1.9	Sn	2.2	Sb	2.2	Te	2.1	I	2.1	Xe	2.2	
Pt	1.7	Au	1.7	Hg	1.5	Tl	2.0	Pb	2.0	Bi	2.4	Po	–	At	–	Rn	–	

stabile Elektronenanordnungen der Atome. Wir wollen uns nunmehr den durch Lichtwechselwirkung mit den Atomen induzierten Übergängen zwischen den einzelnen Atomelektronenkonfigurationen zuwenden.

2 Atomspektren

2.1 Die Bausteine des Lichts. Der Photonenbegriff

Wie wir heute wissen, reagiert nicht nur die Materie sondern auch die Energie in Form von kleinsten, nicht weiter teilbaren Teilchen (»Quanten«). Als »Atom« der potentiellen elektrischen Energie haben wir beispielsweise die Größe

$$E = e \cdot U \tag{5.1}$$

zu betrachten, in der e die »Elementarladung« ($= 1.602177 \cdot 10^{-19}$ C), d. h. das »Atom« der Elektrizitätsmenge (vgl. S. 64) und U die angelegte elektrische Spannung (Potentialdifferenz) darstellt[29].

Die elektrische Energie kommt also wie die Materie in verschieden großen (»leichteren« und »schwereren«) Quanten $e \cdot U$ vor, deren Energiebetrag der angelegten Spannung U proportional ist. »1 mol« elektrische Energie wird durch die Größe $N_A \cdot e \cdot U$ (N_A = Avogadro'sche Konstante $= 6.022136 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$) wiedergegeben, in der man die molare Elektrizitätsmenge $N_A \cdot e$ auch als 1 Faraday F bezeichnet, benannt nach dem englischen Naturforscher Michael Faraday(1791–1867): $\mathrm{F} = N_A \cdot e = 96485\,\mathrm{C/mol}$.

Die Energiequanten der elektromagnetischen Strahlung, also z. B. des Lichts (Strahlungsenergie), welche »Photonen«[30] oder »Lichtquanten« (Symbol γ) genannt werden, sind durch die Gleichung

$$E = h \cdot \nu \tag{5.2}$$

definiert, wobei h das **»Planck'sche Wirkungsquantum«** (benannt nach dem deutschen Physiker Max Planck, 1858–1947) ein Proportionalitätsfaktor mit der Einheit einer »Wirkung« (Energie × Zeit) und ν die Frequenz[31] des betreffenden Lichts darstellt. Soll dabei E in Joule ausgedrückt werden, so hat h den Wert $6.626076 \cdot 10^{-34}$ J s. »1 mol« Licht wird durch die Größe $N_A \cdot h \cdot \nu$ (N_A = Avogadro'sche Konstante $= 6.022136 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$ wiedergegeben, in der man die Größe $N_A \cdot h$ auch als 1 Einstein [E] ($= 3.990313 \cdot 10^{-10}$ J s) bezeichnet, benannt nach dem deutschen Physiker Albert Einstein(1879–1955)[32].

Gemäß der Beziehung $E = h \cdot \nu$ gibt es energieärmere (»leichtere«) und energiereichere (»schwerere«) Lichtquanten, je nachdem die Frequenz ν des betrachteten Lichts klein

---

[29] Misst man e in Coulomb [C] oder in mol e [F], die Spannung in Volt, so ergibt sich die elektrische Energie als Produkt beider Maßeinheiten in Coulomb × Volt = Joule [J] oder Faraday × Volt = Joule/mol.

[30] Der Name Photon – von phos (griech.) = Licht – stammt von G. N. Lewis (1926).

[31] Die Frequenz (Schwingungszahl) ν eines einfarbigen (»monochromatischen«) Lichts hängt mit dessen Wellenlänge durch die Beziehung $\nu \cdot \lambda = c$ (c = Lichtgeschwindigkeit $= 2.997924 \cdot 10^8\,\mathrm{s}^{-1}$) zusammen ($\lambda$ und c in der gleichen Längeneinheit gemessen). Die Frequenz ν (Zahl der Lichtschwingungen in der Sekunde) gibt also die Zahl der Wellenlängen λ an, die das betreffende Licht in einer Sekunde zurücklegt. Sie variiert bei sichtbarem Licht von $3.795 \cdot 10^{14}\,\mathrm{s}^{-1}$ (rotes Licht der Wellenlänge 790 nm) bis $7.687 \cdot 10^{14}$/s (violettes Licht der Wellenlänge 390 nm) (vgl. Spektrum der elektromagnetischen Wellen, Abb. 5.11). Die Zahl der Wellenlängen λ, die zusammen eine Strecke von 1 cm ergeben, nennt man die Wellenzahl $\tilde{\nu}$ also: $\tilde{\nu}$ (meist in cm^{-1}) $= 1/\lambda$ (λ in cm) $= \nu/c$ (ν in s^{-1}, c in $\mathrm{cm\,s}^{-1}$). – Die Maßeinheit 1 Schwingung/Sekunde heißt »1 Hertz« (1 Hz); »1 Kilohertz« (1 kHz) ist gleich 10^3 Hz, »1 Megahertz« (1 MHz) gleich 10^6 Hz.

[32] Der elektrischen Energie $e \cdot U$ und dem Lichtenergiequant $h \cdot \nu$ entspricht seitens der thermischen Energie das Produkt $k_B \cdot T$ bei der Temperatur T, wobei k_B die »Boltzmann'sche Konstante« ($= 1.380658 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K}^{-1}$, vgl. S. 36) – benannt nach dem österreichischen Physiker Ludwig Boltzmann (1844–1906) – darstellt. k_B hat die Dimension einer Entropie. Das Produkt $N_A \cdot k_B$ (N_A = Avogadro'sche Konstante) wird auch als »Gaskonstante« R ($= 8.314510\,\mathrm{J\,mol}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$, s. dort) bezeichnet. $N_A \cdot k_B \cdot T$ ist die »molare Wärmeenergie« bei der Temperatur T.

Tab. 5.8 Energiewerte der Äquivalente sichtbaren Lichts.

Licht-Wellenlänge (nm)	**Wellenzahl** (cm^{-1})	**Lichtfarbe**	**Komplementärfarbe**	**Licht-Äquivalent** (kJ mol^{-1} Photonen)
350	28 600	Ultraviolett	Weiß	342
400	25 000	Violett	Gelbgrün	299
450	22 200	Blau	Orangegelb	266
500	20 000	Blaugrün	Rot	239
550	18 200	Grün	Purpur	218
600	16 700	Gelb	Blau	199
650	15 400	Orangerot	Blaugrün	184
700	14 300	Rot	Blaugrün	171
750	13 300	Dunkelrot	Blaugrün	160
800	12 500	Ultrarot (Infrarot)	Schwarz	150

oder groß ist, während für eine Lichtart von gegebener Frequenz alle Quanten gleiche Energie (gleiche Masse; s. unten) besitzen. Rotes Licht der Wellenlänge $\lambda = 700\,\text{nm}$ (Frequenz $\nu = 4.2827 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}$) besteht z. B. aus Energiequanten (»Energiepaketen«) der Größe $h \cdot \nu = (6.6262 \cdot 10^{-34}) \times (4.2827 \cdot 10^{14}) = 2.8378 \cdot 10^{-19}\,\text{J} = 2.8378 \cdot 10^{-22}\,\text{kJ}$. Dagegen stellen die Quanten von blauem Licht der Wellenlänge $\lambda = 450\,\text{nm}$ (Frequenz $\nu = 6.6621 \cdot 10^{14}\,\text{s}^{-1}$ eine um 56 % größere Energie von je $(6.6262 \cdot 10^{-34}) \times (6.6621 \cdot 10^{14})\,\text{J} \mathrel{\widehat{=}} 4.4144 \cdot 10^{-22}\,\text{kJ}$ dar. $6.0220 \cdot 10^{23}$ »rote« Lichtquanten (»1 mol« rotes Licht der Wellenlänge 700 nm) sind einer Energie von $(6.0220 \cdot 10^{23}) \times (2.8378 \cdot 10^{-24})\,\text{J} \mathrel{\widehat{=}} 170.89\,\text{kJ}$ äquivalent, »1 mol« blaues Licht der Wellenlänge 450 nm entspricht einer Energie von $(6.0220 \cdot 10^{23}) \times (4.4144 \cdot 10^{-22}) \mathrel{\widehat{=}} 265.84\,\text{kJ}$. In Tab. 5.8 sind solche »Lichtäquivalente« für die einzelnen Arten des sichtbaren Lichts in kJ/mol Photonen angegeben (der Energiewert für ein einzelnes Photon ist jeweils gleich dem wiedergegebenen Energiewert, dividiert durch die Avogadro'sche Konstante N_A).

Setzt man die Planck'sche Beziehung $E = h \cdot \nu$ zwischen Energie und Lichtfrequenz in die Einstein'sche Beziehung $E = m \cdot c^2$ zwischen Energie und Masse ein ($h \cdot \nu = m \cdot c^2$), so folgt unter Berücksichtigung von $\lambda = c/\nu$[32] die Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot c}, \tag{5.3}$$

welche den Zusammenhang der Wellenlänge und der Masse eines Photons zum Ausdruck bringt und eindrucksvoll veranschaulicht, dass eine strenge Unterscheidung zwischen Wellen- und Teilchencharakter des Lichts nicht möglich ist: In vielen Fällen wie den Beugungs- und Interferenzerscheinungen verhält sich das Licht wie eine Welle und wird dann zweckmäßig durch eine Wellenlänge charakterisiert. In anderen Fällen wie z. B. den photochemischen Reaktionen oder dem photoelektrischen Effekt (s. unten) gleicht aber das Licht mehr einem durch eine bestimmte Energie bzw. bestimmte Masse charakterisierbaren Teilchen (»Welle-Teilchen-Dualismus«; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Gemäß der Beziehung $\lambda = h/mc$ kommt beispielsweise den Photonen der Wellenlänge 700 nm (rotes Licht) die – verschwindend kleine – Masse von $3.16 \cdot 10^{-33}$ g, den etwas energiereicheren Photonen der Wellenlänge 450 nm (blaues Licht) die etwas größere Masse von $4.91 \cdot 10^{-33}$ g zu (zum Vergleich: Ruhemasse des Elektrons $= 9.11 \cdot 10^{-28}$ g).

Wie der französische Physiker Louis-Victor de Broglie im Jahre 1924 darüber hinaus zeigen konnte, lassen sich nicht nur elektromagnetische Wellen als Teilchen, sondern – nach Ersatz von c in Gleichung (5.3) durch die Geschwindigkeit v – umgekehrt auch Materieteilchen (Elektronen, Protonen, Neutronen, Atome usw.) der Masse m und der Geschwindigkeit v als beugungs- und interferenzfähige elektromagnetische Wellen (»Materiewellen«; »de Broglie-Wellen«) der Wellenlänge

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v} \tag{5.4}$$

beschreiben (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). So entspricht etwa einem Elektron der kinetischen Energie ($E_k = mv^2/2$) von 1 oder 100 oder 10 000 eV (Geschwindigkeit $v = 5.9 \cdot 10^5$ bzw. $5.9 \cdot 10^6$ bzw. $5.9 \cdot 10^7\,m\,s^{-1}$) eine Wellenlänge von 12.3 bzw. 1.23 bzw. 0.123 Å, einem Proton der Geschwindigkeit $1.38 \cdot 10^5\,m\,s^{-1}$ eine Wellenlänge von 0.029 Å und einem Wasserstoffmolekül von 200 °C eine Wellenlänge von 0.82 Å.

Genau wie sich nun Atome oder Moleküle der Materie nur in ganzzahligem Verhältnis miteinander umsetzen können (»stöchiometrische Gesetze«; s. dort), können auch Materie und Energie nur in ganzzahligem Verhältnis ihrer kleinsten Teilchen miteinander reagieren. Für den Fall der Wechselwirkung zwischen Materie und elektrischer Energie haben wir diese Folgerung bereits kennengelernt (»Faraday'sche Gesetze«; s. dort). Für den Fall der Wechselwirkung zwischen Materie und Licht wird sie durch das **»photochemische Äquivalenzgesetz«** zum Ausdruck gebracht, welches besagt, dass 1 Materieatom oder -molekül nur mit 1 Lichtquant $h \cdot \nu$ (oder einem ganzzahligen Vielfachen davon) in Reaktion treten kann und umgekehrt.

Will man z. B. die Reaktion

$$Cl_2 + 243.52\,kJ \longrightarrow 2\,Cl$$

erzwingen, welche die Vorbedingung für die Chlorwasserstoffbildung aus Wasserstoff und Chlor ist ($H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + 184.74\,kJ$; »Chlorknallgasreaktion«, s. dort), so ist zur Spaltung je Mol Chlor durch »Photodissoziation« (S. 411) 1 mol Lichtquanten aufzuwenden, wobei die Energie dieser Lichtquanten $h \cdot \nu$ je Mol den Wert der freien Reaktionsenthalpie (S. 53) der Cl_2-Dissoziation von $211.53\,kJ\,mol^{-1}$, die im vorliegenden Fall etwas kleiner ist als die Reaktionsenthalpie von $243.52\,kJ\,mol^{-1}$, überschreiten muss. Nach Tab. 5.8 ist dies z. B. bei blauem und kürzerwelligem (etwa violettem) Licht der Fall, nicht dagegen z. B. bei gelbem oder längerwelligem (etwa rotem) Licht. So kommt es, dass die Chlorknallgasexplosion zwar durch blaues, nicht aber durch rotes Licht ausgelöst wird.

Will man andererseits aus einem Metall Elektronen herausschlagen, was durch Bestrahlung des Metalls mit Licht möglich ist (»photoelektrischer« bzw. »lichtelektrischer Effekt« vgl. Abb. 5.10), so benötigt man für jedes vorgegebene Metall Licht einer bestimmten Minimalfrequenz (»photoelektrische Schwelle«). So erfordert der Austritt von Elektronen (»Photoelektronen«) aus Natriummetall eine Auslöseenergie E_A von etwa 1.9 eV pro Elektron, entsprechend 183 kJ pro mol Elektronen (die Ionisierungsenergie einzelner Na-Atome ist naturgemäß höher als die von Na-Metall und beträgt 5.1 eV; vgl. S. 100). Zur Überwindung der photoelektrischen Schwelle benötigt man dementsprechend orangerotes Licht ($\lambda \approx 650\,nm$, vgl. Tab. 5.8). Licht mit Photonen kleinerer Energie ($h\nu < E_A$), also größerer Wellenlänge (kleinerer Frequenz) bleibt wirkungslos, auch wenn es sehr intensiv ist. Bestrahlt man andererseits das Metall mit Licht einer größeren als der mindestens benötigten Photonenenergie ($h\nu > E_A$), also kleinerer Wellenlänge (größerer Frequenz), so wird der Energieüberschuss auf die emittierten Elektronen in Form von kinetischer Energie $E_k = m \cdot v^2/2 = e \cdot U$ übertragen: $h \cdot \nu = E_A + m \cdot v^2/2$ (vgl. Photoelektronenspektren[33]). Der photoelektrische Effekt wird in Photozellen (z. B. für lichtgesteuerte Türöffner) genutzt. (Bezüglich weiterer, den Quantencharakter des Lichts dokumentierender Beispiele vgl. auch Atomspektren.)

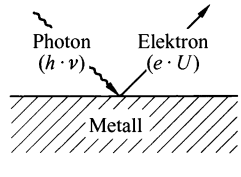


Abb. 5.10 Photoelektrischer Effekt.

[33] Die Deutung des photochemischen Effektes (Überprüfung der wiedergegebenen Gleichung) durch Albert Einstein im Jahre 1905 hat wesentlich zur Anerkennung der Theorie der Lichtquanten beigetragen.

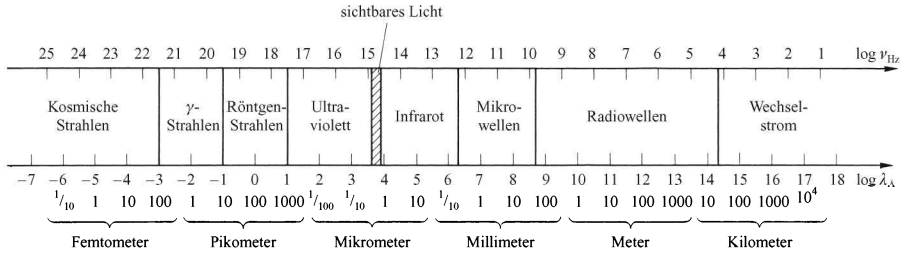


Abb. 5.11 Spektrum der elektromagnetischen Wellen (vgl. S. 187).

Da der Proportionalitätsfaktor $h = 6.626076 \cdot 10^{-34}$ J s eine Konstante ist, begnügt man sich bei photochemischen Reaktionen wie der lichtinduzierten Spaltung von Chlormolekülen oder der Ionisierung von Metallen meist mit der Angabe der zur Verwirklichung der Umsetzung erforderlichen Frequenz (z. B. in Form der Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ oder Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$). So entspricht der freien Dissoziationsenthalpie von 211.53 kJ mol^{-1} im Falle des Chlors eine Frequenz von $211.53:(3.9903 \cdot 10^{-13}) = 5.3011 \cdot 10^{14}$ s^{-1}, entsprechend einer Wellenlänge von 565.5 nm bzw. einer Wellenzahl von 17 680 cm^{-1} ($3.9903 \cdot 10^{-13}$ kJ · s mol^{-1} = Einstein-Konstante, s. oben).

In entsprechender Weise begnügt man sich bei elektrochemischen Reaktionen mit der Angabe des Potentials (z. B. in Form der Normalpotentiale $E°$, s. dort) der zur Verwirklichung der Umsetzung notwendigen Energie $E = e \cdot U$, da ja $e = 1.602\,177 \cdot 10^{-19}$ C (= J V^{-1}) wiederum eine Konstante ist. So benötigt man z. B. zur elektrolytischen Abscheidung eines Mols von metallischem Natrium Na aus Natrium-Ionen Na^+ ($Na^+ + e^- \longrightarrow Na$) die Menge $N_A \cdot e \cdot U = 261.86$ kJ mol^{-1} an freier elektrischer Energie ΔG (Reaktionsenthalpie ΔH des Vorgangs = 240.28 kJ mol^{-1}, vgl. S. 100). Hieraus berechnet sich dann gemäß Gleichung (5.1) ein Abscheidungspotential von $U = \Delta G/F = 26\,186$ [J mol^{-1}]/96 485 [C mol^{-1} = J V^{-1} mol^{-1}] = 2.714 V.

Ganz allgemein reichen die Quanten des sichtbaren Lichts, wie aus Tab. 5.8 hervorgeht, nur für solche chemischen Vorgänge aus, deren molarer Umsatz nicht mehr als 300 kJ an freier Energie erfordert. Allerdings stellt das dem Auge sichtbare Licht bekanntlich nur einen winzigen Ausschnitt (λ ca. 400–800 nm) aus dem elektromagnetischen Spektrum (Abb. 5.11) dar, welches Wellenlängen von Bruchteilen eines Femtometers (= 10^{-15} m) bis zu Tausenden von Kilometern umfasst, einen Ausschnitt der uns trotz seiner verschwindenden Spaltbreite die ganze Farbenpracht der Natur vermittelt. Will man dennoch energieaufwendige chemische Prozesse wie z. B. die Spaltung von Stickstoffmolekülen in Atome ($946\,\text{kJ} + N_2 \longrightarrow 2\,N$) photochemisch erzwingen, so muss man unsichtbares, kurzwelliges Licht verwenden (im Falle der N_2-Spaltung z. B. ultraviolettes Licht (vgl. Abb. 5.11) der Wellenlänge $\leq$ 127 nm).

Die Einwirkung elektromagnetischer Strahlen auf Stoffe kann u. a. in der Auslösung von Molekülrotationen oder -schwingungen, der Anregung oder Abionisation von Atom- oder Molekülelektronen, in der Spaltung von Molekülen oder Atomkernen bestehen. Voraussetzung für die physikalische, chemische oder kernchemische Wirksamkeit einer bestimmten Lichtart ist jedoch, dass sie vom betrachteten Stoff aufgenommen (»absorbiert«) wird. Wir wollen uns nunmehr etwas näher mit der Lichtabsorption und -emission der Materie (Atome) befassen.

2.2 Elektronenspektren

Bringt man feste Stoffe, wie Quarz oder gebrannten Kalk, durch Erhitzen zum Weißglühen und zerlegt das hierbei ausgesandte Licht durch ein Prisma, so erhält man ein so genanntes »kontinuierliches Spektrum«, d. h. ein Spektrum, in welchem alle Farben des sichtbaren sowie ultraroten und ultravioletten Lichts (Abb. 5.11) vertreten sind. Anders verhalten sich glühende, aus Elementatomen bestehende Gase und Dämpfe. Hier erhält man ein aus einzelnen Linien

bestehendes, so genanntes »diskontinuierliches Spektrum«. Und zwar weist jedes Element ganz charakteristische Spektrallinien auf (z. B. Natrium: gelbe Doppellinie bei 589.3 nm; Kalium: rote Doppellinie bei 768.2 nm und violette Doppellinie bei 406.0 nm; s. dort), an denen es – wie R. W. Bunsen und G. R. Kirchhoff gezeigt haben – auch bei Gegenwart anderer Stoffe eindeutig erkannt werden kann (**»Spektralanalyse«**; vgl. Elektronenspektren, unten).

Die beobachtbare Lichtausstrahlung beruht auf Folgendem: Führt man einem Atom Energie (z. B. in Form von thermischer, optischer, chemischer oder elektrischer Energie) zu, so können dadurch Elektronen entgegen der Anziehung durch den Kern von energieärmeren, inneren Orbitalen auf energiereichere, äußere Orbitale »gehoben« werden. Das Atom befindet sich dann nicht mehr im »Grundzustand«, sondern in einem »angeregten Zustand«. In diesem Zustand verweilt es nur sehr kurze Zeit; schon nach durchschnittlich 10^{-8} (hundertmillionstel) bis 10^{-9} (milliardstel) Sekunden »springen« die energiereichen Elektronen wieder in ihre normalen oder doch wenigstens in energieärmere Orbitale zurück. Die dabei von den Elektronen abgegebene Energie wird in Form von Licht frei; und zwar wird je Elektronensprung ein Lichtatom (»Photon«) ausgesandt. Nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie muss dabei die Energie $h \cdot \nu$ des Lichtquants (s. oben) gleich der Differenz der Energieinhalte E_{vor} und E_{nach} des Elektrons vor und nach dem Elektronensprung sein ($|E|$ = Absolutwert der Elektronenenergie):

$$h \cdot \nu = |E|_{\text{nach}} - |E|_{\text{vor}}. \tag{5.5}$$

Da sich nun die Elektronen nur in ganz bestimmten Orbitalen mit ganz bestimmten Energiegehalten befinden können, sind nur ganz bestimmte Energiedifferenzen $|E|_{\text{nach}} - |E|_{\text{vor}}$ und damit auch nur ganz bestimmte Frequenzen ν möglich. So erklärt sich das **Linienspektrum** (s. oben) der Atome.

Das bei der energetischen (z. B. thermischen, elektrischen oder optischen) Anregung von Atomen emittierte Linienspektrum wird auch »Emissionsspektrum« genannt. Führt man die zur Anregung erforderliche Energie in Form von weißem, d. h. ein kontinuierliches Spektrum ergebendem Licht zu, so werden die einzelnen Anregungsbeträge diesem Licht entnommen. Dementsprechend treten in dem kontinuierlichen Spektrum des weißen Lichtes bei denjenigen Wellenlängen (Frequenzen), die vom Atom verschluckt (»absorbiert«) werden, »Absorptionslinien« als dunkle Linien auf sonst kontinuierlichem Grunde auf (»Absorptionsspektrum«). Gemäß Beziehung (5.1) kann naturgemäß jeder Stoff nur Licht der gleichen Frequenzen (Wellenlängen) absorbieren, die er selbst zu emittieren vermag (**»Kirchhoff'sches Gesetz der Absorption und Emission«**). So emittiert beispielsweise angeregter Natriumdampf eine charakteristische, bei 589.3 nm gelegene gelbe Doppel-Linie (»D-Linie« 588.9953 und 589.5923 nm). Betrachtet man dementsprechend Natriumdampf in der Durchsicht, so erscheint er uns purpurfarben, da er vom weißen Licht alles bis auf das genannte Gelb hindurchlässt und daher die Komplementärfarbe zu Gelb zeigt. Die Tatsache, dass sich unter den Absorptionslinien des kontinuierlichen Sonnenspektrums (»Fraunhofer'sche Linien«) auch die D-Linie des Natriums befindet, beweist, dass die Sonnenatmosphäre u. a. Natriumdampf enthält. In dieser Weise kann uns die »Spektralanalyse« (**»Atomabsorptionsspektroskopie«**, **»AAS«**) Aufschluss über die Zusammensetzung der Sonne und der Fixsterne geben.

Das vom Natriumdampf aus weißem Licht absorbierte und daher in der Durchsicht im sonst lückenlosen Spektrum fehlende Licht wird in Form eines gelben Leuchtens (Wellenlänge 589.3 nm) des Natriumdampfes nach allen Richtungen gestreut (»Fluoreszenz«[34]). In der selben Weise vermögen auch viele andere Stoffe bei Anregung durch Bestrahlung zu »fluoreszieren« (vgl. S. 411). Dabei braucht nicht immer wie im Falle des Natriumdampfes nur eine einzige (Doppel-)Linie ausgestrahlt zu werden. Vielmehr kann die Rückkehr des angeregten Atoms in den Grundzustand auch über dazwischenliegende Energiezustände hinweg erfolgen, so dass ein ganzes »Fluoreszenzspektrum« ausgestrahlt wird. Naturgemäß besitzt dieses bei der Fluoreszenz ausgestrahlte Licht kleinere Frequenzen (größere Wellenlängen) als die erregende, absorbierte Strahlung (**»Gesetz von Stokes«**). Klingt die Fluoreszenz nicht – wie dies bei Gasen und Dämp-

fen durchweg der Fall ist – sehr rasch, sondern verhältnismäßig langsam ab, so spricht man von »Phosphoreszenz«[34]. Diese Art der »langsamen Fluoreszenz« trifft man häufig bei festen Stoffen an, z. B. beim Calciumsulfid (s. dort).

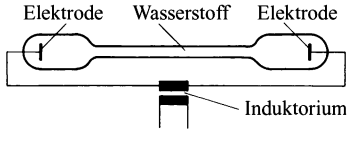
Man unterscheidet somit bei den als **»Lumineszenz«**[35] bezeichneten, auf **»spontane Emission«** von Photonen zurückgehenden Erscheinungen (vgl. S. 194) zwischen Fluoreszenz (Leuchten nur während der Erregung) und Phosphoreszenz (allmähliches Abklingen des Leuchtens nach Abschaltung der Erregung). Als weitere Folgen der Wechselwirkungen des Lichts mit Materie seien die »stimulierte Emission« von Photonen (S. 194), der »photoelektrische Effekt« (S. 109), der »Tyndall-Effekt« (S. 181), die »Rayleigh-Streuung« (S. 570) und die »Raman-Streuung« (S. 570) genannt.

Die Energiedifferenzen eines Elektrons zwischen zwei benachbarten Schalen eines Atoms nehmen mit wachsendem Radius der Schalen, also zunehmender Entfernung des Elektrons vom Kern, ab (vgl. das Unterkapitel 1.3.2). Daher haben die beim Elektronensprung eines angeregten äußeren Elektrons ausgesandten Spektrallinien eine kleinere Frequenz ν (größere Wellenlänge λ) als die beim entsprechenden Elektronensprung zwischen inneren, kernnäheren Schalen ausgestrahlten Linien. So erklärt es sich, dass die im ersten Fall bedingten »äußeren« Spektren im energieärmeren infraroten ($\lambda > 10^{2.9}$ nm), sichtbaren ($\lambda = 10^{2.9}$–$10^{2.6}$ = ca. 800–400 nm) oder ultravioletten ($\lambda < 10^{2.6}$ nm) Gebiet liegen (»optische Spektren«), während die durch Elektronensprünge im Innern der Atomhülle verursachten »inneren« Spektren dem Gebiet der viel kurzwelligeren, energiereicheren Röntgenstrahlen ($\lambda = 10^{-2}$–10^{0} nm) angehören (»Röntgenspektren«). Wir besprechen im Folgenden zunächst die ersteren und dann die letzteren, und zwar in einfachster Form.

2.2.1 Die optischen Spektren

Der einfachste Fall eines Atoms liegt dann vor, wenn ein einzelnes Elektron einem positiv geladenen Atomkern zugeordnet ist. Dies ist z. B. der Fall bei einem neutralen Wasserstoffatom H oder bei einem positiv geladenen Helium-Ion He^+ (d. h. einem Heliumatom, dem man – etwa unter der Einwirkung eines starken elektrischen Funkens – ein Elektron entrissen hat) oder bei einem doppelt positiv geladenen – d. h. zweier Elektronen beraubten – Lithium-Ion Li^{2+} usw.

Die Wasserstoffatome können am bequemsten dadurch zum Leuchten gebracht (»angeregt«) werden, dass man Wasserstoff unter vermindertem Druck in eine mit Elektroden versehene Glasröhre (z. B. »Geissler-Röhre«, ein Vorläufer der »Neon-Röhre«, oder »Plücker-Röhre«, mit der im Jahre 1858 die Kathodenstrahlen entdeckt wurden) bringt und der elektrischen Entladung eines Induktoriums aussetzt (vgl. Abb. 5.12 sowie Kathodenstrahlen). Der Wasserstoff leuchtet dann in einem eigentümlichen Rotviolett auf. Aber nur dem unbewaffneten Auge erscheint dieses Licht als einheitlich. Zerlegt man es durch ein Prisma, so beobachtet man im sichtbaren Spektralgebiet vier getrennte Linien, die als H_α, H_β, H_γ und H_δ bezeichnet werden (Abb. 5.12).



$H_\alpha = 656.5\,\text{nm}$ (rot)
$H_\beta = 486.3\,\text{nm}$ (grünlichblau)
$H_\gamma = 434.2\,\text{nm}$ (violett)
$H_\delta = 410.3\,\text{nm}$ (violett)

Abb. 5.12 Anregung von Wasserstoff in der Plücker-Röhre.

[34] Da verunreinigte Abarten des Fluorits CaF_2 die Eigenart zeigen, grünliches, bläuliches oder violettes Licht auszustrahlen, nannte G. G. Stokes diese Erscheinung »Fluoreszenz«, obwohl sie, wie wir heute wissen, keineswegs auf Fluorverbindungen beschränkt und daher im erweiterten Sinne zu verstehen ist. Analoges gilt für den nach dem Leuchten des weißen Phosphors benannten Begriff der »Phosphoreszenz«.

[35] Lumen (lat.) = Licht.

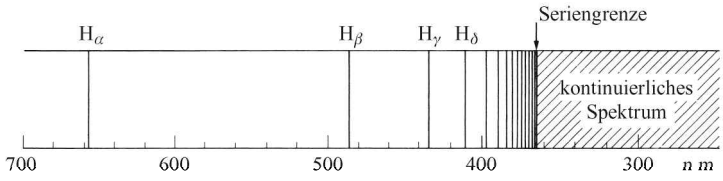


Abb. 5.13 Balmer-Spektrum des Wasserstoffs.

Bei Benutzung geeigneter Spektrographen lassen sich noch weitere, im Ultraviolett liegende Linien sichtbar machen. Man erhält so das in Abb. 5.13 wiedergegebene Spektrum, das man auch als **»Balmer-Serie«** des Wasserstoffspektrums bezeichnet. Wie man aus dieser Balmer-Serie ersieht, rücken die einzelnen Linien beim Fortschreiten vom langwelligen zum kurzwelligen Licht hin in gesetzmäßiger Weise immer näher zusammen. Mathematisch lässt sich diese Gesetzmäßigkeit durch die Gleichung

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_\mathrm{H} \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

erfassen, worin λ die Wellenlänge in m, $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ die auf 1 m entfallende Zahl von Wellenlängen λ (»Wellenzahl«), R_H die so genannte **»Rydberg'sche Konstante«** ($= 10\,967\,758\,\mathrm{m}^{-1}$) und n die Reihe der ganzen Zahlen – begonnen mit $n = 3$ – bedeutet. Für die obigen vier Linien H_α, H_β, H_γ und H_δ ergeben sich nach dieser Gleichung die Wellenlängen der obigen Tabelle (Abb. 5.12), die sehr genau mit den beobachteten Werten übereinstimmen. Für $n = \infty$ wird $\lambda = 364.5\,\mathrm{nm}$. Diese Wellenlänge stellt die »Seriengrenze« der Balmer-Serie dar. Jenseits der Seriengrenze ist das Spektrum kontinuierlich.

Außer der Balmer-Serie weist der Wasserstoff noch mehrere andere Serienspektren auf: die im ultravioletten Gebiet liegende Lyman-Serie und drei im Infraroten gelegene Serienspektren, die als Paschen-Serie, Brackett-Serie und Pfund-Serie bezeichnet werden. Sie können durch analoge Formeln mit der gleichen Konstante R_H dargestellt werden.

Die gefundenen Gesetzmäßigkeiten des Wasserstoffatom-Linienspektrums lassen sich in einfacher Weise deuten. Es lässt sich nämlich ableiten (vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie), dass die Energie E, die frei wird, wenn ein Elektron einem Z-fach positiv geladenen »nackten« Atomkern genähert und auf eine Schale der Hauptquantenzahl n gebracht wird, proportional der Kernladung im Quadrat und umgekehrt proportional der Hauptquantenzahl im Quadrat ist:

$$E = k \cdot \frac{Z^2}{n^2}.$$

(Der Proportionalitätsfaktor k[36] hat dabei, wenn E in Joule ausgedrückt wird, den Zahlenwert $2.1799 \cdot 10^{-18}$ J.) Beim Einsetzen dieser Beziehung in die oben abgeleitete Gleichung (5.5) folgt

$$h \cdot \nu = |E_\mathrm{nach}| - |E_\mathrm{vor}| = k \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2_\mathrm{nach}} - \frac{1}{n^2_\mathrm{vor}} \right) \tag{5.6}$$

oder mit $h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ (c = Lichtgeschwindigkeit):

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_\mathrm{Ryd} \cdot Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n^2_\mathrm{nach}} - \frac{1}{n^2_\mathrm{vor}} \right). \tag{5.7}$$

[36] $k = (4\pi E^\circ)^{-2} \times 2\pi^2 m_\mathrm{e} e^4 h^{-2}$ mit E° (elektrische Feldkonstante = Permittivität im Vakuum) $= 8.8542 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{C^2\,J^{-1}\,m^{-1}}$, m_e (Elektronenmasse) $= 0.910959 \cdot 10^{-30}\,\mathrm{kg}$ [$= \mathrm{J\,s^2\,m^{-2}}$], e (Elementarladung) $= 1.602\,177 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$ und h (Plancksches Wirkungsquantum) $= 6.626\,076 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s}$.

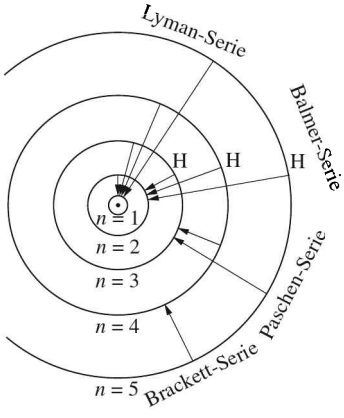


Abb. 5.14 Zustandekommen des Wasserstoffspektrums.

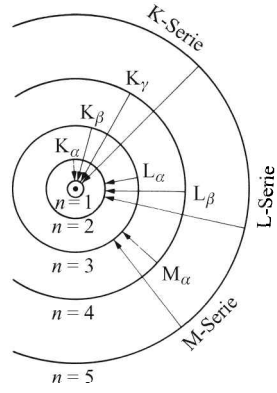


Abb. 5.15 Zustandekommen der Röntgenspektren.

Die in Gleichung (5.7) vorkommende Konstante $R_{\mathrm{Ryd}} = k/hc = 10\,973\,731\,\mathrm{m}^{-1}$ haben wir beim Wasserstoff, bei dem $Z = 1$ ist, als »Rydberg'sche Konstante« (s. oben) kennengelernt. Sie hängt in geringem Maße von der Masse der in Frage stehenden Atome ab und beträgt für Helium (R_{He}) $10\,972\,227\,\mathrm{m}^{-1}$, für ein Atom mit unendlich großer Masse (R_∞) $10\,973\,731\,\mathrm{m}^{-1}$.

Wie die Werte von n_{nach} und n_{vor} in den dort wiedergegebenen Serienformeln zeigen, erklärt sich die »Lyman-Serie« durch Elektronensprünge aus der 2., 3., 4., 5. usw. Schale in die 1. Schale, die »Balmer-Serie« durch Elektronensprünge aus der 3., 4., 5. usw. Schale in die 2. Schale, die »Paschen-Serie« durch Elektronensprünge aus der 4., 5. usw. Schale in die 3. Schale und so fort (vgl. Abb. 5.14). Die der Seriengrenze der einzelnen Serien entsprechende Energie gibt die beim Einfangen eines aus »unendlicher« Entfernung kommenden Elektrons ($n_{\mathrm{vor}} = \infty$) in der n-ten Schale ($n_{\mathrm{nach}} = n$) freiwerdende und damit umgekehrt zur völligen Loslösung des Elektrons aus der n-ten Schale des Atomverbands aufzuwendende Energie wieder. Jenseits der Seriengrenze wird das Spektrum kontinuierlich, da das vom Atom losgelöste Elektron beliebige kinetische Energiegehalte besitzen kann (vgl. Photoelektronenspektren).

Beim positiv geladenen Helium-Ion He^+ ist $Z = 2$ und Z^2 damit $= 4$. Daher zeigen die Spektrallinien der entsprechenden Serie des Helium-Ions eine 4-mal kleinere Wellenlänge als die des Wasserstoffs, wie z. B. ein Vergleich der weiter oben angeführten Wasserstofflinien der Balmer-Serie mit den entsprechenden Heliumlinien zeigt (vgl. Abb. 5.14).

H_α	656.5 nm,	H_β	486.3 nm,	H_γ	434.2 nm,	H_δ	410.3 nm;
He_α^+	164.0 nm,	He_β^+	121.5 nm,	He_γ^+	108.5 nm,	He_δ^+	102.6 nm.

Beim doppelt positiv geladenen Lithium-Ion Li^{2+} ($Z = 3$; $Z^2 = 9$) ist die Wellenlänge entsprechender Linien 9-mal kleiner als beim Wasserstoff.

Die von neutralen Atomen ausgehenden Spektren pflegt man als »Bogenspektren« zu bezeichnen, da sie vorzugsweise bei der Anregung von Atomen in einem – mit nur geringer Spannung brennenden – elektrischen Lichtbogen zu beobachten sind. Die Spektren positiver Ionen nennt man dagegen »Funkenspektren«, da die Erzeugung solcher Ionen naturgemäß einer stärkeren elektrischen Anregung bedarf, wie sie etwa in den Funken kräftiger Leidener Flaschen vorliegt. Die von einfach, zweifach, dreifach usw. ionisierten Atomen herrührenden Spektren unterscheidet man dabei als »erstes«, »zweites«, »drittes« usw. Funkenspektrum. Die oben abgeleitete Beziehung zwischen den Spektrallinien von H, He^+ und Li^{2+} besagt demnach, dass das Bogenspektrum des Wasserstoffs in seinem Bau dem ersten Funkenspektrum des Heliums und dem zweiten Funkenspektrum des Lithiums entspricht. Dieser Satz kann auch auf höhere Atome übertragen und wie folgt verallgemeinert werden: Das Bogenspektrum eines Elements gleicht in

seinem Charakter dem ersten Funkenspektrum des im Periodensystem nächstfolgenden und dem zweiten Funkenspektrum des übernächsten Elements (**»spektroskopischer Verschiebungssatz von Sommerfeld-Kossel«**).

Die Energie, die erforderlich ist, um ein Atom vom Grundzustand aus zu ionisieren, haben wir als **»Ionsierungsenergie«** oder **»Ionisierungspotential«** kennengelernt (S. 73). Sie ergibt sich in einfacher Weise, indem man in die Serienformel des betreffenden Atoms für n_{vor} den der »Seriengrenze« entsprechenden Wert ∞ und für n_{nach} die Grundbahn des Außenelektrons ($n = 1$) einsetzt. Für Wasserstoff ($Z = 1$; $n_{nach} = 1$) folgt so aus Gleichung (5.6) der Wert $E_{vor} - E_{nach} = 21.796 \cdot 10^{-22}$ kJ je Atom bzw. $(21.796 \cdot 10^{-22}) \times (6.022 \cdot 10^{23}) = 1312$ kJ je Mol H ($\hat{=}$ 13.595 eV/Atom). Für die Spaltung des Wasserstoffatoms in ein Wasserstoff-Ion und ein Elektron e^- gilt damit die Gleichung:

$$1312\,\text{kJ} + \text{H(g)} \longrightarrow \text{H}^+\text{(g)} + \text{e}^-.$$

Für Natrium errechnet sich aus der Seriengrenze des Absorptionsspektrums von Natriumdampf ($\lambda = 241.28$ nm) in analoger Weise wie beim Wasserstoff ein Ionisierungspotential von 5.138 eV/Atom. Die Energie eines elektrischen Funkens ist groß genug, um Ionisierungsarbeiten dieser Größenordnung zu leisten.

Zum »Heben« des Elektrons von der Grundbahn ($n = 1$) des Wasserstoffs auf eine n-te Schale sind gemäß (5.6) naturgemäß kleinere Energien ($E_{1\to n}$) aufzuwenden als bei der völligen Ablösung vom Atom ($E_{1\to\infty}$), da der Absolutwert $|E_n|$ der Elektronenenergie mit wachsendem n abnimmt:

n	=	1	2	3	4	5	6	... ∞	
E_n	=	−13.6	−3.4	−1.5	−0.9	−0.5	−0.4	... 0	[eV]
$E_{1\to n}$	=	0	10.2	12.1	12.7	13.1	13.2	... 13.6	[eV]

Geht man von dem oben behandelten Beispiel eines einzelnen Elektrons an einem positiv geladenen Kern zu den komplizierteren Fällen der höheren Atome mit mehreren Elektronen über, so kann man die der Wirkung der Kernladung entgegengesetzte Wirkung der sonstigen Elektronen z. B. dadurch berücksichtigen, dass man an Stelle der wahren Kernladungszahl Z eine »effektive«, d. h. nach außen hin wirksame Kernladungszahl $Z - a$ einführt (a = »Abschirmungskonstante«). Denn in solchen Fällen wird ja die positive Kernladung teilweise durch Elektronen »abgeschirmt« (vgl. das Unterkapitel 1.3.2). Wir betrachten diese Verhältnisse zweckmäßig am Beispiel der besonders einfach gebauten Röntgenspektren.

2.2.2 Die Röntgenspektren

Lässt man auf Atome höherer Kernladungszahl »Kathodenstrahlen« (s. dort), d. h. Elektronen sehr hoher Energie auftreffen, so können durch die auf diese Weise zugeführte hohe Energie Elektronen aus inneren Schalen herausgeschleudert werden. Die so in den betreffenden inneren Schalen entstandenen Elektronenlücken werden alsbald dadurch wieder aufgefüllt, dass Elektronen aus weiter außenliegenden Schalen in die Elektronenlücken hineinspringen. Auf diese Weise werden ebenfalls Spektrallinien emittiert[37], die aber wegen der in der Nähe des – stark geladenen – Atomkerns auftretenden großen Energiedifferenzen viel kurzwelliger (10^{-2} bis 10^0 nm) als

[37] Von den Photoelektronen sind die »Auger-Elektronen« zu unterscheiden (entdeckt 1923 von dem französischen Naturwissenschaftler Pierre Auger (gespr. O'sché)), die von Atomen ausgehen, welche durch Photonen bzw. energiereiche Elektronen (Kathodenstrahlen) bereits ionisiert wurden und folgendermaßen entstehen: Auf den durch den Ionisierungsvorgang freigewordenen Platz einer inneren Atomschale springt ein Elektron einer höheren Schale. Die hierdurch freiwerdende Energie ΔE wird jedoch nicht in Form von Photonen (Röntgenstrahlen) frei (bevorzugter Prozess bei den schwereren Atomen), sondern zur Ablösung eines Atomelektrons genutzt (»Auger-Prozess«; bevorzugter Prozess bei den leichteren Atomen). Die überschüssige Energie wird wiederum in Form von kinetischer Energie E_k auf das Auger-Elektron übertragen: $E_k = \Delta E - E_t extl$. Die Folge der Auger-Elektronenenergien stellt das »Auger-Elektronenspektrum« dar, welches besonders intensive Peaks aufweist, wenn die Atomionisierung durch Elektronenstoß erfolgte (vgl. Röntgenspektren der Atome).

die durch Elektronensprünge an der Peripherie eines Atoms bedingten Linien (10^1 bis 10^4 nm) sind. Man nennt diese im Jahre 1895 von dem deutschen Physiker Wilhelm Conrad Röntgen (1845–1923; Nobelpreis Physik 1901) erstmals nachgewiesenen Strahlen **»Röntgenstrahlen«** (»X-Strahlen«; engl. »X-rays«; vgl. Spektrum der elektromagnetischen Wellen). Ihre Wellenlängen sind zum Unterschied von denen der optischen Strahlen praktisch unabhängig von der Bindungsform des betrachteten Elements, da die chemischen Bindungen der Atome in den Molekülen fast ausschließlich durch die äußeren Elektronen bedingt werden (vgl. chemische Bindung).

Das Zustandekommen der verschiedenen Röntgenspektren wird durch Abb. 5.15 veranschaulicht, die ganz der Abb. 5.14 entspricht. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht nur darin, dass in Abb. 5.14 die schematisch gezeichneten Kreise lediglich mögliche Schalen darstellen, auf die das dem Kern zugeordnete Elektron gehoben werden kann, die aber unbesetzt sind, während bei Abb. 5.15 mit Elektronen besetzte Schalen vorliegen.

Wird durch Beschuss mit energiereichen Elektronen ein Elektron aus der innersten, d. h. der 1. oder *K*-Schale herausgerissen, so beobachtet man das so genannte **»*K*-Spektrum«**, welches durch Elektronensprünge aus der 2. (*L*-), 3. (*M*-) usw. Schale auf die *K*-Schale zustande kommt. Als effektive Kernladungszahl haben wir in diesem Falle in die Gleichung (5.7) für Z die Größe $Z-1$ einzusetzen, da durch das zweite Elektron der *K*-Schale 1 Kernladung abgeschirmt wird:

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_{\mathrm{vor}}^2} \right). \tag{5.8}$$

In der Regel wird die Lücke in der *K*-Schale durch ein Elektron aus der benachbarten *L*-Schale ($n = 2$) ausgefüllt. Die so ausgestrahlte K_α-Linie ist daher die intensivste des *K*-Spektrums, während die K_β-Linie ($n = 3$) oder die K_γ-Linie ($n = 4$) weniger intensiv auftritt. Für die K_α-Linie geht Gleichung (5.8) in die Beziehung

$$\frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2 \cdot \left(1 - \frac{1}{4} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\lambda} = \tilde{\nu} = \frac{3}{4} R_{\mathrm{Ryd}} \cdot (Z-1)^2. \tag{5.9}$$

über, wonach die reziproke Wellenlänge λ (»Wellenzahl« $\tilde{\nu}$) der K_α-Röntgenlinie aller Elemente dem Quadrat der um 1 verminderten Kernladungszahl Z proportional ist. Diese als **»Moseley'sches Gesetz«** (1913) bekannte Beziehung ermöglicht die eindeutige Festlegung der Kernladungszahl eines Elements.

In Abb. 5.16 sind die Wurzeln aus den Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ der K_α-Linie in Abhängigkeit von der Kernladungszahl Z für eine Reihe von Elementen eingetragen. Es ergibt sich dabei gemäß (5.9) eine Gerade, die sofort erkennen lässt, ob an irgendeiner Stelle des Periodensystems ein bisher noch unbekanntes Element fehlt und ob die früher auf Grund des chemischen Verhaltens vorgenommene Umstellung einiger Elemente entgegen der Reihenfolge der relativen Atommasse berechtigt war (vgl. Periodensystem, Teil I). So ergab sich bei Aufstellung des Moseley'schen Gesetzes, dass bei den Ordnungszahlen 43 (vgl. Abb. 5.16), 61, 85 und 87 die zugehörigen Elemente – deren Entdeckung erst später gelang (s. dort) – noch fehlten, und dass in der Tat entgegen der Anordnung nach steigender Atommasse das Argon vor das Kalium, das Cobalt vor das Nickel (vgl. Abb. 5.15), das Tellur vor das Iod und das Thorium vor das Protactinium zu setzen ist. Wie früher schon vermutet, ist also in der Tat nicht die Atommasse, sondern – wie sich aus dem Vorstehenden ergibt – die Kernladungszahl Z das eigentliche ordnende Prinzip für die Reihenfolge der Elemente. Dass sich trotzdem bereits aufgrund der Atommassen ein Periodensystem der Elemente entwickeln ließ, ist dem Umstand zu verdanken, dass – abgesehen von den vier erwähnten Fällen – Kernladung und Atommasse gleichlaufend zunehmen.

Die von einer Röntgenröhre emittierte Strahlung besteht aus den oben behandelten »charakteristischen Röntgenlinien« (charakteristisch für das Anodenmaterial) und der »Bremsstrahlung«, welche ein kontinuierliches Energiespektrum von der Energie null bis zur Energie der Kathodenstrahlen hat. Lässt man die emittierte Strahlung auf eine Substanz (z. B. Analysenprobe) au-

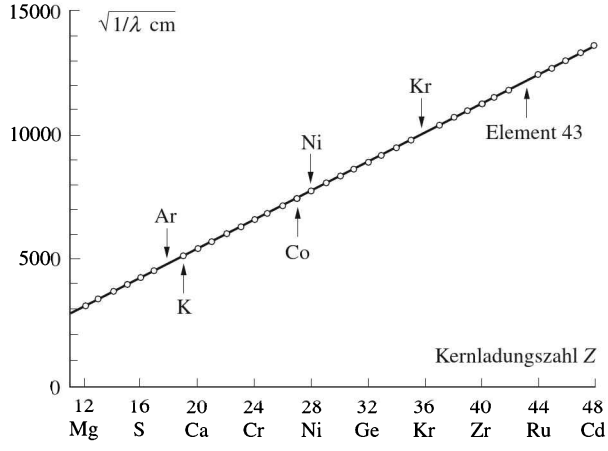


Abb. 5.16 Abhängigkeit der Wellenzahl der K_α-Röntgenlinie von der Kernladungszahl nach dem Moseley'schen Gesetz.

ßerhalb der Röhre einwirken, so werden die Atome der Substanz wie oben beschrieben angeregt und emittieren anschließend die für sie charakteristischen Röntgenlinien neben einer Bremsstrahlung. Man nennt diesen Vorgang »Röntgenfluoreszenz« und nutzt ihn zur Bestimmung der Zusammensetzung von Substanzproben (**»Röntgenfluoreszenzanalyse«**).

2.3 Photoelektronenspektren

Bestrahlt man ein Atom mit »monochromatischem« (»monoenergetischem«) Licht, dessen Photonen eine Energie $E = h \cdot \nu$ aufweisen, die größer als die Ionisierungsenergie (»Orbital-Ionisierungsenergie«) E_I der in den verschiedenen Atomorbitalen lokalisierten Elektronen ist, so wird die überschüssige Energie auf die abionisierenden Elektronen in Form von kinetischer Energie $E_\mathrm{k} = m_\mathrm{e} v_\mathrm{e}^2/2$ übertragen (vgl. hierzu auch photoelektrischen Effekt):

$$E_\mathrm{k} = h \cdot \nu - E_\mathrm{I}.$$

Gemäß dieser Beziehung hängen die Werte für die kinetischen Energien der abgelösten Elektronen (»Photoelektronen«; zu unterscheiden von den »Auger-Elektronen«[37] – abgesehen von einem konstanten Energiebetrag $h \cdot \nu$ – mit den Orbital-Ionisierungsenergien der verschiedenen Atomelektronen zusammen. Die Abfolge der Photoelektronenenergien (**»Photoelektronen-Spektrum«**, **»PE-Spektrum«**) gibt damit zugleich die Folge der Orbital-Ionisierungsenergien (der Energiegehalte der Elektronen) wieder. Im einzelnen unterscheidet man dabei – ähnlich wie im Fall der Elektronenspektren (s. dort) – zwischen Photoelektronenspektren der äußeren Atom- (bzw. Molekül-)elektronen (PES[38]) sowie den Photoelektronenspektren der inneren Atom- (bzw. Molekül-)elektronen (ESCA[38]). (Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. [2], bezüglich der Bestimmung von Ionisierungsenergien auf optischem bzw. massenspektrometrischem Wege vgl. das Kapitel über Elektronenspektren der Atome bzw. über Massenspektrometrie.)

Jedes zur Aufnahme von Photoelektronenspektren verwendete **Photoelektronenspektrometer** setzt sich – abgesehen von einer Hochvakuumanlage – aus 5 Funktionsteilen zusammen: dem Probenzuführungsteil, der Lichtquelle, dem Ionenerzeugungsteil, dem Energieanalysator sowie dem Elektronennachweisteil (vgl. Abb. 5.17).

[38] PES = Photoelectron Spectroscopy; ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis.

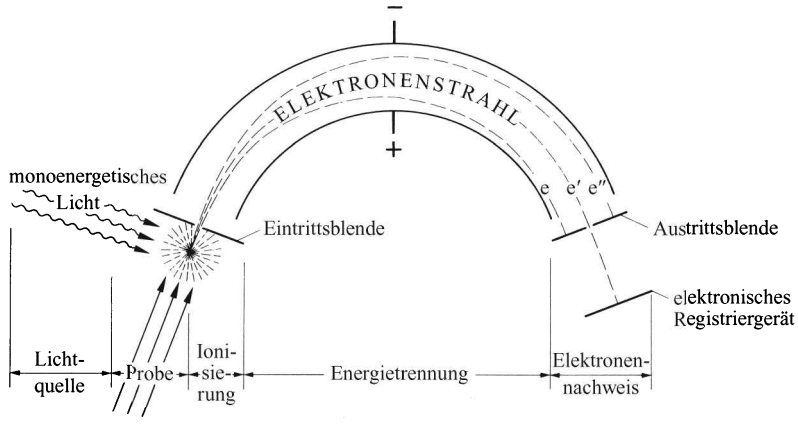


Abb. 5.17 Photoelektronenspektrometer (schematisch). Die wiedergegebene Ablenkung im Radialkondensator (Analysator) gilt unter der Voraussetzung, dass $E_k(e) < E_k(e') < E_k(e'')$.

Als monochromatische Lichtquellen werden zur Ionisierung der schwächer gebundenen äußeren Atom- bzw. auch Molekülelektronen der verdünnten Gasprobe ($\approx 10^{-4}$ Torr, vgl. Massenspektrometrie) Lampen mit Helium verwendet, bei dessen elektrischer Gasentladung (s. dort) im Wesentlichen nur zwei Spektrallinien auftreten: He-I-Linie (21.22 eV; $\lambda = 58.4$ nm) sowie He-II-Linie (40.8 eV; $\lambda = 30.4$ nm). Zur Photoionisierung wird entweder die eine oder die andere Spektrallinie herausgefiltert. Die Ionisierung der stärker gebundenen inneren Atom- bzw. auch Molekülelektronen erfolgt mit K_α-Spektrallinien von Metallen (z. B. Magnesium (1254 eV), Aluminium (1487 eV) oder Chrom (5415 eV)).

Im Energieanalysator werden dann die abgelösten Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie $E_k = m_e \cdot v_e^2/2$ beim Durchfliegen des zur Elektronenflugrichtung senkrechten elektrischen Radialfeldes mit einer der am Radialkondensator anliegenden Spannung U proportionalen Feldstärke E durch eine in Feldrichtung wirkende Kraft $K_E = e \cdot E$ abgelenkt (vgl. Abb. 5.17). Da eine Elektronen-bremsende und -beschleunigende Kraft fehlt, beschreiben die Elektronen eine Kreisbahn; der Bahnradius berechnet sich in einfacher Weise aus der Gleichheit der auf die Elektronen wirkenden Zentrifugalkraft $K_Z = m_e \cdot v_e^2/r_e$ und der entgegengesetzt wirkenden elektrischen Ablenkungskraft ($K_Z = K_E$) zu:

$$r_e = \frac{m_e \cdot v_e^2}{e \cdot E} = \frac{2E_k}{e \cdot E}$$

Der Ablenkungsradius der Elektronen ist mithin umso kleiner (d. h. die Ablenkung umso größer), je kleiner die kinetische Elektronenenergie und je größer die elektrische Feldstärke ist. Demnach werden die Elektronen beim Durchfliegen des Radialkondensators entsprechend ihrer Energie »sortiert« (in analoger Weise lassen sich auch Atomionen unterschiedlicher Energie trennen; vgl. doppelfokussierendes Massenspektrometer). Durch Feldstärkenvergrößerung, d. h. durch Erhöhung der Kondensatorspannung kann man erreichen, dass die Elektronen zunehmender Energie der Reihe nach am Austrittsspalt erscheinen (Abb. 5.17), wo sie durch ein, mit einem Schreiber gekoppeltes elektrisches Anzeigegerät registriert werden. Aus der während der Registrierung anliegenden Analysatorspannung U folgt dann direkt die Elektronenenergie.

Die **Photoelektronenspektren** liefern wertvolle Informationen über die Struktur der Elektronenhülle von Atomen und Molekülen. So veranschaulicht beispielsweise das in Abb. 5.18 wiedergegebene Photoelektronenspektrum von Argonatomen eindrucksvoll den »Schalenaufbau« der Argonelektronenhülle sowie die drastische Zunahme der Elektronenionisierungsenergie mit abnehmender Haupt- und Nebenquantenzahl der Elektronen (bezüglich weiterer photo-

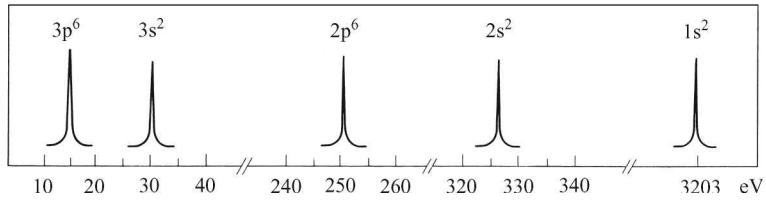


Abb. 5.18 Photoelektronenspektrum (schematisch) von Argon ($3p^6$, $3s^2$ usw. bezeichnen die Nebenschalen, denen die Elektronen entstammen).

elektronenspektroskopisch gemessener Ionisierungsenergien von s-, p- und d-Elektronen einiger Hauptgruppenelementatome vgl. Tab. 5.5 auf S. 100).

Darüber hinaus kann durch Photoelektronenspektren insbesondere der inneren Atomelektronen der Nachweis von Elementen in chemischen Verbindungen erfolgen, selbst wenn diese nur in Spuren anwesend sind (zum selben Zweck dienen Auger-Spektren[37]). Für unterschiedliche Elementatome differieren nämlich die Ionisierungsenergien beachtlich. Beispielsweise erfordert die Abspaltung von Elektronen der innersten Schale (1s-Elektronen) der Atome Lithium bis Argon Energien im Bereich 55–3203 eV (vgl. Tab. 5.9).

Tab. 5.9 Abionisierungsenergien (eV) von 1s-Elektronen.

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
55	111	188	285	399	532	686	867
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
1072	1305	1560	1839	2149	2472	2823	3203

Da aber die 1s-Orbital-Ionisierungsenergie eines bestimmten Atoms unabhängig davon, ob es frei oder in unterschiedlicher Weise chemisch gebunden ist, innerhalb eines sehr engen Bereichs liegt (z. B. C: 281–302; N: 396–417; O: 530–544 eV), lassen sich die in einer Verbindung vorliegenden Elementatome meist leicht anhand ihrer 1s-Photoelektronen-Peaks erkennen. Zwei oder mehrere derartige Peaks im elementcharakteristischen Bereich deuten zusätzlich auf die Anwesenheit von zwei oder mehreren unterschiedlich gebundenen Elementatomen in der untersuchten Probe hin.

Literatur zu Kapitel V

Das Schalenmodell der Atome

[1] **Bausteine der Materie. Elementarteilchenbegriff**

B. H. Bransden: »The Elementary Particles«, Quart. Rev. 21 (1967) 474–489; P. Joos: »Die Elementarteilchen«, Physik in unserer Zeit 1 (1970) 9–15; N. Schmitz: »Das Quarkmodell der Elementarteilchen«, Physik in unserer Zeit 2 (1971) 55–61; P. Becker, M. Böhm: »Die neuen Elementarteilchen«, Physik in unserer Zeit 7 (1976) 34–38; Y. Nambu: »The Confinement of Quarks«, Scientific American 235 (1976) 48–60; H. Fritzsch: »Quarks – Urstoffe unserer Welt« und »Vom Urknall zum Zerfall«, Piper, München 1982 und 1983; E. Lohrmann: »Einführung in die Elementarteilchenphysik«, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart 1990; H. V. Klapdor-Kleinigrothaus: »Teilchenphysik ohne Beschleuniger«, Teubner, Stuttgart 1995.

[2] **Photoelektronenspektren**

T. A. Carlson: »Photoelectron and Auger Spectroscopy«, Plenum Press, New York 1975; A. D. Baker, D. Betteridge: »Photoelectron Spectroscopy«, Pergamon Press, New York 1972; J. H. Eland: »Photoelectron Spectroscopy«, Butterworth, London 1984; G. Hohlneicher: »Photoelectron Spectrosopy« in Encyclopedia of Physical Science and Technology, Vol. 12, Acad. Press, New York 1992, S. 569–598.

Kapitel VI

Der Molekülbau

Die chemische Bindung, Teil I (Teil II: S. 359, Teil III: S. 1587)

Beim Studium der schon besprochenen und noch zu besprechenden »Chemie und Physik der Elemente und ihrer Verbindungen« tauchen für den aufmerksamen Leser zahlreiche Fragen auf. Warum sind z. B. die Edelgase so reaktionsträge und die im Periodensystem unmittelbar benachbarten Halogene und Alkalimetalle so reaktionsfreudig? Warum hat Natriumchlorid die Formel NaCl und nicht etwa die Zusammensetzung Na_2Cl oder $NaCl_2$ und Ammoniak die Formel NH_3 und nicht etwa die Zusammensetzung NH_2 oder NH_4? Warum sind die Edelgase atomar, andere Gase wie Chlor, Sauerstoff und Stickstoff dagegen diatomar und der im Periodensystem benachbarte Kohlenstoff polyatomar aufgebaut? Warum hat weißer Phosphor zum Unterschied zum homologen Stickstoff N_2 die Formel P_4, Schwefel zum Unterschied vom homologen Sauerstoff O_2 die Formel S_8 und Siliciumdioxid zum Unterschied vom homologen monomeren Kohlendioxid CO_2 die hochpolymere Formel $(SiO_2)_x$? Warum ist Natriumchlorid NaCl fest und nichtflüchtig, Chlorwasserstoff HCl dagegen ein flüchtiges Gas? Warum leiten sich vom Natriumchlorid NaCl Sauerstoffverbindungen des Typus NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ und $NaClO_4$, dagegen keine der Formel $NaClO_5$, $NaClO_6$ usw. ab? Warum dissoziert Natriumchlorat in wässeriger Lösung in die Ionen $Na^+ + ClO_3^-$ und nicht etwa in die Ionen $NaCl^+ + O_3^-$ oder $NaClO^+ + O_2^-$? Warum leitet eine wässerige Lösung oder eine Schmelze von Natriumchlorid NaCl den elektrischen Strom, flüssiger Chlorwasserstoff HCl als zugrunde liegende Säure dagegen nicht? Warum ist das dreiatomige H_2O-Molekül gewinkelt, das ebenfalls dreiatomige CO_2-Molekül dagegen linear, das vieratomige ClO_3^--Ion pyramidal, das ebenfalls vieratomige NO_3^--Ion dagegen eben? Warum ist die Dissoziationsenergie von Stickstoff N_2 so viel größer als die von Sauerstoff O_2, und diese wiederum soviel größer als die Dissoziationsenergie von Chlor Cl_2?

Auf alle diese Fragen gibt uns die »Elektronentheorie der Valenz« einfache und befriedigende Antworten. Wir wollen uns daher im Folgenden etwas ausführlicher mit den Grundlagen und Aussagen dieser Theorie befassen.

1 Die Elektronentheorie der Valenz

Die Tatsache, dass sich die Edelgase unter normalen Bedingungen chemisch sehr indifferent verhalten und in Übereinstimmung damit besonders hohe Ionisierungspotentiale (s. dort) aufweisen, zeigt, dass eine Konfiguration von 8 (in der 1. Schale: 2) Außenelektronen besonders stabil ist (»Achterschale«, »Elektronenoktett«; in der 1. Schale: »Zweierschale«). Die Reaktionsfähigkeit aller übrigen Atome beruht nun nach Vorstellungen, die erstmals (1916) von dem deutschen Physiker Walter Kossel (1888–1956) und dem amerikanischen Physikochemiker Gilbert Newton Lewis (1875–1946) ausgesprochen und in der Folgezeit von zahlreichen Wissenschaftlern, z. B. Irving Langmuir (1881–1957), Thomas Martin Lowry (1874–1936), Linus Pauling (1901–1994) und Nevil Vincent Sidgwick (1873–1952) weiterentwickelt wurden, auf deren Bestreben, durch Vereinigung mit anderen Atomen zu Molekülen ebensolche »Edelgas-Konfigurationen« zu er-

langen (»Oktettregel« der »Elektronentheorie der Valenz«). Dieses Bestreben ist der Grund u. a. dafür, dass die den reaktionsträgen Edelgasen im Periodensystem unmittelbar nachfolgenden Alkalimetalle und vorausgehenden Halogene, die durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons pro Atom zu Pseudo-Edelgasatomen werden können, im Sinne der oben gestellten diesbezüglichen Fragen so ganz besonders reaktionsfreudig sind und dass bei gewöhnlicher Temperatur alle Elemente außer den Edelgasen einen molekularen Aufbau aufweisen, indem ja nur die Edelgase bereits im atomaren Zustand jene stabilen Außenelektronenschalen besitzen, die sich die übrigen Elemente erst durch Molekülbildung verschaffen müssen. Im Folgenden wollen wir die Gesetze besprechen, nach denen diese Molekülbildung erfolgt. Wir beginnen dabei mit den Verbindungen erster Ordnung, bei denen die erstrebten Edelgasschalen erstmals erreicht werden und von denen sich dann durch Anlagerung weiterer Atome oder Atomgruppen die Verbindungen höherer Ordnung (S. 162) ableiten lassen.

1.1 Verbindungen erster Ordnung

Bringt man die Außenelektronen der Atome von Elementen des s- und p-Blocks durch Punkte zum Ausdruck, so ergibt sich für die 2. und 3. Elementperiode (Li–Ne; Na–Ar) das folgende Bild (s. Abb. 6.1). Für die homologen Elemente gilt die gleiche Elektronenverteilung. Die

He	·Li	·Be·	·B·	·C·	·N·	·O·	:F·	:Ne:
Ne	·Na	·Mg·	·Al·	·Si·	·P·	·S·	:Cl·	:Ar:

Abb. 6.1

Atomsymbole stellen dabei die Atomkerne mit allen Elektronen außer den Außenelektronen dar (»Atomrümpfe«), in der ersten Reihe also mit den Elektronen der 1., in der zweiten mit denen der 1. und 2. Schale. Man ersieht aus der Zusammenstellung, dass die links stehenden Atome (kleine Ionisierungsenergien) durch Abgabe, die rechts stehenden (große Elektronenaffinitäten) durch Aufnahme von Elektronen die Elektronenkonfiguration des vorangehenden bzw. nachfolgenden Edelgases erlangen können. Dieser Elektronenausgleich kann auf drei Wegen erfolgen, je nachdem, ob man in der obigen Zusammenstellung zwei links stehende, oder ein links stehendes mit einem rechts stehenden oder zwei rechts stehende Atome kombiniert. Die betreffenden Kombinationen führen zur Metall-, Ionen- sowie Atombindung (Unterkapitel 1.1.1, 1.1.2, 1.1.3) und – naturgemäß – zu Übergängen zwischen diesen Bindungsarten (Unterkapitel 1.1.4). Bezüglich der Namen (Nomenklatur) der Verbindungen mit Metall-, Ionen- sowie Atombindungen vgl. VIII.

1.1.1 Die Metallbindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Metalle

Kombiniert man zwei im Periodensystem der Elemente links stehende Atome, etwa zwei Natriumatome, miteinander, so kann dadurch eine stabile Achterschale geschaffen werden, dass beide Atome ihr Außenelektron abgeben und dass die so entstehenden positiven Natrium-Ionen (Pseudo-Neonatome) durch die negativen Elektronen zusammengehalten werden Schematisch:

$$Na\cdot + \cdot Na \longrightarrow [Na]^+ [:]^{2-} [Na]^+.$$

Diese Art der Bindung wird »Metallbindung«[1] genannt. Naturgemäß liegen hier keine gerichteten Kräfte vor, sodass sich die Anziehung zwischen Elektronen und Metallionen in Metallen

[1] Der Begriff Metall ist von metallon (griech.) = Bergwerk abgeleitet; ductus (lat.) = Zug.

nicht auf zwei Atome beschränkt, sondern zur Bildung eines »Metallkristalls« führt, in welchem Metallionen in ein Fluidum leichtverschiebbarer Elektronen eingebettet sind (»Elektronengas-Modell«; vgl. S. 193 und 1670f).

Charakterisierung der Metalle. Thermisches Verhalten. Die Riesengröße der Metallkristalle bedingt die Schwerflüchtigkeit der Stoffe, wobei allerdings die Schmelz- und Siedepunkte infolge der unterschiedlichen Stärke der Metallbindungen (s. unten) innerhalb weiter Grenzen variieren können (die Schmelz-/Siedepunkte liegen zwischen −39 °C/357 °C (Hg) und 3410 °C/5700 °C (W)). Die Verdampfung der Metalle führt meist in hohem Ausmaß zur »Atomisierung«. Charakteristisch für Metalle ist die hohe, auf das Elektronengas zurückzuführende Wärmeleitfähigkeit sowie die bei steigender Temperatur infolge zunehmender Wärmebewegung der Metallatome verursachte thermische Ausdehnung (einige Legierungen (S. 1655) weisen nur geringe (z. B. Konstantan, $\approx Cu_3Ni_2$) oder keine thermische Ausdehnung auf (z. B. YbGaGe)). – Löslichkeit. Metalle sind in den typischen anorganischen und organischen Medien (physikalisch) unlöslich, während sie sich in Metallschmelzen meist lösen. – Mechanisches Verhalten. Als Folge der Ioneneinbettung in ein Elektronenfluidum (s. oben) liegen die Positionen der Atome in Metallen nicht sehr fest. Demgemäß sind die Metalle in der Regel elastisch verformbar und zeigen Dehnbarkeit (»Duktilität«[1]). – Elektrisches Verhalten. Die leichte Beweglichkeit des Elektronengases bedingt die elektrische Leitfähigkeit der Metalle, die bei steigenden Temperaturen infolge zunehmender Wärmebewegung des Metallatoms abnimmt (»negativer Temperaturkoeffizient«) und bei ausreichend tiefen Temperaturen häufig unendlich groß wird (»widerstandsfreie Stromleitung«, »Supraleitung«, vgl. S. 1675). Die Stromleitung ist dabei mit keiner Zersetzung des Leiters verbunden, da beim Vorgang der elektrischen Leitung das Metallionengerüst erhalten bleibt und lediglich eine Wanderung der Elektronen (Abfluss zum positiven, Nachlieferung vom negativen Pol der Stromquelle) erfolgt. Leiter dieser Art nennt man »Leiter 1. Klasse« (»Leiter 1. Ordnung«; Elektronenleiter[2]). – Optisches Verhalten. Wegen der Aufnahmefähigkeit des metallischen Elektronengases für Lichtäquivalente innerhalb eines sehr weiten Bereichs sind Metalle lichtundurchlässig. Die durch Lichtabsorption angeregten Metallelektronen kehren allerdings sehr schnell unter Photonenabgabe in den Grundzustand zurück (vgl. S. 193). Dementsprechend wird Licht an einer glatten Metalloberfläche zum größten Teil reflektiert, was diesen Flächen den typischen Metallglanz verleiht (hohes Lichtabsorptions- und -reflexionsvermögen).

Metallwertigkeit, Metallgitterenergie und Metallatomradien

Die durch die Zahl der abgegebenen Valenzelektronen bedingte Ladung des Metall-Ions, die im Allgemeinen der Gruppennummer des Metalls im kombinierten Periodensystem entspricht, gibt die »Metallwertigkeit« wieder. So steuert z. B. das Natriumatom 1 Elektron, das Magnesiumatom 2, das Aluminiumatom 3 Elektronen zur Metallbindung bei. Parallel mit der Wertigkeitszunahme erhöht sich naturgemäß die »Gitterenergie der Metallkristalle«, worunter man die zur Überführung der elementaren Metalle M_x in Metallatome M aufzubringende Energie (»Atomisierungsenthalpie« der Metalle, vgl. Tab. 3.1 sowie Tafeln III–V) versteht.

Sie beträgt im Falle von Natrium 109, im Falle von Magnesium 147 und im Falle von Aluminium 327 kJ mol^{-1}. Mit der Erhöhung der Metallwertigkeit ist darüber hinaus eine überproportionale Verkürzung der Metallatom-Bindungslänge verbunden (vgl. »Metallatomradien«, Tab. 6.1 sowie IV). So wurde der Radius für Natrium zu 1.91 Å (ber. für KZ = 12), für Magnesium zu 1.60 Å und für Aluminium zu 1.43 Å bestimmt.

[2] Die Elektronengeschwindigkeit ist in einem metallischen Leiter sehr klein und beträgt etwa für einen Cu-Draht von 1 mm^2 Querschnitt und einem Strom von 1 A weniger als $^1/_{10}$ mm pro Sekunde (30 cm h^{-1}). Da sich allerdings bei Stromeinschaltung alle Leitungselektronen gleichzeitig in Bewegung setzen, ist die Stromwirkung auch an entfernten Stellen sofort zu beobachten.

Tab. 6.1 Metallatomradien [Å] von Haupt- und Nebengruppenelementen (KZ = 12; vgl. Anhang IV).

Li	Be													
1.57	1.11													
Na	Mg											Al		
1.91	1.60											1.43		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga		
2.35	1.97	1.61	1.45	1.35	1.29	1.37	1.26	1.25	1.25	1.28	1.34	1.53		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	
2.50	2.15	1.78	1.59	1.47	1.40	1.35	1.33	1.35	1.38	1.45	1.49	1.67	1.58	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
2.72	2.24	1.87	1.56	1.47	1.41	1.37	1.34	1.36	1.37	1.44	1.62	1.70	1.75	1.82

Die Atomisierungsenthalpien von Metallen nehmen innerhalb der Langperioden (4., 5. bzw. 6. Periode) bis zur V. bzw. VI. Nebengruppe zu (z. B. 6. Periode: Cs 80, Ba 176, La 435, Hf 607, Ta 783, W 846 kJ mol^{-1}), sodass den Metallen der I.–II. Haupt- sowie III.–VI. Nebengruppe entsprechend ihrer Gruppennummer offensichtlich die Wertigkeiten 1–6 zukommen. Parallel mit der Wertigkeitserhöhung der Metalle beobachtet man auch eine starke Abnahme der Metallatomradien (Tab. 6.1). Metalle ab der VI. Nebengruppe weisen dann vergleichbare bzw. kleinere Gitterenergien (vergleichbare bzw. größere Metallatomradien) auf als die Metalle der VI. Nebengruppe, was für Metallwertigkeiten von 6 bzw. < 6 spricht.

Strukturen der Metalle

Bei den Metallen beobachtet man häufig eine dichte Packung der Kristallbausteine, weil elektrostatische Anziehungskräfte entgegengesetzt geladener Teilchen (formal Kationen und Elektronen in den Metallen) den Kristall zusammenhalten. Die »kugelförmigen« Metall-Atome nehmen demgemäß bevorzugt die Plätze von Kugeln in einer der »dichtesten Kugelpackungen« nämlich der hexagonal-dichtesten sowie der kubisch-dichtesten (kubisch-flächenzentrierten) Kugelpackung ein. Darüber hinaus kristallisieren sie häufig in der weniger dichten kubisch-raumzentrierten Kugelpackung. Die erwähnten Packungen lassen sich wie folgt herleiten:

Hexagonal- und kubisch-dichteste Packung. Eine einzelne Kugelschicht hat bei engster Kugelpackung das in Abb. 6.2a wiedergegebene Aussehen (trigonale Anordnung der Kugeln). Legt man auf diese Schicht eine zweite Schicht so auf, dass sich deren Kugeln in die Mulden von jeweils drei Kugeln der ersten Schicht einpassen, so erhält man die in Abb. 6.2b gezeigte Anordnung (dunkle Kugeln: untere Schicht; helle Kugeln: obere Schicht). Da jede Kugelschicht doppelt so viele Mulden aufweist, wie Kugeln auf ihr Platz haben, besetzt jede Oberschicht nur die Hälfte der Mulden der betrachteten Unterschicht. Die Kugeln einer dritten Schicht können nun entweder in die mit T′ oder die mit O bezeichneten freien Mulden der zweiten Schicht eingelegt werden. Im ersten Fall kommen die Kugeln der dritten Schicht senkrecht über die (gestrichelten) Kugeln der ersten zu liegen, sodass man bei analoger Fortführung dieser Aufeinanderschichtung (Kugeln der vierten Schicht senkrecht über denen der zweiten usw.) eine Packungsfolge erhält, die man mit ABABAB ... symbolisieren kann und die von der Seite gesehen das in Abb. 6.3a wiedergegebene Aussehen besitzt (»hexagonal-dichteste Kugelpackung«). Legt man dagegen die Kugeln der dritten Schicht in die mit O bezeichneten Mulden der zweiten Schicht, so liegen erst die Kugeln der vierten Schicht senkrecht über denen der ersten, sodass man bei Fortsetzung dieser Aufeinanderfolge (Kugeln der fünften Schicht senkrecht über denen der zweiten usw.) eine Schichtenpackung ABCABC ... erhält, die von der Seite gesehen Abb. 6.3b liefert (»kubisch-dichteste Kugelpackung«). Sowohl bei der hexagonal-dichtesten wie bei der kubisch-dichtesten Kugelpackung ist jede Kugel innerhalb einer einzelnen Kugelebene (Abb. 6.2a) von je 6 anderen Kugeln umgeben, wozu in der darunter- und darüberliegenden Kugelebene noch je

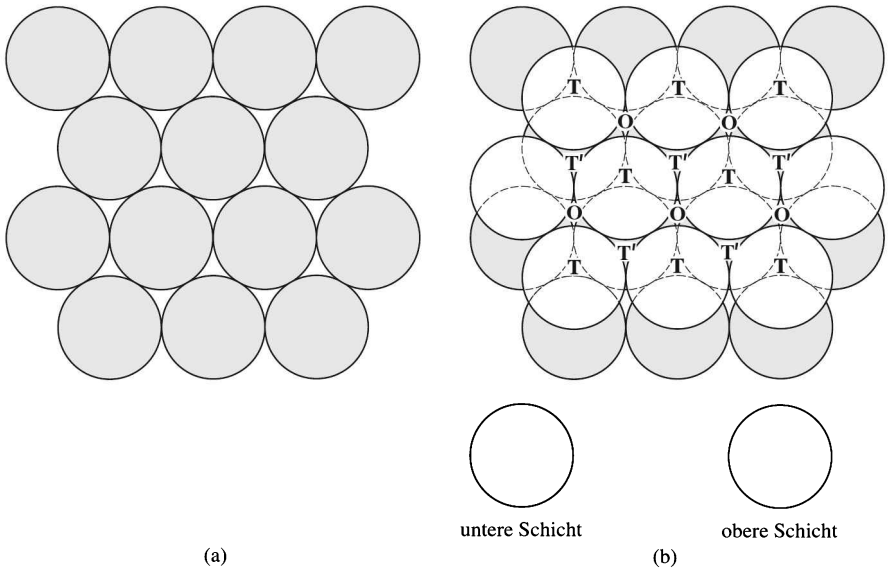


Abb. 6.2 Trigonale Anordnugn von Kugeln in einer Ebene: (a) Zweidimensionale dichteste Kugelpackung; (b) zwei übereinander gelagerte dichtest gepackte Kugelebenen.

3 weitere Kugelnachbarn kommen (Abb. 6.2b), entsprechend einer Gesamtzahl von 12 benachbarten Kugeln (Abb. 6.3).

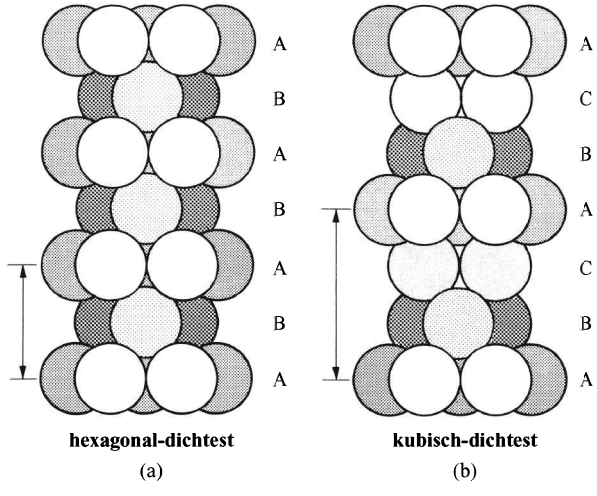


Abb. 6.3 Hexagonale (a) und kubische (b) dichteste Kugelpackung (der Abstand identischer Schichten ist durch einen Pfeil angedeutet). Auch Kristalle mit gemischten Stapel-Sequenzen (z. B. ABACABAC ...) sind bekannt.

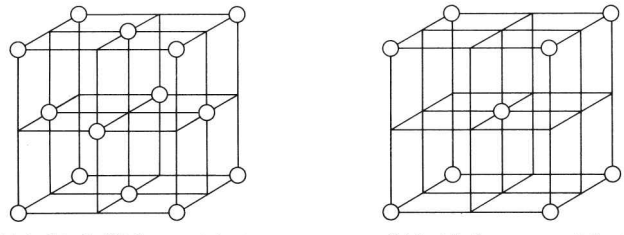
Da im Falle einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung niemals Kugeln an den in Abb. 6.2b mit O bezeichneten Stellen liegen, kann man an diesen Stellen im Modell durch eine noch so große Zahl von Kugelschichten hindurchsehen. Die kubisch-dichteste Kugelpackung ist demgegenüber »optisch dicht«.

Bei der kubisch- bzw. hexagonal-dichtesten Packung, in welcher jede Kugel kuboktaedrisch bzw. antikuboktaedrisch von 12 anderen Kugeln umgeben ist, werden 74 % des Raums mit Ku-

geln ausgefüllt. Der ungenutzte Raum zwischen den Kugeln (26 %), welcher gegebenenfalls durch kleinere Kugeln besetzt werden kann (s. Ionenbindung, Salze), besteht aus »Tetraederlücken« sowie »Oktaederlücken«. Die kleineren Tetraederlücken zwischen jeweils 4 tetraedrisch angeordneten Kugeln befinden sich in der Abb. 6.2b an den mit T und T′ bezeichneten Stellen zwischen erster und zweiter Kugelschicht, die größeren Oktaederlücken zwischen jeweils 6 oktaedrisch angeordneten Kugeln an den mit O bezeichneten Stellen. Wie sich ableiten lässt, entfallen dabei in einem gegebenen Volumen auf n hexagonal- bzw. kubisch-dichtest gepackte Kugeln insgesamt 2 n Tetraeder- und n Oktaederlücken.

Dabei sind im Falle einer kubisch-dichtesten Kugelpackung die Oktaederlücken oktaedrisch, im Falle einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung trigonal-prismatisch um eine bestimmte Kugel angeordnet. Die Tetraederlücken umgeben eine Kugel bei Vorliegen einer kubisch-dichtesten Kugelpackung kubisch.

Kubisch-flächenzentrierte und -raumzentrierte Packung. Die Massenschwerpunkte einer »kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung«, bei der die Kugeln die Ecken sowie Flächenmitten eines Würfels besetzen, bzw. einer »kubisch-innenzentrierten Kugelpackung«, bei der die Kugeln die Ecken und die Raummitte eines Würfels besetzen, sind in Abb. 6.4a und Abb. 6.4b wiedergegeben. Hierbei ist die kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung mit einer »kubisch-dichtesten Kugelpackung« identisch. Dies sei nachfolgend gezeigt (beide Begriffe werden synonym gebraucht).



(a) **kubisch-flächenzentriert** (b) **kubisch-raumzentriert**

Abb. 6.4 Ladungsschwerpunkte der kubisch-flächenzentrierten (= kubisch-dichtesten) Kugelpackung (a) und der kubisch-raumzentrierten Kugelpackung (b).

Statt in trigonaler Anordnung (Abb. 6.2a) lassen sich Kugeln auch in quadratischer Anordnung zu einer einzelnen Kugelschicht zusammenfügen (Abb. 6.5a). Legt man wiederum auf diese Schicht eine zweite so auf, dass sich deren Kugeln in die Mulden von (diesmal) jeweils vier Kugeln der unteren Schicht einpassen, so erhält man die in (Abb. 6.5b) gezeigte Anordnung (dunkle Kugeln: untere Schicht; helle Kugeln: obere Schicht). Da in diesem Fall jede Schicht ebensoviele Mulden aufweist, wie auf ihr Kugeln Platz haben, besetzt jede Oberschicht sämtliche Mulden der betreffenden Unterschicht. Die Mulden der zweiten Schicht befinden sich über den Kugelmitten der ersten Schicht. Damit kommen die Kugeln einer dritten Schicht senkrecht über die (gestrichelten) Kugeln der ersten Schicht zu liegen, sodass man bei analoger Fortführung dieser Aufeinanderschichtung eine Packungsfolge ABABAB ... erhält.

Ersichtlicherweise ist die Packung einer einzigen Kugelschicht mit quadratischer Kugelanordnung weniger dicht als jene einer Schicht mit trigonaler Anordnung der Kugeln (vgl. Abb. 6.5a und Abb. 6.2a). Dafür sind jedoch »quadratische« Mulden tiefer als »trigonale«. Die geringere Raumausnutzung einer quadratischen Kugelschicht wird demnach durch einen geringeren Schichtabstand wieder ausgeglichen. Tatsächlich beträgt die Raumerfüllung der besprochenen Kugelpackung wie im Falle der weiter oben abgeleiteten Packungen (Abb. 6.3) 74 %, womit die in Abb. 6.4a wiedergegebene Anordnung ebenfalls eine dichteste Kugelpackung darstellt.

Eine Seitenansicht der in Abb. 6.5b wiedergegebenen Kugelpackung hat das Aussehen der Abb. 6.7a (kleiner Raumausschnitt mit einfach-quadratischer Kugelbasis) bzw. der Abb. 6.6a

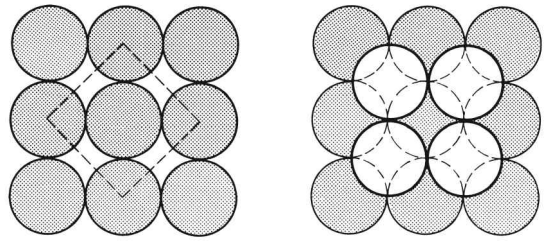


Abb. 6.5 Quadratische Annordnung der Kugeln: (a) Eine Kugelschicht (gestrichelt): Basisfläche einer kubisch-flächenzentrierten Kugelpackung; (b) zwei übereinander gelagerte Kugelschichten.

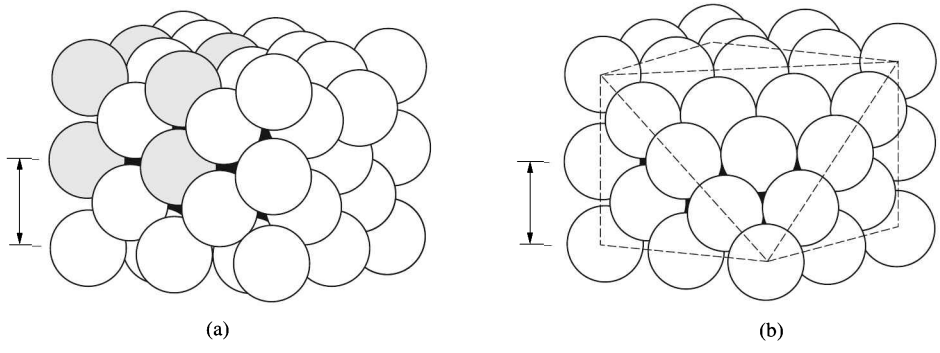


Abb. 6.6 Kubisch-flächenzentrierte = kubisch-dichteste Kugelpackung: (a) kubischer Raumausschnitt; kubisch-flächenzentrierte Elementarzelle links oben angedeutet; (b) kubischer Raumausschnitt mit abgehobener Würfelecke.

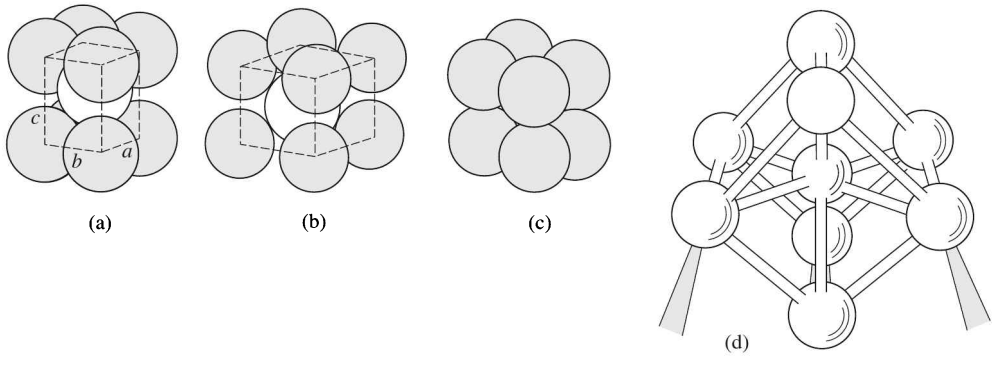


Abb. 6.7 Raumausschnitte aus der kubisch-dichtesten Kugelpackung (a), der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung (b) und der kubisch-einfachen Kugelpackung (c), des Weiteren das »Atomium« (d) (vgl. Text).

(großer Raumausschnitt mit quadratisch-flächenzentrierter Kugelbasis, in Abb. 6.5a gestrichelt eingezeichnet). Wie aus Abb. 6.6a hervorgeht, lässt sich aus dieser Packung eine – zwar mehr Kugeln beinhaltende, dafür aber hochsymmetrische – »kubisch-flächenzentrierte« Kugelpackung herausschneiden (in Abb. 6.6a links oben angedeutet durch schraffierte Kugeln an den Würfelecken, unschraffierten Kugeln in den Flächenmitten). Schneidet man von dem in Abb. 6.6a wiedergegebenen Würfel senkrecht zur Raumdiagonale verschieden große

Ecken ab, so werden – wie dies Abb. 6.6b veranschaulicht – Kugelflächen mit trigonaler Kugelanordnung freigelegt. Da diese in der Schichtfolge ABCABC ... übereinander liegen, muss es sich im Falle der kubisch-flächenzentrierten Packung um die weiter oben schon beschriebene kubisch-dichteste Kugelpackung handeln. Statt durch eine hochsymmetrische kubisch-flächenzentrierte Zelle mit quadratisch-flächenzentrierter Basis lässt sich die kubisch-dichteste Kugelpackung auch durch eine weniger symmetrische tetragonal-innenzentrierte Elementarzelle mit quadratisch-einfacher Basis beschreiben (Abb. 6.7a). Ersichtlicherweise ist in ihr der Abstand c identischer Kugelschichten größer als der – gleichgroße – Abstand a bzw. b der Kugeln einer Schicht. Durch Stauchung der tetragonal-innenzentrierten Zelle in Richtung c, sodass $c = a = b$ wird, lässt sich diese in eine »kubisch-innenzentrierte« Elementarzelle überführen (Abb. 6.7b). Da mit der zu einer Volumenverminderung führenden Stauchung der tetragonal-innenzentrierten Zelle in einer Raumrichtung eine Volumenvergrößerung in den beiden anderen Raumrichtungen verbunden ist, beträgt die Raumerfüllung der kubisch-innenzentrierten Kugelpackung nicht mehr wie im Falle der kubisch-dichtesten Kugelpackung 74 %, sondern nur noch 68 %. Sie stellt demgemäß keine dichteste Kugelpackung dar, liegt aber trotzdem den Strukturen vieler Metalle zugrunde.

Eine noch schlechtere Raumausnutzung von nur 52 % weist eine »kubisch-einfache Kugelpackung« mit sich berührenden Kugeln an den Ecken eines Würfels auf (Abb. 6.7c). Man findet sie bei Metallen im Allgemeinen nicht (Ausnahme z. B. Polonium).

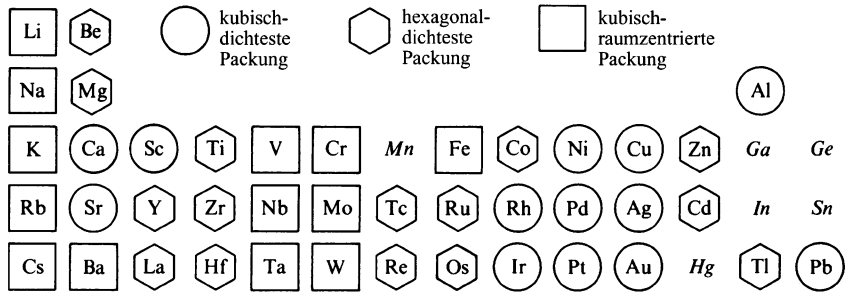
Bei der kubisch innenzentrierten Kugelpackung ist jede Kugel kubisch von 8 direkt benachbarten und zusätzlich oktaedrisch von 6 entfernter liegenden Kugeln umgeben (letztere liegen in den Mitten der sich an die kubisch-raumzentrierte Zelle nach den drei Raumrichtungen anschließenden Würfeln). Die Gesamt-Koordinationszahl beträgt hier also $8 + 6$.

Metallstrukturen. Die Strukturen von über 80 % aller Metalle leiten sich, wie der Tab. 6.2 zu entnehmen ist, von einer der drei besprochenen Kugelpackungen ab, nämlich der kubisch-dichtesten (kubisch-flächenzentrierten) Packung (»Cu-Typ«, »A1-Typ«), der kubisch-innenzentrierten Packung (»W-Typ«, »A2-Typ«) bzw. der hexagonal-dichtesten Packung (»Mg-Typ«, »A3-Typ«). Von den im Periodensystem benachbarten Metallen Natrium Na, Magnesium Mg und Aluminium Al kristallisiert z. B. das erste kubisch-raumzentriert, das zweite hexagonal-dichtest, das dritte kubisch-dichtest.

Einen 150-milliardenfach vergrößerten Ausschnitt aus der kubisch-raumzentrierten Atompackung des Eisen Fe, nämlich einen auf einer Spitze stehenden raumzentrierten Würfel aus 9 Eisenatomen (6.7d) bildet als 102 m hohes »Atomium« das Wahrzeichen der europäischen Hauptstadt Brüssel (errichtet zur Weltausstellung 1958). Es versinnbildlicht gewissermaßen die hohe Bedeutung des Eisens für den zivilisatorischen Fortschritt.

In Tab. 6.2 sind nur die unter Standardbedingungen (1.013 bar; 25 °C) beständigen Metallstrukturen aufgeführt. Unter anderen Temperatur- und Druckverhältnissen wandeln sich

Tab. 6.2 Strukturen einiger Metalle unter Standardbedingungen (1.013 bar, 298 K; die kursiv gedruckten Metalle bilden keine der wiedergegebenen Strukturen).



die Metallstrukturen häufig um. So nimmt etwa Calcium bzw. Strontium (jeweils kubisch-flächenzentriert) bei höheren Temperaturen (448 bzw. 621 °C) die – weniger dichte – kubisch-innenzentrierte, Lithium (kubisch-raumzentriert) bei tieferen Temperaturen (−195 °C) die – kompaktere – hexagonal-dichte und Cäsium (kubisch-raumzentriert) bei höheren Drücken (23.7 kbar) die – ebenfalls kompaktere – kubisch-dichte Struktur an. Man bezeichnet hierbei den Sachverhalt, dass verschiedene Substanzen wie etwa Alkalimetalle (vgl. Tab. 6.9) im gleichen Strukturtyp kristallisieren als »Isotypie«[3] und dass eine Substanz in heterogenen Strukturen vorkommt als »Polytypie«[3] und spricht demgemäß von »isotypen« bzw. »polytypen« Stoffen.

Legierungen

Es ist leicht einzusehen, dass bei der Kombination zweier verschiedener Metallatomsorten zu einem Metallkristall kein charakteristisches konstantes Atomverhältnis resultieren muss und zwar kann bei passender Abmessung der Metallatomradien eine begrenzte oder unbegrenzte Verteilung beider Partner über das ganze Gitter ohne gesetzmäßigen Verteilungsplan erfolgen; wir sprechen dann von »Legierungen« (Beispiel: Gold-Silber-Legierungen). Es kann die Verteilung der beiden Legierungspartner aber auch nach bestimmten Verteilungsgesetzen erfolgen. Dann ergibt sich eine stöchiometrische Zusammensetzung (»intermetallische Verbindung«; Beispiel: Cu_5Zn_8), aber die »Wertigkeit« der Elemente in diesen »Verbindungen« hat natürlich vielfach nichts mit den normalen Wertigkeiten der Elemente in Ionen- oder Atomverbindungen (s. unten) zu tun, da sie ja nicht durch die Zahl der Valenzelektronen zwangsläufig gegeben, sondern mehr ein formaler Ausdruck der durch räumliche Anordnungsgesetze bedingten Formel ist. Bezüglich einiger intermetallischer Phasen (»Hume-Rothery-Phasen«, »Zintl-Phasen«, »Laves-Phasen«, »Nickelarsenid-Phasen«) vgl. S. 1655.

1.1.2 Die Ionenbindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Ionenverbindungen

Kombiniert man ein Natriumatom mit einem Chloratom, also ein im Periodensystem links mit einem rechts stehenden Atom, so lässt sich für beide Atome dadurch eine »Achterschale« (»Elektronenoktett«) schaffen, dass ersteres an letzteres ein Elektron abgibt:

$$Na\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \longrightarrow [Na]^+\left[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}}:\right]^-$$

Das Natrium erlangt dadurch die Außenschale des Neons, das Chlor die des Argons. Gleichzeitig führt dieser Übergang eines negativen Elektrizitätsquantums zu einer positiven Ladung für das Natrium (Bildung eines positiven »Natrium-Ions« Na^+) und zu einer negativen für das Chlor (Bildung eines negativen »Chlorid-Ions« Cl^-). Die elektrostatische Anziehung zwischen den beiden geladenen Atomen bewirkt den Zusammenhalt des entstandenen Natriumchlorid-Moleküls (s. unten), das somit in Beantwortung der auf S. 121 gestellten Frage nur die Zusammensetzung NaCl, nicht aber die Formel Na_2Cl oder $NaCl_2$ haben kann.

Man bezeichnet die auf dem eben beschriebenen Weg zustande gekommene Bindung zwischen den Atomen als »Ionenbindung« (»Elektrovalenz«, »Heterovalenz«, »heteropolare Bindung«), da für sie der Aufbau aus Ionen charakteristisch ist. Die Ionenbindung ist naturgemäß nicht gerichtet, da sich das durch die Ladung der einzelnen Ionen bedingte elektrische Feld gleichmäßig nach allen Richtungen hin erstreckt. Daher wirkt sich auch die Anziehungskraft eines Natrium-Ions nicht nur auf ein einziges Chlorid-Ion aus und umgekehrt, sondern zugleich auf andere benachbarte Ionen entgegengesetzter Ladung. So kommt es, dass die durch Ionenbindung zusammengehaltenen Stoffe (»Salze«) in Form von »Ionenkristallen« auftreten, in denen

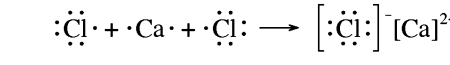
[3] isos (griech.) = gleich; polys (griech.) = viel; typus (griech.) = Wesen, Charakter.

Kationen und Anionen abwechselnd nebeneinander liegen. Man kann demnach bei Ionenverbindungen nicht eigentlich von einem Molekül – z. B. der Formel NaCl oder CsCl – sprechen, da der ganze Ionenkristall – entsprechend einem Metallkristall – ein einziges Riesenmolekül darstellt.

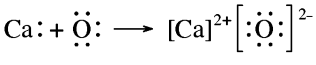
Charakterisierung der Salze. Thermisches Verhalten. Die Riesengröße der Ionenkristalle bedingt im Sinne der auf S. 121 gestellten Frage die Schwerflüchtigkeit von Salzen wie NaCl (hohe Schmelz- und Siedepunkte). Mit der Verdampfung der Salze ist ein Abbau der »riesigen« Moleküle zu »kleinen« Molekülen verbunden. Bei geeignet hohen Temperaturen liegen »gasförmige Salze« im Allgemeinen sogar in einer der Summenformel entsprechenden Molekülgröße vor. – Löslichkeit. Aufgrund ihres Aufbaus aus Ionen lösen sich die Salze insbesondere in Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante wie etwa Wasser. – Mechanisches Verhalten. Da die Ionen in den Ionenkristallen durch die von allen Seiten auf sie wirkenden Kräfte an ihren Plätzen »festgehalten« werden, sind Salze in der Regel harte Stoffe. Die typische Sprödigkeit der Verbindungen beruht andererseits darauf, dass genügend große, auf einen Kristall ausgeübte mechanische Kräfte die Ionenpositionen gegebenenfalls so verändern, dass sich zusätzliche Kontakte gleichgeladener Teilchen bilden, wodurch der Kristall zerspringt. – Elektrisches Verhalten. Wegen ihres Aufbaus aus elektrisch geladenen Teilchen leiten die Salze sowohl für sich (z. B. in geschmolzenem Zustande oder in festem Zustande bei geeignet hohen Temperaturen) als auch in wässeriger Lösung den elektrischen Strom, weil bei Anlegen einer Spannung die positiv geladenen Kationen zur negativen Kathode, die negativ geladenen Anionen zur positiven Anode wandern. Die Leitfähigkeit fester Ionenleiter wächst hierbei mit der Temperatur (»positiver« Temperaturkoeffizient der Leitung). Da an der Elektrode durch Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen (vgl. S. 240) eine Entladung der Ionen erfolgt, geschmolzenes NaCl also z. B. zu elementarem Natrium oder Chlor entladen wird ($Na^+ + e^- \longrightarrow Na$; $Cl^- \longrightarrow \frac{1}{2} Cl_2 + e^-$), ist die Stromleitung stets mit einer Zersetzung des Stromleiters verknüpft. Man nennt Leiter dieser Art »Leiter 2. Klasse« (»Leiter 2. Ordnung«, »Ionenleiter«; vgl. Elektronenleiter, S. 123). – Optisches Verhalten. Salze, deren Kationen und Anionen Edelgaskonfiguration aufweisen, sind mehr oder weniger lichtdurchlässig und farblos, da die zur Elektronenanregung solcher Ionen benötigten Lichtäquivalente (S. 107) meist im nicht sichtbaren, ultravioletten Bereich liegen (bezüglich »farbiger« Salze vgl. S. 190f).

Ionenwertigkeit

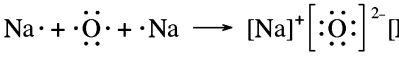
Die Zahl der Ladungen eines Ions, seine »Wertigkeit« (»Ladungszahl«, »Ionenwertigkeit«), hängt von der Zahl der Außenelektronen des Ausgangsatoms ab: Das Calcium z. B., das zum Unterschied von Natrium zwei Valenzelektronen je Atom besitzt, vermag die Elektronenschalen zweier Chloratome auf je eine Achterschale aufzufüllen:



und ist somit zum Unterschied von »positiv einwertigem« Natrium ein »positiv zweiwertiges« Element. Kombinieren wir das Calcium statt mit Chlor mit Sauerstoff, so genügt für die Aufnahme der beiden Calcium-Elektronen bereits ein Atom, da dem Sauerstoffatom zwei Elektronen bis zur Edelgasschale fehlen:



Der Sauerstoff ist somit zum Unterschied von »negativ einwertigem« Chlor ein »negativ zweiwertiges« Element, weshalb er auch an Stelle des positiv zweiwertigen Calciumatoms zwei Atome des positiv einwertigen Natriums zu binden vermag:



Damit ergeben sich die Formeln der heterovalenten Verbindungen der Hauptgruppenelemente zwangsläufig aus der Stellung der Elemente im Periodensystem.

Bei den höheren Gliedern der III. und IV. Hauptgruppe (größere positive Kernladungszahlen) beobachtet man neben der der Gruppennummer entsprechenden Wertigkeit +3 bzw. +4 auch noch eine um 2 Einheiten kleinere Wertigkeit +1 bzw. +2, bei der beim Kation eine Zweierelektronenschale (»Heliumschale«) verbleibt: z. B. TlCl und $TlCl_3$ bzw. $PbCl_2$ und $PbCl_4$.

Der Wasserstoff sucht seine Elektronenschale nicht auf eine Achter-, sondern auf eine Zweierschale zu ergänzen, da – wie die Reaktionsträgheit des Heliums zeigt – die 1. Elektronenschale bereits bei Besetzung mit 2 Elektronen abgesättigt ist. Dementsprechend bildet er beispielsweise mit den Elementen Natrium und Calcium die Salze:

$$[Na]^+ [:H]^- \quad \text{und} \quad [H:]^- [Ca]^{2+} [:H]^-,$$

in denen er – zum Unterschied vom elektropositiv einwertigen Wasserstoff in Säuren H_nA (s. dort) – negativ einwertig ist, sodass er bei der Elektrolyse dieser Verbindungen zum Unterschied vom Wasserstoff der Säuren nicht an der Kathode, sondern an der Anode entwickelt wird.

Formeln. Der Chemiker vereinfacht für gewöhnlich die Schreibweise solcher Ionenverbindungen, indem er auf die Kennzeichnung der Elektronen verzichtet und die Ionenbindungen durch Plus- und Minus-Zeichen zum Ausdruck bringt (a), falls er sich nicht – wie wir dies bisher auch getan haben – mit der bloßen Aneinanderreihung der Atome unter Verwendung von Zahlenindizes begnügt (b):

Na^+Cl^-	NaCl
$Cl^-Ca^{2+}Cl^-$	$CaCl_2$
$Ca^{2+}O^{2-}$	CaO
$Na^+O^{2-}Na^+$	Na_2O
(a)	(b).

Gitterenergie von Ionenkristallen

Die bei der Bildung eines Ionenkristalls aus den Einzelionen freiwerdende Ionenbindungsenergie (»Gitterenergie«, »Kristallenergie«) U_G lässt sich in einfacher Weise berechnen: Nähert man ein Kation, z. B. das Natrium-Kation Na^+, einem Anion, z. B. dem Chlorid-Anion Cl^- aus unendlicher Entfernung, so verringert sich die auf elektrostatische Anziehung zurückgehende potentielle Energie E'_p des Systems nach der Coulomb'schen Beziehung um den Betrag $-k \cdot e^2/d$ (k = Konstante, e = Elementarladung, d = Kernabstand zwischen Kation und Anion; Abb. 6.8, untere Kurve). Mit zunehmender Annäherung beider Ionen macht sich überdies die elektrostatische Abstoßung der Elektronenhülle beider Ionen bemerkbar, entsprechend einer Zunahme der potentiellen Energie um den Betrag $E''_p = B/d^n$ (für B siehe unten). Da die Potenz n in der Größenordnung von 10 liegt, kommt der Energieverlust des Systems aber erst bei relativ kleinen Abständen d zum Tragen (Abb. 6.8, obere Kurve). Die Gesamtänderung der potentiellen Energie E_p ergibt sich dann als Summe von E'_p und E''_p (Abb. 6.8, fettgedruckte Kurve):

$$E_p = E'_p + E''_p = -k \cdot \frac{e^2}{d} + \frac{B}{d^n}. \tag{6.1}$$

Ersichtlicherweise durchläuft die Kurve für E_p beim Abstand d_0 ein Minimum. Kation und Anion werden sich somit nur auf diesen Abstand (»Gleichgewichtsabstand«, »Bindungslänge«) unter Energieabgabe nähern, da eine weitere Annäherung zu einem Energieanstieg des Systems

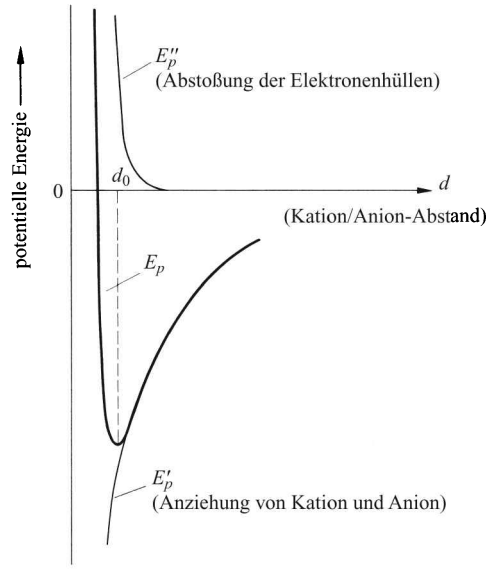


Abb. 6.8 Verlauf der potentiellen Energie bei der Bildung einer Ionenbindung zwischen Kation und Anion.

führen würde. Für den Gleichgewichtsabstand geht die Beziehung (6.1) mit $B = k \cdot e^2 \cdot d_0^{n-1}/n$ in die Beziehung (6.2) über[4],

$$E_p = -k \cdot \frac{e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \tag{6.2}$$

aus der bei Kenntnis von k, d_0 und n die bei der Bildung einer Ionenbindung zwischen einem Kation und einem Anion freiwerdende Coulomb'sche Energie folgt[4].

Es ist nun zu berücksichtigen, dass die betrachteten Ionen eine Ladung Z^+ und Z^- größer 1 aufweisen können und dass die Kationen (Anionen) der Ionenverbindung immer zu mehreren Gegenionen Ionenbindungen ausbilden (s. oben und weiter unten). Ersteres kann in Gleichung (6.2) durch Faktoren Z^+ und Z^-, letzteres durch den so genannten Madelungfaktor (»Madelung-Konstante«) M_K berücksichtigt werden. Der errechenbare Wert von M_K hängt nur vom Strukturtyp des betrachteten Ionenkristalls K, nicht jedoch vom Ionenradius (S. 137) und von der Ionenladung ab (z. B. $M_{NaCl} = 1.7476$; $M_{CsCl} = 1.7627$; $M_{CaF_2} = 5.0388$; M_{ZnS} (Zinkblende, Wurtzit) = 1.6381/1.6413; M_{TiO_2} (Rutil) = 4.816). Mit der Madelung-Konstante werden dabei alle anziehenden und abstoßenden Kräfte erfasst, die gleich- und entgegengesetzt geladene nächste, übernächste und überübernächste – als punktförmig behandelte – Ionen usw. auf das betrachtete Ion ausüben, wobei allerdings die Abstoßung der Elektronenhüllen benachbarter Anionen untereinander unberücksichtigt bleibt (zum Unterschied von den entgegengesetzt geladenen Ionen des Salzes vermeiden die gleichgeladenen Ionen einen direkten Kontakt). Die endgültige von M. Born und Landé (1918) aufgestellte Gleichung (»Madelung-Gleichung«) für die auf »1 mol« der betreffenden Ionenverbindung bezogenen Gesamt-Bindungsenergie (»Gitterenergie«) U_G beträgt also (N_A = Avogadro'sche Konstante):

$$U_G = -k \cdot N_A \cdot M_K \cdot Z^+ \cdot Z^- \cdot \frac{e^2}{d_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right). \tag{6.3}$$

[4] Die Größe B folgt aus (1) durch Nullsetzen der Ableitung von (1) nach $dE_p/dd = 0$; Der Bindungslänge d_0 lässt sich durch Röntgenstrukturanalyse des Ionenkristalls bestimmen (s. unten). Der Parameter n folgt aus der Kompressibilität des aus den betreffenden Kationen und Anionen zusammengesetzten Salzes.

Mit der Beziehung (6.3) berechnet sich z. B. im Falle des Natriumchlorids ($Z^+ = Z^- = 1$; $M_{NaCl} = 1.7676$; $d_0 = 2.8198 \times 10^{-10}$ m, $n = 9.1$)[5] eine Gitterenergie von $-766\,kJ\,mol^{-1}$. Experimentell ergibt sich eine etwas höhere Gitterenergie U_G (NaCl) von $789\,kJ\,mol^{-1}$. Bei Berücksichtigung zusätzlicher Einflüsse auf die Gitterenergie wie Nullpunktenergie (s. dort) oder van-der-Waals-Energie (s. dort) ist jedoch eine praktisch vollständige Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Wert zu erreichen. Die Bestimmung von U_G (NaCl, exp.) erfolgt hierbei auf dem Wege eines Born-Haber-Kreisprozesses als Differenz $(-411) - (+378) = -789\,kJ\,mol^{-1}$ aus der Salzbildungsenergie von $-411\,kJ\,mol^{-1}$ ($Na_{fest} + {}^1/_2Cl_2 \longrightarrow Na_{gasf.} + 411\,kJ\,mol^{-1}$ und der Ionenbildungsenergie von $+378\,kJ\,mol^{-1}$ (= Summe der Atomisierungsenergien 109 kJ + $Na_{fest} \longrightarrow Na_{gasf.}$/123 kJ + ${}^1/_2Cl_2 \longrightarrow$ Cl sowie der ionenbindungsenergien 496 kJ + Na $\longrightarrow Na^+ + e^-$/Cl + $e^- \longrightarrow Cl^-$ + 349 kJ). Die Vereinigung von Natrium und Chlor zu Natriumchlorid ist, da für die Ionenbildung weniger Energie aufgewendet werden muss ($+378\,kJ\,mol^{-1}$) als bei der Bildung des Ionenkristalls aus Na- und Cl-Ionen gewonnen wird ($-789\,kJ\,mol^{-1}$), insgesamt ein exothermer Prozess.

Die Gitterenergie eines Salzes bestimmter Struktur (M_K = konstant) ist gemäß (6.3) umso größer, je höher geladen die Kationen und Anionen der Ionenverbindung sind (großes Z^+, Z^-) und je kleiner der kürzeste Abstand zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen ist (im Allgemeinen entspricht d_0 der Summe der Radien von Kation und Anion, Tab. 6.5). So nimmt etwa die molare Gitterenergie in der Reihe NaI (−687 kJ), NaBr (−737 kJ), NaF (−909 kJ), bzw. in der Reihe RbCl (−682 kJ), KCl (−705 kJ), NaCl (−788 kJ), LiCl (−844 kJ) zu, da in gleicher Richtung der Radius des Halogen- bzw. des Alkalimetall-Ions abnimmt. Besonders groß ist die Zunahme der Kristallenergie beim Übergang von NaF (−909 kJ) zu MgO (−3931 kJ), da sich hier nicht nur der Ionenabstand d_0 verkleinert, sondern zusätzlich auch die Kationen- und Anionenladung Z^+ und Z^- von eins auf zwei erhöht. Alle erwähnten Salze weisen voraussetzungsgemäß die gleiche Kristallstruktur, nämlich die Natriumchlorid-Struktur, auf. Mit dieser und einigen anderen einfachen Strukturen von Ionenverbindungen wollen wir uns nunmehr beschäftigen.

Strukturen einiger Ionenkristalle

Viele Strukturen ionisch aufgebauter Verbindungen mit Zusammensetzungen wie AB, AB_2, AB_3, A_2B, A_2B_3 (A = Metallkation, B = Nichtmetallanion) kann man dadurch beschreiben, dass man – wie zunächst gezeigt sei – die Positionen der Kationen und Anionen zugleich betrachtet, d. h. die Art und Weise vorliegender AB_n-Polyeder und ihre Verknüpfungen in den Salzen diskutiert. Man kann aber auch – wie weiter unten demonstriert wird – von den Positionen, d. h. der »Packung« der größeren Anionen ausgehen und dann in die Lücken der Anionenpackungen die kleineren Kationen einlagern. Letztere Betrachtungsweise führt auf einfachem Wege zu wichtigen Einsichten in die Salzstrukturen, während erstere Betrachtungsweise tiefere, für das Verständnis physikalischer Salzeigenschaften notwendige Einblicke in den Verbindungsbau vermittelt. Eine weniger durchsichtige, aber für die Kristallchemie unumgängliche Vorgehensweise bildet schließlich die Beschreibung von Kristallstrukturen mithilfe eines Kristallgitters.

Nachfolgend seien nunmehr einige wichtige Salzstrukturen vorgestellt (bzgl. weiterer Strukturen vgl. Seitenhinweise im Register).

Polyederverknüpfung in Salzen. AB-Strukturen. In Abb. 6.9a ist ein würfelförmiger Raumausschnitt aus der »Natriumchlorid-Struktur«, die von vielen Salzen AB wie z. B. den Alkalimetallhalogeniden (Ausnahmen CsCl, CsBr, CsI), Alkalimetallhydriden, Erdalkalimetalloxiden (Ausnahme BeO) bevorzugt wird, wiedergegeben. Durch wiederholte Aneinanderschichtung dieses Raumausschnitts nach den drei Richtungen des Raums erhält man die vollständige

[5] Soll U_G in $J\,mol^{-1}$ ausgedrückt werden, so hat k den Wert ${}^1/_{(2\pi\varepsilon_0)} = 8.9876 \cdot 10^9\,J\,mol^{-1}\,C^{-2}$ (ε_0 = Permittivität im Vakuum = $8.854188 \times 10^{-12}\,C^2\,m^{-1}\,J^{-1}$); e ist in Coulomb (1.6022×10^{-19} C), d in Metern einzusetzen. $N_A = 6.0221 \cdot 10^{23}$ mol.

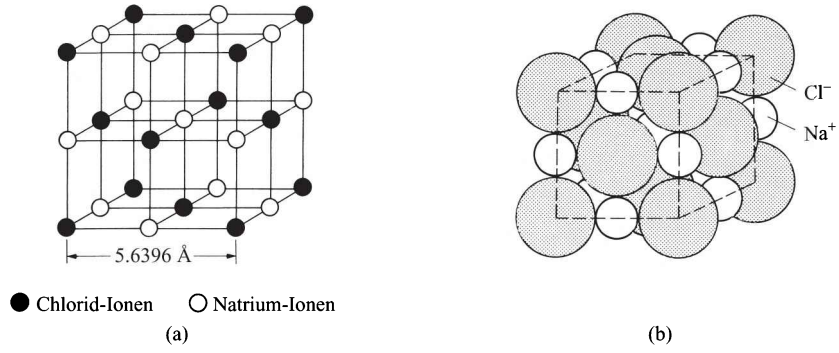


Abb. 6.9 Kristallstruktur des Natriumchlorids NaCl: (a) Ladungsschwerpunkte der Ionen; (b) Raumerfüllung der Ionen.

»Kristallstruktur«des Salzes, wonach die Natrium-Kationen sowie Chlorid-Anionen abwechselnd längs der drei Raumrichtungen des Würfels angeordnet sind. Jedes Natrium-Ion ist dabei oktaedrisch von 6 Chlorid-Ionen und jedes Chlorid-Ion oktaedrisch von 6 Natrium-Ionen umgeben (»koordiniert«). Die $NaCl_6$-Oktaeder sind im NaCl-Kristall über gemeinsame Kanten und Flächen verknüpft. Im gewählten Raumausschnitt (Abb. 6.9a) besetzen die Chlorid-Ionen die Ecken und Flächenmitten, die Natrium-Ionen die Kantenmitten sowie die Raummitte des Würfels. Der kubische Raumausschnitt des NaCl-Kristalls lässt sich – wie leicht ersichtlich – aber auch so wählen, dass die Natrium-Ionen die Ecken und Flächenmitten und die Chlorid-Ionen die Raum- und Kantenmitten des Würfels einnehmen. Somit kommt den Natrium- und den Chlorid-Ionen für sich betrachtet die gleiche Anordnung im Raum zu. Auch die von einigen Salzen AB (z. B. CsCl, CsBr, CsI) bevorzugte »Cäsiumchlorid-Struktur« lässt sich durch einen kubischen Raumausschnitt beschreiben (Abb. 6.10a), deren dreidimensionale Aneinanderschichtung wiederum die vollständige Kristallstruktur der Verbindung liefert. In letzterer sind die Cäsium- und Chlorid-Ionen abwechselnd längs der Raumdiagonalen der aneinandergeschichteten Würfel angeordnet. Jedes Cäsium-Ion ist kubisch von 8 Chlorid-Ionen und jedes Chlorid-Ion kubisch von 8 Cäsium-Ionen koordiniert. Die $CsCl_8$-Würfel sind über gemeinsame Flächen zu einem dreidimensionalen Ionenkristall miteinander verknüpft.

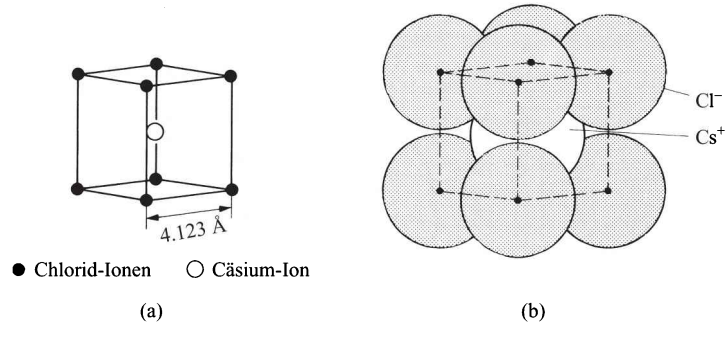


Abb. 6.10 Kristallstruktur des Cäsiumchlorids CsCl: (a) Ladungsschwerpunkte der Ionen; (b) Raumerfüllung der Ionen.

AB_2-Strukturen. Unter den Strukturen von AB_2-Verbindungen ist die »Fluorit-Struktur« (CaF_2-Struktur), die auch bei einigen anderen Metalldifluoriden (u. a. SrF_2, BaF_2 sowie bei Metalldihydriden angetroffen wird, mit der besprochenen Cäsiumchlorid-Struktur (Abb. 6.10) eng verwandt, und zwar sind abwechselnd mit Ca^{2+}-Ionen gefüllte bzw. nicht gefüllte Würfel mit

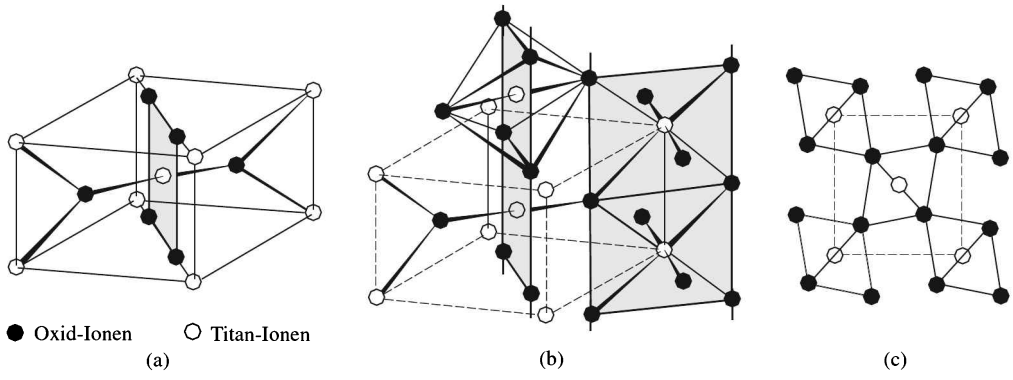


Abb. 6.11 Kristallstruktur des Titandioxids TiO_2 (»Rutil«): (a) Elementarzelle; (b) Verknüpfung der TiO_6-Oktaeder; (c) Struktur (b) von oben in einer Projektion gesehen.

F^--Ionen an den Würfelecken über gemeinsame Flächen zu einem dreidimensionalen Ionenkristall miteinander verknüpft. An jeder mit einem F^--Ion besetzten Würfelecke stoßen 8 Würfel zusammen, von denen die Hälfte – also 4 – in der Weise mit Ca^{2+}-Ionen besetzt sind, dass letztere die betrachtete F^--Ecke tetraedrisch koordinieren. Mit anderen Worten ist jedes Ca^{2+}-Ion oktaedrisch von 8 F^--Ionen und jedes F^--Ion tetraedrisch von 4 Ca^{2+}-Ionen umgeben.

In der ebenfalls sehr häufig (z. B. bei vielen Metalldifluoriden – wie MgF_2 – bzw. -dioxiden) anzutreffenden »Rutil-Struktur« (TiO_2-Struktur) sind die Titan-Ionen oktaedrisch von 6 Oxid-Ionen O^{2-} und die Oxid-Ionen trigonal-planar von 3 Titan-Ionen koordiniert (vgl. den in Abb. 6.11a abgebildeten tetragonalen Raumausschnitt der vollständigen Kristallstruktur). Dabei haben die (geringfügig längsverzerrten) TiO_6-Oktaeder (Basisfläche in Abb. 6.11a grau unterlegt) jeweils zwei gegenüberliegende Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam und sind demgemäß miteinander zu langen Ketten verknüpft, die ihrerseits wieder untereinander über gemeinsame Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Ionen-Netzwerk verbunden sind (vgl. die in Abb. 6.11b und 6.11c abgebildeten, etwas größeren Raumausschnitte der vollständigen Kristallstruktur).

Unter den AB- sowie AB_2-Verbindungen weisen mithin die Kationen im Falle des Cäsiumchlorids und Calciumdifluorids eine kubische Koordination mit jeweils 8 Anionen, im Falle des Natriumchlorids und Titandioxids oktaedrische Koordination mit jeweils 6 Anionen auf. Vier negative Verbindungspartner umgeben die positiven Verbindungspartner jeweils tetraedisch z. B. im Falle von Zinkoxid ZnO (ZnS-Struktur, »Zinkblende«- sowie »Wurtzit-Struktur«, s. dort) bzw. von Berylliumdifluorid BeF_2 (SiO_2-Struktur, »Quarz-« sowie »Cristobalit-Struktur«, s. dort).

AB_3-Strukturen. Als Beispiel für eine AB_3-Struktur sei die »Rheniumtrioxid-Struktur« (ReO_3-Struktur) erwähnt, die – zum Teil verzerrt – auch von anderen Trioxiden sowie Trifluoriden (z. B. AlF_3, NbF_3, TaF_3, MoF_3, FeF_3) ausgebildet wird. Jedes Rheniumion ist hierbei oktaedrisch von 6 O^{2-}-Ionen umgeben, wobei die ReO_6-Oktaeder über gemeinsame Ecken nach den drei Raumrichtungen hin miteinander verknüpft sind. Zwischen den Oktaedern verbleiben hierbei große, von jeweils 12 O^{2-}-Ionen begrenzte Lücken, die in Salzen MAB_3 mit der »Perowskit-Struktur« ($CaTiO_3$-Struktur) von großen Kationen M^{p+} eingenommen werden (z. B. Ca^{2+}-Ionen im Falle von $CaTiO_3$; vgl. S. 1801).

Man pflegt bei der Wiedergabe von Kristallstrukturen der Salze häufig nur die Schwerpunkte (»Gitterpunkte«) der einzelnen Ionen anzudeuten (vgl. Abb. 6.9a und Abb. 6.10a). In Wirklichkeit liegen die Verhältnisse so, dass sich die entgegengesetzt geladenen Ionen im Kristall so weit nähern, bis sie sich berühren (genauer: bis die abstoßenden Kräfte der Elektronenhüllen wirksam werden; s. weiter oben). Berücksichtigt man dabei die verschiedenen Ionendurchmesser von Kationen und Anionen (Tab. 6.5), so erhält man beispielsweise im Falle des Natrium- oder Cä-

Tab. 6.3 Kristallsysteme.

Elementarzelle	Gitterabstände	Gitterwinkel	Punktgruppen (vgl. S. 197)
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$ (alle $\neq 90°$)	C_1, C_i
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°$, $\beta \neq 90°$	C_2, C_s, C_{2h}
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	C_{2v}, D_2, D_{2h}
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	C_4, C_{4v}, S_4, C_{4h}, D_4, D_{2d}, D_{4h}
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$	C_6, C_{6v}, C_{3h}, C_{6h}, D_6, D_{3h}, D_{6h}
rhomboedrisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	C_3, C_{3v}, S_6, D_3, D_{3d}
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	T, T_h, O, O_h, T_d

siumchlorids das in Abb. 6.9b und Abb. 6.10b wiedergegebene wahrheitsgetreuere Bild, dem zu entnehmen ist, dass die kleineren Kationen Na^+ bzw. Cs^+ die oktaedrischen bzw. kubischen Lücken einer kubisch-flächenzentrierten bzw. kubisch-einfachen Packung der größeren Anionen Cl^- besetzen.

Anionenpackung in Salzen. Dichteste Kugelpackungen liegen nicht nur den Metallstrukturen zugrunde, sondern werden allgemein sowohl von ungeladenen (z. B. Edelgase, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff) als auch von geladenen kugelförmigen oder fast kugelförmigen Teilchen (Ionen in Salzen wie Hal^-, C_2^{2-}) bevorzugt. Da in den Salzen die Anionen wesentlich größer sind als die Kationen (vgl. Tab. 6.5), wird die dichteste Kugelpackung von den Anionen gebildet, während die Kationen die n Oktaeder- und/oder $2n$ Tetraederlücken vollständig oder auch nur teilweise besetzen ($n =$ Anzahl der Anionen; bzgl. der vollständigen bzw. halben Besetzung der kubischen Lücken in kubisch-einfachen Anionen-Packungen vgl. die »Cäsiumchlorid«- sowie die »Calciumdifluorid-Struktur« (»Fluorit-Struktur«), vgl. S. 134).

Besetzung von Oktaederlücken in dichtesten Anionenpackungen. In »Natriumchlorid« NaCl besetzen die Na^+-Ionen alle Oktaederlücken einer kubisch-dichtesten Cl^--Ionenpackung. Im – bereits mehr legierungsartigen – »Nickelarsenid« NiAs bilden die Arsenid-Ionen eine hexagonal-dichteste Packung mit Nickel-Ionen in allen Oktaederlücken. Nur jede übernächste Oktaederlücke einer hexagonal-dichtesten Cl^--Ionenpackung wird in »Calciumdichlorid« $CaCl_2$ von den Ca^{2+}-Ionen eingenommen (die TiO_2- (Rutil-)Struktur stellt eine verzerrte $CaCl_2$-Struktur dar), während sich im »α-Dialuminiumtrioxid« Al_2O_3 (»Korund«) die Al^{3+}-Ionen so auf zwei Drittel der Lücken einer hexagonal-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung verteilen, sodass jedes O^{2-}-Ion von 4 Al^{3+}-Ionen umgeben ist (»Ilmenit« $FeTiO_3$ entspricht α-Al_2O_3, nur sind die Al^{3+}-Ionen abwechselnd gegen Ti^{4+}- und Fe^{2+}-Ionen ausgetauscht; vgl. S. 1802). Im »Cadmiumdichlorid« $CdCl_2$ bzw. »Cadmiumdiiodid« CdI_2 sowie im »Chromtrichlorid« $CrCl_3$ bzw. »Bismuttriiodid« BiI_3 werden in einer kubisch dichtesten Cl^--Ionenpackung bzw. hexagonal-dichtesten I^--Ionenpackung die Oktaederlücken zwischen jeder übernächsten Anionenschicht (vgl. Abb. 6.2) mit Cd^{2+}-Ionen vollständig bzw. mit Cr^{3+}- sowie Bi^{3+}-Ionen zu zwei Drittel besetzt. Im Unterschied zu NaCl, $CaCl_2$, NiAs, TiO_2, α-Al_2O_3, $FeTiO_3$ mit Raumstruktur kommt damit $CdCl_2$, CdI_2, $CrCl_3$ bzw. BiI_3 eine Schichtstruktur zu (Schichtfolge: Halogenidschicht–Metallionenschicht–Halogenidschicht–Halogenidschicht–Metallionenschicht usw.).

Besetzung von Tetraederlücken in dichtesten Anionenpackungen. Im »Dilithiumoxid« Li_2O besetzen die Li^+-Ionen alle Tetraederlücken einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung (= »Antifluorit-Struktur«). Eine Belegung aller Tetraederlücken einer hexagonal-dichtesten Anionenpackung mit anionenberührenden Kationen ist aus räumlichen Gründen unmöglich. Demgegenüber kann sowohl in einer kubisch- wie einer hexagonal-dichtesten Anionenpackung jede übernächste Tetraederlücke mit einem Kation besetzt werden, wofür »Zinksulfid« ZnS ein Beispiel bietet (»Zinkblende« bei kubisch-, »Wurtzit« bei hexagonal-dichtester S^{2-}-Ionenpackung).

Besetzung von Okta- und Tetraederlücken in dichtesten Anionenpackungen. Ein Beispiel hierfür bildet »Magnesiumdialuminiumtetraoxid« $MgAl_2O_4$, (ein »Spinell«; vgl. S. 1358), in welchem

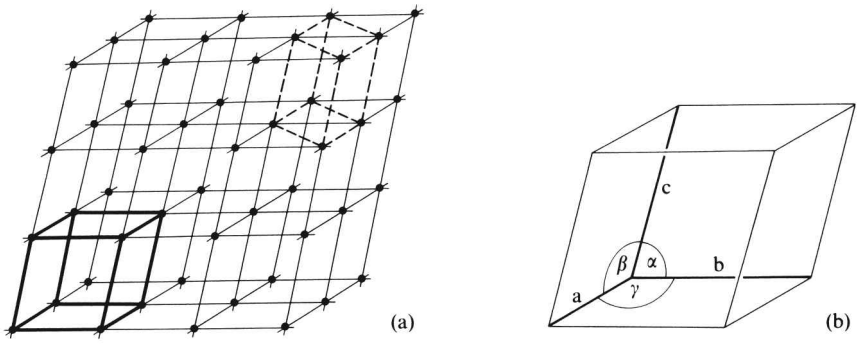


Abb. 6.12 Kristallgitter: (a) Größerer Ausschnitt mit Andeutung von zwei Zerlegungsmöglichkeiten in Elementarzellen; (b) Elementarzelle aus (a), links unten, vergrößert (man merke sich: gegenüber von *a*, *b*, *c* liegen α, β, γ).

die Al^{3+}-Ionen die Hälfte aller Oktaederlücken und die Mg^{2+}-Ionen ein Achtel aller Tetraederlücken einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung besetzen.

Kristallgitter von Salzen und anderen Festkörpern

Durch einen Ionenkristall lassen sich in jedem Falle Netze aus drei – räumlich unterschiedlich orientierten – Scharen paralleler Geraden in der Weise legen, dass sich jeweils drei Geraden verschiedener Scharen im Schwerpunkt (»Gitterpunkt«) eines Ions des betrachteten Salzes (s. oben und weiter unten) schneiden (Abb. 6.12a). Die Geraden kreuzen sich dabei unter den so genannten »Gitterwinkeln« α, β und γ (Abb. 6.12b). Auf der eindimensionalen Geraden (»Gittergeraden«) einer Geradenschar ordnen sich die Gitterpunkte zwangsläufig in gleichen Abständen an, und zwar beträgt der Abstand (»Gitterabstand«) von Gitterpunkten auf Geraden der ersten, zweiten bzw. dritten Schar *a*, *b* bzw. *c* (Abb. 6.12b). Wie der Abb. 6.12a weiter zu entnehmen ist, liegen die Schnittpunkte von bestimmten Geraden zweier Scharen stets zweidimensional in einer Ebene (»Gitterebene«, »Netzebene«) und die Schnittpunkte aller drei Geradenscharen dreidimensional im Raum (»Raumgitter«, »Kristallgitter«). Das durch *a*, *b* und *c* sowie α, β und γ festgelegte Parallelepiped wird als »Elementarzelle« des Kristallgitters bezeichnet (Abb. 6.12a, links unten, bzw. Abb. 6.12b), da dessen dreidimensionale Aneinanderschichtung das vollständige Kristallgitter ergibt (vgl. hierzu »Quasikristalle«, S. 1648). Es gibt jeweils mehrere Möglichkeiten der Zerlegung eines Raumgitters in Elementarzellen. In Abb. 6.12a sind als Beispiele zwei, das Raumgitter beschreibende Zellen eingezeichnet (links unten und rechts oben). Aus praktischen Gründen wählt man die Elementarzelle im Allgemeinen so, dass die Gitterabstände möglichst klein werden oder dass ein oder mehrere Gitterwinkel 90° betragen. Der Typ letzterer Elementarzellen kommt dabei häufig in der äußeren Form (»Habitus«) des Kristalls zum Ausdruck. Insgesamt unterscheidet man 7 verschiedene Typen von Elementarzellen, die den 7 »Kristallsystemen« zugrunde liegen (Tab. 6.3). Häufig wählt man allerdings statt der erwähnten, nur einen Gitterpunkt enthaltenden, »einfach primitiven« Elementarzelle (»P-Gitter«; jeder Eckgitterpunkt gehört 8 an einer Ecke zusammenstoßenden Zellen gemeinsam an und darf deshalb nur zu $^1/_8$ gezählt werden), eine größere Zelle, die zwar zusätzliche Gitterpunkte in den Flächenmitten (»flächenzentrierte« Elementarzellen, »F-Gitter«) bzw. in der Raummitte enthält (»innenzentrierte« Elementarzellen, »I-Gitter«), dafür aber rechte Winkel aufweist. Beispielsweise wählt man aus dem Chloridionen-Teilgitter des Natriumchlorids lieber die höhersymmetrische, vier Gitterpunkte enthaltende, kubisch-flächenzentrierte (Abb. 6.9), als eine ebenfalls mögliche, weniger symmetrische rhomboedrisch-primitive Elementarzelle mit $\alpha = \beta = \gamma = 60°$. Berücksichtigt man die mehr Gitterpunkte enthaltenden Zellen, so ergeben sich zusammen mit den oben

wiedergegebenen, jeweils einen Gitterpunkt enthaltenden Zellen 14 verschiedene Elementarzellen, welche den 14 »Bravais-Gittern« zugrunde liegen (vgl. Lehrbücher der Kristallographie).

Bisher haben wir einen Gitterpunkt jeweils mit dem Schwerpunkt eines Ions identifiziert. Dies muss nicht notwendigerweise der Fall sein. Je nach Art des betrachteten Ionenkristalls repräsentiert er die Lage eines Atomions, eines Molekülions, einer Gruppe von Atomionen bzw. einer Gruppe von Molekülionen. Dabei kann es wie im Falle des Natrium- oder Cäsiumchlorids zweckmäßig sein, die betreffende Kristallstruktur durch zwei ineinander gestellte (kubisch-flächenzentrierte bzw. kubisch-einfache) Gitter zu beschreiben (s. weiter oben). In analoger Weise gibt er im Falle eines »Molekül-Kristalls« (vgl. Atombindung) die Lage eines Moleküls oder einer Gruppe von Molekülen wieder. Man kann für NaCl und CsCl natürlich auch ein einziges kubisch-flächenzentriertes bzw. kubisch-einfaches Gitter mit Gitterpunkten wählen, die in der Mitte zwischen Kationen und Anionen liegen und mithin jeweils ein Ionenpaar repräsentieren. Somit kommt den Begriffen Kristallstruktur und Kristallgitter eine verschiedene Bedeutung zu: das Gitter ist ein Hilfsmittel zur Beschreibung der Struktur eines Kristalls, unter der man die exakte geometrische Anordnung der Kristallbausteine versteht.

Röntgenstrukturanalyse. Die Abstände der Gitterebenen (Abb. 6.12) voneinander entsprechen in ihrer Größenordnung den Wellenlängen der Röntgenstrahlen (s. dort). Daher werden die Röntgenstrahlen an diesen Netzebenen in analoger Weise gebeugt wie sichtbare Strahlen an Strichgittern von ebenfalls vergleichbarem Gitterabstand (Max von Laue, Nobelpreis 1914). Diese »Beugung« (»Diffraktion«) von Röntgenstrahlen an den Gitterebenen kristallisierter Stoffe gleicht formal einer Reflexion, sodass der Beugungswinkel gleich dem Einfallswinkel ist. Zum Unterschied von den sichtbaren Strahlen werden aber die Röntgenstrahlen bei gegebener Wellenlänge λ nur unter einem ganz bestimmten Beugungswinkel ϑ (»Glanzwinkel«) gespiegelt, dessen Größe von dem Netzebenenabstand d gemäß

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot sin\vartheta$$

(»Bragg'sche Gleichung«) abhängt (n = Ordnung des Reflexes). Entsprechend dieser Beziehung kann man durch Messung von ϑ bei Kenntnis von λ den Netzebenenabstand d und bei Kenntnis von d die Wellenlänge λ der auftreffenden Röntgenstrahlung ermitteln. Von der ersteren Möglichkeit macht man ganz allgemein zur Aufklärung der Kristallstruktur (»Röntgenstrukturanalyse«, »Kristallstrukturanalyse«; engl. X-ray structure analysis oder determination), von der letzteren zur Wellenlängenbestimmung von Röntgenstrahlen (»Röntgenspektroskopie«) Gebrauch (Näheres s. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Dem Röntgenbeugungsdiagramm lassen sich darüber hinaus Aussagen über Elektronendichteverteilungen in Kristallen entnehmen. Die heute als Routinemethode praktizierte Röntgenstrukturanalyse hatte und hat noch eine immense Bedeutung für die Entwicklung u. a. der Molekül-, Komplex-, Festkörper- und Biochemie. Demgemäß wurden viele Ergebnisse der Anwendung dieser Methode mit Nobelpreisen gewürdigt (vgl. VII).

Ionenradien

Der von den Salzen AB bzw. AB_2 jeweils bevorzugte Kristallstruktur-Typ wird durch das Radienverhältnis r^+/r^- von Kation und Anion mitbestimmt, da ein Kation umso mehr Anionen um sich gruppieren (»koordinieren«) kann, je größer es im Verhältnis zum Anion ist, und da die sich so ergebende »Koordinationszahl« (KZ; vgl. S. 163) des Kations bezüglich des betreffenden Anions die Typen energetisch günstiger Kristallstrukturen festlegt. So berechnet sich für den Fall, dass ein Kation kubisch von 8 bzw. oktaedrisch von 6 bzw. tetraedrisch von 4 Anionen in der Weise umgeben ist, dass sich sowohl die ungleich- als auch die gleichgeladenen Ionen gerade berühren, ein Grenzradienverhältnis von 0.732 bzw. 0.414 bzw. 0.225 (bezüglich weiterer Grenzradienverhältnisse vgl. Tab. 6.4). Demgemäß ist zu erwarten, dass die CsCl-Struktur mit KZ = 8 der Kationen (Abb. 6.10a) bzw. die NaCl-Struktur mit KZ = 6 der Kationen (Abb. 6.9a)

Tab. 6.4 Grenzradienverhältnisse r^+/r^- für unterschiedliche Koordinationszahlen der Kationen.

r^+/r^- [a]	KZ des Kations[b]	Anionenanordnung um das Kation	Strukturtyp[c] AB (r^+/r^-)	AB_2 (r^+/r^-)
> 0.732	8	kubisch	CsCl (1.13)	CaF_2 (1.06)
> 0.414	6	oktaedrisch	NaCl (0.70)	TiO_2 (0.45)
> 0.225	4	tetraedrisch	ZnS (0.44)	SiO_2 (0.33)
> 0.155	3	trigonal-planar	BN	

a Weitere Grenzradienverhältnisse: > 1.000 (KZ = 12, kuboktaedrisch), > 0.902 (KZ = 12, kuboktaedrisch), > 0.732 (KZ = 9, dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch neben kubisch), > 0.668 (KZ = 8, dodekaedrisch), > 0.645 (KZ = 8, antikubisch), > 0.592 (KZ = 7, überkappt-oktaedrisch), > 0.528 (KZ = 6, trigonal-prismatisch).
b Bei gegebener Salzformel AB_n und gegebener Kationenkoordinationszahl KZ_K berechnet sich die Anionenkoordinationszahl KZ_A wie folgt: $KZ_A = KZ_K/n$ (z. B. $Al_2O_3 \mathrel{\widehat{=}} AlO_{1.5}$ mit $KZ_K = 6 : KZ_A = 6 : 1.5 = 4$).
c In Klammern jeweils berechnetes Radienverhältnis bei Zugrundelegen der für die betreffende KZ gültigen Radien von Kation und Anion.

Tab. 6.5 Ionenradien [Å] von Shannon und Prewitt für Kationen und Anionen der Hauptgruppenelemente der Koordinationszahl 6 (die Radien vierfach bzw. achtfach koordinierter Kationen sind um ca. 0.1 Å kleiner bzw. größer; die Anionenradien ändern sich wenig mit der Koordinationszahl). Für weitere Ionenradien und Literatur hierzu vgl. IV.

Hauptgruppenelemente															
Li^+	0.73	Be^{2+}	0.41	B^{3+}	0.25	C^{4+}	0.29	N^{3+}	0.30	N^{3-}	1.32	O^{2-}	1.26	F^-	1.19
Na^+	1.16	Mg^{2+}	0.86	Al^{3+}	0.68	Si^{4+}	0.54	P^{3+}	0.58	P^{5+}	0.52	S^{2-}	1.70	Cl^-	1.67
K^+	1.52	Ca^{2+}	1.14	Ga^{3+}	0.76	Ge^{4+}	0.67	As^{3+}	0.72	As^{5+}	0.60	Se^{2-}	1.84	Br^-	1.82
Rb^+	1.66	Sr^{2+}	1.32	In^{3+}	0.94	Sn^{4+}	0.83	Sb^{3+}	0.90	Sb^{5+}	0.74	Te^{2-}	2.07	I^-	2.06
Cs^+	1.81	Ba^{2+}	1.49	Tl^{3+}	1.03	Pb^{4+}	0.92	Bi^{3+}	1.17	Bi^{5+}	0.90	Po^{4+}	1.08		
Fr^+	1.94	Ra^{2+}	1.62	Tl^+	1.64	Pb^{2+}	1.33								
Nebengruppenelemente, Lanthanoide, Actinoide: Anhang IV.															

bzw. die ZnS-Struktur mit KZ = 4 der Kationen bis zum Verhältnis $r^+/r^- = 0.732$ bzw. 0.414 bzw. 0.225 stabil bleibt. Wird das jeweilige Grenzradienverhältnis unterschritten, so entfällt der Berührungskontakt zwischen Kationen und Anionen. Es wird dann aus energetischen Gründen eine Struktur mit kleinerer Koordinationszahl der Kationen gebildet, in welcher sich wieder alle entgegengesetzt geladene Ionen berühren. Wird andererseits das jeweilige Grenzradienverhältnis überschritten, so kann sich eine Struktur mit höherer KZ der Kationen bilden; ein energetischer Zwang hierfür besteht allerdings weniger.

Wie aus Tab. 6.5 hervorgeht, welche Kationen- und Anionenradien wiedergibt, beträgt das für KZ = 6 berechnete Radienverhältnis r^+/r^- im Falle von MgO 0.68, im Falle von BeO ca. 0.40. Gemäß Tab. 6.5 kommt dem »Berylliumoxid« somit nicht mehr wie dem »Magnesiumoxid« die NaCl-Struktur, sondern die ZnS-Struktur zu, da das Radienverhältnis seiner Ionen unter dem kritischen Verhältnis von 0.414 liegt. Ganz entsprechend vermag der »Rutil« TiO_2 nicht mehr in der CaF_2-Struktur zu kristallisieren, da das für KZ = 8 seiner Kationen berechnete Radienverhältnis (0.70) das kritische Verhältnis von 0.732 unterschreitet. Andrererseits können CsI und RbI gemäß ihren Radienverhältnissen (0.88 und 0.81 für KZ = 6 bzw. 0.91 und 0.85 für KZ = 8) gleichermaßen in der CsCl- wie NaCl-Struktur existieren. Tatsächlich kristallisiert CsI (wie CsBr und CsCl) in der CsCl-Struktur, RbI (wie alle »Alkalimetallhalogenide« außer CsCl, CsBr, CsI) in der NaCl-Struktur. Bei hohen Drücken geht allerdings RbI wie auch viele andere Alkalimetallhalogenide mit NaCl-Struktur unter Wechsel der »Modifikation« (vgl. S. 609) in die CsCl-Struktur über, wie überhaupt feste Stoffe mit steigendem Druck Kristallstrukturen mit größeren Koordinationszahlen der Kristallbausteine bevorzugen (»Druck-koordinations-Regel«). Andererseits wandelt sich das Salz CsCl bei hohen Temperaturen (oberhalb 469 °C) unter Wechsel seiner CsCl-Struktur in eine NaCl-Struktur um. Auch lassen sich die gasförmigen Verbindungen

CsCl, CsBr und CsI auf geeigneten Oberflächen (z. B. NaCl, KBr) mit NaCl-Struktur abscheiden (»Epitaxie«, vgl. S. 1217).

Bezüglich der von Stellung, Ladung und Koordinationszahl abhängigen Ionendurchmesser $2r$ folgt aus Tab. 6.5 in Übereinstimmung mit dem auf S. 106 Besprochenen, dass die Größe der Kationen bei gleicher Ladung innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts und innerhalb einer Elementgruppe von unten nach oben abnimmt (bezüglich der in letzteren Fällen zu beobachtenden Ausnahme von der Regel bei schwereren Übergangsmetallen vgl. S. 372). Darüber hinaus verringert sich die Größe eines Kations mit wachsender Ladung (Oxidationsstufe) und sinkender Koordinationszahl. Letzterer Sachverhalt erklärt sich damit, dass sich mit abnehmender Koordinationszahl die Abstoßung zwischen den gleichgeladenen Anionen verringert, sodass sie näher zusammenrücken können. Die Größe der Anionen nimmt ähnlich wie die der Kationen innerhalb einer Periode von links nach rechts und innerhalb einer Gruppe von unten nach oben ab. Ein Wechsel der Ladung und Koordinationszahl bewirkt hierbei weit kleinere Größenveränderungen als bei den Kationen. Dementsprechend ist die Bildung eines Salzes wie NaI ($r_{Na^+} = 1.16$ Å, $r_{I^-} = 2.06$ Å) aus Metallen und festen Nichtmetallen (z. B. Na und I_2; Metallatomradius von Natrium 1.86 Å, van der Waals-Radius von Iod 2.05 Å) insgesamt mit einer Volumenminderung verbunden. Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die Anionen größer als die Kationen (vgl. Tab. 6.5).

Die Bestimmung der Ionenradien, d. h. die Aufteilung der experimentell zugänglichen Kernabstände d auf Kationen- und Anionenradien erfolgt mit Vorteil über die aus Röntgenbeugungsexperimenten (s. oben) ableitbaren Elektronendichteverteilungen, wobei das Minimum der Elektronendichte zwischen Kation und Anion als Punkt genommen werden kann, bis zu dem die betreffenden Ionen »reichen«. Es genügt hierbei die Kenntnis des Radius eines Ions; denn über dessen Größe lassen sich aus Abständen $d_{+/-}$ zu entgegengesetzt geladenen Ionen in Salzen Radien der Gegenionen ermitteln ($d_{+/-} = r_+ + r_-$), welche ihrerseits wieder für Ionenradienbestimmungen nach der gleichen Methode genutzt werden können. Die in Tab. 6.5 wiedergegebenen, von R. D. Shannon und C. T. Prewitt 1969 und 1976 veröffentlichten, auf den Radius von F^- = 1.19 Å bezogenen Ionenradien wurden auf diese Weise erhalten. Früher bestimmte man die Ionenradien nach Landé (1920) und V. M. Goldschmidt (1926; »Goldschmidt'sche Ionenradien«) über den kürzesten Abstand $d_{-/"-}$ zwischen den Anionen geeigneter Salze mit kleinen Kationen und großen Anionen ($r_- = d_{-/-}/2$ und hieraus: $r_+ = d_{+/-} - r_-$, wobei die Annahme gemacht wurde, dass sich die Anionen berühren und dass die betreffenden Ionen in allen Salzen den gleichen Radius haben. Tatsächlich ist letzte Forderung nicht immer erfüllt, wie die unterschiedlichen O^{2-}/O^{2-}-Abstände in folgenden – hinsichtlich der O^{2-}-Packung (dichtest) und Kationenkoordinierung (KZ = 6) vergleichbaren – Verbindungen lehrt: $d_{O^{2-}/O^{2-}} = 2.97$ Å (MgO), 2.75 Å (TiO_2, Rutil), 2.49 Å (SiO_2, Stishovit). Die »neueren« Ionenradien von Shannon und Prewitt unterscheiden sich von den »traditionellen« Ionenradien um ca. +0.14 Å (Kationen) bzw. −0.14 Å (Anionen).

Mischkristallbildung

Die Kationen und Anionen eines Ionenkristalls können in vielen Fällen schrittweise durch andere Kationen und Anionen ersetzt werden, ohne dass sich der Kristallstrukturtyp dabei ändert. So kann man z. B. in einem Natriumchloridkristall das Natrium, Ion für Ion durch Silber ersetzen, wodurch die Eigenschaften des Natriumchlorids kontinuierlich in die des Silberchlorids übergehen. Man nennt diese Erscheinung »Mischkristallbildung« (»Isomorphie«) und unterscheidet zwischen »vollständiger« und »unvollständiger Mischkristallbildung«, je nachdem der gegenseitige Ersatz der Ionen unbegrenzt (»Mischkristalle ohne Mischungslücke«) oder nur begrenzt (»Mischkristalle mit Mischungslücke«) möglich ist. Früher glaubte man, dass nur chemisch gleichwertig zusammengesetzte Verbindungen zur Mischkristallbildung fähig seien (»Regel von Mitscherlich«). Man benutzte diese Regel zur Ermittlung unbekannter Atommassen, indem

man rückwärts aus der Isomorphie zweier Verbindungen auf deren analoge Zusammensetzung schloss. So zog man beispielsweise aus der Tatsache der Isomorphie zwischen Kaliumperchlorat $KClO_4$ und Kaliumpermanganat KMn_xO_4 die Schlussfolgerung, dass dem Kaliumpermanganat die Formel $KMnO_4$ zukomme, dass also die – zunächst unbekannte – Größe x den Wert 1 habe. Heute wissen wir, dass in Wirklichkeit die Gleichheit des Formeltyps, der Gitterabstände und in den meisten Fällen auch des Strukturtyps (»homöotype Mischkristallbildung«, »Homöomorphie«) die Voraussetzung für die Erscheinung der Mischkristallbildung zweier Salze ist, während Wertigkeit und chemische Ähnlichkeit der Gitterbausteine nicht so ausschlaggebend in Erscheinung treten. Beispielsweise bilden die Verbindungen $K[MnO_4]$, $K[BF_4]$, $Ba[SO_4]$ und $Y[PO_4]$ untereinander Mischkristalle, obwohl sie sich in der Wertigkeit der Bausteine und in ihrem chemischen Charakter weitgehend voneinander unterscheiden. Sind die Gitterabstände völlig oder praktisch gleich, so findet man sehr häufig unbegrenzte Mischbarkeit. Bei größeren Unterschieden in den Gitterabständen (im Allgemeinen sind bei Zimmertemperatur Differenzen bis zu etwa 6 % zulässig) vermag ein Salz die Ionen eines zweiten Salzes nur bis zu einem bestimmten Grenzwert aufzunehmen und umgekehrt, sodass mehr oder minder große Mischungslücken auftreten.

In manchen Fällen zwingt ein Salz dem anderen beim Einbau in sein Ionengitter seinen Strukturtyp auf. In diesem Falle spricht man von »heterotyper Mischkristallbildung« oder »Heteromorphie«. So haben z. B. die Mischkristalle, die bei der Aufnahme des monoklinen Eisenvitriols $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ in das Gitter des rhombischen Magnesiumvitriols $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ entstehen, eine rhombische Kristallform, während umgekehrt das monokline $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ das rhombische $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ zu monoklinen Mischkristallen einbaut.

Das sich gegenseitig vertretende Ionenpaar braucht nicht immer rein statistisch auf das Ionengitter verteilt zu sein, sondern kann sich auch nach einem bestimmten räumlichen Verteilungsplan im Gitter anordnen. In diesem Falle resultiert ein »Doppelsalz« mit stöchiometrischer Zusammensetzung. Als Beispiel sei hier erwähnt: der Dolomit $CaMg(CO_3)_2$. Bei den Mischkristallen mit rein statistischer Verteilung des isomorphen Salzpaares lässt sich natürlich keine solche charakteristische stöchiometrische Formel angeben. Dies bedeutet aber keinen Widerspruch gegen das Gesetz der konstanten Proportionen (s. dort), weil sich dieses Gesetz auf die Zusammensetzung der Moleküle bezieht und in diesem Falle der ganze Kristall ein einziges Riesenmolekül darstellt, dessen stöchiometrische Zusammensetzung allein durch die Bedingung der Elektroneutralität bestimmt wird.

Auch bei einem aus nur zwei verschiedenen Ionenarten aufgebauten Ionengitter kann das Gesetz der konstanten Proportionen formal versagen, wenn z. B. eine der beiden Ionenarten in verschiedenen Wertigkeite n vorkommt und im Gitter entsprechende »Leerstellen« auftreten. Beispielsweise hat das Oxid des zweiwertigen Eisens normalerweise nicht die Zusammensetzung FeO, sondern die Formel $Fe_{0.84}O$ bis $Fe_{0.95}O$, weil im FeO-Gitter einzelne Fe^{2+}-Gitterstellen unbesetzt sind und zum Valenzausgleich dafür an anderen Stellen Fe^{3+}-Ionen auftreten:

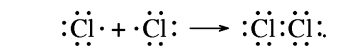
O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}
O^{2-}		O^{2-}	Fe^{3+}	O^{2-}	Fe^{2+}
Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}	Fe^{2+}	O^{2-}.

Es handelt sich hier um einen homöotypen Mischkristall aus den Oxiden des zwei- und dreiwertigen Eisens, FeO und Fe_2O_3. Das Phänomen, dass hochmolekulare Verbindungen keine stöchiometrischen Zusammensetzungen aufweisen (»nichtstöchiometrische Verbindungen«) ist sehr verbreitet (vgl. S. 2088).

1.1.3 Die Atombindung

Bindungsmechanismus und Eigenschaften der Atomverbindungen

Nicht immer kann durch Elektronenübergang für die beteiligten Atome eine stabile Edelgasschale erreicht werden. Kombinieren wir etwa zwei im Periodensystem der Elemente rechts stehende Atome, z. B. zwei Chloratome, miteinander, so ist das Ziel der Bildung stabiler Edelgasschalen nur dadurch zu erreichen, dass sich beide Atome ein Elektronenpaar (»Dublett«) teilen:



Das gemeinsame Elektronenpaar stellt ganz allgemein einen weiteren Typus von chemischer Bindung zwischen zwei Atomen dar, den man als Atombindung (Kovalenz, homöopolare Bindung) bezeichnet. Zum Unterschied von der Ionenbindung ist die Atombindung räumlich gerichtet (s. weiter unten).

Wie ein Vergleich der kovalent gebauten »Atomverbindungen« (Moleküle im engeren Sinne) mit den ionisch gebauten Salzen zeigt, bilden die Verbindungen mit Atombindungen im Allgemeinen keine Riesenmoleküle, sondern abgeschlossene kleinere Teilchen (»niedermolekulare Atomverbindungen«), da infolge Fehlens von Ionenkräften keine Veranlassung zur Zusammenlagerung der Einzelmoleküle zu Riesenverbänden besteht. Allerdings können einzelne Moleküle als solche aus sehr vielen bis überaus vielen Atomen bestehen und sind dann sehr groß bis riesengroß. Als Beispiele derartiger »hochmolekularer Atomverbindungen« sind hier der später noch zu besprechende »Diamant« C_x (S. 1002) und der »Quarz« $(SiO_2)_x$ (S. 1101) erwähnt. Sie zählen zusammen mit den aus Kationen und Elektronen zusammengesetzten »Metallen« (S. 122) und den aus Kationen und Anionen zusammengesetzten »Salzen« (S. 129) zur Klasse der »Festkörper« (vgl. S. 1648).

Charakterisierung der Atomverbindungen. Thermisches Verhalten. Niedermolekulare Atomverbindungen sind zum Unterschied von den schwerflüchtigen Salzen meist flüchtige Stoffe (niedrige Schmelz- und Siedepunkte), womit eine auf S. 121 gestellte Frage nach der unterschiedlichen Flüchtigkeit von HCl und NaCl ihre Beantwortung gefunden hat. Allerdings kann die Flüchtigkeit durch Assoziation der Moleküle infolge Dipolwirkung (S. 170) herabgesetzt werden. Auch sind natürlich alle hochmolekularen Atomverbindungen wie Diamant oder Quarz schwerflüchtig.

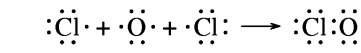
Löslichkeit, mechanisches Verhalten. Bestehen Moleküle eines Stoffes aus nicht allzu vielen Atomen, so lösen sich die betreffenden Verbindungen in der Regel in organischen und vielen anorganischen Medien. Darüber hinaus sind sie nur von geringer Härte, da sich die Moleküle bei mechanischer Beanspruchung der Verbindungen im Allgemeinen leicht gegeneinander verschieben lassen. Mit wachsender Molekülgröße nimmt naturgemäß die Löslichkeit der Verbindungen ab und die Härte der Stoffe zu, sodass etwa »Diamant« in allen gebräuchlichen Medien völlig unlöslich ist und zugleich an Härte von keinem anderen Stoff übertroffen wird (vgl. S. 1108).

Elektrisches Verhalten. Der Aufbau aus Atomen statt aus Ionen bedingt, dass kovalente Stoffe wie HCl oder NH_3 zum Unterschied vom heterovalenten NaCl in reinem Zustand keine elektrische Leitfähigkeit zeigen, also Nichtleiter sind, womit sich eine weitere auf S. 121 gestellte diesbezügliche Frage beantwortet. Dass sie in wässeriger Lösung zum Teil (z. B. HCl) den elektrischen Strom leiten, beruht auf der Bildung von Ionen durch Reaktion mit dem Lösungsmittel (vgl. elektrolytische Dissoziation, S. 216).

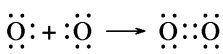
Optisches Verhalten. Ähnlich wie die Ionenverbindungen sind auch die Atomverbindungen vielfach lichtdurchlässig und farblos. Farbe weisen sie nur dann auf, wenn sie spezielle Atomgruppierungen (z. B. die Azogruppe, vgl. S. 191f) enthalten, deren Elektronen mit sichtbarem Licht angeregt werden können.

Atomwertigkeit

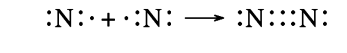
Die Zahl der von einem Atom ausgehenden Atombindungen, seine »Wertigkeit« (»Bindungszahl«; »Bindigkeit«; »Atomwertigkeit«), hängt wie bei der Ionenbindung von der Zahl seiner Außenelektronen ab. Vereinigen wir z. B. Chlor mit Sauerstoff, so muss letzterer, da seinen Atomen zwei Elektronen zur Achterschale fehlen, zwei Elektronenpaare mit zwei Chloratomen teilen, um zur Neonschale, d. h. zu einem »Elektronenoktett« der Außenschale zu kommen:



Sauerstoff ist daher zum Unterschied von »einwertigem« (»einbindigem«) Chlor »zweiwertig« (»zweibindig«). Dementsprechend sind auch die beiden Sauerstoffatome eines Sauerstoffmoleküls zum Unterschied von den Chloratomen des Chlormoleküls nicht durch eine »einfache Bindung« (eingemeinsamesElektronenpaar), sondern durch eine »Doppelbindung« (zwei gemeinsame Elektronenpaare) miteinander verknüpft[6]:



Beim Stickstoffmolekül muss die Verknüpfung der beiden Stickstoffatome sogar durch eine »Dreifachbindung« erfolgen, da nur auf diesem Wege Achterschalen für die Stickstoffatome zu erzielen sind:



Ganz allgemein ergibt sich gemäß der »(8–N)-Regel« die Bindigkeit eines kovalent gebundenen Atoms der IV.–VIII. Hauptgruppe aus der Differenz der Außenelektronenzahl *N* des Atoms von der Zahl acht.

In analoger Weise wie oben treten die Atome Chlor, Sauerstoff und Stickstoff auch gegenüber dem die Heliumschale erstrebenden Wasserstoff ein- oder zwei- oder dreiwertig auf, während sich das Kohlenstoffatom mit seinen vier Außenelektronen bzw. das Boratom mit seinen drei Außenelektronen sowohl gegenüber Wasserstoff (als auch gegenüber anderen Elementen) als vierwertig (C-Atom) bzw. dreiwertig (B-Atom) erweist (s. Abb. 6.13).

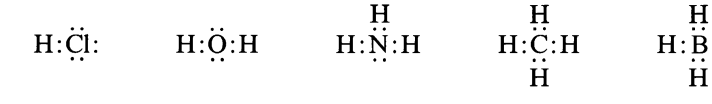


Abb. 6.13

Unter Berücksichtigung des Besprochenen lassen sich nun auch die auf S. 121 gestellten Fragen beantworten, warum Chlor, Sauerstoff und Stickstoff zum Unterschied von den monoatomaren Edelgasen diatomar aufgebaut sind und warum Ammoniak die Zusammensetzung NH_3 und nicht etwa die Formel NH_2 oder NH_4 hat. Letztere Zusammensetzungen sind nur in Form des Anions NH_2^- und Kations NH_4^+ möglich, die wie NH_3 Edelgaselektronenkonfigurationen besitzen und mit H_2O bzw. CH_4 »isoelektronisch« sind (bezüglich isoelektronischer Moleküle s. weiter unten s. Abb. 6.14).

Das Bor erreicht in Verbindungen BX_3 (X = H, F, Cl, Br, I, OR usw.) durch Verbindungsbildung zunächst kein Elektronenoktett und muss sich dieses erst durch besondere Bindungsmechanismen wie Mesomerie (S. 1025), Dimerisierung (S. 168) oder Anlagerung von Teilchen mit freiem Elektronenpaar »aufbauen«. Z. B. besitzt das aus BH_3 und H^- hervorgehende, mit CH_4 isoelektronische Anion BH_4^- im Sinne vorstehender Elektronenformel Edelgaskonfiguration.

[6] Die Elektronenformel von O_2 ist oben vereinfacht dargestellt und gilt nur für eine angeregte Form des Sauerstoffs (»Singulett-Sauerstoff«, s. dort). Im normalen Sauerstoff (»Triplett-Sauerstoff«, s. dort) entspricht die Bindungsstärke zwar einer Doppelbindung, doch ist er paramagnetisch, was für die Anwesenheit ungepaarter Elektronen spricht (vgl. S. 385 und Kapitel über Sauerstoff).

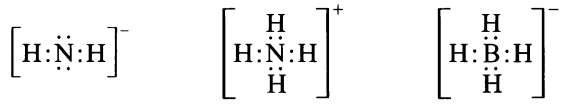


Abb. 6.14

Formeln. Der Chemiker vereinfacht die bisher genutzten »Elektronenformeln« homöopolarer Verbindungen meist dadurch, dass er jedes gemeinsame (»anteilige«, »bindende«) Elektronenpaar, also jede Atombindung durch einen vom betrachteten Atom ausgehenden Valenzstrich kennzeichnet (Abb. 6.15a) (»Valenzstrichformeln«). Vielfach ist es dabei zweckmäßig, auch die unbeanspruchten (»freien«, »einsamen«, »nicht bindenden«) Elektronenpaare durch Punkte (Abb. 6.15b) oder durch – quergerichtete – Striche wiederzugeben (Abb. 6.15c). Für die gewöhnliche Beziehung von Verbindungen genügt allerdings auch hier wie bei den heteropolaren Verbindungen die bloße Aneinanderreihung der Elementsymbole (Abb. 6.15d).

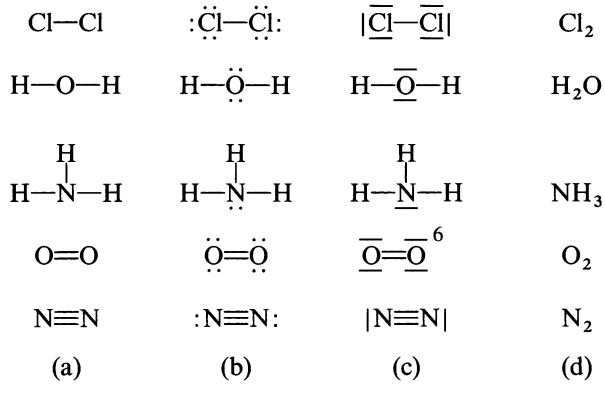


Abb. 6.15

Einfachbindungen werden auch als »σ-Bindungen«, die zugehörigen Bindungselektronenpaare als »σ-Elektronenpaare« bezeichnet. Im Falle von Mehrfachbindungen bezeichnet man die über die Einfachbindung (σ-Bindung) hinaus vorhandenen Bindungen als »π-Bindungen«, sodass etwa die Dreifachbindung des Stickstoffs N≡N aus einer σ- und zwei π-Bindungen besteht und mithin neben einem σ-Elektronenpaar zwei »π-Elektronenpaare« aufweist (vgl. S. 378f). Die freien Elektronenpaare werden »*n*-Elektronenpaare« genannt.

Formale Ladungszahl. Ein sehr nützlicher Begriff bei der Bildung von Molekülen aus Atomen ist die so genannte »formale Ladungszahl«. Man erhält diese (rein fiktive) Zahl, wenn man die zu einem gebundenen Atom gehörenden Elektronen zusammenzählt – wobei gemeinsame Elektronenpaare halb zum einen und halb zum anderen Atom zu rechnen sind (Verfahren der »Homolyse«[7] einer Bindung) – und die so erhaltene Elektronenzahl mit der Zahl der Außenelektronen des neutralen freien Atoms vergleicht. So tragen etwa die Atome des Stickstoffmoleküls N_2 keine formalen Ladungen (auf jedes N-Atom entfallen wie im freien Zustand 5 Elektronen), während im Kohlenoxidmolekül CO am Kohlenstoff eine negative, am Sauerstoff eine positive

[7] Homolyse = Zerlegung in gleiche Teile: homoios (griech.) = gleichartig und lysis (griech.) = Trennung. Beim Verfahren der Heterolyse einer Bindung, bei dem die gemeinsamen Elektronen ganz zu dem elektronegativeren Atom gezählt werden – heteros (griech.) = andersartig, erhält man eine andere (ebenfalls fiktive) Zahl: die »Oxidationsstufe« (vgl. S. 239).

Tab. 6.6 Physikalische Eigenschaften isoelektronischer Moleküle CO und N_2 sowie CO_2 und N_2O.

	CO	≙	N_2	CO_2	≙	N_2O
Schmelzpunkt [K]	68		63	217		182
Siedepunkt [K]	82		77	195		184
Kritische Temperatur [K]	133		126	305		310
Kritischer Druck [bar]	35		34	73		72
Flüssigkeitsdichte [g cm^{-3}]	0.793		0.796	1.031		0.996
Löslichkeit in Wasser bei 0 °C (l Gas/l H_2O)	0.033		0.023	1.710		1.305

Formalladung anzunehmen ist (sowohl auf das C- wie auf das O-Atom entfallen 5 Elektronen, entsprechend 1 Elektron mehr bzw. weniger als im freien Zustand):

$$:N\equiv N: \qquad :\overset{\ominus}{C}\equiv\overset{\oplus}{O}:.$$

Nach einer Regel, die 1920 von I. Langmuir ausgesprochen und 1948 von L. Pauling weiterentwickelt wurde (»Elektroneutralitätsregel«), erstreben die Atome in Molekülen möglichst kleine formale Ladungszahlen (nicht mehr als +1 bzw. −1). Beim Kohlendioxid CO_2 ist mithin von den beiden möglichen Valenzstrichformeln

$$\ddot{O}=C=\ddot{O} \quad \text{und} \quad :\overset{\ominus}{\ddot{O}}-C\equiv\overset{\oplus}{O}:$$

die erstere bei weitem bevorzugt (vgl. unten, Mesomerie).

Isosterie. Nach der Elektronenformel ist das Kohlenoxid CO mit dem Stickstoff N_2 isoelektronisch, wobei man unter isoelektronischen(isosteren) Molekülen nach Langmuir (1919) analog gebaute Moleküle mit gleicher Atom- und Außenelektronenzahl (Isosterie im weiteren Sinne) bzw. mit gleicher Atom- und Gesamtelektronenzahl (Isosterie im engeren Sinne) versteht. Isoelektronische Verbindungen zeichnen sich, falls die Kernladungssummen übereinstimmen, vielfach durch eine auffallende Ähnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften aus, wie Tab. 6.6 am Beispiel der Verbindungspaare $:C\equiv O: / :N\equiv N:$ und $\ddot{O}=C=\ddot{O} / \ddot{N}=N=\ddot{O}$ zeigt. In analoger Weise beobachtet man Ähnlichkeit in den chemischen Eigenschaften. Unterscheiden sich die Kernladungssummen der isoelektronischen Moleküle voneinander, d. h. tragen die Moleküle als Ganzes verschiedene Ladungen wie z. B. Stickstoff $:N\equiv N:$, Cyanid $:C\equiv N:^-$, Acetylid $:C\equiv C:^{2-}$ oder Kohlenstoffdioxid $\ddot{O}=C=\ddot{O}$, Azid $\ddot{N}=N=\ddot{N}^-$, so sind sie physikalisch naturgemäß weniger vergleichbar, während nach wie vor vielseitige chemische Analogien zu beobachten sind. (Vgl. hierzu auch »isolobale« Moleküle, S. 1621.)

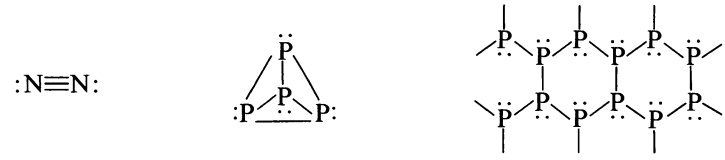
Bindungsgrad, Bindungslänge und Atomradien

Wie aus der Elektronentheorie der Valenz abgeleitet wurde, enthält das »Chlor« Cl_2 eine Einfachbindung, der »Sauerstoff« O_2 eine Doppelbindung und der »Stickstoff« N_2 eine Dreifachbindung. Man spricht hier auch von einem »Bindungsgrad« (einer »Bindungsordnung«) 1 in Cl_2, 2 in O_2 und 3 in N_2. Diese vom Cl_2 zum N_2 hin wachsende Bindungsordnung und damit auch Bindungsfestigkeit drückt sich beispielsweise in der in gleicher Richtung zunehmend aufzuwendenden Dissoziationsenergie zur Spaltung der Moleküle in die Atome aus, womit die diesbezügliche Frage auf S. 121 beantwortet wäre:

$$:\ddot{Cl}-\ddot{Cl}: + 244\,kJ\,mol^{-1}; \quad \ddot{O}=\ddot{O} + 499\,kJ\,mol^{-1}; \quad :N\equiv N: + 946\,kJ\,mol^{-1}.$$

Doppel- und Dreifachbindungen kommen in Verbindungen erster Ordnung bevorzugt bei Elementen der ersten Achterperiode vor, wogegen die Tendenz der Elemente höherer Achterperioden zur Ausbildung von Mehrfachbindungen weniger ausgeprägt ist mit der Folge, dass

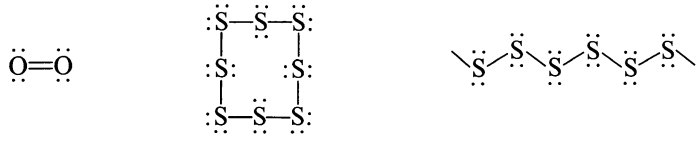
Doppel- und Dreifachbindungen durch Zusammenlagerung der betreffenden Moleküle zu größeren (dimeren, trimeren, ... polymeren) Moleküleinheiten in Einfachbindungen übergehen (»Doppelbindungsregel«; vgl. hierzu S. 1078). So besitzt z. B. der Phosphor (zweite Achterperiode) im Gegensatz zum homologen Stickstoff (Abb. 6.16a) nicht die Molekularformel P_2, da diese eine Dreifachbindung voraussetzt: :P≡P:. Er weicht vielmehr der Ausbildung einer solchen Mehrfachbindung aus, indem er entweder ein Molekül P_4 (»weißer Phosphor«) bildet, den kleinsten Molekülverband, zu welchem sich dreiwertige Phosphoratome ohne Ausbildung von Mehrfachbindungen zusammenschließen können (Abb. 6.16b), oder indem er ein wabenförmiges, hochmolekulares Molekül P_x (Abb. 6.16c) aufbaut (»schwarzer Phosphor«), in welchem das gleiche Ziel einer mehrfachbindungsfreien Dreiwertigkeit erreicht wird.



(a) **N_2** (b) **P_4** (c) **P_x**

Abb. 6.16

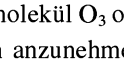
In analoger Weise vermeidet der Schwefel die Doppelbindung des homologen Sauerstoffs (Abb. 6.17d), indem sich seine Atome nicht zu S_2-Molekülen S=S, sondern zu Ringen S_n (Abb. 6.17e) (»Cycloschwefel«; *n* z. B. = 6,7 oder 8) oder zu hochmolekularen Ketten S_x (Abb. 6.17f) (»Catenaschwefel«) zusammenschließen.



(d) **O_2** (e) **S_8** (f) **S_x**

Abb. 6.17

Dem monomolekularen Kohlendioxid O=C=O entspricht aus den gleichen Gründen das homologe, hochmolekulare Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$, dem monomeren Distickstofftrioxid O=N−O−N=O das homologe, dimere Tetraphosphorhexaoxid $(P_2O_3)_2=P_4O_6$, dem monomolekularen Nitrat-Ion NO_3^- das homologe, trimere Metaphosphat-Ion $(PO_3^-)_3$ usw. Diese »Scheu« der Elemente höherer Elementperioden vor der Ausbildung von Mehrfachbindungen bestimmt maßgeblich die chemischen Unterschiede zwischen den Elementen der ersten Achterperiode und ihren höheren Homologen, wie später ausführlich am Beispiel der Sauerstoff/Schwefel- (S. 614), Stickstoff/Phosphor- (S. 863), Kohlenstoff/Silicium- (S. 1073) und Bor/Aluminium-Chemie (S. 1337) gezeigt werden wird. Sie beantwortet zugleich die auf S. 121 gestellte Frage nach dem Grund der unterschiedlichen Molekülgröße von Sauerstoff/Schwefel, Stickstoff/Phosphor und Kohlendioxid/Siliciumdioxid.

Mesomerie (Resonanz), Konjugation, Hyperkonjugation. Elektronenformeln wie  für das Ozonmolekül O_3 oder  für das isoelektronische Nitrit-Ion NO_2^- dürfen nicht dazu verleiten anzunehmen, dass das eine endständige O-Atom doppelt, das andere dagegen

einfach an das Zentralatom gebunden sei, dass also das eine O-Atom zugleich durch eine »lokalisierte«[8] σ- sowie π-Bindung, das andere nur durch eine lokalisierte σ-Bindung mit dem mittleren Atom verknüpft sei. Vielmehr sucht jedes der beiden O-Atome in gleichem Maße an den π-Bindungselektronen zu partizipieren, sodass der wahre Bindungszustand des Moleküls einem Zwischenzustand mit »delokalisierten«[8] π-Elektronenpaaren entspricht, der sich im Sinne der »Mesomerieformeln« (g) und (h) durch Angabe der möglichen »Alloktett«-Formeln (»Grenzformeln«) wiedergeben lässt:

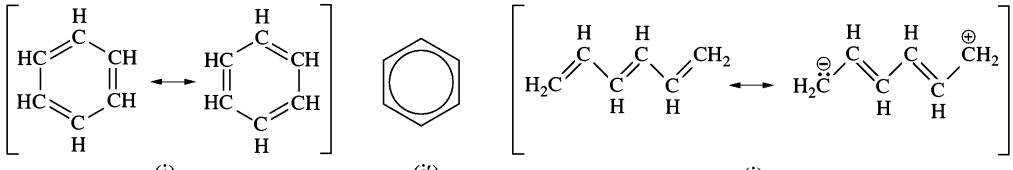


(g) **O_3** (h) **NO_2**

Abb. 6.18

Die Zustände (g) und (h) sind dabei nicht als stoffliche Mischung der – mehr als Hilfsmittel dienenden – Grenzstruktur-Moleküle, sondern als energetischer Mischzustand des betrachteten Teilchens aufzufassen. Die angegebenen Grenzformeln stehen dabei zueinander in der Beziehung einer »Mesomerie«[8] (in der angelsächsischen Literatur: »Resonanz«[8], ausgedrückt durch das Symbol »$\longleftrightarrow$« (»Mesomeriepfeil«, »Resonanzpfeil«). Das gesamte Resonanzsystem wird als »Resonanzhybrid« bezeichnet und in eckige Klammern gesetzt. Um das Resonanzhybrid in einen durch die Grenzformeln wiedergegebenen Elektronenzustand zu bringen, müsste man dem Molekül eine bestimmte Energiemenge (»Mesomerieenergie«, »Resonanzenergie«) zuführen; umgekehrt wird diese Energiemenge beim Übergang der Grenzformeln in das Resonanzhybrid frei, was dessen erhöhte Beständigkeit erklärt (vgl. hierzu auch S. 403). Der Bindungsgrad der OO-Bindung im Ozon O_3 bzw. der NO-Bindung im Nitrit NO_2^- liegt gemäß (g) und (h) zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Zahlenmäßig ergibt er sich ganz allgemein als arithmetisches Mittel aller Bindungsordnungen in den möglichen Grenzstrukturen, im Falle des Ozons O_3 bzw. Nitrits NO_2^- also zu $(2+1)/2 = 1.5$ für jede der beiden OO- bzw. NO-Bindungen.

In analoger Weise wie die Atome in Ozon oder Nitrit sind die C-Atome im ringförmig gebauten Benzolmolekül C_6H_6 nicht abwechselnd durch Einfach- und Doppelbindungen verknüpft, sondern die π-Elektronenpaare verteilen sich gemäß der Mesomerieformel (Abb. 6.19i) gleichmäßig über alle CC-Bindungen, sodass der Bindungsgrad letzterer 1.5 beträgt. Tatsächlich sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Benzols nur unter Annahme völliger Gleichheit der C-Atome erklärbar, was den Chemiker August Kekulé von Stradonitz bereits im Jahre 1865 zu der Auffassung führte, die Doppelbindungen würden in C_6H_6 zwischen den beiden möglichen Valenzbindungsstrukturen »oszillieren«. Kekulé wurde damit zum Begründer



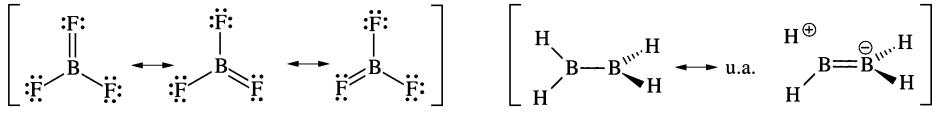
(i) (i') (j)

Abb. 6.19

[8] Unter lokalisierten Elektronen versteht man Elektronen, die sich vorzugsweise zwischen zwei Atomen aufhalten, also platzgebunden sind: locus (lat.) = Platz. Bei delokalisierten Elektronen ist dies nicht der Fall: de (lat.) = von ... weg. Der Ausdruck Mesomerie von mesos (griech.) = mittlerer und meros (griech.) = Teil deutet auf einen mittleren Zustand eines Teilchens. Der Ausdruck Resonanz – von resonus (lat.) = mitschwingend – geht auf ein dabei verwendetes Rechenverfahren zurück. Die Begriffe Konjugation und Hyperkonjugation – von coniugatio (lat.) = Vereinigung, hyper (griech.) = darüber hinaus – weisen auf Bindungsbeziehungen hin.

der – noch in manchen Punkten zu modifizierenden – Mesomerielehre. Benzol, das kürzer gemäß (Abb. 6.19i′) durch ein 6eck (jede Ecke = CH) mit einem Kreis für die sechs π-Elektronen wiedergegeben wird, ist der Prototyp der organischen und auch anorganischen aromatischen Verbindungen, denen wie anderen Ringverbindungen mit $(4n+2)$ π-Elektronen ($n = 2$ im Falle von Benzol und seinen Derivaten) besonders hohe Mesomerieenergie zukommt (Näheres S. 1026; anorganische Ringverbindungen mit $(4n+2)$ π-Elektronen werden als »pseudoaromatisch« bezeichnet). Dementsprechend kommt dem »Hexatrienmolekül« (Abb. 6.19j), das zwar wie Benzol drei durch Einfachbindungen verknüpfte (»konjugierte«) Doppelbindungen aufweist, die aber nicht einer Ring-, sondern einer Kettenverbindung zugrunde liegen, eine deutlich kleinere Mesomerieenergie zu.

In diesem Zusammenhang sei auch das Bortrifluoridmolekül BF_3 erwähnt, in welchem dem B-Atom zunächst nur ein Elektronensextett zukommt (S. 143). Es erreicht im Sinne der Mesomerieformel (Abb. 6.20k) durch Betätigung freier Elektronenpaare als π-Bindungen an den drei BF-Bindungen ein Elektronenoktett, wobei sich der Bindungsgrad der BF-Bindungen von 1 auf nunmehr $(3+1):3 = 1.33$ erhöht (Entsprechendes gilt für andere BX_3-Bindungen mit ungebundenen Elektronenpaaren an X; vgl. S. 1226). Auch das (nicht isolierbare) Dibortetrahydridmolekül H_2B-BH_2 enthält Boratome mit Elektronensextett, Letztere erreichen nicht wie im Falle von BF_3 durch »Konjugation« von n-Elektronenpaaren (Abb. 6.20k), sondern durch »Hyperkonjugation« von σ-Elektronenpaaren (Abb. 6.20l) der Bindungspartner eine gewisse »Mesomeriestabilisierung« (Wechselwirkung der BH-Bindungselektronen mit der »Elektronenlücke« des jeweils anderen B-Atoms; bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. S. 1225, 1320).

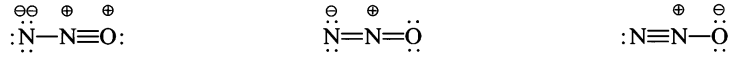


(k) (l)

Abb. 6.20

Für die Formulierung von Mesomerieformeln bei Verbindungen erster Ordnung ist insbesondere die Regel zu beachten, dass nur Grenzformeln mit Alloktett-Konfigurationen und möglichst kleinen formalen Ladungszahlen der gebundenen Atome zu einer sinnvollen Beschreibung der Elektronenstruktur eines Moleküls führen. So erstrebt z. B. das Distickstoffoxid N_2O, in welchem die Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind, von den nach der Oktett-Theorie formal möglichen drei Formeln (s. Abb. 6.21) einen Zwischenzustand zwischen den beiden letzten Grenzformeln (Abb. 6.21n) und (Abb. 6.21o), da die erste Formel (Abb. 6.21m) eine doppelt negative Formalladung am endständigen Stickstoffatom verlangt. Tatsächlich sind die effektiven Ladungen der Molekülatome in N_2O kleiner, als die Formeln (Abb. 6.21n) und (Abb. 6.21o) zum Ausdruck bringen. Denn einerseits ist mit der Resonanz Abb. 6.21[n ⟷ o] ein »mesomerer Ladungsausgleich« verbunden, andererseits erfolgt auch eine Verringerung der Atomladungen durch Verschiebung der bindenden Elektronenpaare zum positiven Molekülteil, beim N_2O also zum mittleren Stickstoffatom hin (»induktiver Ladungsausgleich«).

Atomradien. Die »Bindungslänge« (»Atomabstand«) d_{AB} zweier durch eine einfache, doppelte oder dreifache Kovalenz miteinander verbundener Atome A und B lässt sich als Summe



(m) N_2O (n) N_2O (o) N_2O

Abb. 6.21

Tab. 6.7 Kovalenzradien (Å) einiger Hauptgruppenelemente (für weitere Kovalenzradien sowie Literatur hierzu vgl. Anh. IV, für Bindungslängen Anh. V).

Einfachbindungsradien r:									
								H	0.37
B	0.82[a]	C	0.77	N	0.70[b]	O	0.66[b]	F	0.64[b]
Al	1.30	Si	1.17	P	1.10	S	1.04	Cl	0.99
Ga	1.24	Ge	1.22	As	1.21	Se	1.17	Br	1.14
In	1.43	Sn	1.40	Sb	1.41	Te	1.37	I	1.33
Tl	1.53	Pb	1.46	Bi	1.52	Po		At	
Doppelbindungsradien r':									
($r' \approx r - 0.10$ Å)[c]		C	0.67	N	0.60	O	0.56		
		Si	1.07	P	1.01	S	0.94		
Dreifachbindungsradien r'':									
($r'' \approx r - 0.15$ Å)[c]		C	0.60	N	0.55	O	0.50		

a Dreibindiges Bor. Für vierbindiges Bor ist $r = 0.88$ Å, für zweibindiges < 0.82 Å.
b In der Literatur werden auch folgende Radien verwendet: N: 0.75, O: 0.73, F: 0.71.
c Gültig für planare Gerüste $\rangle E{=}E\langle$ oder lineare Gerüste $-E{\equiv}E-$ (E/E gleich- oder ungleichartig; Striche gleich gebundene oder freie Elektronenpaare). Bei nicht planaren bzw. nicht linearen Mehrfachbindungsgerüsten kommt den Elementatomen ein größerer Radius zu.

$d_{AB} = r_A + r_B$ von Einzelradien (»Kovalenzradien«) r der ein-, zwei- oder dreifach gebundenen Atome A und B wiedergeben. Gemäß Tab. 6.7, welche derartige experimentell bestimmte Radien wiedergibt, verkleinert sich der Kovalenzradius der Elementatome innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts und innerhalb einer Elementgruppe – mit Ausnahme von Gallium (Erklärung S. 158) – von unten nach oben, darüber hinaus in Richtung einfach, doppelt oder dreifach gebundener Atome. Eine Anwendung der Atomradien besteht etwa in der Abschätzung der Bindungsordnungen. So ergibt sich etwa aus einem Vergleich der für CO-Bindungen berechneten Abstände $d_{C-O} = 1.43$ Å, $d_{C=O} = 1.23$ Å und $d_{C\equiv O} = 1.10$ Å mit den experimentell gefundenen Werten d_{CO} für Methanol H_3COH (1.43 Å), Formaldehyd H_2CO (1.21 Å) und (festes) Kohlenmonoxid CO (1.06 Å), dass die Moleküle entsprechend den Elektronenformeln (s. Abb. 6.22) im ersten Fall eine Einfach-, im zweiten eine Doppel- und im dritten eine Dreifachbindung enthalten. Weiterhin erkennt man z. B., dass in Übereinstimmung mit den weiter oben wiedergegebenen Elektronenformeln im Chlor eine Einfachbindung (ber. 1.98 Å; gef. 1.988 Å), im Sauerstoff eine Doppelbindung (ber. 1.12 Å; gef. 1.207 Å)[6] und im Stickstoff eine Dreifachbindung vorliegt (ber. 1.10 Å; gef. 1.098 Å). Schließlich deutet der im Falle von Ozon O_3 bzw. Nitrit NO_2^- experimentell bestimmte Abstand $d_{OO} = 1.278$ bzw. $d_{NO} = 1.236$ Å darauf, dass die Moleküle entsprechend den Mesomerieformeln (Abb. 6.18g bzw. h) Bindungen zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung enthalten (ber. $d_{O-O} = 1.32$ Å; $d_{O=O} = 1.12$ Å; $d_{N-O} = 1.36$ Å; $d_{N=O} = 1.16$ Å).

Die aus den Kovalenzradien der Tab. 6.7 berechneten Bindungslängen stellen nur Näherungswerte dar, da die Bindungsabstände naturgemäß nicht nur von der Art der direkt verbundenen Atome, sondern – in geringerem Maße – auch von der Art der zusätzlich mit den betreffenden Atomen verbundenen benachbarten Atomgruppen abhängt. Des Weiteren beeinflusst die

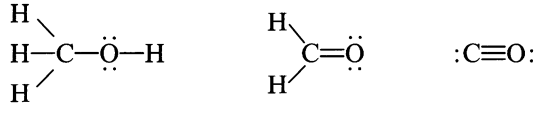


Abb. 6.22

Verknüpfungsart dieser Atomgruppen mit den betreffenden Atomen deren Radius. So beträgt beispielsweise der Einfachbindungs-Kovalenzradius eines Kohlenstoffatoms 0.77 Å bzw. 0.73 Å bzw. 0.70 Å, je nachdem an das Kohlenstoffatom außer dem betrachteten Atom, dessen Abstand vom Kohlenstoff berechnet werden soll, noch weitere Atomgruppen einfach bzw. doppelt bzw. dreifach gebunden sind. Von Einfluss auf die Bindungslänge ist auch der Elektronegativitätsunterschied der Bindungspartner: ein wachsender Unterschied der Elektronegativitäten miteinander verbundener Atome A und B führt zu einer Verkürzung der Bindungslänge d_{AB} (Näheres vgl. S. 157). Schließlich treten bei Abständen von Bindungen, an denen nur die kleinen Atome N, O und/oder F beteiligt sind, Anomalien wegen der verstärkten Abstoßungskräfte der freien Elektronenpaare auf, und zwar sind hierbei die experimentell gefundenen Bindungslängen stets größer als die nach Tab. 6.7 aus Kovalenzradien berechneten (z. B. :F̈–F̈: gef. 1.43 Å; ber. 1.28 Å). In den in Tab 6.7, Anm. *b*, wiedergegebenen Radien ist der radienvergrößernde Effekt der freien Elektronenpaare von N, O und F bereits berücksichtigt (z. B. F_2 : $d_{ber.} = 1.42$ Å).

Molekülgestalt und Bindungswinkel

Der räumliche Bau eines aus mehreren, kovalent verknüpften Atomen bestehenden Moleküls ist durch die Bindungsabstände (s. oben) sowie die Bindungswinkel festgelegt. Unter einem »Bindungswinkel« versteht man dabei den Winkel zwischen den Verbindungslinien eines Atoms zu jeweils zwei Bindungsnachbarn. Seine Größe lässt sich im Falle kovalenter Moleküle mittels des anschaulichen Modells der »elektrostatischen Valenzelektronenpaar-Abstoßung« (»Valence shell electron pair repulsion«; »VSEPR«-Modell) von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm in einfacher Weise abschätzen. Dieses Modell basiert u. a. auf folgenden Regeln (»Regeln von Gillespie und Nyholm«; Näheres vgl. S. 343):

1. Bindende σ- und freie n-Elektronenpaare eines Moleküls ZL_n (Z = Zentralatom, L = Ligand[9] ordnen sich aufgrund ihrer Abstoßungskräfte so um das Zentralatom an, dass sie den größtmöglichen Abstand voneinander besitzen (π-Bindungselektronenpaare bleiben bei der Ableitung der Molekülgestalt zunächst unberücksichtigt).
2. Die Abstoßungskräfte der bindenden Elektronen sind kleiner als jene der nichtbindenden Elektronen.

Tetraedrische Strukturen. Gemäß der Regel 1 des VSEPR-Modells werden sich die vier von einem Zentralatom Z ausgehenden σ-Elektronenpaarbindungen eines Moleküls ZL_4 nach den vier Ecken eines Tetraeders[10] abstoßen, da sie dann die größtmögliche Entfernung voneinander aufweisen (Abb. 6.23). Dementsprechend bilden z. B. die 4 Wasserstoffatome des »Methans« CH_4 ein regelmäßiges Tetraeder, in dessen Mittelpunkt der Kohlenstoff sitzt, während das »Ammoniak« NH_3, bei dem eine der 4 Bindungen unbeansprucht ist (ein freies Elektronenpaar), die

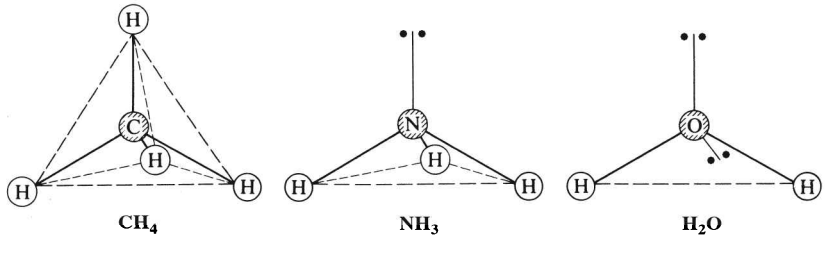


Abb. 6.23 Räumliche Atomanordnung im Methan-, Ammoniak- und Wassermolekül.

[9] ligare (lat.) = binden; substituere (lat.) = an die Stelle setzen; derivare (lat.) = ableiten.
[10] Tetraeder von tetra (griech.) = vier und hedra (griech.) = Fläche; calotte (franz.) = Kugelkappe.

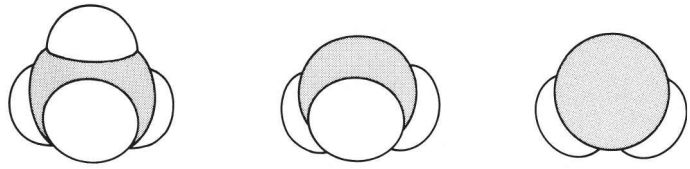


Abb. 6.24 Kalottenmodelle des Methan-, Ammoniak- und Wassermoleküls.

Form einer flachen dreiseitigen Pyramide (Grundfläche: 3 Wasserstoffatome; Spitze: 1 Stickstoffatom) und das »Wasser« H_2O, das nur 2 Kovalenzen betätigt (zwei freie Elektronenpaare), die Form eines gleichschenkligen Dreiecks (Spitze: 1 Sauerstoffatom; Grundlinie: 2 Wasserstoffatome) besitzt (Abb. 6.23). Der Valenzwinkel LZL entspricht in allen drei Fällen angenähert dem Tetraederwinkel von 109.5° (s. unten). Analoges gilt für die vom CH_4, NH_3 und H_2O durch Austausch (»Substitution«[9]) der Wasserstoffatome gegen andere Atome oder Atomgruppen (»Substituenten«) ableitbaren Abkömmlinge (»Derivate«[9]) bzw. auch für die mit CH_4, $:NH_3$ und $H_2\ddot{O}$ isoelektronischen Verbindungen (z. B. BH_4^-, NH_4^+, $:CH_3^-$, $:OH_3^+$, $\ddot{N}H_2^-$, $\ddot{F}H_2^+$).

Da sich bei den kovalenten Molekülen die Bindungspartner wie im Falle der Salze (S. 131) soweit einander nähern, bis die Abstoßungskräfte ihrer Elektronenhüllen wirksam werden, lassen sich die Molekülbilder wahrheitsgetreuer durch »Kalottenmodelle« (Abb. 6.24) als durch Valenzmodelle der in Abb. 6.23 gezeigten Art wiedergeben. Bei den Atomkalotten wird jedes Atom durch eine Kugel vom Wirkungsradius r_W (van-der-Waals-Radius) dargestellt, von der an der Stelle, an der sich ein zweites Atom unter Ausbildung einer Atombindung bis auf den Atombindungsradius r_A nähern kann, eine »Kalotte«[10] von der Höhe $r_W - r_A$ abgetrennt ist.

Tatsächlich ist der reale Bindungswinkel im Falle von Ammoniak und Wasser kleiner als der Tetraederwinkel (NH_3: 106.8°, H_2O: 104.5°). Dies ist gemäß Regel 2 des VSEPR-Models darauf zurückzuführen, dass freie Elektronenpaare eines Moleküls stärkere Abstoßungskräfte ausüben als bindende, sodass die Abstoßungskraft von Elektronenpaaren in der Richtung frei/frei → frei/bindend → bindend/bindend abnimmt. Da die Zahl der freien Elektronenpaare in der Reihe der Wasserstoffverbindungen ZH_4, $:ZH_3$, $\ddot{Z}H_2$ (IV., V., VI. Hauptgruppe) von 0 bis 2 anwächst, nimmt dementsprechend der HZH-Bindungswinkel in einer waagrechten Elementperiode mit wachsender Atommasse des Zentralatoms der Wasserstoffverbindung ab.

Dass er auch innerhalb einer senkrechten Elementgruppe mit zunehmender Atommasse des Zentralatoms (V., VI. Hauptgruppe) abnimmt (z. B. NH_3: 106.8°, PH_3: 93.5°, AsH_3: 92.0°, SbH_3: 91.5°), lässt sich u. a. dadurch erklären, dass in dieser Richtung die Bindungslängen Z–H wachsen, sodass gleichgroße abstoßende Kräfte zwischen den Schwerpunkten der elektrischen Ladung zweier Z–H-Bindungen des ZH_n-Moleküls erst bei kleineren Bindungswinkeln HZH resultieren (Näheres S. 343f).

Trigonale Strukturen. Drei von einem Zentralatom Z ausgehende bindende σ-Elektronenpaare eines Moleküls ZL_3 stoßen sich gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ab. Daher besitzen Teilchen ZL_3 wie »Bortrifluorid« BF_3 (vgl. Mesomerieformel auf S. 148) oder »Carbonat« CO_3^{2-} (kein freies Elektronenpaar) trigonal-planare Strukturen mit Bindungswinkeln von 120° und Teilchen $:ZL_2$ wie etwa »Ozon« O_3 (ein freies Elektronenpaar) gewinkelte Strukturen mit Bindungswinkeln, die – aufgrund der größeren Abstoßungskraft freier gegenüber bindender Elektronenpaare (Regel 2) – etwas kleiner als 120° sind (im Falle von O_3: 116.8°; vgl. S. 346) (s. Abb. 6.25).

In analoger Weise enthält etwa »Ethylen« C_2H_4 (kein freies Elektronenpaar) trigonal-planare Kohlenstoffatome und »Diimin« N_2H_2 (ein freies Elektronenpaar) gewinkelt strukturierte Stickstoffatome, wobei die H-Atome in letzterem Falle auf entgegengesetzter (*trans*-N_2H_2) oder gleicher Seite (*cis*-N_2H_2) angeordnet sein können (s. Abb. 6.26). Im Ethylen ist der gefundene HCH-Winkel mit 117.7° kleiner als 120° und der HCC-Winkel demgemäß größer als 120° (121.2°),

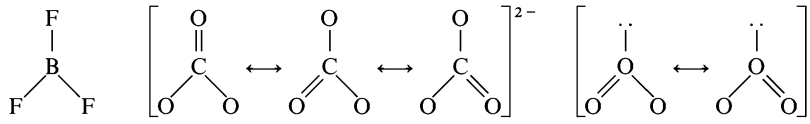


Abb. 6.25

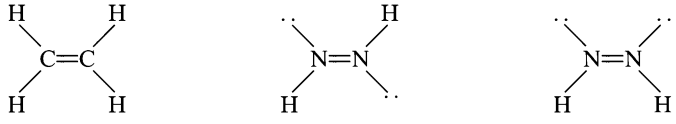


Abb. 6.26

weil die Abstoßungskraft einer Doppelbindung etwas größer als die einer Einfachbindung ist (vgl. S. 345). Da andererseits ein freies Elektronenpaar wiederum stärker abstoßend als eine Doppelbindung ist, weisen die Diiminmoleküle HNN-Winkel $< 120°$ auf.

Lineare Strukturen. Zwei von einem Zentralatom Z ausgehende σ-Elektronenpaare eines Moleküls ZL_2 stoßen sich gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells unter Ausbildung einer linearen Struktur ab, da sie dann den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen. Dementsprechend besitzen Moleküle wie »Kohlendioxid« CO_2, »Cyanat« NCO^-, »Fulminat« CNO^- oder »Blausäure« HCN eine lineare Gestalt (Bindungswinkel 180°):

$$O{=}C{=}O \quad N{=}C{=}O^- \quad C{\equiv}N{-}O^- \quad H{-}C{\equiv}N$$

Sie unterscheiden sich damit von den oben besprochenen, gewinkelten Molekülen des Typs $H{-}\ddot{O}{-}H$ oder $O{-}\ddot{O}{=}O$, womit zugleich eine diesbezügliche, auf S. 121 gestellte Frage nach den unterschiedlichen Strukturen von H_2O und CO_2 beantwortet ist.

Isomere Strukturen. Die erwähnten Formeln Cyanat $N{=}C{=}O^-$ und Fulminat $C{\equiv}N{-}O^-$ sowie die Formeln für *trans*- und *cis*-Diimin symbolisieren jeweils zwei isomere Formen gleicher Zusammensetzung (CNO bzw. N_2H_2). Auch im Falle anderer chemischer Verbindungen bestehen häufig Isomeriemöglichkeiten, wobei man unter »Isomerie« die Erscheinung versteht, dass zwei verschiedene Stoffe dieselbe Summenformel und Molekülgröße besitzen. Haben hierbei die Atome der formelgleichen Isomeren wie Cyanat und Fulminat nicht überall dieselben Bindungspartner, so spricht man von »Konstitutionsisomerie« (»Strukturisomerie«). Weisen sie andererseits wie im Falle von *cis*- und *trans*-Diimin zwar überall dieselben Bindungspartner auf, sind aber räumlich verschieden angeordnet, so spricht man von »Stereoisomerie« (»Raumisomerie«). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 357, 443, 1581.

Bindungsenergie

Allgemeines. Auf S. 76 haben wir die »Bindungsenergie« (genauer: »Bindungsenthalpie«) bereits als arithmetisches Mittel der Summe der ersten, zweiten, dritten ... bis n-ten Dissoziationsenergie eines Moleküls AB_n kennengelernt (A, B = Elementatome). Experimentell bestimmt man sie statt über Dissoziationsenergien einfacher aus den zur Zerlegung gasförmiger Moleküle AB_n in Atome A sowie n Atome B erforderlichen Energien (»Atomisierungsenthalpien« der Moleküle), die ihrerseits aus den Bildungsenthalpien der Verbindungen AB_n sowie den Atomisierungsenergien der Elemente A_x und B_y (vgl. Tab. 3.1) zugänglich sind.

Ein Beispiel – nämlich die Ermittlung der CH-Bindungsenergie des Methans – möge die Verfahrensweise verdeutlichen: »Methan« ist eine exotherme Verbindung ($\Delta H_f^0 = -75\,\mathrm{mol}^{-1}$). Die Spaltung der Verbindung in die Elemente, $CH_4 \longrightarrow {}^1/_x C_x + 2\,H_2$, erfordert mithin einen

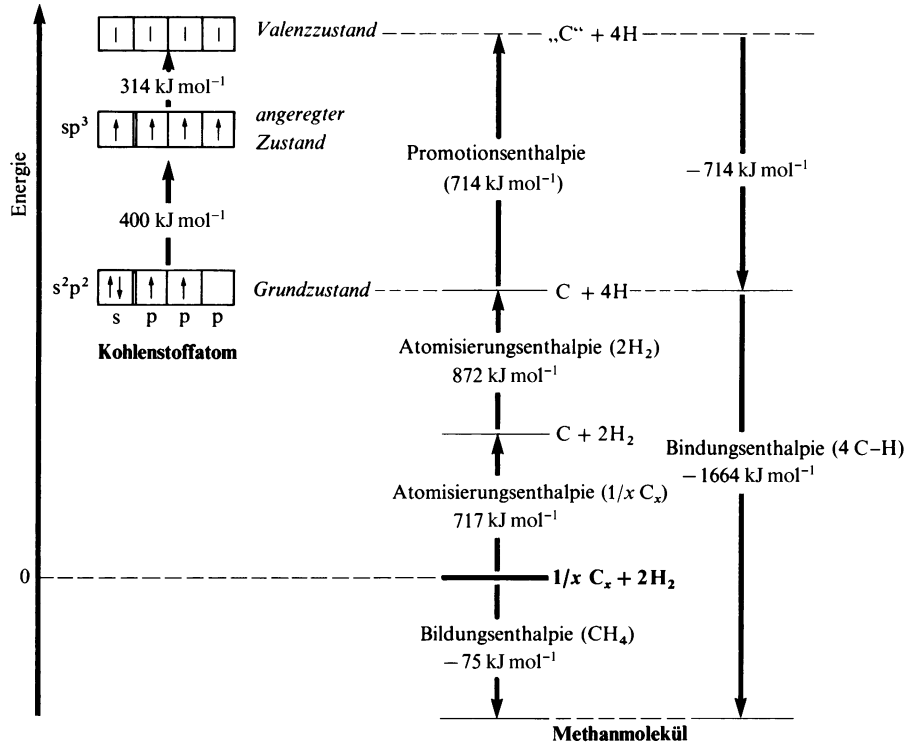


Abb. 6.27 Energetische Verhältnisse der CH_4-Bildung aus elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff (nicht maßstabsgerecht).

Energiebetrag von 75 kJ mol^{-1}. Zur Atomisierung des gebildeten festen Kohlenstoffs (Graphit) sowie des molekularen Wasserstoffs müssen gemäß 717 kJ + $^1/_x C_x \longrightarrow$ C bzw. 872 kJ + $2\,H_2 \longrightarrow 4\,H$ weitere $717 + 872 = 1589$ kJ mol^{-1} aufgewendet werden (Abb. 6.27, mittlere Spalte), sodass die Atomisierung von Methan unter Spaltung von 4 CH-Bindungen, $CH_4 \longrightarrow C + 4\,H$, insgesamt $75 + 1589 = 1664$ kJ mol^{-1} erfordert. Ein Viertel dieses Betrags, $1664/4 = 416$ kJ mol^{-1}, entspricht dann der molaren CH-Bindungsenergie des Methans.

Die gemäß 717 kJ + $^1/_x C_x \longrightarrow$ C aus festem Kohlenstoff gebildeten Kohlenstoffatome entstehen im Grundzustand (Elektronenkonfiguration s^2p^2), in welchem zwei der vier Außenelektronen ein s-Orbital als Paar besetzen (vgl. Bau der Elektronenhülle). Nur die verbleibenden beiden ungepaarten, je ein p-Orbital besetzenden Elektronen stehen somit für eine Elektronenpaarbindung mit dem Wasserstoff zur Verfügung (Abb. 6.27, linke Spalte, unten). Die Verbindungsformel des einfachsten Kohlenwasserstoffs sollte dann CH_2 lauten. Um zur tatsächlich verwirklichten Formel CH_4 zu kommen, muss das Kohlenstoffatom unter Energiezufuhr von etwa 400 kJ mol^{-1} zunächst in jenen angeregten Zustand übergeführt werden, in welchem die 4 Außenelektronen einzeln das s- sowie die drei p-Orbitale besetzen (Elektronenkonfiguration: sp^3; Abb. 6.27, linke Spalte, Mitte). Läge dem Kohlenstoffatom allerdings eine sp^3-Elektronenkonfiguration zugrunde, so wären sowohl s- als auch p-Elektronen des Kohlenstoffs an der Elektronenpaarbindung beteiligt, was zu unterschiedlichen CH-Bindungen in Methan führen müsste. Tatsächlich weist aber das CH_4-Molekül 4 gleichartige Bindungen auf. Das C-Atom muss daher unter weiterer Energiezufuhr (ca. 314 kJ mol^{-1}) zunächst in einen real nicht erreichbaren, sondern nur errechenbaren, hypothetischen Zustand (»Valenzzustand« vgl. S. 397) gebracht werden, in welchem die im Atom wirksamen Kopplungen der vier Außenelektronen aufgehoben sind (vgl. Abb. 6.27, linke Spalte, sowie siehe Geschichtliches S. 173). Nunmehr

Tab. 6.8 Molare Bindungsenergien [kJ mol^{-1}] bei 298 K.

Einfachbindungen:	B[a]	C	Si	N	P	O	S	F	Cl	Br	I
H	381	416	323	391	327	463	361	565	429	365	297
C	372	345[b]	306	305	264	358	289	489	327	272	214
Si	–	306	222	335	–	444	226	595	398	329	234
N	–	305	335	159	290	181	–	278	193	159	–
P	–	264	–	290	205	407	201	496	328	264	184
O	–	358	444	181	407	144	(285)	214	206	–	–
S	–	289	226	–	201	(285)	270[c]	368	272	(239)	(201)
F	646	489	595	278	496	214	368	158	255	238	–
Cl	444	327	398	193	328	206	272	255	243	217	209
Br	369	272	329	159	264	(239)	–	238	217	194	180
I	296	214	234	–	184	(201)	–	–	209	180	153

Doppelbindungen:	C=C	615	C=N	616	C=O	729	C=S	> 200	N=N	466	O=O	498
Dreifachbindungen:	C≡C	811	C≡N	892	C≡O	1077	C≡S	762	N≡N	945		

a BB = 332 kJ mol^{-1}.

b Durchschnittswert (z. B. H_3C-CH_3: 331 kJ mol^{-1}; C_x (Diamant): 358 kJ mol^{-1}).

c Vgl. S. 618.

kann das Kohlenstoffatom mit 4 Wasserstoffatomen unter Energieabgabe zu CH_4 abreagieren. Der Energiegewinn ist dabei insgesamt so groß, dass er nicht nur die zur Überführung des Kohlenstoffatoms in den Valenzzustand aufzuwendende »Promotionsenergie« (genauer: »Promotionsenthalpie«[11]), sondern zusätzlich die für die Atomisierung von elementarem Kohlenstoff und Wasserstoff benötigte Energie um 75 kJ mol^{-1} übertrifft (Abb. 6.27, rechte Spalte). Während mithin CH_4 in exothermer Reaktion aus den Elementen entsteht, ist CH_2 (Methylen), wie sich theoretisch ableiten und experimentell auch bestätigen lässt, ein endothermes Molekül, womit die Disproportionierung von Methylen in Kohlenstoff und Methan $2\,CH_2 \longrightarrow {}^1/_x C_x + CH_4$ unter Energieabgabe verläuft. Die Methan- ist also vor der Methylenbildung bevorzugt, und die Formel der einfachsten Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs lautet – wie aus der Elektronentheorie der Valenz schon gefolgert wurde – CH_4.

Anwendungen. In Tab. 6.8 sind einige nach der oben beschriebenen bzw. nach anderen[12] Methoden ermittelte Bindungsenergien (-enthalpien) wiedergegeben, die u. a. zur überschlagsmäßigen Berechnung von Bildungsenthalpien chemischer Verbindungen genutzt werden. So ergibt sich z. B. die Enthalpie der Bildung von »Methylenchlorid« CH_2Cl_2 gemäß $\frac{1}{x} C_x + H_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl_2$ aus den aufzuwendenden Atomisierungsenthalpien der Elemente ($\frac{1}{x} C_x$: 717; H_2: 436; Cl_2: 242 kJ mol^{-1}), vermindert um die abgegebenen Energiebeträge für gebildete zwei CH- sowie zwei CCl-Einfachbindungen ($2 \times 416 = 832$ und $2 \times 327 = 654$ kJ mol^{-1}) zu $717 + 436 + 242 - 832 - 654 = -91$ kJ mol^{-1} (experimenteller Wert: -88 kJ mol^{-1}).

Auch zur näherungsweisen Bestimmung von Mesomerieenergien (s. dort) eignen sich die Bildungsenergien. So berechnet sich die Bildungsenthalpie für das »Kohlendioxid«, dessen Bindungszustand durch folgende Mesomerieformel (s. Abb. 6.28) beschrieben werden kann (der ungeladenen Grenzformel kommt hierin das größte Gewicht zu), aus den Element-Atomisierungsenergien ($\frac{1}{x} C_x$: 717; O_2 : 498 kJ) sowie CO-Doppelbindungsenergien ($2\times$ 729 kJ) zu -243 kJ mol^{-1}. Der experimentell gefundene Wert beträgt demgegenüber -394 kJ mol^{-1}, womit sich die Resonanzenergie zu -151 kJ mol^{-1} ergibt.

[11] promovere (lat.) = befördern.

[12] Zum Beispiel folgen AB-Bindungsenergien auch aus den Atomisierungsenergien von Molekülen des Typus H_xA-BH_y nach Abzug der Bindungsenergie für x HA- sowie y BH-Bindungen. So ergibt sich die NN-Einfachbindungsenergie aus der Atomisierungsenergie von Hydrazin H_2N-NH_2 (1723 kJ mol^{-1}), vermindert um den Energiebetrag von 4 NH-Bindungen ($4 \times 391 = 1564$ kJ mol^{-1}) zu 159 kJ mol^{-1}. Es sei in diesem Zusammenhang erwähnt, dass Bindungsenergien nur im Falle zweiatomiger Moleküle mit Dissoziationsenergien identisch, im Falle anderer Moleküle aber meist sehr unterschiedlich sind (z. B. N—N-Bindungs-/Dissoziationsenergie von H_2N-NH_2: 159/251 kJ mol^{-1}).

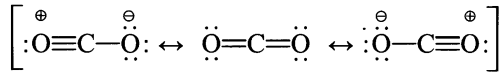


Abb. 6.28

Schließlich können Bildungsenergien zur Lösung von Strukturfragen herangezogen werden. Beispielsweise ist für »Ozon« O_3 sowohl ein kettenförmiger als auch ringförmiger Aufbau denkbar (s. Abb. 6.29). Wegen der großen Differenz zwischen der für ein Molekül letzterer Struktur mit drei OO-Einfachbindungen berechneten Bildungsenthalpie (+315 kJ mol^{-1}) und der experimentell für O_3 gefundenen (+143 kJ mol^{-1}) scheidet jedoch eine Ringstruktur für das Ozonmolekül aus.

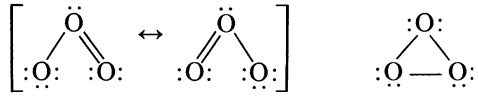
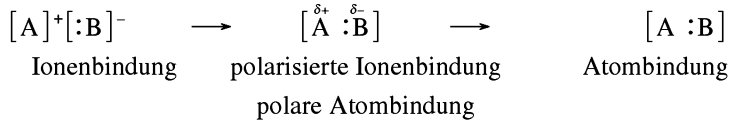


Abb. 6.29

1.1.4 Übergänge zwischen den Bindungsarten

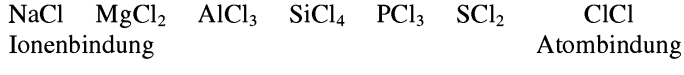
In einer Ionenverbindung A^+B^- kann das Kation A^+ infolge seiner positiven Ladung (»induktiver Effekt« des kationischen Bindungspartners) die Elektronenhülle des Anions B^- zu sich herüberziehen (»Deformation« der Elektronenhülle), sodass diese nicht mehr allein dem Anion, sondern teilweise auch dem Kation mit angehört. Es entsteht dann aus der Ionenbindung ein Übergangszustand (»polarisierte Ionenbindung«), der im Grenzfall in die Atombindung übergeht (vgl. hierzu auch Abb 6.31):



Ionenbindung — polarisierte Ionenbindung — Atombindung

polare Atombindung

Da bei gegebenem Anion die deformierende Wirkung des Kations um so stärker ist, je kleiner dessen Radius und je größer dessen positive Ladung ist, nimmt z. B. in der Reihe



Ionenbindung — Atombindung

(A in AB variant, B konstant) von links nach rechts der Salzcharakter ab und der Molekülcharakter zu, sodass ganz links (Natriumchlorid) praktisch reine Ionen- und ganz rechts (Chlor) praktisch reine Atombindung vorliegt, während etwa das dazwischen liegende Aluminiumchlorid einen ausgesprochenen Übergangstyp zwischen Ionen- und Atombindung verkörpert und auch in seinen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen den Salzen (S. 129) und Atomverbindungen (S. 142) einnimmt.

Die Tatsache, dass das erste Element einer Hauptgruppe weniger dem zweiten Element der gleichen als dem zweiten Element der folgenden Hauptgruppe ähnelt, dass also z. B. die Lithiumverbindungen mehr den Magnesium- als den Natriumverbindungen (S. 1485), die Berylliumverbindungen mehr den Aluminium- als den Magnesiumverbindungen (S. 1432) und die Borverbindungen mehr den Silicium- als den Aluminiumverbindungen (S. 1346) ähneln (»Schrägbeziehung« im Periodensystem, s. Abb. 6.30) beruht mit auf dieser deformierenden Wirkung der Kationen, da in diesen Fällen die durch die Zunahme des Kationenradius ($Li^+ \longrightarrow Na^+$; $Be^{2+} \longrightarrow Mg^{2+}$; $B^{3+} \longrightarrow Al^{3+}$) bedingte Verringerung der deformierenden Wirkung durch eine

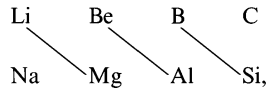


Abb. 6.30

entsprechende Zunahme der Kationenladung ($Na^+ \longrightarrow Mg^{2+}$; $Mg^{2+} \longrightarrow Al^{3+}$; $Al^{3+} \longrightarrow Si^{4+}$) wieder kompensiert wird.

Die Deformierbarkeit eines Anions nimmt bei gegebenem Kation mit wachsender Größe des Radius und der negativen Ladung des Anions zu. Daher besitzen die Sulfide eines Metalls weniger Salzcharakter als seine Chloride und Oxide und die Iodide eines Metalls weniger Salzcharakter als seine Bromide. In analoger Weise besitzen – wegen der deformierenden Wirkung kleiner, hoch geladener Kationen (s. oben) – die Berylliumverbindungen weniger Salzcharakter als die entsprechenden Lithium- oder Natriumverbindungen und die Magnesiumverbindungen weniger Salzcharakter als die entsprechenden Natrium- oder Calciumverbindungen.

Der Übergang zwischen Ionen- und Atombindung lässt sich natürlich auch von der Seite der Atombindung her betrachten: In einer kovalenten Verbindung A–B ist das gemeinsame Elektronenpaar nur dann symmetrisch auf die beiden Bindungspartner verteilt, wenn A und B identisch sind. Sind aber A und B voneinander verschieden, so wird im Sinne von Abb. 6.31 das gemeinsame Elektronenpaar zunehmend stärker auf die Seite des Atoms B mit der größeren Elektronenanziehungskraft gezogen (»induktiver Effekt« des anionischen Bindungspartners), wobei durch »Polarisierung« der Atombindung ein Übergangszustand (»polare Atombindung«) entsteht, der im Grenzfall in die Ionenbindung übergeht (vgl. hierzu Elektronegativität und Dipolmoment, weiter unten).

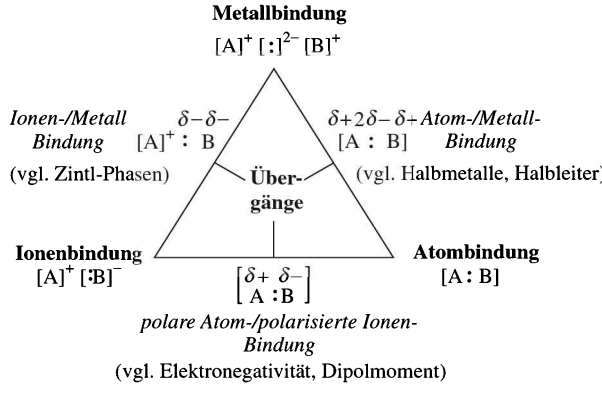


Abb. 6.31 Übergänge zwischen Metall-/Ionen-/Atombindung.

Ersetzt man in Na^+Cl^- nicht das Natrium, sondern das Chlor der Reihe nach durch die übrigen Elemente der 3. Periode des Periodensystems:

NaCl	Na_2S	Na_3P	NaSi	Na_xAl	Na_xMg	NaNa
Atombindung						Metallbindung

(A in AB konstant, B variant), so kommt man im Sinne der Abb. 6.31 von der reinen Ionenbindung (Natriumchlorid) auf dem Wege über eine »Ionen-/Metallbindung« (z. B. Natriumsilicid) zur reinen Metallbindung (Natrium). Es erfolgt also dabei ein allmählicher Übergang von gebundenen Elektronen in freie Leitungselektronen (vgl. hierzu Zintl-Phasen, weiter unten). In analoger Weise kann auch ein allmählicher Übergang von der Atombindung über eine »Atom-/Metallbindung« in die Metallbindung erfolgen, wie man etwa aus der Reihe der Elemente

ClCl SS PP SiSi AlAl MgMg NaNa
Ionenbindung Metallbindung

(A und B in AB variant) ersieht, die im Sinne von Abb. 6.31 vom Molekül Chlor (elektronischer Nichtleiter, S. 142) über das Halbmetall Silicium (elektrischer Halbleiter, s. weiter unten) zum Metall Natrium (elektrischer Leiter, S. 123) führt. Nachfolgend sei im Zusammenhang mit den Übergängen Ionen-/Atom- bzw. Metall-/Ionen- bzw. Metall-/Atombindung kurz auf den Elektronegativitätsbegriff, auf das Dipolmoment der Moleküle sowie auf Halbmetalle und -leiter eingegangen. Die Zintlphasen als wichtige Übergangsglieder zwischen Ionen- und Metallverbindungen werden auf S. 1069 eingehend behandelt.

Elektronegativität

Nützlich für die Beurteilung des polaren Charakters von Atomen in Molekülen ist die schon mehrmals erwähnte, von Linus Pauling im Jahre 1932 eingeführte »Elektronegativität«, unter der man das Bestreben der Atome versteht, Bindungselektronen in Bindungen A–B an sich zu ziehen, sodass die Differenz $\chi_A - \chi_B$ der Elektronegativitäten χ von A und B den ionischen Charakter der Bindung veranschaulicht. »Elektronegativität« und »Elektronenaffinität« (s. dort) sind dementsprechend nicht identisch, da sich erstere auf »gebundene«, letztere auf »freie« Atome bezieht.

i **Geschichtliches.** Linus Pauling (1901–1994) legte seinen Elektronegativitätswerten die Bindungsdissoziationsenergie D_{A-B} (in eV) zugrunde, indem er empirisch folgerte, dass die Differenz zwischen der experimentell gefundenen Bindungsdissoziationsenergie D_{A-B} und der als geometrisches Mittel der Bindungsdissoziationsenergien D_{A-A} und D_{B-B} berechneten (kleineren) Bindungsdissoziationsenergie durch die (absolute) Elektronegativitätsdifferenz $|\chi_A - \chi_B|$ bedingt wird (Erschwerung der Dissoziation infolge der Polarität der Bindung). Da sich auf diese Weise nur Differenzen von Elektronegativitäten ermitteln lassen, musste willkürlich ein Referenzpunkt festgelegt werden, wofür ursprünglich der Wert $\chi_H = 0$, dann, um negative χ-Werte zu vermeiden, der Wert $\chi_F = 4$ gewählt wurde:

$$\text{Pauling: } \sqrt{\Delta} = k|\chi_A - \chi_B| \quad \text{mit} \quad \Delta = D_{AB} - \sqrt{D_{AA} \cdot D_{BB}}.$$

Später (1958) haben dann A. L. Allred und E. G. Rochow als Maß für die Anziehungskraft eines Atomkerns auf die Elektronen einer Bindung die wirksame Coulomb-Kraft F eingeführt, die dem Wert Z/r^2 ($Z =$ effektive Kernladung, vgl. dort; $r =$ Atomradius) proportional ist, und haben durch Wahl passender Koeffizienten die so sich ergebenden Elektronegativitätswerte χ den Paulingschen Werten angepasst. R. S. Mulliken (1934) nutzte zur Berechnung der χ-Werte Ionisierungsenergien und die Elektronenaffinitäten der Atome (jeweils positive Werte in eV):

$$\text{Allred-Rochow: } \chi = 0.359Z/r^2 + 0.744; \quad \text{Mulliken: } \chi = 0.168(IE_V + EA_V) - 0.207.$$

Allerdings verwendet man zur EN-Berechnung in letzterem Falle nicht IE und EA für den Atomgrundzustand (z. B. s^2p^2 für C/Si: IE = 11.26/8.15 eV; EA = 1.12/1.36 eV), sondern für den Atomvalenzzustand, z. B. ergibt sich $IE_V(sp^3)$ von sp^3-hybridisiertem Kohlenstoff bzw. Silicium aus den Ionisierungsenergien IE (p) von s- und p-Elektronen des durch Elektronenanregung aus dem s^2p^2-Atomgrundzustand (^{3}P-Zustand) erreichbaren sp^3-Atomzustand (^{5}S-Zustand) gemäß $IE_V(sp^3) = \frac{1}{4}IE(s) + \frac{3}{4}IE(p)$ zu $\frac{1}{4} \times 24.7 + \frac{3}{4} \times 12.4 = 15.5$ eV (C) bzw. $\frac{1}{4} \times 19.8 + \frac{3}{4} \times 9.8 = 12.3$ eV (Si).

In der Tab. 6.9 sind die häufig genutzten Allred-Rochow-Werte der Elektronegativitäten, die sich nicht viel von den Pauling-Werten unterscheiden, zusammengestellt. Wie aus der Tabelle hervorgeht, wächst die Elektronegativität der Hauptgruppenelemente innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts (zunehmende effektive Kernladung Z) und innerhalb einer Elementgruppe – abgesehen von 4 Ausnahmen (Ga → Al; Ge → Si; As → P; Se → S) – von unten nach oben (abnehmende Zahl elektronenbesetzter Hauptschalen). Je größer die Differenz zwischen den Elektronegativitäten zweier miteinander verbundenen Atome ist, desto ausgeprägter ist der ionische Charakter der Bindung, wobei das Atom mit der kleineren Elektronegativität den positiveren, das mit der größeren Elektronegativität den negativeren Bindungspartner

Tab. 6.9 Elektronegativitäten (nach Allred-Rochow) der Elemente (vgl. Tafeln III–V)[a].

						Hauptgruppenelemente									
H	2.20													He	5.2
Li	0.97	Be	1.47	B	2.01	C	2.50	N	3.07	O	3.50	F	4.10	Ne	4.5
Na	0.93[b]	Mg	1.23	Al	1.47	Si	1.74	P	2.06	S	2.44	Cl	2.83	Ar	3.2
K	0.91	Ca	1.04	Ga	1.82	Ge	2.02	As	2.20	Se	2.48	Br	2.74	Kr	2.9
Rb	0.89	Sr	0.99	In	1.49	Sn	1.72	Sb	1.82	Te	2.01	I	2.21	Xe	2.4
Cs	0.86	Ba	0.97	Tl	1.44	Pb	1.55	Bi	1.67	Po	1.76	At	1.96	Rn	2.1
Fr	0.86	Ra	0.97												

a Die Nebengruppenelemente haben χ-Werte zwischen 1.00 und 1.75 (1. Übergangsperiode: 1.20–1.75; 2. Übergangsperiode: 1.11–1.46; 3. Übergangsperiode einschließlich Lanthanoide: 1.01–1.55; 4. Übergangsperiode einschließlich Actinoide: 1.00–1.22).
b Wert nach Pauling, der wie Werte anderer Bearbeiter (Ausnahme Allred-Rochow) kleiner als der von Li ist.

darstellt. So ist etwa der Wasserstoff im Aluminiumwasserstoff AlH_3 elektronegativ, im Chlorwasserstoff HCl elektropositiv. In analoger Weise kehren sich z. B. bei den Verbindungspaaren OF_2/OCl_2, NF_3/NCl_3 und NCl_3/PCl_3 die relativen Polaritäten der Bindungspartner um (OF_2, NF_3, PCl_3: Halogen elektronegativerer Partner; OCl_2, NCl_3: Halogen elektropositiverer Partner), was sich etwa bei der Hydrolyse bemerkbar macht (s. dort).

Dass die Elektronegativität beim Übergang der in der 3. Periode stehenden Elemente Al, Si, P und S zu den in der 4. Periode stehenden Homologen Ga, Ge, As und Se nicht ab-, sondern zunimmt, rührt daher, dass zwischen den Elementen Mg (II. Hauptgruppe) und Al (III. Hauptgruppe, jeweils 3. Periode) keine weiteren Elemente stehen, während zwischen den Elementen Ca (II. Hauptgruppe) und Ga (III. Hauptgruppe, jeweils 4. Periode) noch 10 Nebengruppenelemente (Sc bis Zn) plaziert sind. Der Übergang Mg → Al ist infolgedessen mit der Erhöhung der Kernladung um 1, der Übergang Ca → Ga mit einer solchen um 11 verbunden. Letzterer Sachverhalt führt dazu, dass die positive Kernladung die Außenelektronenschale von Ga stärker anzieht als die von Al, obwohl die betreffende Schale von Ga (4. Hauptschale) kernferner als die von Al (3. Hauptschale) ist. Als Folge hiervon wächst die Element-Elektronegativität beim Übergang Al → Ga. Der Effekt wirkt sich – in abnehmendem Ausmaße – auch bei den Übergängen Si → Ge, P → As sowie S → Se aus. Beim Übergang Cl → Br erfolgt zwar bereits eine Elektronegativitätsabnahme, diese ist aber noch verschwindend klein. Die beachtliche Steigerung der Kernladungszahl in Richtung Ca → Ga macht sich naturgemäß auch in einer auffallenden Verkleinerung der Atomradien bemerkbar. Dieser als »d-Orbitalkontraktion« bezeichnete Effekt hat zur Folge, dass der Atomradius von Ga (1.24 Å) kleiner als der von Al (1.30 Å) und der von Ge (1.22 Å) nur geringfügig größer als der von Si (1.17 Å) ist.

Die Elektronegativitäten stellen veränderliche Atomeigenschaften dar, da in Verbindungen die Werte χ_A und χ_B miteinander verknüpfter Atome A und B naturgemäß auch von der Art und Elektronegativität der zusätzlich mit A und B verbundenen benachbarten Atomgruppen abhängt. Z. B. wächst die Elektronegativität für Kohlenstoff unter dem Einfluss von F-Atomen (für H_3C-/F_3C- ca. 2.3/3.3) oder mehrfach gebundenen Resten (für $H_3C-CH_2-/H_2C=CH-/HC\equiv C-$ ca. 2.5/2.7/3.0). Dementsprechend reagiert etwa Hydroxid OH^- mit H_3CI/F_3CI unter Bildung von H_3COH/F_3CH neben I^-/IOH und $HC\equiv CH$ unter Bildung von $HC\equiv Cl:^-$ neben HOH.

Man pflegt den polaren Zustand einer kovalenten Bindung häufig durch ihren »partiellen Ionencharakter« auszudrücken, welcher definitionsgemäß im Falle reiner Atombindung gleich 0 %, im Falle reiner Ionenbindung gleich 100 % ist und mit der Differenz der Elektronegativitäten näherungsweise wie folgt zusammenhängt:

$\lvert\chi_A - \chi_B\rvert$	=	0.0	0.4	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
Ionencharakter (%)	=	0	3	12	25	40	54	68

Bei einer Elektronegativitätsdifferenz von etwa 2 (z. B. BF_3) handelt es sich hiernach um eine Atombindung mit etwa 50 %-igem Ionencharakter, bei kleineren Differenzen (z. B. NF_3) um vorwiegend kovalente, bei größeren (z. B. NaF) um vorwiegend elektrovalente Bindungen.

Die Elektronegativitätsdifferenz $|\chi_A - \chi_B|$ der Bindungspartner verringert sich sowohl beim Übergang von der Ionen- zur Atombindung als auch von der Ionen- zur Metallbindung, wobei die Elektronegativitätssumme $|\chi_A + \chi_B|$ in ersterem Falle meist zunimmt, in letzterem abnimmt. Beim Übergang von der Atom- zur Metallbindung bleibt $|\chi_A - \chi_B|$ klein, während sich $|\chi_A + \chi_B|$ verringert. Da sich die Elementelektronegativitäten (Tab. 6.9) nicht innerhalb der Perioden, sondern auch innerhalb der Gruppen ändern, führt naturgemäß der Ersatz der Bindungspartner in AB durch Gruppenhomologe zu Bindungsübergängen. Z. B. erfolgt im Falle der Interchalkogene (A und B = Chalkogen) beim Ersatz beider Bindungspartner durch schwerere Gruppenhomologe zu einem Übergang Atom-/Metallbindung (O_2, S_8, Se_x, Te_x, Po_x) oder bei Ersatz nur eines Bindungspartners durch ein schwereres Gruppenhomologes zu einem Übergang Ionen-/Metallbindung PoO_2, PoS, PoSe, $PoTe_x$, Po_x) und vice versa.

Der partielle Ionencharakter von Molekülbindungen bewirkt – wie kurz erläutert sei – Änderungen von deren Längen, deren Winkel sowie deren Energie:

Bindungslängen. Die Bindungslängen d_{AB} berechnen sich nach der »Schomaker-Stevenson-Gleichung« aus den Atomradien r_A und r_B wie folgt:

$$d_{AB} = r_A + r_B - c|\chi_A - \chi_B| \quad \text{(falls } d, r \text{ in Å: } c \approx 0.09\text{; vgl. Anh. V)}$$

Darüber hinaus wird die Anwendung folgender Beziehung empfohlen (»Haaland'sche Gleichung«):

$$d_{AB} = r_A + r_B - 0.085|\chi_A - \chi_B|^{1.4}$$

Die Korrektur der Bindungslängen wird bei großen Elektronegativitätsunterschied der an der Bindung beteiligten Atome A und B beachtlich und führt etwa dazu, dass Al–X-Bindungen in Aluminiumverbindungen mit stark elektronegativem X (z. B. N, O, Hal) kürzer sind als entsprechende Ga–X-Bindungen in Galliumverbindungen (z. B. Al–Cl/Ga–Cl in $AlCl_3/GaCl_3$ 2.06/2.10 Å) obwohl $r_{Al} > r_{Ga}$ ist (vgl. Tab. 6.7).

Bindungswinkel. Wie auf S. 343 im Zusammenhang mit dem VSEPR-Modell noch eingehend besprochen wird, führt ein wachsender Elektronegativitätsunterschied von weniger elektronegativem A und elektronegativerem B in Verbindungen AB_n mit freien Elektronenpaaren an A zu einer Erniedrigung der Abstoßungskräfte der Bindungen A–B und mithin zu einer Verkleinerung des Winkels B–A–B (vgl. auch S. 150).

Bindungsenergien. Bindungsenergien für polare Moleküle A–B sind in der Regel größer als erwartet, d. h. größer als das Mittel der Summe der Bindungsenergien der unpolaren Moleküle A–A und B–B (z. B. Bindungsenergie für F–F/Cl–Cl/Cl–F 158/243/255 kJ mol^{-1}), da A und B in AB als Folge des Elektronegativitätsunterschieds partiell positiv und negativ geladen sind, sodass beide Atome nicht nur durch eine Kovalenz, sondern zusätzlich durch eine partielle Elektrovalenz verknüpft sind. L. Pauling hat aus diesem Befund die Elektronegativitäten der Elemente abgeleitet (siehe Geschichtliches). Andererseits sind Einfachbindungen, an denen die kleineren Atome N, O, F beteiligt sind, schwächer als erwartet wegen der verstärkten Abstoßungskräfte der freien Elektronenpaare (vgl. Gang der CC-, NN- OO-, FF-Bindungsenergien mit denen der SiSi-, PP-, SS-, ClCl-Bindungsenergien, Tab. 6.8).

Dipolmoment der Moleküle

i **Geschichtliches.** Man hat für 3.3356×10^{-30} C m des Dipolmoments die Bezeichnung Debye (D) eingeführt, weil die Entdeckung der permanenten molekularen elektrischen Dipole dem niederländischen Physiker Peter Debye (1884–1966) zu verdanken ist und weil alle Zahlenwerte des Dipolmoments in dieser Größenordnung liegen.

Zahlenmäßig wird der polare Charakter eines Moleküls AB durch das elektrische »Dipolmoment« μ

$$\mu = \delta \cdot l$$

zum Ausdruck gebracht (δ = Ladung; l = Abstand der Ladungsschwerpunkte). So besitzt z. B. der Chlorwasserstoff HCl ein Dipolmoment, weil das gemeinsame Elektronenpaar mehr dem Chlor als dem Wasserstoff angehört. Bei Ionenaufbau ($H^+ : \ddot{Cl} :^-$; reine Ionenbindung) müsste das Dipolmoment $(1.602 \times 10^{-19}) \times (1.275 \times 10^{-10}) = 20.43 \times 10^{-30}$ C · m = 6.12 »Debye« betragen, weil der Abstand der beiden Atomkerne im HCl-Molekül 1.275 Å = 1.275×10^{-10} m beträgt und jedem Ion eine elektrische Elementarladung von $\delta = e = 1.602 \times 10^{-19}$ Coulomb zukäme. In Wirklichkeit ($H \blacktriangleleft \ddot{Cl} :$ polarisierte Ionenbindung, polare Atombindung) sind aber die elektrischen Ladungen kleiner ($\delta+$ bzw. $\delta-$), da das gemeinsame Elektronenpaar dem Chloratom nicht völlig, sondern nur bevorzugt angehört. Dementsprechend beträgt das gefundene Dipolmoment nur 1.03 Debye. Selbst so typisch salzartige Verbindungen wie KCl, KBr oder CsCl weisen im gasförmigen Zustand noch einen partiellen kovalenten Charakter auf, wie man an den Dipolmomenten der gasförmigen monomeren Halogenide erkennt. Lägen in ihnen kugelsymmetrische Ionen in gemessenem Kernabstand l vor, so sollte das Dipolmoment $\mu = e \cdot l = 13$ bis 15 D betragen, während es tatsächlich kleiner ist und zwischen 8 und 10 D liegt.

Selbstverständlich kann man rückwärts aus der Größe des gefundenen Dipolmoments Rückschlüsse auf die Ladungsverteilung und damit den inneren Bau der Moleküle ziehen. Allerdings kommt das Gesamtdipolmoment eines Moleküls durch Überlagerung der Teilmomente der Bindungen und freien Elektronenpaare zustande, sodass es oft nicht ganz einfach ist, vom Dipolmoment auf die Bindungspolarität oder den Molekülbau zurückzuschließen. Bei Molekülen mit einem Inversionszentrum (vgl. S. 197) – z. B. einem aus zwei gleichartigen Atomen bestehenden Stoff wie H_2, I_2, N_2 – ist natürlich das Dipolmoment gleich Null.

Ein großer Elektronegativitätsunterschied zweier kovalent miteinander verbundener Atome bedingt nicht notwendigerweise auch ein großes Dipolmoment. So beträgt das Dipolmoment des Kohlenoxids CO trotz der beachtlichen Differenz von 1.00 der Elektronegativitätswerte für Kohlenstoff (2.50) und Sauerstoff (3.50) nur 0.112 D. Der Grund hierfür folgt aus der Valenzstrichformel des Moleküls. $:\overset{\ominus}{C} \equiv \overset{\oplus}{O}:$, wonach dem weniger elektronegativen Verbindungspartner eine negative, dem elektronegativeren eine positive Formalladung zukommt. Hier bewirken die unterschiedlichen Atomelektronegativitäten deshalb umgekehrt eine Verringerung der Ladungen (»induktiver Ladungsausgleich«) durch Verschiebung der bindenden Elektronen zum elektronegativen Sauerstoff hin.

Halbmetalle und Halbleiter

Zum Unterschied von den Metallen (S. 123), die eine hohe elektrische Leitfähigkeit[13] aufweisen (»Leitfähigkeitsbereich« etwa 10^6 bis 10^4 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei Raumtemperatur)[14] sind die

[13] Die spezifische Leitfähigkeit wird in $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bzw. $S\,cm^{-1}$ gemessen. Ω (Ohm) ist die Einheit für den Widerstand, S (Siemens) die Einheit für den Leitwert: $\Omega = 1/S$.

[14] Noch höhere elektrische Leitfähigkeiten (10^{10} $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) kommen Metallen bei sehr tiefen Temperaturen zu (z. B. Al bei ≤ 1.14 K), bei welchen sie in den supraleitenden Zustand übergehen können (vgl. S. 1675).

Stoffe im Zwischenbereich der Metalle und der Nichtmetalle (teils Halbmetalle, teils Halbleiter; vgl. S. 1670) mäßig bis schlechte Stromleiter (»Leitfähigkeitsbereich« etwa 10^1 bis $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Sie stellen aber – anders als die elektrisch »nichtleitenden« Nichtmetalle (S. 142; »Leitfähigkeitsbereich« etwa 10^{-10} bis $10^{-22}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) – noch ausgesprochene Elektronenleiter dar. In analoger Weise liegt die thermische Leitfähigkeit der Halbmetalle und Halbleiter zwischen der von Metallen und Nichtmetallen. Darüber hinaus unterscheiden sich die Halbmetalle und Halbleiter von den Metallen und Nichtmetallen dadurch in ihren optischen, mechanischen, thermischen und strukturellen Eigenschaften, dass sie grauen Metallglanz zeigen (Metalle: im Allgemeinen silberweißer Glanz; Nichtmetalle: kein Metallglanz, dafür aber charakteristische Farben), spröde und wenig flüchtig sind (Metalle: duktil (formbar) und wenig flüchtig; Nichtmetalle: z. T. flüssig bis gasförmig und – mit Ausnahme von B_x, C_x – flüchtig) sowie Raum- bzw. Schichtstrukturen mit mittlerer Koordinationszahl KZ_E der Elementatome ausbilden (Metalle: Raumstrukturen mit hoher KZ_E – meist 12 bzw. $8 + 4$; Nichtmetalle: Molekülstrukturen mit kleiner KZ_E). Die Metalle Sn (β-Form), Pb, In, Tl werden neben Zn, Cd, Hg auch als Metametalle bezeichnet. Sie unterscheiden sich von ihren metallischen linken Periodennachbarn u. a. durch verhältnismäßig niedrige Schmelzpunkte, durch vergleichsweise kleine elektrische und thermische Leitfähigkeiten sowie durch weniger symmetrische Kristallstrukturen (kleinere Koordinationszahlen nächster Metallnachbarn; in Pb bleibt die Koordinationszahl 12 der Metallatome zwar erhalten, die Pb–Pb-Abstände sind aber extrem lang). Die Metametalle sind jedoch wie die übrigen Metalle metallisch glänzend, duktil und normale Elektronenleiter (negativer Temperaturkoeffizient; die Halbmetalle sowie Halbleiter sind demgegenüber metallisch grau, spröde und weisen in letzteren Fällen einen positiven Temperaturkoeffizienten auf). Auch zeigen die Metametalle wie Metalle normales Schmelzverhalten (die Halbmetalle und Halbleiter Ga, Si, Ge, Sb, Bi schmelzen wie Eis unter Volumenverminderung).

Zu den Elektronenhalbleitern, deren Leitfähigkeit in charakteristischer Weise mit der Temperatur wächst (»positiver« Temperaturkoeffizient der Leitung; vgl. Ionen- und Elektronenleiter, S. 130, 123) zählen außer den erwähnten, zwischen den kovalenten »Atomverbindungen« und »Metallen« stehenden Halbmetallen auch viele – zum Teil farbige (S. 193) – Stoffe, die im weiter oben diskutierten Sinne einen Zustand zwischen den heterovalenten »Salzen« und den »Metallen« sowie »Legierungen« einnehmen. Beispiele bieten insbesondere Verbindungen, die mit Elementen der IV. Hauptgruppe isoelektronisch sind ($A^{III}B^{V}$-Verbindungen wie BN, GaAs, InSb; $A^{II}B^{VI}$-Verbindungen wie BeO, MgTe, CdS; $A^{I}B^{VII}$-Verbindungen wie CuCl, AgBr), eine Reihe von Übergangsmetallboriden, -carbiden, -nitriden sowie auch viele Metalllegierungen (z. B. NaSi, Mg_2Ge, ZnSb). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 1670.

1.1.5 Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen. Clusterverbindungen

i **Geschichtliches.** Der englische Begriff Cluster (= Haufen, Klumpen) hat Eingang in Kunst, Wissenschaft und tägliches Leben gefunden. So wird er in der Musik als Begriff für Akkorde (Klangbilder, Klangfelder, Tontrauben), bestehend aus vielen übereinandergeschichteten kleinen Tonintervallen benutzt (s. Abb. 6.32 mit dem Notenbeispiel aus der Oper Lulu von Alban Berg), in der Kernphysik für besonders stabile Kombinationen von Nukleonen (z. B. α-Teilchen $^4_2He^{2+}$) und in der Sprachwissenschaft u. a. für eine Folge ungleicher Konsonanten in Wörtern (z. B. Borschtsuppe, Wrdlbrmpfd (Name des Radfahrers aus Verkehrscene von Karl Valentin, Piper, München, 4 (1996) 13)). In der Chemie ist der Begriff Cluster im Jahr 1964 durch E. A. Cottton für chemisch miteinander verknüpfte Metallatome M_n ($n \geq 2$) in Übergangsmetallverbindungen (Metallatom-Clusterverbindungen) wie folgt eingeführt worden, cf. [3]: Metallatom-Clusterverbindungen enthalten eine begrenzte Anzahl von Metallatomen, welche ausschließlich, hauptsächlich oder zumindest signifikant durch Bindungen zwischen den Metallatomen zusammengehalten werden, wobei auch einige Nichtmetallatome mit dem Cluster assoziiert sein können. Inzwischen wird der Begriff Cluster für den chemisch abgegrenzten Bereich von zwei, mehreren oder sehr vielen miteinander verknüpften, gleichen oder ungleichen

Elementatomen in Verbindungen (Elementatom-Clusterverbindungen) genutzt. Vielfach ähneln die Atomcluster der Clusterverbindungen ausschnittsweise den Elementen, aus deren Atomen sie aufgebaut sind; sie tragen als Zwischenstufen auf dem Wege zum Element gewissermaßen bereits die Idee des betreffenden Elements in sich. Für letztere Clusterverbindungen, deren Studium für das Verständnis vieler Elementeigenschaften (z. B. normale und super-elektrische Leitfähigkeiten von Metallen) wichtig ist, hat H. Schnöckel im Jahre 2000 die Begriffe metalloide bzw. – allgemein – elementoide Cluster geprägt (... oid von griech. ... oeides = ... ähnlich; die Idee von ...; und T. F. Fässler für metallzentrierte, heteroatomare Cluster den Begriff intermetalloide Cluster.

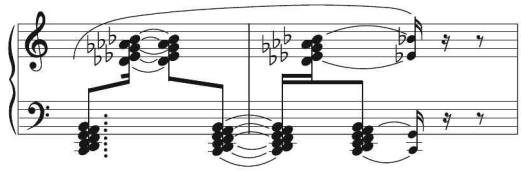


Abb. 6.32 Notenbeispiel aus der Oper Lulu von Alban Berg

Wie auf S. 26 besprochen wurde, besteht zwischen Verbindungen und Elementen kein prinzipieller Unterschied: Verbindungen sind aus verschiedenartigen Atomarten, Elemente aus einer einzigen Atomart aufgebaut. Enthalten Stoffe neben einer großen Zahl miteinander verknüpfter »Atome einer Sorte« nur wenige Fremdatome, so liegen Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen vor.

Ersetzt man beispielsweise in der Atomverbindung »Schwefelwasserstoff« H_2S das zentrale Schwefelatom durch zwei, drei, vier, ..., n, ... x Schwefelatome, so gelangt man über H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4, ... H_2S_n, ... $H_2S_x \approx S_x$ letztendlich zum nichtmetallischen Element »Schwefel« S_x (vgl. S. 622, 603). Auch werden Aluminiumverbindungen, ausgehend von der Atomverbindung »Aluminiumwasserstoff« AlR_3 (R=H), in Richtung aluminiumreicherer Spezies wie Al_2R_4, Al_4R_4, Al_7R_6, $Al_{69}R_{18}$, $Al_{77}R_{20}$ ($R \neq H$; zum Teil negativ geladen) hinsichtlich Struktur und Eigenschaften dem metallischen Element »Aluminium« Al_x immer ähnlicher). Analoges gilt für den anionischen und kationischen Teil binärer Ionenverbindungen MX, MX_2, M_2X usw. nach Addition weiterer Atome X bzw. M. Hierbei verwandelt sich etwa P^{3-} in $M_3^IP_n$ ($n = 1$) auf dem Wege über phosphorreichere Anionen P_7^{3-}, P_{11}^{3-}, P_{21}^{3-}, P_{45}^{3-} ($n = 7, 11, 21, 45$; letzteres Anion polymer) in elementaren Phosphor P_x (S. 846), während Cäsiumoxid Cs_2O auf dem Wege über Cs_3O, Cs_4O, Cs_7O, Cs_nO in elementares Cäsium Cs_x übergeht.

Die abgegrenzten Bereiche von zwei, mehreren oder sehr vielen chemisch miteinander verknüpften gleichartigen (gegebenenfalls auch ungleichartigen) Elementatomen (ursprünglich Metallatomen) einer Verbindung werden in der Chemie – weitestgefasst – als Cluster bezeichnet. Letztere können als molekulare Ausschnitte aus bekannten oder noch zu entdeckenden Formen (Modifikationen) der betreffenden Elemente (gegebenenfalls Elementverbindungen) interpretiert werden. Die Verknüpfung der Atome im – meist mehr oder weniger kugel- oder käfigförmigen, aber auch scheiben- und stabförmigen – Cluster erfolgt in vielen Fällen durch delokalisierte Bindungen, wie sie in Metallen (S. 122), in Elektronenmangelverbindungen (S. 168) oder selbst in Nichtmetallen (z. B. P_4) auftreten (»Cluster im engeren Sinne«), in anderen Fällen aber auch durch lokalisierte einfache oder mehrfache, normal- oder hypervalente Bindungen (bzgl. der Hypervalenz vgl. S. 399, bzgl. der auf van der Waals-Bindungen zurückgehenden Assoziate bzw. Aggregate S. 170). Eine »Ligandenhülle« aus elektro- bis kovalent gebundenen Atomen bzw. Atomgruppen ergänzt den »Clusterkern« zur Clusterverbindung, wobei Kern und Hülle als Verbindungsbereiche chemisch deutlich voneinander unterscheidbar sein sollten (Vorliegen anderer Bindungsmechanismen innerhalb des Kerns und zwischen Kern und Hülle). Bei fehlender Hülle (Hülle = Vakuum) spricht man von nackten Clustern (z. B. enthalten Metall-Molekularstrahlen meist Cluster M_n, deren Charakterisierung derzeit ein wichtiges Anliegen ist;

auch stellen Nichtmetalle wie Cl_2, P_4, S_8 in gewissem Sinne »nackte« Cluster und – in letzter Konsequenz – alle Moleküle »Atomcluster« dar).

Der Begriff Cluster erfordert, da er in der modernen Chemie einen weiten Bereich umfasst, Spezifikationen. So lassen sich etwa Cluster unterteilen (i) nach der Art ihrer Bausteine in »Metall«-, »Halbmetall«- oder »Nichtmetall«-Cluster, (ii) nach der Vielfältigkeit ihrer Bausteine in »homoleptische« (aus einer Atomsorte bestehende) und »heteroleptische« (aus mehreren Atomsorten bestehende) Cluster, (iii) nach der Bindung ihrer Bausteine in »hypo-«, »normal-« oder »hypervalente« Cluster (s. oben) und (iv) nach der Anordnung ihrer Bausteine u. a. in »polygone« (vieleckig-ringförmige), »polyedrische« (vielflächig-käfigförmige) bzw. »metalloide«/»elementoide« Cluster (letztere, bereits oben erwähnte Cluster sind häufig kugelförmig-kompakt; mit Atomen zentrierte metalloide Cluster werden auch als »intermetalloide Cluster« bezeichnet). Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf einschlägige Kapitel des Lehrbuchs z. B. über folgende Verbindungen verwiesen: Metallcluster vom Halogenid-Typ (S. 2081; z. B. $(MoCl_2)_6$, $Re_2Cl_8^{2-}$, $Cr_2(OAc)_4$, Chevrelphasen wie $Pb^{II}Mo_6S_8$), Metallcluster vom Carbonyl-Typ (S. 2109; z. B. $Mn_2(CO)_{10}$, $Fe_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$, $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$, $Pd_3(CNR)_8^{2+}$, $Cp_3Mn_3(NO)_4$ mit $Cp = C_5H_5$), donorstabilisierte Metallcluster und -kolloide (s. bei den betreffenden Metallen; z. B. $Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}$, $Pd_{561}O_{\approx 200}R_{36}$ mit R = Phenanthren), Polyborane und Heteropolyborane (S. 1230f, 1270; z. B. B_5H_9, $B_{10}H_{14}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, $C_2B_{10}H_{12}$, $NB_{11}H_{12}$, Clusterverbindungen der schweren Triele (S. 1373, 1396; z. B. Al_4R_4, Ga_8R_6, $In_{12}R_8$, $Al_{77}R_{20}^{2-}$, $Ga_{84}R_{20}^{4-}$; bzgl. R vgl. bei den betreffenden Clustern), gemischte Metall-Nichtmetallatom-Cluster (S. 2055; z. B. $[Co_6S_8](PPh_3)_6$, $[Ni_8X_6]Cl_4(PPh_3)_4$ mit X = PPh, $[Cu_{36}Se_{18}](PtBu_3)_{12}$), Clusterverbindungen der Tetrele, Pentele, Chalkogene (vgl. bei den einzelnen Elementen, z. B. C_{60}, Si_4R_4, Sn_6R_6, Na_4Pb_9, P_7H_3, Bi_6Cl_7, Cs_4Se_{16}, Rb_2Te_5), Alkalimetallsuboxide (S. 1515; z. B. Rb_9O_2, $Cs_{11}O_3$).

1.2 Verbindungen höherer Ordnung

Verbindungen, wie die bis jetzt besprochenen, bei denen durch kovalenten oder elektrovalenten Elektronenausgleich für die beteiligten Bindungspartner erstmals Edelgasschalen erreicht werden, heißen »Verbindungen erster Ordnung«. Die Fähigkeit der Atome zur Bindung anderer Atome ist aber nach Bildung dieser Verbindungen noch nicht erschöpft, wenn sie über ungebundene Elektronen oder über Elektronenlücken verfügen: durch Anlagerung von Atomen oder Molekülen vermögen viele Verbindungen erster Ordnung unter Energiegewinn in »Verbindungen höherer Ordnung« (»Koordinationsverbindungen«[15] bzw. »Komplexe«[15]) überzugehen. Bezüglich der Namen (Nomenklatur) der betreffenden Verbindungen vgl. Anh. VIII.

1.2.1 Die koordinative Bindung

Bindungsmechanismus. Die Verknüpfung der bei der Komplexbildung neu in ein zentrales Teilchen Z (Atom, Ion oder Molekül) eintretenden Liganden[15] L erfolgt jeweils durch ein gemeinsames Elektronenpaar unter Ausbildung einer »koordinativen Bindung«:

$$Z{:}L$$

Letztere stellt eine mehr oder weniger polare Atombindung dar, die bei sehr großem Elektronegativitätsunterschied der Komplexpartner Z und L in eine mehr oder weniger polarisierte Ionenbindung übergeht (vgl. S. 155). Das betreffende Elektronenpaar der Koordinationsbindung kann dabei formal ganz von L, hälftig von Z und L oder ganz von Z stammen:

$Z{:} + L \longrightarrow Z{:}L$	$Z{\cdot} + {\cdot}L \longrightarrow Z{:}L$	$Z + {:}L \longrightarrow Z{:}L.$
Komplexbildung am Elektronendonator	Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor	Komplexbildung am Elektronenakzeptor

[15] coordinare (lat.) = beiordnen; complexus (lat.) = verbunden; ligare (lat.) = binden; donator (lat.) = Geber; acceptor (lat.) = Empfänger.

Im Allgemeinen vermag ein Zentralatom oder -ion gleichzeitig mit mehreren Liganden Bindungsbeziehungen einzugehen. In den so gebildeten Komplexen ZL_n bezeichnet man die Zahl der vom Zentrum gebundenen Liganden als »Koordinationszahl« (»Zähligkeit«; »Liganz«; »koordinative Wertigkeit«). Erfolgt die Komplexbildung eines Nichtmetall-Liganden L mit einem Nichtmetallatom oder -ion, so deutet man den Bindungsmechanismus mit Vorteil als Komplexbindung am Elektronendonator oder -donatorakzeptor Z (Bildung von Nichtmetall-Komplexen), erfolgt sie andererseits mit einem Metallatom oder -ion, so beschreibt man die Bindungsknüpfung zweckmäßigerweise als Komplexbildung am Elektronenakzeptor Z (Bildung von Metall-Komplexen).

Gemäß dem Gesagten sind koordinative Bindungen von kovalenten oder elektrovalenten Bindungen nicht zu unterscheiden, da die Herkunft der Elektronen bei der fertigen Bindung keine Rolle mehr spielt. So sind z. B. in dem aus H^+ und $:NH_3$ zustandekommenden Komplex NH_4^+ alle 4 N−H-Bindungen genau gleichwertig; die koordinative N−H-Bindung unterscheidet sich also in nichts von den drei kovalenten N−H-Bindungen des Moleküls NH_3. Entsprechendes gilt etwa für die Element-Fluor-Bindungen in den aus BF_3 oder BeF_2 und F^- hervorgehenden Anionen BF_4^- oder BeF_4^{2-}.

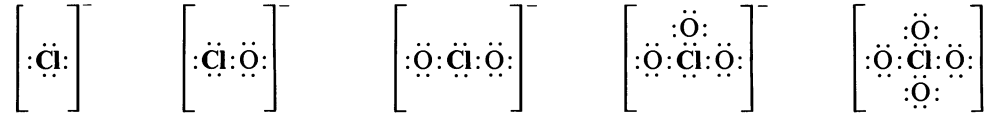
Die Komplexbildung am Elektronendonator bzw. -akzeptor führt zu einer positiven bzw. negativen Formalladung an Z und einer negativen bzw. positiven Formalladung an L, während die Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor den Ladungszustand von Z und L nicht ändert. Tragen Z und/oder L vor der Komplexbildung bereits Ladungen, so addieren sich naturgemäß die bei der koordinativen Verknüpfung neu auftretenden Ladungen zu den bereits vorhandenen. Allerdings sagen die Formalladungen im Falle der koordinativen Bindungen nichts über die effektive Ladung der Bindungspartner, d. h. nichts über die Bindungspolaritäten aus (bezüglich Einzelheiten siehe unten).

Charakterisierung der Koordinationsverbindungen. Sind Komplexe ZL_n nach außen hin ungeladen (»komplexe Moleküle«), so entsprechen deren Eigenschaften (z. B. thermisches, Löslichkeits-, elektrisches Verhalten) im Wesentlichen den kovalenten Verbindungen (S. 142). Sind sie andererseits positiv oder negativ geladen, so bilden sie zusammen mit Gegenionen »Ionenkristalle« (»komplexe Salze«) mit den typischen Eigenschaften heterovalenter Verbindungen (S. 129).

1.2.2 Komplexbildung am Elektronendonator

Das Chlorid-Ion Cl^- (Abb. 6.33a) im Natriumchloridmolekül Na^+Cl^- enthält vier freie Elektronenpaare, die zur Auffüllung unvollständiger Elektronenschalen anderer Atome dienen können. Lagert man etwa an diese Elektronenpaare 1, 2, 3 oder 4 Sauerstoffatome O an, deren Elektronensextett dabei zu einem Oktett ergänzt wird, so gelangt man zu den vier Komplexionen (Abb. 6.33b–e) mit den »Zähligkeiten« 1–4 des zentralen Chlors.

Damit ist zugleich die auf S. 121 gestellte Frage beantwortet, warum sich vom Natriumchlorid NaCl zwar Verbindungen der Formel NaClO, $NaClO_2$, $NaClO_3$ und $NaClO_4$, aber keine der Zu-

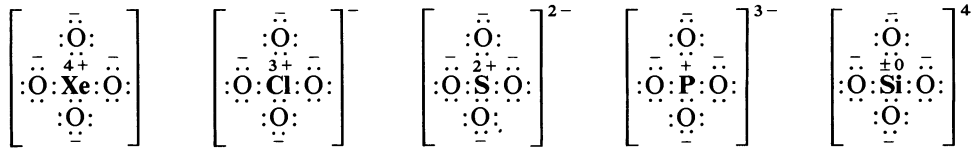


Chlorid-Ion (a) **Hypochlorit-Ion** (b) **Chlorit-Ion** (c) **Chlorat-Ion** (d) **Perchlorat-Ion** (e)

Abb. 6.33

sammensetzung $NaClO_5$, $NaClO_6$ usw. ableiten und warum z. B. $NaClO_3$ in wässeriger Lösung in die Ionen Na^+ und ClO_3^- dissoziiert.

In ähnlicher Weise wie das Chlorid-Ion Cl^- können z. B. auch an das Xenon-Atom Xe, Sulfid-Ion S^{2-}, Phosphid-Ion P^{3-} und Silicid-Ion Si^{4-}, die jeweils ein Außenelektronenoktett aufweisen, Sauerstoffatome angelagert werden. Die Endglieder $[ZO_4]^{n-}$ (jeweils Zähligkeit 4 für Z) haben dabei, wenn man zugleich die bei der koordinativen Bindung auftretenden formalen Ladungszahlen berücksichtigt, folgende Elektronenformeln (Abb. 6.34f–k).



Xenontetraoxid (f) **Perchlorat-Ion** (g) **Sulfat-Ion** (h) **Phosphat-Ion** (i) **Silicat-Ion** (k)

Abb. 6.34

Man kann die Schreibweise letzterer Elektronenformeln dadurch weitgehend vereinfachen, dass man alle Elektronen und Formalladungen weglässt und die Verbindungen durch »Komplexformeln« (s. Abb. 6.35) zum Ausdruck bringt. Diese »komplexe Schreibweise« wurde von dem deutsch-schweizerischen Chemiker Alfred Werner (1866–1919) schon lange vor Kenntnis der Elektronenformeln eingeführt. Noch kürzer kann man natürlich die Formeln durch einfache Aneinanderreihung der Atomsymbole wiedergeben: XeO_4, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-}.

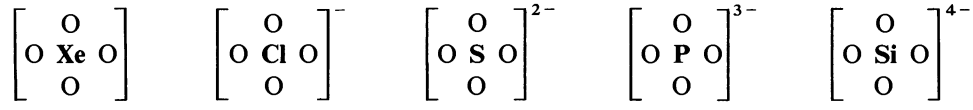


Abb. 6.35

Nicht nur Atome oder Atomionen, sondern auch Molekülatome mit abgeschlossener Elektronenschale (Oktett), darüber hinaus Atome mit unvollständiger Elektronenschale vermögen als Elektronendonatoren Liganden mit Elektronenlücken zu koordinieren. So kann etwa an das Molekülatom N der Amine $:NH_3$ oder $:NF_3$ in ersterem Falle H^+, in letzterem Falle O oder F^+ unter Bildung von Ammonium NH_4^+, Stickstofftrifluoridoxid ONF_3 und Trifluorammonium NF_4^+ angelagert werden. Auch addiert das Schwefelatom S, das in der Außenschale ein Elektronensextett aufweist, 1, 2 oder 3 O-Atome unter Bildung von Schwefelmonooxid SO (isoelektronisch mit O_2; s. dort), Schwefeldioxid SO_2 (isoelektronisch mit O_3) oder Schwefeltrioxid SO_3 (kein Sauerstoffanalogon bekannt; s. unten).

Die Gesamtwertigkeit (»Oxidationsstufe«; s. dort) der Zentralatome in Komplexen ist gleich der Summe der aus den »Elektronenformeln« zu entnehmenden »Bindungs- und Formalladungszahlen« (Xenon im Tetraoxid: $4+4=8$-wertig; Chlor im Perchlorat: $4+3=7$-wertig; Schwefel im Sulfat: $4+2=6$-wertig; Phosphor im Phosphat: $4+1=5$-wertig; Silicium im Silicat: $4+0=4$-wertig usw.).

Für die Struktur von Komplexen gilt das bei den kovalenten Verbindungen erster Ordnung Gesagte (vgl. S. 150 und 343). Demgemäß sind die Komplexe (Abb. 6.34f–k) sowie NH_4^+, ONF_3, NF_4^+ tetraedrisch, das Ion (Abb. 6.33d) pyramidal und das Ion (Abb. 6.33c) gewinkelt aufgebaut, da das jeweilige Zentralatom von vier (σ+ n)-Elektronenpaaren umgeben ist, die sich nach den Ecken eines Tetraeders abstoßen und von denen vier, drei bzw. zwei mit Sauerstoff verbunden, die restlichen ligandenfrei sind. In analoger Weise kommt SO_2 und SO_3 ein gewinkelter und

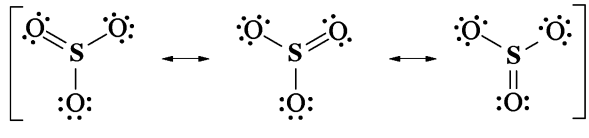
trigonal-planarer Bau zu, da das S-Atom drei nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks ausgerichtete ($\sigma+$ n)-Elektronenpaare aufweist.

Bindungsverhältnisse. In den Elektronendonator-Komplexen erfolgt typischerweise eine Kombination von im Periodensystem der Elemente rechts stehenden Atome, sodass also – gemäß dem auf S. 142 Besprochenem – die Zentralatome oder -ionen mit den Ligandenatomen durch mehr oder weniger polare kovalente Bindungen (Atombindungen) verknüpft sind (die durch Kombination von Nichtmetall-Elektronendonatoren als Zentrum mit Metallkation-Liganden hervorgehenden Komplexe rechnet man in der Regel nicht zu den Elektronendonator-, sondern Elektronenakzeptor-Komplexen und betrachtet mithin die Metallkationen als Zentrum, die Nichtmetalldonatoren als Liganden). Außer durch kovalente Bindungen sind die Partner der Elektronendonator-Komplexe – bedingt durch die positiven Ladungen von Z und negativen Ladungen von L – im Sinne des auf S. 129 Besprochenen zusätzlich durch elektrovalente Bindungen (Ionenbindungen) verknüpft.

Teilt man etwa im Falle der Komplexe (Abb. 6.33b–6.34k) die m positiven Formalladungen von Z durch die Anzahl n der formal einfach-negativ geladenen O-Atome und addiert den so ermittelten elektrovalenten Anteil der ZO-Bindungen zur jeweils vorliegenden kovalenten Einfachbindung, so ergibt sich insgesamt der »formale Bindungsgrad« der betreffenden ZO-Bindungen. Im Falle des Sulfat-Ions SO_4^{2-} beträgt letzterer etwa $m/n + 1 = \frac{1}{2} + 1 = 1.5$, womit auch die SO-Bindungslänge von 1.51 Å übereinstimmt die zwischen der kovalenten SO-Einfach- und -Doppelbindungslänge liegt. Entsprechend der Zunahme der Formalladung des Z-Atoms in Richtung SiO_4^{4-} über PO_4^{3-} und SO_4^{2-} bis ClO_4^- erhöht sich der Bindungsgrad der ZO-Bindungen von 1.0 über 1.25 und 1.5 bis 1.75; in gleicher Richtung verkürzt sich die Bindungslänge von 1.63 Å über 1.55 Å und 1.51 Å bis 1.46 Å. Die XeO-Bindungslänge in XeO_4 (XeO-Bindungsgrad 2.0) von 1.74 Å lässt sich allerdings nicht mit den ZO-Bindungslängen von SO_4^{4-}, PO_3^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^- vergleichen, in welchen Z einer niedrigeren Elementperiode entstammt, sondern nur mit der IO-Bindung in IO_4^- (1.78 Å). Bei Komplexen wie XeO_4, ClO_4^- oder SO_4^{2-} können allerdings die hohen »Formalladungen« der Zentralatome (4+, 3+ bzw. 2+; vgl. Abb. 6.34f–h) durch eine Polarisierung der ZO-Bindungen kompensiert werden. Die größere Elektronegativität des Sauerstoffs (3.50) im Vergleich zum Xenon (2.4), Chlor (2.83) oder Schwefel (2.44) bedingt jedoch, dass die effektiven Ladungen der Zentralatome auch im Ion noch kleine positive Werte besitzen (z. B. ca. 0.3+ in SO_4^{2-}).

In SO, SO_2 und SO_3, die durch Kombination von S-Atomen (Elektronensextett) als Elektronendonatoren mit O-Atomen (Elektronensextett) hervorgehen, erlangen zunächst nur die Ligandenatome ein Elektronenoktett. Durch Betätigung freier Elektronenpaare an SO-π-Bindungen erreicht aber auch das Schwefelatom in den betreffenden Komplexen das erwünschte Elektronenoktett, wie im Falle von SO_3 durch die Mesomerieformel (Abb. 6.36) zum Ausdruck gebracht sei (für SO und SO_2 vgl. das auf S. 143 und 1025 bei O_2 und O_3 Gesagte).

Somit sind die S- und O-Atome in Schwefeltrioxid SO_3, das mit Bortrifluorid BF_3 isovalenzelektronisch ist (vgl. S. 148) , durch kovalente Bindungen der Ordnung 1.33 verknüpft. Darüber hinaus führt der Elektronegativitätsunterschied der Bindungspartner zu effektiven positiven bzw. negativen Ladungen auf dem S-Atom bzw. O-Atom, sodass auch elektrovalente SO-Bindungen zu berücksichtigen sind, die zusammen mit den kovalenten Bindungen einen relativ kurzen SO-

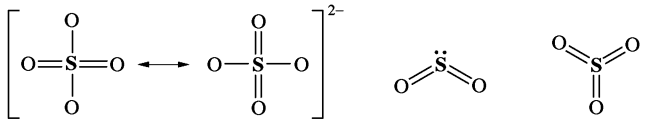


Schwefeltrioxid

Abb. 6.36

Abstand von 1.43 Å bedingen. Letzterer ist ersichtlicherweise kürzer als der SO-Abstand in SO_4^{2-} (1.51 Å; s. unten), was wesentlich darauf zurückzuführen ist, dass im Zuge der Bildung von SO_4^{2-} aus SO_3 (formal: $SO_3 + O^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$) die Ordnungen der kovalenten SO-Bindungen von 1.33 auf 1.00 erniedrigt werden (in entsprechender Weise verlängert sich der BF-Abstand beim Übergang vom BF_3 in BF_4^- von 1.30 auf 1.41 Å).

Früher erklärte man die vergleichsweise kurzen Bindungsabstände in den Komplexen (Abb. 6.33b–6.34k) bzw. in SO_2 sowie SO_3 durch zusätzliche »Hingabe« (engl. »donation«) freier Elektronenpaare vom negativen Liganden in elektronenunbesetzte d-Orbitale des positiven Zentralatoms unter Erweiterung von dessen Außenelektronenschale und formulierte Valenzstrichformeln wie etwa in Abb. 6.37m–o.



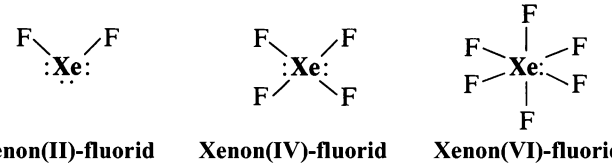
Sulfat-Ion (m) **Schwefeldioxid** (n) **Schwefeltrioxid** (o)

Abb. 6.37

Tatsächlich beteiligen sich – laut ab initio Berechnungen – d-Orbitale nicht (bzw. nur in geringem Ausmaße) an den Bindungen der Partner in Elektronendonator-Komplexen. Im Prinzip kann man sich aber noch der alten Formulierungen bedienen, wenn man sich nur dessen bewusst bleibt, dass die Summe der Bindungs- und freien Elektronenpaare des Zentrums der Elektronendonator-Komplexe immer vier beträgt und dass die darüber hinaus durch Valenzstriche angedeuteten weiteren Elektronenpaare keine Symbole für kovalente, sondern für elektrovalente Bindungen darstellen.

1.2.3 Komplexbildung am Elektronendonatorakzeptor

Erfolgt die Komplexbildung z. B. am Xe-Atom (4 freie Elektronenpaare) in der Weise, dass sich dessen freie Elektronenpaare jeweils mit zwei F-Atomen verbinden, welche hierbei je 1 Elektron zur koordinativen Bindung beisteuern, so kommt es bei der Anlagerung von 2, 4 oder 6 F-Atomen formal zur Ausbildung einer 10er-, 12er bzw. 14er-Elektronenschale (Bildung von Xenon(II)-, Xenon(IV)- oder Xenon(VI)-fluorid, s. Abb. 6.38).

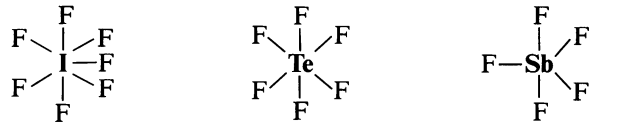


Xenon(II)-fluorid **Xenon(IV)-fluorid** **Xenon(VI)-fluorid**

Abb. 6.38

Hierbei treten wie ersichtlich, keine formalen Ladungen auf, da die auf das Xe-Atom entfallende Elektronenzahl gleich 8 ist (gebundene Elektronenpaare hälftig, freie Elektronen ganz zu Xe gerechnet), sodass die »Gesamtwertigkeit« (»Oxidationsstufe«; s. dort) hier gleich der Zahl der Bindungen ist.

In analoger Weise wie das Xe-Atom vermag das I-Atom des Iodfluorids IF (3 freie Elektronenpaare), das Te-Atom des Tellurdifluorids TeF_2 (2 freie Elektronenpaare) und das Sb-Atom des Antimontrifluorids SbF_3 (1 freies Elektronenpaar) je freies Elektronenpaar 2 F-Atome zu



Iod(VII)-fluorid **Tellur(VI)-fluorid** **Antimon(V)-fluorid**

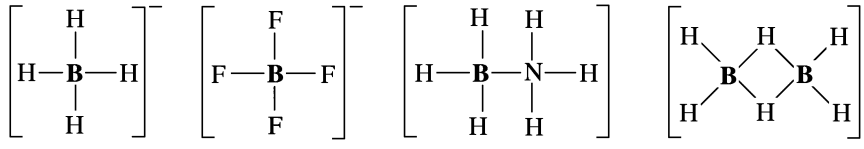
Abb. 6.39

binden unter Bildung der »hypervalenten«[16] Endglieder Iod(VII)-, Tellur(VI)- und Antimon(V)-fluorid (s. Abb. 6.39).

Elektronendonatorakzeptor-Komplexe werden von Atomen oder Molekülatomen als Zentren mit freien Elektronenpaaren nur mit besonders elektronegativen Teilchen wie F_2, Cl_2, $(OR)_2$ als Liganden gebildet. Bezüglich weiterer Einzelheiten über die Bindungsverhältnisse (polare Atombindungen) und die Struktur der betreffenden Komplexe (XeF_2: gewinkelt; XeF_4 quadratisch-planar; XeF_6: verzerrt-oktaedrisch; IF_7: pentagonal-bipyramidal; TeF_6: oktaedrisch; SbF_5: trigonal-bipyramidal) vgl. S. 398 und 346.

1.2.4 Komplexbildung am Elekronenakzeptor

Das Molekülzentrum Bor in Verbindungen BX_3 wie etwa BH_3 oder BF_3 wirkt als Elektronenakzeptor, da es im Sinne des auf S. 143 Besprochenen nur ein Elektronensextett aufweist. Es ist dementsprechend zur Erlangung eines Elektronenoktetts bestrebt, einen Elektronendonator wie H^-, F^- oder NH_3 – unter Bildung der durch Valenzstrichformeln wiedergegebenen Komplexe (Abb. 6.40a–c) – anzulagern.



Tetrahydrido-borat(III)-Ion (a) **Tetrafluoro-borat(III)-Ion** (b) **Ammin-boran** (c) **Diboran** (d)

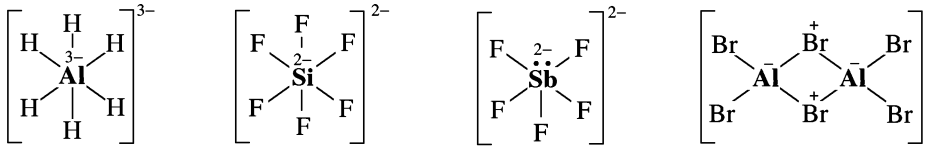
Abb. 6.40

Das Bestreben der B-Atome in BH_3 nach Vervollständigung seiner Elektronenschale ist dabei so groß, dass sich zwei BH_3-Moleküle im Sinne der Valenzstrichformel (Abb. 6.40d) zusammenlagern, indem sich die B-Atome jeweils an einem BH-Bindungselektronenpaar des anderen BH_3-Moleküls beteiligen und dadurch ein Elektronenoktett erlangen (im monomeren BF_3 erfolgt die Auffüllung der Elektronenschale des Bors durch Betätigung der hier vorhandenen freien Elektronenpaare von F an den BF-Bindungen; vgl. S. 148). Wie sehr in der Tat die Vereinigung zweier BH_3-Moleküle zur Stabilisierung von BH_3 beiträgt, ersieht man daraus, dass die Bindungsenthalpie ΔH_f für BH_3 den Wert $+100\,kJ\,mol^{-1}$ und für $\frac{1}{2}(BH_3)_2$ den Wert $+18\,kJ\,mol^{-1}$ besitzt, sodass die Dimerisierung von BH_3 also vergleichsweise exotherm ist: $BH_3 \longrightarrow \frac{1}{2}(BH_3)_2 + 82\,kJ$. Zum Unterschied von den endständigen H-Atomen in Diboran $(BH_3)_2$, die wie üblich mit einem B-Atom durch »Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen« (2z2e-Bindungen) verbunden sind, erfolgt die Verknüpfung der mittelständigen H-Atome (»Brückenwasserstoffatome«)

[16] hyper (griech.) = über, darüber hinaus, mehr als gewöhnlich; die p-Block-Zentralatome hypervalenter Verbindungen weisen mehr als 8 Elektronen auf.

gleich mit zwei B-Atomen durch ein Elektronenpaar, sodass also »Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen« (3z2e-Bindungen) vorliegen. Da in $(BH_3)_2$ die Zahl zur Verfügung stehenden Außenelektronen zur Bildung von 2z2e-Bindungen nicht ausreicht, zählt man Diboran zur Klasse der »Elektronenmangel-Verbindungen«. Man hat die 3z2e-Wasserstoffbrücken A ··H ··A′ von H zwischen positivierten Bindungspartnern A und A′ (H ist elektronegativer als B in B ··H ··B) früher auch als »anionische Wasserstoffbrücken« bezeichnet und sie damit von den auf S. 173 zu besprechenden »kationischen Wasserstoffbrücken« X–H ··:Y von H zwischen negativierten Bindungspartnern X und Y unterschieden (S. 178). Das H-Atom der 3z2e-Wasserstoffbrücken liegt typischerweise symmetrisch zwischen den Bindungspartnern und bildet mit diesen einen spitzen Winkel.

Im Unterschied zu den Verbindungen des Typs BX_3, CX_4 und NX_3, deren Molekülzentren der ersten Achterperiode angehören und welche einen oder in letzteren beiden Fällen – keinen Elektronendonator zu koordinieren vermögen, lagern deren Verbindungshomologen mit Molekülzentren aus der zweiten oder einer höheren Achterperiode bis zu drei Liganden mit freien Elektronenpaaren an. Beispielsweise addieren AlH_3, SiF_4 oder SbF_3 maximal $3\,H^-$ oder $2\,F^-$ (vgl. Abb. 6.41e–g; analog bildet AlF_3 mit F^- den Komplex AlF_6^{3-}).



Hexahydrido-aluminat(III)-Ion (e)

Hexafluoro-silicat(IV)-Ion (f)

Pentafluoro-antimonat(III)-Ion (g)

dimeres Aluminium(III)-bromid (h)

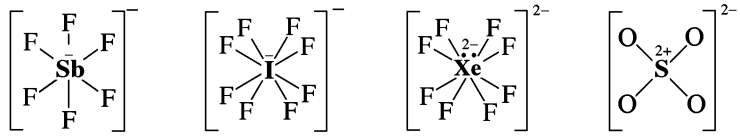
Abb. 6.41

Das Bestreben der Al-Atome in AlH_3 zur Koordination von Elektronendonatoren ist wiederum so groß, dass sich AlH_3-Moleküle über »anionische« Al ··H ··Al-Brücken zusammenlagern. Wegen der Möglichkeit von Al in AlH_3 zur Addition von 3 Donatoren werden alle 3 H-Atome des Moleküls für 3z2e-Bindungen herangezogen, was zu einem »Polyalan« (AlH_3) führt (ReO_3-Struktur, vgl. S. 135). In analoger Weise bildet AlF_3 ein Polymer $(AlF_3)_x$, wogegen $AlBr_3$ – als Folge der größeren räumlichen Ausdehnung von Br – Dimere $(AlBr_3)_2$ (s. Abb. 6.41h) ergibt, in welchen die Al-Atome der $AlBr_3$-Moleküle jeweils eines der freien Elektronenpaare des anderen $AlBr_3$-Moleküls koordinieren (eine intermolekulare Koordination der freien Elektronenpaare ist hier – und entsprechendes gilt für AlF_3 – energetisch günstiger als eine intramolekulare Elektronenkoordination wie bei BF_3). Da die Zahl der zur Verfügung stehenden Außenelektronen in vorliegendem Falle für 2z2e-Bindungen ausreicht, ist $(AlBr_3)_2$ naturgemäß keine Elektronenmangelverbindung.

Außer Atomen von Verbindungen erster Ordnung vermögen vielfach auch Atome von Verbindungen höherer Ordnung weitere Elektronendonatoren zu koordinieren, wie die Formeln (Abb. 6.42i–m) (Addukte von SbF_5, IF_6, IF_7, XeF_6 mit F^- bzw. SO_3 mit O^{2-}) zum Ausdruck bringen (SO_4^{2-} lässt sich mithin als Elektronendonator-Komplex von $S^{2-} + 4\,O$ (s. oben) oder als Elektronenakzeptor-Komplex von $SO_3 + O^{2-}$ beschreiben).

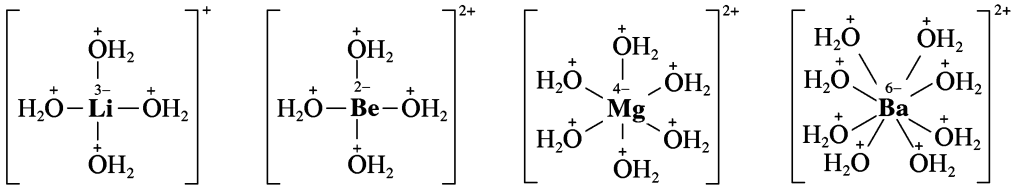
Während Atome der Nichtmetalle in Verbindungen gegebenenfalls als Elektronenakzeptoren wirken, trifft letztere Eigenschaft für alle Kationen der Metalle zu. Beispiele sind etwa die aus den Ionen Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+} und dem Elektronendonator H_2O hervorgehenden Komplexe (Abb. 6.43n–q), die man als »Hydrate« (allgemein »Solvate«[17]): bei Koordination mit Donatoren wie Wasser, Ammoniak, Alkohol usw.) bezeichnet.

[17] Solvo (lat.) = ich löse. Solvatation = Bildung von Solvaten mit dem Lösungsmittel.



Hexafluoro-antimonat(V)-Ion (i) | **Octafluoro-iodat(VII)-Ion** (k) | **Octafluoro-xenat(VI)-Ion** (l) | **Tetraoxo-sulfat(VI)-Ion** (m)

Abb. 6.42



Tetraaqua-lithium(I)-Ion (n) | **Tetraaqua-beryllium(II)-Ion** (o) | **Hexaaqua-magnesium(II)-Ion** (p) | **Octaaqua-barium(II)-Ion** (q)

Abb. 6.43

Die weiter oben beschriebene Komplexbildung am Elektronendonator und -donatorakzeptor lässt sich formal auch als Komplexbildung am Elektronenakzeptor behandeln. So könnten die Komplexverbindungen und -ionen XeO_4, ClO_4^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-} und SiO_4^{4-} durch Koordination von jeweils 4 Oxid-Ionen O^{2-} mit den als Elektronenakzeptoren wirkenden, positiv geladenen Zentral-Ionen Xe^{8+}, Cl^{7+}, S^{6+}, P^{5+} und Si^{4+} entstanden sein. In analoger Weise könnten sich die Moleküle IF_7, TeF_6 oder SbF_5 aus den Ionen I^{7+}, Te^{6+} oder Sb^{5+} und 7, 6 oder 5 Fluorid-Ionen F^- aufbauen. Vielfach bevorzugt man letztere Betrachtungsweise, und zwar insbesondere dann, wenn das Zentralatom wie im Falle von Si oder Sb relativ elektropositiv ist oder wenn die Herkunft komplexer Nichtmetall-Kationen wie etwa XeF_3^+, XeF_5^+, BrF_4^+, IF_6^+, ClO_3^+ usw. gedeutet werden soll.

Wie bei den Komplexen des Elektronendonator-Typs berechnet sich auch bei den Komplexen des Elektronenakzeptor-Typs die »Gesamtwertigkeit« (»Oxidationsstufe« s. dort) der Zentralatome als Summe der Bindungs- und Formalladungszahlen (z. B. B in BH_4^- oder BF_4^- $4 - 1 = 3$; Al in AlH_6^{3-} oder AlF_6^{3-}: $6 - 3 = 3$; Sb in SbF_5^{2-} oder SbF_6^-: $5 - 2 = 3$ oder $6 - 1 = 5$).

Was die Bindungsverhältnisse betrifft, so sind die Donatoren in den Elektronenakzeptorkomplexen an Nichtmetall-Atomzentren durch mehr oder weniger polare Atombindungen und an Metall-Ionenzentren durch mehr oder weniger polarisierte Ionenbindungen (bzw. Ionen-Dipol-Bindungen) geknüpft. Bezüglich Einzelheiten zu den in ersterem Komplextypus vorliegenden Kovalenzen (2z2e-, 3z2e-, 3z4e-Bindungen) vgl. das über gebundene Atome mit Elektronenoktett (S. 142, 398), mit Elektronenmangel (S. 168) oder mit Elektronenüberschuss (S. 399) an anderen Stellen Gesagte. Komplexe, bei denen die Bindung der Liganden (Anionen, Donoratome in Molekülen wie H_2O, NH_3) an die Metall-Kationen nicht durch Kovalenzen, sondern Elektrovalenzen erreicht wird, sind umso beständiger, je größer die Ladung des Zentralkations bzw. Donoranions oder das Dipolmoment (S. 160) der Donormoleküle ist und je kleiner der durch die Kationen- oder Anionenradien (S. 131, 138) bedingte Abstand ist, bis zu dem sich die Komplexpartner nähern können.

Die formalen Ladungen der Elektronenakzeptorkomplexe (vgl. Abb. 6.40–6.43) beschreiben – insbesondere im Falle weniger elektonegativer Komplexzentren – die tatsächlich vorlie-

genden Ladungsverhältnisse nicht richtig. Z. B. beträgt die Formalladung von Be im Tetrafluoroberyllat-Ion BeF_4^{2-}, das man sich aus einem Be^{2+}-Kation und vier F^--Anionen entstanden denken kann, gleich 2−, die sich mit dem Metallcharakter von Be naturgemäß nicht vereinbaren lässt (pro angelagertes F^--Ion wird dem Be^{2+}-Ion formal 1 negative Ladung übertragen, während die Ladung von F^- verschwindet). Ein mesomerer Ladungsausgleich ist hier nicht möglich. Tatsächlich handelt es sich wegen der großen Elektronegativitätsdifferenz der Komplexpartner ($\chi_F - \chi_{Be} = 4.10 - 1.47 = 2.63$), die einen 75 %-igen Ionencharakter der BeF-Bindungen bedingt (S. 158), nicht um polare BeF-Atombindungen, sondern wahrheitsgetreuer um polarisierte $Be^{2+}F^-$-Ionenbindungen, in die erstere durch reduktiven Ladungsausgleich übergehen. In Wirklichkeit wird nur $\frac{1}{4}$ der Ladung jedes F^--Ions – also insgesamt 1 negative Ladung – auf das Be^{2+}-Ion übertragen, sodass es statt der formalen Ladungszahl 2− die effektive Ladungszahl 1+ besitzt. In Übereinstimmung mit der Erwartung ist somit im BeF_4^{2-}-Ion das zentrale Metall-Ion positiv und jedes der vier Fluorid-Liganden partiell negativ aufgeladen. Entsprechendes gilt für andere Elektronenakzeptor-Komplexe, die sich in der Regel aus weniger elektronegativen Zentren und elektronegativeren Liganden aufbauen. Bezüglich derStrukturen der Elektronenakzeptor-Komplexe mit Nichtmetall-Zentren (B in BX_4^-, H_3BNH_3, B_2H_6: tetraedrisch; SiF_6^{2-}: oktaedrisch; SbF_5^{2-}: quadratisch-pyramidal; SbF_6^-: oktaedrisch; IF_8^-, XeF_8^{2-}: antikubisch) vgl. S. 343. Die Zahl der vom Metall-Kationzentrum angelagerten Ionen oder Dipolmoleküle wird – einerseits von den Ladungsverhältnissen – andererseits durch den auf der Oberfläche des Zentralions zur Verfügung stehenden Platz und durch die Möglichkeit einer regelmäßigen Anordnung der – sich meist gegenseitig abstoßenden – Addenden bedingt. Die drei einfachsten Körper von hoher Symmetrie sind das Tetraeder, das Oktaeder und das Hexaeder (Würfel)[18]. Dementsprechend findet man je nach dem Größenverhältnis von Kation zu Addend vor allem die Koordinationszahlen 4 (vier Ecken eines Tetraeders besetzt), 6 (sechs Ecken eines Oktaeders besetzt) und 8 (acht Ecken eines Antiprimas besetzt)[18], während die sehr kleinen Koordinationszahlen 2 und 3 bzw. die ungeraden Koordinationszahlen 5, 7 und 9 viel seltener vorkommen.

1.3 Assoziate von Molekülen

Nach Vereinigung der Atome zu valenzmäßig abgesättigten Verbindungen erster oder höherer Ordnung (S. 122, 163) als Folge der Wirkung »zwischen-atomarer Kräfte« (»chemischer Kräfte«) bleibt den betreffenden Verbindungsmolekülen noch die Fähigkeit, sich als Folge der Wirkung der – viel kleineren – »zwischen-molekularen Kräfte« (»van-der-Waals-Kräfte« im weiteren Sinne) zu »Assoziaten« (»Aggregaten«) dieser Moleküle zu vereinigen (gelegentlich werden Assoziate auch als »Komplexe« bezeichnet, z. B. CT-Komplexe, s. unten). Letztere Kräfte bedingen den Zusammenhalt der Moleküle in der kondensierten (seltener gasförmigen) Phase, sodass sie also die Struktur der Flüssigkeiten und Feststoffe mitbestimmen. Die schwachen zwischenmolekularen Kräfte (Bindungsenergien meist $< 20\,kJ\,mol^{-1}$) stellen im gewissen Sinne Folgeerscheinungen der stärkeren zwischenatomaren Kräfte dar (Bindungsenergien meist $> 200\,kJ\,mol^{-1}$; man vergleiche die auf extrem starken Wechselwirkungen beruhenden Bindungen der Quarks innerhalb der Nukleonen und – als Folgeerscheinung hierzu – die schwächeren Bindungen der Nukleonen untereinander in den Atomkernen, S. 92). Nachfolgend sei zunächst

[18] Tetraeder = Vierflächner (4 Ecken, 6 Kanten, 4 Dreiecksflächen), Hexaeder (Würfel) = Sechsflächner (8 Ecken, 12 Kanten, 6 Quadratflächen) und Oktaeder = Achtflächner (6 Ecken, 12 Kanten, 8 Dreiecksflächen) gehören neben demPentagondodekaeder = Zwölfflächner (20 Ecken, 30 Kanten, 12 Fünfecksflächen; vgl. S. 1004) und dem Ikosaeder = Zwanzigflächner (12 Ecken, 30 Kanten, 20 Dreiecksflächen; vgl. S. 1004) zu den fünf so genannten regelmäßigen Polyedern (Platonische Körper). Vom Pentagondodekaeder ist ein weiterer Zwölfflächner, das (Trigon-)Dodekaeder, zu unterscheiden (8 Ecken, 18 Kanten, 12 Dreiecksflächen; vgl. S. 1233). Das Antiprisma stellt einen Würfel dar, bei dem gegenüberliegende quadratische Flächen um 45° gegeneinander verdreht sind. Die antiprismatische Koordination ist aus elektrostatischen Gründen günstiger als die kubische. (Polyederformel von L. Euler (1707–1783): Ecken + Flächenzahl = Kantenzahl + 2.)

allgemein auf die zwischenmolekularen Bindungen von (ungeladenen oder geladenen) Molekülen begrenzter dreidimensionaler Ausdehnung eingegangen, die im Grenzfall in zwischenatomare Bindungen übergehen können. Anschließend sollen die durch teilweisen Protonen- oder Elektronen-Transfer zwischen Molekülen hervorgehenden Assoziate als Beispiele eingehender besprochen werden.

1.3.1 Die zwischenmolekulare Bindung

Bindungsmechanismen. In derselben Weise, in der sich entgegengesetzt geladene Ionen untereinander anziehen (S. 131), können sich auch Ionen und Moleküle mit »permanenten Dipolmomenten« μ, sowie Dipolmoleküle untereinander anziehen und auf diese Weise Molekülaggregate bilden. Die Kraft F, mit der dies geschieht, lässt sich für verschiedene Fälle durch folgende Gleichungen wiedergeben:

$F_{\text{Ion/Ion}} \sim \left\lvert \frac{e_1 \cdot e_2}{d^2} \right\rvert$	$F_{\text{Ion/Dipol}} \sim \left\lvert \frac{e_1 \cdot \mu_2}{d^3} \right\rvert$	$F_{\text{Dipol/Dipol}} \sim \left\lvert \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{d^4} \right\rvert$
Reichweite ca. 500 Å	ca. 15 Å	ca. 5 Å

(e = Ladung des Ions; μ = Dipolmoment; d = Abstand der Ladungsschwerpunkte der Ionen bzw. Dipolmoleküle). Man sieht daraus, dass die »Dipolkräfte« bei gleichen Abständen d gemäß dem größenmäßigen Unterschied zwischen e und μ (vgl. S. 160) sehr viel kleiner als die »Ionenkräfte« sind und zudem mit wachsendem Abstand der Ladungen entsprechend der höheren Potenz von d sehr viel rascher abklingen als diese.

Die vergleichsweise großen Anziehungskräfte zwischen Kationen und Anionen bedingen – wie besprochen – in jedem Falle chemische Bindungen zwischen den Teilchen. Die Wechselwirkungskräfte zwischen Ionen und Dipolmolekülen variieren jedoch mit der Größe und mit dem Abstand der Ladungen beachtlich und werden dementsprechend je nach ihrer Stärke als zwischenatomare oder -molekulare Bindungen klassifiziert. So sind die Bindungen zwischen den kleinen Kationen und Dipolmolekülen aufgrund der Möglichkeit, sich bis zu kurzen Abständen anzunähern, den chemischen Bindungen zuzurechnen (s. unten), während die Anziehungskräfte zwischen den größeren Anionen und Donormolekülen, die sich weniger weitgehend annähern können, zu den van-der-Waals-Bindungen gezählt werden. Die vergleichsweise kleinen und richtungsabhängigen auch als »Orientierungskräfte« bezeichneten Anziehungskräfte zwischen Dipolmolekülen untereinander liefern immer zwischenmolekulare Bindungen.

Auch ungeladene Teilchen ohne permanentes Dipolmoment können mit Ionen, Dipolmolekülen oder sogar ungeladenen dipollosen Teilchen in Bindungsbeziehung treten. So vermag etwa ein Ion oder ein Dipolmolekül die Elektronenhülle eines dipollosen Teilchen entsprechend seiner Polarisierbarkeit (»Weichheit«) α in ähnlicher Weise wie ein Kation die Elektronenhülle eines Anions zu deformieren (polarisieren). Hierdurch erlangt das betrachtete Teilchen (Edelgasatom, symmetrisches Molekül) ein mehr oder weniger großes »induziertes Dipolmoment« μ und wird dann vom Ion bzw. von dem Molekül mit permanentem Dipol gebunden. Die anziehende Wechselwirkung dipolloser Moleküle (oder Atome) untereinander, welche in Form der »London'schen Dispersionskräfte« den Zusammenhalt derartiger Teilchen (z. B. Edelgasatome, H_2, CH_4) in der kondensierten Phase vermitteln, lässt sich in stark vereinfachender Weise mit einer Korrelation (Synchronbewegung) der durch das Umlaufen der negativen Atomelektronen um die positiven Atomkerne bedingten fluktuierenden Dipolmomente zurückführen (tatsächlich sind die Dispersionswechselwirkungen eine quantenmechanische Erscheinung). Die Kräfte F (van-der-Waals-Kräfte im engeren Sinne), welche die Anziehung zwischen den dipollosen Teilchen und den Ionen, Dipolen sowie zwischen den dipollosen Teilchen untereinander bewirken (»London'sche Dispersionskräfte«), können durch nachfolgende Gleichungen wiedergegeben

werden:

$$F_{\text{Ion/ind. Dipol}} \sim \left|\frac{e_1^2 \cdot \alpha_2}{d^5}\right| \qquad F_{\text{Dipol/ind. Dipol}} \sim \left|\frac{\mu_1^2 \cdot \alpha_2}{d^7}\right| \qquad F_{\text{Dispersion}} \sim \left|\frac{I\alpha_1 \cdot \alpha_2}{d^7}\right|$$

(e bzw. μ = Ladung bzw. Dipolmoment der Teilchen, von denen das polarisierende Feld ausgeht; $I = I_1 I_2/(I_1 + I_2)$ mit I_1, I_2 = Ionisierungsenergien; d = Abstand der Ladungsschwerpunkte der Ionen bzw. Moleküle mit induziertem Dipol). Als Folge der hohen Potenzen von d sind die betreffenden Anziehungskräfte von sehr kleiner Reichweite und auch vergleichsweise klein.

Die Dispersionskräfte nehmen als schwächste aller zwischenmolekularen Kräfte mit der Molekülmasse (richtiger: Molekülvolumen) und der Zahl sowie Weichheit polarisierbarer Elektronen rasch zu. Demgemäß steigt etwa der Siedepunkt für Wasserstoff in Richtung zunehmender Masse (für $H_2/D_2/T_2$ = 20/23/25 K); auch haben fluorhaltige Verbindungen wegen der schlecht polarisierbaren Fluorelektronen vergleichsweise niedrige Siedepunkte (z. B. SF_6/CCl_4 bei fast gleicher Masse = −64/+77 °C).

Den besprochenen anziehenden Kräften $F_{\text{anziehend}}$ wirken – wie bei der Ionenbindung (S. 131) bereits besprochen wurde – abstoßende Kräfte von der Größe $F_{\text{abstoßend}} \sim B/d^n$ der sich gegenseitig durchdringenden Elektronenhüllen der betrachteten Atome, Ionen, Dipole, dipollosen Molekülen entgegen. Tatsächlich ist der als »Austauschabstoßung« (engl. »exchange repulsion«) bezeichnete Effekt eine Folge des Pauli-Prinzips, wonach die Annäherung von Elektronen gleichen Spins energetisch ungünstig ist. Erst die Summe der entsprechenden Energiebeiträge $E_{\text{anziehend}}$ und $E_{\text{abstoßend}}$, die den erwähnten Kräften entsprechen, ergibt die Gesamtenergie E, welche im Sinne der Abb. 6.8 beim Abstand d_0 ein Minimum durchläuft. Dieses liegt mit abnehmenden Anziehungskräften der betrachteten Teilchen bei wachsenden Abständen und ist dann auch abnehmend tief. Naturgemäß wirken im Falle der Bindungen zwischen den Ionen zusätzlich die erwähnten schwächeren Bindungen, die aber hier in erster Näherung vernachlässigt werden können.

Charakterisierung der Assoziate von Molekülen. Die zwischenmolekularen Kräfte sind u. a. für den Zusammenhalt der Moleküle (»Kohäsion«[19]) sowie die Haftwirkung zwischen den Stoffen (»Adhäsion«[19]) verantwortlich und bedingen damit den Übergang der Gase in den flüssigen oder festen Zustand, den Widerstand der so gebildeten festen Stoffe gegen ein Zerbrechen, Zerreißen, Zerschneiden, die Viskosität der flüssigen Stoffe, die Wirksamkeit eines Klebers, die Adsorption von Stoffen an Grenzflächen (vgl. S. 1679) usw. (bei makromolekularen Stoffen sind die zahlreichen zwischenmolekularen Kräfte so groß, dass diese nicht ohne Spaltung chemischer Bindungen verdampfen). Besondere Formen der zwischenmolekularen Kräfte und zugleich Übergänge zu den chemischen Kräften stellen die nachfolgend besprochenen, zu Protonendonatorakzeptor-Komplexen (»Wasserstoffbrücken-Assoziaten«) sowie zu Elektronendonatorakzeptor-Komplexen (»charge-Transfer-Komplexen«) führenden Wechselwirkungen dar. Charakteristisch für ersteren/letzteren Typ von Assoziaten ist der partielle Übergang von Protonen bzw. Elektronen von einem Teilchen auf seinen als Protonenakzeptor bzw. Elektronenakzeptor wirkenden Bindungspartner.

1.3.2 Wasserstoffbrücken-Assoziate

i **Geschichtliches.** Die Vorstellungen über die Wasserstoffbrücken wurden ab dem Beginn des 20. Jahrhunderts in deutsch- und englischsprachigen Publikationen mehr und mehr konkretisiert. Die weitreichende Bedeutung der Wasserstoffbrücken erkannten dann ab 1920 W. M. Latimer, W. H. Rodebush, M. L. Huggins und L. Pauling. Ende 1930 lag das klassische Konzept der Wasserstoffbrücke vor,

[19] cohaerere (lat.) = zusammenhängen; adhaerere (lat.) = anhängen.

das etwa ein halbes Jahrhundert lang hindurch alle diesbezüglichen Studien bestimmte. Erst danach führten neue experimentelle Einsichten und zudem quantenmechanische Berechnungen zu dem heute vorliegenden modifizierten Konzept der Wasserstoffbrücken.

Allgemeines. Der Fluorwasserstoff HF sucht die sehr hohe Polarität seiner Bindung dadurch auszugleichen, dass sich – ganz im Sinne des oben Besprochenen – jeweils der positivierte Wasserstoff eines HF-Dipols an das negativierte Fluor eines anderen Dipolmoleküls lagert, wodurch Zick-Zack-Ketten $(HF)_x$ oder gewellte Ringe $(HF)_6$ gebildet werden, die in festem und flüssigem HF (in ersterem Falle ohne $(HF)_6$-Ringe) vorliegen (die unterschiedlichen Elektronegativitäten $\chi_H = 2.20$ bzw. $\chi_F = 4.10$ bedingen HF-Bindungen mit hohen positiven bzw. negativen Partialladungen auf H bzw. F und damit ein hohes HF-Dipolmoment μ von 1.80 Debye, s. Abb. 6.44).



Abb. 6.44

Der Wasserstoff liegt unsymmetrisch zwischen den F-Atomen, wobei der Abstand der polaren kovalenten F−H-Bindung etwas länger (0.92 Å in $(HF)_x$ und $(HF)_6$), der der polarisierten elektrovalenten H ··F-Bindung viel länger (1.58/1.61 Å in $(HF)_x/(HF)_6$) ist als der Abstand in monomerem HF (0.917 Å); auch ist der FF-Abstand (2.50/2.53 Å in $(HF)_x/(HF)_6$) kleiner als der van-der-Waals-Abstand zweier F-Atome (2.70 Å). Die Gruppierung F−H ··F ist linear (Winkel FHF 180°) und die Gruppierung H ··F−H gewinkelt (120/104° in $(HF)_x/(HF)_6$), was damit erklärt werden kann, dass sich die negativierten F-Atome der F−H ··F-Brücke voneinander abstoßen und die Verknüpfung des positivierten H-Atoms naturgemäß mit einem der besonders negativierten freien Elektronenpaare des FH-Bindungspartners erfolgt, wobei die vier (n $+\delta$)-Elektronenpaare in HF an den Ecken eines Tetraeders lokalisiert sind.

Im Unterschied zum Wasserstoff in monomerem HF, der wie üblich durch eine Zweizentren-Zweielektronen-Bindung (2z2e-Bindung) mit einem F-Atom verbunden ist, erfolgt die Verknüpfung der »Brückenwasserstoffe« in polymerem und hexamerem HF jeweils gleich mit zwei F-Atomen über 2 Elektronenpaare, sodass also Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen (3z4e-Bindungen) vorliegen. Man bezeichnet derartige, auch von anderen Elementwasserstoffen X−H mit positivierten H-Atomen und negativierten Elektronendonatoren :Y gebildeten 3z4e-Wasserstoffbrücken X−H ··:Y(X = Y = F in HF) als »Wasserstoffbrückenbindung« (kurz »Wasserstoffbrücke«; missverständlich: »Wasserstoffbindung«). Früher benannte man derartige Gruppierungen X−H ··:Y mit negativierten Partnern X und Y auch als »kationische Wasserstoffbrücken« und unterschied sie dadurch von »anionischen Wasserstoffbrücken« A ··H ··A′ (3z2e-Wasserstoffbrücken; vgl. S. 178) mit positivierten Partnern A und A′.

Wie sehr die Vereinigung von HF-Molekülen zur Stabilisierung von HF beiträgt, folgt aus den Bildungsenthalpien ΔH_f für monomeres HF (−268 kJ mol^{-1}) und polymeres HF (−300 kJ pro mol HF), wonach gilt: HF ⟶ $1/n$ $(HF)_n$ +32 kJ. Hiernach ist die Bindungsenergie der 3z4e-Wasserstoffbrücke in $(HF)_n$ (−32 kJ mol^{-1}) etwas kleiner als die der 3z2e-Wasserstoffbrücke in $(BH_3)_2$ (−82 kJ mol^{-1}; S. 178). In der Tat zählt man letztere H-Brückenbindungen noch zu den chemischen, erstere bereits zu den assoziativen Bindungen und klassifiziert demgemäß $(HF)_n$ als Assoziat und $(BH_3)_2$ als Koordinationsverbindung. Andere Verbindungen mit H-Brücken weisen häufig ähnliche Bindungsenergien auf wie festes HF (z. B. 21/< 20 kJ mol^{-1} für festes H_2O/NH_3), vereinzelt aber auch viel höhere und vielfach auch deutlich geringere.

Das anhand von polymeren HF erörterte, für viele andere Wasserstoffbrücken-Assoziate gültige »klassische Modell« der Wasserstoffbrückenbindung wurde in jüngerer Zeit aufgrund neuer

experimenteller Einsichten und eingehender quantenmechanischer Rechnungen vertieft und erweitert (»modifiziertes Modell« der Wasserstoffbrückenbindung, siehe Geschichtliches). Hiernach binden Protonendonatoren nicht ausschließlich Protonenakzeptoren mit ungebundenen n-Elektronenpaaren, sondern auch solche mit gebundenen π-Elektronenpaaren und – in Ausnahmefällen – wohl auch mit gebundenen σ-Elektronenpaaren. Darüber hinaus müssen die Reste X und Y in X–H ··:Y nicht unbedingt sehr elektronegativ sein; erforderlich ist zur Assoziatbildung nur eine schwache permanente oder induzierte Polarität des Protonendonators und ein sterisch zugängliches Elektronenpaar des Protonenakzeptors. Des Weiteren sind einige H-Brücken so schwach (Bindungsenergien bis minimal 0.8 kJ mol^{-1}), dass man sie kaum von Dispersionsbindungen unterscheiden kann, andere wiederum so stark (Bindungsenergien bis maximal 160 kJ mol^{-1}), dass sie den Charakter von Kovalenzbindungen haben. Tatsächlich setzt sich die Gesamtenergie einer H-Brücke aus mehreren Teilenergiebeträgen zusammen (Elektrostatik, Polarisation, Ladungstransfer, Dispersion, Austauschabstoßung), wobei der Energiebeitrag der Austauschabstoßung in jedem Falle eine zu weit gehende Annäherung der Bindungspartner begrenzt und der Beitrag der vergleichsweise weitreichenden elektrostatischen Energie in vielen Fällen dominiert (die Streckung einer H-Brücke aus ihrer Gleichgewichtslage macht sie elektrovalenter, die Stauchung kovalenter). Schließlich findet man erstaunlich vielseitige Strukturmotive für H-Brücken, wobei die XY-Abstände zwar häufig kleiner, gelegentlich aber auch größer als die Summe der van-der-Waals-Radien von X und Y sind[20].

Unter Berücksichtigung der neueren Studien definiert man eine H-Brückenbindung mit Vorteil wie folgt: In einer Wasserstoffbrücke wirkt *H* als zentraler Bindungspartner, der Elementwasserstoff X–H als Protonendonator (bzw. Elektronenakzeptor) und der Bindungspartner :Y mit freien oder gebundenen Elektronenpaaren als Protonenakzeptor (bzw. Elektronendonator). Nachfolgend seien zunächst die Bindungs- und Energieverhältnisse von H-Brückenassoziaten, dann die Bedeutung der betreffenden Assoziate für die Chemie und schließlich andere Typen von Verbindungen mit H-Brücken (Diwasserstoffbrückenbindungen, inverse, agostische Wasserstoffbrückenbindungen) besprochen.

Bindungsverhältnisse. Was die Strukturen der H-Brücken betrifft, so sind die X–H ··:Y-Gruppen – wie erwähnt – häufig unsymmetrisch und linear (Abb. 6.45a), vielfach auch unsymmetrisch und stumpf-gewinkelt (Abb. 6.45b) oder symmetrisch und linear (Abb. 6.45c). Darüber hinaus vermag ein Protonendonator X–H nicht nur einen Protonenakzeptor :Y zu binden (»ungegabelte« H-Brücken), sondern auch mehrere (Bildung von unsymmetrischen, gewinkelten »einfach«, »zweifach« oder »mehrfach gegabelten« Wasserstoffbrücken, vgl. Abb. 6.45d und Abb. 6.45e). Letzteres setzt voraus, dass die Konzentration der Protonenakzeptoren am Ort des Protonendonators hoch ist, was etwa für den Fall zutrifft, dass Protonendonatoren und sterisch zugängliche Elektronen der Protonenakzeptoren im gleichen Molekül gebunden vorliegen (vgl. Abb. 6.47f, g).

Die ungegabelten H-Brücken können im Sinne des nachfolgenden Gleichungsschemas (s. Abb. 6.46) als eingefrorene Zwischenstadien des Protonentransfers von X–H auf :Y beschrieben werden, wobei sich mit der Symmetrisierung der Brücken – ausgehend sowohl von

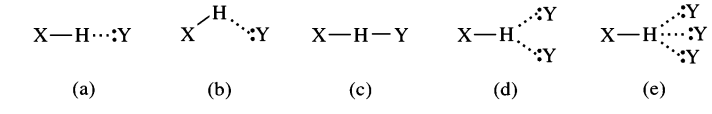


Abb. 6.45

[20] Das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen lässt sich u. a. aus physikalischen Verbindungseigenschaften (z. B. hoher Schmelz- und Siedepunkt, hohe Verdampfungsenthalpie), aus spektroskopischen Untersuchungen (z. B. Schwingungs-, Massen-, NMR-Spektren, s. dort) und aus Röntgenstruktur- bzw. Neutronenbeugungs-Untersuchungen (Lokalisierung von X, Y und H) ableiten.

X–H und :Y wie von $X:^-$ und $H–Y^+$ – die kovalenten X–H- bzw. $H–Y^+$-Bindungen verlängern und die elektrovalenten H ··:Y- bzw. $X:^-$ ··H-Bindungen sowie auch die X–Y-Abstände verkürzen (z. B. F ··F in $HF_{fest}/F–H–F^-$ = 2.50/2.26 Å; O ··O in $H_2O_{fest}/HO–H–OH^-$ = 2.75/2.29 Å).

$$X–H + :Y \underset{\text{vollständiger}}{\overset{\text{schwacher}}{\rightleftharpoons}} X–H\cdots:Y \underset{\text{sehr starker}}{\overset{\text{starker}}{\rightleftharpoons}} X–H–Y \underset{\text{starker}}{\overset{\text{sehr starker}}{\rightleftharpoons}} X:^-\cdots H–Y^+ \underset{\text{schwacher}}{\overset{\text{vollständiger}}{\rightleftharpoons}} X: + H–Y^+$$

← *Protonentransfer* →

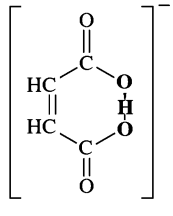
(Partialladungen übersichtlichkeitshalber unberücksichtigt)

Abb. 6.46

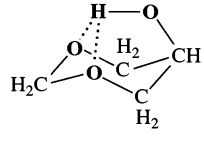
Das Ausmaß des Protonentransfers in einer H-Brücke wird durch die Protonen-Akzeptorfähigkeit der Partner $X:^-$ und :Y bestimmt. Ist sie für $X:^-$ deutlich größer als für :Y, so kommt es zur Ausbildung einer H-Brücke des Typs X–H ··:Y mit langer, gerichteter, elektrovalenter H ··:Y-Bindung, ist sie für $X:^-$ deutlich kleiner als für :Y, so bildet sich eine H-Brücke des Typs $X:^-$ ··H–Y^+ mit langer, gerichteter, elektrovalenter X: ··H-Bindung und (zusätzlich) mit einer Ionenbindung zwischen X^- und HY^+ (z. B. RCOOH + NH_3 ⟶ $RCOO:^-$ ··H–NH_3^+). Der Zusammenhalt der Partner geht in letzterem Falle naturgemäß wesentlich auf die sehr großen Coulomb-Energie der sich anziehenden Ionen und nur untergeordnet auf die viel kleinere Energie der H-Brücken zurück. Trotzdem bleiben die H-Brücken gerichtet, d. h. strukturbestimmend. Ist die Protonen-Akzeptortendenz für $X:^-$ und :Y etwa gleich groß, so bilden sich Brücken X–H–Y mit gerichteten, kovalenten X–H- und H–Y-Bindungen, in welchen die H-Atome eine Position zwischen X und Y einnehmen oder um die betreffende Position oszillieren (»Flip-Flop-Brücken«; Übergang in eine Atomverbindung mit H-Brücken). Eine gute Voraussetzung für die Bildung solcher H-Brücken besteht naturgemäß dann, wenn die H-Brückenpartner identisch sind (Y = X), was zu Assoziaten des Typs HX_2 (positiv oder negativ geladen) führt. Beispiele für derartige »Solvate des Protons« sind etwa $H(Hal)_2^-$, $H(OH_2)_2^+$, $H(OH)_2^-$, $H(NH_3)_2^+$, $H(NO_3)_2^-$, $H(CO_3)_2^{3-}$. Entsprechende Brücken bilden sich nicht nur inter-, sondern auch intramolekular aus (Abb. 6.47f), wobei in letzteren Fällen zudem mehrfach gegabelte H-Brücken beobachtet werden (Abb. 6.47g, h).

Eine Verringerung der Polarität bzw. Polarisierbarkeit von X–H und/oder :Y führt letztendlich zu H-Brücken mit sehr schwachen, nicht gerichteten und unpolaren H ··:Y-Dispersionsbindungen (Übergang in eine »van-der-Waals-Verbindung« mit H-Brücken).

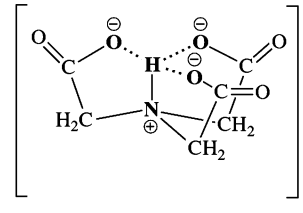
Energieverhältnisse. Die Energie der H-Brückenbindung X–H ··:Y hängt von der Art der Partner X und Y ab, wie aus Tab. 6.10 hervorgeht. Ihr ist folgendes zu entnehmen: Fluor, Sauerstoff sowie Stickstoff führen als Partner von H zu relativ starken H-Brücken, deren Elementhomologe sowie Kohlenstoff und auch Wasserstoff (s. unten) zu schwachen bis sehr schwachen H-Brücken (vgl. z. B. HO–H ··OH_2 mit HS–H ··SH_2 bzw. H_2N–H ··OH_2 mit H_3C–H ··OH_2;



Hydrogenmaleinat
(f)



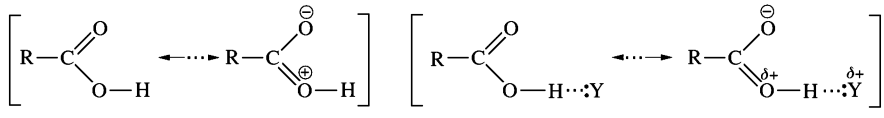
1,3-Dioxanol-5
(g)



Hydrogennitrilotriacetat
(h)

Abb. 6.47

Tab. 6.10). Symmetrische H-Brücken sind stärker als vergleichbare asymmetrische H-Brücken (vgl. z. B. $H_2O{-}H{-}OH_2^+$ und $H_3N{-}H\cdot\cdot NH_3^+$ mit $H_3N{-}H\cdot\cdot OH_2^+$; Tab. 6.10) und intramolekulare H-Brücken vielfach stärker als intermolekulare. Die H-Brücken in neutralen Elementwasserstoffen verstärken sich (und werden zugleich symmetrischer) nach deren Protonierung oder Deprotonierung (vgl. z. B. $HO{-}H\cdot\cdot OH_2$ mit $H_2O{-}H{-}OH_2^+$ und $HO{-}H{-}OH^-$; Tab. 6.10). Die Energie einer H-Brückenbindung $X{-}H\cdot\cdot{:}Y$ stellt keine integrale Eigenschaft des Protonendonators sowie -akzeptors dar und hängt demgemäß nicht ausschließlich von der Art, sondern auch vom Umfeld der Partner X und Y ab. So weisen H-Brücken in Festkörpern wegen der Einflüsse der Umgebung keine optimalen Geometrien und damit keine maximalen Bindungsenergien auf (vgl. Tab. 6.10). Auch wird ein Elementwasserstoff durch Einbeziehung in eine Wasserstoffbrücke polarer und damit sowohl als Protonendonator als auch -akzeptor wirksamer, sodass also beide H-Brücken in einer Kette $X{-}H\cdot\cdot{:}Y{-}H\cdot\cdot{:}Z$ stärker sind, als sie es einzeln wären (z. B. Förderung der Aggregation polarer Elementwasserstoffe, vgl. HF, oben). Diesem als »σ-Bindungs-Kooperativität« bezeichneten Effekt entspricht die »π-Bindungs-Kooperativität« von H-Brücken, die man etwa im Falle von Carbonsäuren RCO(OH) findet, deren Bindungszustand durch die Mesomerieformel (Abb. 6.48i) beschrieben wird. Nach Einbeziehen der O–H-Gruppen in eine $O{-}H\cdot\cdot{:}Y$-Brücke wächst – im Sinne der Mesomerieformel (Abb. 6.48k) – das Gewicht der Grenzstruktur mit negativ-einwertigem Sauerstoff und damit die Fähigkeit der Carbonsäure zur Assoziation mit Protonendonatoren (letzter Effekt spielt eine wichtige Rolle für die Bildung der Sekundärstruktur von Proteinen; vgl. Lehrbücher der Biochemie).



(i) **RCOOH** (k) **RCOOH ··· Y**

Abb. 6.48

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich Doppelprotonendonatoren bzw. -akzeptoren wie H_2O zu Ringen mit gleichlaufender (»homodromer«) und nicht entgegenlaufender (»antidromer«) Richtung der H-Brücken zusammenlagern, wobei die $(H_2O)_5$-Form (Abb. 6.49l) günstiger ist als die Form (Abb. 6.49m).

Naturgemäß erhöht sich die Assoziationsenergie mit der Zahl der $X{-}H\cdot\cdot{:}Y$-Brücken zwischen zwei betrachteten Molekülen. So bilden z. B. Carbonsäuren RCO(OH) (vgl. Abb. 6.48i)

Tab. 6.10 Berechnete Dissoziationsenergien [kJ mol^{-1}] von H-Brücken für einige Dimere mit optimaler Geometrie in der Gasphase[a].

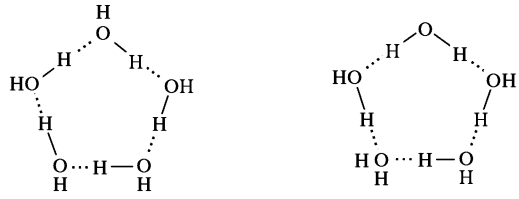
H-Brücken-Dimer	-Energie	H-Brücken-Dimer	-Energie	H-Brücken-Dimer	-Energie
$F{-}H{-}F^-$	163	$HO{-}H\cdot\cdot Cl$	56.6	$HCl{-}H\cdot\cdot OH_2$[d]	9.2
$H_2O{-}H{-}OH_2^+$	138	$HO{-}H\cdot\cdot OH_2$	20.3	$H_3C{-}H\cdot\cdot Bz$[b]	5.9
$H_3N{-}H{-}NH_3^+$	100	$NC{-}H\cdot\cdot OH_2$[c]	15.9	$HCC{-}H\cdot\cdot CCH$[d]	5.0
$HO{-}H{-}OH^-$	96	$HO{-}H\cdot\cdot Bz$[b]	13.4	$HS{-}H\cdot\cdot SH_2$	4.6
$H_3N{-}H\cdot\cdot OH_2^+$	80	$F_3C{-}H\cdot\cdot OH_2$	13.0	$H_3C{-}H\cdot\cdot OH_2$	2.3
$H_3N{-}H\cdot\cdot Bz^+$[b]	71	$H_2N{-}H\cdot\cdot Bz$[b]	9.2	$H_3C{-}H\cdot\cdot FCH_3$	0.8

a In Festkörpern weisen H-Brücken wegen der Einflüsse der Umgebung keine optimale Geometrie und damit keine optimale H-Brückenenergie auf.

b Bz = Benzol C_6H_6 (vgl. S. 147); das H-Atom des Protonendonators weist auf das π-System von C_6H_6.

c NCH = Blausäure $N{\equiv}C{-}H$.

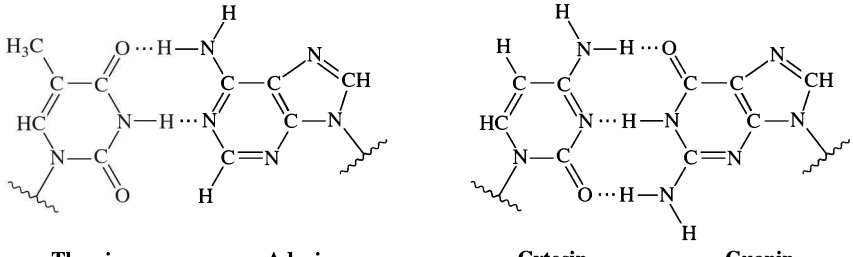
d HCCH/CCH^- = Acetylen $H{-}C{\equiv}C{-}H$/Acetylid $:C{\equiv}C{-}H^-$



(l) $(H_2O)_5$ (m) $(H_2O)_5$

Abb. 6.49

Dimere (vgl. S. 1043), indem die OH-Gruppe des einen Moleküls als Protonendonator jeweils in Wechselbeziehung mit der CO-Gruppe des anderen Moleküls als Elektronenakzeptor tritt (zusätzlich wird hierbei noch die erwähnte π-Bindungs-Kooperativität wirksam). Als weitere Beispiele seien die vier »Nucleobasen« Thymin, Adenin, Cytosin, Guanin genannt, welche in der Natur über phosphathaltige Zuckermoleküle (Desoxyribose) zu langen Ketten (»Desoxyribonucleinsäuren« DNS; engl. DNA) verbrückt vorliegen. Zwei DNA-Stränge mit aufeinander abgestimmter Abfolge ihrer Nucleobasen sind dabei durch Wasserstoffbrücken zwischen Thymin und Adenin (Abb. 6.50n) sowie Cytosin und Guanin (Abb. 6.50o) (andere Kombinationen treten aus energetischen Gründen nicht auf) zu Doppelsträngen (»Genen«) vereinigt (vgl. S. 1058 und Lehrbücher der Biochemie).



Thymin **Adenin** **Cytosin** **Guanin**

(n) (o)

Abb. 6.50

Charakterisierung der H-Brückenverbindungen. Die Wasserstoffbrücken sind von außerordentlicher Bedeutung für die Struktur, Funktion sowie Dynamik vieler Stoffe der anorganischen und organischen Chemie, der Biochemie und Biologie, der Mineralogie, der supramolekularen Chemie, der molekularen Medizin und Pharmazie. Die H-Brücken bewirken u. a. ungewöhnlich hohe Schmelzpunkte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpien von HF, H_2O und NH_3 sowie von anderen OH- und NH-Gruppen enthaltenden Molekülen, außergewöhnliche Lösungseigenschaften von Wasser (s. dort), mangelnde Stabilität mancher Komplexe in protischen Lösungsmitteln, starke Haftungen von Textilmitteln (z. B. Farbstoffe) auf Fasern. Auch ist Leben auf der Erde nur durch Wasserstoffbrücken möglich geworden. Beispielsweise verursachen letztere die »Anomalien des Wassers« (s. dort), welche die chemischen Lebensvorgänge im Medium Wasser erst ermöglichen (ohne Existenz von H-Brücken würde H_2O bei −90 °C schmelzen und bei −80 °C sieden). Zudem spielen die H-Brücken eine zentrale Rolle für die Strukturbildung der meisten lebensnotwendigen Stoffe (Gene, Proteine, Polysaccharide usw.), und sind darüber hinaus für die biologische Erkennung sowie die enzymatische Katalyse von größter Bedeutung.

AndereTypen von H-Brücken. Der sehr hohe Schmelzpunkt des auf S. 1302 erwähnten Aminborans $H_3B{-}NH_3$ (+114 °C; zum Vergleich: für isoelektronisches Ethan $H_3C{-}CH_3$: Smp.

−181 °C) deutet auf besondere Wechselbeziehungen zwischen den Amminboran-Molekülen hin, als welche »Diwasserstoffbrücken« erkannt wurden. Im Sinne der Formel (Abb. 6.51p) bildet hierbei die NH-Gruppe eines H_3B-NH_3-Moleküls als Protonendonator zu einer BH-Gruppe eines anderen H_3B-NH_3-Moleküls als Protonenakzeptor eine Wasserstoffbrücke aus, sodass also N- und B-Atom zweier Amminborane durch eine H_2-Brücke miteinander verknüpft sind. Anders als im Falle der »normalen« H-Brücke (Abb. 6.51q) weist der Protonenakzeptor diesmal kein ungebundenes Elektronenpaar auf, sodass dem Protonendonator nur das σ-Elektronenpaar der BH-Bindung verbleibt (sowohl B wie H ist in BH_3 des Amminborans negativ polarisiert). Letzter Sachverhalt erklärt den bei nahe 90 °C liegenden HHB-Winkel (der NHH-Winkel liegt nahe bei 180 °C). Ganz allgemein findet man H ··H-Brücken zwischen NH- oder OH-gruppenhaltigen Molekülen als Protonendonatoren und Molekülen mit negativierten Element-Wasserstoff-Gruppen als Elektronenakzeptoren, wobei das Element ein Boratom (womöglich auch ein Borhomologes) oder ein Übergangsmetall (z. B. Ir, Re) sein kann. Die H ··H-Abstände betragen 1.75–1.90 Å (van-der-Waals-Abstand zweier H-Atome > 2.40 Å), die Bindungsenergien der Diwasserstoffbrücken 10–30 kJ mol^{-1} (im Falle von Abb. 6.51p 12.7 kJ mol^{-1}).

Verbindungen mit H-Brücken, die jenen von Elementwasserstoffen X−H mit Elektronendonatoren :Y (X, Y = negativiert) gleichen (Abb. 6.51q), aber umgekehrte Polarität aufweisen (Abb. 6.51r), bilden Elementwasserstoffe MH mit Elektronenakzeptoren M′ (M, M′ = positiviert). Man bezeichnet Verbindungen letzteren Typs auch als solche mit »inverser Wasserstoffbrücke«. Offensichtlich findet sie sich u. a. in polymerem Aluminiumwasserstoff AlH_3, in welchem (vgl. S. 1339) jedes Al-Atom über sechs inverse AlHAl-Brücken mit benachbarten Al-Atomen zu einem Raumnetzverband in Kontakt tritt (Verknüpfung von AlH_6-Oktaedern über gemeinsame Ecken in den drei Raumrichtungen: Ausbildung einer ReO_3-Struktur, s. dort). Der zu AlH_3 homologe Borwasserstoff BH_3 ist – anders als AlH_3 – nicht polymer, sondern dadurch im Sinne des Formelbilds (6.51s) dimer, dass sich das B-Atom eines als Elektronenakzeptor wirkenden BH_3-Moleküls an eine σ-Bindung des anderen, als Elektronendonator wirkenden BH_3-Moleküls anlagert und vice versa (vgl. S. 1229). Hierdurch resultiert ein H-Brückenverband, den man früher als »anionische Wasserstoffbrücke« ansprach und heute als »agostische Wasserstoffbrücke« bezeichnet (Näheres S. 1554). Letztere H-Brücken unterscheiden sich von den Brücken (6.51q) und (6.51r) dadurch, dass die H-Atome die beiden – ebenfalls schwach miteinander verknüpften – B-Atome symmetrisch und spitzgewinkelt verbrücken. Ähnlich wie $(BH_3)_2$ ist auch der Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_2$ der sich in Spuren bei höheren Temperaturen aus $(AlH_3)_x$ in der Gasphase bildet, sowie der Galliumwasserstoff $(GaH_3)_2$ bei Raumtemperatur aufgebaut.

1.3.3 Charge-Transfer-Komplexe

Bindungsverhältnisse. Löst man Iod I_2 in unterschiedlichen Medien auf, so macht man die interessante Beobachtung, dass die Lösungen teils violett (etwa in Schwefelkohlenstoff CS_2, Chloroform $CHCl_3$, Tetrachlorkohlenstoff CCl_4), teils braungelb (etwa in Wasser H_2O, Alkoholen ROH, Ethern R_2O, Ketonen R_2CO, Aminen R_3N), teils rot sind (etwa in Aromaten wie Benzol C_6H_6). Während in den violetten Lösungen das Iod wie im Gaszustand in Form von I_2-Molekülen

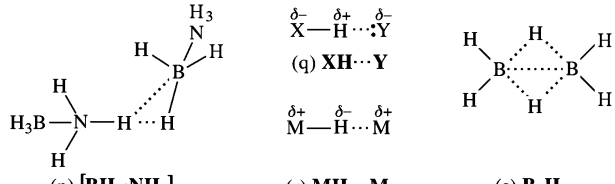
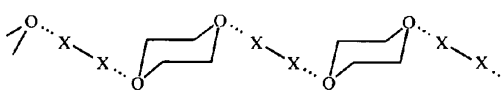
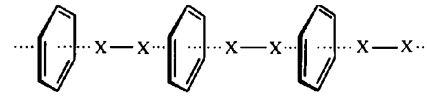


Abb. 6.51



Dioxan-Halogen-Addukte
(t)



Benzol-Halogen-Addukte
(u)

Abb. 6.52

vorliegt, enthalten die braungelben und roten Lösungen Assoziate des Iods mit den Lösungsmittelmolekülen. Diese und entsprechende Assoziate kommen dadurch zustande, dass sich Halogene (Cl_2, Br_2, I_2) oder andere geeignete Stoffe (Halogenverbindungen oder Verbindungen mit π-Systemen wie Nitroaromaten, Chinone, Tetracyanethylen) als Elektronenakzeptoren A mit geeigneten Elektrodonatoren :D (etwa N-, O-, S-, Se-, Te-haltige Stoffe oder Verbindungen mit π-Systemen wie Benzol, Toluol, Mesitylen) unter teilweiser Elektronenübertragung (»charge transfer«) zu schwachen »Elektronendonatorakzeptor-Komplexen« (»EDA-Komplexen«) bzw. »Charge-Transfer-Komplexen« (»CT-Komplexen«) vereinigen können:

$$A + :D \longrightarrow \overset{\delta-}{A} \cdot\cdot : \overset{\delta+}{D}$$

Die CT-Komplexe gleichen demgemäß in mancher Beziehung den besprochenen Wasserstoffbrücken-Komplexen, sofern man bei letzteren nicht die Protonen-, sondern die Elektronenübertragung betrachtet.

Die gebildeten EDA-Komplexe sind zum Teil nur im betreffenden Donorlösungsmittel beständig, zum Teil lassen sie sich bei tiefen Temperaturen isolieren. Zu letzterem Typ gehört etwa der 1 : 1-Komplex von Iod und Trimethylamin $I_2 \cdot\cdot : NMe_3$, in welchem eine lineare I–I ··N-Gruppierung vorliegt und dessen I–I-Abstand (2.83 Å) etwas länger als der in elementarem Iod (2.27 Å) ist, während der I ··N-Abstand (2.27 Å) auffallend kürzer als der sich berechnende van-der-Waals-Abstand (3.65 Å) ist. Weitere Beispiele für isolierbare CT-Komplexe bieten etwa die kettenförmig gebauten 1 : 1 Verbindungen des Chlors bzw. Broms mit Dioxan (Abb. 6.52t) oder Benzol (Abb. 6.52u), welche lineare O ··X–X ··O-Gruppen (Abstände Cl–Cl = 2.02 Å, Br–Br = 2.31 Å) oder in welchen die Hal_2-Moleküle auf den Achsen von hintereinander geschichteten Benzolringen liegen (Abstände: Cl–Cl = 1.99 Å, Br–Br = 2.28 Å). Beispiele sind auch Assoziate von Cl_2 mit Cl_2^+ bzw. von I_2^+ mit I_2^+ (S. 492), in welchen die Halogenmoleküle senkrecht zu ihren Bindungsachsen (»side on«) miteinander verknüpft sind. Die Strukturen der in Donorlösungen vorliegenden CT-Komplexe unterscheiden sich wohl etwas von der Struktur der aus diesen Medien bei tiefen Temperaturen isolierten Komplexe.

Die Bildung der CT-Komplexe ist im Allgemeinen nur mit einer geringen Ladungsübertragung vom Donor auf den Akzeptor verbunden. Tatsächlich resultiert nur dann eine CT-Komplexbildung, wenn die Elektronegativität des Donors größer ist als die des Akzeptors. Anderenfalls käme es zur vollständigen Elektronenübertragung, verbunden mit der Ausbildung chemischer Bindungen im Zuge einer »Oxidation« des Akzeptors (z. B. $Cl_2 + Te^{II}Me_2 \longrightarrow \{Cl–Cl \cdot\cdot : TeMe_2\} \longrightarrow Cl_2Te^{IV}Me_2$). Durch Licht (meist des sichtbaren Bereichs) lassen sich die Komplexe in einen angeregten Molekülzustand mit mehr oder minder vollständiger Ladungsübertragung auf das Akzeptormolekül überführen:

$$\overset{\delta-}{A} \cdot\cdot : \overset{\delta+}{D} \xrightarrow{+h\nu} \overset{-}{A} - \overset{+}{D}$$

CT-Komplexe zeichnen sich deshalb ganz allgemein durch intensive Farben, d. h. starke Lichtabsorption im Sichtbaren aus (vgl. die oben erwähnten braungelben und roten Iodlösungen). Die Bildung eines CT-Komplexes lässt sich infolgedessen am Auftreten einer neuen, für den Komplex charakteristischen, meist sehr breiten Absorptionsbande (vgl. S. 187) im sichtbaren bzw. ultravioletten Bereich (»Charge-Transfer-Bande« oder kurz »CT-Bande«) erkennen.

Energieverhältnisse. Die CT-Komplex-Bindung ist wie die H-Brücken-Bindung meist schwach. Die Bindungsenthalpien liegen im Bereich 5–50 kJ mol^{-1}. Naturgemäß wachsen die Bindungsenergien mit zunehmender Akzeptortendenz ($Cl_2 < Br_2 < I_2$) in Bezug auf einen bestimmten Donor und mit steigender Donortendenz (Benzol < organische Iodide, Alkohole, Ether, Ketone < organische Sulfide < organische Selenide < organische Amide) bezüglich eines bestimmten Akzeptors. Mit zunehmender Stärke der Komplexbindung nimmt die Ladungsübertragung vom Donor auf den Akzeptor zu. Ist letzterer ein Halogenmolekül, so verlängert sich in gleicher Richtung die Hal−Hal-Bindung und verkürzt sich die Hal ··Donor-Bindung (vgl. hierzu Polyhalogenide, S. 493).

Charakterisierung der CT-Komplexe. CT-Komplexe sind von Bedeutung bei chemischen und photochemischen Reaktionen, welche häufig durch eine rasch erfolgende CT-Komplexbildung eingeleitet werden. (vgl. z. B. Hydrolyse von Hal_2, S. 493). Des Weiteren spielen sie in der Chemie der Antioxidantien, als Initiatoren spezieller Polymerisierungsreaktionen und im Zusammenhang mit der Frage nach organischen Metallen oder der Supraleitung (S. 1675) eine Rolle. Auch ist die EDA-Komplexbildung zur Deutung von Energie- und Stoff-Übertragungsprozessen in der Biochemie wesentlich. Eine Anwendung finden CT-Komplexe schließlich in der CT-Chromatographie (S. 12).

1.4 Kolloiddisperse Systeme

Unter einem dispersen[21] System versteht man ganz allgemein ein aus zwei (oder mehreren) Phasen bestehendes System, bei welchem die eine Phase (»disperse Phase«) in der anderen (»Dispersionsmittel«) fein verteilt ist. Je nach dem Zerteilungsgrad (»Dispersitätsgrad«) der dispersen Phase unterscheidet man »grobdisperse«, »kolloiddisperse« und »molekulardisperse« Systeme:

Disperse Phase:	molekulardispers	kolloiddispers	grobdispers
Teilchendurchmesser:	< 10 Å	100–1000 Å	> 10000 Å.

(Übergänge zwischen 10–100 und 1000–10 000 Å.) Da disperse Phasen der kolloiddispersen Systeme in gewissem Sinne verwandt mit den oben behandelten Assoziaten (Aggregaten) von Molekülen sind, sei nachfolgend kurz auf die – am besten untersuchten – flüssig-festen Systeme eingegangen.

Vergleich grob-, kolloid- und molekulardisperser Lösungen

Tyndall-Effekt. Ist ein fester Stoff in einem flüssigen Lösungsmittel so weit zerteilt, dass er in der Lösung nur in Form von Einzelmolekülen oder in Form von Aggregaten weniger, miteinander verbundener (»assoziierter«) Moleküle vorliegt (»Amikronen«, Durchmesser bis 10 Å = 10^{-7} cm), so erscheint dieses molekulardisperse System sowohl dem bloßen als auch dem bewaffneten Auge als eine vollkommen klare Flüssigkeit. Wir sprechen dann von einer »echten Lösung«.

Liegt der Partikeldurchmesser im Bereich 100–1000 Å (10^{-4}–10^{-5} cm), so sind die Teilchen – auch unter dem Mikroskop – immer noch nicht sichtbar, da ihre Größe unterhalb der Wellenlänge des sichtbaren Lichts (400 bis 800 nm) liegt. Ein solches kolloiddisperses System, das man

[21] Das Wort kolloid (leimartig) leitet sich von kolla (griech.) = Leim ab, weil Leim – wie Th. Graham 1860 erstmals feststellte – kolloide Lösungen zu bilden vermag; – dispergere (lat.) = verteilen; – solutio (lat.) = Lösung; – suspendere (lat.) = schweben; – emulgere (lat.) = ausmelken; – dialysis (griech.) = Trennung; – hýdor (griech.) = Wasser; – lyein (griech.) = lösen; – philos (griech.) = Freund; – phobos (griech.) = Scheu; – gelare (lat.) = zum Erstarren bringen; – coagulare (lat.) = gerinnen lassen; – pepsis (griech.) = Verdauung; – thixis (griech.) = Berührung; – tropos (griech.) = Wandlung.

auch »kolloide Lösung« oder »Sol«[21] nennt, erscheint daher für relativ grobe Untersuchungsmittel immer noch als homogene Lösung. Dass hier aber gröbere Partikel als in einer echten Lösung vorliegen, kann man z. B. dadurch zeigen, dass man einen Lichtstrahl durch die Lösung schickt. Während in echten Lösungen dieser Lichtstrahl bei seitlicher Beobachtung unsichtbar bleibt (»optisch leere« Flüssigkeit), kann man in kolloiden Lösungen seinen Gang verfolgen, da die kleinen festen Partikel das Licht nach allen Richtungen streuen, so dass seitlich eine leuchtende Trübung zu beobachten ist (Abb 6.53). Diese Erscheinung – die man auch im täglichen Leben beobachtet, wenn ein Sonnenstrahl in ein von Tabakrauch erfülltes dunkles Zimmer fällt – wurde von dem englischen Naturforscher Michael Faraday (1791–1867) im Jahre 1857 entdeckt und von dem englischen Physiker John Tyndall (1820–1893) näher untersucht und wird daher Faraday-Tyndall-Effekt genannt. Wegen der Kleinheit der kolloiden Teilchen sieht man bei diesem Effekt für gewöhnlich keine gesonderten Partikelchen, sondern nur ein diffuses Licht. Betrachtet man den Lichtkegel aber mit Hilfe eines besonders leistungsfähigen Mikroskops (»Ultramikroskop«), so lässt sich bei Teilchengrößen bis herab zur Größenordnung von 100 Å auch die Leuchterscheinung der einzelnen submikroskopischen Teilchen (»Ultramikronen«, »Submikronen«) als Lichtfleck beobachten.

Sind die in einem flüssigen Lösungsmittel verteilten festen Partikel größer als 10 000 Å (»Mikronen«), so liegt ein grobdisperses System vor, das auch als »Suspension«[21] bezeichnet wird und dem Auge nicht mehr als klare, sondern als trübe Lösung erscheint (die entsprechende grobdisperse Verteilung einer Flüssigkeit in einer Flüssigkeit nennt man »Emulsion«[21].

Entsprechend ihrer Mittelstellung zwischen echten Lösungen und grobdispersen Systemen lassen sich kolloide Lösungen entweder durch Teilchenverkleinerung grober Verteilungen (»Dispersionsmethoden«) oder durch Teilchenvergrößerung molekulardispers gelöster Stoffe (»Kondensationsmethoden«) herstellen. Von Dispersionsmethoden seien hier erwähnt: die mechanische Zerkleinerung in der »Kolloidmühle«, das Zerstäuben von Metallelektroden in einem übergehenden elektrischen Bogen unter Wasser und die kolloide Zerteilung durch »Ultraschall«; bei der Kondensationsmethode geht man zweckmäßig so vor, dass man die Bildung des gewünschten schwerlöslichen Stoffs in sehr verdünnter Lösung oder bei Gegenwart von »Schutzkolloiden« (s. unten) vornimmt, wodurch die Vereinigung zu größeren Partikeln erschwert wird. Die festen Teilchen einer kolloiden Lösung können ganz verschiedene – z. B. kugelige (Silber, Platin, Arsentrisulfid, Polykieselsäure), scheibenförmige (gealtertes Eisenhydroxid), stäbchenförmige (Vanadiumpentaoxid, Wolframsäure) – Gestalt haben.

Filtration; Dialyse. Gröbere Suspensionen (Teilchengröße $> 10\,000$ Å) lassen sich leicht durch Papierfilter filtrieren, da die mittlere Porenweite solcher Filter 10 000 Å ($\frac{1}{1000}$ mm) beträgt und größere Teilchen daher zurückgehalten werden. Dagegen laufen kolloide Teilchen (Teilchengröße 100–1000 Å) glatt durch solche Filter hindurch, da ihr Durchmesser 10–100 mal kleiner als diese Porenweite ist. Hier muss man sich zur Trennung von disperser Phase und Dispersionsmittel der sogenannten »Ultrafiltration« bedienen, bei welcher »Ultrafilter« (tierische, pflanzliche oder künstliche Membranen) mit einer mittleren Porenweite von 100 Å zur Anwendung gelangen. Echte Lösungen (Teilchengröße < 10 Å) laufen natürlich auch durch diese Ultrafilter hindurch. Daher benutzt man solche Ultrafilter auch zur Trennung von kolloid und echt gelösten

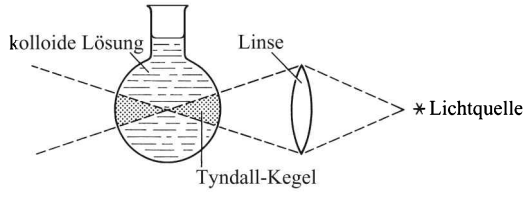


Abb. 6.53 Tyndall-Effekt.

Stoffen durch »Dialyse«. Der hierbei benutzte Apparat (»Dialysator«)[21] besteht im Prinzip aus einem unten mit einer Membran (z. B. Pergamentpapier oder Schweinsblase oder künstliches Ultrafilter wie Cellophan) verschlossenen zylindrischen Gefäß, das die zu dialysierende Lösung enthält und in ein weiteres, von reinem Wasser durchströmtes Gefäß gehängt wird (Abb. 6.54). Die echt gelösten Stoffe diffundieren dann – unter dem Einfluss der Brownschen Bewegung – durch die Membran hindurch und werden von dem strömenden Außenwasser weggeführt, während die kolloid gelösten Stoffe von der Membran zurückgehalten werden.

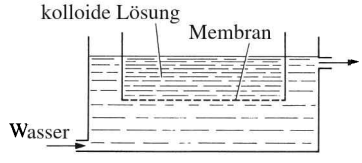


Abb. 6.54 Dialysator.

Die Abnahme der Konzentration des diffundierenden molekulardispers gelösten Stoffs pro Zeiteinheit (»Dialysegeschwindigkeit« $v = -\mathrm{d}c/\mathrm{d}t$) ist immer der gerade vorhandenen Konzentration c proportional: $v = \lambda \cdot c$ (λ = von der Temperatur, der Membran und der Schichthöhe der Lösung abhängiger »Dialysekoeffizient«). Da die Geschwindigkeit der Brownschen Bewegung und damit auch der Dialyse der Wurzel aus der Masse M der gelösten Teilchen umgekehrt proportional ist, gilt für zwei Stoffe A und B die Beziehung: $\lambda_A/\lambda_B = \sqrt{M_B/M_A}$. Man kann letztere Beziehung dazu benutzen, um die relative Molekülmasse eines gelösten Stoffes A zu ermitteln, indem man den Dialysekoeffizient λ_A des Stoffes bestimmt und mit dem Dialysekoeffizienten λ_B eines Stoffes B von bekannter relativer Molekülmasse vergleicht.

Beständigkeit kolloider Lösungen

Die feinteilige, d. h. oberflächenreiche Materie hat infolge der an der Oberfläche vorhandenen freien Valenzen, ein großes Bestreben, »sich selbst zu adsorbieren«, d. h. unter Energieabgabe in einen gröberen, oberflächenärmeren Zustand überzugehen (S. 1694). Daher sollten kolloide wässerige Lösungen eigentlich instabil sein und zum »Ausflocken« neigen. Dass sie entgegen dieser Erwartung nicht spontan ausflocken, hat seinen Grund darin, dass die Vereinigung der kleinen Teilchen zu größeren bei kolloid auftretenden Stoffen durch Gegenkräfte behindert wird, unter denen vor allem die elektrische Aufladung und die Umhüllung mit Wassermolekülen zu nennen sind. Die letztere Art der Stabilisierung findet man vor allem bei den sogenannten »hydrophilen« (»lyophilen«, solvatokratischen[21]), die erstere bei den sogenannten »hydrophoben« (»lyophoben«, elektrokratischen[21]) Kolloiden.

Hydrophobe Kolloide. Erstreckt sich das Adsorptionsvermögen kolloider Teilchen bevorzugt auf eine bestimmte, in der Lösung vorhandene Ionenart, so laden sich alle Teilchen gleichsinnig auf. Die dadurch erfolgende gegenseitige elektrische Abstoßung verhindert dann den Zusammentritt der Teilchen zu größeren Verbänden und bedingt so die Stabilität des Sols. Die Aufladung kann z. B. durch Adsorption von Wasserstoff-Ionen (z. B. bei Hydroxiden) oder von Hydroxid-Ionen (z. B. bei Sulfiden) aus dem Wasser, aber auch durch Adsorption einer der Ionenarten bewirkt werden, aus denen die Moleküle der kolloiden Teilchen selbst bestehen (z. B. bei AgCl; vgl. S. 719). Das Vorzeichen der Aufladung lässt sich leicht ermitteln, indem man das Sol in den unteren Teil eines U-Rohres einfüllt, die beiden Schenkel des U-Rohres vorsichtig mit einer Elektrolytlösung auffüllt und dann mit Hilfe zweier eingebrachter Elektroden eine kräftige Gleichspannung anlegt (Abb. 6.55).
Je nach der positiven oder negativen Aufladung der kolloiden Teilchen wandert dann die Grenzschicht zwischen Sol und Lösung zur Kathode oder Anode hin (»Elektrophorese«). Auf diese Weise hat man z. B. festgestellt, dass Metallhydroxidsole wie $Fe(OH)_3$, $Cd(OH)_2$, $Al(OH)_3$,

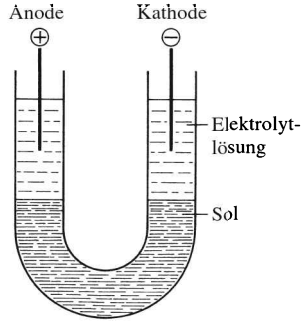


Abb. 6.55 Elektrophorese.

$Cr(OH)_3$ und Metalloxidsole wie TiO_2, ZrO_2, CeO_2 meist positiv, Metallsole wie Au, Ag, Pt und Metallsulfidsole wie As_2S_3, Sb_2S_3 meist negativ geladen sind. Will man einen durch elektrische Aufladung stabilisierten kolloiden Stoff (etwa eine durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige, nicht angesäuerte Arseniklösung gewonnene, tiefgelbe kolloide As_2S_3-Lösung) zum Ausflocken bringen, so muss man die abstoßende Ladung der kolloiden Teilchen beseitigen. Dies kann in verschiedener Weise geschehen. Ein häufig beschrittener Weg ist der Zusatz besonders gut adsorbierbarer, entgegengesetzt geladener Ionen (im Falle des negativ geladenen As_2S_3-Sols beispielsweise die Zugabe von H^+-Ionen in Form verdünnter Salzsäure). Ganz allgemein sind daher Lösungen hydrophober Kolloide sehr empfindlich gegenüber Elektrolytzusatz. Der Punkt, an dem die elektrische Ladung des Kolloids gerade kompensiert ist, heißt »isoelektrischer Punkt«. Es ist leicht verständlich, dass mehrwertige Ionen wegen ihrer größeren Ladung stärker ausflockend wirken als einwertige. So verhalten sich die Mengen K^+, Ba^{2+} und Al^{3+}, die zur Fällung eines negativ geladenen Arsentrisulfidsols erforderlich sind, etwa wie 1000 : 10 : 1, und in gleicher Weise hängt z. B. die Ausflockung eines positiv geladenen Eisenhydroxidsols von der Wertigkeit der zugesetzten Anionen ab. Gibt man den zur Neutralisation verwendeten Elektrolyten über den isoelektrischen Punkt hinaus zu, so gelingt es, die Teilchen – falls sie auch den neutralisierenden Elektrolyten zu adsorbieren vermögen – noch vor der Ausflockung umzuladen und auf diese Weise kolloid in Lösung zu halten, da die Ausflockung beim isoelektrischen Punkt eine gewisse Zeit erfordert. Bisweilen lassen sich die ausflockenden Ionen durch Auswaschen wieder beseitigen. Dann verläuft – falls nur ein schwacher innerer Zusammenhang in den Flöckchen besteht – der eben geschilderte Vorgang der Ausflockung wieder rückwärts, und der gefällte Niederschlag geht wieder kolloid in Lösung. Man beobachtet diese der Ausflockung entgegengesetzte Erscheinung häufig beim Auswaschen gefällter Sulfide und Halogenide. Eine andere Möglichkeit der Ausflockung besteht im Zusammengeben eines positiv und eines negativ geladenen Kolloids. Sind die beiden Sole – z. B. Eisenhydroxid- und Arsentrisulfidsol – in elektrisch äquivalenten Mengen vorhanden, so flocken sie sich gegenseitig vollständig aus, sodass oberhalb des Niederschlags reines Wasser stehenbleibt. Ist eines der Kolloide im Überschuss vorhanden, so behält die Lösung oberhalb des Niederschlags die Ladung des überschüssigen Kolloids. Bringt man zwei positiv oder zwei negativ geladene Sole zusammen, so findet selbstverständlich keine Ausflockung statt.

Hydrophile Kolloide. Bei den hydrophilen Kolloiden wirkt weniger die elektrische Aufladung als vielmehr die Umhüllung mit Wassermolekülen (»Hydratation«[21]) stabilisierend auf die kolloid gelösten Teilchen. Denn hydrophile Kolloide haben ein großes Bestreben, Wassermoleküle zu adsorbieren, welche die Vereinigung der Kolloidteilchen zu gröberen Partikeln verhindern. Dieses Bestreben zur Anlagerung von Wasser kann so weit gehen, dass – wie z. B. bei konzentrierten Polykieselsäure- oder Aluminiumhydroxidlösungen – das Sol zu einer gallertartigen, wasserreichen Masse (»Gel«[21]) erstarrt, welche – falls keine Alterserscheinungen (chemische

Teilchenvergrößerungen wie bei der Polykieselsäure; S. 1068) eingetreten sind – beim Verdünnen mit Wasser wieder zu einem Sol gelöst werden kann (»reversible Kolloide«):

$$\text{Sol} \underset{\text{Peptisation}^{21}}{\overset{\text{Koagulation}^{21}}{\rightleftharpoons}} \text{Gel}$$

Solche hydrophile Kolloide sind dementsprechend viel weniger empfindlich gegenüber Elektrolytzusätzen als hydrophobe Kolloide und werden nur durch relativ große Mengen von Salzen ausgeflockt, wobei letztere wasserentziehend wirken.

In den Gelen haben wir uns unregelmäßige, von Lösungsmittel »durchtränkte«, weitmaschige Gerüste aus kolloiden Bauteilchen vorzustellen, die an einzelnen Punkten durch van der Waalssche oder chemische Kräfte miteinander verbunden sind. Infolge der geringen Zahl der Verknüpfungsstellen genügt bisweilen – bei Vorliegen schwacher Bindungen – ein bloßes Schütteln des Gels, um diese lokalen Bindungen zu lösen und damit das Gel zu verflüssigen (Erscheinung der »Thixotropie«[21]). Nach Aufhören der mechanischen Störung treten im Laufe längerer oder kürzerer Zeit die verknüpfenden Bindungen erneut auf, sodass das Gel wieder erstarrt.

Hydrophobe Kolloide (z. B. Metallsole) lassen sich zum Unterschied von hydrophilen Kolloiden (z. B. Metallhydroxidsole) nach der Ausflockung nicht wieder in den Solzustand zurückversetzen (»irreversible Kolloide«), da infolge des Fehlens einer schützenden Wasserhülle die Koagulation zu einer stabilen Teilchenvergrößerung führt. Will man diese Teilchenvergrößerung vermeiden, so muss man die kolloide Lösung des hydrophoben Kolloids durch Zusatz eines adsorbierbaren hydrophilen Kolloids (»Schutzkolloid«) stabilisieren. Denn dann nehmen die Teilchen des hydrophoben Kolloids durch Adsorption des hydrophilen Kolloids den Charakter eines hydrophilen Kolloids an. So kann man z. B. kolloides Silber durch Zusatz eiweißartiger Stoffe wasserlöslich erhalten (»Kollargol«). (vgl. hierzu auch »Cassiusschen Goldpurpur«, S. 1728, 1741.)

2 Molekülspektren

2.1 Überblick

Möglichkeiten der Molekülanregung. Viel komplizierter als die Atomspektren (S. 107) sind die Molekülspektren. Denn im Falle von Molekülen können ja bei Energiezufuhr außer Elektronensprüngen auch Rotationen (Drehbewegungen) der Moleküle und Oszillationen (Schwingungen) der Atome innerhalb der Moleküle angeregt werden (vgl. hierzu spezifische Wärmekapazität, S. 43).

Am leichtesten gelingt die Anregung von Molekülrotationen. Die dazu erforderlichen Energiebeträge (ca. 0.001–1 kJ mol^{-1}) entsprechen den Energiegehalten der Lichtquanten des Mikrowellenbereichs und des langwelligen Infrarots (λ ca. 100–0.1 mm; vgl. Abb. 6.56). Daher findet man in diesem Wellenbereich der Molekülspektren die »Rotationsspektren«, wobei die Frequenzen der Rotationsspektrallinien durch die zwischen den verschiedenen Rotationsenergiezuständen des Moleküls bestehenden Energiedifferenzen gemäß $h \cdot \nu = |E|_{\text{nach}} - |E|_{\text{vor}}$ (vgl. Atomspektren) gegeben sind. Die Anregung von Molekülschwingungen erfordert Energiemengen, wie sie im Wesentlichen in den Energiequanten des Infrarots und des langwelligen sichtbaren Bereichs vorliegen (ca. 0.1–200 kJ mol^{-1}, entsprechend λ ca. 1000–0.6 µm; Abb. 6.56). Somit findet man im infraroten Wellenbereich die »Schwingungsspektren«. Die Molekülelektronenanregungen treten schließlich im sichtbaren und kürzerwelligen Gebiet auf. Wie bei den Atomen, unterscheidet man auch bei den »Elektronenspektren« zwischen den Spektren der inneren Elektronen, die nur durch Zufuhr von Photonen im Energiebereich der Röntgenstrahlen (> 5000 kJ mol^{-1}, entsprechend $\lambda < 1$ nm) angeregt werden können, und den Spektren der äußeren Elektronen, die durch Absorption von Lichtquanten im sichtbaren und ultravioletten Bereich

in Zustände höherer Energie übergeführt werden (ca. 150–5000 kJ mol^{-1}, entsprechend λ ca. 800–1 nm; Abb. 6.56).

Neben den Rotations-, Schwingungs- und Elektronenspektren der Moleküle sind unter den Molekülspektren die »Kernresonanzspektren« sowie die »Elektronenspinresonanzspektren« chemischer Verbindungen von Bedeutung. Wie im Falle der anderen spektroskopischen Methoden, nimmt die Substanzprobe auch bei der Kern- bzw. Elektronenspinresonanz-Spektroskopie aus der angebotenen elektromagnetischen Strahlung Energiequanten bestimmter Größe auf (in ersterem Falle nur bei Vorliegen eines Kernspins, vgl. S. 300). Sie dienen hier zur Anregung von Atomkernen bzw. Elektronen, und zwar hinsichtlich der Ausrichtung ihres magnetischen Spinmoments in einem äußeren Magnetfeld. Voraussetzung ist mithin, dass die Verbindungsprobe einem (möglichst starken) homogenen Magnetfeld ausgesetzt ist und dass die Kerne der Molekülatome ein magnetisches Moment besitzen (Kernresonanz-Spektroskopie) bzw. dass die untersuchten Moleküle ungepaarte Elektronen aufweisen (Elektronenspinresonanz-Spektroskopie). Bei dem in gängigen Kern- bzw. Elektronenspinresonanz-Spektrometern erreichten Induktionen von einigen Tesla liegen die zur Kernanregung benötigten Energiequanten im Radiowellenbereich (Meterbereich; ν um 10^8 Hz; Abb. 6.56), die zur Elektronenspinanregung erforderlichen Quanten im Mikrowellenbereich (Millimeterbereich; ν um 10^{10} Hz; Abb. 6.56).

Anwendungen. Die Molekülspektren stellen ein wichtiges Hilfsmittel zur Klärung von Struktur- und Bindungsfragen dar. So kann man den Rotationsspektren (»Mikrowellenspektren«) einfach gebauter Moleküle etwa Aussagen über die Trägheitsmomente der Moleküle entnehmen. In besonders günstigen Fällen (z. B. bei dreiatomigen Molekülen ABA) lassen sich dann aus dem Trägheitsmoment eines Moleküls die Bindungslängen und -winkel mit hoher Präzision bestimmen. Voraussetzung für eine messtechnisch ausreichend intensive Absorption von Mikrowellen durch ein Molekül ist, dass dieses ein Dipolmoment aufweist. Aus diesem Grunde lassen sich Mikrowellen zur Ortung von Flugkörpern nutzen (»Radarstrahlen«), da die wesentlichen Bestandteile der Luft (O_2, N_2, Edelgase, CO_2) kein Dipolmoment besitzen und deshalb die Mikrowellen nicht absorbieren. Aus Zahl, Lage und Intensität der in den Schwingungsspektren (in Form von »Infrarot«- und »Ramanspektren«) beobachtbaren Banden lassen sich ebenfalls Aussagen über die Symmetrie (S. 197) und die Struktur (Atomfolge, Bindungswinkel, Bindungsenergie) der untersuchten Moleküle machen. Der Wert der Elektronenspektroskopie (»Ultravio-

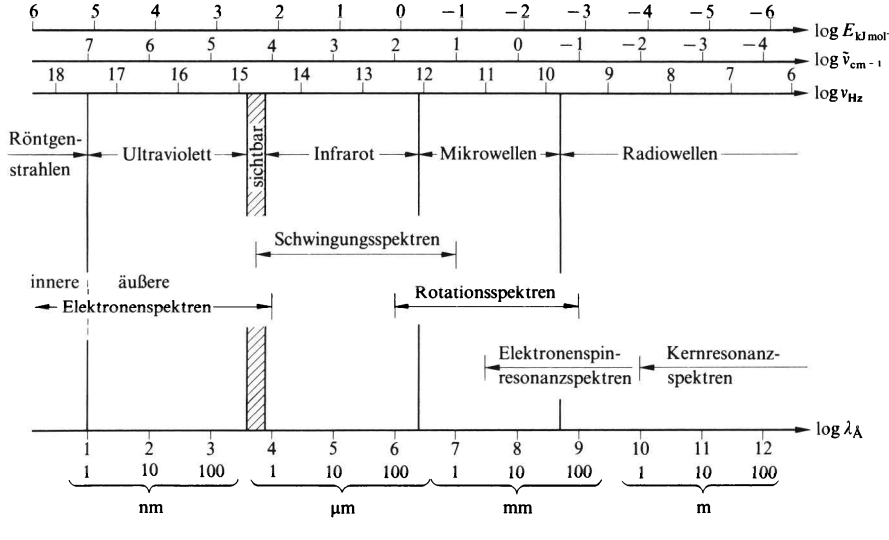


Abb. 6.56 Rotations-, Schwingungs-, Elektronen-, Kernresonanz- und Elektronenspinresonanzspektren von Molekülen im Spektrum der elektromagnetischen Wellen.

lettspektroskopie«) sowie auch der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR; »elektronenparamagnetische Resonanz« EPR) von Molekülen liegt u. a. darin, dass sich diese Messmethoden vorzüglich dazu eignen, die Ergebnisse quantenmechanischer Rechnungen zu überprüfen. Durch eine derartige Korrelation zwischen Theorie und Experiment hat man erkenntnisreiche Einblicke in die elektronische Struktur bestimmter Verbindungsklassen gewonnen, z. B. in die Klasse der theoretisch relativ leicht zu behandelnden zweiatomigen Moleküle, in die Klasse der Moleküle mit Mehrfachbindungssystemen, in die Klasse der Übergangsmetall-Komplexverbindungen (S. 1550) oder in die Klasse der Radikale. Die Kernresonanzspektroskopie (»kernmagnetische Resonanz« KMR; »nuclear magnetic resonance« NMR) ermöglicht schließlich wertvolle Einsichten in Bindungsarten und die räumliche Atomaufteilung in Molekülen; auch gestatten sie, schnelle reversible Reaktionen zu untersuchen.

2.2 Farbe chemischer Stoffe

2.2.1 Allgemeines

Farben faszinieren den Menschen seit alters her und lösen in ihm sowohl psychologische wie ästhetische Sinneserlebnisse aus (man denke nur an die Mode, die Architektur, die Gebrauchsgegenstände, das Signalwesen, die Werbung, die Malerei, die Filmkunst). So nimmt es nicht wunder, dass man intensiv nach naturwissenschaftlichen Antworten auf die Frage nach den Ursachen der Farben chemischer Stoffe wie »Ozon« O_3 (blau), »Stickstoffdioxid« NO_2 (braun), »Rubin« Al_2O_3 (rot), »Smaragd« $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ (grün), »Zinnober« HgS (rot), »Malachit« $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (grün), »Berliner Blau« $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ (blau), »Gold« Au (goldgelb) gesucht hat.

Tatsächlich beruht die Farbe der anorganischen sowie organischen natürlichen bzw. synthetischen »farbgebenden« Stoffe (»Farbmittel«), die man in lösliche »Farbstoffe« und unlösliche »Farbpigmente« unterteilt, in der Regel auf der Absorption von sichtbarem Licht bestimmter Wellenlängenbereiche. Weißem Licht werden somit beim Durchstrahlen der reinen oder gelösten Farbmittel Farben entzogen, sodass man nur die Summe der verbleibenden Farben als charakteristische Komplementärfarbe (vgl. Abb. 6.57) »sieht«. Die zur Elektronen- sowie auch Schwingungs- und Rotationsanregung der Stoffe genutzten Energieabsorptionen geben sich im »Absorptionsspektrum« als »Absorptionsbanden« zu erkennen (s. unten, S. 1609 und Abb. 6.59). Andererseits können die durch Licht oder auf anderen Wegen – z. B. durch thermische, elektrische, chemische Energie – angeregten Farbmittel ihrerseits unter Übergang in den Grundzustand Licht emittieren, d. h. »fluoreszieren« oder »phosphoreszieren« (vgl. S. 112).

Strahlungsabsorption und -emission. Das Absorptionsvermögen und das damit verbundene Emissionsvermögen der chemischen Stoffe für Strahlung ist sehr unterschiedlich. So absorbiert das »Fensterglas« praktisch kein sichtbares, jedoch fast alles ultraviolette Licht, das »Farbmittel« einen Teil des sichtbaren Lichts, die »Metallfolie« alles sichtbare und ultraviolette Licht, jedoch

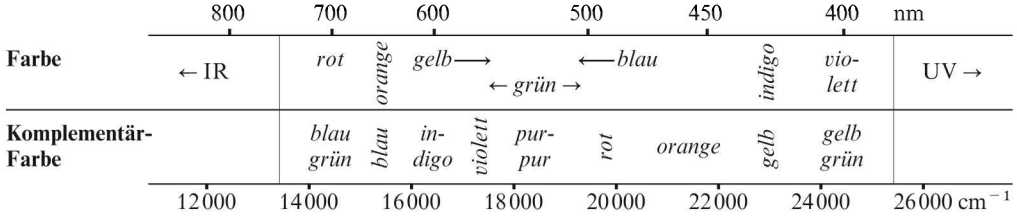


Abb. 6.57 Sichtbarer Bereich: Farben im wiedergegebenen Wellenzahlenbereich [cm^{-1}] bzw. Wellenlängenbereich [nm] sowie Komplementärfarben nach Absorption der Farbe im betreffenden Wellenzahlen-(Wellenlängen-) bereich.

fast keine Röntgenstrahlung. Absorbiert ein Stoff Strahlung des gesamten Wellenzahlenbereichs, so bezeichnet man ihn als »idealschwarzen Körper« (»schwarzer Körper«, »Schwarzkörper«)[22]. Erwärmt man ihn, ausgehend von 0 K (alle Atome im Grundzustand), so verteilt sich die aufgenommene und zur Anregung der Stoffatome genutzte Energie gemäß Abb. 6.58 in der Weise, dass die weitaus meisten Atome eine mittlere, für jede Temperatur charakteristische und mit steigender Temperatur wachsende Energie aufweisen. Bei Raumtemperatur ist die vom schwarzen Körper aufgenommene Energie allerdings noch so klein, dass er im »Strahlungsgleichgewicht« (d. h. absorbierte = emittierte Strahlung) nur infrarote Strahlung aussendet, während bei 1000 K (ca. 700 °C) bereits eine kleine Anzahl stärker angeregter Atome beim Übergang in den Grundzustand sichtbares Licht des langwelligen Bereichs ausstrahlt (Abb. 6.58): der schwarze Körper glüht dunkelrot. Bei weiterer Temperaturerhöhung verschiebt sich der Farbton des Glühens von Dunkelrot (700 °C) über Rot (900 °C) und Gelb (1100 °C) nach Weiß (z. B. glühender Wolframdraht: 2200 °C; Blitzlicht: 4000 °C; Sonnenlicht: ca. 6000 °C; vgl. Abb. 6.58).

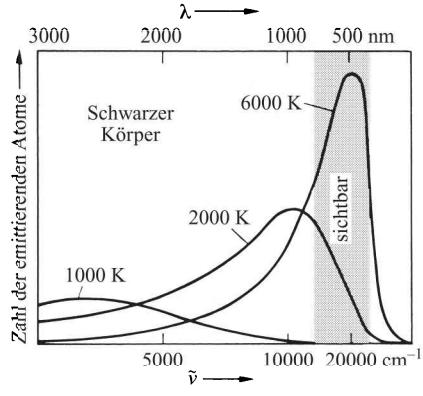


Abb. 6.58 Spektrale Energieverteilung der Strahlung des schwarzen Körpers bei 1000, 2000, 6000 K.

Absorptionsspektren. Charakteristisch für alle im Schwingungs- oder Elektronenspektrum chemischer Stoffe erscheinenden Absorptionsbanden ist deren Kontur, Wellenlängen- (Wellenzahlen-) bereich und Intensität (vgl. Abb. 6.59).

Kontur von Absorptionsbanden. Schwingungs- und Elektronenspektren von Molekülen bestehen in der Regel nicht wie die Elektronenspektren von Atomen (S. 110) aus einzelnen »Linien«, sondern aus einer Folge von »Banden«. Jede Bande beinhaltet viele nebeneinanderliegende und im einzelnen nicht sichtbare (nicht aufgelöste) Spektrallinien (vgl. Abb. 6.59; in der Regel liefern Farbmittel mehrere Absorptionsbanden). Die betreffenden Linien gehen auf die mit der Schwingungs- bzw. Elektronenanregung »gleichzeitig« erfolgende Anregung von Molekülrotationen bzw. von Molekülrotationen/-schwingungen zurück. Mithin stellen die Schwingungsspektren tatsächlich »Rotations-Schwingungs-Spektren« und die Elektronenspektren tatsächlich »Rotations-Schwingungs-Elektronenspektren« dar. Bei »guter« Spektrenauflösung geben sich jedoch die Rotationsanregungen im Schwingungspektrum als »Rotationsfeinstruktur« der Schwingungsbanden bzw. die Schwingungsanregungen im Elektronenspektrum als »Schwingungsfeinstruktur« der Elektronenbanden zu erkennen.

[22] Tatsächlich gibt es keinen Stoff, der sämtliche Strahlung absorbiert und emittiert. Sehr nahe an die (hypothetische) Strahlung eines schwarzen Körpers kommt die aus einer kleinen Öffnung eines geschwärzten Hohlraums tretende und sich im Hohlraum bei jeder Temperatur ins Strahlungsgleichgewicht setzende Strahlung.

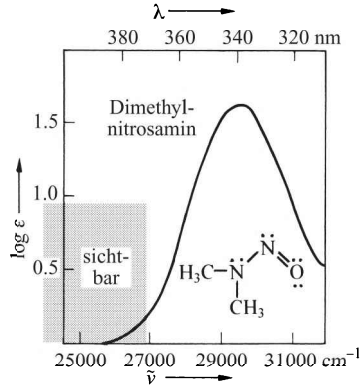


Abb. 6.59 Ultraviolett-Absorptionsspektrum von Me_2NNO in Wasser.

Wellenlänge, Wellenzahl. Die in den IR- und UV-Spektren als Abszisse gewählte »Wellenzahl« $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] hängt mit der »Wellenlänge« λ [nm], der »Frequenz« ν [s^{-1}] und dem »Lichtäquivalent« E [J/Photon bzw. kJ (mol Photonen)$^{-1}$] durch folgende, auf S. 107 bereits abgeleiteten Beziehungen zusammen:

$$\tilde{\nu} = 1/\lambda = \nu/c; \quad E = h\nu = hc\tilde{\nu} \text{ [J/Photon] bzw. } E = 10^{-3}N_A hc\tilde{\nu} \text{ [kJ (mol Photonen)}^{-1}\text{]}$$

(c = Lichtgeschwindigkeit, h = Planck'sches Wirkungsquantum, N_A = Avogadro'sche Zahl). Somit ergibt sich für den wechselseitigen Übergang von Wellenzahlen in Lichtäquivalente ($1\,eV = 96.485\,kJ\,mol^{-1}$):

$$1\,cm^{-1} \mathrel{\widehat{=}} 0.011\,96\,kJ\,mol^{-1} \qquad 1\,kJ\,mol^{-1} \mathrel{\widehat{=}} 83.60\,cm^{-1}$$
$$\mathrel{\widehat{=}} 0.000\,124\,eV \qquad 1\,eV \mathrel{\widehat{=}} 8066\,cm^{-1}$$

Tabellarisch gibt man nur Wellenzahlen $\tilde{\nu}_{max}$ bzw. Wellenlängen λ_{max} der Bandenmaxima in IR-, sichtbaren oder UV-Spektren wieder und erfasst gegebenenfalls die Breite der Banden bei der Hälfte des Bandenmaximums (»Halbhöhenbreite« in cm^{-1} bzw. nm).

Molare Extinktion. Die in den IR-, sichtbaren und UV-Spektren als Ordinate gewählte, wellenlängenabhängige »molare Extinktion« ε ist gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$\log\frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot x$$

gleich dem Logarithmus des Quotienten der Intensität I_0 des eingestrahlten Lichts und der Intensität I des Lichts nach Durchstrahlung von $x = 1\,cm$ einer Lösung, welche die Probe in der Konzentration $c = 1\,mol\,l^{-1}$ enthält: $\varepsilon = \log(I_0/I)$. Der Zusammenhang bringt die Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck, dass der durch einen Stoff absorbierte Lichtanteil $\Delta I = I_0 - I$ proportional der Intensität I_0 und zugleich der Stoffdicke (Lambert'sches Gesetz) bzw. der Anzahl Moleküle, d. h. der Stoffkonzentration (Beer'sches Gesetz) ist. Die – meist in Form ihrer Logarithmen tabellierten – Werte ε (Bereich $1–1 \cdot 10^5$; $\log\varepsilon = 0–5$) liegen im Falle »erlaubter« bzw. »verbotener« bzw. »stark verbotener« Anregungen im Bereich $> 10^2$ bzw. $10^2–10^1$ bzw. $< 10^1$.

Farbverursachende Prozesse. Die Farben chemischer Stoffe beruhen in der Regel auf Elektronenanregungen der betreffenden Farbmittel (Einzelheiten siehe unten). Nur in Ausnahmefällen gehen Farben auf Schwingungsanregungen der Verbindungsatome zurück. Beispielsweise bedingt die Anregung einiger Obertöne von Schwingungen der H_2O-Moleküle eine schwache Lichtabsorption am langwelligen Ende des sichtbaren Bereichs, wodurch »Wasser« und »Eis« in dicker Schicht bläulich erscheinen (vgl. Abb. 6.57). In der Regel liegen jedoch die

für Schwingungsanregungen benötigten Energiequanten meist im unsichtbaren infraroten Bereich und werden in Form von Wärmestrahlung aufgenommen sowie abgegeben. Außer durch Elektronen- und Schwingungsanregung können Farben schließlich durch optische Phänomene wie »Lichtbrechung« (z. B. Farben des Regenbogens, Feuer geschliffener Edelsteine), »Lichtstreuung« (z. B. blauer Tageshimmel, roter Sonnenuntergang; vgl. S. 570), »Lichtinterferenz« (z. B. Regenbogenfarben eines dünnen Ölfilms sowie dünner Häute einiger Insekten), »Lichtbeugung« (z. B. farbig schillernde Opale, Farben einiger Schmetterlinge und anderer Insekten) zustande kommen (vgl. hierzu Lehrbücher der Physik).

Dass wir elektromagnetische Strahlung gerade des sichtbaren Bereichs (12 800–26 300 cm^{-1}; 780–380 nm) »sehen«, lässt sich damit erklären, dass energieärmere Strahlung (< 13 000 cm^{-1}) in der Regel unspezifisch zur Anregung der ungeordneten Wärmebewegung von Atomen und Molekülen aufgenommen wird, während energiereichere Strahlung (> 25 000 cm^{-1}) bereits stoffzerstörend wirken kann.

2.2.2 Spezielles

Farbe von Atomen und Atomionen

Abgeschlossene Außenelektronenschalen. Die zu einem Linienspektrum führende Strahlungsabsorption isolierter Atome und Atomionen wurde bereits auf S. 107f besprochen. »Edelgasatome«, »Alkali«- und »Erdalkalimetallkationen« bzw. »Halogen«- und »Chalkogenanionen« mit abgeschlossenen Edelgasschalen treten in der Regel nur mit energiereicher Ultraviolett- oder Röntgen-Strahlung in Wechselwirkung; eine Absorption sichtbaren Lichts wird nicht beobachtet, und die betreffenden Stoffe (z. B. Edelgase, Alkalimetallhalogenide) erscheinen somit farblos. Andererseits erfolgt der Übergang elektronisch hoch angeregter edelgaskonfigurierter Atome und Atomionen in den Grundzustand häufig über dazwischenliegende Zustände in kleineren, sichtbarem Licht entsprechenden Energiestufen. Demgemäß enthält etwa die Strahlungs-Emission angeregter Edelgasatome auch sichtbare Anteile, was das – u. a. für Reklamezwecke genutzte – »farbige« Leuchten der betreffenden Gase nach ihrer Anregung durch elektrische Entladung bedingt (»Helium«: elfenbeinfarben, »Neon«: scharlachrot, »Argon«: blaustichig rot, »Krypton«: grünlich lila, »Xenon«: violett).

Unvollständige Außenelektronenschalen. Haben Atome oder Atomionen keine Edelgasschalen, so absorbieren sie häufig auch sichtbares Licht und erscheinen dann farbig. Beispiele für Atome dieses Typs bieten etwa die »Alkali«- und »Erdalkalimetallatome« in der Gasphase, die sichtbares Licht charakteristischer Wellenlängen absorbieren und auch wieder emittieren (letzterer Vorgang wird für den Nachweis der betreffenden Atome durch »Flammenfärbung« bzw. »Atomabsorptionsspektroskopie« (AAS) genutzt; vgl. S. 110, 1501). Die absorbierten Photonen dienen im Falle der betreffenden Atome zum »Heben« eines Außenelektrons vom energieärmeren s- in den energiereicheren p-Zustand (s → p-Übergänge).

Wichtige Beispiele für Atomkationen, die aufgrund unvollständiger Elektronenschalen sichtbares Licht absorbieren, stellen andererseits »Übergangsmetallionen« in vielen ihrer Verbindungen dar. Demgemäß weisen etwa die Cr-, Fe-, Co- und Cu-haltigen Substanzen $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (violettes »Hexaaquachrom(III)-Ion«), Cr_2O_3 (grünes »Chrom (III)-oxid«), $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ (rubinroter »Karfunkel«), $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (goldbraunes »Hexaammincobalt (III)-Ion«), $Cu(CO_3)\cdot Cu(OH)_2$ (grüner »Malachit«), $2\,CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$ (blauer »Azurit«), $4\,AlPO_4\cdot 2\,Al(OH)_3\cdot Cu(OH)_2$ (blauer »Türkis«) charakteristische Farben auf. Auch die rote Farbe des »Rubins« bzw. grüne Farbe des »Smaragds« geht auf ein Übergangsmetallkation, nämlich dreiwertiges Chrom Cr^{3+} zurück, das in kleiner Menge statt dreiwertigen Aluminiums Al^{3+} im farblosen »Korund« Al_2O_3 bzw. farblosen »Beryll« $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ eingebaut ist (vgl. S. 1614). In entsprechender Weise führt der Einbau einiger Eisenionen in Beryll anstelle von Aluminiumionen zu meerwasserblauem »Aquamarin«, der Einbau von Eisenionen in »Quarz« SiO_2 anstelle

von Silicium zu gelbem »Citrin«. Da die Lichtabsorption in letzteren Fällen zur Anregung eines d-Außenelektrons der Übergangsmetallionen innerhalb der d-Unterschale genutzt wird, spricht man von farbverursachenden d → d-Übergängen (Näheres S. 1611).

Die Atomanionen mit unvollständiger Elektronenaußenschale sind wie entsprechende Kationen in der Regel ebenfalls farbig. Ein Fall besonderer Art liegt dann vor, wenn Elektronen den Platz einiger Anionen eines Salzes einnehmen. Man erhält derartige »defekte« Ionenkristalle wie purpurfarbenen »Fluorit« CaF_2 oder blaues »Steinsalz« NaCl etwa dadurch, dass man Salze MX_n in Gegenwart von überschüssigem Metall M auskristallisiert oder dass man Salze der Elektrolyse oder Hochenergie-Bestrahlung aussetzt. Den »freien« Elektronen kommen an ihren durch die Kationenumgebung diktierten Orten – ähnlich wie »gebundenen« Elektronen in Atomen – diskrete Energiezustände zu; sie bilden – da ihre Anregung durch sichtbares Licht erfolgt – »Farbzentren« (F-Zentren) in den betreffenden (farblosen) Salzen. Auch »Rauchquarz« SiO_2 (braun) und »Amethyst« SiO_2 (blau) verdanken ihre Lichtabsorption F-Zentren, welche – grob vereinfachend – auf Sauerstoffanionen O^- mit nur sieben Außenelektronen zurückgehen. Und zwar leiten sich die betreffenden Quarz-Abarten von SiO_2 durch Ersatz einiger Si^{4+}-Ionen durch Al^{3+} (Rauchquarz) bzw. Fe^{3+} (Amethyst) ab, wobei die fehlenden Kationenladungen durch ebensoviele fehlende Anionenladungen (O^- statt O^{2-}) ausgeglichen werden.

Farbe von Molekülen und Molekülionen

Abgeschlossene Außenelektronenschalen. Moleküle und Molekülionen mit Edelgasschalen der Molekülatome sind – falls die betreffenden Teilchen nur »gebundene« σ-Elektronenpaare, jedoch keine »gebundenen« π- oder »freien« n-Elektronenpaare aufweisen – ähnlich wie edelgaskonfigurierte Atome und Atomionen in der Regel farblos, da die Überführung eines Bindungselektrons vom energiearmen σ-Grundzustand in einen energiereichen σ^*-Anregungszustand ($\sigma \rightarrow \sigma^*$-Übergänge) »nahe« bzw. »ferne« Ultraviolettstrahlung ($\nu = 25\,000$–$50\,000$ bzw. $> 50\,000\,cm^{-1}$, $\lambda = 400$–200 bzw. $< 200\,nm$), also energiereiches, nicht-sichtbares Licht erfordert. Kleinere Energiequanten (Licht kleinerer Wellenzahlen bzw. größerer Wellenlängen) benötigt man zum »Heben« eines π-Elektrons in einen angeregten π^*-Zustand ($\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge) sowie eines n-Elektrons in einen σ^*- oder π^*-Zustand ($n \rightarrow \sigma^*$- bzw. $n \rightarrow \pi^*$-Übergänge), weshalb edelgaskonfigurierte Moleküle und Molekülionen mit π-und/oder n-Elektronenpaaren vielfach farbig sind und somit ein Bandenspektrum mit Absorptionen im sichtbaren Bereich liefern. In der Tat verdanken zahlreiche Farbmittel der Natur (z. B. Blattgrün, roter Blutfarbstoff, Sehpurpur) und der Industrie (z. B. Azo-, Anthrachinon-, Acridin-, Cyanin-, Polymethinfarbstoffe) ihre Farbe sowie ihre Möglichkeit zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz derartigen $\pi \rightarrow \pi^*$- bzw. $n \rightarrow \pi^*$-Übergängen.

Moleküle mit π-Elektronen erscheinen insbesondere dann farbig, wenn deren Nichtmetallatome (z. B. Kohlenstoffatome) abwechselnd durch Einfach- und Doppelbindungen miteinander verknüpft sind, sodass die π-Bindungen (»konjugierte Doppelbindungen«[23]) im Sinne des auf S. 1025 Besprochenen miteinander in eine »mesomere Wechselbeziehung« treten können, z. B.:

$$[=CH-CH=CH-CH=CH- \longleftrightarrow -CH=CH-CH=CH-CH=]$$

Mit wachsender Zahl konjugierter Mehrfachbindungen verschiebt sich hierbei die $\pi \rightarrow \pi^*$-Absorptionsbande der Doppelbindungsmoleküle zunehmend zu kleineren Wellenzahlen (größeren Wellenlängen). Beispielsweise sind unter den »Polyenen« $H(-CH=CH-)_nH$ die Glieder bis $n = 4$ farblos und ab $n = 5$ farbig (z. B. $n = 5$: gelb; $n = 8$: orangefarben; $n = 11$: rot; $n = 15$: violett). Man bezeichnet hierbei die farbverursachenden Gruppen mit Doppelbindungen

[23] coniugatio (lat.) = Vereinigung; chroma (griech.) = Farbe; phoros (griech.) = tragend: auxanein (griech.) = wachsen, verstärken; bathos (griech.) = Tiefe; hypsos (griech.) = Höhe; hypo (griech.) = unterhalb, darunter, weniger als gewöhnlich; hyper (griech.) = über, darüber, mehr als gewöhnlich.

wie die Ethylengruppe $>C=C<$ oder die weiter unten erwähnte Carbonylgruppe $>C=O$, Nitrosylgruppe $-N=O$, Azogruppe $-N=N-$ als »Chromophore«[23], zusätzlich mit den Chromophoren verknüpfte, die Farbwirkung des Chromophors beeinflussende Substituenten wie $-NR_2$, $-OR$, $-CR=O$, $-NO_2$ mit freien oder π-Elektronenpaaren als »Auxochrome«[23]. Letztere Gruppen bewirken hierbei sowohl eine Farbverschiebung in Richtung längerer bzw. kürzerer Wellenlängen (bathochrome bzw. hypsochrome Farbverschiebung[23]: gelb $\rightleftharpoons$ rot $\rightleftharpoons$ blau $\rightleftharpoons$ violett) als auch eine Farbintensivierung bzw. -aufhellung (hyperchromer bzw. hypochromer Effekt[23]).

Moleküle mit n- und π-Elektronen. Der Einbau einfach gebundener Nichtmetallatome mit freien Elektronenpaaren in ein edelgaskonfiguriertes Molekül oder Molekülion führt in der Regel zu keiner Farbe, es sei denn, das betreffende Atom entstammt wie Iod einer hohen Elementperiode. So sind viele »iodhaltige« Stoffe auch bei Ausschluss zwischenmolekularer Beziehungen (s. unten) aufgrund von $n \rightarrow \sigma^*$-Absorption farbig. Andererseits wirkt der Einbau doppelt gebundener Nichtmetallatome mit freien Elektronenpaaren in edelgaskonfigurierte Moleküle häufig farbgebend. Zwar liegt die $n \rightarrow \pi^*$-Absorption der als Chromophor dienenden Carbonylgruppe $>C=\ddot{O}$ noch im nicht-sichtbaren UV-Bereich ($\tilde{\nu}$ bei ca. 37 000 cm^{-1}, λ ca. 270 nm), die der Nitrosogruppe $-\ddot{N}=\ddot{O}$ oder Azogruppe $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ (freie Elektronenpaare an jedem Doppelbindungsatom) aber bereits im sichtbaren Bereich. »Nitroso«- und »Azoverbindungen« weisen aus diesem Grunde prächtige Farben auf, die sich zudem durch geeignete auxochrome Substituenten beliebig batho- oder hypsochrom verschieben lassen (Näheres vgl. S. 781, 821; vgl. auch das blassgelbe »Nitrosoamin« $Me_2\ddot{N}-\ddot{N}=\ddot{O}$ (Abb. 6.59) sowie das blaue »Ozon« $:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}$).

Unvollständige Außenelektronenschalen ermöglichen nicht nur »freien«, sondern auch »gebundenen« Atomen vielfach die Absorption sichtbaren Lichts, sodass Moleküle ohne Edelgaskonfiguration ihrer Atome meistens farbig sind. Beispiele bieten etwa die »Radikale« NF_2 (blau, S. 799), O_2F (rot, S. 533), ClO_2 (gelb, S. 534), NO_2 (braunrot, S. 811), die »Radikalanionen« O_2^- (gelb, S. 565), O_3^- (rot, S. 567), S_3^- (blau, Farbprinzip des Lapislazuli, S. 622, 1123) und das »Radikalkation« S_5^+ (blau, S. 622).

Farbe von Komplexen

Die charakteristische Farbe vieler »Übergangsmetallkomplexe« ML_n (vgl. S. 1611, 1613) beruht einerseits auf den weiter oben diskutierten $d \rightarrow d$-Übergängen innerhalb eines Metallzentrums M (vgl. z. B. violettes $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, goldbraunes $[Co(NH_3)_6]^{3+}$), andererseits auf »Ladungsübergängen«, d. h. charge-transfer-(CT-)Übergängen zwischen Metallzentrum M und Liganden L (Näheres vgl. S. 1615). Man unterscheidet hierbei Wechselprozesse der Elektronen e vom Typus $e_{Ligand} \rightarrow e_{Metall}$ (»Ligand $\rightarrow$ Metall-CT-Übergänge«), die wie im Falle von hydratisiertem blutrotem $[Fe(SCN)_3]$ zu sogenannten »Metallreduktionsbanden« im UV-Spektrum führen, und Prozesse vom Typus $e_{Metall} \rightarrow e_{Ligand}$ (»Metall $\rightarrow$ Ligand-CT-Übergänge«), die wie im Falle von rotem $[Fe(2.2'\text{-Bipyridyl})_3]^{2+}$ »Metalloxidationsbanden« verursachen. Enthält ein Komplex wie das blaue Ion $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]^-$ (»Berliner Blau«) unterschiedlich oxidierte Metallzentren, so kann sich der »charge transfer« darüber hinaus zwischen zwei Metallzentren M und M′ abspielen (»Metall $\rightarrow$ Metall-CT-Übergänge«). Auch das Mineral »Magnetit« $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ (schwarz) und der Edelstein »Saphir« (blau), einem Mineral der Zusammensetzung Al_2O_3, in welchem dreiwertiges Aluminium Al^{3+} in kleiner Menge durch Fe^{2+}/Ti^{4+} ersetzt ist, verdanken ihre Farbe solchen Metall $\rightarrow$ Metall-CT-Übergängen. Schließlich kann ein Elektronentransfer zwischen zwei Liganden L und L′ in gemischt-koordinierten Komplexen $ML_nL'_m$ erfolgen (»Ligand $\rightarrow$ Ligand-CT-Übergänge«), wenn eine Ligandensorte Elektronendonator-, die andere Sorte Elektronenakzeptor -Eigenschaften aufweist. Hierbei kommt dem Metallzentrum allerdings keine wesentliche Bedeutung zu. Demgemäß beobachtet man derartige CT-Übergänge auch zwischen zwei Molekülen, die aufgrund ihres Elektronendonator- und -akzeptor-Charakters über zwischenmoleku-

lare Bindungen verknüpft sind. Tatsächlich sind Donator → Akeptor-CT-Übergänge vielfach für die intensiven Farben von Mischungen elektronenliefernder und -aufnehmender Moleküle verantwortlich (z. B. braune Lösungen von »Iod« in »Alkohol«; vgl. S. 179).

Farbe von Festkörpern

Als Beispiele farbiger Festkörper (s. dort) wurden weiter oben bereits Ionenverbindungen(»Salze«; S. 129) besprochen, deren Farben auf eine Anregung lokalisierter Elektronen bestimmter Zentren (Übergangsmetallionen, F-Zentren) bzw. einen Elektronenübergang zwischen unterschiedlich oxidierten Zentren im Festkörper zurückgehen.

Vielfach beruht die Farbe fester Körper wie etwa die der Metalle (S. 122) aber auf einer Anregung nicht-lokalisierter (»delokalisierter«) Elektronen, d. h. Elektronen, die sich als »Elektronengas« innerhalb des ganzen Festkörpers mehr oder weniger frei bewegen (bei den weiter oben besprochenen Teilchen mit konjugierten Doppelbindungen bestand diese freie Beweglichkeit innerhalb der betreffenden Moleküle). Die »delokalisierten« Elektronen der Metalle (um 10^{23} Atome pro cm^3) besetzen dabei paarweise mit entgegengesetztem Spin über den Festkörper delokalisierte Energiezustände (Molekülorbitale; vgl. Atomorbitale S. 363). Ein Metall weist eine ungeheuer große Zahl derartiger Zustände auf, wobei die Energieniveaus der einzelnen Zustände lückenlos übereinander liegen. Sie bilden ein kontinuierliches, sich über einen bestimmten Energiebereich erstreckendes Band (»Energieband«), das beim absoluten Temperaturnullpunkt – ausgehend vom energieärmsten Energieniveau – bis zu einer bestimmten Energie (»Fermi-Energie«, »Fermi-Grenze«; benannt nach dem italienischen Physiker Enrico Fermi) mit Elektronen gefüllt ist (vgl. hierzu auch S. 1665). Durch Lichteinwirkung werden die Metallelektronen in einen elektronenleeren Zustand oberhalb der Fermi-Grenze gehoben. Da auch die elektronenleeren Niveaus innerhalb eines weiten Energiebereichs dicht übereinander liegen, kann ein Metall Strahlung jeder Wellenlänge absorbieren und wieder emittieren. Letzterer Vorgang verleiht ihm seinen typischen silberigen Glanz. Dass hiervon abweichend Cu und Au farbig sind, beruht wohl darauf, dass die Zahl der Zustände vergleichbaren Energieinhalts (»Zustandsdichte«) oberhalb der Fermi-Grenze unterschiedlich ist, womit Licht unterschiedlicher Wellenlängenbereiche unterschiedlich stark absorbiert und wieder emittiert wird (vgl. bzgl. Gold auch S. 1730).

Hochmolekulare Atomverbindungen (S. 142) weisen statt eines »breiten« zwei oder mehrere »schmälere«, durch »Energielücken« (»Bandlücken«) getrennte Bänder auf. Die energieärmeren Bänder (»Valenzbänder«) sind vollständig mit Elektronen besetzt, die energiereicheren Bänder (»Leitungsbänder«) leer. Im Falle von »Diamant« C_x beträgt der Abstand zwischen dem elektronenbesetzten und -unbesetzten Band 5.4 eV $\hat{=}$ 43 600 cm^{-1}. Somit benötigt man zur Anregung der Diamantelektronen unsichtbares »Röntgenlicht«; Diamant ist farblos.

Festkörper aus dem Übergangsbereich zwischen Metallen und Atom- bzw. Ionenverbindungen (Halbleiter, S. 160) weisen ebenfalls Energiebänder auf. Diese sind aber durch vergleichsweise kleine Lücken voneinander getrennt, sodass die betreffenden Stoffe häufig bereits mit sichtbarem Licht in Wechselwirkung treten (»Heben« eines Elektrons vom Valenz- in das Leitungsband). Ist der Bandabstand $< 12\,500\,cm^{-1}$ (< 1.6 eV), so absorbiert der Halbleiter das gesamte sichtbare Licht und erscheint – falls er das absorbierte Licht wieder vollständig im gleichen Wellenzahlenbereich emittiert – metallisch glänzend (z. B. Si_x: Bandabstand 1.09 eV; vgl. S. 1669), ansonsten schwarz (z. B. CdTe: Bandabstand 1.6 eV). Entspricht andererseits der Bandabstand des Halbleiters der Energie sichtbaren Lichts (ca.12 500–25 000 cm^{-1} = 1.6–3.1 eV), so erscheint er farbig wie z. B. gelbes CdS (»Cadmiumgelb«; Bandabstand 2.6 eV), rotes HgS (»Zinnober«; Bandabstand 2.1 eV). Man beschreibt die farbgebende Absorption von Halbleitern MX_n wie CdS, CdSe, HgS häufig einfach als »charge-transfer-Übergänge« zwischen M und X (vgl. weiter oben sowie S. 1615).

Ein »farbloser« Halbleiter (Bandabstand $> 25000\,cm^{-1}$; $> 3.1\,eV$) lässt sich durch Ersatz einiger seiner Atome durch außenelektronenärmere oder -reichere Fremdatome (»Dotierung«) »farbig machen«, falls die Energieniveaus der fehlenden oder überschüssigen Fremdatomelektronen in der Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband des Halbleiters liegen. Es werden dann Elektronenübergänge vom Valenzband in leere Fremdatomzustände oder von Fremdatomelektronen in das leere Leitungsband möglich (vgl. S. 1673). Beispielsweise erscheint Boratom-dotierter Diamant blau (»Wittelsbacher Diamant« der Bayerischen Krone), Stickstoffatom-dotierter Diamant gelb-grün (»Tiffany-Diamant«).

3 Laser und Anwendungen

i **Geschichtliches.** Die Idee des Lasers ist alt. Bereits 1917 findet sich in einer Arbeit von Albert Einstein über die Natur der elektromagnetischen Strahlung eine Beschreibung der drei relevanten optischen Übergänge zwischen atomaren bzw. molekularen Energieniveaus: Absorption, Spontane Emission, Stimulierte Emission (vgl. Anm.[24]). Die für das Laserphänomen verantwortliche stimulierte Emission wurde erstmals von Ch. H. Townes (Nobelpreis 1964) im Jahre 1954 in Form eines Masers (Ammoniak-Maser) zur Verstärkung von Mikrowellen eingesetzt (microwave amplification by stimulated emission of radiation) und von T. Maiman im Jahre 1960 in Form eines Lasers (Rubin-Laser; erster Festkörper-Laser) zur Verstärkung von sichtbarem Licht praktisch genutzt. In der Folgezeit entwickelten u. a. A. Javan, W. Bennett, D. Herriot 1961 den ersten Gas-Laser (He/Ne-Laser), R. Hall 1962 den ersten Halbleiter-Laser (Dioden-Laser), J. V. V. Kasper, G. C. Pimentel 1964 und 1965 die ersten chemischen Laser (Iod- bzw. Wasserstoff/Chlor-Laser). Bezüglich CO_2- und HF-Laser vgl. oben.

Zum Betrieb eines Lasers können chemische Stoffe wie etwa die in Abb. 6.61 wiedergegebenen Elemente und Verbindungen als aktives »Lasermedium« dienen. Wegen der großen Bedeutung der Laser-Technik u. a. für die Werkstoffbearbeitung, Medizin, Messtechnik, Datenübertragung oder Informationstechnik sei nachfolgend kurz auf Funktionsweisen und Anwendungsbereiche der Laser eingegangen.

Allgemeines. Ein Laser stellt einen Energieumwandler dar, der niederwertige (ungeordnete, entropiereiche) eingespeiste thermische, optische, elektrische oder chemische Energie unter Energieverlust in hochwertige (wohlgeordnete, entropiearme) Strahlungsenergie hoher Dichte umwandelt (engl. light amplification by stimulated emission of radiation; Abkürzung:

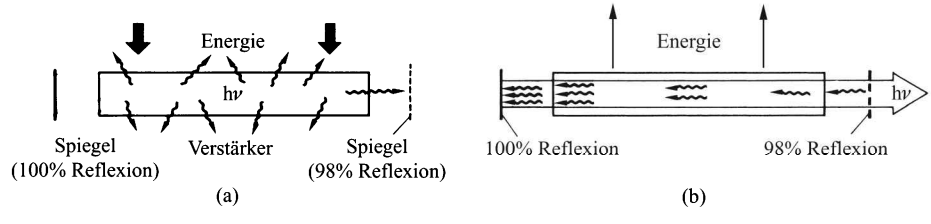


Abb. 6.60 Aufbau und Wirkungsweise eines Lasers: (a) Spontane Lichtemission. (b) Stimulierte Lichtemission (die durch die Spiegel reflektierten, gem. (a) gebildeten Photonen werden verstärkt).

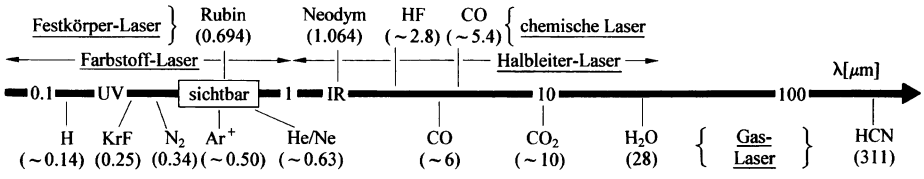


Abb. 6.61 Wichtige Lasermedien und Lasertypen (1 μm ≙ 1.25 eV; in Klammern jeweils Laseremission in μm; mittlerer Wert bei mehreren Emissionen)[25].

»Laser«), cf. [10]. Die als »Lichtverstärkung« (stimulierte Emission)[24] bezeichnete Energieumwandlung beruht darauf, dass im Laser angeregte Atome, Ionen oder Moleküle M^* in sehr hoher Konzentration durch ein spontan gebildetes[24], den Laser mit Lichtgeschwindigkeit durchlaufendes Photon (vgl. Abb. 6.60a) zur (praktisch) gleichzeitigen Abgabe von Photonen veranlasst werden, wobei die zusätzlich gebildeten Photonen in ihrer Energie, Ausbreitungsrichtung sowie Phase mit dem einlaufenden Photon übereinstimmen (»kohärente Strahlung«) und ihrerseits die Abgabe weiterer Photonen auslösen können (vgl. Abb. 6.60b):

$$h\nu + nM^* \longrightarrow (n+1)h\nu + nM$$

Um die im Lasermedium gespeicherte Energie vollständig zu gewinnen, ist es in der Regel erforderlich, dass die gebildeten Photonen dieses Medium mehrmals durchlaufen, ehe sie den Verstärker verlassen. Dies erreicht man durch zwei Endspiegel (optische »Resonatoren«), von denen einer nicht-, der andere teildurchlässig ist (vgl. Abb. 6.60b). Die Lichtverstärkung erfolgt naturgemäß nur so lange, wie die Stoffanregung durch gepulste oder stetige Energiezufuhr von außen (»Pumpen« des Lasers) aufrecht erhalten wird. Demgemäß können Laser, deren wichtigste Typen in Abb. 6.61 zusammengefasst sind, sowohl im Puls-, als auch im Dauerbetrieb arbeiten.

Als Beispiele für Laser sollen nachfolgend der Kohlendioxid-, der Rubin- und der Fluorwasserstoff-Laser stellvertretend für »Gas-«, »Festkörper-« und »chemische Laser« eingehender besprochen werden. Bezüglich weiterer, mit Leistungen im Bereich 10^{-6} bis 10^{12} Watt arbeitender Lasertypen, vgl. Abb. 6.61 und Anm.[25].

Kohlendioxid-Laser. Die Funktion des von C. K. N. Patel 1963 entdeckten CO_2-Lasers beruht darauf, dass bei elektrischer Entladung von CO_2-Gas durch Elektronenstoß eine Überbesetzung

---

[24] Wie auf S. 107 ausgeführt, wird ein chemischer Stoff durch Absorptionvon elektromagnetischer Strahlung in Form von Photonen geeigneter Energie in einen rotations-, schwingungs- oder elektronisch-angeregten Zustand übergeführt. Letzterer, auch durch Einwirkung thermischer, elektrischer oder chemischer Energie erreichbare Zustand kann ohne äußere Energieeinwirkung unter spontaner Emission eines Photons in irgendeine Raumrichtung nach 10^{-9} s (Fluoreszenz) bis 10^{-4} s und länger (Phosphoreszenz) in den Grundzustand oder einen anderen energieärmeren Zustand zurückfallen (vgl. Glühlampen, Gasentladungslampen). Das emittierte Photon vermag seinerseits eine stimulierte Emission (s. oben) auszulösen. Damit die Wahrscheinlichkeit für die stimulierte Emission größer als die für die spontane Emission ist (zunehmend schwerer für zunehmend kurzwelligeres Licht erreichbar), muss der angeregte Zustand deutlich stärker als der weniger oder nicht angeregte Zustand besetzt sein (Populationsinversion).

[25] Excimer- und Exciplex-Laser (Untergruppe der Gas-Laser): Durch Gasentladung werden aus Teilchen A oder A + B Moleküle AA^* bzw. AB^* erzeugt, die nur im angeregten Zustand existieren (excimer von engl. excited dimer = angeregtes Dimeres; exciplex von engl. excited complex = angeregter Komplex). Der Übergang AA^* bzw. $AB^* \longrightarrow A + A + h\nu$ bzw. $A + B + h\nu$ ist stimulierbar (stimulierte UV-Emissionen für F_2^* / ArF^* / $KrCl^*$ / KrF^* / $XeCl^*$ / XeF^* = 0.157 / 0.193 / 0.222 / 0.248/ 0.308 / 0.351 μm). – Edelgasionen-Laser (Untergruppe der Gas-Laser): Bildung angeregter Edelgasionen durch Gasentladung. Stimulierte Emissionen für Edelgasion$^* \longrightarrow$ Edelgasion + $h\nu$ im sichtbaren und UV-Bereich. – Helium-Neon-Laser (Untergruppe der Gas-Laser): Die stimulierten Emissionen stammen von angeregtem Neon ($Ne^* \longrightarrow Ne + h\nu$), das durch gasentladungsangeregtes Helium über einen Energietransfer ($He^* + Ne \longrightarrow He + Ne^*$) gebildet wird. – Farbstoff-Laser: Gelöste organische Farbstoffe werden durch Bestrahlung mit UV- oder Laserlicht in angeregte Singulett-Zustände übergeführt, die durch stimulierte Emission in den elektronischen Grundzustand zurückkehren. – Halbleiter-Laser (Dioden-Laser): Die Funktion beruht auf einer stimulierten Emission von Photonen im Zuge der durch elektrischen Strom erzeugten Elektronen-Loch-Paare in np-Halbleiterdioden.

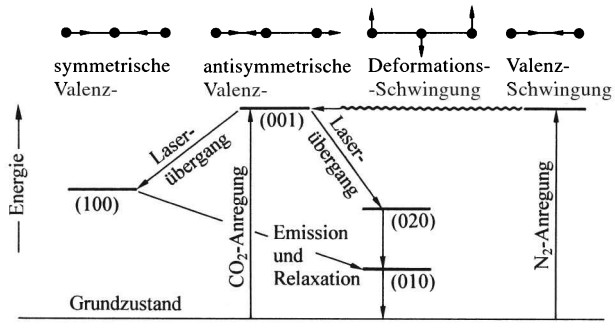


Abb. 6.62 Veranschaulichung der Laserwirkung von CO_2-Gas (nicht maßstabsgerecht) sowie der Energiespeicherwirkung von N_2-Gas (•—•—•=CO_2; •—•=N_2).

des vergleichsweise langlebigen Zustands der antisymmetrischen Valenzschwingung (001) gegenüber dem Zustand der symmetrischen Valenzschwingung (100) und dem des ersten Obertons der Deformationsschwingung (020) auftritt (vgl. Abb. 6.62). Die durch stimulierte Emissionen (»Laserübergänge«) erreichbaren Zustände 100 und 020 (IR-Licht der Wellenlängen 10.6 bzw. 9.6 μm) werden durch spontane Strahlung oder Relaxation über den Zustand 010 der Deformationsschwingung rasch abgebaut. Durch stoßinduzierte Energieübertragung mit beigemischtem Stickstoff kann die Überbesetzung des 001-Zustands zudem noch erhöht werden. Das N_2-Molekül wird nämlich unter den Bedingungen der elektrischen Entladung selbst schwingungsangeregt und kann so (da es als Molekül mit Inversionszentrum nicht unter Abstrahlung in den Grundzustand übergehen darf) als Energiespeicher dienen, der den CO_2-Schwingungszustand 001 durch Energietransfer »auffüllt«. In ähnlicher Weise wie der CO_2-Laser funktionieren andere »Gas-Laser« (vgl. Abb. 6.61).

Rubin-Laser. Die Funktion des von T. Maiman 1960 entdeckten Rubinlasers (Rubin = Korund Al_2O_3, in welchem rund 0.05 Gew.-% Al^{3+} durch Cr^{3+} ersetzt sind; vgl. S. 1859) beruht darauf, dass Cr^{3+}-Ionen ($^4A_{2g}$-Grundzustand im oktaedrischen Feld von sechs O^{2-}-Ionen) bei Bestrahlung mit blauem bzw. grünem Pumplicht (Wellenlängen um 0.40 bzw. 0.55 μm) in den angeregten $^4F_1$- bzw. $^4F_2$-Zustand übergehen (bezüglich der Zustandssymbole vgl. S. 102f und Geschichtliches auf Seite 161). Beide Zustände wandeln sich rasch – u. a. durch Abgabe von IR-Quanten – in den metastabilen, d. h. langlebigen ^2E_g-Zustand um – der seinerseits durch stimulierte Emission (»Laserübergang«) in den $^4A_{2g}$-Grundzustand zurückgeführt werden kann. Man bewerkstelligt das optische Pumpen des Rubin-Lasers mit einer Blitzlichtlampe, die um den Rubinstab gewickelt ist, d. h. man arbeitet im Pulsbetrieb. In ähnlicher Weise wie der Rubin-Laser funktioniert der Neodym-Laser, ein weiterer wichtiger »Festkörper-Laser«. Meist nutzt man den Nd-YAG-Laser (Ersatz von ~1 % Y^{3+} in Yttrium-Aluminium-Granat $Y_3Al_5O_{12}$ =YAG durch Nd^{3+}), ferner den Nd-Glas-Laser (Nd^{3+} in Silicat- oder Phosphatgläsern als Wirtsmaterial).

Fluorwasserstoff-Laser. Die Funktion des von K. Kompa und G. C. Pimentel 1965 entdeckten Fluorwasserstoff-Lasers beruht auf der Umsetzung von Wasserstoffatomen mit Fluormolekülen (oder anderen Fluorverbindungen), die gemäß $H + F_2 \longrightarrow HF^* + F$ und $F + H_2 \longrightarrow HF^* + H$ zu schwingungsangeregten HF-Molekülen führt (Population der Valenzschwingungsniveaus 0/1/2/3 bei ersterer Reaktion rund 1 : 2 : 10 : 4). Die Besetzungsinversion der Schwingungsniveaus gibt Anlass zur Abstrahlung von Laserenergie im Wellenlängenbereich 2.7–2.9 μm. Der HF-Laser wird in der Weise betrieben, dass man wasserstoffatomhaltiges Gas (H wird durch Gasentladung erzeugt) und F_2-Gas unabhängig voneinander in den Laserverstärker leitet, wobei es in der Mischzone zur Bildung von HF^* kommt. Der – sowohl im Dauer- als auch Pulsbetrieb

arbeitende – HF-Laser zählt angesichts seiner hohen Strahlungsausbeute und angesichts der Vorteile einer chemischen Energiespeicherung zu den stärksten bisher bekannten Laserquellen.

Dem HF-Laser analog arbeiten der HCl- und HBr-Laser (Emissionen 3.0 bzw. 4.3 μm). Als weitere wichtige »chemische Laser« seien der Iod-Laser (Bildung angeregter Atome I^* durch UV-Photodissotiation z. B. von CF_3I; stimulierter Übergang $I^* \longrightarrow I + h\nu$) und der Kohlenoxid-Laser genannt (Bildung schwingungsangeregter Moleküle CO^* u. a. durch Photolyse von CS_2/O_2-Gemischen; $CS_2 \longrightarrow CS + S$; $S + O_2 \longrightarrow SO + O$; $CS + O \longrightarrow CO^* + S$; stimulierter Übergang $CO^* \longrightarrow CO + h\nu$).

Anwendungen der Laser. Im Bereich der Materialbearbeitung eignet sich die Lasertechnik zum Bohren, Fräsen, Schneiden, Schweissen hochschmelzender Materialien (selbst cm-dicker Stahlplatten) sowie für filigrane Arbeiten auf elektronischen Mikrochips (Einsatz insbesondere von CO_2- und YAG-Lasern). In der Medizin nutzt man Laserstrahlen (Einsatz insbesondere von Festkörperlasern) zum Schneiden von Gewebe (u. a. Warzen- oder Melanomentfernung von der Haut; Abtragen von Karzinomen im gynäkologischen sowie Hals-, Nasen-, Ohren-, Magen- und Darmbereich; Rekanalisierung von Arterien) und zum Verschweißen von Gewebe (u. a. Fixierung der Augennetzhaut, Verschließen von Blutadern). Des weiteren nutzt man Laser in der Messtechnik (Einsatz insbesondere von kleinen Gas- und Festkörperlasern, z. B. He/Ne-Lasern) und zwar im Baugewerbe (u. a. Ausrichten, Entfernungsmessungen), in Flugzeugen (u. a. Messung von Drehbewegungen), in der Geologie (u. a. Messung der Drift von Erdkrustenschollen, der Höhe von Bergen, der Tiefe des Meeres), in der Astronomie (u. a. Bestimmung von Planetenabständen) und der Kristallographie (Bestimmung von Gitterabständen). Auch beim Militär bedient man sich der Lasertechnik (z. B. Steuerung von Bomben oder Raketen entlang eines auf ein Objekt gerichteten Laserstrahls). Wichtig ist schließlich der Einsatz von Lasern in der Datenübertragung (Lichtleitfasern erlauben eine Übertragung von mehr Daten pro Zeiteinheit als herkömmliche Kupferkabel) und der Informationstechnik (Ablesen der CD-Platten oder des Strichmusters auf Verkaufsartikeln). In beiden Fällen setzt man bevorzugt Diodenlaser ein. Besonders interessant erscheint die Verwendung von Lasern als Energiequelle in der Chemie (Einsatz insbesondere von Exciplex- und Festkörperlasern). Die geringe Entropie von Laserlicht lässt erwarten, dass laserinduzierte chemische Reaktionen zu Produkten führen könnten, deren Bildung mit einem geringen Entropieumsatz verbunden ist. Diesbezügliche Studien stellen derzeit eine große Herausforderung der Laserchemie dar.

4 Molekülsymmetrie

Die Frage[26] nach der Gestalt des Symbols, das – folgerichtig – an achter Stelle der Reihe in Abb. 6.63 stehen müsste, lässt sich über eine Betrachtung der Symmetrie[27], welche den wiedergegebenen sieben Symbolen innewohnt, leicht lösen: durch jedes Zeichen verläuft in der Mitte von oben nach unten eine Ebene, an der sich die beiden Hälften jedes einzelnen Symbols spiegeln. Die »rechte« Hälfte entspricht – der Reihe nach – den Zahlen 1 2 3 4 5 6 7 die »linke« Hälfte den Spiegelbildern dieser Zahlen. Somit hat das achte Symbol der Reihe das Aussehen 8.

Die Symmetrie stellt eine in der Natur und der Kunst weit verbreitete Erscheinung dar, bei der man im alltäglichen Leben an regelmäßige Formen, angenehme Proportionen, harmonische Anordnungen, periodische Wiederholungen denkt. Im naturwissenschaftlichen Sinne verbindet

[26] Gestellt im Rahmen einer Aufnahmeprüfung der Akademie in London.

[27] symmetria (griech.) = Gleichmaß; – C von cycle (engl.) = Zyclus, Kreislauf, Umlauf; – S von Spiegelachse; – i von Inversion; – σ von Spiegelebene; – m von mirror (engl.) = Spiegel; – E bzw. I von equivalence, identity (engl.) = Gleichwertigkeit, Gleichheit.



Abb. 6.63

man mit dem Begriff Symmetrie andererseits die Möglichkeit, Objekte (Moleküle, Kristallbausteine usw.) oder Bewegungsformen (Molekülschwingungen, Elektronenbahnen) durch geeignete »Symmetrieoperationen« zur Deckung zu bringen (s. unten). Ähnlich wie für das oben angeschnittene Zahlenproblem sind hierbei Symmetriebetrachtungen auch für die Lösung naturwissenschaftlicher Fragestellungen äußerst hilfreich und tragen etwa in der Chemie zum Verständnis der Eigenschaften und des Verhaltens von Verbindungen wesentlich bei. Nachfolgend sei deshalb im Zusammenhang mit dem Bau der Moleküle – dem Leitthema dieses Kapitels VI – auf die Molekülsymmetrie eingegangen. Letztere dokumentiert sich in Symmetrieelementen und -operationen und wird durch die sogenannten »Punktgruppen« (s. unten) zum Ausdruck gebracht (die mathematische Behandlung von Symmetrieoperationen ist Gegenstand der Gruppentheorie).

4.1 Symmetrieelemente und Symmetrieoperationen

Unter einer Symmetrieoperation (»Deckoperation«) versteht man einen Vorgang wie etwa das oben erwähnte »Spiegeln«, durch den gleichartige Objekte so ineinander übergeführt werden, dass deren Ausgangs- und Endlage nicht zu unterscheiden (»deckungsgleich«) sind. Symmetrieelemente (z. B. die »Spiegelebene« im Falle des Spiegelns) schreiben hierbei vor, wie die betreffenden Symmetrieoperationen ausgeführt werden sollen. Es lässt sich zeigen, dass zur Klassifizierung der Molekülsymmetrie nur zwei grundlegende Symmetrieelemente berücksichtigt werden müssen: »Drehachsen« (»Symmetrieachsen«; Symbol: C^{27}; zugehörige Operationen: »Drehungen«) und »Drehspiegelachsen« (Symbol: S^{27}; zugehörige Operationen: »Drehspiegelungen«).

Beispielsweise enthalten die Moleküle »Wasser« und »Ammoniak« Drehachsen des Typs C_2 bzw. C_3, welche in nachfolgenden Formelbildern (a) und (b) durch Pfeile symbolisiert sind (s. Abb. 6.64).

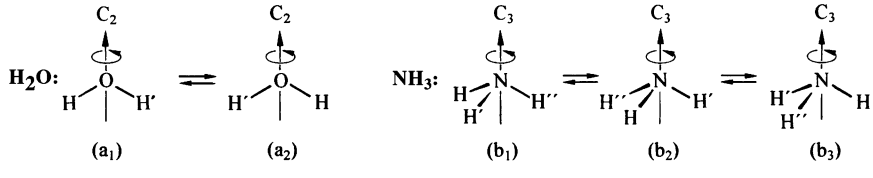


Abb. 6.64 Die Symmetrieoperation C2 im Molekül H_2O (Punktgruppe C2v) und C3 im Molekül NH3 (Punktgruppe C3v)

Nach Drehung der Moleküle um 180° (H_2O) bzw. um 120° (NH_3) um die betreffenden Achsen nehmen alle Molekülatome Positionen ein, die mit der Ausgangsposition deckungsgleich sind. Demgemäß unterscheiden sich die Formelbilder (Abb. 6.64a_1) und (Abb. 6.64a_2) bzw. (Abb. 6.64b_1), (Abb. 6.64b_2) und (Abb. 6.64b_3) nur in der – nicht realen – »Nummerierung« der Wasserstoffatome. Würde man während des Drehvorgangs die Augen schließen, so wüsste man nach Wiederöffnen der Augen nicht, ob die Drehung tatsächlich ausgeführt wurde oder nicht. Da nach zweimaliger Drehung von Wasser um 180° bzw. nach dreimaliger Drehung von Ammoniak um 120° wieder die Ausgangsposition hinsichtlich der Wasserstoffnummerierung erreicht wird, spricht man im Falle der betreffenden Symmetrieachsen von einer »zweizähligen« bzw. »dreizähligen« Drehachse (Symbole: C_2, C_3). Ganz allgemein heißt das Symmetrieelement der

Drehung n-zählige Drehachse C_n (n = Ordnung der Rotation). Die Symmetrieoperation C_n^m besteht in einer m-maligen Drehung eines Objektes um den Winkel $360°/n$, wobei nach $m = n$ Drehschritten die jeweilige Ausgangsposition des Objekts erreicht wird. Ein Spezialfall der Drehung stellt die einzählige Drehung C_1^1 dar, der als Symmetrieelement die Identität E[27] (auch mit I[27] bezeichnet) zugeordnet wird; sie kommt als »Pseudooperation« jedem Objekt zu und führt letztendlich zu keiner Atomvertauschung in Molekülen ($C_1^1 = C_n^n = E$).

Das Molekül »Methan« enthält andererseits drei Drehspiegelachsen S_4, die in Richtung der HCH-Winkelhalbierenden verlaufen (im Formelbild 6.65c ist eine derartige Achse eingezeichnet; die beiden anderen Achsen verlaufen durch die Mitte der vorderen und hinteren bzw. linken und rechten Würfelfläche).

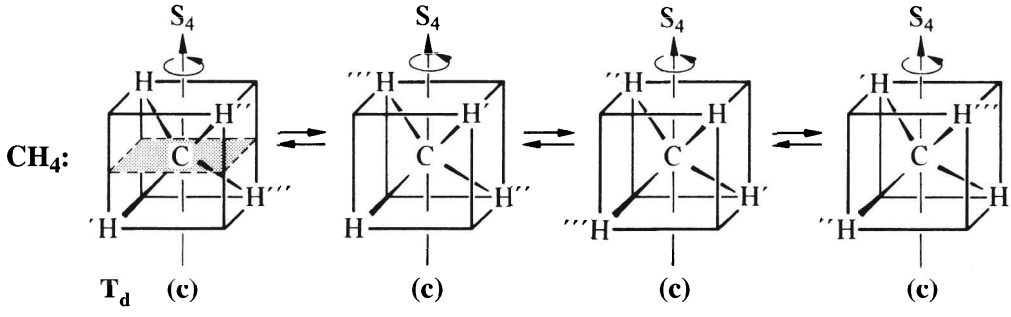


Abb. 6.65 Die Symmetrieoperation S4 im Molekül CH4 mit PunktgruppeTd

Nach Drehung des Moleküls um 90° bei gleichzeitiger Spiegelung an einer senkrecht zur Drehspiegelachse durch das zentrale Kohlenstoffatom verlaufenden Ebene (nur im Formelbild $6.65c_1$ wiedergegeben) nehmen wiederum alle Molekülatome äquivalente Positionen ein, wobei hier nach viermaliger Wiederholung dieser Drehspiegelung die Molekülausgangsposition erreicht wird (charakterisiert durch den Index 4 am Symmetriesymbol S). Allgemein heißt das Symmetrieelement der Drehspiegelung n-zählige Drehspiegelachse S_n. Die Symmetrieoperation S_n^m besteht in einer m-maligen Drehspiegelung eines Objekts um den Winkel $360°/n$, wobei nach $m = n$ Drehspiegelschritten die jeweilige Ausgangsposition des Objekts erreicht wird. (Die kombinierte Operation S_n^m kann hierbei sowohl im Sinne »Drehung, dann Spiegelung«, als auch im umgekehrten Sinne »Spiegelung, dann Drehung« ausgeführt werden.)

Spezialfälle der Drehspiegelung sind die ein- und zweizähligen Drehspiegelungen S_1^1 und S_2^1, deren zugehörige Symmetrieelemente als Spiegelebene (»Symmetrieebene«) σ und Inversionszentrum (»Symmetriezentrum«) i bezeichnet werden.[27]

Durch einmalige »Spiegelung« σ^m ($m = 1$) werden Molekülatome auf der einen Seite einer durch ein Molekül verlaufenden Spiegelebene in entsprechende Atome auf der anderen Seite dieser Ebene übergeführt, während Atome, die auf der Spiegelebene liegen, in sich selbst übergehen. Zweimalige Spiegelung σ^m ($m = 2$) führt zur Ausgangsposition des Objekts zurück ($\sigma^2 = E$). Das »Wasser« (Abb. 6.64a) enthält z. B. zwei Spiegelebenen, nämlich die durch die Molekülatome festgelegte Ebene sowie die senkrecht zu dieser »Molekülebene« in Richtung der HOH-Winkelhalbierenden verlaufende Ebene. »Ammoniak« (Abb. 6.64b) weist drei Spiegelebenen auf; sie erstrecken sich jeweils in Richtung einer NH-Bindung und der Winkelhalbierenden der beiden anderen NH-Bindungen. Dem »Methan« (Abb. 6.65c) liegen schließlich sogar 6 Spiegelebenen zugrunde. Bezieht man sich hierbei auf den Würfel des Formelbildes (Abb. 6.65c), so spannen sich letztere in Richtung der Flächendiagonalen auf (jeweils 2 gegenüberliegende Diagonalen der insgesamt 12 Flächendiagonalen eines Würfels liegen auf der gleichen Ebene).

Die »Inversion« stellt andererseits eine Spiegelung an einem Symmetriezentrum dar; durch einmalige Inversion im ($m = 1$) werden Molekülatome in Richtung des in der Molekülmitte lokalisierten Inversionszentrums auf die andere Seite befördert, wobei der Abstand zum Zentrum in Ausgangs- und Endposition der invertierten Atome gleich groß ist. Zweimalige Inversion i^m ($m = 2$) führt zur Ausgangsposition des Objekts zurück ($i^2 = E$). Ersichtlicherweise besitzen Wasser (Abb. 6.64a), Ammoniak (Abb. 6.64b) und Methan (Abb. 6.65c) kein Inversionszentrum. Symmetriezentren kommen aber den nachfolgend wiedergegebenen Molekülen »*trans*-Diimin« (Abb. 6.66d), »Ethylen« (Abb. 6.66e), »Xenontetrafluorid« (Abb. 6.66f), »Kohlendioxid« (Abb. 6.66g) und »Tellurhexafluorid« (Abb. 6.66h) zu.

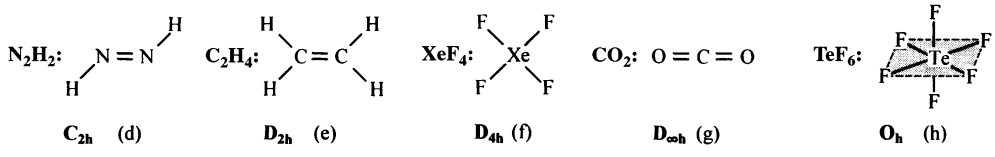


Abb. 6.66

4.2 Punktgruppen

Wie oben bereits angedeutet wurde und aus den Formelbildern (Abb. 6.64a–6.66h) hervorgeht, besitzen Moleküle häufig nicht nur ein, sondern mehrere Symmetrieelemente. Beispielsweise enthält »Methan« (Abb. 6.65c) 3 vierzählige Drehspiegelachsen (jeweils in Richtung der HCH-Winkelhalbierenden), 6 Spiegelebenen (alle durch ein C- und zwei H-Atome gebildete Ebenen) sowie 4 dreizählige Drehachsen (jeweils in Richtung der CH-Bindungen). Je mehr Symmetrieelemente einem Molekül zukommen, desto symmetrischer ist es. Demgemäß wächst etwa die Symmetrie in Richtung $H_2O(C_2, 2\sigma_v), NH_3(C_3, 3\sigma_v), CH_4(3\,S_4, 4\,C_3, 6\sigma_v)$. Der komplette Satz aller Symmetrieelemente bzw. -operationen eines Moleküls (Ordnung der Gruppe) stellt dann dessen Punktgruppe (»Symmetriegruppe«) dar, charakterisiert durch eines der nachfolgend wiedergegebenen Punktgruppensymbole (bezüglich einiger Punktgruppensymbole, zugehöriger Symmetrieelemente sowie Verbindungsbeispiele vgl. Tab. 6.11, erste, vierte und fünfte Spalte):

$$\begin{array}{cccccccc} C_n & C_{nv} & C_{nh} & D_n & D_{nh} & S_n & S_{nv} \mathrel{\widehat{=}} D_{\frac{n}{2}d} & \\ T & T_d & T_h & O & O_h & I & I_h & K_h \end{array} \qquad (n = 1, 2, 3 \ldots \infty).$$

Der Begriff Punktgruppe geht darauf zurück, dass sich die Symmetrieelemente in der Regel in einem Punkt schneiden bzw. dass bei Ausführung aller Symmetrieoperationen eines Moleküls mindestens ein Punkt unberührt bleibt (der betreffende Punkt ist identisch mit dem Molekülschwerpunkt). Die einzelnen Punktgruppensymbole resultieren andererseits aus einer Aneinanderreihung von Symmetrieelementen, die voneinander unabhängig sind.

Nach Schoenflies (»Schoenflies-Symbole«, Tab. 6.11, erste Spalte) gibt man zunächst die höchstzählige Drehachse C_n oder Drehspiegelachse S_n (»Hauptachse«) bzw. – bei Vorliegen von Dieder-, Tetraeder-, Oktaeder-, Ikosaeder- oder Kugelsymmetrie – den Symmetrietypus D, T, O, I oder K an, anschließend die Art der vorhandenen Spiegelebenen als Index (Diedersymmetrie haben Moleküle mit einer Hauptachse C_n und n hierzu senkrecht angeordneten zweizähligen »Nebenachsen« C_2). Im Falle der Spiegelebenen unterscheidet man zusätzlich horizontal zur Hauptachse verlaufende Horizontalebenen (Index h) sowie vertikal zu den betreffenden Achsen verlaufende Vertikalebenen (Index v) bzw. – falls Vertikalebenen zwischen zwei zweizähligen Achsen liegen – Diederebenen (Index d). Im Einzelnen ist noch zu beachten, dass Moleküle, die ausschließlich eine Spiegelebene bzw. ein Inversionszentrum aufweisen, durch das Punktgruppensymbol C_s bzw. C_i charakterisiert werden ($C_{1v} = C_{1h} = S_2 = C_s$; $S_i = C_i$). Darüber

Tab. 6.11 Punktgruppen einiger Moleküle.

Punktgruppen Schoenflies/International		Zähligkeit	Symmetrieelemente (außer E)	Beispiele (für Strukturen vgl. einschlägige Kap.)
C_1	1	1	C_1	CHFClBr, POFClBr, SiFClBrI
$C_2 \equiv D_1$	2	2	C_2	H_2O_2, N_2H_4, *gauche*-$CHCl_2-CHCl_2$
C_3	3	3	C_3	*sym*-P_7H_3 $[Co(pn)_3]^{3+}$
C_4	4	4	C_4	–
C_6	6	6	C_6	–
$C_s \equiv S_1$	$m \equiv \bar{2}$	2	σ	HOCl, SO_2FCl, BFClBr
$C_{2v} \equiv D_{1h}$	2mm	4	C_2, $2\sigma_v$	H_2O, *cis*-N_2H_2, ClF_3, SF_4, *cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $B_{10}H_{14}$
C_{3v}	3m	6	C_3, $3\sigma_v$	NH_3, PCl_3, $CHCl_3$, NSF_3, XeO_3, $[Cr(C_6H_6)(CO)_3]$, P_4S_3
C_{4v}	4mm	8	C_4, $4\sigma_v$	BrF_5, IF_5, $SClF_5$, $XeOF_4$
C_{5v}		10	C_5, $5\sigma_v$	$[Ni(C_5H_5)(NO)]$
C_{6v}	6mm	12	C_6, $6\sigma_v$	$[Cr(C_6H_6)(C_6Me_6)]$
$C_{\infty v}$		∞	C_∞, $\infty\sigma_v$	CO, NO, HCN, COS
$C_i \equiv S_2$	$\bar{1}$	2	$S_2 \equiv i$	CHClF–CHClF (antiperiplanar)
S_4	$\bar{4}$	4	S_4, C_2	*cyclo*-$B_4N_4Cl_4R_4$, $C(OMe)_4$, $Ti(NMe_2)_4$
S_6	$\bar{3}$	6	S_6, C_3	–
$C_{2h} \equiv \left.\begin{matrix} D_{1d} \\ S_{2v} \end{matrix}\right\}$	2/m	4	C_2, σ_h, i	*trans*-N_2H_2, *trans*-CHCl=CHCl
$C_{3h} \equiv S_3$	$3/m \equiv \bar{6}$	6	C_3, σ_h	$B(OH)_3$
C_{4h}	4/m	8	C_4, σ_h, i	$[Re_2(\mu-\eta^2\text{-}SO_4)_4]$
C_{6h}	6/m	12	C_6, σ_h, i	–
$D_2 \equiv S_{1v}$	222	4	$3C_2$	$[Mo(CO_3)_4]^{4-}$, $[MO(C_2O_4)_4]^{4-}$
D_3	32	6	C_3, $3C_2$	$[Co(en)_3]^{3+}$, P_{11}^{3-}
D_4	422	8	C_4, $4C_2$	–
D_6	62	12	C_6, $6C_2$	–
$D_{2d} \equiv S_{4v}$	$\bar{4}2m$	8	S_4, $3C_2$, $2\sigma_d$	S_4N_4, As_4S_4, B_2Cl_4, $H_2C=C=CH_2$, $B(OH)_4^-$
$D_{3d} \equiv S_{6v}$	$\bar{3}m$	12	S_6, C_3, $3C_2$, $3\sigma_d$, i	S_6, H_3C-CH_3, $S_2O_6^{2-}$, $R_3W \equiv WR_3$
$D_{4d} \equiv S_{8v}$		16	S_8, C_4, $4C_2$, $4\sigma_d$	S_8, *closo*-$B_{10}H_{10}^{2-}$
D_{2h}	mmm	8	$3C_2$, $2\sigma_v$, σ_h, $i \equiv S_2$	$H_2C=CH_2$, B_2H_6, Al_2Br_6, *trans*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, I_2Cl_6
D_{3h}	$\bar{6}m2$	12	C_3, $3C_2$, $3\sigma_v$, σ_h, S_3	BCl_3, PF_5, NO_3^-, $B_3N_3H_6$, ReH_9^{2-}, C_3H_6
D_{4h}	4/mmm	16	C_4, $4C_2$, $4\sigma_v$, σ_h, i, S_4	XeF_4, ICl_4^-, $PtCl_4^{2-}$, $[Cl_4Re \equiv ReCl_4]^{2-}$
D_{5h}		20	C_5, $5C_2$, $5\sigma_v$, σ_h, S_5	$C_5H_5^-$, $[Fe(C_5H_5)_2]$, $B_7H_7^{2-}$, XeF_5^-
D_{6h}	6/mmm	24	C_6, $6C_2$, $6\sigma_v$, σ_h, i, S_6	C_6H_6
$D_{\infty h}$		∞	C_∞, $\infty\sigma_v$, i, S_∞	CO_2, Cl_2, $HC \equiv CH$
T	23	12	$4C_3$, $3C_2$, $3S_4$	$(Me_3C)_4P^+$(f)
T_d	43m	24	$4C_3$, $3C_2$, $6\sigma_d$, $3S_4$	CH_4, SiF_4, P_4, XeO_4, $[Ni(CO)_4]$, $[Ir_4(CO)_{12}]$, B_4Cl_4
T_h	m3	24	$4C_3$, $3C_2$, $3\sigma_h$, i, $4S_6$	$[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $[W(NMe_2)_6]$
O	432	24	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$	–
O_h	m3 m	48	$3C_4$, $4C_3$, $6C_2$, $3\sigma_h$, $6\sigma_v$, i, $3S_4$, $4S_6$	TeF_6, $B_6H_6^{2-}$, $[Cr(CO)_6]$
I_h		120	$6C_5$, $10C_3$, $15C_2$, $15\sigma_v$, i, $12S_{10}$, $10S_6$	closo-$B_{12}H_{12}^{2-}$
K_h		∞	∞C_∞, $\infty\sigma$, i	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

hinaus gilt: $C_2 = C_1$ und $C_{2v} = D_{1h}$. Schließlich enthält jede geradzählige Drehspiegelachse S_n ($n = 2, 4, 6 \ldots$) eine Drehachse $C_{n/2}$, jede ungeradzählige Drehspiegelachse ($n = 1, 3, 5 \ldots$) eine Drehachse C_n, wodurch sich folgende Punktgruppen einander entsprechen: $S_{nv} = D_{n/2d}$ (n = gerade) und $S_n = C_{nh}$ (n = ungerade).

Neben den zur Charakterisierung der Molekülsymmetrie verwendeten Punktgruppensymbolen von Schoenflies benutzt man – insbesondere zur Symmetrie-Charakterisierung der 32 Kristallklassen[28] die Punktgruppensymbole von Hermann und Mauguin, (»Hermann-Mauguin-Symbole«, »Internationale Symbole«) die in der zweiten Spalte der Tab. 6.11 wiedergegeben sind. Sie resultieren aus einer Aneinanderreihung von Drehachsen (charakterisiert durch die Zahlen 1,2,3,4,6; fünfzählige Achsen sind wie höher als sechszählige Achsen mit Kristallen in der Regel nicht vereinbar), Drehinversionsachsen (statt Drehspiegelachsen; charakterisiert durch die Zahlen $\bar{1} \equiv i$, $\bar{2} \equiv \sigma$, $\bar{3} \equiv S_6$, $\bar{4} \equiv S_4$, $\bar{6} \equiv S_3$) und Spiegelebenen (charakterisiert durch m[27], die vertikale bzw. horizontale Lage von m zur Drehachse X wird wie folgt symbolisiert: Xm bzw. X/m).

Es lässt sich zeigen, dass nur die in den Punktgruppensymbolen zum Ausdruck gebrachten Kombinationen von Symmetrieelementen bzw. -operationen für Moleküle möglich sind. Symmetrieelementkombinationen haben hierbei vielfach zwangsläufig andere Symmetrieelemente zur Folge, z. B. die Kombination von C_2 oder C_4 mit σ_h (Punktgruppen C_{2h} bzw. C_{4h}) ein Inversionszentrum i. Auch lässt sich eine Lageänderung eines Moleküls, die durch das Hintereinanderschalten »zweier« Symmetrieoperationen hervorgerufen wurde (»Multiplikation« von Operationen), immer auch durch »eine« Symmetrieoperation erzielen. Z. B. entspricht im Falle der Punktgruppe T_d (vgl. c, Methan) die Folge der Operationen S_4^1 und S_4^1 der Operation S_4^2 ($S_4^1 \times S_4^1 = S_4^2$). In analoger Weise gilt etwa für die Punktgruppe C_{2h}: $C_2^1 \times \sigma_h^1 = i^1$.

Zur Identifizierung der Punktgruppensymmetrie eines Moleküls sucht man mit Vorteil zunächst dessen Hauptsymmetrieachsen (Bestimmung der Zähligkeit n), dann hierzu unter einem Winkel angeordnete C_1-, C_2-, C_3-, C_4- oder C_5-Nebenachsen (Bestimmung des Hauptsymbols C/S, D, T, O, I), schließlich Spiegelebenen und deren Lage zur Hauptachse (Bestimmung des Index h, v, d).

4.3 Anwendungen

Aussagen über Moleküleigenschaften, die aus Symmetriebetrachtungen gefolgert werden können, betreffen die optische Aktivität von Molekülen (S. 443), das Dipolmoment (S. 160), physikalische Eigenschaften der Kristalle, Orbitale von Molekülen (S. 389), Zahl, Lage und Intensität von Molekülschwingungen (S. 185), Elektronenspektren von Verbindungen (S. 185), NMR-Spektren, Synchronreaktionen chemischer Verbindungen (S. 186) (vgl. hierzu Lehrbücher der physikalischen und theoretischen Chemie sowie der Spektroskopie). Der Schmelzpunkt einer Substanz wächst mit der Symmetrie von Verbindungsmolekülen vergleichbarer Masse, falls diese nur durch van-der-Waals-Kräfte im engeren Sinne verknüpft sind, da sich geordnete Kristalle aus entropischen Gründen umso leichter bilden, je symmetrischer die Kristallbausteine sind.

Lage von Molekülatomen, -bindungen, -winkeln. Molekülatome wie die Wasserstoffatome des Wassers (a), Ammoniaks (b), Methans (c), die sich durch Symmetrieoperationen des betreffenden Teilchens ineinander überführen lassen, heißen äquivalente Atome. Die Gesamtheit der äquivalenten Atome bildet einen »Atomsatz«. Liegen hierbei die Atome eines Satzes auf keinem Symmetrieelement, so spricht man von einer »allgemeinen Lage«, liegen sie wie die Wasserstoffatome in H_2O, NH_3, CH_4 auf einem oder mehreren Symmetrieelementen, so nehmen die

[28] Im Falle von Kristallen sind nur die mit den 7 Kristallsystemen in Tab. 6.3 wiedergegebenen 32 Punktgruppen (32 Kristallklassen) vereinbar, die nochmals in 230 Raumgruppen unterteilt werden. Zur Ableitung letzterer Gruppen nutzt man neben Dreh- und Drehspiegelachsen noch die Translation als drittes Grundsymmetrieelement. Die gleichzeitige Ausführung von Spiegelung bzw. Drehung und Translation führt dabei zur Gleitspiegelung sowie Schraubenbewegung als Folgesymmetrieoperation.

Atome eine »spezielle Lage« ein. Bei allgemeiner Lage entspricht die Atomzahl (der »Rang«) eines Satzes der Zähligkeit, welcher der Punktgruppe des betrachteten Moleküls zukommt (vgl. Tab. 6.11, dritte Spalte); bei spezieller Lage ist diese Zahl kleiner[29].

Entsprechendes wie für die Molekülatome gilt auch für die Molekülbindungen und Molekülwinkel. Demgemäß spricht man von äquivalenten Bindungen und Winkeln bzw. von einem Bindungs- oder Winkelsatz. Auch unterscheidet man äquivalente, zu einer Klasse zählende Symmetrieelemente von nicht äquivalenten. Beispielsweise sind die drei Spiegelebenen des Ammoniaks (6.64b) äquivalent, weil sie sich durch dreizählige Drehung ineinander überführen lassen, wogegen die beiden Spiegelebenen des Wassers (6.64a) keine Äquivalenz aufweisen, weil keine Symmetrieoperation existiert, welche sie zur Deckung bringen könnte.

Lage von Molekülkoordinaten. Die Symmetrieelemente eines Moleküls bestimmen auch die Lage der Koordinatenachsen. Und zwar wird der Koordinatenursprung mit dem Molekülschwerpunkt gleichgesetzt. Die Symmetrieachse mit der höchsten Zähligkeit (Hauptachse) wird dann zur z-Achse (bei mehreren gleichwertigen Hauptachsen soll die z-Achse durch die meisten Atome gehen). Die x-Achse liegt senkrecht zur Molekülebene, falls die z-Achse in der Molekülebene verläuft und umgekehrt; sie soll dabei durch die meisten Atome gehen. Die y-Achse ergibt sich zwangsläufig.

Literatur zu Kapitel VI

Die Elektronentheorie der Valenz

[1] **Elektronegativität**

H. O. Pritchard, H. A. Skinner: The Concept of Electronegativity, Chem. Rev. **55** (1955) 745–786; A. L. Allred: Electronegativity Values from Thermochemical Data, J. Inorg. Nucl. Chem. **17** (1961) 215–221; J. Hinze: Elektronegativität der Valenzzustände, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1968) 448–485; D. Bergmann, J. Hinze: Elektronegativität und Moleküleigenschaften, Angew. Chem. **108** (1996) 162–176; Int. Ed. **35** (1996) 150.

[2] **Dipolmoment der Moleküle**

M. Klessinger: Polarität kovalenter Bindungen, Angew. Chemie **82** (1970) 534–547; Int. Ed. **9** (1970) 500; G. J. Moody and J. D. R. Thomas: Dipole Moments in Inorganic Chemistry, Edward Arnold, London 1971; C. J. F. Böttcher, L. P. Bordwijk: Theory of Electric Polarization, Elsevier, Amsterdam 1978.

[3] **Übergänge zwischen Verbindungen und Elementen. Clusterverbindungen**

F. A. Cotton: Transition-Metal-Compounds Containing Clusters of Metal Atoms, Quart. Rev. **20** (1966) 389–401; M. Moscovits (Hrsg.): Metal Clusters, Wiley, New York, 1986; I. G. Dance: Clusters and Cages, Comprehensive Coord. Chem., Vol. 1, Pergamon, Oxford, 1987, 135 – 178; D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams: The Chemistry of Metal Cluster Complexes, VCH, New York, 1990; D. M. P. Mingos, D. I. Wales: Introduction to Cluster Chemistry, Prentice Hall, New York, 1990; G. Gonzales-Moraga: Cluster Chemistry, Springer, Berlin, 1994; G. Schmid (Hrsg.): Clusters and Colloides. From Theory to Applications, VCH, Weinheim, 1994; C. E. Housecroft: Cluster Molecules of the p-Block elements, Oxford University Press, 1994; Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente, VCH, Weinheim, 1996; P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby (Hrsg.): Metal Clusters in

[29] Die Zähligkeit einer Punktgruppe ergibt sich als Produkt von Zähligkeiten, welche den im Punktgruppensymbol aufgeführten Symmetrieebenen zukommt (2 im Falle von σ bzw. i; n im Falle von C_n bzw. S_n; $2n$ im Falle von D_n; 12, 24 bzw. 20 im Falle von T, O bzw. I). Der Rang eines Atomsatzes ist dann die Punktgruppenzähligkeit geteilt durch die Zähligkeit der Symmetrieelemente, auf denen ein Atom des Satzes liegt. Demgemäß umfasst der Wasserstoffatomsatz in H_2O (C_{2v}, H-Lage auf σ), NH_3 (C_{3v}, H-Lage auf σ) bzw. CH_4 (T_d, H-Lage auf C_3 und σ): $4 : 2 = 2$ Atome; $6 : 2 = 3$ Atome; $24 : (3 \times 2) = 4$ Atome.

Chemistry, 3 Bände, Wiley – VCH, 1999; M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): Molecular Clusters of Main-Group Elements, Wiley – VCH, 2004; B. Hartke: Strukturübergänge in Clustern, Angew. Chem. **114** (2002) 1534–1554; Int. Ed. **41** (2002) 1468; T. F. Fässler, S. D. Hoffmann: Endohedrale Zintl-Ionen: intermetalloide Cluster, Angew. Chem. **116** (2004) 6400–6406; Int. Ed. **43** (2004) 6242.

[4] **Die zwischenmolekulare Bindung**

P. L. Huyskens, W. A. P. Luck: Intermolecular Forces, Springer, Berlin 1991; J. N. Israelachvili: Intermolecular and Surface Forces, 2. Aufl., Acad. Press, London 2002.

[5] **Wasserstoffbrücken – Assoziate**

C. B. Aakeröy, K. R. Seddon: The Hydrogen Bond and Crystal Engineering, Chem. Soc. Rev. (1993) 379–407; R. H. Crabtree, P. E. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Rheingold, T. F. Koetzle: A New Intermolecular Interaction: Unconventional Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptor, Acc. Chem. Res. **29** (1996) 348–354; G. A. Jeffrey: An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, Oxford 1997; S. Schreiner: Hydrogen Bonding. A Theoretical Perspective, Oxford University Press, Oxford 1997; I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero: Non-Conventional Hydrogen Bonds, Chem. Soc. Rev. (1998) 163–170; G. R. Disirajuj, T. Steiner: The Weak Hydrogen Bond in Structual Chemistry and Biology, Oxford University Press, Oxford 1999; T. Steiner: Die Wasserstoffbrücke im Festkörper, Angew. Chem. **114** (2002) 50–80; Int. Ed. **114** (2002) 48; N. V. Belkova, E. S. Shubina, L. M. Epstein: Diverse World of Unconventional Hydrogen Bonds, Acc. Chem. Res. **38** (2005) 624–631; K. Bowman-James: Alfred-Werner Revisted: The Coordination Chemistry of Anions, Acc. Chem. Res. **38** (2005) 671–678; M. Meot-Ner: The Ionic Hydrogen Bond, Chem. Rev. **205** (2005) 213–284; L. M. Epstein, E. S. Shubina: New type of hydrogen bonding in organometallic chemistry, Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 165–182.

[6] **Charge-Transfer-Komplexe**

G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer, Berlin 1961; H. A. Bent: Structural Chemistry of Donor-Acceptor Interactions, Chem. Rev. **68** (1968) 587–648; C. K. Prout, J. D. Wright: Betrachtungen zu den Kristallstrukturen von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen, Angew. Chem. **80** (1968) 688–697; Int. Ed. **7** (1968) 659; W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann: Farbige Komplexe: das Charge-Transfer-Phänomen, Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 50–58; C. A. Hunter: Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen: Beruhen sie auf elektrostatischen Kräften oder Charge-Transfer-Übergängen?, Angew. Chem. **105** (1993) 1653–1655; Int. Ed. **32** (1993) 1584.

[7] **Kolloiddisperse Systeme**

Ullmann: Colloids, **A7** (1986) 341–367; D. J. Shaw: Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3. Aufl., Butterworth, London 1980; R. J. P. Corriu, D. Leclercq: Neue Entwicklungen der Molekülchemie für Sol-Gel-Prozesse, Angew. Chem. **108** (1996) 1524–1540; Int. Ed. **35** (1996) 1420; T. Hofmann: Kolloide, Chemie in unserer Zeit **38** (2004) 24–35; M. Antonietti (Hrsg.): Colloid Chemistry, I/II, Topics Curr. Chem. **226/227** (2003).

Molekülspektren

[8] **Überblick Rotationsspektren**

H. W. Kroto: Molecular Rotation Spectra, John Wiley, London 1975; C. H. Townes, A. L. Schawlow: Microwave Spectroscopy, Dover, New York 1975; D. Christen: Determination of Molecular Structure by Microwave Spectroscopy and Electron Diffraction, Elsevier, Amsterdam 1983.

Schwingungsspektren

G. Herzberg: Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1966; E. B. Wilson jr., I. C. Decius, P. C. Cross: Molecular Vibrations, New York 1955; H. Siebert: Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der anorganischen Chemie, Springer Verlag, Berlin 1966; J. Brandmüller, H. Moser: Einführung in die Ramanspektroskopie, Darmstadt 1962; J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung, Thieme, Stuttgart 1982; H. Günzler: IR-Spectroscopy, VCH, Weinheim 2000. Elektronenspektren. A. B. P. Leber: Inorganic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam 1968; G. Herzberg: Elektronic Spectra of Polyatomic Molecules, Van Nostrand, London 1966; B. G. Ramsey: Electronic Transitions in Organometalloids, Academic Press, New York 1969; C. R. Brundle, A. D. Baker (Hrsg.): Electron-Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications, Volume I–IV, Academic Press, London 1977–1981. Elektronenspinresonanz.

K. Scheffler, H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz, Springer Verlag, Berlin 1970; G. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1967; D. J. Lowe: Endor and EPR of metalloproteins, Landes, Berlin 1995. Kernspinresonanz. H. Günther: NMR-Spektroskopie 2. Aufl., Thieme, Stuttgart 1983; H. Friebolin: Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Verlag Chemie, Weinheim 1988; A. E. Derome: Modern NMR-Techniques for Chemistry Research, Pergamon, Oxford 1987; R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun: Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions, Clarendon Press, Oxford 1987; B. Cowan: Nuclear Magnetic Resonance and Relaxation, Cambridge University Press 1997; Kimmisch: NMR, Springer, Berlin 1997.

[9] **Farbe chemischer Stoffe**

K. Nassau: Wie entstehen Farben?, Spektrum der Wissenschaft, Dezember (1980) 65–81; W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann: Farbige Komplexe: das Charge-Transfer Phänomen, Chemie in unserer Zeit, **21**(1987) 50–58.

[10] **Laser und Anwendungen**

W. J. Jones: Lasers, Quart. Rev. **23** (1969) 73–57; U. Schindewolf: Der Laser und seine Anwendungen in der Chemie, Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 17–26; K. L. Kompa: Chemical Lasers, Topics Curr. Chem. **37** (1973) 1–92; A. Beu-Shaul, Y. Haas, K. L. Kompa, R. D. Levine: Lasers and Chemical Change, Springer, Berlin, Heidelberg, New York 1981; W. Brunner, K. Junge: Lasertechnik – Eine Einführung, Hüthig, Heidelberg 1982; K. Kleinermanns, J. Wolfram: Laser in der Chemie – wo stehen wir heute?, Angew. Chem. **94** (1987) 38–58; Int. Ed. **26** (1987) 38; F. Kneubühl, M. Sigrist: Laser, Teubner, Stuttgart 1988; A. Müller: Laser in der Chemie, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 280–291; Ullmann (5. Aufl.): Lasers, **A15** (1990) 165–181; S. Georgiou, F. Hillenkamp (Hrsg.): Laser Ablation of Molecular Substrates, Chem. Rev. **103** (2003) 317–644; N. E. Henriksen: Laser control of chemical reactions, Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 37–42.

Molekülsymmetrie

[11] **Überblick**

F. A. Cotton: Chemical Applications of Group Theory, 2. Aufl. Wiley, New York 1971; J. P. Fackler jr.: Symmetry in Coordination Chemistry, Academic Press, New York 1971; M. Orchin, H. H. Jaffé: Symmetry, Orbitals and Spectra, Wiley New York 1971; P. B. Dorain: Symmetrie und anorganische Strukturchemie, Vieweg, Braunschweig 1972; W. E. Hatfield, W. E. Parker: Symmetry in Chemical Bonding and Structure, Merrill, Columbus, Ohio 1974; J. M. Hollas: Die Symmetrie von Molekülen, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1975.

Kapitel VII

Die Molekülumwandlung

Die chemische Reaktion, Teil II
(Teil I: 47; Teil III: 406; Teil IV: 1623)

Die Physikochemiker Gilbert Newton Lewis und Merle Randall berichten in der ersten Auflage ihres Standardwerkes »Thermodynamic and Free Energy of Chemical Substances« (New York 1923) über die Begegnung mit einem angesehenen Chemiker, der experimentell die Frage zu entscheiden suchte, ob Stickstoff bei entsprechend hohen Drücken mit Wasser in der Umkehrung der bekannten Stickstoffdarstellung (S. 740) in merklichem Ausmaße Ammoniumnitrit bilde:

$$N_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + NO_2^-$$

und so der Luftstickstoff für Düngezwecke fixiert werden könne. Er wurde von Lewis und Randall darauf aufmerksam gemacht, dass die Größe des zu erwartenden Effekts viel einfacher den auf S. 545 behandelten Tabellen der freien Bindungsenthalpie ΔG_f chemischer Substanzen zu entnehmen sei, wobei der Wert ΔG_f seinerseits die Berechnung des Ausmaßes chemischer Reaktionen (Lage des »chemischen Gleichgewichts«) in quantitativer Weise (in Form von »Gleichgewichtskonstanten«) gestatten würde. Bei der Nachprüfung ergab sich im vorliegenden Falle, dass selbst zur Bildung einer nur 0.000 001-molaren, also analytisch noch gerade nachweisbaren NH_4NO_2-Lösung, ein Stickstoffdruck von

1 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 000 bar

erforderlich ist, dass es also mit anderen Worten keinen Sinn hat, Zeit, Mittel und Arbeit auf das genannte Problem zu verschwenden. Heute, fast ein Jahrhundert später, gibt es keine Chemiker mehr, die – im übertragenden Sinne – dem Phantom einer Stickstoffhydrolyse nachspüren und in mühevollen, kostspieligen Untersuchungen Fragen experimentell zu klären suchen, die sich anhand des vorliegenden thermodynamischen Zahlenmaterials leicht und rasch beantworten lassen.

In diesem Sinne sei nachfolgend zunächst das »chemische Gleichgewicht« besprochen. Im Anschluss hieran soll dann auf die »Oxidation-Reduktions-« sowie die »Säure-Base-Reaktionen« näher eingegangen werden, welche für die Chemie von grundlegender Bedeutung sind.

1 Das chemische Gleichgewicht

Erwärmt man Iodwasserstoff HI, ein bei Zimmertemperatur farbloses Gas, in einem geschlossenen Gefäß auf höhere Temperaturen, so beginnt er sich wenig oberhalb von 180 °C in Wasserstoff und Iod zu zersetzen:

$$9.46\,kJ + 2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2(g),$$

wie an dem Auftreten violetter Ioddämpfe zu erkennen ist. Mit steigender Temperatur nimmt das Ausmaß dieser Zersetzung zu. Kühlt man umgekehrt ein H_2/I_2-Gasgemisch von hohen Temperaturen ausgehend langsam ab, so vereinigen sich Iod und Wasserstoff rückwärts zu Iodwasserstoff. Dabei macht man in beiden Fällen die interessante experimentelle Beobachtung, dass jeder Temperatur ein ganz bestimmter Zersetzungsgrad entspricht. So sind beispielsweise bei 300 °C stets 19 %, bei 1000 °C stets 33 % des Iodwasserstoffs zerfallen, gleichgültig ob man diese Temperaturen von niedrigeren oder höheren Temperaturen ausgehend einstellt oder ob man von Iodwasserstoff oder einem äquimolekularen Gemisch von Iod und Wasserstoff ausgeht. Wir beobachten also, dass derartige Umsetzungen zu einem »chemischen Gleichgewicht« führen, wobei die Reaktion mit zunehmender Annäherung an den Gleichgewichtszustand zunehmend langsamer erfolgt. Zur Ableitung des für das Gleichgewicht gültigen Gesetzes (»Massenwirkungsgesetz«) geht man zweckmäßig vom Begriff der Reaktionsgeschwindigkeit aus.

1.1 Die Reaktionsgeschwindigkeit

1.1.1 Die »Hin«-Reaktion

In einem geschlossenen Gefäß möge sich bei gegebener Temperatur zwischen zwei gasförmigen oder zwei gelösten Stoffen AB und CD eine im Sinne der Gleichung (7.1)

$$\mathrm{AB} + \mathrm{CD} \longrightarrow \mathrm{AD} + \mathrm{BC} \tag{7.1}$$

einsinnig von links nach rechts verlaufende Reaktion mit der Geschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ abspielen. Die »Reaktionsgeschwindigkeit« (genauer: »Konzentrationszuwachsrate«) $v_{\rightarrow}$ kann man dabei wahlweise definieren als die Abnahme der »Konzentration« (S. 29) c_{AB} bzw. c_{CD} der Ausgangsstoffe AB und CD oder als Zunahme der Konzentration c_{AD} bzw. c_{BC} der Endstoffe AD und BC je Sekunde (zur Formulierung als Differentialquotient vgl. weiter unten)[1]:

$$v_{\rightarrow} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{CD}}}{\mathrm{d}t} = +\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AD}}}{\mathrm{d}t} = +\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{BC}}}{\mathrm{d}t} \tag{7.2}$$

Die direkte Bestimmung der zeitlichen Konzentrationsänderung eines reagierenden Stoffes ohne Störung des Reaktionssystems stößt häufig auf experimentelle Schwierigkeiten. Man verfolgt dann die Änderung anderer physikalischer Größen (z. B. Druck, Brechungsindex, elektrische Leitfähigkeit, Lichtabsorption), die mit der Konzentration in irgendeiner – meist linearer – Beziehung stehen. So lässt sich beispielsweise bei mit Volumenänderungen verbundenen Gasreaktionen die zeitliche Änderung des Gasdrucks experimentell einfach an einem Manometer verfolgen. Man definiert dann in diesem Falle die Reaktionsgeschwindigkeit als Ab- bzw. Zunahme des Partialdrucks eines an der Reaktion beteiligten Gases.

Da die beiden betrachteten Substanzen AB und CD gasförmig oder gelöst sein sollen, fliegen ihre Moleküle im homogenen Reaktionsraum regellos umher. Damit eine Wechselwirkung zwischen beiden Stoffen erfolgen kann, muß je ein Molekül AB mit einem Molekül CD zusammenstoßen (»Stoßtheorie«). Die Reaktionsgeschwindigkeit wird also der Zahl der Zusammenstöße je Sekunde (z) proportional sein ($v_{\rightarrow} = k' \cdot z$). Da letztere ihrerseits mit der Konzentration sowohl von AB als auch von CD wächst ($z = k'' \cdot c_{\mathrm{AB}} \cdot c_{\mathrm{CD}}$), ergibt sich insgesamt die einfache Beziehung

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{\mathrm{AB}} \cdot c_{\mathrm{CD}} \tag{7.3}$$

[1] Ganz allgemein gilt für die Geschwindigkeit einer Reaktion des Typus q AB + r CD $\longrightarrow$ s AD + t BC die Beziehung:

$$v_{\rightarrow} = -\frac{1}{q} \cdot \mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}/\mathrm{d}t = -\frac{1}{r} \cdot \mathrm{d}c_{\mathrm{CD}}/\mathrm{d}t = +\frac{1}{s} \cdot \mathrm{d}c_{\mathrm{AD}}/\mathrm{d}t = +\frac{1}{t} \cdot \mathrm{d}c_{\mathrm{BC}}/\mathrm{d}t$$

Z. B. entstehen bei der Umsetzung von Wasserstoff und Iod zu Iodwasserstoff HH + II $\longrightarrow$ HI + HI, einem Spezialfall der allgemeinen Reaktion (7.1), pro H_2- und I_2-Molekül jeweils zwei HI-Moleküle. Die Abnahme von $c_{\mathrm{H_2}}$ bzw. $c_{\mathrm{I_2}}$ entspricht also nur der Hälfte der Zunahme von c_{HI}, und es gilt mithin: $v_{\rightarrow} = -\mathrm{d}c_{\mathrm{H_2}}/\mathrm{d}t = -\mathrm{d}c_{\mathrm{I_2}}/\mathrm{d}t = +\frac{1}{2}\mathrm{d}c_{\mathrm{HI}}/\mathrm{d}t$.

wonach die Geschwindigkeit einer einsinnig ablaufenden chemischen Umsetzung den Konzentrationen der Reaktanden proportional ist.

Die darin vorkommende Konstante $k_{\rightarrow}$ ($= k' \cdot k''$) bezeichnet man aus naheliegenden Gründen als »Geschwindigkeitskonstante« der Reaktion. Sie entspricht zahlenmäßig der Geschwindigkeit der Reaktion bei den Einheiten der Konzentration der reagierenden Stoffe, hat für jeden chemischen Vorgang bei gegebener Temperatur einen charakteristischen konstanten Wert und wächst bei nicht zusammengesetzter Reaktion mit steigender Temperatur (s. unten).

Zum Unterschied von der Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ ist die Reaktionsgeschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ keine bei gegebener Temperatur konstante Größe (Ausnahme: Reaktion 0. Ordnung; vgl. S. 406). Sie hängt vielmehr, wie Gleichung (7.3) zeigt, von den Konzentrationen der Ausgangsstoffe ab und nimmt daher nach Einsetzen einer chemischen Reaktion in dem Maß dauernd ab, in dem die Konzentrationen dieser Stoffe infolge der Umsetzung kleiner werden. Aus diesem Grunde muss sie – vgl. Gleichung (7.2) – durch einen Differentialquotienten ausgedrückt werden, da sie in jedem Zeitmoment eine andere Größe besitzt.

Würde jeder Zusammenstoß zwischen zwei Molekülen AB und CD zur Reaktion führen, so müsste $k_{\rightarrow}$ bei Gasreaktionen einen ungeheuer großen Wert (10^{11} bis 10^{12} pro Mol und Sekunde) besitzen, da die Zahl der Zusammenstöße eines einzelnen Moleküls mit anderen je Sekunde ungeheuer groß ist ($\approx 10^{11}$ bei den Einheiten der Konzentration und $\approx 10^{10}$ bei 1 bar):

$$v_{\max} = k_{\max} \cdot c_{\mathrm{AB}} \cdot c_{\mathrm{CD}}$$

($v_{\max}$: maximale Reaktionsgeschwindigkeit; $k_{\max}$: maximale Geschwindigkeitskonstante). In Wirklichkeit ist aber die Geschwindigkeitskonstante im Allgemeinen um viele Zehnerpotenzen kleiner als dieser maximal zu erwartende Wert $k_{\max}$, so dass die meisten Gasreaktionen nicht mit unmessbar großer Geschwindigkeit, sondern in endlicher Zeit ablaufen. Dies rührt daher, dass nicht alle Zusammenstöße zur Reaktion führen, sondern nur die Zusammenstöße besonders energiereicher (»«reaktionsbereiter) Moleküle, deren kinetische Energie (Translationsenergie) einen bestimmten Energiebetrag E_{a} (»Aktivierungsenergie« der »Hin«-Reaktion) – bei Gasreaktionen meist 80–400 kJ mol^{-1} – überschreitet. Der Bruchteil von Molekülen, der pro Mol eine höhere Energie als E_{a} aufweist, ist nach S. 35 gleich $e^{-E_{\mathrm{a}}/RT}$. Daher gilt:

$$k_{\rightarrow} = k_{\max} \sim e^{-E_{\mathrm{a}}/RT}$$

Die maximale Geschwindigkeitskonstante $k_{\max}$ ändert sich nur wenig mit der Temperatur und kann näherungsweise als konstant angesehen werden. Die bekannte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur beruht also hauptsächlich auf einer Zunahme energiereicher Moleküle und nur untergeordnet auf einer Zunahme der Stoßzahl.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion hängt nicht ausschließlich von der Zahl der Zusammenstöße energiereicher Moleküle, sondern – in weniger starkem Maße – auch von der richtigen räumlichen Orientierung der zusammenstoßenden Moleküle sowie von der Rotations- und Schwingungsenergie (s. dort), welche den reagierenden Molekülen neben der Translationsenergie zukommt, ab. Man berücksichtigt diesen Sachverhalt durch einen Faktor p (»sterischer Faktor«), und es gilt dann:

$$k_{\rightarrow} = A_{\rightarrow} \cdot e^{-E_{\mathrm{a}}/RT} \tag{7.4}$$

(»Arrhenius'sche Gleichung«) mit $A_{\rightarrow} = p \cdot k_{\max}$ (»Häufigkeitsfaktor«, »Frequenzfaktor«). Mit steigender Reaktionstemperatur steigt mithin die Geschwindigkeitskonstante exponentiell an.

Beispiel: Für die Umsetzung von Wasserstoff und gasförmigem Iod zu Iodwasserstoff ist $A_{\rightarrow} = 10^{11.3}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ und $E_{\mathrm{a}} = 167.5\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Daraus folgt z. B. für 356 °C (629 K) unter Berücksichtigung der Arrhenius'schen Gleichung in logarithmischer Schreibweise: $\ln k_{\rightarrow} = \ln A_{\rightarrow} - E_a/RT$ bzw. (da $\ln k = 2.303 \log k$): $\log k_{\rightarrow} = 11.3 - 167.5/(2.303 \times 0.008\,314 \times 629) = -2.61$ oder $k_{\rightarrow} = 2.46 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $2.55 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$. Ganz entsprechend berechnet sich für 377 °C (650 K) ein Wert von $5.75 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$.

1.1.2 Die »Rück«-Reaktion

Die bisherigen Betrachtungen über die Reaktionsgeschwindigkeit gelten nur für den Fall, dass die Reaktion im Sinne der Reaktionsgleichung (7.1) einsinnig (»irreversibel«) von links nach rechts verläuft. Diese Voraussetzung trifft aber nur für einen Teil der bekannten chemischen Umsetzungen näherungsweise zu. Im Allgemeinen sind die chemischen Reaktionen umkehrbar (»reversibel«), d. h. die an der Reaktion beteiligten Stoffe haben das Bestreben, im Sinne der Reaktionsgleichung

$$\mathrm{AB + CD} \rightleftharpoons \mathrm{AD + BC}$$

sowohl von links nach rechts (»Hin«-Reaktion) wie von rechts nach links (»Rück«-Reaktion) zu reagieren. Es werden also die Moleküle AD und BC bei Zusammenstößen ihrerseits die Neigung zeigen, sich wieder rückwärts unter Bildung der ursprünglichen Stoffe AB und CD umzusetzen. Für diese Reaktion lässt sich, falls die Stoffe AD und BC ebenfalls gasförmig oder gelöst sind, in entsprechender Weise eine der Gleichung (7.3) analoge Geschwindigkeitsgleichung ableiten:

$$v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{\mathrm{AD}} \cdot c_{\mathrm{BC}}, \tag{7.5}$$

wobei $v_{\leftarrow}$ hier in Anlehnung an Gleichung (7.2) als Zunahme der Konzentration der Stoffe AB bzw. CD oder als Abnahme der Konzentration der Stoffe AD bzw. BC je Sekunde definiert ist[1]:

$$v_{\rightarrow} = +\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AB}}}{\mathrm{d}t} = +\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{CD}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{AD}}}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}c_{\mathrm{BC}}}{\mathrm{d}t}. \tag{7.6}$$

Der im Allgemeinen von $k_{\rightarrow}$ verschiedene Zahlenwert von $k_{\leftarrow}$ lässt sich wieder bei Kenntnis der Aktivierungsenergie E_{a} sowie des Häufigkeitsfaktors $A_{\leftarrow}$ für die Rückreaktion über die Arrhenius'sche Gleichung (7.4) für jede beliebige Temperatur berechnen.

Beispiel: Für die Spaltung von Iodwasserstoff in Wasserstoff und gasförmiges Iod ist $A_{\leftarrow} = 10^{10.8}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ und $E_{\mathrm{a}} = 184.2\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Hieraus folgt gemäß (7.4) z. B. für 356 °C (629 K): $\log k_{\leftarrow} = 10.8 - 184.2/(2.303 \times 0.008314 \times 629) = -4.49$ oder $k_{\leftarrow} = 3.24 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ (experimenteller Wert $3.02 \cdot 10^{-5}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$).

Die Aktivierungsenergien für »Hin«- und »Rück«-Reaktion, $E_{\mathrm{a}\rightarrow}$ und $E_{\mathrm{a}\leftarrow}$, stellen keine unabhängigen Größen dar, sondern sie stehen zahlenmäßig durch die chemische Reaktionsenergie (s. dort) miteinander in Beziehung. Dies lässt sich in einfacher Weise im Rahmen der auf dem Physikochemiker Henry Eyring zurückgehenden »Theorie des Übergangszustandes« (»transition state theory«) – einer der Stoßtheorie gleichwertigen, mehr auf den Stoßkomplex der reagierenden Moleküle (statt auf deren Zusammenstoß) ausgerichteten Beschreibung des Ablaufs chemischer Reaktionen – verständlich machen: Im Zuge der »Hin«- (bzw. »Rück«-) Reaktion $\mathrm{AB + CD} \rightleftharpoons \mathrm{AD + BC}$ nähern sich die Moleküle AB und CD (bzw. AD und BC), wobei unter stetiger Energieaufnahme eine Lockerung gewisser Molekülbindungen, verbunden mit einer mehr oder minder starken Knüpfung neuer zwischenmolekularer Bindungen, erfolgt (»Reaktionsknäuel«). Es entsteht schließlich in einem »Übergangszustand« der Reaktion ein besonders energiereicher Komplex $[\mathrm{ABCD}]^{\ddagger}$ (»aktivierter Komplex«; charakterisiert durch das Zeichen ‡), der rasch unter Energieabgabe in die Moleküle AD und BC (bzw. AB und CD) zerfällt:

$$\underset{\text{Edukte}}{\mathrm{AB + CD}} \rightleftharpoons \underset{\text{aktivierter Komplex}}{[\mathrm{ABCD}]^{\ddagger}} \rightleftharpoons \underset{\text{Produkte}}{\mathrm{AD + BC}}.$$

Zur Auslösung einer chemischen Reaktion genügt hiernach häufig eine Lockerung chemischer Bindungen. Die zur Bildung des aktivierten Komplexes aufzuwendende Aktivierungsenergie ist damit im Allgemeinen kleiner als die Summe der Dissoziationsenergien der in Reaktion tretenden Molekülbindungen (bei Gasreaktionen häufig dieser Energie). Nach dem Postulat von G. S. Hammond ist dabei die Bindungslockerung bei der Bildung aktivierter Komplexe im Falle

exothermer Reaktionen kleiner als im Falle endothermer Reaktionen, d. h. der aktivierte Komplex gleicht im ersteren Falle mehr den Ausgangs-, in letzterem Falle mehr den Endstoffen der Umsetzung.

Die Geschwindigkeit der »Hin«- (bzw. »Rück«-)Reaktion AB + CD $\rightleftharpoons$ AD + BC ist nun verständlicherweise umso größer, 1. je höher die Konzentration $c_{[ABCD]^*}$ des gebildeten aktivierten Komplexes ist, 2. je rascher der aktivierte Komplex $[ABCD]^{\ddagger}$ in die Produkte (bzw. Edukte) zerfällt und 3. je größer die Wahrscheinlichkeit dafür ist, dass der Zerfall von $[ABCD]^{\ddagger}$ in der gewünschten und nicht in der umgekehrten Richtung abläuft (»Durchlässigkeit« der Reaktion)[2]. Wie dabei aus der Theorie des Übergangszustandes folgt, hängt die für eine chemische Reaktion charakteristische Geschwindigkeit insbesondere von der Konzentration $c_{[ABCD]^*}$ ab, die ihrerseits von der zur Bildung des Komplexes $[ABCD]^{\ddagger}$ erforderlichen Energie, auf die wir nun näher eingehen wollen, bestimmt wird.

Der Energiegehalt des »Reaktionsknäuels« hängt von der räumlichen Orientierung der Atome im Komplex $[ABCD]^{\ddagger}$ ab. Jener Reaktionsweg, auf dem die Edukte (bzw. Produkte) unter Überschreiten des energieärmsten der möglichen Übergangsstufen in die Produkte (bzw. Edukte) übergeführt werden, wird als »Reaktionskoordinate« bezeichnet. Dabei werden »Hin«- und »Rück«-Reaktion durch die gleiche Reaktionskoordinate beschrieben (»Gesetz der mikroskopischen Reversibilität«).

In übersichtlicher Form trägt man die Energie in einem »Reaktionskoordinaten-Diagramm« gegen die Reaktionskoordinate in der in Abb. 7.1a veranschaulichten Weise auf (»Energieprofil« einer chemischen Reaktion). In diesem Diagramm stellen die waagrechten Niveaus zu Beginn und am Ende des Kurvenzuges den Energiegehalt des Ausgangs- bzw. Endstoffs (»Ausgangs«- bzw. »Endzustand« der Reaktion) dar, während das Maximum (»Übergangszustand« der Reaktion) dem Energiegehalt des aktivierten Komplexes entspricht. Dabei verläuft die »Hin«-Reaktion entlang der Reaktionskoordinate von links nach rechts, die »Rück«-Reaktion umgekehrt von rechts nach links. Die Energiedifferenz zwischen dem Energiegehalt der Reaktanden AB/CD bzw. AD/BC und dem des aktivierten Komplexes ist dann die »Aktivierungsenthalpie« $\Delta H^{\ddagger}_{\rightarrow}$ bzw. $\Delta H^{\ddagger}_{\leftarrow}$ der »Hin«- und »Rück«-Reaktion. Sie entspricht näherungsweise der Aktivierungsenergie:

$$\Delta H^{\ddagger} \approx E_a \,. \tag{7.7}$$

Die Differenz der Aktivierungsenthalpien für die »Hin«- und »Rück«-Reaktion gibt, wie der Abb. 7.1a leicht zu entnehmen ist, die im Zug der Reaktion AB + CD $\rightleftharpoons$ AD + BC abgegebene bzw. aufgenommene Reaktionsenthalpie wieder:

$$\Delta H^{\ddagger}_{\rightarrow} - \Delta H^{\ddagger}_{\leftarrow} = \Delta H \,. \tag{7.8}$$

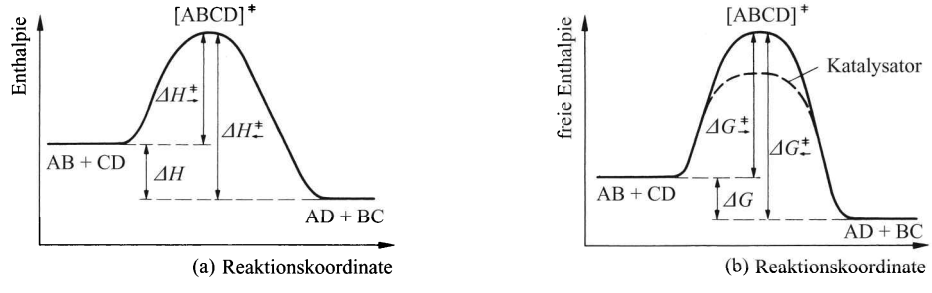


Abb. 7.1 Reaktionskoordinaten-Diagramm: Profil der Enthalpie (a) bzw. freien Enthalpie (b) einer chemischen Umsetzung (bezüglich der Katalysatorwirkung (b) vgl. S. 223).

[2] Im Gegensatz hierzu sind für die Geschwindigkeit im Rahmen der Stoßtheorie (s. dort) 1. die Zahl der Molekülzusammenstöße pro Zeiteinheit, 2. der Bruchteil energiereicher Zusammenstöße und 3. die Geometrie des Zusammenstoßes (sterischer Faktor) von Bedeutung.

Mithin wird die Geschwindigkeit einer Reaktion nicht von der Reaktionsenthalpie ΔH bestimmt, wie man früher einmal annahm.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion wird allerdings auch nicht von der Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ (bzw. Aktivierungsenergie E_a) bestimmt; denn die Aktivierungswärme $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = \Delta H^{\ddagger}$ der Bildung des aktivierten Komplexes aus den Reaktanden AB/CD bzw. AD/BC setzt sich ähnlich wie die Reaktionswärme (s. dort) aus zwei Gliedern, der »freien« ($W^{\ddagger}_{\text{frei}}$) und der »gebundenen Aktivierungswärme« ($W^{\ddagger}_{\text{gesamt}}$) zusammen (vgl. hierzu S. 53):

$$W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = W^{\ddagger}_{\text{frei}} + W^{\ddagger}_{\text{gebunden}} . \tag{7.9}$$

Nur der bezüglich seiner Energieform freie Anteil $W^{\ddagger}_{\text{frei}} = \Delta G^{\ddagger}$ (»freie Aktivierungsenthalpie«) bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit.

Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpien für die »Hin«- und »Rück«-Reaktion $\Delta G^{\ddagger}_{\rightarrow} - \Delta G^{\ddagger}_{\leftarrow}$, stellt gemäß Abb. 7.1b die freie Reaktionsenthalpie ΔG dar, welche ihrerseits die Affinität einer chemischen Reaktion (s. dort) bestimmt. Mithin wird die Reaktionsgeschwindigkeit nicht durch die chemische Affinität, sondern ausschließlich durch die freie Aktivierungsenthalpie einer Umsetzung festgelegt. Ein thermodynamisch instabiles chemisches System (negatives ΔG) kann dementsprechend sowohl kinetisch stabil (»inert«, »metastabil«; großes $\Delta G^{\ddagger}$) als auch kinetisch instabil (»labil«; kleines $\Delta G^{\ddagger}$) sein. Thermodynamisch stabile (kurz: »stabile«) chemische Systeme (positives ΔG) sind andererseits immer kinetisch stabil (Abb. 7.1b, Reaktionskoordinate von rechts nach links gelesen; $\Delta G^{\ddagger} > \Delta G$). Vgl. hierzu auch S. 53.

Die in ihrer Energie gebundene Aktivierungswärme $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}}$ ist mit der Bildung des aktivierten Komplexes zwangsläufig gekoppelt. Sie hängt mit der so genannten »Aktivierungsentropie« $\Delta S^{\ddagger}$ durch die Beziehung $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = T \cdot \Delta S^{\ddagger}$ zusammen (vgl. gebundene Reaktionswärme, S. 54), worin die Aktivierungsentropie in gleicher Weise wie die Reaktionsentropie ein Maß für die Erhöhung (positives Vorzeichen von $\Delta S^{\ddagger}$) bzw. Erniedrigung (negatives Vorzeichen von $\Delta S^{\ddagger}$) der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit) bei der Bildung des aktivierten Komplexes aus den Edukten (bzw. Produkten) ist. Die Beziehung (7.9) für den Gesamtumsatz der Aktivierungswärme $W^{\ddagger}_{\text{gesamt}} = \Delta H^{\ddagger}$ lässt sich mithin wie folgt formulieren:

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger} + T \cdot \Delta S^{\ddagger} . \tag{7.10}$$

Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ hängt, wie die Theorie des Übergangszustandes lehrt, mit der Geschwindigkeitskonstante k für die »Hin«- oder »Rück«-Reaktion folgendermaßen zusammen:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger}/RT} \tag{7.11}$$

(k_B = Boltzmannsche Konstante = $1.380\,662 \cdot 10^{-23}\,\text{J K}^{-1}$; h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6.626\,176 \cdot 10^{-34}\,\text{J s}$). Eine exaktere Form der Beziehung (7.11) enthält noch den Faktor κ (»Durchlässigkeits-«, »Übergangs-« bzw. »Transmissionskoeffizient«), der zwischen 0.5 und 1 liegt und im Allgemeinen gleich 1 gesetzt wird. Bei Berücksichtigung der Beziehung (7.10) und des Zusammenhangs $e^{a+b} = e^a \cdot e^b$ ergibt sich hieraus die »Eyring'sche Gleichung«:

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger}/RT} . \tag{7.12}$$

Einer Gegenüberstellung des Ausdrucks (7.12) mit der Arrhenius'schen Gleichung (7.4) lässt sich unter Berücksichtigung von $\exp(-E_a/RT) \approx \exp(-\Delta H^{\ddagger}/RT)$ somit die Beziehung

$$A = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger}/R}$$

entnehmen, wonach die Häufigkeitsfaktoren wesentlich durch die Änderung der Aktivierungsentropie $\Delta S^{\ddagger}$ (Änderung der molekularen Unordnung (Bewegungsfreiheit)) beim Übergang der Reaktanden in den aktivierten Komplex bestimmt werden.

Beispiel: Für die Umsetzung von H_2 und gasförmigen I_2 zu HI ergibt sich $k_{\rightarrow}$ bei 356 °C (629 K) experimentell zu $2.53 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$. Aus der Gleichung (7.11) in logarithmischer Schreibweise (Zahlenwerte für k_B, h, R berücksichtigt), $\log k_{\rightarrow} = 10.32 + \log T - 52.23\Delta G^{\neq}/T$, folgt dann $\Delta G^{\neq} = 0.019\,15T \times (10.32 + \log T - \log k_{\rightarrow}) = 0.019\,15 \times 629 \times (10.32 + \log 629 - \log 2.53 \cdot 10^{-3}) = 189.3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Zur Berechnung von $\Delta S^{\neq}$ und $\Delta H^{\neq}$ aus Gleichung (7.12) (bzw. (7.10)) ist die Kenntnis von Geschwindigkeitskonstanten (bzw. freier Aktivierungsenthalpien) bei mindestens zwei Temperaturen einer chemischen Reaktion Voraussetzung.

1.1.3 Die Gesamtreaktion

Der in jedem Zeitmoment nach außen hin beobachtete Bruttoumsatz der Gesamtreaktion ist gleich dem Umsatz der »Hin«-Reaktion vermindert um den Umsatz der »Rück«-Reaktion. Daher stellt sich die Geschwindigkeit r der Gesamtreaktion als die Differenz der Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen dar:

$$r = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} \tag{7.13}$$

Die messende Verfolgung der Geschwindigkeit einer Reaktion ergibt dementsprechend immer nur die Differenz der Teilgeschwindigkeiten $v_{\rightarrow}$ und $v_{\leftarrow}$. Nur bei solchen Reaktionen, bei denen $k_{\leftarrow}$ im Vergleich zu $k_{\rightarrow}$ klein ist, $v_{\leftarrow}$ daher gegenüber $v_{\rightarrow}$ vernachlässigt werden kann, ist r annähernd gleich $v_{\rightarrow}$. Dies sind dann die praktisch quantitativ von links nach rechts verlaufenden Reaktionen. Alle anderen Reaktionen führen zu einem Gleichgewichtszustand, dessen Lage durch die relative Größe von $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ bestimmt wird (S. 213)[3].

Um alles bisher Gesagte durch ein Zahlenbeispiel zu veranschaulichen, sei die bereits öfter erwähnte Reaktion der Bildung und des Zerfalls von Iodwasserstoff eingehender betrachtet:

$$H_2 + I_2(g) \rightleftharpoons HI + HI + 9.46\,\mathrm{kJ}\,.$$

Für die Abhängigkeit der Geschwindigkeit dieser Reaktion von den Konzentrationen der Reaktanden fand M. Bodenstein im Jahre 1894 ein aus (7.13) nach Einsetzen von (7.3) und (7.5) folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$r = -\frac{\mathrm{d}c_{H_2}}{\mathrm{d}t} = k_{\rightarrow} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} - k_{\leftarrow} \cdot c_{HI}^2\,. \tag{7.14}$$

Die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ haben bei den in Spalte 1 der Tab. 7.1 angegebenen Temperaturen die in Spalte 2 und 3 wiedergegebenen Werte (wobei $k_{\rightarrow}$ in diesem Temperaturbereich durchweg um rund 2 Zehnerpotenzen größer als $k_{\leftarrow}$ ist, entsprechend einer Begünstigung der HI-Bildung gegenüber dem HI-Zerfall): Befinden sich also in 1 Liter

Tab. 7.1 Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der HI-Bildung und -Zersetzung.

t °C	Geschwindigkeitskonstanten		Gleichgewichtskonstanten	
	$k_{\rightarrow}$ [$\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$]	$k_{\leftarrow}$ [$\mathrm{l\,mol^{-1}\,s^{-1}}$]	$k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$	K_c
356	$2.53 \cdot 10^{-3}$	$3.02 \cdot 10^{-5}$	$0.84 \cdot 10^{2}$	$0.67 \cdot 10^{2}$
393	$1.42 \cdot 10^{-2}$	$2.20 \cdot 10^{-4}$	$0.64 \cdot 10^{2}$	$0.60 \cdot 10^{2}$
443	$1.40 \cdot 10^{-1}$	$2.50 \cdot 10^{-3}$	$0.56 \cdot 10^{2}$	$0.50 \cdot 10^{2}$
508	1.34	$3.96 \cdot 10^{-2}$	$0.34 \cdot 10^{2}$	$0.40 \cdot 10^{2}$

[3] Will man in den letztgenannten Fällen die für einsinnig verlaufende Reaktionen geltenden Gleichungen (7.3) und (7.5) zur Berechnung der Teilgeschwindigkeiten v benutzen, so muss man die Geschwindigkeitsbestimmung ganz zu Beginn der chemischen Umsetzung vornehmen, wo infolge Fehlens von Reaktionsprodukten die Gegenreaktion noch nicht ins Gewicht fällt.

1 mol (= 2 g) Wasserstoff und 1 mol (254 g) Iod bei Abwesenheit von Iodwasserstoff, so werden gemäß der dann gültigen Geschwindigkeitsgleichung (7.14) ($c_{H_2} = c_{I_2} = 1$; $c_{HI} = 0$) bei 356 °C je Sekunde $2.53 \cdot 10^{-3}$ mol (= 5.06 mg) Wasserstoff pro Liter umgesetzt. Umgekehrt entstehen bei einer Konzentration von 1 mol (= 128 g) reinem Iodwasserstoff je Liter und Sekunde gemäß der Gleichung (7.14) ($c_{H_2} = c_{I_2} = 0$; $c_{HI} = 1$) bei 356 °C $3.02 \cdot 10^{-5}$ mol (= 0.06 mg) Wasserstoff durch Zerfall des Iodwasserstoffs. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von je 1 mol H_2, I_2 und HI je Liter beträgt daher die Bruttoabnahme an Wasserstoff je Sekunde $0.00253 - 0.00003 = 0.00250$ mol (= 5.00 mg) Wasserstoff. Dabei werden $2 \times 0.0025 = 0.005$ mol (= 640 mg) Iodwasserstoff gebildet. Betragen die Konzentrationen nicht 1 sondern nur 0.1 mol l^{-1}, so ergibt sich für die je Sekunde gebildeten und verbrauchten Mengen und damit für die Geschwindigkeit r der HI-Bildung, wie durch Einsetzen der Konzentrationen in die Geschwindigkeitsgleichung (7.14) hervorgeht, ein 100-mal kleinerer Wert.

Wie Tab. 7.1 weiter zeigt, wachsen die beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ mit steigender Temperatur, und zwar nimmt $k_{\rightarrow}$ weniger rasch zu als $k_{\leftarrow}$ (bei 800 °C gilt: $k_{\rightarrow} \approx k_{\leftarrow}$). Der Iodwasserstoffzerfall wird also bei Temperaturerhöhung stärker begünstigt als die Iodwasserstoffbildung, so dass in summa mit steigender Temperatur zunehmende Zersetzung des Iodwasserstoffs erfolgt (bezüglich der Spalten 4 und 5 der Tab. 7.1). Bei Zimmertemperatur sind $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ so klein, dass hier weder Umsetzung von H_2 und I_2 zu HI noch Zerfall von HI in H_2 und I_2 erfolgt. $k_{\leftarrow}$ ist dabei um 4 Zehnerpotenzen kleiner als $k_{\rightarrow}$, so dass bei Raumtemperatur ein gasförmiges H_2/I_2-Gemisch als metastabil, HI dagegen als stabil anzusehen ist.

1.2 Der Gleichgewichtszustand

1.2.1 Das Massenwirkungsgesetz

Nach Gleichung (7.14) ist die Geschwindigkeit einer Gesamtreaktion AB + CD $\rightleftharpoons$ AD + BC gleich der Differenz der Geschwindigkeit der »Hin«- und »Rück«-Reaktion. Nun nimmt, wie schon erwähnt, die Geschwindigkeit $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}$ (7.3) der Teilreaktion AB + CD $\longrightarrow$ AD + BC nach Einsetzen der Reaktion dauernd ab, da die Stoffe AB und CD dabei verbraucht und die Konzentrationen c_{AB} und c_{CD} dementsprechend kleiner werden. Umgekehrt wächst die Geschwindigkeit $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}$ (7.5) der Gegenreaktion in dem Maße, in dem sich bei der Gesamtreaktion die Reaktionsprodukte AD und BC bilden, c_{AD} und c_{BC} daher größer werden. Die Geschwindigkeit $r_{\rightarrow} = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow}$ (7.14) der von links nach rechts verlaufenden Gesamtreaktion muß demnach nach Beginn der chemischen Umsetzung dauernd abnehmen. Schließlich kommt ein Punkt, bei dem $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ wird. Dann ist

$$r_{\rightarrow} = v_{\rightarrow} - v_{\leftarrow} = 0\,. \tag{7.15}$$

Das heißt: die Geschwindigkeit der nach außen hin beobachtbaren Reaktion ist gleich Null; die Reaktion ist nach außen hin zum Stillstand gekommen, sie befindet sich »im chemischen Gleichgewicht«.

Das chemische Gleichgewicht ist also kein statisches, sondern ein dynamisches. Im Gleichgewichtszustand befinden sich nicht etwa die Moleküle AB, CD, AD und BC indifferent nebeneinander (»statisches Gleichgewicht«). Vielmehr findet auch hier wie zuvor eine »Hin«- und »Rück«-Reaktion statt; nur hebt sich nunmehr der gegenseitige Umsatz gerade auf (»dynamisches Gleichgewicht«). Es werden mit anderen Worten in einem gegebenen Zeitabschnitt ebenso viele Moleküle AB und CD unter Bildung von AD und BC verbraucht, wie umgekehrt Moleküle AB und CD aus AD und BC wieder entstehen, so dass keine Konzentrationsänderungen mehr erfolgen, nach außen hin also keine Veränderung des Systems mehr wahrzunehmen ist.

Bei welchen Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer sich das dynamische Gleichgewicht einstellt, ergibt sich aus der Gleichgewichtsbedingung (7.15). Ersetzen wir hierin die Werte $v_{\rightarrow}$

und $v_{\leftarrow}$ durch die Ausdrücke (7.3) und (7.5), so erhalten wir:

$$k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} - k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC} = 0 \quad \text{bzw.} \quad k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} = k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC} \quad \text{oder}$$

$$\frac{c_{AD} \cdot c_{BC}}{c_{AB} \cdot c_{CD}} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c \,. \tag{7.16}$$

Diese Gleichung (7.16) ist unter dem Namen »Massenwirkungsgesetz« bekannt und besagt folgendes: Eine chemische Reaktion kommt bei gegebener Temperatur dann zum Stillstand (»Gleichgewichtszustand«), wenn der Quotient aus dem Produkt der Konzentrationen der Reaktionsprodukte und dem Produkt der Konzentrationen der Ausgangsstoffe einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c erreicht hat. Welche Einzelwerte den verschiedenen Konzentrationen im Gleichgewichtszustand zukommen, ist gleichgültig, sofern nur der Quotient aus den Konzentrations-Produkten dem Wert der »Gleichgewichtskonstante« K_c entspricht. Es gibt also unendlich viele Gemische von AB, CD, AD und BC, die der Gleichgewichtsbedingung (7.16) genügen und daher nach außen hin nicht reagieren. Ist der Quotient aus den Konzentrationsprodukten kleiner (größer) als die Gleichgewichtskonstante, so verläuft eine chemische Reaktion so lange von links nach rechts (von rechts nach links), bis durch die Konzentrationsänderung der Reaktionsteilnehmer das Massenwirkungsgesetz schließlich wieder erfüllt und somit der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung wurde zum ersten Male klar und umfassend im Jahre 1867 von dem norwegischen Mathematiker Cato Maximilian Guldberg (1836–1902) und dem norwegischen Chemiker Peter Waage (1833–1900) ausgesprochen. Es blieb zunächst unbekannt und wurde dann von verschiedenen Seiten, unabhängig von Guldberg und Waage, neu entdeckt.

Dass in der Tat gemäß Gleichung (7.16) die Gleichgewichtskonstante K_c gleich dem Quotienten der beiden Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ ist, geht für das schon behandelte Beispiel $H_2 + I_2 \rightleftharpoons HI + HI$ aus der Tab. 7.1 hervor, in welcher der Quotient $k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ (Spalte 4) dem durch analytische Bestimmung der HI-, H_2- und I_2-Konzentrationen im Gleichgewicht gemäß der Massenwirkungsgleichung

$$\frac{c_{HI} \cdot c_{HI}}{c_{H_2} \cdot c_{I_2}} = K_c$$

ermittelten K_c-Wert (Spalte 5) gegenübergestellt ist. Die Zahlen zeigen eine gute Übereinstimmung. Entsprechend der Tatsache, dass in diesem speziellen Fall $k_{\leftarrow}$ mit steigender Temperatur rascher wächst als $k_{\rightarrow}$, wird $K_c = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ mit Temperaturerhöhung kleiner: die Dissoziation des Iodwasserstoffes nimmt zu, das Gleichgewicht »verschiebt sich zugunsten der linken Seite« der obigen Reaktionsgleichung.

Beteiligen sich an einer Einzelreaktion mehrere Moleküle ein- und derselben Molekülart, so verändert sich das Massenwirkungsgesetz sinngemäß. Betrachten wir etwa den Deacon-Prozess (s. dort) $HCl + HCl + HCl + HCl + O_2 \rightleftharpoons H_2O + H_2O + Cl_2 + Cl_2$ bzw. $4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,Cl_2$, so lautet das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_{H_2O} \cdot c_{H_2O} \cdot c_{Cl_2} \cdot c_{Cl_2}}{c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{HCl} \cdot c_{O_2}} = K_c \quad \text{oder zusammengefasst:} \quad \frac{c_{H_2O}^2 \cdot c_{Cl_2}^2}{c_{HCl}^4 \cdot c_{O_2}} = K_c \,. \tag{7.17}$$

Allgemein: Nehmen an einer Reaktion zwei, drei oder mehr Moleküle der gleichen Molekülart teil, so ist in der Massenwirkungsgleichung die Konzentration dieser Molekülart in die zweite, dritte oder höhere Potenz zu erheben. Führt man für das Produkt der zur jeweiligen Potenz erhobenen Konzentrationen den Ausdruck »Massenwirkungsprodukt« ein, so ergibt sich für das Massenwirkungsgesetz in seiner allgemeinen Form die einfache Formulierung: Im Gleichgewichtszustand einer chemischen Reaktion besitzt der Quotient aus den Massenwirkungsprodukten der End- und Ausgangsstoffe bei gegebener Temperatur einen bestimmten, für die Reaktion charakteristischen Zahlenwert K_c.

Es ist zu beachten, dass der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstanten von der Schreibweise der für einen chemischen Prozess benutzten Reaktionsgleichung abhängt. So stellen etwa die Gleichungen $4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,Cl_2$ und $2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons H_2O + Cl_2$ zwei gleichwertige Formulierungen des Deacon-Prozesses dar. Wie sich jedoch unschwer aus einem Vergleich der den beiden Formulierungen entsprechenden Massenwirkungsausdrücken $c_{H_2O}^2 \cdot c_{Cl_2}^2 / c_{HCl}^4 \cdot c_{O_2} = K_c$ und $c_{H_2O} \cdot c_{Cl_2} / c_{HCl}^2 \cdot c_{O_2}^{1/2} = K_c'$ ergibt, ist der Zahlenwert K_c' gleich der Quadratwurzel aus dem Zahlenwert K_c, also: $K_c' = \sqrt{K_c}$. Ganz allgemein muss der Zahlenwert einer Gleichgewichtskonstanten, der für eine gewählte Formulierung eines chemischen Prozesses zutrifft, mit n potenziert werden, wenn die gewählte Reaktionsgleichung mit n multipliziert wird (n = ganze oder gebrochene positive Zahlen bzw. – falls die Gesamtgleichung umgedreht werden soll – auch -1).

Statt mit den Konzentrationen c kann man bei Gasen (Lösungen) ebensogut auch mit den Gasdrücken (osmotischen Drücken) p der einzelnen Reaktionsteilnehmer im Reaktionsraum rechnen, da ja Konzentration (= Anzahl Mole pro Volumeneinheit) und Druck eines gasförmigen (gelösten) Stoffes bei gegebener Temperatur einander proportional sind; $p = RT \cdot n/V = RT \cdot c = k \cdot c$. Gleichung (7.17) lautet dann z. B.:

$$\frac{p_{H_2O}^2 \cdot p_{Cl_2}^2}{p_{HCl}^4 \cdot p_{O_2}} = K_p\,.$$

K_p und K_c hängen dabei, wie leicht abzuleiten, ganz allgemein durch die Gleichung $K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ bzw. $\ln K_p = \ln K_c + \Delta n \cdot \ln(RT)$ zusammen, wenn wir unter Δn die Zunahme (Δn positiv) beziehungsweise Abnahme (Δn negativ) der Molzahl n bei einer chemischen Reaktion verstehen ($\Delta n = \Sigma n^{\text{Endprodukte}} - \Sigma n^{\text{Ausgangsprodukte}}$). Im obigen Falle des Deacon-Gleichgewichtes ist also $K_p = K_c/RT$, da Δn den Wert $2 + 2 - 4 - 1 = -1$ besitzt.

Da die Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ temperaturabhängig sind, gilt der Zahlenwert einer Gleichgewichtskonstante K immer nur für eine bestimmte Temperatur, und man bezeichnet aus diesem Grunde das Massenwirkungsgesetz auch als »Reaktionsisotherme«[4]. Allerdings wird die Bezeichnung »Reaktionsisotherme« auch für die Gleichungen (7.18a) und (7.18b) gebraucht, welche die freie Energie ΔA bzw. freie Enthalpie ΔG einer Reaktion (vgl. S. 100) mit den zugehörigen Gleichgewichtskonstanten K_c bzw. K_p bei den Einheiten der Konzentration bzw. des Partialdruckes der Reaktionsteilnehmer verknüpft:

$$\text{(a)}\ \Delta A = -RT \ln K_c \qquad\qquad \text{(b)}\ \Delta G = -RT \ln K_p\,. \tag{7.18}$$

Je nachdem, ob bei Temperaturerhöhung $k_{\rightarrow}$ oder $k_{\leftarrow}$ schneller wächst, nimmt der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante wegen der Beziehung $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ (7.16) mit steigender Temperatur zu oder ab. Quantitativ ergibt sich dabei die Änderung der Gleichgewichtskonstante K_c mit der absoluten Temperatur T aus der »Reaktionsisochore«[4] (7.18c):

$$\text{(c)}\ \frac{\mathrm{d} \ln K_c}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad\qquad \text{(d)}\ \frac{\mathrm{d} \ln K_p}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta H}{RT^2} \tag{7.18}$$

(ΔU = Reaktionswärme bei konstantem Volumen während der Reaktion; R = Gaskonstante). Eine ganz entsprechende Funktion, in welcher ΔH die Reaktionsenthalpie (Reaktionswärme bei konstantem Druck während der Reaktion) bedeutet, gilt für die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K_p: »Reaktionsisobare« (7.18d)[4].

Der Anwendungsbereich des Massenwirkungsgesetzes ist recht vielseitig und beschränkt sich keineswegs auf die quantitative Beschreibung von chemischen Reaktionen des vorstehend geschilderten Typus. Unter den weiteren Anwendungsmöglichkeiten des Massenwirkungsgesetzes sei im Folgenden auf den Fall des mehr physikalischen Gleichgewichts der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Phasen sowie auf die elektrolytische Dissoziation, also die Beteiligung elektrisch geladener Teilchen an chemischen Gleichgewichten näher eingegangen.

[4] isos (griech.) = gleich; therme (griech.) = Wärme; chora (griech.) = Raum; baros (griech) = Druck.

1.2.2 Das Verteilungsgesetz

Wenn ein Stoff A die Möglichkeit hat, sich zwischen zwei Phasen (z. B. einer gasförmigen und einer flüssigen Phase oder zwei flüssigen Phasen) physikalisch zu verteilen:

$$A_{Phase1} \rightleftharpoons A_{Phase2},$$

so führt diese Verteilung wie bei einer chemischen Reaktion zu einem Gleichgewicht, welches durch die Beziehung

$$\frac{c_{A(Phase\ 2)}}{c_{A(Phase\ 1)}} = K \tag{7.19}$$

charakterisiert ist. Denn die Geschwindigkeit $v_{\rightarrow}$ des Übergangs von A aus Phase 1 in Phase 2 ist proportional der Konzentration von A in Phase 1: $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{A(Phase\ 1)}$, und die Geschwindigkeit des rückläufigen Vorgangs ist proportional der Konzentration von A in Phase 2: $v_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} \cdot c_{A(Phase\ 2)}$; entsprechend diesen verschiedenen Geschwindigkeiten ändern sich die beiden Konzentrationen $c_{A(Phase\ 1)}$ und $c_{A(Phase\ 2)}$ so lange, bis $v_{\rightarrow} = v_{\leftarrow}$ geworden ist, was zur Gleichung (7.19) führt.

Die Beziehung (7.19) wird »Nernst'sches Verteilungsgesetz« genannt und besagt, dass das Verhältnis der Konzentrationen eines sich zwischen zwei Phasen verteilenden Stoffes im Gleichgewichtszustande bei gegebener Temperatur konstant ist. Die Konstante K heißt »Verteilungskoeffizient« und hat bei gegebenen Phasen für jeden Stoff einen charakteristischen Wert. Voraussetzung für die Gültigkeit des Gesetzes ist, dass der Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand aufweist.

Ist eine der beiden Phasen eine Gasphase, so kann man bei gegebener Temperatur die Konzentration des betreffenden Stoffs in der Gasphase auch durch seinen Druck ersetzen ($c = p/RT$). Gleichung (7.19) geht dann über in die spezielle Form

$$\frac{c_{A(Lösung)}}{p_{A(Gas)}} = \frac{K}{RT} = K' \quad \text{oder} \quad c_{A(Lösung)} = K' \cdot p_{A(Gas)}. \tag{7.20}$$

In Worten: Die Löslichkeit eines Gases ist bei gegebener Temperatur proportional seinem Druck (»Henry-Dalton'sches Gesetz«). Der Proportionalitätsfaktor K' wird in diesem speziellen Fall »Löslichkeitskoeffizient« genannt. Erhöht man also den Druck eines Gases – z. B. von Sauerstoff – aufs vierfache, so steigt auch seine Löslichkeit – z. B. in Wasser – aufs vierfache.

Das Henry-Dalton'sche Gesetz kann auch wie folgt formuliert werden: Das von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste Volumen eines Gases ist bei gegebener Temperatur unabhängig von dessen Druck. Denn die in einem bestimmten Gasvolumen (V = konstant) enthaltene Molmenge n eines Gases ist gemäß dem Gasgesetz $p \cdot V = n \cdot R \cdot T$ genau wie die gelöste Molmenge c_A (7.20) bei gegebener Temperatur (T = konstant) dem Druck p proportional.

So lösen sich in 1 Liter Wasser, unabhängig vom Druck, bei 0 °C 49.1 cm^3 O_2 bzw. 23.2 cm^3 N_2. Da der Partialdruck von O_2 und N_2 in Luft von Atmosphärendruck 0.21 bzw. 0.78 atm beträgt, werden hiernach von 1 Liter Wasser bei 0 °C $n = 0.46$ mmol O_2 bzw. $n = 0.81$ mmol N_2 aufgenommen ($n = pV/RT = pV/22.4$), was $0.46 \times 22.4 = 10.3\,cm^3$ O_2 bzw. $0.81 \times 22.4 = 18.1\,cm^3$ N_2 von Atmosphärendruck entspricht. Mit steigender Temperatur nimmt die Gaslöslichkeit ab, so dass sich z. B. bei 50 °C in 1 Liter Wasser, unabhängig vom Druck, nur noch 20.9 (statt 49.1) cm^3 bzw. 10.2 (statt 23.2) cm^3 N_2 lösen.

1.2.3 Die elektrolytische Dissoziation

Allgemeines

Das Massenwirkungsgesetz kann auch auf Reaktionen angewendet werden, an denen Ionen beteiligt sind, solange die Ionenkonzentrationen so klein, die Lösungen also so verdünnt (»ideal«)

sind, dass die Anziehungskräfte zwischen den entgegengesetzt geladenen Teilchen vernachlässigt werden können und sich diese – im Sinne der Ableitung des Massenwirkungsgesetzes – ungestört voneinander im homogenen Raum bewegen können. So gilt z. B. für elektrolytische Dissoziationen des Typus

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

(B^+ = Kation; A^- = Anion) die Gleichgewichtsbeziehung

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{A^-}}{c_{BA}} = K_c \,. \tag{7.21}$$

Die Gleichgewichtskonstante K_c heißt in diesem Falle »Dissoziationskonstante«.

Der Zahlenwert der Dissoziationskonstante ist ein Maß für die Stärke eines Elektrolyten. Elektrolyte (z. B. Säuren, Basen) mit einer Dissoziationskonstante $K_c < 10^{-4}$ nennt man »schwache«, solche mit einer Dissoziationskonstante $K > 10^{-4}$ »mittelstarke«, während unter »starken« Elektrolyten solche verstanden werden, die praktisch vollkommen dissoziiert sind.

Statt durch die Dissoziationskonstante K_c kann man die Stärke von Elektrolyten auch durch den »Dissoziationsgrad« α (S. 59) ausdrücken. Schwache Säuren (Basen) sind dann solche, die in 1-molarer Elektrolyt-Lösung zu weniger als 1 % ($\alpha < 0.01$), mittelstarke solche, die in 1-molarer Lösung zu mehr als 1 % ($\alpha > 0.01$) und starke solche, die praktisch 100 %-ig ($\alpha = 1$) dissoziiert sind. Dissoziationsgrad α und Dissoziationskonstante K_c hängen bei einem in zwei Ionen zerfallenden (»binären«) Elektrolyten durch die Gleichung (7.22)

$$\text{(a)}\ \frac{\alpha^2}{1-\alpha} - K_c \cdot V \qquad \text{(b)}\ \alpha^2 = K_c \cdot V \quad \text{(bei kleinem } \alpha\text{)} \tag{7.22}$$

(»Ostwald'sches Verdünnungsgesetz«) zusammen. Wenn von 1 mol des Elektrolyten BA der Definition von α entsprechend α Mole ($\alpha < 1$) in Kation und Anion zerfallen sind, so hat die Konzentration c_{BA} (= Mole pro Liter) den Wert $(1-\alpha)/V$ und die Konzentration $c_{B^+} = c_{A^-}$ den Wert α/V, was beim Einsetzen in Gleichung (7.21) die obige Beziehung (7.22) ergibt. Dem Dissoziationsgrad $\alpha = 0.01$ in 1-molarer Lösung ($V = 1$ l) entspricht demnach eine Dissoziationskonstante $K_c = (0.01)^2/0.99 = 10^{-4}$, dem Dissoziationsgrad $\alpha = 0.99$ formal (vgl. das weiter unten über reale Lösungen Gesagte) eine Dissoziationskonstante $K_c = (0.99)^2/0.01 = 10^2$. Bei sehr kleinem α geht (7.22) in die vereinfachte Beziehung (7.22b) über, da dann im Nenner α gegenüber 1 vernachlässigt werden kann. Gemäß dieser Beziehung nimmt der Dissoziationsgrad α mit steigender Verdünnung (wachsendem Lösungsvolumen V) zu.

Bei schwachen Elektrolyten kann das Massenwirkungsgesetz auf konzentriertere als 0.1-molare, bei mittelstarken und starken Elektrolyten schon auf konzentriertere als 0.01- bis 0.001-molare Lösungen nicht mehr angewandt werden, da in diesen Fällen die Ionenkonzentrationen schon solche Werte erreichen, dass infolge der gegenseitigen Anziehung der Ionen die bei der kinetischen Ableitung des Massenwirkungsgesetzes gemachten Voraussetzungen einer ungestörten regellosen Bewegung der Moleküle nicht mehr zutrifft (»reale Lösungen«). Die Anziehungskräfte der Ionen wirken sich nach außen hin so aus, als wäre die Konzentration der Ionen geringer und damit die Konzentration der undissoziierten Moleküle größer, als sie es in Wirklichkeit ist.

Will man auch bei stärkeren Elektrolyten oder in konzentrierteren Lösungen schwacher Elektrolyte das Massenwirkungsgesetz anwenden, so muss man die tatsächlich vorhandenen Konzentrationen an BA, B^+ und A^- nach dem Vorschlag des amerikanischen Physikochemikers Gilbert Newton Lewis (1875–1946) mit Korrekturfaktoren (»Aktivitätskoeffizienten«) multiplizieren, welche normalerweise kleiner als 1 sind und die wahre Elektrolyt- bzw. Ionenkonzentration c in die wirksame (z. B. potentiometrisch gemessene, s. dort) »Aktivität« a verwandeln:

$$a = y \cdot c \,. \tag{7.23}$$

An die Stelle der Massenwirkungsgleichung (7.21) tritt damit die Beziehung:

$$\frac{a_{B^+} \cdot a_{A^-}}{a_{BA}} = K_a, \tag{7.24a}$$

in welcher K_a (»thermodynamische Dissoziationskonstante«) zum Unterschied von K_c (»stöchiometrische Dissoziationskonstante«) bei gegebener Temperatur eine Konstante ist. Das heißt, in der Formulierung (7.24a) gilt das Massenwirkungsgesetz für die elektrolytische Dissoziation exakt. Bei nicht allzu hoher BA-Konzentration ist der Aktivitätskoeffizient y_{BA} des ungeladenen Stoffs BA näherungsweise gleich 1, d. h. $a_{BA} \approx c_{BA}$ und somit:

$$\frac{a_B \cdot a_{A^-}}{c_{BA}} = K_a\,. \tag{7.24b}$$

Der Einfluss der Ionenanziehung wirkt sich auch bei anderen Erscheinungen, z. B. beim osmotischen Druck (s. dort) und bei der elektrischen Leitfähigkeit (s. dort) so aus, dass die Ionenkonzentrationen geringer erscheinen, als sie es in Wirklichkeit sind. Daher fallen die experimentell ermittelten osmotischen Drücke π (bzw. die damit proportionalen Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen ΔT) und die molekularen Leitfähigkeiten Λ von Lösungen mittelstarker und starker Elektrolyte kleiner aus, als sie nach den wahren Ionenkonzentrationen zu erwarten wären. Will man daher von den gemessenen osmotischen Drücken und Leitfähigkeiten auf die wirklich vorhandenen Ionenkonzentrationen und damit auf den wahren – nicht nur den »scheinbaren«-Dissoziationsgrad α rückschließen, so muss man auch hier mithilfe von Korrektionsfaktoren (»osmotischen Koeffizienten« und »Leitfähigkeitskoeffizienten«) den Einfluss der Ionenanziehung kompensieren. Die betreffenden Koeffizienten, die lediglich rechnerische Hilfsgrößen darstellen, sind im Allgemeinen untereinander nicht gleich, da sich die Ionenanziehung beim Massenwirkungsgesetz, beim osmotischen Druck und bei der elektrischen Leitfähigkeit verschieden auswirkt. Mit steigender Verdünnung streben sie alle dem Grenzwert 1 zu.

Die Aktivitätskoeffizienten y werden bei gegebener Temperatur mit zunehmender Konzentration und Ladung der in der Lösung befindlichen Ionen kleiner und lassen sich nach einer von den Physikern Peter Debye (1884–1966) und Erich Hückel (1895–1973) stammenden Theorie errechnen. In einer 0.01-molaren Bariumchloridlösung ($BaCl_2 \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2\,Cl^-$) hat $y_{Ba^{2+}}$ beispielsweise den Wert 0.51 und y_{Cl^-} den Wert 0.86. Vergrößert man die Ionenkonzentration in der Lösung durch Zugabe von $0.1\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ Kaliumchlorid, so fallen die Aktivitätskoeffizienten auf die Werte $y_{Ba^{2+}} = 0.10$ und $y_{Cl^-} = 0.79$. In letzterer Lösung darf also z. B. nicht die Konzentration der Barium-Ionen $c_{Ba^{2+}} = 0.01$, sondern nur der korrigierte Wert $a_{Ba^{2+}} = 0.01 \times 0.1 = 0.001$ in die Massenwirkungsgleichung eingesetzt werden. Mit abnehmender Ionenkonzentration werden die Aktivitätskoeffizienten größer (Entsprechendes gilt für die osmotischen und Leitfähigkeits-Koeffizienten), um bei der Konzentration 0 den Grenzwert 1 zu erreichen. Bei genügend verdünnten Lösungen (»ideale Lösungen«) weichen daher die Aktivitäten a so wenig von den analytischen Konzentrationen c ab, dass man ohne große Ungenauigkeit letztere an Stelle der ersteren in die Massenwirkungsgleichung einsetzen kann (es gilt dann: $K_c \approx K_a$).

Der Aktivitätskoeffizient y_i eines z_i-fach geladenen Ions i lässt sich durch die Beziehung (7.25a) gut abschätzen, wenn die gemäß (7.25b) definierte Ionenstärke I der wässrigen Elektrolytlösung (25 °C) den Wert 0.1 nicht überschreitet:

$$\text{(a)}\ \log y_i = -0.5 \times \frac{z_i^2 \times \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} \qquad \text{(b)}\ I = 0.5 \times \sum_i z_i^2 \cdot c_i\,. \tag{7.25}$$

Nach (7.25b) berechnet sich beispielsweise für eine 0.01-molare $BaCl_2$-Lösung ($c_{Ba^{2+}} = 0.01$; $c_{Cl^-} = 0.02\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$): $I = 0.5(2^2 \cdot 0.01 + 1 \cdot 0.02) = 0.03\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$. Einsetzen dieses Werts in die Beziehung (7.25a) ergibt dann für den Aktivitätskoeffizienten der Ba^{2+}-Konzentration: $\log y_{Ba^{2+}} = -[0.5 \cdot 2^2 \cdot \sqrt{0.03}] : [1 + \sqrt{0.003}] = -0.295$ und $y_{Ba^{2+}} = 0.51$.

Fügt man zur Lösung eines teilweise in Ionen B^+ und A^- dissoziierten Elektrolyten BA ein beliebiges, lösliches Salz C^+D^-, wodurch sich die Ionenstärke I der Elektrolytlösung vergrößert (vgl. (7.25b)), so erniedrigen sich aufgrund der Beziehungen (7.25a) und (7.23) die Ionenaktivitäten a_{B^+} und a_{A^-}. Mithin muß sich wegen der Konstanz der für den Dissoziationsvorgang in guter Näherung gültigen thermodynamischen Massenwirkungsbeziehung (7.24b) die Konzentration c_{BA} des undissoziierten Elektrolyten verringern und die Konzentration c_{B^+} sowie c_{A^-} der Ionen B^+ und A^- also erhöhen: mit zunehmender Ionenstärke einer (nicht allzu konzentrierten) Elektrolytlösung erhöht sich der Dissoziationsgrad des Elektrolyten. Ein Beispiel hierfür ist etwa die Aufhellung einer roten Eisen(III)-rhodanid-Lösung $Fe(SCN)_3$ bei Zusatz eines Salzes (vgl. S. 226):

$$\underset{\text{rot}}{Fe(SCN)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{Fe^{3+}} + 3\,\underset{\text{farblos}}{SCN^-}.$$

In konzentrierterer Lösung ($I > 10^{-1}$), für welche die Beziehung (7.25a) ungültig ist, durchläuft $\log y_i$ mit wachsender Ionenkonzentration ein Minimum mit der Folge, dass y_i in sehr konzentrierter Lösung größer als 1 werden kann.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf schwache Elektrolyte, für welche die Beziehung (7.21) näherungsweise Gültigkeit hat, führt zu einer Reihe von Folgerungen, die für die Praxis des Laboratoriums vielfach von Wichtigkeit sind. Dies sei im Folgenden an einigen Beispielen der Dissoziation schwacher Säuren gezeigt.

Dissoziation schwacher Säuren

Allgemeines. Für die Dissoziation $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ (richtiger: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$; vgl. S. 261) einer schwachen Säure HA mit der »Säure-Dissoziationskonstante« K_s (kurz: »Säurekonstante«) geht die Beziehung (7.21) in die Beziehung (7.26a) bzw. – da durch Dissoziation von HA immer gleiche Mengen an H^+ und A^- entstehen ($c_{H^+} = c_{A^-}$) – in die Beziehung (7.26b) über:

$$\text{(a)}\ \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = K_S \qquad \text{(b)}\ c_{H^+} = \sqrt{K_s \cdot c_{HA}}\,. \tag{7.26}$$

Beträgt demnach die Säurekonstante K_S einer 0.1-molaren wässerigen Lösung einer schwachen Säure 10^{-5} (etwa Essigsäure), so ist die Wasserstoffionen-Konzentration gleich: $c_{H^+} = \sqrt{10^{-5} \times 0.1} = 10^{-3}\,\text{mol}\,l^{-1}$. Mithin liegen nur rund 1 % der Säure in dissoziierter Form vor.

Wegen des sehr kleinen Dissoziationsausmaßes schwacher Säuren kann man im Allgemeinen – ohne einen wesentlichen Fehler zu machen – in der Beziehung (7.26b) für c_{HA} die Gesamtkonzentration der Säure HA statt der – nur unwesentlich kleineren – aktuellen HA-Konzentration einsetzen. Bei verdünnten Lösungen starker Säuren, die vollständig nach $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ in Wasserstoff-Kationen sowie Säure-Anionen dissoziiert sind, gilt die Beziehung natürlich nicht. Die Wasserstoffionen-Konzentration entspricht bei ihnen einfach der Gesamtkonzentration an gelöster Säure.

Die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (genauer: Wasserstoffionen-Aktivität a_{H^+}) pflegt man hier und in anderen Fällen der kürzeren Schreibweise halber statt durch eine Zehnerpotenz ($c_{H^+} = 10^{-pH}$) durch den negativen Potenzexponenten pH (»Wasserstoffionen-Exponent«, »pH-Wert«) auszudrücken: $pH = -\log c_{H^+}$ (exakter: $pH = -\log a_{H^+}$). Einer Zunahme des pH-Werts entspricht hiernach einer Abnahme der Wasserstoffionen-Konzentration (z. B. $pH = -1/\pm 0/+1/+2$ entspricht $c_{H^+} = 10/1/0.1/0.01$). Analog der Wasserstoffionen-Konzentration kann man allgemein eine Ionen-Konzentration (exakter: Ionen-Aktivität) durch den negativen Potenzexponenten (»Ionen-Exponent«) ausdrücken: $pX = -\log c_x$ (X = Kation oder Anion; z. B. $pOH = -\log c_{OH^-}$). Auch drückt man die Dissoziationskonstante K_S einer Säure (oder K_B einer Base: $BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$) statt durch eine Zehnerpotenz ($K = 10^{-pK}$) häufig einfach durch den negativen Potenzexponenten pK (»Säure-Exponent«, »Base-Exponent«, allgemein:

»Gleichgewichts-Exponent«) aus: $pK = -\log K$. Mithin lautet die Beziehung (7.26b) in logarithmierter Schreibweise:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_S - \log c_{HA}) . \tag{7.26c}$$

Die für schwache Säuren gültige Massenwirkungsbeziehung (7.26a) lässt sich wie folgt in Gleichung (7.26d) bzw. – logarithmiert – Gleichung (7.26e) umstellen:

$$\text{(d) } c_{H^+} = K_S \times \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \qquad \text{(e) } pH = pK_S - \log \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \tag{7.26}$$

Danach ist die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} vom Verhältnis c_{HA}/c_{A^-} abhängig und umgekehrt. Sind c_{HA} und c_{A^-} einander gleich, liegt also eine äquimolare Mischung der – praktisch undissoziierten (s. oben) – schwachen Säure HA und ihres – praktisch vollständig in $M^+ + A^-$ dissoziierten – Alkalisalzes MA vor, so ist die Wasserstoffionen-Konzentration gleich dem Wert K_S der Dissoziationskonstante. Ist $K_S = 10^{-5}\,\text{mol}\,l^{-1}$ und c_{HA}/c_{A^-} gleich 10 (100), so ist c_{H^+} gleich 10^{-4} ($10^{-3}\,\text{mol}\,l^{-1}$), ist c_{HA}/c_{A^-} gleich 0.1 (0.01), so nimmt c_{H^+} den Wert 10^{-6} ($10^{-7}\,\text{mol}\,l^{-1}$) an usw. Trägt man daher auf der Abszisse eines Koordinatensystems die Wasserstoffionen-Konzentrationen in Zehnerpotenzen bzw. die pH-Werte und auf der Ordinate die zugehörigen Mengen HA und A^- in Molprozenten auf, so erhält man das in Abb. 7.2 wiedergegebene Kurvenbild, aus dem sich für jede vorgegebene Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (für jeden pH-Wert) das Molverhältnis HA/A^- und für jedes vorgegebene Molverhältnis HA/A^- die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} (der pH-Wert) entnehmen läßt. Die Kurve hat bei allen schwachen Säuren das gleiche Aussehen, nur ist sie entsprechend den verschiedenen Werten von K_S längs der Abszisse mehr nach links ($K_S > 10^{-5}$) oder mehr nach rechts ($K_S < 10^{-5}$) verschoben (vgl. S. 240).

Wie aus Abb. 7.2 ersichtlich ist, entspricht in dem schräg schraffierten Gebiet einem kleinen pH-Intervall ($pH = pK_S \pm 1$) eine große Änderung des Molverhältnisses HA/A^- (10 : 1 bis 1 : 10). Diesen Umstand nutzt man im Laboratorium einerseits bei den sogenannten »Indikatoren« (große Änderung von HA/A^- bei kleiner Änderung von pH) und andererseits bei den sogenannten »Puffergemischen« (kleine Änderung von pH bei großer Änderung von HA/A^-) aus.

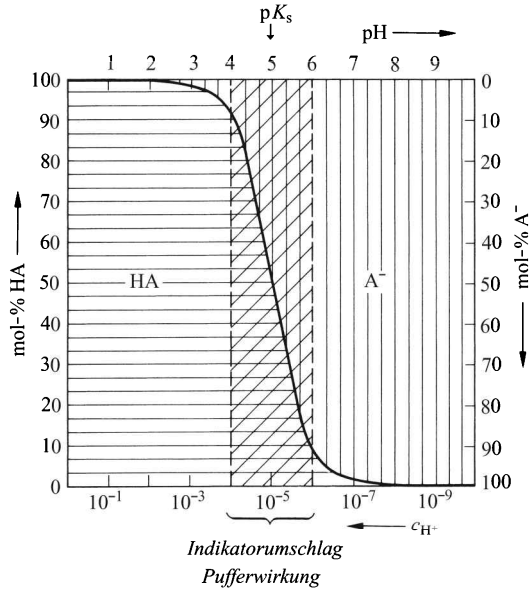


Abb. 7.2 Molprozente HA und A^- einer schwachen Säure HA ($K_S = 10^{-5}$) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Indikatoren[5] sind schwache Säuren $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$, bei denen HA eine andere Farbe hat als A^- (Analoges gilt für Basen).

Ändert man daher in einer mit wenig[6] Indikator versetzten Lösung die Wasserstoffionen-Konzentration (z. B. bei der Neutralisation; s. dort), so beobachtet man in einem bestimmten »Umschlagsbereich« ($pH \approx pK_S \pm 1$, entsprechend $HA/A^- = 10$ bis $1/10$) einen Umschlag der Indikatorfarbe, da hier (vgl. schräg schraffiertes Gebiet in Abb. 7.2) die Mischfarbe des HA/A^--Gemisches auftritt, während außerhalb dieses Gebietes wegen zu starken Überwiegens der einen Farbkomponente die Farbe als reine Farbe von HA bzw. A^- empfunden wird. Auf diese Weise kann man mit Hilfe geeigneter Indikatoren bei Neutralisationstitrationen leicht den Äquivalenzpunkt ermitteln, da geringe Änderungen des pH-Wertes (um 2 Einheiten) im Äquivalenzpunktbereich große Änderungen im Molverhältnis $HA : A^-$ der farbtragenden Komponenten des Indikators (10 : 1 bis 1 : 10) zur Folge haben. Als Beispiele für Indikatoren seien angeführt (in Klammern die pH-Umschlagsbereiche und zugehörigen Farben): Methylrot (4–6; rot–gelb), Lackmus (6–8; rot–blau), Bromthymolblau (6–8; gelb–blau), Phenolphthalein (8–10; farblos–rot).

Indikatoren eignen sich naturgemäß auch für pH-Bestimmungen. Zur näherungsweisen pH-Bestimmung verwendet man dabei Indikatorpapiere, die mit Universalindikatoren, d. h. Mischungen aus bis zu fünf Indikatoren getränkt sind und bei Berührung mit der zu untersuchenden Lösung eine bestimmte, auf den jeweiligen pH-Wert der Lösung weisende Farbe annehmen. Zur genaueren pH-Bestimmung vergleicht man die Farbe einer, mit einem geeigneten – gerade umschlagenden – Indikator versetzten Lösung mit der Farbe von zwei hintereinander geschalteten Lösungen, die den Indikator in der einen bzw. anderen Grenzform (HA bzw. A^-) enthalten. Hat man durch Änderung der Schichtdicken der beiden letzteren Indikatorlösungen Farbgleichheit mit der Probelösung erreicht, so ist das Schichtdickenverhältnis gleich dem Konzentrationsverhältnis c_{HA}/c_{A^-} von undissoziiertem und dissoziiertem Indikator, womit sich aus der Beziehung (7.26e) der pH-Wert der Lösung errechnet (»kolorimetrische pH-Bestimmung«, vgl. auch potentiometrische pH-Bestimmung, S. 250).

Puffergemische (»Pufferlösungen«) sind Substanzgemische, deren pH-Wert (»Pufferniveau«) in wässerigen Lösungen recht unempfindlich gegen Säure- oder Basezusatz ist. Nach Abb. 7.2 lassen sich äquimolekulare Mischungen schwacher Säuren HA und ihrer Alkalisalze A^- (Analoges gilt von den Basen) gut als solche Puffergemische verwenden (z. B. HAc/Ac^- (HAc = Essigsäure), NH_4Cl/NH_3, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$): Denn große Änderungen im Molverhältnis HA/A^- (Neutralisation von HA durch Basezusatz: $HA + OH^- \longrightarrow A^- + H_2O$; Bildung von HA durch Säurezusatz: $A^- + H^+ \longrightarrow HA$) haben in dem schraffierten Gebiet von Abb. 7.2 nur eine geringe Änderung des pH-Wertes zur Folge[6]. Das Pufferniveau entspricht gemäß (7.26c) (c_{HA}/c_{A^-}) dem pK_S-Wert der betreffenden Säure HA: $pH = pK_S$ (z. B. HAc/Ac^- 4.75, NH_4Cl/NH_3 9.25, $H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ 7.21).

Für die chemischen Prozesse in lebenden Organismen, die im Allgemeinen nur innerhalb enger pH-Bereiche (z. B. im menschlichen Blut im Bereich pH 7.3 bis 7.5) ablaufen, sind Puffergemische naturgemäß von besonderer Bedeutung. Als Puffer wirken hier die in der Körperflüssigkeit gelösten Eiweißstoffe.

Eigendissoziation des Wassers. Erwähnt sei zum Schluss noch das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers: $HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ (richtiger: $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$; vgl. S. 261). Die Dissoziationskonstante K hat hier bei 25 °C den außerordentlich kleinen Wert (Dissoziations-

[5] indicare (lat.) = anzeigen.

[6] Man darf bei der Neutralisationstitration naturgemäß nur wenig Indikator zufügen, damit die zur Umsetzung des Indikators erforderliche Säure- bzw. Basemenge gegenüber der zur Titration des Titranden notwendigen nicht ins Gewicht fällt. Die Pufferwirkung ist naturgemäß umso ausgiebiger, die »Pufferkapazität« also umso beachtlicher, je größer die Menge des zugesetzten Puffergemisches ist.

grad α gemäß (7.22) $1.8 \cdot 10^{-9}$):

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{OH^-}}{c_{H_2O}} = 1.8 \cdot 10^{-16}. \tag{7.27a}$$

Hierin ist die Konzentration c_{H_2O} des Wassers – die wegen des äußerst geringen Dissoziationsgrades praktisch der Gesamtkonzentration an Wasser gleichkommt – bei reinem Wasser (1 l $\widehat{=}$ 997 g bei 25 °C) gleich $997 : 18 = 55.3\,\text{mol}\,l^{-1}$, während sie in verdünnten wässerigen Lösungen, bei denen 1 Liter etwas mehr oder weniger als 997 g Wasser enthalten kann, ein wenig, aber nicht viel von 55.3 mol l^{-1} verschieden ist. Man pflegt daher diese praktisch konstante Größe mit der Dissoziationskonstante K zusammenzuziehen ($55.3 \times 1.8 \cdot 10^{-16} = 1.0 \cdot 10^{-14}$) und kommt so zu der Beziehung (7.27b) (exakter: $a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = K_W$), die man als »Ionenprodukt des Wassers« (bei 25 °C) bezeichnet und die logarithmiert in die Gleichung (7.27c) übergeht:

$$\text{(b) } c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_W = 1.0 \cdot 10^{-14} \qquad \text{(c) } pH + pOH = 14.00\,. \tag{7.27}$$

Entsprechend dem außerordentlich kleinen Wert des Ionenprodukts des Wassers können in einer wässerigen Lösung niemals größere Mengen an Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gleichzeitig nebeneinander bestehen. Gibt man daher eine Säure und eine Base zusammen, so wird – falls die beiden nicht sehr schwach, d. h. außerordentlich wenig dissoziiert sind – der im Unterschuss vorhandene Partner praktisch quantitativ gemäß $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$ neutralisiert.

Reines neutrales Wasser, für welches gilt: $c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$ (pH = pOH = 7; »Neutralpunkt«), enthält pro Liter (997 g) nur $^1/_{10000000}$ g H^+-Ionen. In saurer Lösung ist $c_{H^+} > 10^{-7}$ (pH < 7), in alkalischer Lösung $c_{H^+} < 10^{-7}$ (pH > 7) wie Tab. 7.2) zum Ausdruck bringt. Mit steigender Temperatur nimmt das Ionenprodukt des Wassers zu. Während es bei 22 °C den Wert $1.001 \cdot 10^{-14}\,\text{mol}^2\,l^{-2}$ hat, besitzt es bei 100 °C den Wert $5.483 \cdot 10^{-13}\,\text{mol}^2\,l^{-2}$. Die Konzentrationen (exakter: Aktivitäten) von H^+ und OH^- in reinem Wasser betragen also bei 22 °C je $1.000 \cdot 10^{-7}$, bei 100 °C je $7.405 \cdot 10^{-7}\,\text{mol}\,l^{-1}$. Der Neutralpunkt bei 100 °C liegt dementsprechend statt bei pH 7.00 (22 °C) bei pH 6.13. Zum Unterschied vom Ionenaktivitätsprodukt $a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$ ist das Ionenkonzentrationsprodukt $c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$ des Wassers noch von der Ionenstärke der wässerigen Lösung abhängig. In reinem Wasser haben beide Ionenprodukte wegen der verschwindenden Ionenstärke den gleichen Wert.

Tab. 7.2 H^+- sowie OH^--Ionenkonzentrationen (mol l^{-1}) saurer, neutraler und basischer Lösungen.

	c_{H^+}	c_{OH^-}	pH	pOH
Saure Lösungen	$> 10^{-7}$	$< 10^{-7}$	< 7	> 7
Neutrale Lösungen	10^{-7}	10^{-7}	7	7
Basische Lösungen	$< 10^{-7}$	$> 10^{-7}$	> 7	< 7

1.3 Die Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung

Liegt ein Zerfallsgleichgewicht AB $\rightleftharpoons$ A + B ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung (großes $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$), so wird Substanz AB dann rasch zerfallen, wenn die Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ groß ist; wir nennen die Substanz in diesem Falle wie besprochen (S. 211) »labil«. Ist $k_{\rightarrow}$ dagegen unmessbar klein, so ist die Verbindung »metastabil«, obwohl sie nach der Lage des Gleichgewichts eigentlich zerfallen müsste. Als »stabil« bezeichnen wir eine Substanz AB nur dann, wenn das obige Zerfallsgleichgewicht ganz auf der linken Seite der Reaktionsgleichung liegt (kleines $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$).

So sind z. B. bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck CO_2 und H_2O stabil, NO ($\longrightarrow \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} O_2$) und CO ($\longrightarrow \frac{1}{2} C + \frac{1}{2} CO_2$) metastabil, N_2O_3 ($\longrightarrow$ NO + NO_2) und flüssiges NH_3 ($\longrightarrow$ gasförmiges NH_3) labil. Auch chemische Verbindungsgemische können stabil, metastabil

oder labil sein. Zum Beispiel dürfte bei gewöhnlicher Temperatur eigentlich kein Sauerstoff neben Wasserstoff und kein Schwefeldioxid neben Sauerstoff bestehen, da die Gleichgewichte $2\,H_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,H_2O$ bzw. $2\,SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,SO_3$ ganz auf der linken Seite liegen. Ebenso müssten sich bei Zimmertemperatur eigentlich alle organischen Substanzen an der Luft zu CO_2, H_2O usw. oxidieren, so dass ein pflanzliches und tierisches Leben unmöglich wäre, wenn es sich hier nicht um metastabile Zustände handeln würde, die unter normalen Bedingungen nur mit unmessbar kleiner Geschwindigkeit in den wahren stabilen Endzustand übergehen.

Ein metastabiles System ist einem Wagen vergleichbar, der auf einem Bergabhang stehen bleibt, weil die Bremse angezogen ist, oder auch einem Uhrenräderwerk, das sich – ungeölt – nur sehr langsam unter der Spannung der Feder bewegt. Erst wenn die »Reibung« durch Lösen der Bremse bzw. Ölen des Uhrwerks mehr oder weniger beseitigt ist, setzt sich der Wagen bzw. das Räderwerk als Folge der Schwerkraft bzw. der Federspannung in Bewegung. Noch zutreffender ist vielleicht der Vergleich mit einem auf einem Bergabhang in einer Mulde stehenden Wagen, der unter Arbeitsaufwand erst auf den – gegebenenfalls zuvor erniedrigten – Muldenrand geschoben werden muss, damit er den Berg herunterrollen kann. Bei chemischen Reaktionen bewirkt ein Katalysator – im übertragenen Sinne – eine Erniedrigung des Muldenrandes, der bei Temperaturerhöhung, d. h. wachsender Schubkraft zunehmend leichter erreichbar wird.

1.3.1 Reaktionsbeschleunigung durch Katalysatoren

Unter »Katalysatoren«[7] versteht man ganz allgemein Stoffe, welche die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöhen (»positive Katalysatoren«) oder erniedrigen (»negative Katalysatoren«), ohne dabei im Endeffekt verbraucht zu werden, so dass sie nach der Reaktion unverändert wieder vorliegen und in der Reaktionsgleichung daher nicht auftreten. So setzt sich etwa ein metastabiles Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff in Berührung mit fein verteiltem Palladium oder Platin bereits bei Raumtemperatur rasch – oft unter Explosion – zu Wasser um bzw. werden die metastabilen Nahrungsmittel im menschlichen Körper unter dem Einfluss von Katalysatoren (Enzymen) oxidiert.

Ein positiver Katalysator beeinflusst eine chemische, auf dem Wege über einen aktivierten Komplex (s. dort) ablaufende Reaktion in der Weise, dass er die Bindung eines energieärmeren aktivierten Komplexes ermöglicht. Positive Katalysatoren setzen mithin die freien Aktivierungsenergien einer »Hin«- und »Rück«-Reaktion, $\Delta G^{\ddagger}_{\rightarrow}$ und $\Delta G^{\ddagger}_{\leftarrow}$, um den gleichen Betrag herab (vgl. Abb. 6.59, gestrichelte Linie), erhöhen also die Geschwindigkeit sowohl der »Hin«- als auch der »Rück«-Reaktion gleichermaßen und beschleunigen demgemäß die Gleichgewichtseinstellung. Negative Katalysatoren erniedrigen in analoger Weise die Geschwindigkeit der »Hin«- und »Rück«-Reaktion um gleiche Beträge und hemmen damit die Gleichgewichtseinstellung. An der Differenz der freien Aktivierungsenthalpien, also an der freien Reaktionsenthalpie ΔG ändert sich hierdurch naturgemäß nichts; d. h. die chemische Affinität einer Reaktion, welche ja deren Gleichgewichtslage bestimmt, wird durch Katalysatoren nicht verändert.

Die katalytischen Wirkungen, deren eingehende Erfassung wir dem deutschen Physikochemiker Wilhelm Ostwald (1853–1932) verdanken, können verschiedene Ursachen haben. So kann etwa eine Reaktion etwa des Typus $A + B \rightleftarrows AB$ bei Anwesenheit eines Katalysators K nach dem Schema

$$\begin{array}{r} A + K \rightleftarrows AK \\ AK + B \rightleftarrows K + AB \\ \hline A + B \rightleftarrows AB \end{array}$$

derart ablaufen, dass ein Zwischenprodukt AK gebildet wird, welches sofort nach seiner Entstehung unter Rückbildung des Katalysators weiterreagiert. Die beiden Teilreaktionen sind da-

[7] Von katalyein (griech.) = losbinden, aufheben.

bei dadurch charakterisiert, dass sie zusammengenommen mit größerer Geschwindigkeit ablaufen als die direkte Reaktion. Man nennt derartig wirkende Katalysatoren »Überträger«. Ein hierher gehörendes Beispiel ist etwa die Übertragung von Sauerstoff auf Schwefeldioxid ($SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow SO_3$) durch Stickstoffoxide (Bleikammerverfahren der Schwefelsäuregewinnung, s. dort). Man beobachtet diese Überträgerwirkung von Katalysatoren vor allem bei der »homogenen Katalyse«, bei der reagierende Stoffe und Katalysatoren eine einzige Phase (Gas- oder Lösungsphase) bilden.

Die »heterogene Katalyse«, bei der Gas- oder Lösungsreaktionen durch feste Katalysatoren (»Kontakte«; vgl. das Kontaktverfahren der Schwefelsäuregewinnung) beschleunigt werden, ist meist durch eine Oberflächenwirkung des Katalysators zu deuten. Hiernach werden die reagierenden Stoffe durch physikalische oder auch chemische Bindung an der Oberfläche des Katalysators in einen reaktionsbereiteren Zustand übergeführt, in dem sie befähigt sind, schneller als im »unaktivierten« Zustand zu reagieren.

Die Festigkeit der Adsorptions-Bindung muss dabei naturgemäß sehr spezifisch abgestuft sein, damit das adsorbierte Molekül zwar durch die Oberflächenbindung in einen gegenüber dem Normalzustand reaktionsfähigeren Zustand versetzt wird, andererseits aber nicht infolge zu fester Bindung eine stabile chemische Oberflächen-Verbindung mit dem festen Katalysator bildet (auf die Bildung solcher Oberflächen-Verbindungen ist z. B. die »Passivierung« (s. dort) vieler Metalle an der Luft oder in oxidierenden Säuren zurückzuführen). Auch muss die Art der Bindung eine leichte Loslösung des Reaktionsproduktes vom Katalysator ermöglichen, was ebenfalls dazu beiträgt, dass für jede chemische Reaktion ganz spezifische Katalysatoren erforderlich sind. Die Tatsache, dass die Wirkung fester Katalysatoren häufig durch minimale Mengen von »Kontaktgiften« (»Hemmstoffen«) aufgehoben werden kann, zeigt, dass nicht die ganze Oberfläche des festen Katalysators, sondern wahrscheinlich nur bestimmte »aktive Stellen« (z. B. Spitzen, Ecken, Kanten, Kristallgitterstörungen) des Katalysators – welche bei der »Vergiftung« durch anderweitige Adsorption blockiert werden – für die Katalysatorwirkung verantwortlich zu machen sind. Durch Zugabe bestimmter Fremdstoffe (»Aktivatoren«, »Promotoren«), die an sich für die fragliche Reaktion gar nicht katalytisch wirksam zu sein brauchen, kann die Wirkung eines Kontakts häufig in sehr bedeutendem Maße verstärkt werden. So beschleunigt beispielsweise fein verteiltes Eisen die Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff ($3 H_2 + N_2 \longrightarrow 2 NH_3$) weit weniger als ein Gemisch von Eisen und Aluminiumoxid (vgl. NH_3-Synthese), da das schwerschmelzende Aluminiumoxid die Eisenteilchen bei der erhöhten Reaktionstemperatur der Ammoniaksynthese am allmählichen Zusammensintern (»Rekristallisieren«) hindert und so deren große unregelmäßige Oberfläche stabilisiert. Die Entwicklung solcher aus mehreren Stoffen bestehender »Mischkatalysatoren«, die den Ausgangspunkt der modernen katalytischen Großindustrie bildet, ist weitgehend den systematischen Untersuchungen des deutschen Naturforschers A. Mittasch (1869–1953) zu danken.

1.3.2 Reaktionsbeschleunigung durch Temperaturerhöhung

Ein anderes Mittel zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit einer chemischen Umsetzung ist, wie bereits erwähnt wurde (S. 208), die Erhöhung der Reaktionstemperatur, und zwar steigert bei Raumtemperatur eine Temperaturerhöhung um je 10 °C nach einer von van't Hoff erkannten Faustregel die Reaktionsgeschwindigkeit im Allgemeinen auf das zwei- bis vierfache. Eine chemische Reaktion verläuft daher bei 100 °C mindestens $2^{10} \approx 1000$-mal schneller als bei 0 °C, so dass Reaktionen, die bei 100 °C in einer Stunde ablaufen, bei 0 °C mindestens 40 Tage erfordern.

Zum Unterschied vom Katalysator, welcher die Lage eines Gleichgewichts nicht verändert, also die Geschwindigkeit der »Hin«- und »Rück«-Reaktion in gleicher Weise beschleunigt, beeinflusst die Temperatursteigerung auch den Gleichgewichtszustand, da sie die Geschwindigkeiten der Hin- und Rückreaktion in verschieden starker Weise erhöht. Daher lässt sich das Mittel der Geschwindigkeitssteigerung durch Temperaturerhöhung immer dann nicht anwenden, wenn

es mit einer Verschlechterung der Gleichgewichtslage der erwünschten Reaktion verbunden ist. Das ist bei exothermen Reaktionen der Fall (s. unten), weshalb man bei solchen Umsetzungen (etwa der NH_3-Synthese; s. dort) zum Unterschied von endothermen Reaktionen (etwa der NO-Synthese; s. dort) Katalysatoren statt Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung anwendet.

1.4 Die Verschiebung von Gleichgewichten

1.4.1 Qualitative Beziehungen

Das Prinzip von Le Chatelier

Ein Gas oder ein gelöster Stoff ist nach der allgemeinen Zustandsgleichung $p = c \cdot R \cdot T$ durch drei Größen charakterisiert: den Druck p, die Konzentration c und die Temperatur T. Dementsprechend kann man ein im chemischen Gleichgewicht befindliches homogenes System durch Veränderung dieser Größen, also durch Vergrößern (Verkleinern) des Reaktionsdrucks, durch Vergrößern (Verkleinern) der Konzentration der Reaktionspartner oder durch Erhöhen (Erniedrigen) der Reaktionstemperatur stören und verschieben. Nach welcher Seite der chemischen Reaktionsgleichung hin die Gleichgewichtsverschiebung bei derartigen äußeren Eingriffen erfolgt, geht qualitativ aus dem im Jahr 1888 von dem französischen Chemiker Henry Le Chatelier (1850–1936) formulierten »Prinzip des kleinsten Zwanges« hervor: Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches System durch Änderung der äußeren Bedingungen einen Zwang aus, so verschiebt sich das Gleichgewicht derart, dass es dem äußeren Zwange ausweicht.

Das Gesetz gilt sowohl für physikalische wie für chemische Gleichgewichte. Beispiele ersterer Art sind z. B. die Veränderung des Schmelzpunktes mit dem Druck und das Verdampfen einer Flüssigkeit beim Erwärmen: Übt man auf ein bei 0 °C im Gleichgewicht befindliches Gemisch von Wasser und Eis einen Druck aus, so tritt Schmelzen des Eises ein (Grundlage des Schlittschuhlaufens), weil beim Übergang von Eis in Wasser eine Volumenverminderung erfolgt und so dem äußeren Druck ausgewichen wird. Erhitzt man ein bei 100 °C im Gleichgewicht befindliches Gemisch von Wasser und Wasserdampf, so erfolgt Verdampfung des Wassers, weil der Übergang von flüssigem in dampfförmiges Wasser Wärme verbraucht und so dem äußeren Zwang der Wärmezufuhr ausgewichen wird. In ganz entsprechender Weise lassen sich auch die Verschiebungen voraussehen, welche die Ausübung eines äußeren Zwanges bei chemischen Gleichgewichten zur Folge haben muss (vgl. die nächsten Unterkapitel).

Folgerungen des Prinzips von Le Chatelier

Veränderung der Konzentration eines Reaktionspartners. Fügt man zu einem im chemischen Gleichgewicht befindlichen System

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

neuen Stoff A hinzu, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, da hierdurch dem äußeren Zwang der Konzentrationsvergrößerung von A durch Verbrauch von A ausgewichen wird. Wie weit die Verschiebung geht, ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz, da auch die Stoffkonzentrationen des sich neu einstellenden Gleichgewichts natürlich wie vorher der Beziehung (7.28a) genügen müssen. Befanden sich also vorher in der Volumeneinheit a mol A, b mol B, c mol C und d mol D und erhöhen wir die Konzentration des Stoffs A um a' mol auf $a+a'$, so wird, wenn wir die bis zur neuen Gleichgewichtseinstellung umgesetzte Molmenge des Stoffs A mit x bezeichnen, das neue Gleichgewicht durch die Beziehung (7.28b) wiedergegeben, aus der sich x errechnen lässt.

$$\text{(a)}\ \frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = K_c \qquad \text{(b)}\ \frac{(c+x)(d+x)}{(a+a'-x)(b-x)} = K_c\,. \tag{7.28}$$

Fügt man also z. B. zu einer Säure HA oder einer Base BOH:

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^- \qquad BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

weitere Ionen A^- (in Form eines Salzes MA der Säure) bzw. B^+ (in Form eines Salzes BX der Base) hinzu (etwa Natriumacetat zu Essigsäure oder Ammoniumchlorid zu Ammoniak), so müssen sich die obigen Gleichgewichte nach links verschieben, so dass die saure (basische) Wirkung der Lösung abnimmt (»Abstumpfen« von Säuren und Basen). Ein anderes Beispiel für eine Gleichgewichtsverschiebung durch Konzentrationsänderung ist etwa der Übergang von gelbem Chromat CrO_4^{2-} in orangefarbenes Dichromat $Cr_2O_7^{2-}$ bei Zusatz von Säure (S. 1848):

$$\underset{\text{gelb}}{2CrO_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O$$

oder der Umschlag von Indikatoren (s. dort) bei Änderung der Wasserstoffionen-Konzentration.

In gleicher Richtung wie die Vermehrung der Konzentration eines Reaktionspartners auf der einen Seite der Reaktionsgleichung wirkt natürlich die Verminderung der Konzentration eines Reaktionspartners auf der anderen Seite.

Veränderung des Reaktionsdrucks. Übt man auf eine Gasreaktion des Typus A + B $\rightleftharpoons$ C + D einen Druck aus, so erfolgt nach dem Prinzip von Le Chatelier keine Verschiebung des Gleichgewichts, da die Zahl der Moleküle und damit das Volumen der Reaktionspartner auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung gleich ist, also weder durch eine Reaktion von links nach rechts noch durch eine solche von rechts nach links dem Zwang des Drucks ausgewichen werden könnte. Besitzen aber z. B. die gasförmigen Reaktionsprodukte ein kleineres Volumen als die gasförmigen Ausgangsstoffe, wie dies z. B. bei der Ammoniakbildung aus Wasserstoff und Stickstoff der Fall ist:

$$3H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2NH_3,$$

so führt eine Druckerhöhung (Verminderung des Reaktionsraums) zu einer Verschiebung nach rechts und damit zu einer Ausbeuteverbesserung (vgl. Ammoniaksynthese).

Vergrößerung des Reaktionsraumes (Verminderung des Drucks) ergibt umgekehrt eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite mit dem größeren Volumen. So nimmt beispielsweise bei elektrolytischen Dissoziationen des allgemeinen Typus

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

die Spaltung mit steigender Verdünnung der Lösung (Erniedrigung des osmotischen Drucks) zu. Die quantitative Zunahme der Dissoziation folgt wieder aus dem Massenwirkungsgesetz, bei binären Elektrolyten also aus der bereits erwähnten (S. 217), hier nochmals wiedergegebenen Gleichung (7.22a), die direkt die Beziehung zwischen Dissoziationsgrad α und Volumen V wiedergibt. Bei kleinen Dissoziationsgraden, bei denen α gegenüber 1 vernachlässigt werden kann, ist nach (7.22b) der Dissoziationsgrad α der Wurzel aus dem Volumen V proportional:

$$\text{(a) } \alpha^2/(1-\alpha) = K_c \cdot V \qquad \text{(b) } \alpha = k \cdot \sqrt{V} \quad \text{(bei kleinen } \alpha \text{ und } k = \sqrt{K}). \qquad (7.22)$$

Verdünnt man demnach das Lösungsvolumen eines schwachen binären Elektrolyten aufs vierfache, so nimmt der Dissoziationsgrad α aufs doppelte zu. Für $V = \infty$ folgt aus (7.22a) $\alpha = 1$, da nur dann die linke Seite von (7.22a) den Wert ∞ annimmt ($\alpha^2/(1-\alpha) = 1/0 = \infty$); bei »unendlicher Verdünnung« sind also auch schwache Elektrolyte vollständig dissoziiert (die Beziehung (7.22a) gilt nicht mehr für sehr schwache Elektrolyte).

Ein Beispiel für den mit steigender Verdünnung zunehmenden Dissoziationsgrad ist etwa die Aufhellung von rot nach gelb beim Verdünnen einer roten Eisen(III)-rhodanid-Lösung $Fe(SCN)_3$ (vgl. S. 218):

$$\underset{\text{rot}}{Fe(SCN)_3} \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{Fe^{3+}} + 3\,\underset{\text{farblos}}{SCN^-},$$

ein Umschlag, der sich durch Zugabe von Fe^{3+} oder SCN^- zur gelben Lösung (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) wieder rückgängig machen lässt.

Veränderung der Reaktionstemperatur. Bei Temperaturerhöhung (-erniedrigung) verschiebt sich ein chemisches Gleichgewicht nach dem Prinzip von Le Chatelier nach der unter Wärmeverbrauch (-entwicklung) entstehenden Seite hin. Liegt also ein Gleichgewicht der Art

$$A + B \rightleftharpoons C + D + W$$

(W = Reaktionswärme = $-\Delta H$) vor, so begünstigt Temperaturerhöhung die von rechts nach links verlaufende endotherme, Temperaturerniedrigung die von links nach rechts verlaufende exotherme Reaktion, da sich die Wärme W hierbei wie ein Reaktionsteilnehmer verhält, dessen Vermehrung (Temperaturerhöhung) mit Wärmeverbrauch (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) und dessen Verminderung (Temperaturerniedrigung) mit Wärmeentwicklung (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts) beantwortet wird.

So vertieft sich etwa die gelbe Farbe einer Eisen(III)-Salzlösung Fe^{3+} beim Erhitzen gemäß der Hydrolysegleichung

$$W + \underset{\text{gelb}}{Fe^{3+}} + 3\,H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{braun}}{Fe(OH)_3} + 3\,H^+$$

nach Braun hin, während sie sich beim Abkühlen umgekehrt aufhellt. Der gleiche Effekt der Aufhellung kann naturgemäß durch Zugabe von Säure (Verschiebung des obigen Gleichgewichtes nach links durch Vergrößerung der H^+-Konzentration; s. oben) erzielt werden.

Ganz allgemein herrschen bei hohen Temperaturen die endothermen, bei tiefen Temperaturen die exothermen Vorgänge vor. Beim absoluten Nullpunkt ($T = 0\,K$) können sich nur exotherme Reaktionen abspielen (natürlich verlaufen letztere bei 0 K unmessbar langsam); bei gewöhnlicher Temperatur ($T = 300\,K$) verlaufen die meisten Umsetzungen noch exotherm, doch kommen bereits endotherme Reaktionen vor; bei den Temperaturen des elektrischen Lichtbogens ($T > 3000\,K$) dagegen werden die exothermen Verbindungen größtenteils zerstört und endotherme gebildet.

Quantitativ lässt sich die Gleichgewichtsverschiebung durch Temperaturveränderung mithilfe der Reaktionsisochore (7.18c) bzw. Reaktionsisobare (7.18d) (s. weiter oben) errechnen, die sich ja für negatives ΔU bzw. ΔH (exotherme Reaktionen) eine Abnahme und für positives ΔU bzw. ΔH (endotherme Reaktionen) eine Zunahme der Gleichgewichtskonstante K von Reaktionen ergibt. Zur Auswertung der Differentialgleichungen (7.18) ist allerdings eine vorherige Integration erforderlich, welche die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von ΔU bzw. ΔH voraussetzt.

1.4.2 Quantitative Anwendungsbeispiele

Die Hydrolyse

Salze BA (Baserest B, Säurerest A) sind im allgemeinen praktisch vollständig dissoziiert ($BA \longrightarrow B^+ + A^-$). Löst man ein solches Salz BA in Wasser auf, welches in geringem Betrage in Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen gespalten ist ($HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^-$), so liegen in der wässerigen Lösung nebeneinander die Ionen

$$B^+,\ A^-,\ H^+,\ OH^-$$

vor. Je nach der Stärke der aus diesen Ionen zusammensetzbaren Säure HA und Base BOH kann nun verschiedenerlei erfolgen. Handelt es sich um eine starke Säure HA und eine starke Base BOH – wie bei dem Salz NaCl (B = Na; A = Cl) –, so können die vier Ionen unverändert nebeneinander bestehen (I), so dass keine Reaktion des Salzes mit dem Wasser (»Hydrolyse«) eintritt, die Lösung also neutral reagiert (pH = 7). Ist aber bei starker Base BOH die Säure HA oder bei

starker Säure HA die Base BOH schwach – wie im Falle von Natriumacetat NaAc[8] (B = Na; A = Ac) bzw. von Ammoniumchlorid NH_4Cl (B = NH_4; A = Cl) –, so setzen sich die Anionen A^- bzw. Kationen B^+ mit den – in geringer Konzentration vorliegenden – Wasserstoff- bzw. Hydroxid-Ionen des Wassers teilweise zu undissoziierter Säure (Base) um, so dass eine alkalische (saure) Reaktion der Lösung auftritt (II; III). Sind schließlich sowohl Säure HA wie Base BOH schwach – wie im Falle von Ammoniumacetat NH_4Ac (B = NH_4; A = Ac) –, so bildet sich unter Hydrolyse sowohl undissoziierte Säure wie undissoziierte Base (IV), und die Reaktion der Salzlösung hängt in diesem Falle von der relativen Stärke der hydrolytisch gebildeten schwachen Säure und schwachen Base ab (vgl. unten):

$B^+OH^-H^+A^-$	$B^+OH^-\underbrace{H^+A^-}$
(I)	(II)
(starke Base, starke Säure)	(starke Base, schwache Säure)
$\underbrace{B^+OH^-}H^+A^-$	$\underbrace{B^+OH^-}\underbrace{H^+A^-}$
(III)	(IV)
(schwache Base, starke Säure)	(schwache Base, schwache Säure).

Wie weit jeweils die Hydrolyse fortschreitet, lässt sich leicht mithilfe des Massenwirkungsgesetzes errechnen, wie nachfolgend am Beispiel eines aus einer schwachen Säure HA und einer starken Base B^+OH^- aufgebauten Salzes B^+A^- gezeigt sei: Die Hydrolyse eines solchen Salzes setzt sich aus den beiden Teilreaktionen

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{7.29a}$$

$$H^+ + A^- \rightleftharpoons HA \tag{7.29b}$$

$$A^- + HOH \rightleftharpoons HA + OH^- \tag{7.29}$$

zusammen. Solange die durch die Gleichgewichtskonstante der ersten Teilreaktion (Ionenprodukt des Wassers: $K_W = c_{H^+} \cdot c_{OH^-}$; s. dort) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration $c_{H^+} = K_W/c_{OH^-}$ größer als die durch die Gleichgewichtskonstante der zweiten Teilreaktion (»Säurekonstante« K_S) bedingte Wasserstoffionen-Konzentration $c'_{H^+} = K_S \cdot c_{HA}/c_{A^-}$ ist, geht die Hydrolyse gemäß (7.29) weiter. Dabei nimmt c_{H^+} infolge Zunahme von c_{OH^-} ab und c'_{H^+} infolge Zunahme von c_{HA} und Abnahme von c_{A^-} zu. Gleichgewicht tritt dann ein, wenn $c_{H^+} = c'_{H^+}$. Dann gilt die Beziehung (7.30a) oder – umgeformt – Gleichung (7.30b)

$$\text{(a)}\ \frac{K_W}{c_{OH^-}} = \frac{K_S \cdot c_{HA}}{c_{A^-}} \qquad \text{(b)}\ \frac{c_{HA} \cdot c_{OH^-}}{c_{A^-}} = \frac{K_W}{K_S} = K_{Hydr.} = K_B\ . \tag{7.30}$$

$K_{Hydr.}$ nannte man früher die »Hydrolysekonstante« $K_{Hydr.}$ des Salzes B^+A^-, während man heute (was im Endergebnis auf das gleiche hinauskommt) im Sinne der Brönsted'schen Säure-Base-Auffassung (S. 261) die Hydrolyse (7.29) als Basewirkung der starken »Anionbase« A^- und die Hydrolysekonstante (7.30) dementsprechend als »Basekonstante« K_B von A^- definiert. Nach (7.30) ist die Hydrolysekonstante (die Stärke der Anionbase A^-) umso größer, die Hydrolyse gemäß (7.29) also umso stärker, je kleiner K_S, d. h. je schwächer die bei der Reaktion (7.29) gebildete Säure HA ist. Ist die Säurekonstante K_S der schwachen Säure HA – wie häufig der Fall – größer als das sehr kleine Ionenprodukt $K_W = 10^{-14}$ des Wassers (z. B. Essigsäure: K_S ca. 10^{-5}, so folgt für $K_{Hydr.} = K_B$ ein Wert < 1. Das Gleichgewicht (7.29) liegt dann weitgehend auf der linken Seite.

Der pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer schwachen Säure HA und einer starken Base B^+OH^- ableitet, folgt aus der Gleichung (7.30), sofern berücksichtigt wird, dass

[8] Die Abkürzung »ac⁻« symbolisiert »Acetat« $CH_3CO_2^-$, das Deprotonierungsprodukt der Essigsäure CH_3CO_2H (lat.) acetum = Essig), die Abkürzung »Ac« den »Acetylrest« CH_3CO. Vielfach wird Ac auch als Abkürzung für »Acylreste« genutzt, einer Bezeichnung für Atomgruppen, die formal aus Säuren durch Abspaltung einer OH-Gruppe resultieren.

beim Umsatz von A^- mit Wasser gemäß (7.29) OH^--Ionen und HA-Moleküle in äquimolekularer Menge entstehen ($c_{OH^-} = c_{HA}$): $c^2_{OH^-}/c_{A^-} = K_W/K_S$ bzw. (da $c_{H^+} \cdot c_{OH^-} = K_W$): $c_{H^+} = \sqrt{K_W \cdot K_S/c_{A^-}}$. In logarithmischer Schreibweise ergibt sich damit:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_W + pK_S + \log c_{A^-}) .$$

Hat also z. B. die Säure HA eine Dissoziationskonstante $K_S = 10^{-5}$ ($pK_S = 5$; etwa Essigsäure), so berechnet sich für den pH-Wert einer 0.1-molaren B^+A^--Lösung mit $c_{A^-} \approx c_{B^+A^-}$ (das Gleichgewicht (7.29) ist praktisch vollständig nach links verschoben): $pH = 0.5 \cdot (14 + 5 + \log 0.1) = 9$. Die wässerige Lösung von Salzen derartiger Säuren (also z. B. Natriumacetat) reagiert demnach alkalisch, so dass etwa bei der Titration von Essigsäure mit Natronlauge (s. unten) der Äquivalenzpunkt (quantitative Natriumacetatbildung) nicht mit dem Neutralpunkt zusammenfällt, sondern im alkalischen Gebiet (bei $pH = 9$) liegt.

In ganz entsprechender Weise leitet sich für Salze B^+A^-, die aus einer starken Säure H^+A^- und einer schwachen Base BOH gebildet sind, die Hydrolysekonstante

$$\frac{c_{H^+} \cdot c_{BOH}}{c_{B^+}} = \frac{K_W}{K_B} = K_{Hydr.} = K_S \tag{7.31}$$

ab, die sich auf die Hydrolysegleichung (7.32) bezieht:

$$HOH \rightleftharpoons H^+ + OH^- \tag{7.32a}$$

$$B^+ + OH^- \rightleftharpoons BOH \tag{7.32b}$$

$$\overline{B^+ + HOH \rightleftharpoons BOH + H^+} \tag{7.32}$$

und im Sinne der Brönsted'schen Säure/Base-Auffassung (S. 261) zahlenmäßig die Säurewirkung der starken »Kationsäure« B^+ wiedergibt. Die Säurekonstante K_S von B^+ und damit das Ausmaß der Hydrolyse (7.32) ist dabei gemäß (7.31) umso größer, je kleiner K_B, d. h. je schwächer die bei der Reaktion (7.32) gebildete Base BOH ist.

Für den pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer starken Säure H^+A^- und einer schwachen Base BOH ableitet, folgt aus der Beziehung (7.31) mit $c_{H^+} = c_{BOH}$: $c^2_{H^+}/c_{B^+} = K_W/K_B$ bzw.: $c_{H^+} = \sqrt{K_W \cdot c_{B^+}/K_B}$. In logarithmischer Schreibweise ergibt sich damit:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_W - pK_B - \log c_{B^+}) .$$

Hat also z. B. die Base BOH eine Dissoziationskonstante $K_B = 10^{-5}$ ($pK_B = 5$; etwa Ammoniak), so berechnet sich für den pH-Wert einer 0.1-molaren B^+A^--Lösung mit $c_{B^+} \approx c_{B^+A^-}$ (das Gleichgewicht (7.32) ist praktisch vollständig nach links verschoben): $pH = 0.5 \times (14 - 5 - \log 0.1) = 5$. Die wässerige Lösung von Salzen derartiger Basen (also z. B. von Ammoniumchlorid) reagiert also sauer, so dass man etwa bei der Titration von Ammoniak mit Salzsäure (s. unten) zur Erkennung des Endpunkts der Titration (Äquivalenzpunkt) einen Indikator (s. dort) verwenden muss, der im sauren Gebiet (bei $pH = 5$) umschlägt.

Für Salze B^+A^-, denen eine schwache Säure HA und eine schwache Base BOH zugrunde liegt (also z. B. für Ammoniumacetat) gilt gemäß der Hydrolysegleichung

$$A^- + B^+ + HOH \rightleftharpoons HA + BOH \tag{7.33}$$

die Hydrolysekonstante

$$\frac{c_{HA} \cdot c_{BOH}}{c_{A^-} \cdot c_{B^-}} = \frac{K_W}{K_S \cdot K_B} = K_{Hydr.} , \tag{7.34}$$

wonach die Hydrolysetendenz (7.33) mit abnehmender Größe von K_S und K_B wächst.

Für den pH-Wert der Lösung eines Salzes B^+A^-, das sich von einer schwachen Säure und einer schwachen Base ableitet, gilt in guter Näherung:

$$pH = \frac{1}{2} \times (pK_W + pK_S - pK_B) .$$

Die Neutralisation

Während bei der Hydrolyse aus Salz und Wasser Säure und Base entstehen, bilden sich bei der »Neutralisation« umgekehrt aus Säure und Base Salz und Wasser:

$$\text{Säure + Base} \underset{\text{Hydrolyse}}{\overset{\text{Neutralisation}}{\rightleftharpoons}} \text{Salz + Wasser} .$$

Die Hydrolyse ist also die Umkehrung der Neutralisation. Beide führen naturgemäß zu demselben Gleichgewichtszustand:

starke Säure + starke Base:	$H^+ + OH^- \rightleftharpoons HOH$,		(7.35)
schwache Säure + starke Base:	$HA + OH^- \rightleftharpoons HOH + A^-$,		(7.36)
starke Säure + schwache Base:	$H^+ + BOH \rightleftharpoons HOH + B^+$,		(7.37)
schwache Säure + schwache Base:	$HA + BOH \rightleftharpoons HOH + A^- + B^+$.		(7.38)

Beim Zusammengeben äquivalenter Mengen starker Säure H^+ und starker Base OH^- (7.35) entsteht somit eine neutrale Lösung, da das bei der Neutralisation neben Wasser verbleibende, vollkommen dissoziierte Salz B^+A^- nach dem weiter oben Gesagten keine Neigung zur Hydrolyse besitzt, so dass die Salzlösung äquivalente Mengen H^+ und OH^- ($c_{H^+} = c_{OH^-} = 10^{-7}$) aufweist. Dagegen bildet sich beim Zusammengeben äquimolekularer Mengen einer schwachen Säure und starken Base (bzw. einer starken Säure und schwachen Base) eine basisch (bzw. sauer) reagierende Lösung, da das gebildete Salz B^+A^- gemäß Gleichung (7.36) bzw. (7.37) – Umkehrung von Gleichung (7.29) und (7.32) – bis zum Hydrolysegleichgewicht (s. oben) hydrolysiert ist. Äquimolekulare Mischungen einer schwachen Säure und schwachen Base schließlich (7.38) – Umkehrung von (7.33) – können schwach sauer, schwach basisch oder neutral reagieren, je nachdem die schwache Säure HA im Vergleich zur schwachen Base BOH stärker, schwächer oder gleich stark ist.

Wichtig für die Praxis des Laboratoriums ist die Änderung des pH-Wertes während des Verlaufs der Neutralisation einer Säure durch eine Base und umgekehrt. Denn die Art dieser Abhängigkeit des pH-Wertes vom Neutralisationsgrad (»Neutralisationskurve«) legt – wie im folgenden gezeigt sei – die Bedingungen fest, unter denen der »Äquivalenzpunkt« – d. h. der Punkt, bei dem gerade die der Säure (Base) äquivalente Menge Base (Säure) zugesetzt ist – erkannt werden kann.

Die Wasserstoffionen-Konzentration c_{H^+} einer zehntelmolaren (»0.1-molaren«-)Lösung einer starken Säure H^+A^- (z. B. Salzsäure) beträgt 10^{-1}, entsprechend einem pH-Wert von 1. Neutralisiert man durch Zusatz einer starken Base B^+OH^- (z. B. Natronlauge) 90 % der Säure, so dass nur noch 1/10 der ursprünglichen Säure vorhanden ist, so verringert sich – wenn wir die Volumenvergrößerung der Lösung bei der Titration außer Acht lassen[9] – die Wasserstoffionen-Konzentration auf den zehnten Teil ($c_{H^+} = 10^{-2}\,\text{mol}\,l^{-1}$), entsprechend einem pH-Wert von 2. Bei abermaliger Neutralisation von 90 % der jetzt noch vorhandenen Säuremenge (entsprechend einer Gesamtneutralisation von 99 %) nimmt der pH-Wert, da nunmehr nur noch 1/100 der ursprünglichen Säure vorliegt, wieder um 1 Einheit auf den Wert 3 zu usw. Ist der pH-Wert 7 erreicht, so liegt nach dem früher Gesagten der Äquivalenzpunkt, d. h. eine – in diesem Falle neutrale – wässerige

[9] Man kann, um dieser Voraussetzung näher zu kommen, annehmen, dass die zugesetzte starke Base konzentriert sei. Aber auch bei der Titration mit einer zehntelmolaren starken Base unterscheidet sich die Titrationskurve nicht wesentlich von der in Abb. 7.3 gezeichneten: Endprodukt der Kurve (200 % zugesetzte Base) bei pH = 12.53 statt 13.00.

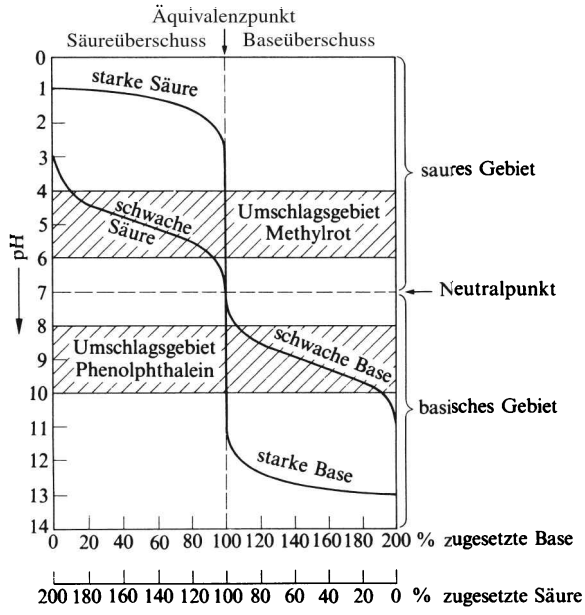


Abb. 7.3 Neutralisationskurven starker und schwacher Säuren und Basen.

Lösung des Salzes B^+A^- vor. Bei weiterer Zugabe von starker Base ergibt ganz entsprechend jede Vermehrung der gerade vorhandenen Hydroxidionen-Konzentration c_{OH^-} auf das zehnfache eine Abnahme des pOH-Wertes und damit Zunahme des pH-Wertes um 1 Einheit, so dass ein bestimmter Basezusatz nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes zuerst eine große und dann eine immer mehr abnehmende Änderung des pH-Wertes zur Folge hat. Trägt man alle diese pH-Werte in Abhängigkeit vom Neutralisationsgrad in ein Koordinatensystem ein, so erhält man die in Abb. 7.3 mit »starker Säure« und »starke Base« gekennzeichnete Kurve.

Man ersieht daraus, dass der Äquivalenzpunkt durch einen steilen Abfall der Kurve, d. h. eine sprunghafte Zunahme des pH-Wertes charakterisiert ist. Diese sprunghafte pH-Änderung lässt sich in einfachster Weise mithilfe eines Indikators (s. dort) erkennen, der in dem betreffenden pH-Gebiet »umschlägt«. Die Umschlagsbereiche zweier solcher Indikatoren sind in Abb. 7.3 mit eingetragen. Will man demnach den unbekannten Gehalt der wässrigen Lösung einer starken Säure ermitteln, so braucht man nur nach Zusatz einer geringen Indikatormenge so lange eine Baselösung bekannter Konzentration (»eingestellte Lösung«, »Maßlösung«, »Titrierflüssigkeit«, »Titrant«) zufließen zu lassen, bis der zugesetzte Indikator umschlägt. Aus Milliliter-Anzahl und Konzentration (»Titer«) der verbrauchten Base lässt sich dann ohne weiteres der Säuregehalt der in dieser Weise »titrierten« Lösung (früher als »Titrand« bezeichnet) errechnen (»Acidimetrie«). In gleicher Weise lässt sich eine »Titration« (»Maßanalyse«) von Basen mit Säuren (»Alkalimetrie«) durchführen; man durchläuft dann in Abb. 7.3 die Neutralisationskurve von rechts nach links (vgl. untere Abszisse).

Titriert man eine schwache Säure (z. B. Essigsäure) mit einer starken Base (z. B. Natronlauge), so sieht das Kurvenbild etwas anders aus. Denn eine zehntelmolare Lösung einer schwachen Säure mit z. B. der Dissoziationsonstante $K_S = 10^{-5}$ (Essigsäure) hat ja nicht wie eine starke Säure einen pH-Wert von 1, sondern gemäß der Beziehung (7.39a)

$$\text{(a)}\ \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{HA}} = 10^{-5} \qquad \text{(b)}\ c_{H^+} = 10^{-5} \cdot \frac{c_{HA}}{c_{A^-}} \tag{7.39}$$

($c_{H^+} = c_{A^-}$; c_{HA} praktisch $= 10^{-1}\,\text{mol}\,l^{-1}$) einen pH-Wert von 3. Die Neutralisationskurve beginnt damit in Abb. 7.3 beim Ordinatenpunkt 3. Der weitere Verlauf ergibt sich ebenfalls aus der obi-

gen Beziehung (7.39a), die zweckmäßigerweise zur Beziehung (7.39b) umgeformt wird, indem man für das Verhältnis c_{HA}/c_{A^-} die dem gerade vorliegenden Neutralisationsgrad entsprechenden Werte einsetzt. So ist für $c_{HA}/c_{A^-} = 10$ (9 %-ige Neutralisation; $c_{HA}/c_{A^-} = 91/9 \approx 10$) $c_{H^+} = 10^{-4}$ (pH = 4), für $c_{HA}/c_{A^-} = 1$ (50 %-ige Neutralisation) $c_{H^+} = 10^{-5}$ (pH = 5), für $c_{HA}/c_{A^-} = 1/10$ (91 %-ige Neutralisation; $c_{HA}/c_{A^-} = 9/91 \approx 1/10$) $c_{H^+} = 10^{-6}$ (pH = 6), für $c_{HA}/c_{A^-} = 1/100$ (99 %-ige Neutralisation) $c_{H^+} = 10^{-7}$ (pH = 7) usw. (vgl. S. 230). Der Äquivalenzpunkt liegt bei pH = 9 (s. oben). Bei weiterer Zugabe von starker Base mündet die Neutralisationskurve der schwachen Säure in die mit »starke Base« bezeichnete Kurve ein (Abb. 7.3); der Kurvenverlauf »schwache Säure« in Abb. 7.3 entspricht ganz dem Kurvenverlauf von 7.2 (vertauschte Koordinaten).

Wie aus dem Kurvenbild (»schwacher Säure«, »starke Base«) hervorgeht, lässt sich von den beiden in Abb. 7.3 angeführten Indikatoren in diesem Falle nur das Phenolphthalein zur Erkennung des Äquivalenzpunktes verwenden; denn das Methylrot würde schon lange vor dem Äquivalenzpunkt (pH = 9), nämlich ab pH = 4 (entsprechend einer erst rund 10 %-igen Neutralisation der schwachen Säure) umzuschlagen beginnen (Endpunkt des Umschlags bei pH = 6, entsprechend einer erst rund 90 %-igen Neutralisation). Umgekehrt ist bei der Titration einer schwachen Base ($K_B = 10^{-5}$) mit einer starken Säure, etwa von Ammoniak mit Salzsäure (Kurvenbild »starke Säure«, »schwache Base«), zur Erkennung des Äquivalenzpunktes pH = 5 (s. oben) nur das Methylrot, nicht aber das Phenolphthalein zu gebrauchen, da letzteres schon ab pH = 10 (entsprechend einer erst rund 10 %-igen Neutralisation der schwachen Base) umzuschlagen begänne (Endpunkt des Umschlags bei pH = 8, entsprechend einer erst rund 90 %-igen Neutralisation). Und die Titration einer schwachen Säure ($K_S = 10^{-5}$) mit einer schwachen Base ($K_B = 10^{-5}$), etwa von Essigsäure mit Ammoniak, lässt sich (vgl. Kurvenbild »schwache Säure«, »schwache Base«) mit keinem der beiden angeführten Indikatoren durchführen und ist zudem nicht empfehlenswert, weil der pH-Sprung beim Äquivalenzpunkt (pH = 7) nur klein und wenig ausgeprägt (undeutlicher Indikatorumschlag) ist.

Bei starken, d. h. vollkommen in Ionen dissoziierten Säuren stimmt die durch Titration ermittelte Säurekonzentration mit der wirklich vorhandenen Wasserstoffionen-Konzentration numerisch überein. Bei schwachen Säuren dagegen ist die durch Titration gefundene Säurekonzentration selbstverständlich weit größer als die vorhandene Konzentration freier Wasserstoff-Ionen, da bei der Titration (Gleichgewichtsverschiebung) nicht nur die freien, sondern auch die gebundenen (potentiellen) H^+-Ionen der schwachen Säure erfasst werden. Man unterscheidet hier daher zwischen einer »potentiellen« und einer »aktuellen« Wasserstoffionen-Konzentration. Die erstere findet man bei der Titration, die letztere mithilfe von Indikatoren und Vergleichslösungen bekannten pH-Wertes oder auf potentiometrischem Wege (S. 250).

Die von F. Descroizilles im Jahre 1791 begründete und in der Folgezeit von R. Boyle und insbesondere J. L. Gay-Lussac (1830) ausgebaute »Maßanalyse« (»Titrimetrie«, »Titrimetrische Analyse«), d. h. die quantitative Analyse eines gelösten Stoffs durch Bestimmung des Endpunktes einer Titrationskurve mit Indikatoren oder physikalischen Methoden (z. B. ampero-, kondukto-, potentio-, volta-, polaro-, nephelometrischen Messungen) nach Zugabe von n ml Maßlösung, beschränkt sich nicht auf Säure- und Base-Titrationen. Voraussetzung für die – verglichen mit einer gravimetrischen Bestimmung (S. 237) einfacheren und rascheren – maßanalytische Stoffbestimmung ist eine schnell, eindeutig und quantitativ erfolgende Reaktion des Stoffs mit dem für die Titration genutzten Reagens. Wichtige maßanalytische Verfahren sind neben der »Neutralisations-Titration« (»Acidimetrie«, »Alkalimetrie«) die »Komplexometrie« (Titration von Metallionen mit starken Komplexbildnern, vgl. S. 1568), die »Fällungstitration« (Titration von Kationen bzw. Anionen mit Niederschlag bildenden Anionen bzw. Kationen; vgl. nachfolgenden Abschnitt) und die »Redoxtitration« (Titration von Ionen und Molekülen mit Oxidationsmitteln (»Oxidimetrie«, z. B. »Bromato«-, »Iodo«-, »Dichromato«-, »Mangano«-, »Cerimetrie«; S. 524, 670, 1851, 1912, 2301) und – weniger gebräuchlich – Reduktionsmitteln (»Reduktometrie«, z. B. »Titanometrie«; S. 1804)).

1.5 Heterogene Gleichgewichte

Alle bisher behandelten chemischen Gleichgewichte bezogen sich auf homogene, d. h. aus einer einzigen Phase (Gasphase, Lösungsphase) bestehende Systeme. Liegen heterogene, d. h. aus mehreren Phasen bestehende Systeme vor (z. B. Gas und fester Stoff; Lösung und fester Stoff), so lässt sich das Massenwirkungsgesetz nicht unmittelbar anwenden, da dieses unter der Voraussetzung frei und ungeordnet im Reaktionsraum herumschwirrender Moleküle abgeleitet wurde (S. 207), eine Voraussetzung, die bei festen Stoffen nicht erfüllt ist. Man kann sich hier aber so helfen, dass man die Reaktion als nur in einer Phase verlaufend betrachtet.

1.5.1 Fest-gasförmige Systeme

Als Beispiel eines fest-gasförmigen Systems sei die – etwas vereinfacht formulierte (S. 1944) – Umsetzung von Eisen und Wasserdampf zu Eisenoxid und Wasserstoff herangezogen:

$$\mathrm{Fe} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{FeO} + \mathrm{H_2}\,, \tag{7.40}$$

die im geschlossenen Reaktionsgefäß zu einem Gleichgewichtszustand führt. Als fester Stoff hat Eisen bei gegebener Temperatur wie jeder Stoff einen konstanten Sättigungsdruck p_{Fe}. Der Druck ist zwar wegen seiner Kleinheit nicht direkt messbar, besitzt aber einen bestimmten endlichen Wert. Das Eisen wird daher im Reaktionsgefäß (vgl. Abb. 7.4) bis zur Erreichung des Wertes p_{Fe} verdampfen. Im Gasraum findet dann gemäß (7.40) die Umsetzung zwischen Eisen- und Wassermolekülen statt. Der dabei gebildete Eisenoxiddampf scheidet sich wegen des außerordentlich kleinen Sättigungsdruckes von festem Eisenoxid sofort in fester Form ab, bis der Druck auf diesen Sättigungsdruck p_{FeO} gesunken ist. Umgekehrt verdampft das Eisen in dem Maße, in dem es durch die Reaktion verbraucht wird, immer wieder nach, so dass auch sein Druck im Gasraum dauernd konstant bleibt, solange noch fester Bodenkörper vorhanden ist.

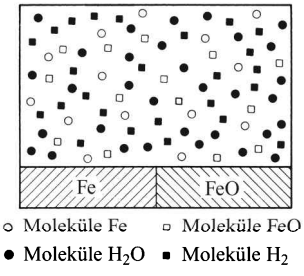


Abb. 7.4 Heterogener Reaktionsraum.

Im Gleichgewichtszustand gilt für den Gasraum das Massenwirkungsgesetz (7.41a), wobei p_{Fe} und p_{FeO}, wie eben abgeleitet, konstante Größen sind, und zur mathematischen Vereinfachung mit der Konstante K_p zu einer neuen Konstante K'_p zusammengefasst werden können:

$$\text{(a)}\ \frac{p_{\mathrm{FeO}} \cdot p_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{Fe}} \cdot p_{\mathrm{H_2O}}} = K_{\mathrm{p}} \qquad \text{(b)}\ \frac{p_{\mathrm{H_2}}}{p_{\mathrm{H_2O}}} = K'_{px} \quad (\text{mit } K'_p = p_{\mathrm{Fe}}/p_{\mathrm{FeO}})\,. \tag{7.41}$$

Die betrachtete Reaktion kommt danach bei gegebener Temperatur dann zum Stillstand, wenn das Verhältnis der Drücke von Wasserstoff und Wasserdampf einen bestimmten konstanten Wert K'_p erreicht hat. Da K'_p bei etwa 1350 °C den Wert 1 hat, verwandelt sich oberhalb (unterhalb) dieser Temperatur bei den Einheiten des Druckes von H_2 und H_2O Eisenoxid in Eisen (Fe in FeO). Solange das Druckverhältnis $p_{\mathrm{H_2}}/p_{\mathrm{H_2O}}$ kleiner als K'_p ist, findet die Reaktion (7.40) in der Richtung von links nach rechts, im anderen Falle von rechts nach links statt. Arbeitet man nicht in geschlossenem Gefäß, sondern leitet man Wasserdampf durch ein mit Eisenpulver gefülltes

erhitztes offenes Rohr, so erfolgt quantitative Oxidation des Eisens, da dann der Wasserstoff entweicht und deshalb den für die Einstellung des Gleichgewichts erforderlichen Druck nicht erreichen kann.

Das hier Abgeleitete gilt ganz allgemein: Beteiligen sich an einem chemischen Gleichgewicht feste Stoffe, so können deren Drücke oder Konzentrationen bei der Aufstellung der Massenwirkungsgleichungen unberücksichtigt bleiben.

Entwässert man also z. B. bei konstanter Temperatur ein kristallwasserhaltiges Salz (»Hydrat«) wie Kupfersulfat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ – das zuerst 2, dann nochmals 2 und schließlich das letzte Wassermolekül abgibt –:

$$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3\,H_2O + 2\,H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot 3\,H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 1\,H_2O + 2\,H_2O,$$
$$CuSO_4 \cdot 1\,H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O,$$

so gilt für den Gleichgewichtszustand in allen drei Fällen die einfache Beziehung (7.42):

$$p_{H_2O} = K'_p, \tag{7.42}$$

wobei K'_p (und damit der Wasserdampfdruck p_{H_2O}) für jede der drei Teilreaktionen einen charakteristischen konstanten Wert besitzt (bei 50 °C: 45 bzw. 30 bzw. 4.5 mbar). Saugt man daher bei 50 °C über dem Kupfersulfat-Hydrat den Wasserdampf ab, so erhält man beim Auftragen der Wasserdampfdrücke gegen die Zusammensetzung des Hydrats eine charakteristische Treppenkurve (Abb. 7.5), aus der man – hier wie in anderen Fällen – die bei der Entwässerung auftretenden Zwischenhydrate direkt entnehmen kann.

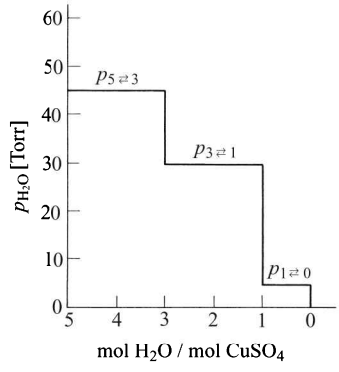


Abb. 7.5 Druckänderung bei der isothermen Entwässerung (50 °C) von $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$.

1.5.2 Fest-flüssige Systeme

Als Beispiele für fest-flüssige Systeme seien die Kombinationen von Ionen B^+ und A^- zu unlöslichen Salzen BA betrachtet. Für die Dissoziation neutraler Moleküle BA in Ionen:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-$$

gilt (vgl. Gl. (7.21)) die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{c_{B^+} \cdot c_{A^-}}{c_{BA}} = K_c\,.$$

Erhöht man durch Zugabe von B^+ und/oder von A^- und durch die hierdurch bedingte Gleichgewichtsverschiebung nach links die Konzentration von BA so weit, dass die Löslichkeit von BA

erreicht wird, so fällt BA als fester Stoff aus. Jetzt ist seine Konzentration c_{BA} nicht mehr wie zuvor in der ungesättigten Lösung variabel, sondern gleich dem konstanten Wert der Löslichkeit. Man kann daher c_{BA} – wie vorher p_{Fe} und p_{FeO} – mit der Gleichgewichtskonstanten K_c zu einer neuen Konstanten L ($L = K_c \cdot c_{BA}$) zusammenfassen (statt L wird häufig auch K_L geschrieben):

$$c_{B^+} \cdot c_{A^-} = L_x = K_L, \tag{7.43a}$$

die man als »Löslichkeitsprodukt« des Stoffes BA bezeichnet, weil das Produkt der Ionenkonzentration c_{B^+} und c_{A^-} diesen Wert annehmen muss, damit die Löslichkeit der Verbindung BA erreicht wird und diese bei weiterer Erhöhung von c_{B^+} oder c_{A^-} ausfällt. Bei Salzen B_bA_a, bei denen sich gemäß (7.43b) neutrale Moleküle B_bA_a in b Kationen B^{m+} und a Anionen A^{n-} aufspalten ($b \cdot m = a \cdot n$), nimmt das Löslichkeitsprodukt L die allgemeine Form (7.43c) an:

$$\text{(b) } B_bA_a \rightleftharpoons b\,B^{m+} + a\,A^{n-} \quad \text{(c) } c^b_{B^{m+}} \cdot c^a_{A^{n-}} = L \quad \text{(d) } c_{B_bA_a} = \sqrt[a+b]{L/b^b \cdot a^a}. \tag{7.43}$$

Auflösung von Salzen. Wie man der nach abnehmender Größe von L für Salze B_bA_a geordneten Tab. 7.3 entnehmen kann, sind die Löslichkeitsprodukte und damit die Löslichkeiten von Salzen sehr unterschiedlich. So berechnet sich die Löslichkeit eines schwerer löslichen, in zwei Ionen zerfallenden Salzes $BA \rightleftharpoons B^{m+} + A^{m-}$ unter der Annahme, dass undissoziierte Moleküle in der

Tab. 7.3 Löslichkeitsprodukte L einiger in zwei, drei bzw. vier Ionen dissoziierender Salze in Wasser[a,b].

Salz	L	pK_L	Salz	L	pK_L	Salz	L	pK_L
$SrCrO_4$	$3.6 \cdot 10^{-5}$	4.44	$PbCrO_4$	$1.8 \cdot 10^{-14}$	13.7	SrF_2	$2.8 \cdot 10^{-9}$	8.55
$KClO_4$	$2.9 \cdot 10^{-5}$	4.54	AgCN	$1.6 \cdot 10^{-14}$	13.8	CaF_2	$1.7 \cdot 10^{-10}$	9.77
$MgCO_3$	$2.6 \cdot 10^{-5}$	4.59	MnS	$7.0 \cdot 10^{-16}$	15.2	Ag_2CO_3	$6.2 \cdot 10^{-12}$	11.2
$CaSO_4$	$2.4 \cdot 10^{-5}$	4.62	AgI	$8.5 \cdot 10^{-17}$	16.1	Ag_2CrO_4	$4.1 \cdot 10^{-12}$	11.4
CuCl	$1.0 \cdot 10^{-6}$	6.00	FeS	$3.7 \cdot 10^{-19}$	18.4	$Mg(OH)_2$	$1.5 \cdot 10^{-12}$	11.8
$SrSO_4$	$7.6 \cdot 10^{-7}$	6.12	ZnS	$1.1 \cdot 10^{-24}$	24.0	$Mn(OH)_2$	$6.8 \cdot 10^{-13}$	12.2
$NiCO_3$	$1.4 \cdot 10^{-7}$	6.85	SnS	$1.0 \cdot 10^{-26}$	26.0	$Cd(OH)_2$	$2.3 \cdot 10^{-14}$	13.6
CuBr	$4.2 \cdot 10^{-8}$	7.38	PbS	$3.4 \cdot 10^{-28}$	27.5	$Pb(OH)_2$	$4.2 \cdot 10^{-15}$	14.4
AgOH	$2.0 \cdot 10^{-8}$	7.70	CdS	$1.0 \cdot 10^{-28}$	28.0	$Fe(OH)_2$	$1.6 \cdot 10^{-15}$	14.8
$PbSO_4$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	7.80	CuS	$8.5 \cdot 10^{-45}$	44.1[c]	$Ni(OH)_2$	$3.2 \cdot 10^{-17}$	16.5
$CaCO_3$	$4.7 \cdot 10^{-9}$	8.33	HgS	$1.6 \cdot 10^{-54}$	53.8[c]	$Zn(OH)_2$	$1.8 \cdot 10^{-17}$	16.7
$BaCO_3$	$1.9 \cdot 10^{-9}$	8.72	$Ba(OH)_2$	$4.3 \cdot 10^{-3}$	2.37	Hg_2Cl_2	$2.0 \cdot 10^{-18}$	17.7
$SrCO_3$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	8.80	Li_2CO_3	$1.7 \cdot 10^{-3}$	2.77	$Be(OH)_2$	$2.7 \cdot 10^{-19}$	18.6
$BaSO_4$	$1.5 \cdot 10^{-9}$	8.82	$Sr(OH)_2$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	3.38	$Cu(OH)_2$	$1.6 \cdot 10^{-19}$	18.8
AgCl	$1.7 \cdot 10^{-10}$	9.77	$PbCl_2$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	4.80	Hg_2Br_2	$1.3 \cdot 10^{-21}$	20.9
$BaCrO_4$	$8.5 \cdot 10^{-11}$	10.1	$Ca(OH)_2$	$3.9 \cdot 10^{-6}$	5.41	Hg_2I_2	$1.2 \cdot 10^{-28}$	27.9
$ZnCO_3$	$6.3 \cdot 10^{-11}$	10.2	BaF_2	$1.7 \cdot 10^{-6}$	5.77	Ag_2S	$5.5 \cdot 10^{-51}$	50.3[c]
CuI	$5.1 \cdot 10^{-12}$	11.3	PbF_2	$3.6 \cdot 10^{-8}$	7.44	$Cr(OH)_3$	$6.7 \cdot 10^{-31}$	30.2
AgBr	$5.0 \cdot 10^{-13}$	12.3	PbI_2	$1.4 \cdot 10^{-8}$	7.85	$Al(OH)_3$	$1.9 \cdot 10^{-33}$	32.7
$PbCO_3$	$3.3 \cdot 10^{-14}$	13.5	MgF_2	$6.4 \cdot 10^{-9}$	8.19	$Fe(OH)_3$	$5.0 \cdot 10^{-38}$	37.3

a Bei leichter löslichen Salzen gibt man statt L die in 100 g Solvens lösliche Grammmenge der Substanz an.
b Die L-Werte können wegen mangelnder Charakterisierung der vorliegenden Salzkristalle bis zu einer Zehnerpotenz und mehr schwanken.
c Wegen der hohen Unlöslichkeit von CuS, Ag_2S und HgS (weit weniger als 10^6 gelöste Teilchen pro Liter), kommt hier den L-Werten keine reale Bedeutung zu.

(sehr verdünnten) BA-Lösung nicht vorhanden sind und mithin die Konzentration des insgesamt gelösten BA-Anteils gleich der Konzentration der Kationen bzw. Anionen ist ($c_{BA} \mathrel{\widehat{=}} c_{B^{m+}} = c_{A^{m-}}$), aus dem für den Dissoziationsvorgang gültigen Löslichkeitsprodukt $L = c_{B^{m+}} \cdot c_{A^{m-}} = c_{BA}^2$ zu $c_{BA} = \sqrt{L}$ (für Salze B_bA_a gilt (7.43d)). Demgemäß lösen sich in 1 Liter Wasser bei Raumtemperatur $4.9 \cdot 10^{-3}$ mol $CaSO_4$, $3.9 \cdot 10^{-5}$ mol $BaSO_4$, $7.1 \cdot 10^{-7}$ mol AgBr oder gar nur $9.2 \cdot 10^{-23}$ mol CuS (für L vgl. jeweils Tab. 7.3).

Enthält eine wässerige Lösung Kationen B^{m+} bzw. Anionen A^{n-}, die auch in dem zu lösenden Salz vorhanden sind (»gleichioniger« Zusatz), so wird die Dissoziation eines Salzes B_bA_a zurückgedrängt (vgl. Prinzip von Le Chatelier) und seine Löslichkeit mithin verringert: Gleichionige Zusätze erniedrigen die Löslichkeit schwerer löslicher Elektrolyte. Beispielsweise erniedrigt sich die $BaSO_4$-Löslichkeit von $3.9 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} in reinem Wasser auf $1.5 \cdot 10^{-7}$ mol l^{-1} in einer wässerigen, 0.01-molaren $BaCl_2$-Lösung; denn mit $c_{Ba^{2+}} \approx c_{BaCl_2}$ und $c_{SO_4^{2-}} = c_{BaSO_4}$ folgt: $L_{BaSO_4} = c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}} = c_{BaCl_2} \cdot c_{BaSO_4}$ und $c_{BaSO_4} = L_{BaSO_4}/c_{BaCl_2} = 1.5 \cdot 10^{-9}/0.01 = 1.5 \cdot 10^{-7}$ mol l^{-1}. Tatsächlich ist die Löslichkeit von $BaSO_4$ in einer 0.01-molaren $BaCl_2$-Lösung etwas höher ($5.8 \cdot 10^{-7}$ mol l^{-1}), wie sich aus einer exakteren Rechnung mit Ionenaktivitäten statt -konzentrationen ergibt (s. unten). Streng genommen gilt das Löslichkeitsprodukt (7.43b) nur für ideale, also ausreichend verdünnte Ionenlösungen. Diese Bedingung ist im Falle der Auflösung schwerer löslicher Salze B_bA_a in reinem Wasser naturgemäß erfüllt. Löst man die Salze jedoch in Wasser, welches »fremdionige« Zusätze, also Ionen, die in dem zu lösenden Salz nicht vorhanden sind, enthält, so muss – da nunmehr statt einer idealen eine reale Ionenlösung vorliegt – mit Aktivitäten $a = y \cdot c$ statt Konzentrationen c gerechnet werden (vgl. S. 217). An die Stelle des Löslichkeitsprodukts $c_{B^{m+}}^b \cdot c_{A^{n-}}^a = L_c$ (7.43b) tritt damit die Beziehung (7.43e):

$$a_{B^{m+}}^b \cdot a_{A^{n-}}^a = L_a \,, \tag{7.43e}$$

in welcher L_a (»thermodynamisches Löslichkeitsprodukt«) zum Unterschied von L_c (»stöchiometrisches Löslichkeitsprodukt«) bei gegebener Temperatur eine wahre, von der Ionenstärke (S. 217) der Lösung unabhängige Konstante ist (in Tab. 7.3 sind thermodynamische Löslichkeitsprodukte $L_a = L$ wiedergegeben.)

Aus der für ein schwerer lösliches, in B^+ und A^- dissoziierendes Salz gültigen Beziehung $L_a = a_{B^+} \cdot a_{A^-} = y_{B^+} \cdot c_{B^+} \cdot y_{A^-} \cdot c_{A^-}$ (vgl. 7.23) folgt nun, da die Aktivitätskoeffizienten y für nicht allzu konzentrierte Elektrolytlösungen kleiner 1 sind und mit wachsender Ionenstärke der Lösung abnehmen (S. 217), dass sich die Konzentrationen c_{B^+} und c_{A^-} (zur Wahrung der Konstanz von L) mit zunehmender Ionenstärke erhöhen. Allgemein gilt: Mit zunehmender Ionenstärke einer (nicht allzu konzentrierten) Elektrolytlösung erhöht sich die Löslichkeit eines schwerer löslichen Salzes. So steigt etwa die Löslichkeit des Bariumsulfats $BaSO_4$ von $3.9 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} in reinem Wasser auf etwa das Doppelte, nämlich auf $7.6 \cdot 10^{-5}$ mol l^{-1} in einer wässerigen 0.01-molaren $MgCl_2$-Lösung (Ionenstärke $I = 0.03$ mol l^{-1}; vgl. Gl. (7.26)).

Ausfällung von Salzen. Da Salze in wässeriger Lösung vollkommen in Ionen gespalten sind, setzen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Salzlösung additiv aus den Eigenschaften der das Salz aufbauenden Ionenarten zusammen. Gibt man daher die Lösung eines leichtlöslichen Salzes B^+A^- zu der Lösung eines anderen leichtlöslichen Salzes C^+D^-, so fällt aus dem Lösungsgemisch, falls keine Komplikationen (z. B. Komplexbildungen) auftreten, B^+D^- bzw. C^+A^- aus, wenn die Löslichkeit (das Löslichkeitsprodukt) von B^+D^- bzw. C^+A^- in Wasser kleiner ist als die von B^+A^- bzw. C^+D^- (»Fällungsreaktion«). So fällt beispielsweise beim Vereinigen einer wässerigen Bariumchlorid bzw. -nitrat-Lösung mit einer wässerigen Natrium-, Zink- oder Kupfer(II)-sulfat-Lösung Bariumsulfat aus (z. B. $BaCl_2 + Na_2SO_4 \longrightarrow [BaSO_4]_{fest} + 2\,NaCl$; $Ba(NO_3)_2 + ZnSO_4 \longrightarrow [BaSO_4]_{fest} + Zn(NO_3)_2$), da die Ionenkombination $Ba^{2+}SO_4^{2-}$ ein sehr kleines Löslichkeitsprodukt ($1.5 \cdot 10^{-9}$ mol^2 l^{-2}) aufweist, und demnach

die Gleichgewichtskonstante der Fällungsreaktion:

$$\underset{\text{farblos}}{Ba^{2+}} + \underset{\text{farblos}}{SO_4^{2-}} \rightleftharpoons \underset{\text{farblos}}{[BaSO_4]_{fest}} \tag{7.44}$$

sehr groß ist ($K_{\text{Fällung}} = 1/L_{BaSO_4} = 1/1.5 \cdot 10^{-9} = 6.7 \cdot 10^8 \text{l}^2\text{mol}^{-2}$). In analoger Weise führt z. B. die Vereinigung einer Ag^+- mit einer I^--haltigen Lösung zur Fällung von gelbem Silberiodid, die Vereinigung einer Hg^{2+}- mit einer S^{2-}-haltigen Löung zur Fällung von schwarzem Quecksilbersulfid:

$$\underset{\text{farblos}}{Ag^+} + \underset{\text{farblos}}{I^-} \longrightarrow \underset{\text{gelb}}{AgI}\,, \tag{7.45}$$

$$\underset{\text{farblos}}{Hg^{2+}} + \underset{\text{farblos}}{S^{2-}} \longrightarrow \underset{\text{schwarz}}{HgS}\,. \tag{7.46}$$

Man nutzt die Schwerlöslichkeit vieler Salze in der analytischen Chemie zum qualitativen und quantitativen Nachweis von Ionen löslicher Salze. So lassen sich Ionen qualitativ an charakteristischen Fällungsreaktionen sowie Eigenschaften der gebildeten Niederschläge (z. B. Farbe, vgl. (7.44) – (7.46)) erkennen. Andererseits kann die quantitative Bestimmung der Menge einer bestimmten, in Wasser gelösten Ionensorte B^{m+} bzw. A^{n-} in einfacher Weise durch Wägung eines, über eine charakteristische Fällungsreaktion erhaltenen, unlöslichen Niederschlags B_bD_d bzw. C_cA_a eindeutiger und bekannter Zusammensetzung erfolgen (»Gravimetrie«; zur Erzielung einer möglichst vollständigen Fällung setzt man das Fällungsmittel gemäß dem oben Besprochenen zweckmäßig im Überschuss ein). Multipliziert man die gefundene Niederschlagsmasse mit dem – tabellierten und wie folgt festgelegten – Massenanteil (»gravimetrischer« bzw. »analytischer Faktor«) des betreffenden Ions (z. B. B^{m+}) in der ausgefällten Verbindung (z. B. B_bD_d):

$$\text{gravimetrischer Faktor (für } B^{m+} \text{ in } B_bD_d) = \frac{b \times \text{rel. Ionenmasse von } B^{m+}}{\text{rel. Formelmasse von } B_bD_d}\,,$$

so erhält man die Ionenmasse und damit die ursprünglich in der Lösung vorhandene Ionenmenge. Analog folgt aus dem Produkt der Niederschlagsmasse mit dem gravimetrischen Faktor eines bestimmten, im ausgefallenen Salz anwesenden Elements die Masse des betreffenden Elements. Beispielsweise beträgt der gravimetrische Faktor für Barium in Bariumsulfat ($A_r(Ba^{2+}) = 137.34$; $M_r(BaSO_4) = 233.40$) $1 \times 137.34/233.40 = 0.5884$. Fallen also beim Versetzen einer Ba^{2+}-haltigen Lösung mit Natriumsulfat 2.3319 g $BaSO_4$ aus, so enthielt die Lösung $0.5884 \times 2.3319 = 1.3721$ g Ba^{2+} (also etwa 0.01 mol Ba^{2+}).

2 Die Oxidation und Reduktion

Bei der Besprechung der Einteilung chemischer Reaktionen (s. dort) wurde u. a. auch auf die Begriffe der Oxidation und Reduktion eingegangen. Aufgrund der im vorangehenden Kapitel VI entwickelten Elektronentheorie der Valenz lässt sich nun die Erscheinung der Oxidation und Reduktion auf breiterer Grundlage diskutieren.

2.1 Ableitung eines neuen Oxidations- und Reduktionsbegriffs

2.1.1 Das Redoxsystem

Nach der ursprünglichen Definition bedeutet die Oxidation eine Vereinigung mit Sauerstoff (Oxygenium). Verbindet sich nun z. B. ein Metallatom M mit einem Sauerstoffatom O

($M + O \longrightarrow MO$), so beruht die Oxidbildung nach der Elektronentheorie der Valenz auf einem Übergang von Elektronen (e^-) vom Metall- zum Sauerstoffatom:

$$\begin{aligned} M &\longrightarrow M^{2+} + 2e^- \\ 2e^- + O &\longrightarrow O^{2-} \\ \hline M + O &\longrightarrow M^{2+} + O^{2-}. \end{aligned}$$

Das Sauerstoffatom entzieht dem Metallatom Elektronen, da es die Tendenz hat, sich durch Aufnahme zweier Elektronen eine Achterschale aufzubauen. Nun haben auch andere Stoffe dieses Bestreben. Daher kann man dem Metall auch mithilfe z. B. von Chlor seine Valenzelektronen entreißen:

$$e^- + Cl \longrightarrow Cl^-.$$

Es liegt nahe, den dabei sich ergebenden Gesamtvorgang ($M + Cl_2 \longrightarrow MCl_2$) ebenfalls als eine Oxidation des Metalls zu bezeichnen. In der Tat hat man schon früher von einer »Oxidationswirkung« des Chlors und von einem »Verbrennen« von Metallen im Chlorstrom gesprochen. Die Schwierigkeit, dass solche sauerstoff-freien Oxidationsmittel wie das Chlor entgegen der ursprünglichen Definition keine sauerstoff-übertragenden Mittel sind, umging man durch eine Erweiterung des Begriffs eines Oxidationsmittels, indem man in Analogie zur wasserstoffentziehenden Wirkung des Sauerstoffs ganz allgemein alle Wasserstoff-entziehenden Mittel (Chlor ist z. B. ein solches Mittel: $Cl_2 + H_2 \longrightarrow 2\,HCl$) als Oxidationsmittel bezeichnete.

Nach der neuen Definition besteht die Oxidation in einem Entzug von Elektronen und oxidierende Wirkung eines Oxidationsmittels in dessen elektronen-entziehender Wirkung. In diese Definition fügen sich das Chlor und andere sauerstoff-freie Oxidationsmittel nunmehr zwangslos ein. Der elektronen-entziehende Stoff braucht dabei kein neutrales Atom, sondern kann z. B. auch ein geladenes Ion sein. So haben beispielsweise dreifach geladene Eisen-Ionen das Bestreben, durch Aufnahme je eines Elektrons in zweifach geladene überzugehen:

$$e^- + Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}.$$

Daher bezeichnet man auch Eisen(III)-Salze als Oxidationsmittel. Ebenso kann der Entzug von Elektronen auch ohne direkte Zuhilfenahme chemischer Stoffe elektrolytisch mittels einer Anode erfolgen (»anodische Oxidation«), da die Anode als positive Elektrode ganz allgemein der Lösung Elektronen entzieht und sie an den positiven Pol der Stromquelle abführt.

Die gleiche Entwicklung hat der Begriff der Reduktion durchgemacht. Ursprünglich bedeutet die Reduktion das Rückgängigmachen der Oxidation. Lässt man z. B. auf ein Metalloxid bei erhöhter Temperatur Wasserstoff einwirken, so wird es zu Metall reduziert ($MO + H_2 \longrightarrow M + H_2O$). Nach der Elektronentheorie der Valenz beruht dieser Vorgang darauf, dass das Metall die bei der Oxidation abgegebenen Elektronen wieder zurückerlangt : $M^{2+}O^{2-} + 2\,H \longrightarrow M + H^+O^{2-}H^+$ bzw. (da sich O^{2-} heraushebt) $M^{2+} + 2\,H \longrightarrow M + 2\,H^+$, indem der vorher ungeladene Wasserstoff unter Bildung von Wasserstoff-Ionen seine Außenelektronen an das Metall abgibt:

$$\begin{aligned} 2\,H &\longrightarrow 2\,H^+ + 2e^- \\ M^{2+} + 2\,e^- &\longrightarrow M \\ \hline 2\,H + M^{2+} &\longrightarrow 2\,H^+ + M, \end{aligned}$$

wobei sich die gebildeten Wasserstoff-Ionen mit den Sauerstoff-Ionen des Metalloxids zu Wasser vereinigen ($2\,H^+ + O^{2-} \longrightarrow H_2O$).

Statt durch Wasserstoff kann nun die Zufuhr von Elektronen z. B. auch mittels Natrium erfolgen:

$$Na \longrightarrow Na^+ + e^-,$$

weshalb man ein Metalloxid auch mithilfe von Natrium zum Metall reduzieren kann.

Somit ergibt sich die Reduktion nach der erweiterten Definition als eine Zufuhr von Elektronen und ein Reduktionsmittel als ein elektronenzuführendes Mittel. Auch geladene Ionen – z. B. zweifach geladene Chrom-Ionen, die das Bestreben haben, in dreifach geladene überzugehen –:

$$Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + e^-,$$

können daher Reduktionsmittel sein. Ebenso stellt bei einer Elektrolyse die Kathode ein Reduktionsmittel dar (»kathodische Reduktion«), weil die Kathode als negative Elektrode diejenige Elektrode ist, welche die vom negativen Pol der Stromquelle kommenden Elektronen der Lösung zuführt.

Die entwickelten Definitionen der Oxidation bzw. Reduktion und des Oxidationsmittels bzw. Reduktionsmittels können zu der Gleichung

$$\text{Reduktionsmittel} \underset{\text{Oxidation}}{\overset{\text{Reduktion}}{\rightleftharpoons}} \text{Oxidationsmittel} + \text{Elektron}$$

zusammengefasst werden. Man nennt ein dieser Definitionsgleichung entsprechendes elektronenabgebendes und -aufnehmendes System auch »Reduktions-Oxidations-System« oder abgekürzt »Redoxsystem« (»korrespondierendes Redox-Paar«):

$$Red. \rightleftharpoons Ox. + e^-.$$

Da unter normalen chemischen Bedingungen keine freien Elektronen existieren, erfolgt der Übergang eines Reduktionsmittels zum »korrespondierenden« (»konjugierten«) Oxidationsmittel unter Elektronenabgabe immer nur in Anwesenheit eines geeigneten Oxidationsmittels, welches die abgegebenen Elektronen unter Übergang in das mit ihm korrespondierende (konjugierte) Reduktionsmittel aufzunehmen vermag. Mithin setzen sich Redox-Reaktionen immer aus zwei korrespondierenden Redox-Paaren (»Redox-Halbreaktionen«) wie folgt zusammen:

$$\begin{array}{ll} Red._I & \rightleftharpoons Ox._I + e^- \\ Ox._{II} + e^- & \rightleftharpoons Red._{II} \\ \hline Red._I + Ox._{II} & \rightleftharpoons Ox._I + Red._{II}. \end{array}$$

2.1.2 Die Oxidationsstufe

Ein für den Chemiker recht nützlicher, wenn auch fiktiver Begriff ist der der »Oxidationsstufe« (»Oxidationszahl«, »Oxidationsgrad«, »elektrochemische Wertigkeit«). Man versteht darunter diejenige Ladung, die ein Atom in einem Molekül besäße, wenn letzteres aus lauter Ionen aufgebaut wäre (Verfahren der Heterolyse einer Bindung; vgl. formale Ladungszahl). So besitzt z. B. der Schwefel in der Dithionsäure ($H_2S_2O_6$) die Oxidationsstufe +V ($2\,H^+ + 6\,O^{2-} + 2\,S^{5+}$), das Mangan im Permanganat-Ion (MnO_4^-) die Oxidationsstufe +VII ($4\,O^{2-} + Mn^{7+}$) und der Stickstoff im Nitrat-Ion (NO_3^-) bzw. im Ammoniumchlorid (NH_4Cl) die Oxidationsstufen +V ($3\,O^{2-} + N^{5+}$) bzw. −III ($4\,H^+ + Cl^- + N^{3-}$). Man pflegt diese elektrochemischen Wertigkeiten als kleine römische Ziffern über das betreffende Elementsymbol zu setzen (vgl. auch VIII):

$$\overset{+V}{H_2S_2O_6}, \quad \overset{+VII}{K}\overset{}{Mn}O_4, \quad \overset{+V}{Na}NO_3, \quad \overset{-III}{N}H_4Cl.$$

Die Summe der Oxidationsstufen der Atome eines Moleküls bzw. Ions ist dann Null bei Molekülen bzw. gleich der Ladung des Ions bei Ionen [z. B. MnO_4^-: $(+VII) + 4 \times (-II) = -1$].

Zur Erhöhung der Oxidationsstufe ist stets ein Oxidationsmittel, zur Erniedrigung ein Reduktionsmittel erforderlich; die Überführung von Stickstoffmonoxid NO (Oxidationsstufe des Stickstoffs: +II) in Nitrat kann also nur mithilfe eines Oxidationsmittels wie z. B. MnO_4^- oder HOCl, die Überführung von Permanganat in eine Mangan(II)-Verbindung (Oxidationsstufe des Mangans: +II) nur mithilfe eines Reduktionsmittels wie Fe^{2+} oder SO_3^{2-} bewerkstelligt werden:

$$\overset{+II}{NO} + 2\,H_2O \rightleftharpoons \overset{+V}{NO_3^-} + 4\,H^+ + 3\,e^-, \tag{7.47}$$

$$\overset{+VII}{MnO_4^-} + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons \overset{+II}{Mn^{2+}} + 4\,H_2O. \tag{7.48}$$

Die Formulierung komplizierter, in Wasser ablaufender Redoxsysteme wie (7.47) oder (7.48) erfolgt zweckmäßig in der Weise, dass man auf eine Gleichungsseite die tiefere (z. B. NO; Mn^{2+}), auf die andere Seite die höhere Oxidationsstufe (NO_3^-; MnO_4^-) schreibt und dann die dem Sauerstoffunterschied zwischen höherer und tieferer Oxidationsstufe entsprechende Zahl von Wassermolekülen (2; 4) auf der sauerstoffärmeren Gleichungsseite hinzufügt, was auf der anderen Seite eine entsprechende Zahl von Wasserstoff-Ionen (4; 8) ergibt. Aus dem Ladungsunterschied zwischen beiden Gleichungsseiten des betreffenden Redoxvorganges folgt nunmehr zwangsläufig die bei dem Vorgang umgesetzte Zahl von Elektronen (3; 5), die zugleich den »Oxidationsstufenwechsel« (»Wertigkeitsunterschied«) des betrachteten Redoxsystems wiedergibt.

Die Umformung der für saure Lösungen gewonnenen Redoxgleichungen auf basische Lösungen erfolgt am einfachsten so, dass man die in saurer Lösung vorhandenen Molekülformen durch die in basischer Lösung existierenden ersetzt, wodurch sich gegebenenfalls die Anzahl der Wasserstoff-Ionen verändert. Anschließend tauscht man die Wasserstoff-Ionen durch die gleiche Zahl an Hydroxid-Ionen auf der anderen Gleichungsseite aus, was in der Gesamtbilanz einen der Anzahl der Hydroxid-Ionen entsprechenden Zuwachs von Wassermolekülen auf der Seite der Wasserstoff-Ionen ergibt.

Der Zunahme der Oxidationsstufe des oxidierten Stoffs (vgl. (7.49)) bzw. Abnahme der Oxidationsstufe des reduzierten Stoffs (vgl. (7.50)) entspricht jeweils eine gleich große Abnahme der Oxidationsstufe des Oxidationsmittels bzw. Zunahme der Oxidationsstufe des Reduktionsmittels. Beispielsweise steht im Falle der durch Permanganat erfolgenden Oxidation von Stickstoffmonoxid (Kombination von (7.49) und (7.50)) der Zunahme der Oxidationsstufe des Stickstoffs um $5 \times 3 = 15$ Einheiten eine Abnahme der Oxidationsstufe des Mangans um $3 \times 5 = 15$ Einheiten gegenüber:

$$\times 5 \mid NO + 2\,H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \tag{7.49}$$

$$\times 3 \mid MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O \tag{7.50}$$

$$5\,NO + 3\,MnO_4^- + 4\,H^+ \rightleftharpoons 5\,NO_3^- + 3\,Mn^{2+} + 2\,H_2O. \tag{7.51}$$

Wie ersichtlich, ergeben sich die Gleichungen chemischer Redoxprozesse in einfacher Weise aus den beiden in Frage kommenden (Teil-)Redoxsystemen (z. B. (7.49) und (7.50)), indem man zuerst das elektronen-abgebende, dann das elektronen-aufnehmende System formuliert und schließlich die beiden Reaktionsgleichungen mit solchen Faktoren multipliziert, dass die Zahl der abgegebenen und der aufgenommenen Elektronen einander entspricht (vgl. hierzu auch unten, Gl. (7.55) und (7.56)).

Die durch den elektrochemischen Wertigkeitsunterschied einer Redoxreaktion dividierte relative Formelmasse eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels nennt man »relative elektrochemische Äquivalentmasse« (früher: elektrochemisches Äquivalentgewicht; vgl. hierzu S. 29). Die der relativen elektrochemischen Äquivalentmasse entsprechende »molare elektrochemische Äquivalentmasse« gibt dann den Massenanteil wieder, dem die Aufnahme (Abgabe) eines Mols Elektronen entspricht. Teilt man die molare elektrochemische Äquivalentmasse durch die Avogadro'sche Konstante $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}\,mol^{-1}$, so erhält man die Masse, die einem »elektroche-

mischen Äquivalent« – also dem (gedachten) Bruchteil $1/z$ eines Oxidations- bzw. Reduktionsteilchens (z = Wertigkeitsunterschied) – zukommt (vgl. S. 29). 1 mol elektrochemisches Äquivalent ($= N_A$ Äquivalentteilchen) Kaliumpermanganat (1 mol »Oxidationsäquivalent«) entspricht dann 158.038 : 5 = 31.608 g $KMnO_4$, 1 mol elektrochemisches Äquivalent Kaliumiodid (1 mol »Reduktionsäquivalent«; $I^- \longrightarrow \frac{1}{2} I_2 + e^-$) 166.006 : 1 = 166.006 g KI. Eine Lösung die je Liter 1 mol Oxidations- bzw. Reduktionsäquivalent enthält, bezeichnet man als eine »1-normale Lösung« eines Oxidations- bzw. Reduktionsmittels; sie kann je Liter 1 mol Elektronen (entsprechend 96 484.6 Coulomb) aufnehmen bzw. abgeben. Dementsprechend verbrauchen a ml einer b-normalen Lösung eines Oxidationsmittels bei der Titration (s. dort) mit einer gleichfalls b-normalen Lösung eines Reduktionsmittels bis zum Äquivalenzpunkt genau ebenfalls a ml dieser Lösung (»Oxidimetrie«).

2.2 Die elektrochemische Spannungsreihe

2.2.1 Das Normalpotential

Allgemeines

Wie aus dem Vorstehenden leicht ersichtlich ist, kann es bei einem chemischen Vorgang keine Oxidation ohne eine gleichzeitige Reduktion geben und umgekehrt. Denn ein Stoff muss ja die Elektronen abgeben (Reduktionsmittel), ein anderer muß sie aufnehmen (Oxidationsmittel). Da nun ein gegebener Stoff Elektronen nicht von jedem anderen Stoff aufzunehmen oder an jeden anderen Stoff abzugeben vermag, gibt es keine absoluten Oxidations- und Reduktionsmittel. Vielmehr ist die Oxidations- oder Reduktionswirkung einer Substanz eine Funktion des zu oxidierenden oder zu reduzierenden Reaktionspartners.

Taucht man z. B. einen Zinkstab in eine Kupfersulfatlösung, so überzieht er sich mit Kupfer, weil das Zink bestrebt ist, an Kupfer-Ionen Elektronen abzugeben:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \tag{7.52}$$

$$2\,e^- + Cu^{2+} \longrightarrow Cu \tag{7.53}$$

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu\,. \tag{7.54}$$

Zink reduziert also die Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer. Taucht man aber umgekehrt einen Kupferstab in eine Zinksulfatlösung, so ist das Kupfer nicht imstande, die Zink-Ionen zu Zink zu reduzieren. Wohl aber wirkt es beispielsweise gegenüber Silber-Ionen als Reduktionsmittel:

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$$

$$2\,e^- + 2\,Ag^+ \longrightarrow 2\,Ag$$

$$Cu + 2\,Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,Ag\,.$$

Will man diese unterschiedliche Oxidations- und Reduktionswirkung zahlenmäßig erfassen, so muss man nach der treibenden Kraft des Elektronenübergangs fragen. Die Tatsache, dass Zink an Kupfer-Ionen Elektronen abzugeben imstande ist, dass also zwischen dem Zinksystem (7.52) und dem Kupfersystem (7.53) ein elektrischer Strom fließt, zeigt, dass zwischen beiden Systemen eine Spannung (»Potentialdifferenz«) besteht. Denn ein Strom – handele es sich um einen Wasser-, Wärme-, Gas- oder Elektrizitätsstrom – fließt nur beim Vorhandenensein eines »Niveau«-Unterschieds (Höhen-, Temperatur-, Druck-, Potential-Differenz), nämlich vom höheren zum tieferen Niveau hin.

Die zwischen Zink und Kupfer vorhandene Spannung oder Potentialdifferenz lässt sich beim bloßen Eintauchen eines Zinkstabes in eine Kupfersulfatlösung experimentell nicht messen, weil sich der Elektronenaustausch zwischen Atom und Atom, also innerhalb atomarer Dimensionen

abspielt. Trennt man aber das Zinksystem (7.52) räumlich von dem Kupfersystem (7.53), indem man – vgl. Abb. 7.6 – einen Zinkstab in eine Zinksulfatlösung und einen Kupferstab in eine Kupfersulfatlösung eintaucht und die beiden Lösungen durch eine poröse Scheidewand (»Diaphragma«) voneinander scheidet (»Daniell-Element«), so kann das Zink seine Elektronen nur auf dem Wege über einen das Zink mit dem Kupfer verbindenden äußeren Schließungsdraht an die Kupfer-Ionen abgeben. Der chemische Vorgang ist dabei derselbe (7.54) wie im Reagenzglas; die vorhandene Spannung lässt sich aber zum Unterschied von dort durch Anlegen einer gleich großen Gegenspannung an die beiden Elektroden messen (Stromlosigkeit im Schließungsdraht).

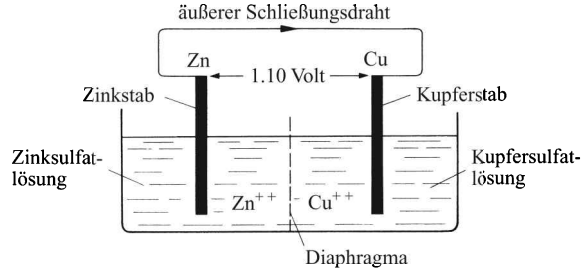


Abb. 7.6 Galvanisches Zink-Kupfer-Element.

Die Potentialdifferenz hat im Fall des Zink-Kupfer-Elements, falls die Konzentration an Zink- und Kupfer-Ionen je 1 mol pro Liter beträgt, den Wert 1.10 V. Und zwar besitzt das Zink das höhere, das Kupfer das tiefere Potential, da die Elektronen in der Richtung des Pfeils (Abb. 7.6) vom Zink zum Kupfer hin fließen (vgl. Abb. 7.12).

Die Potential-Differenz zwischen den beiden Elektroden kann mit der Druck-Differenz zwischen zwei mit Gas von verschiedenem Druck gefüllten Gasbehältern verglichen werden. Wie sich beim Öffnen eines Verbindungsrohrs zwischen beiden Behältern der Gasdruck durch Fließen eines Gasstroms vom Behälter mit höherem zum Behälter mit niedrigerem Druck ausgleicht, fließt auch hier bei leitender Verbindung von Zink und Kupfer das »Elektronengas« vom Zink, der Stelle höheren »Elektronendrucks«, zum Kupfer, der Stelle niederen »Elektronendrucks«. Die Potential-Differenz ist demnach ein – logarithmisches – Maß für die Elektronendruck-Differenz zwischen zwei Elektroden. Die Reaktion (7.54) kommt dann zum Ende, wenn sich die Elektronendrücke von Zn und Cu ausgeglichen haben (vgl. weiter unten).

Kombiniert man das Kupfer statt mit Zink mit Silber (s. oben), so fließt der Elektronenstrom in umgekehrter Richtung (Abb. 7.7), und die Potentialdifferenz hat bei Anwendung 1-molarer Ionenlösungen den Wert 0.46 Volt. Zink und Silber lassen sich ihrerseits in analoger Weise zu einem »galvanischen Element« (vgl. S. 258) zusammenstellen, dessen »elektromotorische Kraft« (E_{MK}) gleich 1.56 V, also gleich der Summe der beiden anderen Potentialdifferenzen

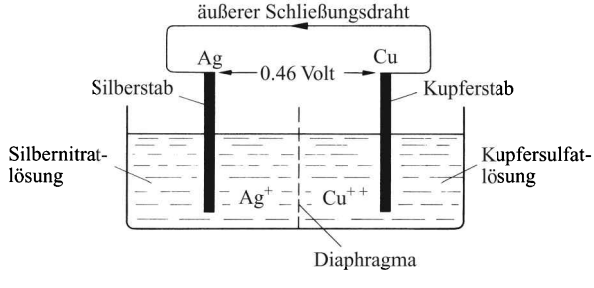
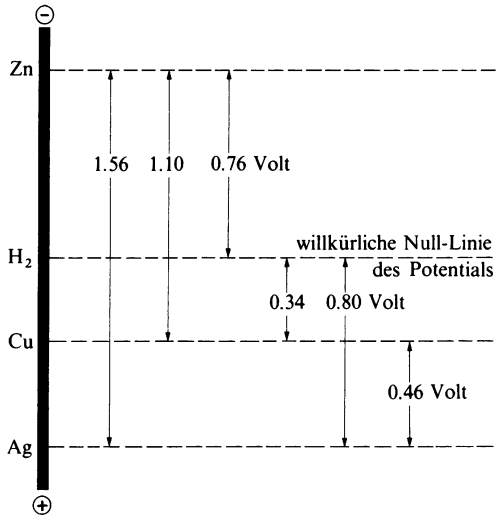


Abb. 7.7 Galvanisches Silber-Kupfer-Element.



Red. ⇄ Ox. + $n e^-$	E^0[V]
$Zn \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$	−0.76
$H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e^-$	± 0.00
$Cu \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$	+0.34
$Ag \rightleftarrows Ag^+ + e^-$	+0.80

Abb. 7.8 Wahl eines willkürlichen Nullpunktes der elektrochemischen Spannungsreihe (a) und Normalpotentiale für Zn, H_2, Cu, Ag in saurer Lösung (b) (»Oxidationspotentiale« Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + $n e^-$ werden vor »Reduktionspotentialen« Ox. + $n e^-$ $\rightleftharpoons$ Red. bevorzugt: $E_{Ox.} = E_{Red.}$).

(1.10 + 0.46 = 1.56) ist und dessen Elektronenstrom vom Zink zum Silber fließt. Eine Wasserstoffelektrode, d. h. eine von Wasserstoff bei Atmosphärendruck umspülte und in eine 1-normale Wasserstoffionen-Lösung (genauer: in eine H^+-Lösung der Aktivität $a_{H^+} = 1$) bei 25 °C eintauchende platinierte Platinelektrode (»Normal-Wasserstoffelektrode«), liefert mit Zink bzw. Kupfer bzw. Silber galvanische Elemente der elektromotorischen Kraft 0.76 bzw. 0.34 bzw. 0.80 V, wobei der Elektronenstrom im ersten Fall vom Metall zu Wasserstoff, in den beiden letzten Fällen vom Wasserstoff zum Metall fließt.

Auch an der Grenzfläche der Kathoden- und Anodenflüssigkeit tritt jeweils eine kleine Potentialdifferenz (»Diffusionspotential«) auf. Bezüglich dieser Potentialdifferenz, die hier außer Acht gelassen wurde, vgl. die Lehrbücher für physikalische Chemie.

Trägt man die obigen Ergebnisse nach Art der Abb. 7.8 maßstäblich auf, so erhält man eine »elektrochemische Spannungsreihe« (besser wäre die Bezeichnung »Potentialreihe«), in welcher jedes höherstehende Element an die tieferstehenden Elemente Elektronen abzugeben imstande ist, und aus der die jeweilige Potentialdifferenz E_{MK} (in Volt) eines galvanischen Elements unmittelbar zu entnehmen ist.

Die E_{MK} ist dabei ein Maß für die »freie Energie« $\Delta G = n \cdot F \cdot E_{MK}$ des dem galvanischen Element zugrunde liegenden elektrochemischen Vorgangs, ausgedrückt in »Faradayvolt« [F V] pro Molgleichung $\widehat{=}$ »Elektronenvolt« [eV] pro Molekülgleichung (n = Zahl der in der Gleichung umgesetzten Faraday-Einheiten bzw. Elektronen). Die von der Reaktion $2Ag^+ + Cu \longrightarrow 2Ag + Cu^{2+}$ abgegebene freie Energie ΔG beträgt somit (ohne Berücksichtigung des Diffusionspotentials) bei den Einheiten der Konzentration von Cu^{2+} und Ag^+ $2 \times 0.46 = 0.92$ eV pro Molekülgleichung $\widehat{=}$ 0.92 F V pro Molgleichung.

Natürlich sind bei der geschilderten Versuchsanordnung nur Potentialdifferenzen messbar. Die absoluten Potentialwerte der einzelnen Elektroden bleiben hierbei unbekannt. Ihre Kenntnis ist aber auch nicht erforderlich, da bei galvanischen Elementen nur die elektromotorische Gesamtkraft interessiert. Es genügt daher, einen willkürlichen Nullpunkt festzusetzen, so wie man etwa zur Temperaturmessung statt des absoluten Nullpunktes die Temperatur des schmelzenden Eises und zur Höhenmessung statt des Erdmittelpunktes die Höhe des Meeresspiegels als willkürlichen Nullpunkt wählt. Bei der Spannungsreihe hat man sich dahin entschieden, das Potential einer Normal-Wasserstoffelektrode ($H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$) (vgl. oben) willkürlich als

Nullpunkt festzulegen[10] (vgl. Abb. 7.8); man hätte aber genau so gut auch das Potential des Silbers oder Kupfers zum Nullpunkt der Skala machen können. Zur Unterscheidung voneinander erhalten gemäß einer 1953 getroffenen internationalen Übereinkunft die Potentiale aller in der Spannungsreihe über dem Wasserstoff stehenden Elemente ein negatives, die aller darunter stehenden Elemente ein positives Vorzeichen[11]. Zink, Kupfer und Silber haben demnach, bezogen auf die Wasserstoffelektrode als Nullelektrode, in 1-molarer Metallionenlösung bei 25 °C »Normalpotentiale« (»Standardpotentiale«) E° von –0.76 bzw. +0.34 bzw. +0.80 V (vgl. Abb. 7.8).

Es ist für die Angabe der Normalpotentiale gleichgültig, ob man z. B. für das Wasserstoff-Redoxsystem die Gleichung $H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$ oder die Gleichung $\frac{1}{2}\,H_2 \rightleftharpoons H^+ + e^-$ schreibt, da die Potentiale ja nur das »Niveau« angeben, bei dem die Elektronen aufgenommen oder abgegeben werden. Dagegen ist die bei einer Redoxreaktion gewinnbare freie Energie $\Delta G = n \cdot F \cdot E_{MK}$ naturgemäß von der gewählten Reaktionsgleichung abhängig, da letztere die Zahl n der umgesetzten Elektronen und damit die fließende Ladungsmenge bestimmt (freie Energie = Ladungsmenge × Potentialdifferenz).

Normalpotentiale in saurer und basischer Lösung

Die in Tab. 7.4 wiedergegebene erweiterte Spannungsreihe enthält eine Zusammenstellung der Normalpotentiale E° (in Volt) einiger wichtiger Metalle in saurer und basischer Lösung ($c_{H^+} = 1$ bzw. $c_{OH^-} = 1$; exakter: $a_{H^+} = 1$ bzw. $a_{OH^-} = 1$), geordnet nach der Höhe dieser Normalpotentiale (für weitere Potentiale vgl. Anh. VI). Sie beziehen sich alle auf 25 °C, auf 1-molare wässerige Metallionenlösungen (genauer: Lösungen der Ionenaktivität 1) sowie auf die Normal-Wasserstoffelektrode als Nullpunkt und sind ein Maß für die reduzierende bzw. oxidierende Kraft des betreffenden Redoxsystems. Je höher (tiefer) das System in der Spannungsreihe steht, d. h. je negativer (positiver) sein Normalpotential ist, um so stärker ist seine reduzierende (oxidierende) Wirkung. Die an der Spitze der Reihe stehenden Metalle sind demnach besonders starke Reduktionsmittel und lassen sich hiernach besonders leicht oxidieren (»unedle Metalle«); dagegen sind die am unteren Ende der Reihe stehenden Metalle nur schwer zu oxidieren (»edle Metalle«) und wirken in Form ihrer Ionen umgekehrt als starke Oxidationsmittel[12].

Aus der Stellung des Lithiums über dem Kalium und Natrium ersieht man, dass für die Aufeinanderfolge der Metalle in der Spannungsreihe nicht allein die Ionisierungsenergie IE (exakter: freie Ionisierungsenthalpie) maßgeblich ist, die bei den Alkalimetallen vom Cs zum Li zunimmt, sondern dass auch die Hydratationsenthalpie $\Delta H_{Hydr.}$ (exakter: freie Hydratationsenthalpie) eine Rolle spielt, die beim Li^+ besonders groß, bei Cs^+ am kleinsten ist und daher die Bildung positiver Li^+-Ionen in wässeriger Lösung begünstigt; ferner spielt die Atomisierungsenergie AE (exakter: freie Atomisierungsenthalpie), die in Richtung von Cs zum Li hin wächst, eine Rolle (bzgl. Ionisierungs-, Hydratations-, Atomisierungsenergie vgl. Tafel III). $1/n\,M_n \longrightarrow M \longrightarrow M^+ + e^- \longrightarrow M^+_{Hydr.} + e^-$.

Jedes Redoxsystem kann – bei den Einheiten der Konzentration der Redoxpartner (vgl. unten, Abschn. 2.2.2) – nur gegenüber einem tiefer (höher) stehenden System als Reduktionsmittel (Oxidationsmittel) auftreten. Greifen wir etwa die Reduktion von Wasserstoff-Ionen zu elementarem Wasserstoff in saurer Lösung, also die Entwicklung von Wasserstoff aus Säuren heraus,

---

[10] In Wirklichkeit besitzt die Reaktion $H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^-$ gar nicht einen Wert Null der freien Energie, sondern erfordert eine Zufuhr von mehr als 800 kJ entsprechend einem Wasserstoffpotential E° von 4.5 statt – wie willkürlich festgelegt – von 0 V.

[11] Auch die umgekehrte Vorzeichengebung für Potentiale ist im amerikanischen Schrifttum bisweilen noch gebräuchlich. Die hier verwendeten Vorzeichen der Normalpotentiale stimmen mit dem international festgelegten Vorzeichen der auf Wasserstoff bezogenen freien Energie $\Delta G = n \cdot F \cdot E^\circ$ der tabellierten Redoxhalbsysteme Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + e^- überein. In elektrochemischen Spannungsreihen bevorzugt man dabei die Formulierung Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + e^- (»Oxidationspotentiale«: Oxidation = Elektronenentzug der Redox-Halbsysteme) vor der Formulierung Ox. + e^- $\rightleftharpoons$ Red. (»Reduktionspotentiale«; Reduktion = Elektronenzufuhr der Redox-(Halbsysteme): $E_{Ox.} = E_{Red.}$.

[12] Da sich aus den jeweils 20 Systemen der in Tab. 7.4 angegebenen Spannungsreihen insgesamt $(20 \times 19) : 2 = 190$ Kombinationen bilden lassen, kann man allein anhand der obigen Tabelle fast 200 chemische Reaktionen vorauszusagen.

Tab. 7.4 Spannungsreihe einiger Metalle (Wasser, 25 °C; weitere Werte: Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)					Basische Lösung ($a_{OH^-} = 1$)					
Red.		Ox.	$+ n e^-$	$E°$ [V]	Red.			Ox.	$+ n e^-$	$E°$ [V]
Li	$\rightleftarrows$	Li^+	$+ e^-$	−3.040	Li		$\rightleftarrows$	Li^+	$+ e^-$	−3.040
K	$\rightleftarrows$	K^+	$+ e^-$	−2.925	Ca	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Ca(OH)_2$	$+ 2e^-$	−3.02
Ca	$\rightleftarrows$	Ca^{2+}	$+ 2e^-$	−2.84	K		$\rightleftarrows$	K^+	$+ e^-$	−2.925
Na	$\rightleftarrows$	Na^+	$+ e^-$	−2.713	Na		$\rightleftarrows$	Na^+	$+ e^-$	−2.713
Mg	$\rightleftarrows$	Mg^{2+}	$+ 2e^-$	−2.356	Mg	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Mg(OH)_2$	$+ 2e^-$	−2.687
Al	$\rightleftarrows$	Al^{3+}	$+ 3e^-$	−1.676	Al	$+ 4\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Al(OH)_4^-$	$+ 3e^-$	−2.310
Mn	$\rightleftarrows$	Mn^{2+}	$+ 2e^-$	−1.180	Mn	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Mn(OH)_2$	$+ 2e^-$	−1.55
Zn	$\rightleftarrows$	Zn^{2+}	$+ 2e^-$	−0.7626	Zn	$+ 4\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Zn(OH)_4^{2-}$	$+ 2e^-$	−1.285
Cr	$\rightleftarrows$	Cr^{3+}	$+ 3e^-$	−0.744	Cr	$+ 4\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Cr(OH)_4^-$	$+ 3e^-$	−1.33
Fe	$\rightleftarrows$	Fe^{2+}	$+ 2e^-$	−0.440	Sn	$+ 3\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Sn(OH)_3^-$	$+ 2e^-$	−0.909
Cd	$\rightleftarrows$	Cd^{2+}	$+ 2e^-$	−0.4025	Fe	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Fe(OH)_2$	$+ 2e^-$	−0.877
Sn	$\rightleftarrows$	Sn^{2+}	$+ 2e^-$	−0.137	H_2	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$2\,H_2O$	$+ 2e^-$	−0.828
Pb	$\rightleftarrows$	Pb^{2+}	$+ 2e^-$	−0.125	Cd	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Cd(OH)_2$	$+ 2e^-$	−0.824
H_2	$\rightleftarrows$	$2\,H^+$	$+ 2e^-$	∓0.0000	Pb	$+ 3\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Pb(OH)_3^-$	$+ 2e^-$	−0.540
Cu	$\rightleftarrows$	Cu^{2+}	$+ 2e^-$	+0.340	Cu	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Cu(OH)_2$	$+ 2e^-$	−0.219
Ag	$\rightleftarrows$	Ag^+	$+ e^-$	+0.7991	Pd	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Pd(OH)_2$	$+ 2e^-$	−0.07
Hg	$\rightleftarrows$	Hg^{2+}	$+ 2e^-$	+0.8595	Hg	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$HgO + H_2O$	$+ 2e^-$	+0.0977
Pd	$\rightleftarrows$	Pd^{2+}	$+ 2e^-$	+0.915	Pt	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Pt(OH)_2$	$+ 2e^-$	+0.15
Pt	$\rightleftarrows$	Pt^{2+}	$+ 2e^-$	+1.188	2 Ag	$+ 2\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$Ag_2O + H_2O$	$+ 2e^-$	+0.342
Au	$\rightleftarrows$	Au^{3+}	$+ 3e^-$	+1.498	Au	$+ 4\,OH^-$	$\rightleftarrows$	$H_2AuO_3^- + H_2O$	$+ 3e^-$	+0.70

kommen hierfür nur die in der Spannungsreihe über dem System $2\,H^+ + 2e^- \rightleftarrows H_2$ stehenden Metalle Blei bis Lithium, nicht aber die darunter stehenden Metalle Kupfer bis Gold in Frage. So kann man z. B. durch Einwirkung von Zink oder Eisen auf Säuren Wasserstoff erzeugen, während die reduzierende Kraft von Kupfer oder Silber zur Entladung von Wasserstoff-Ionen nicht ausreicht, so dass sich diese Metalle in Säuren nicht unter Wasserstoffentwicklung auflösen, sondern umgekehrt aus den Lösungen ihrer Salze durch Wasserstoff (unter Druck) ausgefällt werden können. In ähnlicher Weise kann man z. B. Kupfer aus Kupfersalzlösungen durch Eisen und Silber aus Silbersalzlösungen durch Zink, nicht aber etwa Cadmium aus Cadmiumsalzlösungen durch Blei niederschlagen.

Beim Übergang von saurer zu basischer Lösung verschieben sich entsprechend Tab. 7.4 die Potentiale aller derjenigen Metalle, die Hydroxokomplexe oder schwerlösliche Hydroxide bilden, nach negativeren Werten hin, da dann die Metallionen-Konzentrationen stark herabgesetzt und die Redoxgleichgewichte daher nach rechts verschoben sind, entsprechend einer erhöhten Reduktionswirkung (vgl. hierzu Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale, S. 250). So sind z. B. Aluminium, Zink oder Zinn in alkalischer Lösung noch wesentlich stärkere Reduktionsmittel als in saurer, wovon man für präparative Zwecke häufig Gebrauch macht. Ebenso sind z. B. Palladium und Platin in alkalischer Lösung wesentlich weniger edel als in saurer, was man beim Schmelzen von Alkalien in Tiegeln aus solchen Materialien beachten muss.

Auch für Nicht- und Halbmetalle lässt sich eine Spannungsreihe aufstellen, wobei die Nicht-(Halb-)metalle sowohl als Reduktions- wie als Oxidations mittel auftreten können und mithin »Redox-Amphoterie« zeigen (vgl. hierzu Säure-Base-Amphoterie). So vermag etwa Chlor als redox-amphoteres Element unter Elektronenaufnahme (Wirkung als Oxidationsmittel) in Chlorid bzw. unter Elektronenabgabe (Wirkung als Reduktionsmittel) in unterchlorige Säure überzugehen. In analoger Weise lassen sich beispielsweise die Elemente Brom, Schwefel, Selen, Phosphor oder Arsen sowohl reduzieren als auch oxidieren (vgl. Tab. 7.5).

Tab. 7.5 Spannungsreihe einiger Nicht- und Halbmetalle (Wasser, 25 °C; vgl. Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)							Basische Lösung ($a_{OH^-} = 1$)
Red.		⇌	Ox.		$+n\,e^-$	$E°$ [V]	$E°$ [V]
AsH_3		⇌	As	$+ 3\,H^+$	$+ 3\,e^-$	−0.225	−1.37
P	$+ 3\,H_2O$	⇌	H_3PO_3	$+ 3\,H^+$	$+ 3\,e^-$	−0.502	−1.73
H_2Se		⇌	Se	$+ 2\,H^+$	$+ 3\,e^-$	−0.40	−0.92
PH_3		⇌	P	$+ 3\,H^+$	$+ 3\,e^-$	−0.063	−0.89
H_2		⇌		$+ 2\,H^+$	$+ 2\,e^-$	∓0.000	−0.828
H_2S		⇌	S	$+ 2\,H^+$	$+ 2\,e^-$	+0.144	−0.476
As	$+ 3\,H_2O$	⇌	H_3AsO_3	$+ 3\,H^+$	$+ 3\,e^-$	+0.240	−0.68
S	$+ 2\,H_2O$	⇌	SO_2	$+ 4\,H^+$	$+ 4\,e^-$	+0.500	−0.659
$2\,I^-$		⇌	I_2		$+ 2\,e^-$	+0.535	+0.535
Se	$+ 3\,H_2O$	⇌	H_2SeO_3	$+ 4\,H^+$	$+ 4\,e^-$	+0.74	−0.366
$2\,Br^-$		⇌	Br_2		$+ 2\,e^-$	+1.065	+1.065
$2\,H_2O$		⇌	O_2	$+ 4\,H^+$	$+ 4\,e^-$	+1.229	+0.401
$2\,Cl^-$		⇌	Cl_2		$+ 2\,e^-$	+1.358	+1.358
Br_2	$+ 2\,H_2O$	⇌	2 HBrO	$+ 2\,H^+$	$+ 2\,e^-$	+1.604	+0.455
Cl_2	$+ 2\,H_2O$	⇌	2 HClO	$+ 2\,H^+$	$+ 2\,e^-$	+1.630	+0.421
2 HF		⇌	F_2	$+ 2\,H^+$	$+ 2\,e^-$	+3.053	+2.866

Wie bei den Metallen stehen oben die Redoxsysteme mit starker Reduktions- und unten die Redoxsysteme mit starker Oxidationskraft. So wirkt z. B. der Phosphor stärker reduzierend als Arsen und die Hypochlorige Säure stärker oxidierend als Hypobromige Säure: der Schwefelwasserstoff ist ein schwächeres Reduktionsmittel als Selenwasserstoff und das Fluor ein stärkeres Oxidationsmittel als Brom. Jedes Halogen lässt sich nur durch solche Oxidationsmittel aus seinen Anionen in Freiheit setzen, welche in der Spannungsreihe darunterstehen. Daher kann z. B. das Brom aus Iodiden Iod und das Chlor aus Bromiden Brom freimachen, nie umgekehrt. Unter den in obiger Tabelle aufgenommenen Nichtmetallen ist Phosphor das stärkste Reduktions-, Fluor das stärkste Oxidationsmittel. Das Fluor, welches das positivste Potential aller Oxidationsmittel überhaupt besitzt, kann dieser Stellung in der Spannungsreihe gemäß überhaupt nicht auf chemischem Wege, sondern nur durch eine Anode entsprechend positiven Potentials, also durch anodische Oxidation aus Fluoriden gewonnen werden.

Die Potentiale aller derjenigen Nichtmetalle, an deren Redoxgleichgewichten in saurer Lösung Wasserstoff-Ionen beteiligt sind, nehmen in alkalischer Lösung negativere bzw. weniger positive Werte an, da hier die H^+-Konzentrationen viel kleiner sind, was einer Verschiebung dieser Redoxgleichgewichte nach rechts entspricht. So ist z. B. das Sulfid-Ion S^{2-} (etwa in Form von Natriumsulfid Na_2S) in alkalischer Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als der zugehörige Schwefelwasserstoff H_2S in saurer Lösung, und Sauerstoff wirkt in saurer Lösung stärker oxidierend als in alkalischer.

Für die Chemie in wässeriger Lösung ist die Tatsache von Bedeutung, dass sich Wasser sowohl zu Wasserstoff reduzieren ($H_2O + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,H_2 + OH^-$) als auch zu Sauerstoff oxidieren lässt ($H_2O \longrightarrow \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$). Reduktionsmittel wie beispielsweise Natrium (Oxidationsmittel wie beispielsweise Fluor), deren Normalpotential negativer (positiver) als das für die Reduktion (Oxidation) von Wasser gültige ist (vgl. Tab. 7.5), sind in Wasser – falls keine Reaktionshemmungen vorliegen (vgl. weiter unten, Abschn. 2.2.2) – instabil (Wasserstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung).

Weiterhin können Redoxsysteme in Ionen-Umladungen und in komplizierteren chemischen Vorgängen bestehen. Auch hier seien einige Beispiele in Tab. 7.6 gegeben (weitere Beispiele bei der späteren Besprechung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen; vgl. auch Anh. VI).

Die Potentiale der Ionenumladungen in alkalischer Lösung sind alle negativer bzw. weniger positiv als in saurer, da die Konzentrationen der höherwertigen Ionen durch Hydroxid-, Oxid-,

Tab. 7.6 Spannungsreihe einiger Ionen-Umladungen und komplizierterer Redoxsysteme (Wasser, 25 °C; vgl. Anhang VI).

Saure Lösung ($a_{H^+} = 1$)						Basische Lösung ($a_{OH^-} = 1$)
Red.			Ox.	$+ n\,e^-$	$E°$ [V]	$E°$ [V]
Cr^{2+}		$\rightleftharpoons$	Cr^{3+}	$+ e^-$	−0.408	−1.33
$H_3PO_3 + H_2O$		$\rightleftharpoons$	$H_3PO_4 + 2H^+$	$+ 2e^-$	−0.276	−1.12
Sn^{2+}		$\rightleftharpoons$	Sn^{4+}	$+ 2e^-$	+0.154	−0.93
$SO_2 + 2H_2O$		$\rightleftharpoons$	$SO_4^{2-} + 4H^+$	$+ 2e^-$	+0.158	−0.936
Fe^{2+}		$\rightleftharpoons$	Fe^{3+}	$+ e^-$	+0.771	−0.69
$NO + 2H_2O$		$\rightleftharpoons$	$NO_3^- + 4H^+$	$+ 3e^-$	+0.959	−0.15
$Pb^{2+} + 2H_2O$		$\rightleftharpoons$	$PbO_2 + 4H^+$	$+ 2e^-$	+1.698	+0.28
$Mn^{2+} + 4H_2O$		$\rightleftharpoons$	$MnO_4^- + 8H^+$	$+ 5e^-$	+1.51	+0.33
Ag^+		$\rightleftharpoons$	Ag^{2+}	$+ e^-$	+1.980	+0.604
$O_2 + H_2O$		$\rightleftharpoons$	$O_3 + 2H^+$	$+ 2e^-$	+2.075	+1.246

oder Hydroxokomplex-Bildung stärker herabgesetzt werden als die der niederwertigen. So wird z. B. Fe(II) in alkalischer Lösung durch Sauerstoff wesentlich leichter zu Fe(III) oxidiert als in saurer, und Sn(II) ist in alkalischer Lösung ein wesentlich stärkeres Reduktionsmittel als in saurer, so wie auch Ag(II) in alkalischer Lösung wesentlich schwächer oxidierend wirkt als in saurer. Auch die Redoxpotentiale der komplizierteren Redoxsysteme verschieben sich beim Übergang von sauren zu alkalischen Lösungen stark zur negativeren Seite hin, da in basischen Lösungen die H^+-Konzentration klein ist, so dass sich die Redoxgleichgewichte der sauren Systeme in alkalischer Lösung nach rechts verschieben, entsprechend einer größeren Reduktionskraft (schwächeren Oxidationswirkung); vgl. Abschnitt 2.2.2. So wirken gemäß Tab. 7.6 z. B. Phosphonate und Sulfite in alkalischer Lösung wesentlich stärker reduzierend als Phosphonsäure bzw. Schwefeldioxid in saurer. Sulfate und Nitrate sind in alkalischer Lösung wesentlich schwächere Oxidationsmittel als Schwefel- und Salpetersäure in saurer.

Ganz allgemein lässt sich somit feststellen: Oxidationsmittel sind in saurer, Reduktionsmittel in alkalischer Lösung stärker wirksam. Demgemäß erzeugt man Kationen M^{n+} (Anionen MO_m^{p-}) mit M in niedriger (hoher) Oxidationsstufe mit Vorteil in saurem (alkalischem) Milieu. Natürlich sind in Wasser die betreffenden Ionen nur dann »haltbar«, wenn sie H_2O nicht zu H_2 reduzieren oder zu O_2 oxidieren. In letzteren Fällen muss man zu redoxstabileren nichtwässerigen Medien übergehen (s. unten).

Ähnlich wie die OH^--Ionen vermögen auch andere Komplexbildner oder Fällungsmittel wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^- oder NH_3 infolge Bildung von Komplexionen oder schwerlöslichen Verbindungen die Redoxpotentiale von Metallen oder Ionenumladungen oft drastisch zu verschieben. So ist z. B. das edle Silber ($E° = +0.7991\,V$) in einer Cyanidlösung ($Ag + 2CN^- \rightleftharpoons Ag(CN)_2^- + e^-$; $E° = -0.31\,V$) unedler als etwa Zinn oder Blei in saurer Lösung, und auch die Oxidation von Eisen(II) zu Eisen(III) erfolgt im komplexierten Zustand (z. B. $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$; $E° = +0.361\,V$) viel leichter als im unkomplexierten ($E° = +0.771\,V$).

Die Kenntnis der Redoxsysteme (zur Formulierung vgl. Abschnitt 2.1.2) und ihrer Normalpotentiale erleichtert sehr die Aufstellung von Oxidations-Reduktions-Gleichungen. Zum Beispiel folgt aus den Werten der Normalpotentiale, dass man bei den Einheiten der Konzentration mithilfe von Permanganat in saurer Lösung aus Chloriden Chlor in Freiheit setzen kann (vgl. Tab. 7.5 und Tab. 7.6):

$$\begin{array}{lrcll} \times 5| & & 2\,Cl^- & \rightleftharpoons\ Cl_2 & + 2\,e^- \\ \times 2| & MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- & \rightleftharpoons & Mn^{2+} & + 4\,H_2O \\ \hline & 2\,MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,Cl^- & \rightleftharpoons & 2\,Mn^{2+} + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O\,. & \end{array} \qquad (7.55)$$

Als weiteres Beispiel sei etwa die Auflösung von Kupfer in Salpetersäure angeführt, die gemäß den Gleichungen

$$\begin{array}{lrcl} \times 3 \mid & Cu & \rightleftharpoons & Cu^{2+} + 2\,e^- \\ \times 2 \mid & NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- & \rightleftharpoons & NO + 2\,H_2O \\ \hline & 3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ & \rightleftharpoons & 3\,Cu^{2+} + 2\,NO + 4\,H_2O \end{array} \qquad (7.56)$$

nicht unter Wasserstoff-, sondern unter Stickstoffoxid -Entwicklung vor sich gehen muss, da das Kupfer als edles Metall zum Unterschied vom Zink oder Eisen (vgl. Tab. 7.4) nicht von den Wasserstoff-Ionen, sondern von der Salpetersäure (vgl. Tab. 7.6) oxidiert wird.

Relative Stärke gebräuchlicher Oxidations- und Reduktionsmittel

Die Normalpotentiale von Redoxsystemen variieren, wie aus den oben wiedergegebenen Spannungsreihen hervorgeht, von −3 bis +3 V. Da die Oxidationskraft eines Oxidationsmittels (Reduktionskraft eines Reduktionsmittels) keine absolute Größe ist, sondern – außer von Konzentrationsänderungen (vgl. weiter unten, Abschnitt 2.2.2) – von dem zu oxidierenden (zu reduzierenden) Reaktionspartner abhängt, kann man nur in relativem Sinne von starken und schwachen Oxidations- und Reduktionsmitteln sprechen. Und zwar ist in Übereinstimmung mit dem weiter oben Besprochenen die elektronenentziehende oxidierende (elektronenzuführende reduzierende) Kraft eines Redoxsystems bezüglich eines anderen um so größer, je positiver bzw. weniger negativ (je negativer bzw. weniger positiv) sein Normalpotential, verglichen mit dem des anderen Redoxsystems, ist.

So ist z. B. Iodwasserstoff in saurer Lösung ($E^\circ = +0.5355\,V$) gegenüber Arsensäure ($E^\circ = +0.560\,V$) ein sehr schwaches, gegenüber Wasserstoffperoxid ($E^\circ = +1.763\,V$) dagegen ein sehr starkes Reduktionsmittel; Sauerstoff vermag in alkalischer Lösung ($E^\circ = +0.401\,V$) zwar Eisen(II) zu Eisen(III) ($Fe(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3 + e^-$; $E^\circ = -0.69\,V$), aber nicht Silber(I) zu Silber(II) ($Ag_2O + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,AgO + H_2O + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.604\,V$) zu oxidieren, wirkt also nur im ersteren Fall als Oxidationsmittel.

Die Abb. 7.9 gibt die Stärke einiger gebräuchlicher Reduktions- und Oxidationsmittel maßstäblich auf einer Potentialskala wieder. Besonders starke Reduktionsmittel sind danach sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung Li, Na und Ca, besonders starke Oxidationsmittel F_2, O und $S_2O_8^{2-}$. Potentiale im Bereich $> +2\,V$ (entsprechend sehr starker Oxidationskraft) besitzen nach unseren heutigen Kenntnissen in saurer Lösung: O_3 (+2.08), F_2O (+2.15), $S_2O_8^{2-}$ (+2.01), O (+2.422), H_4XeO_6 (+2.42) und F_2 (+3.05); Potentiale im Bereich $< -2\,V$ (entsprechend sehr hoher Reduktionskraft) weisen in alkalischer Lösung auf: H^+ (−2.93), 1. Hauptgruppe (−3.04 bis −2.713), 2. Hauptgruppe (−3.02 bis −2.62), Al und 3. Nebengruppe (−2.85 bis −2.31), Zr (−2.36), Hf (−2.50) und P (−2.05). Wie aus der Abb. 7.9 darüber hinaus anschaulich hervorgeht, gehört zu einem starken Reduktionsmittel jeweils ein schwaches korrespondierendes Oxidationsmittel und zu einem starken Oxidationsmittel umgekehrt ein schwaches konjugiertes Reduktionsmittel.

Sind von einem Element wie beispielsweise Chlor Verbindungen mehrerer unterschiedlicher Oxidationsstufen bekannt (z. B. HCl, HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$), so lässt sich dessen Redoxverhalten besonders übersichtlich in Form eines »Potentialdiagramms« wiedergeben. Hierzu schreibt man die (ungeladenen bzw. geladenen) Elementverbindungen mit abnehmender Oxidationsstufe des Elements nebeneinander und verbindet jeweils Paare von Elementverbindungen mit einem Strich, auf dem das – für saure bzw. basische Lösung zutreffende – Normalpotential des Redoxprozesses steht. Als Beispiel sei nachfolgend das Potentialdiagramm einiger wichtiger

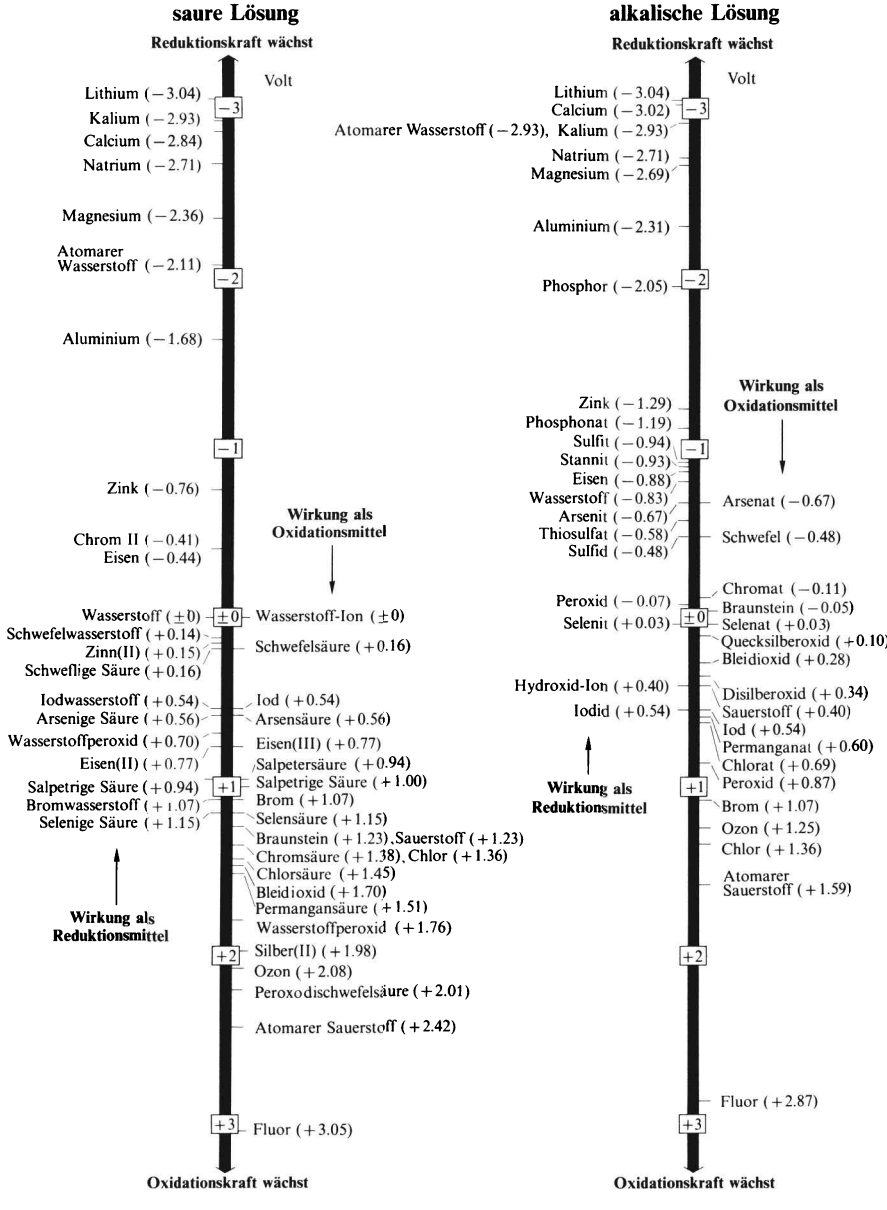


Abb. 7.9 Maßstäbliche Potentialskala (Volt) gebräuchlicher Reduktions- und Oxidationsmittel in saurer und basischer Lösung.

Oxidationsstufen des Chlors wiedergegeben.

Saure Lösung

$$\overset{+VII}{ClO_4^-} \xrightarrow{+1.20} \overset{+V}{ClO_3^-} \xrightarrow{+1.18} \overset{+III}{HClO_2} \xrightarrow{+1.65} \overset{+I}{HClO} \xrightarrow{+1.63} \overset{\pm 0}{Cl_2} \xrightarrow{+1.36} \overset{-I}{Cl^-} \quad \begin{matrix} \xrightarrow{+1.45} \\ | \\ \xrightarrow{+1.46} \end{matrix} \quad (7.57)$$

Ihm ist zu entnehmen, dass die Verbindungen des Chlors – mit Ausnahme von Chlorid Cl^- – in saurer Lösung bei den Einheiten der Konzentration mehr oder minder starke Oxidationsmittel

sind (alle Potentiale > 1). Besonders hohe Oxidationskraft kommt der Chlorigen und Unterchlorigen Säure $HClO_2$ und HClO zu. Der als »Disproportionierung«[13] bezeichnete Übergang einer Elementverbindung aus einer mittleren in eine höhere und eine tiefere Oxidationsstufe, der immer dann erfolgen kann, wenn das Potential des betreffenden Reduktionsprozesses positiver bzw. weniger negativ ist als das Potential des Oxidationsprozesses, ist z. B. ausgehend von Chlorat ClO_3^- unter Bildung von Perchlorat ClO_4^- sowie eine rechts von ClO_3^- stehende Chlorverbindung ($HClO_2$, HClO, Cl_2 bzw. Cl^-) möglich (vgl. (7.57)). Ein Beispiel für den umgekehrten Vorgang, nämlich die Bildung einer Elementverbindung mittlerer Oxidationsstufe aus einer niedrigeren und einer höheren Oxidationsstufe (»Komproportionierung«[13]) bildet die Umsetzung von Hypochloriger Säure HClO mit Chlorid Cl^-, die in saurer Lösung zu Chlor führt (vgl. (7.57)).

Sind die Normalpotentiale einer zusammenhängenden Reihe von Redoxpaaren (z. B. $ClO_3^-/HClO_2$; $HClO_2$/HClO; HClO/Cl_2) bekannt, so berechnet sich das Normalpotential irgendeines Paares nicht benachbarter Oxidationsstufen dieser Reihe wie folgt: Man multipliziert jedes Normalpotential der Reihe von Redoxpaaren zwischen den betreffenden, nicht benachbarten Oxidationsstufen mit der Anzahl der beim zugehörigen Redoxschritt jeweils umgesetzten Elektronen und addiert die so erhaltenen Werte. Das durch die Anzahl der im Falle des zu berechnenden Redoxvorganges umgesetzten Elektronen dividierte Ergebnis stellt das gesuchte Redoxpotential dar. Demgemäß errechnet sich das Normalpotential für den Prozess ClO_3^-/Cl_2 aus den Potentialen für die Vorgänge $ClO_3^-/HClO_2$ (1.18 V), $HClO_2$/HClO (1.65 V) und HClO/Cl_2 (1.63 V) zu: $[2 \times 1.18 + 2 \times 1.65 + 1 \times 1.63] : 5 = 1.46\,\text{V}$.

2.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit des Einzelpotentials

Allgemeines

Durch Änderung der Konzentrationen der an einem Redoxsystem beteiligten Reaktionspartner kann man den Zahlenwert des Normalpotentials und damit die oxidierende bzw. reduzierende Kraft eines Redoxsystems Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + $n\,e^-$ willkürlich verändern. Es gilt dafür bei Zimmertemperatur (25 °C) die »Nernst'sche Gleichung«:

$$E = E^\circ + \frac{0.059\,16}{n} \log \frac{c_{\text{Ox.}}}{c_{\text{Red.}}}\,. \tag{7.58}$$

Hierin bedeutet E° das Normalpotential (bei den Einheiten der Konzentration der Reaktionsteilnehmer), n die Zahl der in der Redoxgleichung abgegebenen bzw. aufgenommenen Elektronen, $c_{\text{Ox.}}$ bzw. $c_{\text{Red.}}$ das Massenwirkungsprodukt (s. dort) der Konzentrationen – genauer: Aktivitäten (s. dort) – der Reaktionsteilnehmer auf der Oxidations- bzw. Reduktionsseite der Redoxgleichung und E das bei diesen Konzentrationen resultierende Einzelpotential[14]. Bei den Einheiten der Konzentration der Reaktionspartner folgt aus Gleichung (7.58): $E = E^\circ + (0.059\,16/n)\log 1 = E^\circ + 0 = E^\circ$, was der Definition von E° entspricht.

Bei Kenntnis der Normalpotentiale E° und der Konzentrationen der Reaktionspartner lassen sich mittels (7.58) die unter den betreffenden Bedingungen bei 25 °C gültigen Einzelpotentiale der Redoxteilsysteme berechnen. Beispielsweise ergibt sich für das Permanganatsystem ($MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$) die Beziehung ($c_{H_2O}$ ist als Konstante bereits in der Größe 1.51 enthalten):

$$E = 1.51 + 0.0118 \log \frac{c_{MnO_4^-} \times c_{H^+}^8}{c_{Mn^{2+}}}\,. \tag{7.59}$$

---

[13] dis. (lat.) = auseinander: com (lat.) = zusammen: proportio (lat.) = Verhältnis.

[14] Der Proportionalitätsfaktor 0.059 16 resultiert aus einer Größe $\frac{RT}{F} \cdot \ln$, die bei der Umrechnung in $\frac{RT}{F} \cdot \log$ den Zahlenwert 0.059 16 ergibt (Gaskonstante $R = 8.314412\,\text{J mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$; Temperatur $T = 298.15\,\text{K}$ (25 °C); Faraday $F = 96485\,\text{J mol}^{-1}\,\text{V}^{-1}$; Faktor zur Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus = 2.3026).

Man kann demnach durch Vergrößerung (Verkleinerung) der Permanganat- und Wasserstoffionen-Konzentrationen bzw. durch Verkleinerung (Vergrößerung) der Manganionen-Konzentration die oxidierende Kraft des Permanganats nach Belieben erhöhen (erniedrigen).

So nimmt das Potential im Falle gegebener Permanaganat- und Manganionen-Konzentration bei Vergrößerung (Verkleinerung) der Wasserstoffionen-Konzentration um je 1 Zehnerpotenz – entsprechend der Erniedrigung (Erhöhung) des pH-Wertes um 1 Einheit – um je $0.0118 \log 10^8 \approx 0.1\,\mathrm{V}$ zu (ab). Demgemäß beträgt das Einzelpotential bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-3} (z. B. in 1/10-molarer Essigsäure) nicht mehr 1.5, sondern $1.5 - (3 \times 0.1) = 1.2\,\mathrm{V}$ und bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-6} (z. B. in $\frac{1}{10}$-molarer Borsäure) nur noch $1.5 - (6 \times 0.1) = 0.9\,\mathrm{V}$. Dementsprechend vermag Permanganat bei einem pH-Wert 0 Chlorid zu Chlor ($E^\circ = 1.4\,\mathrm{V}$), Bromid zu Brom ($E^\circ = 1.1\,\mathrm{V}$) und Iodid zu Iod ($E^\circ = 0.5\,\mathrm{V}$) zu oxidieren; bei einem pH-Wert 3 erstreckt sich dagegen die Oxidationswirkung nur noch auf das Bromid und Iodid und bei einem pH-Wert 6 nur noch auf das Iodid.

Bei Kenntnis der Normalpotentiale E° kann man die Beziehung (7.58) zwischen Potential und Ionenkonzentration umgekehrt auch dazu verwenden, um durch Messung des Einzelpotentials E (vgl. (7.60), (7.61)) einer in eine Lösung unbekannter Ionenkonzentration eintauchenden Elektrode die Ionenkonzentration c_{Ion} (genauer Ionenaktivität) der Lösung zu ermitteln. Man benutzt dieses Prinzip besonders häufig zur Bestimmung der Wasserstoffionen-Konzentration einer Lösung (»potentiometrische pH-Bestimmung«; vgl. Gl. (7.68) und Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Konstant bleibende Konzentrationen (wie z. B. die – verschwindend kleine – Konzentration einer Lösung an Metallelektronen oder die Konzentration einer Lösung an Gas bei Gaselektroden von 1 atm = 1.013 bar Druck) brauchen in die Massenwirkungsprodukte $c_{\mathrm{Ox.}}$ bzw. $c_{\mathrm{Red.}}$ nicht mit eingesetzt zu werden, da sie übereinkunftsgemäß als konstante Größen schon im Zahlenwert E° des Normalpotentials mit enthalten sind. So gilt z. B. für Redoxsysteme des Typus $\mathrm{M} \rightleftarrows \mathrm{M}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$ (M = Metall) die vereinfachte Beziehung:

$$E = E^\circ + 0.029\,58 \log c_{\mathrm{M}^{2+}} \tag{7.60}$$

und für Gaselektroden des Typus $2\,\mathrm{X}^- \rightleftarrows \mathrm{X}_2 + 2\,\mathrm{e}^-$ (X = Nichtmetall) bei 1.013 bar Druck die vereinfachte Beziehung:

$$E = E^\circ - 0.029\,58 \log c_{\mathrm{X}^-}^2 . \tag{7.61}$$

Danach wirkt ein Kationen-bildendes Metall um so stärker reduzierend, je kleiner die Ionenkonzentration der Lösung ist, während bei einem Anionen-bildenden Nichtmetall umgekehrt die Oxidationswirkung mit abnehmender Ionenkonzentration steigt.

Auf die Konzentrationsabhängigkeit der Potentiale ist es zurückzuführen, dass die Normalpotentiale solcher Metalle, die schwerlösliche Hydroxide bilden (Erniedrigung der Metallionen-Konzentration), in alkalischer Lösung wesentlich negativer sind als in saurer (vgl. Abschn. 2.2.1). Man kann diese Potentialänderung dazu benutzen, um die Löslichkeitsprodukte derartiger Hydroxide zu ermitteln. So errechnet sich etwa aus der Normalpotentialabnahme des Redoxsystems Fe/Fe(II) um 0.437 V beim Übergang von saurer ($\mathrm{Fe} \rightleftarrows \mathrm{Fe}^{2+} + 2\,\mathrm{e}^-$; $E^\circ = -0.440\,\mathrm{V}$) zu alkalischer Lösung ($\mathrm{Fe} + 2\,\mathrm{OH}^- \rightleftarrows \mathrm{Fe(OH)_2} + 2\,\mathrm{e}^-$; $E^\circ = -0.877\,\mathrm{V}$), dass der Logarithmus der Fe^{2+}-Konzentration in 1-molarer OH^--Lösung gemäß $-0.437 = 0.029\,58 \log c_{\mathrm{Fe}^{2+}}$ einen Wert von $-0.437/0.029\,58 = -14.8$ besitzt, was einem Löslichkeitsprodukt $L = c_{\mathrm{Fe}^{2+}} \cdot c_{\mathrm{OH}^-}^2 = 10^{-14.8}$ von $\mathrm{Fe(OH)_2}$ entspricht.

Im Verlaufe einer Reaktion zwischen zwei elektrochemischen Redoxsystemen I und II:

$$\mathrm{Red._I} \rightleftarrows \mathrm{Ox._I} + n\,\mathrm{e}^- \qquad E_{\mathrm{I}} \tag{7.62}$$

$$\times(-1)\,|\ \mathrm{Red._{II}} \rightleftarrows \mathrm{Ox._{II}} + n\,\mathrm{e}^- \qquad E_{\mathrm{II}} \tag{7.63}$$

$$\mathrm{Red._I} + \mathrm{Ox._{II}} \rightleftarrows \mathrm{Ox._I} + \mathrm{Red._{II}} \qquad E_{\mathrm{I}} - E_{\mathrm{II}} \tag{7.64}$$

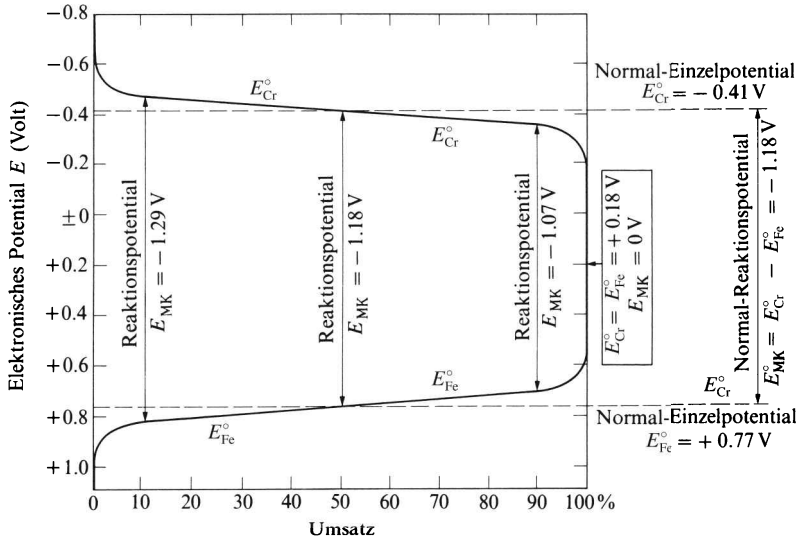


Abb. 7.10 Potentialänderungen im Verlauf der Umsetzung $Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Fe^{2+}$

(n = Zahl der in der Redoxgleichung (7.64) umgesetzten Elektronen (Faraday-Einheiten)) verringert sich wegen der Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale E_I und E_{II} die elektromotorische Kraft

$$E_{MK} = E_I - E_{II}, \tag{7.65}$$

denn das Potential E_I des Elektronen-abgebenden Systems wird gemäß (7.58) infolge Vergrößerung des Quotienten $c_{Ox.I}/c_{Red.I}$ positiver (weniger negativ), das Potential E_{II} des Elektronenaufnehmenden Systems wegen der Verkleinerung des Quotienten $c_{Ox.II}/c_{Red.II}$ umgekehrt weniger positiv (negativer). Die Reaktion kommt dann zum Stillstand, wenn die beiden Einzelpotentiale E_I und E_{II} einander gleich geworden sind. Die Potentialdifferenz E_{MK} (Triebkraft des Elektronenübergangs) ist jetzt gleich Null, was besagt, dass die in diesem Zeitpunkt erreichten Konzentrationen der Reaktionsteilnehmer der Gleichgewichtsbedingung des Massenwirkungsgesetzes (Endpunkt der Reaktion) entsprechen.

Gehen wir beispielsweise bei der Reaktion

$$Cr^{2+} + Fe^{3+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + Fe^{2+} \tag{7.66}$$

von einer wässerigen Lösung (25 °C) aus, die je ein Mol Cr^{2+} und Fe^{3+} pro Liter enthält, und tragen die Einzelpotentiale der zugrunde liegenden Redoxsysteme $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$ ($E^\circ = -0.41$ V) und $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ ($E^\circ = +0.77$ V) gemäß (7.58) ($n = 1$) als Funktion des prozentualen Umsatzes graphisch auf, so erhalten wir die in Abb. 7.10 wiedergegebenen ausgezogenen Kurven. Wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich, nimmt während der Umsetzung das Redoxpotential des Chromsystems (E_{Cr}) ab, das des Eisensystems (E_{Fe}) zu, und zwar anfangs rasch, dann innerhalb eines weiten Bereichs langsam[15], zum Schluss wieder rasch. Die Reaktion (7.66) kommt dann zum Stillstand wenn beide Potentiale einander gleich geworden

[15] Die geringe Konzentrationsabhängigkeit der Einzelpotentiale innerhalb eines weiten Konzentrationsbereichs der Partner eines korrespondierenden Redoxpaares ist typisch für Redoxsysteme: das Redoxpotential wird in erster Linie durch das für 50 %-igen Umsatz gültige Normalpotential eines Redoxsystems und erst in zweiter Linie durch die Konzentration des Reduktions- und Oxidationsmittels bestimmt (stärker wirkt sich in vielen Fällen die Wasserstoffionen-Konzentration auf das Redoxpotential aus; vgl. das MnO_4^-/Mn^{2+}-System, oben). Das Oxidations- bzw. Reduktionsvermögen von Redoxsystemen lässt sich also bereits aufgrund ihrer Normalpotentiale in saurer bzw. basischer Lösung in guter Näherung richtig beurteilen.

sind ($E_{Cr} = E_{Fe}$), d. h. wenn die durch den jeweiligen Abstand zwischen den beiden E-Kurven zum Ausdruck kommende elektromotorische Kraft E_{MK} des Vorgangs (vgl. (7.65)) Null geworden ist. Dies ist gemäß dem Diagramm erst nach praktisch quantitativem (99.999 999 99 %-igen) Umsatz der Fall ($E_{Cr} = E_{Fe} = +0.18\,V$; $E_{MK} = E_{Cr} - E_{Fe} = 0\,V$).

Ersetzt man in der für den Gleichgewichtszustand des Redoxvorgangs (7.64) gültigen Beziehung: $E_I = E_{II}$ die Einzelpotentiale E_I und E_{II} der Redoxteilsysteme (7.62) und (7.63) durch die rechte Seite der Nernst'schen Gleichung (7.58), so erhält man – nach einfacher Umformulierung – die Beziehung

$$\frac{n}{0.059\,16} \times \Delta E^\circ = -\log \left[\frac{c_{Ox.I} \cdot c_{Red.II}}{c_{Red.I} \cdot c_{Ox.II}}\right]_{Gleichgew.} = -\log K = pK\,, \tag{7.67}$$

welche die Berechnung der Gleichgewichtskonstanten K einer Redox-Gesamtreaktion ($K = c_{Ox.I}c_{Red.II}/c_{Red.I}c_{Ox.II}$) bzw. ihres p$K$-Wertes aus der Differenz $\Delta E^\circ = E_{0,I} - E_{0,II}$ von Normalpotentialen der ihr zugrunde liegenden Redox-Teilreaktionen gestattet[16].

Beispielsweise berechnet sich der pK-Wert für den Vorgang $Zn + Cu^{2+} \rightleftarrows Zn^{2+} + Cu$ des Daniell-Elements (Zn/Zn^{2+}: $E^\circ = -0.763\,V$; Cu/Cu^{2+}: $E^\circ = +0.337\,V$) nach (7.67) ($n = 2$) zu $[2/0.059\,16] \times [-0.763 - 0.337] = -37.2$. Die Gleichgewichtskonstante $K = c_{Zn^{2+}}/c_{Cu^{2+}}$ der Redoxreaktion beträgt also $10^{-37.2}$, was einer quantitativen Reduktion von Cu^{2+} durch Zn zu Cu entspricht. Ganz allgemein lässt sich sagen, dass eine Redoxreaktion, deren Redoxteilsysteme eine negative Normalpotentialdifferenz von 0.4 V und mehr aufweisen, praktisch quantitativ abläuft, da dann der pK-Wert gleich $-0.4/0.059\,16 = -7$ und kleiner ist.

Redoxkraft in saurer, neutraler und basischer Lösung

Beim Wasserstoff ($\frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows H^+ + e^-$) ergibt sich – da $E = 0$ ist – gemäß (7.58) die Veränderung des Einzelpotentials mit der Wasserstoffionen-Konzentration beim Wasserstoffdruck von 1 atm (1.013 bar)[17] aus der Beziehung

$$E_{H_2} = 0.059\,16 \log c_{H^+} \quad \text{oder} \quad E_{H_2} = -0.059\,16\,pH\,. \tag{7.68}$$

In 1-molarer H^+-Lösung (pH = 0) hat danach das Potential E des Wasserstoffs den Wert ± 0.000 ($= E^\circ$), in reinem Wasser (pH = 7) den Wert $-0.059\,16 \times 7 = -0.414$, in 1-molarer OH^--Lösung (pH = 14) den Wert $-0.059\,16 \times 14 = -0.828\,V$. Dementsprechend lassen sich z. B. die

---

[16] Die Quotienten $E^\circ/0.059\,16$ sind gleich den »Oxidationsexponenten« $pK_{Ox.}$, der auf einen Elektronenumsatz bezogenen Redox-Teilreaktionen Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e^-: $E^\circ/0.059\,16 = -\log c_{Ox.}/c_{Red.} = -logK_{Ox.} = pK_{Ox.}$. $K_{Ox.}$ stellt dabei nicht die wahre, auf den Vorgang Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e^-, sondern eine relative, auf den Vorgang Red. + H^+ $\rightleftarrows$ Ox. + $\frac{1}{2}\,H_2$ bezogene Gleichgewichtskonstante dar (wendet man (7.67) auf letzteren Redoxprozess an, so folgt mit $n = 1$ und $E_{0.I} = E^\circ$ (für Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e^-) sowie $E_{0.II} = 0$ (für $H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,H_2$) wie gefordert: $E^\circ/0.059\,16 = pK_{Ox.}$). Mithin vereinfacht sich (7.67) zur Beziehung $n \times pK_{Ox.I} - n \times pK_{Ox.II} = pK$ (n = Zahl der in der Redoxgesamtreaktion $Red._I + Ox._{II} \rightleftarrows Ox._I + Red._{II}$ umgesetzten Elektronen). Den für Prozesse Red. $\rightleftarrows$ Ox. + e^- gültigen Oxidationsexponenten sind die auf Vorgänge Ox. + e^- $\rightleftarrows$ Red. bezogenen »Reduktionsexponenten« $pK_{Red.}$ an die Seite zu stellen: $pK_{Red.} = -pK_{Ox.}$ (vgl. Säure- und Baseexponenten).

[17] Für beliebigen Wasserstoffdruck folgt aus (7.58): $E_{H_2} = -0.059\,16 \times (pH + 1/2 \log p_{H_2})$. Gemäß dieser Beziehung ist jedem Potentialwert E_{H_2} bei gegebenem pH ein bestimmter Wasserstoffdruck zugeordnet: $-\log p_{H_2} = 2pH + E_{H_2}/0.029\,58$. Bisweilen verwendet man zur Charakterisierung der Reduktionskraft eines Redoxsystems den »Wasserstoff-Redoxexponenten« rH, der in Analogie zum »Wasserstoff-Ionenexponenten« $pH = -\log c_{H^+}$ den negativen Logarithmus des Wasserstoffdrucks p_{H_2} einer Wasserstoffelektrode von gleich großem Reduktionsvermögen wiedergibt:

$$rH = -\log p_{H_2} = E_{H_2}/0.029\,58 + 2pH$$

Hiernach besitzt ein Redoxsystem vom rH-Wert 5 die gleiche Reduktionskraft wie Wasserstoff von 10^{-5} Atmosphären ($1.013 \cdot 10^{-5}$ bar), der eine in Säure (pH = 0) tauchende Platinelektrode berührt, nämlich $E_{H_2} = 0.029\,58 \times (rH - 2pH) = 0.029\,58 \times (5 - 2 \times 0) = 0.1479\,V$. Die »normale« rH-Skala (pH = 0) erstreckt sich von 0 (Normal-Wasserstoffelektrode, $E^\circ = 0\,V$) bis 42 (Normal-Sauerstoffelektrode, $E^\circ = +1.229\,V$). Bei rH-Werten < 0 bzw. > 42 wird aus wässerigen Lösungen vom pH-Wert = 0 Wasserstoff bzw. Sauerstoff entwickelt. Der rH-Wert ist wie der pH-Wert für biologische Prozesse insofern von Bedeutung, als organisches Leben nur innerhalb bestimmter rH-Grenzen möglich ist.

Wasserstoff-Ionen des neutralen Wassers nur durch solche Metalle zu elementarem Wasserstoff entladen, deren Potential $< -0.414\,V$ ist, z. B. durch Alkali- und Erdalkalimetalle. Die Zahl der zur Darstellung von Wasserstoff aus Wasser geeigneten Metalle ist also kleiner als die zur Wasserstoffgewinnung aus Säuren in Frage kommende Zahl von Metallen mit einem Potential $< 0\,V$ (vgl. S. 284). Zur Wasserstoffentwicklung in alkalischen Lösungen kommen nach der zugehörigen Spannungsreihe der Metalle (Tab. 7.4) alle Metalle mit einem negativeren Normalpotential als $-0.828\,V$ in Frage, z. B. Aluminium oder Zink. Umgekehrt lässt sich H_2 in wässriger Lösung nur durch solche Stoffe zu H_2O oxidieren, deren Potential bei $pH = 0$ bzw. 7 bzw. 14 positiver als 0.000, -0.414 bzw. $-0.828\,V$ ist.

Die Tatsache, dass Stoffe wie Magnesium (s. dort), Aluminium (s. dort) oder Zink (s. dort) mit Wasser entgegen ihrer Stellung in der Spannungsreihe keinen Wasserstoff entwickeln, beruht darauf, dass das bei der Umsetzung gebildete unlösliche Metallhydroxid ($Mg + 2\,HOH \longrightarrow Mg(OH)_2 + H_2$) eine Schutzschicht um das Metall bildet (»Passivierung«) (Abb. 7.11), welche den weiteren Angriff des Wassers verhindert, so dass die Reaktion gleich nach Beginn zum Stillstand kommt. Löst man die Hydroxidschicht durch Zugabe von Säure oder eines anderen Lösungsmittels auf, so geht die Wasserstoffentwicklung weiter. Metalle wie die Alkali- oder schwereren Erdalkalimetalle, die lösliche Hydroxide bilden, können keine solche Schutzschicht ausbilden und reagieren daher mit Wasser lebhaft unter Wasserstoffentwicklung.

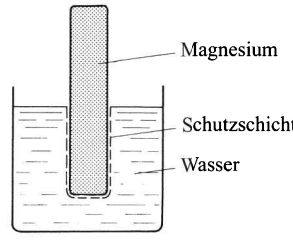


Abb. 7.11 Passivität des Magnesiums gegenüber Wasser.

Auch bei der Einwirkung von Metallen auf Säuren kann häufig die Wasserstoffentwicklung entgegen den Aussagen der Spannungsreihe wegen Ausbildung einer unlöslichen Schutzschicht ausbleiben. So löst sich z. B. Blei u. a. deshalb nicht in verdünnter Schwefelsäure, weil das dabei sich bildende Bleisulfat ($Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2$) als schützende Deckschicht die weitere Einwirkung der Schwefelsäure unterbindet (wichtig für die Hemmung des Bleis, sich in Säuren zu lösen, ist allerdings auch die »Überspannung« des Wasserstoffs am Blei). Man macht von dieser Beständigkeit des Bleis Gebrauch beim Bleikammerprozess (s. dort) und beim Akkumulator (s. dort).

Zum Unterschied von anderen Ionenreaktionen in Wasser wie z. B. der Ausfällung unlöslicher Salze oder den Säure-Base-Reaktionen, die im Allgemeinen ungehemmt verlaufen, beobachtet man im Falle von Redoxumsetzungen bei normalen Temperaturen häufig Reaktionshemmungen. So ist etwa die Wasserstoffbildung nicht nur im Falle der Einwirkung von Metallen, sondern auch von anderen Reduktionsmitteln auf Wasser vielfach gehemmt. Beispielsweise sollte Cr^{2+} entsprechend dem für die Ionenumladung $Cr^{2+} \rightleftharpoons Cr^{3+} + e^-$ in saurer Lösung gültigen Normalpotential ($E^\circ = -0.41\,V$) bei $pH = 0$ mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung reagieren ($Cr^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + \frac{1}{2}\,H_2$). Tatsächlich sind jedoch Chrom(II)-Ionen auch in saurer Lösung längere Zeit beständig.

Umgekehrt wirkt der Wasserstoff gegenüber wässerigen Lösungen von Oxidationsmitteln, mit denen er aufgrund der Redoxpotentialverhältnisse unter Wasserstoffaufnahme (Bildung von Wasser) reagieren sollte, bei normalen Temperaturen meist nicht reduzierend. So sollte beispielsweise Fe^{3+} entsprechend dem für die Ionenumladung $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ in saurer Lösung gültigen Normalpotential ($E^\circ = +0.771\,V$) bei $pH = 0$ in Wasser von Wasserstoff reduziert werden

($Fe^{3+} + \frac{1}{2} H_2 \rightleftharpoons Fe^{2+} + H^+$). Tatsächlich wirkt H_2 jedoch auf Eisen(III)-Ionenlösungen nicht ein. Selbst so starke Oxidationsmittel wie MnO_4^- oder $S_2O_8^{2-}$ werden in wässerigen Lösungen von Wasserstoff nicht angegriffen.

Das Potential eines Redoxsystems, an dem H^+-Ionen beteiligt sind, wird beim Übergang von saurer (pH = 0) zu neutraler (pH = 7) und zu alkalischer Lösung (pH = 14), falls die übrigen Teilnehmer des Redoxsystems unverändert bleiben und das Verhältnis H^+/e^- gleich 1 ist (Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + $n\,H^+ + n\,e^-$) ganz allgemein um 0.414 bzw. 0.828 V negativer. So entspricht etwa dem Potentialwert −0.225 V des Redoxsystems AsH_3/As in saurer Lösung ($AsH_3 \rightleftharpoons As + 3\,H^+ + 3\,e^-$) ein Potentialwert $-0.225 - 0.414 = -0.639$ V in neutraler und $-0.225 - 0.828 = -1.053$ V in alkalischer Lösung ($AsH_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons As + 3\,H_2O + 3\,e^-$).

Beim Sauerstoff ($\frac{1}{2} H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{4} O_2 + H^+ + e^-$) ergibt sich – da $E^\circ = +1.229$ V ist – gemäß (7.58),

$$E_{O_2} = +1.229 + 0.059\,16 \log c_{H^+} \quad \text{bzw.} \quad E_{O_2} = +1.229 - 0.059\,16\,\text{pH}$$

das Normalpotential in 1-molarer H^+-Lösung (pH = 0) zu +1.229, in reinem Wasser (pH = 7) zu $+1.229 - 0.059\,16 \times 7 = +0.815$ und in 1-molarer OH^--Lösung (pH = 14) zu $+1.229 - 0.059\,16 \times 14 = +0.401$ V. Sauerstoff kann somit thermodynamisch alles oxidieren, was bei pH 0 ein Potential von $< +1.229$, bei pH 7 von $< +0.815$ und bei pH 14 von $< +0.401$ V besitzt, wirkt also in saurer Lösung wesentlich stärker oxidierend als in alkalischer. So wird z. B. Cr(II) ($E^\circ = -0.41$ V in saurer und neutraler, −1.33 V in alkalischer Lösung) in luftgesättigtem Wasser rasch zu Cr(III) oxidiert, während es in luftfreiem Wasser beständig ist und in saurer (E° von H_2 0.00 V) und alkalischer Lösung (E° von H_2 −0.83 V) langsam (s. oben) Wasserstoff entwickelt. Auch Fe(II) ($E^\circ = +0.771$ V in saurer, −0.69 V in alkalischer Lösung) ist in luftfreiem Wasser stabil, während es in Gegenwart von Luft in Wasser langsam, in Säuren und Laugen schnell zu Fe(III) oxidiert wird. Umgekehrt lässt sich H_2O in wässeriger Lösung nur durch solche Stoffe zu O_2 oxidieren, deren Potential bei pH 0 bzw. 7 bzw. 14 positiver ist als +1.229, +0.815 bzw. +0.401 V.

Zum Unterschied von den im Allgemeinen stark gehemmten Reaktionen des Wasserstoffs mit in Wasser gelösten Oxidationsmitteln sind Umsetzungen von Sauerstoff mit in Wasser gelösten Reduktionsmitteln in vielen Fällen nicht gehemmt. Große Hemmung weist demgegenüber praktisch immer die Oxidation des Wassers zu Sauerstoff ($2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$) auf. So sollte etwa Chlorat ClO_3^- entsprechend dem für die Redoxreaktion $Cl^- + 3\,H_2O \longrightarrow ClO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^-$ in saurer Lösung gültigen Normalpotentials ($E^\circ = +1.45$ V) bei pH = 0 unter Sauerstoffentwicklung mit Wasser reagieren. Tatsächlich sind jedoch Chlorate in Wasser stabil. Ein Oxidationsmittel, das aus Wasser Sauerstoff rasch in Freiheit setzt, ist z. B. das Fluor.

2.3 Die elektrolytische Zersetzung

Die in den vorangehenden Abschnitten behandelte Theorie der galvanischen Elemente ermöglicht nunmehr auch ein besseres Verständnis für den Vorgang der elektrolytischen Zersetzung, da es sich bei der Elektrolyse um eine Umkehrung der in einem galvanischen Element freiwillig ablaufenden Redox-Reaktion handelt.

Schalten wir beispielsweise eine in Zinksulfatlösung tauchende Zinkelektrode mit einer in Kupfersulfatlösung eintauchenden Kupferelektrode zu einem Daniell-Element zusammen, so »fließt« bei leitender Verbindung der beiden Elektroden durch einen äußeren Schließungsdraht der Elektronen-»Strom« gemäß dem vorhandenen Potential-»Gefälle« vom »höheren« (−0.76 V) zum »tieferen« (+0.34 V) Potential-»Niveau« (Abb. 7.12):

$$\begin{aligned} Zn &\longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^- \quad (a) \\ 2\,e^- + Cu^{2+} &\longrightarrow Cu \quad (b) \\ \hline Zn + Cu^{2+} &\longrightarrow Zn^{2+} + Cu \end{aligned} \qquad (7.69)$$

Das Zink reduziert mit anderen Worten die Kupfer-Ionen zu metallischem Kupfer. Dabei wird eine elektrische Arbeitsmenge verfügbar, die durch das Produkt aus Potentialdifferenz und fließender Elektrizitätsmessung (Volt × Coulomb = Joule oder Volt × Faraday = Faradayvolt oder Volt × Elektronenladung = Elektronenvolt) gegeben ist.

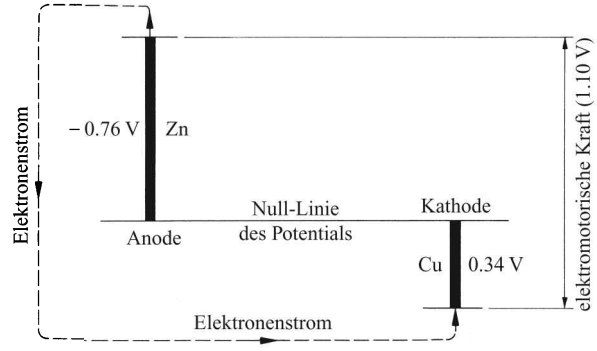


Abb. 7.12 Elektromotorische Kraft des Daniell-Elements.

Der umgekehrte Vorgang, d. h. die Abscheidung von Zink und die Auflösung von Kupfer, lässt sich nur dann erzwingen, wenn man durch Einschaltung einer Stromquelle von genügender Spannung in den äußeren Stromkreis der Zinkelektrode ein »höheres« (d. h. negativeres) Potential als –0.76 und der Kupferelektrode ein »tieferes« (d. h. positiveres) Potential als +0.34 V erteilt und damit in Umkehrung der Stromrichtung von Abb. 7.12 dem Kupfer Elektronen entzieht, dem Zink Elektronen aufzwingt (Abb. 7.13). Denn dann nimmt gemäß dem zwischen Stromquelle und Elektrode vorhandenen Potential-»gefälle« die vorher Elektronen-abführende Zinkanode (7.69a) jetzt Elektronen aus der Stromquelle auf und wird damit zur Elektronen-zuführenden Kathode (7.70a), während die vorher Elektronen-zuführende Kupferkathode (7.69b) jetzt Elektronen an die Stromquelle abgibt und damit zur Elektronen-abführenden Anode (7.70b) wird (»Elektroden« können somit – je nach Stromrichtung – sowohl als »Kathoden« als auch »Anoden« wirken).

$$\begin{aligned} Zn^{2+} + 2\,e^- &\longrightarrow Zn \qquad (a)\\ Cu &\longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- \qquad (b)\\ \hline Zn^{2+} + Cu &\longrightarrow Zn + Cu^{2+} \end{aligned} \qquad (7.70)$$

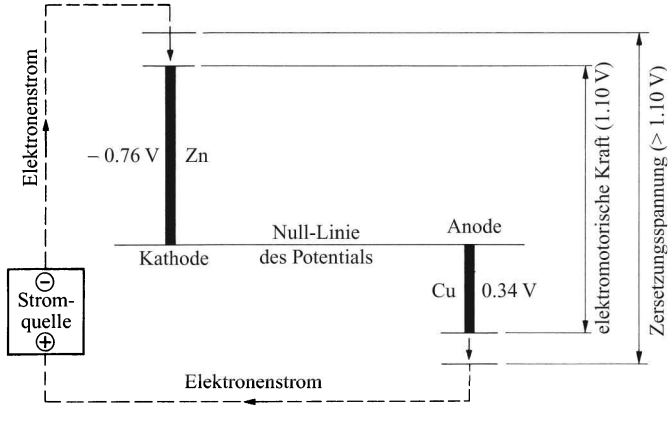


Abb. 7.13 Elektromotorische Kraft und Zersetzungsspannung.

Insgesamt geht damit unter gleichzeitiger Abscheidung von Zink (anstelle von H_2, dessen Entladung gehemmt ist, s. unten) Kupfer in Lösung. Die für eine solche elektrolytische Zersetzung (»Elektrolyse«) erforderliche »Zersetzungsspannung« muss, wie aus Abb. 7.13 hervorgeht, ganz allgemein mindestens etwas größer als die elektromotorische Kraft des freiwillig ablaufenden Vorgangs sein. Das Mehr an Spannung (U) dient dabei zur Überwindung des Ohm'schen Widerstandes R der Zelle und damit zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Stromstärke I gemäß dem »Ohm'schen Gesetz« ($U = I \cdot R$). Im Falle unseres Daniell'schen Elements muss also die Zersetzungsspannung größer als $0.76 + 0.34 = 1.10\,V$ sein (naturgemäß sind auch Zersetzungsspannungen wie die Normalpotentiale konzentrationsabhängig).

Die bei der Elektrolyse angewandte Stromquelle (vgl. Abb. 7.13) wirkt gewissermaßen als »Elektronenumlaufpumpe«. Sie »saugt« an der Anode (Kupfer) die Elektronen mit »Unterdruck« ab, »komprimiert« sie auf höheren »Druck« (die hierfür erforderliche Energie wird bei chemischen Stromquellen durch einen freiwillig ablaufenden chemischen Vorgang – beim Bleiakkumulator z. B. durch die Reaktion $Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O^+$ Energie – geliefert) und »presst« die Elektronen mit diesem höheren »Druck« in die Kathode (Zink) ein. Die hineingesteckte Arbeit speichert sich dabei in Form der Elektrolyseprodukte (im Falle des betrachteten Daniell-Elements also in Form der im Vergleich zu den Ausgangsstoffen Zn^{2+} und Cu energiereicheren Endprodukte Zn und Cu^{2+}) auf. Entfernt man die Elektronenpumpe (Stromquelle) aus dem äußeren Stromkreis (vgl. Abb. 7.12) und ersetzt sie durch einen Widerstandsdraht, so kehrt sich entsprechend dem zwischen Zink und Kupfer vorhandenen Potentialgefälle automatisch die Stromrichtung um, indem jetzt wieder das Elektronen-affinere Kupfer dem weniger Elektronen-affinen Zink die Elektronen entzieht.

Befinden sich in einer Lösung mehrere entladbare Ionensorten, so hängt die Reihenfolge der Entladung von der relativen Größe der verschiedenen Einzelpotentiale ab. Eine wässerige Natriumchloridlösung enthält beispielsweise Natrium-, Wasserstoff-, Chlorid- und Hydroxid-Ionen. Ihre Einzelpotentiale haben in 1-molarer Natriumchloridlösung die Werte $E_{Na} = -2.7\,V$, $E_{H_2} = -0.4\,V$, $E_{Cl_2} = +1.4\,V$, E_{O_2} anstelle +0.8 V größer als 1.4 V (s. unten). Führt man daher in die Lösung etwa zwei Platinelektroden ein und legt an die Elektroden eine steigende Spannung an, so wird (vgl. Abb. 7.14) der Elektronenstrom zu fließen beginnen, sobald die Einzelpotentiale von Wasserstoff und Chlor überschritten werden. Die Natrium- und Hydroxid-Ionen bleiben unentladen als Natronlauge, NaOH, zurück. Man benutzt die Verschiedenheit der Abscheidungsspannung von Metallen und Nichtmetallen in der Analyse häufig zur Trennung und Bestimmung von Kationen und Anionen (»Elektroanalyse« und »Polarographie«; vgl. Lehrbücher der analytischen Chemie).

Bei ungünstiger Lage der Potentiale lassen sich häufig durch Konzentrationsänderungen, Komplexierung der Ionen (vgl. S. 251), Anwendung von Überspannungselektroden usw. die für

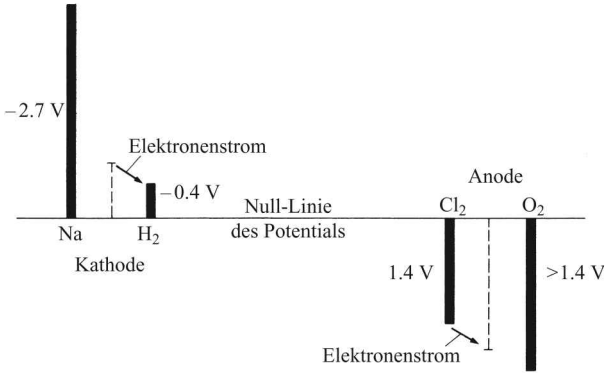


Abb. 7.14 Potentialverhältnisse bei der Elektrolyse einer 1-molaren wässerigen Natriumchlorid-Lösung.

eine erfolgreiche Elektrolyse erforderlichen Potentialverhältnisse schaffen. So kann man z. B. bei der Elektrolyse wässeriger Natriumchloridlösungen durch Anwendung von Quecksilberkathoden und von hohen Natriumchlorid-Konzentrationen die Abscheidung von Natrium statt Wasserstoff erzwingen (vgl. S. 480), weil unter diesen Versuchsbedingungen das Natriumpotential $E = E^\circ + 0.059\,16 \log c_{Na^+}/c_{Na}$ infolge Vergrößerung von c_{Na^+} und Verkleinerung von c_{Na} (Amalgambildung) so weit nach der positiven und das Wasserstoffpotential ($E = 0.059\,16 \log c_{H^+}$) infolge der großen Überspannung des Wasserstoffs an Quecksilber so weit nach der negativen Seite hin verschoben wird, dass Natrium und Wasserstoff in der Spannungsreihe ihre Plätze tauschen.

Die Überspannung η des Wasserstoffs an Quecksilber beträgt bei Raumtemperatur und niedrigen Stromdichten 0.78 V, an Blei bis 0.78 V, an Zink 0.70 V, an blankem Platin 0.10 V (platiniertes Pt 0.005 V), die des Sauerstoffs an Nickel 0.1, an Eisen 0.24 und an blankem Platin 0.44 V. Sie nimmt ganz allgemein mit wachsender Stromdichte I zu: $\eta = a + b \cdot \log I$ (a abhängig von der Art der Elektrode, b von der Natur des entwickelten Gases).

Elektrolysen spielen in Wissenschaft und Technik eine große Rolle. Als Beispiele seien die an anderen Stellen des Lehrbuches eingehend besprochenen Verfahren der »Chloralkali-Elektrolyse« zur Gewinnung von Cl_2 und NaOH, der »Schmelz-Elektrolyse« zur Herstellung und Reinigung von Metallen, der »elektrolytischen Raffination« von Metallen (z. B. Cu, Ag, Au, Pt-Metalle) oder des »Aufladens von Batterien« (s. nachfolgend) genannt.

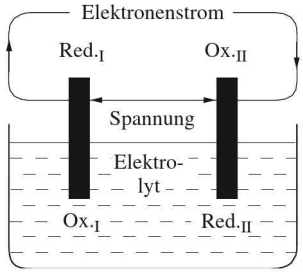
2.4 Elektrische Batterien

i **Geschichtliches.** Die Bezeichnung »galvanische Elemente« (»galvanische Zellen«) erfolgte zu Ehren des italienischen Arztes und Naturforschers Luigi Galvani (1737–1798), der viele elektrische Erscheinungen untersuchte (bekannt ist der Froschschenkelversuch aus dem Jahre 1789). Als galvanische Zellen, die frühzeitig größere technische Bedeutung erlangten, seien genannt: das 1836 vom englischen Forscher John Frederic Daniell (1790–1845) entdeckte Zn/Cu-Element (»Daniell-Element«), das 1859 vom französischen Forscher Gaston Planté (1834–1889) entdeckte Pb/PbO_2-Element (Vorläufer des »Bleiakkus«), das 1860 vom französischen Forscher Georges Leclanché (1839–1882) entdeckte Zn/MnO_2-Element (»Leclanché-Element«) sowie das 1899 vom schwedischen Chemiker Waldemar Jungner (1869–1924) entdeckte Cd/NiO(OH)-Element (»Jungner-Element«). Entwicklungen jüngeren Datums sind die Li^-, die MH/NiO(OH)- und die Na-Batterien. Da die Vorgänge im Daniell-Element umkehrbar sind, ist die betreffende Zelle als Vorläufer der Akkumulatoren zu betrachten. Die Elektrolyse und der Akkumulator wurden vom Münchener Privatgelehrten Johann Wilhelm Ritter (1776–1810) um 1800 entdeckt.

Ob Taschenlampe, Computer, Taschenradios, Laptops, Taschenrechner, Filmkameras, Mobiltelefone, Armbanduhren, Walkman's, Spielzeuge, Blitzgeräte, Akkubohrer, Hörgeräte, Herzschrittmacher: Es sind elektrische Batterien, welche für den Betrieb dieser Gebrauchsartikel die notwendige elektrische Gleichspannung und den Elektronenstrom liefern. Elektrische Batterien ermöglichen des weiteren das Starten eines Autos, auch den Betrieb von Kraftfahrzeugen sowie von Kraftwerken, die Notversorgung wirtschaftlicher, wissenschaftlicher oder medizinischer Einrichtungen nach einem Stromausfall und vieles mehr. Wie sind diese unentbehrlichen Begleiter unseres täglichen Lebens aufgebaut, wie funktionieren die elektrischen Batterien? Der Beantwortung dieser Fragen diene das nachfolgend Besprochene.

»Galvanische Zellen« (»galvanische Elemente«) bestehen – im Sinne des weiter oben Besprochenem – aus zwei – durch einen ionendurchlässigen, aber elektronenundurchlässigen Elektrolyten voneinander – getrennten Elektroden, die als Folge chemischer Reaktionen an letzteren (»Entladung« der Zelle) chemische Energie in nutzbare elektrische Energie umwandeln. Man unterscheidet hierbei galvanische Zellen, die nur einmal entladen werden können, sowie solche, die nach Stromabgabe durch eine äußere Stromzufuhr wieder aufladbar sind (vgl. Elektrolyse, S. 255) und somit nochmals (bis zu 500-mal und darüber) als Stromquelle wirken (irreversible, die Zelle zerstörende Prozesse beschränken deren Lebensdauer). Zur Erhöhung der

Zellspannung und der Stromausbeute werden mehrere dieser galvanischen Elemente zu nichtregenerierbaren »Primärbatterien« (»Batterien«[18] im engeren Sinne, »Wegwerfbatterien«) oder zu regenerierbaren »Sekundärbatterien«(»Akkumulatoren«[18], »Stromspeicher«) zusammengefasst (im englischen Sprachgebrauch werden üblicherweise auch Zellen als Batterien bezeichnet). Von den erwähnten Batterien, die eine einmalige bzw. – nach zwischenzeitlichem Wiederaufladen – auch mehrmalige Stromentnahme erlauben, grenzt man noch die »Brennstoffzellen« (bzw. »Stacks«[18] dieser Zellen) ab, welche dadurch kontinuierlich Strom liefern, dass der porösen negativen Elektrode ununterbrochen gasförmiger Brennstoff (H_2, CO), der porösen positiven Elektrode ständig gasförmiges Oxidationsmittel (Luft, O_2) zugeführt wird. In stark vereinfachender Weise bringen die Abb. 7.15 und die Gleichungen (7.71) die Wirkungsweise der elektrischen Batterien zum Ausdruck (Entsprechendes gilt für Brennstoffzellen), wobei die Redoxteilreaktionen (7.71a) und (7.71b) im Falle der nicht regenerierbaren Batterien unter Energieabgabe (S. 242) nur von links nach rechts, die der regenerierbaren Batterien unter Energieaufnahme (S. 256) zusätzlich von rechts nach links ablaufen können. Die Addition bei der Teilreaktionen ergibt dann die Gesamtreaktion (7.71c) der elektrischen Batterie, deren Ablauf von links nach rechts dem »Entladen« (E) und von rechts nach links dem »Laden« (L) der Batterie entspricht (die Zahl der von $Red._I$ abgegebenen und von $Ox._{II}$ aufgenommenen Elektronen ist – anders als in (7.71) wiedergegeben – häufig unterschiedlich).



$$\mathrm{Red._I} \rightleftharpoons \mathrm{Ox._I} + n\ominus \qquad (23a)$$

$$\mathrm{Ox._{II}} + n\ominus \rightleftharpoons \mathrm{Red._{II}} \qquad (23b)$$

$$\mathrm{Red._I} + \mathrm{Ox._{II}} \underset{\mathrm{L}}{\overset{\mathrm{E}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ox._I} + \mathrm{Red._{II}} + \text{Energie} \qquad (23c)$$

Abb. 7.15 Aufbau einer Batteriezelle (schematisch), E = Entladen, L = Laden.

$$\mathrm{Red._I} \rightleftharpoons \mathrm{Ox._I} + n\,e^- \qquad (7.71a)$$

$$\mathrm{Ox._{II}} + n\,e^- \rightleftharpoons \mathrm{Red._{II}} \qquad (7.71b)$$

$$\mathrm{Red._I} + \mathrm{Ox._{II}} \underset{\mathrm{L}}{\overset{\mathrm{E}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{Ox._I} + \mathrm{Red._{II}} + \text{Energie}\,. \qquad (7.71c)$$

In Tab. 7.7 sind – abgesehen von Brennstoffzellen (S. 294) – die wichtigsten technisch genutzten elektrischen (Lithium-, Natrium-, Zink-, Blei- bzw. Hydrid-) Primär- und Sekundärbatterien zusammengestellt. Wiedergegeben sind deren Aktivmassen in geladenem und entladenem Zustand sowie die genutzten Elektrolyte, des weiteren einige charakteristische Kenndaten und Anwendungen (für Einzelheiten vgl. Seitenverweise). Die Benennung der Batterien erfolgt in vereinfachender Weise meist durch Angabe der reagierenden Elemente: Lithium-Mangan bzw. Zink-Mangan-Batterie usw. Die betreffenden Aktivmassen der Elektroden (negativer Pol = Elemente sowie Hydrid mit ausreichender Reduktionskraft; positiver Pol = Elemente, Elementoxide, Elementhalogenide mit ausreichender Oxidationskraft) sind meistens fest, gelegentlich aber auch flüssig (Na-Batterie) oder gasförmig (Brennstoffzellen, Zn/O_2-Zelle). Feste Aktivmassen bringt man meist fein verteilt auf dem Stromleiter auf (z. B. stromleitendes Gitter, Li eingelagert in Graphit) oder dispergiert sie im Elektrolyten, während gasförmige Aktivmassen über poröse

[18] Batterie (franz.) = mit mehreren Geschützen bestückte militärische Grundeinheit (battre = schlagen, Geschlagene); mit dem Fremdwort Batterie verbindet sich somit die Vorstellung vom »Zusammenwirken mehrerer Elemente zu einer Krafteinheit«; accumulare (lat.) = anhäufen; stack (engl.) = Stapel.

Tab. 7.7 Ausgewählte Primär- und Sekundärbatterien. Für Einzelheiten vgl. Seitenquerverweise, bezüglich der Brennstoffzellen S. 294.

Wichtige Typen von Batterien Aktivmassen[b]	Elektrolyte	Spannung[a] Temperatur[c]	Energie- dichte[d]	Giftig- keit	Anwendung (bzgl. Consumer vgl.[e])	Vgl. Seite
Primärbatterien						
Zn/MnO_2 $ZnCl_2/MnO(OH)$	NH_4Cl im Vlies	1.5–1.3 V Raumtemp.	$105\ W\,h\,kg^{-1}$ $125\ W\,h\,l^{-1}$	klein	Consumer	1752
Zn/MnO_2 $Zn(OH)_2/MnO(OH)$	wässerige KOH	1.5–1.3 V Raumtemp.	$140\ W\,h\,kg^{-1}$ $370\ W\,h\,l^{-1}$	klein	Consumer	1752
Li/MnO_2 $Li_{1-x}MnO_2$	organische[f] Elektrolyte[f]	2.8–2.6 V Raumtemp.	$300\ W\,h\,kg^{-1}$ $600\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Consumer	1484
$LiF/(CF)_n$ LiF/C_n	organische Elektrolyte	2.7–2.5 V Raumtemp.	$300\ W\,h\,kg^{-1}$ $500\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Consumer	1484
Sekundärbatterien						
Pb/PbO_2 $PbSO_4/PbSO_4$	wässerige H_2SO_4	2.0–1.8 V −20 bis 35 °C	$35\ W\,h\,kg^{-1}$ $100\ W\,h\,l^{-1}$	groß	Autostarter, Elektroauto, Notstrom, Kraftwerke	1188
$Cd/Ni(OH)$ $Cd(OH)_2/Ni(OH)_2$	wässerige KOH	1.2–1.0 V −40–45 °C	$50\ W\,h\,kg^{-1}$ $155\ W\,h\,l^{-1}$	groß	Consumer, Elektroauto, Notstrom, Raum-/Luftfahrt	2025
$MH/NiO(OH)$ $M/NiO(OH)_2$	wässerige KOH	1.2–1.0 V −20 bis 40 °C	$80\ W\,h\,kg^{-1}$ $200\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Consumer, Elektroauto, Raum-/Luftfahrt	323 2025
Zn/MnO_2 $Zn(OH)_2/MnO(OH)$	wässerige KOH	1.4–0.8 V −10 bis 65 °C	$75\ W\,h\,kg^{-1}$ $180\ W\,h\,l^{-1}$	klein	Consumer, Solarbetrieb	1752
$Zn/O_2(g)$ $Zn(OH)_2/H_2O$	wässeriges KOH	1.2–0.9 V 5 bis 35 °C	$85\ W\,h\,kg^{-1}$ $160\ W\,h\,l^{-1}$	klein	Consumer	1752
$LiC_6/Li_{1-x}CoO_2$ $C_n/LiCoO_2$	organische Elektrolyte[f]	4.0–3.0 V −30 bis 60 °C	$110\ W\,h\,kg^{-1}$ $275\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Consumer, Elektroauto	1484
$Na(fl)/Na_2S_{10}$ Na_2S_5/Na_2S_5	β-Al_2O_3 $(= NaAl_{11}O_{17})$	2.0–1.7 V 290 bis 330 °C	$100\ W\,h\,kg^{-1}$ $145\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Notstrom	1503
$Na(fl)/NiCl_2$ $NaCl/Ni$	β-Al_2O_3/ fl. $NaAlCl_4$	2.5–2.4 V 270 bis 350 °C	$85\ W\,h\,kg^{-1}$ $140\ W\,h\,l^{-1}$	mittel	Elektroauto	1503

a Die Ruhespannung des Akkus ist jeweils höher als die wiedergegebene Arbeitsspannung.
b Erste/zweite Zeile jeweils Aktivmasse nach Ladung/Entladung des Akkus.
c Innerhalb der wiedergegebenen Temperaturbereiche arbeitet der Akku.
d Die theoretische Energiedichte des Akkus ist jeweils größer als die wiedergegebene praktische.
e Zum Bereich der von Consumern genutzten Geräte zählen u. a. Taschenlampen, -radios, -rechner, Computer, Laptops, Mobiltelefone, Spielzeuge, Blitzgeräte, Akkubohrer, -schrauber.
f U. a. Ethylencarbonat (= 1,3-Dioxolan-2-on).

Elektroden zur Reaktion kommen. Als Elektrolyte nutzt man gemäß Tab. 7.7 abgesehen von festen Ionenleitern in einigen Fällen – sowohl wässerige als auch organische salzhaltige Medien, welche vielfach durch aufsaugende Stoffe (Vliese) verfestigt werden, wodurch derartige »Trockenbatterien« in jeder beliebigen Lage funktionsfähig bleiben.

Erwünscht sind elektrische Batterien mit großen Energiedichten (in $W\,h\,kg^{-1}$ oder $W\,h\,l^{-1}$), Zellspannungen sowie Wirkungsgraden. Von entscheidender Bedeutung für eine hohe Energiedichte (»Strombelastbarkeit«) der Batterie sind rasche elektrochemische Elektrodenprozesse (Beschleunigung durch Feinverteilung der Aktivmassen) und eine rasche Ionenbewegung in den Elektrolyten (feste Ionenleiter bei höheren Temperaturen zeigen vergleichbare Ionenwandergeschwindigkeiten wie wässerige Medien bei Raumtemperatur). Die Zellspannung ist gemäß dem auf S. 257 Besprochenen in wässerigen Elektrolyten auf 1.23 V begrenzt, lässt sich aber bei ausreichender H_2- und O_2-Überspannung bis auf 2 V steigern. Trotzdem kommt es bei der Batterieladung und auch -lagerung durch H_2- und O_2-Entwicklung (»Knallgasgemisch«) zu kritischen Druckanstiegen in den (meist geschlossenen) Systemen, welche durch geeignete Maßnahmen verhindert werden müssen. Nicht-wässerige Elektrolytlösungen ermöglichen andererseits Zellspannungen bis zu 4 V und damit den Einsatz reaktiver Aktivmassen; auch lassen sich derartige Zellen bei tiefen Temperaturen betreiben. Nachteile organischer Elektrolyte sind deren hohe Toxiztät, leichte Entflammbarkeit und niedrigere Leitfähigkeit. Der Wirkungsgrad der

Batterien (Ausmaß der Verwandlung chemischer in nutzbare elektrische Energie) ist aufgrund der eingeschränkten vollständigen Nutzung der Aktivmassen und der mit dem Batteriebetrieb verbundenen Wasserstoffentwicklung höchstens 50–80 %.

Was werden zukünftige Entwicklungen den elektrischen Batterien, was werden sie uns bringen? Der weltweite Absatz der Batterien, welche derzeit die einzigen mobilen Speicher des in Verbrennungs-, Wasser-, Solar- oder Kernkraftwerken durch Umwandlung von Wärme-, mechanischer, Sonnen- oder Kern- in elektrische Energie gewonnenen Stroms darstellen, dürfte in Zukunft steigen (global werden derzeit 40 Milliarden Batterien pro Jahr hergestellt, und zwar hauptsächlich Bleiakkus als Starterbatterien, darüber hinaus Primär- und Sekundärbatterien im Verhältnis ca. 10 : 1 (Primärbatterien sind wegen der energieverbrauchenden Herstellung der Aktivmassen ebenfalls Stromspeicher im weiteren Sinne). Eine Optimierung von Art, Anordnung und Verteilung der aktiven Komponenten der in Form von Knopf-, Zylinder-, Prismen-, Plattenzellen (bzw. von Modulen dieser Zellen) erhältlichen Batterien dürfte eine weitere Erhöhung von deren Wirkungsgrad ermöglichen und deren Anwendungsprofil hinsichtlich des gewünschten Einsatzes verbessern (z. B. Li-/Pb-/Cd-Batterien für Herzschrittmacher/Autostarter/Hochstromanwendungen; mit einem 250 kg schweren Pb/PbO_2-Akku kann ein Auto ca. 60 km weit fahren, während der Aktionsradius mit einem 250 kg schweren LiC_6/CoO_2-Akku ca. 250 km beträgt). Eine wichtige Rolle für die Entwicklung der zum Teil sehr giftigen Batterien wird wohl der Umweltschutz spielen. Denn Batterien müssen nicht nur entsorgt werden, sondern sie nutzen zur Herstellung und Wiederaufladung vielfach Elektrizität aus fossilen Brennstoffen.

3 Die Acidität und Basizität

Die Begriffe »Säure« und »Base«, wie sie 1887 von S. Arrhenius und W. Ostwald definiert wurden, haben eine ähnliche Erweiterung erfahren wie die vorstehend behandelten Begriffe »Reduktionsmittel« und »Oxidationsmittel«.

3.1 Ableitung neuer Säure- und Basebegriffe

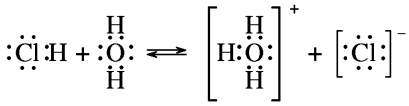
3.1.1 Brönsted-Säuren und -Basen

i **Geschichtliches.** A. L. Lavoisier (1743–1794) hielt noch den »Sauer«stoff (daher der Name) für das maßgebende »saure Prinzip« eines Stoffes, da beim Auflösen vieler Nichtmetalloxide in Wasser saure Lösungen entstehen (Oxygenium = Säurebildner). 1816 wies dann H. Davy (1779–1829) und später (1840) vor allem J. Liebig (1803–1873) dem durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff diese Rolle zu. Nach Arrhenius (1859–1927) schließlich ist nicht das Wasserstoff-Atom, sondern das Wasserstoff-Ion, nach J. N. Brönsted (1874–1947; dänische Schreibweise: Brønsted), T. M. Lowry (1874–1936) das Oxonium-Ion H_3O^+ als ursächlich für eine Säure in Wasser zu betrachten.

Aquasystem

Arrhenius und Ostwald verstanden unter einer Säure einen sauer schmeckenden Stoff wie HCl, der in wässeriger Lösung unter Bildung von Wasserstoff-Ionen dissoziiert (S. 57): $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$. Nach Brönsted und Lowry beruht die Säurewirkung eines Stoffes darauf, dass er an die Moleküle des Wassers Protonen abgibt (»protolytische Reaktion«) und so zur Bildung von Oxonium-Ionen H_3O^+ Veranlassung gibt, die den sauren Geschmack der Lösung bedingen. Ein

Beispiel dafür gibt (7.72).



(7.72)

Die Ionen einer wässerigen Salzsäure entstammen also nicht einer Dissoziation des Chlorwasserstoffs gemäß $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$, sondern einer (stark exothermen) chemischen Reaktion (7.72) zwischen Chlorwasserstoff und Wasser. Die gebildeten Oxonium-Ionen H_3O^+ liegen in Wasser als Hydronium-Ionen $[H_3O \cdot 3\,H_2O]^+ = H_9O_4^+$ vor, die ihrerseits hydratisiert sind (sowohl Oxonium- wie Hydronium-Salze lassen sich aus Lösungen isolieren). Der Kürze halber pflegt man statt der ausführlichen Gleichung (7.72) gewöhnlich die gekürzte Gleichung $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$ zu schreiben. Man muss sich dabei aber bewusst bleiben, dass die Wasserstoff-Ionen H^+ hier wie bei anderen Säuren HA in Wirklichkeit hydratisierte Oxonium-Ionen sind, dass also freie Protonen H^+ in Wasser (und anderen Medien) nicht existieren. Sie treten allerdings im Massenspektrometer (S. 66) bei Beschluss von H_2 mit Elektronen auf.

Definiert man nun ganz allgemein eine Säure als einen chemischen Stoff, der imstande ist, an Wasser oder andere Stoffe Protonen abzugeben (»Protonensäure«), so steht – ähnlich wie beim Begriff des Reduktionsmittels (s. oben, Abschnitt 2.1.1) – nichts im Wege, auch geladene Ionen als Säuren zu bezeichnen. Denn die saure Reaktion z. B. von Hydrogensulfaten ($MHSO_4$) oder Ammoniumsalzen (NH_4X) in wässeriger Lösung beruht ja auf einem ganz analogen Protonenübergang:

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \quad \text{bzw.} \quad NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3\,.$$

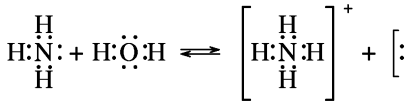
Dementsprechend unterscheidet man zwischen »Neutral-säuren« (z. B. HCl, HNO_3), »Anionsäuren« (z. B. HSO_4^-, $H_2PO_4^-$) und »Kation-säuren« (z. B. NH_4^+, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$).

Viele protonenfreie Stoffe wie Nichtmetalloxide oder Metallkationen (z. B. in Form der Metallhalogenide) verwandeln sich erst beim Auflösen durch Reaktion mit dem Wasser in Brönsted-Säuren z. B.

$$SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 \quad \text{bzw.} \quad Al^{3+} + 6\,H_2O \rightleftharpoons Al(OH_2)_6^{3+}.$$

Man bezeichnet derartige, durch Wasseranlagerung in Brönsted-Säuren überführbare (bzw. umgekehrt durch Wasserentzug aus Brönsted-Säuren hervorgehende) Stoffe als »Säureanhydride«. Das Schwefeltrioxid bzw. das Aluminium(III)-Kation stellen also das Säure-anhydrid der Schwefelsäure H_2SO_4 bzw. der Kationsäure $Al(OH_2)_6^{3+}$ oder $Cr(OH_2)_6^{3+}$ dar. Reagieren Metallsalze M^+X^- (M^+ = Metallkation) in Wasser sauer, so beruht die saure Wirkung mithin auf der großen Stärke der in Wasser gebildeten Kationsäure $M(OH_2)_n^+$ [$M(OH_2)_n^+ + H_2O \rightleftharpoons M(OH_2)_{n-1}(OH) + H_3O^+$] und nicht – wie früher angenommen (vgl. S. 227) – auf der geringen Stärke der Base MOH ($M^+ + H_2O \rightleftharpoons MOH + H^+$).

Unter einer Base verstanden Arrhenius und Ostwald einen seifig schmeckenden Stoff wie NaOH, der in wässeriger Lösung unter Bildung von Hydroxid-Ionen dissoziiert (S. 57): $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$. Nach Brönsted und Lowry dagegen beruht die Basewirkung eines Stoffes darauf, dass er von Wassermolekülen Protonen aufnimmt und so zur Bildung von Hydroxid-Ionen OH^- Veranlassung gibt, die den basischen Charakter der Lösung bedingen, z. B.:



(7.73)

Die Ionen NH_4^+ und OH^- einer wässerigen Ammoniaklösung kommen also nicht durch teilweise Dissoziation einer in der Lösung vorhandenen Base NH_4OH zustande: $NH_4OH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$, sondern durch eine chemische Reaktion zwischen Ammoniak und Wasser gemäß (7.73). Undissoziierte NH_4OH-Moleküle existieren in einer wässerigen Ammoniaklösung

nicht. Mithin stellt Ammoniak nicht – wie man früher glaubte – das »Base-anhydrid« einer in Wasser gelösten Base NH_4OH, sondern die (Brönsted-)Base selbst dar.

Gemäß der neuen Basedefinition können auch geladene Ionen Basen sein, z. B.

$$ClO^- + H_2O \rightleftharpoons ClOH + OH^-,$$

$$[Be(OH_2)_3(OH)]^+ + H_2O \rightleftharpoons [Be(OH_2)_4]^{2+} + OH^-,$$

und wir können daher auch hier zwischen »Neutral-Basen« (z. B. NH_3, NH_2OH), »Anion-Basen« (z. B. ClO^-, HPO_4^{2-}) und »Kation-Basen« (z. B. $[Be(OH_2)_3OH]^+$, $[Al(OH_2)_5OH]^{2+}$, $[Cr(OH_2)_5OH]^{2+}$) unterscheiden. Die häufig als Base-Prototyp angesehenen Metallhydroxide $M(OH)_n$ sind nur ein spezieller Fall von Anionbasen, da die Basewirkung dieser Verbindungen auf die Hydroxid-Ionen OH^- zurückzuführen ist, bei welchen sich der Protonenübergang vom Wasser zum Anion wegen der Gleichheit von linker und rechter Seite der Reaktionsgleichung ($OH^- + H_2O \rightleftharpoons H_2O + OH^-$) nach außen hin ebensowenig bemerkbar macht wie der Protonenübergang vom Oxonium-Ion zum Wasser ($H_3O^+ + H_2O \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+$).

Der früher als Hydrolyse von Salzen bezeichnete Vorgang ist nichts anderes als die Säure-Wirkung von Ionensäuren bzw. Base-Wirkung von Ionenbasen; die Bezeichnung Hydrolyse müsste daher in solchen Fällen nicht mehr gebraucht werden. Gerechtfertigt ist der Ausdruck Hydrolyse dagegen bei der Zerlegung kovalenter Bindungen durch Wasser (z. B. $\rangle P-Cl + H_2O \longrightarrow \rangle P-OH + HCl$).

Die im vorstehenden besprochene, von dem dänischen Physikochemiker Johannes Nikolaus Brönsted (1879–1947) und dem englischen Chemiker Thomas Martin Lowry (1874–1936) (siehe Geschichtliches) unabhängig voneinander im Jahre 1923 entwickelte Definition der Säuren und Basen lässt sich zu der Gleichung

$$\text{Säure} \underset{\text{Protonenaufnahme}}{\overset{\text{Protonenabgabe}}{\rightleftharpoons}} \text{Base} + \text{Proton} \tag{7.74}$$

zusammenfassen, welche ganz der Definitionsgleichung eines Reduktions- und Oxidationsmittels (s. dort) entspricht. Man nennt die durch (7.74) definierten Säuren und Basen »Brönsted-Säuren« (Protonendonatoren) und »Brönsted-Basen« (Protonenakzeptoren), ein der Definitionsgleichung (7.74) entsprechendes protonenabgebendes und -aufnehmendes System auch als Säure-Base-Paar (»korrespondierendes« bzw. »konjugiertes Säure-Base-System«). Da unter normalen chemischen Bedingungen in kondensierter Phase keine freien Protonen existieren, erfolgt die zur korrespondierenden (konjugierten) Base einer Säure führende Protonenabgabe nur in Anwesenheit einer geeigneten Base (z. B. Wasser), welche die abgegebenen Protonen unter Übergang in die korrespondierende (konjugierte) Säure aufzunehmen vermag. Mithin setzen sich Säure-Base-Reaktionen (7.75) immer aus zwei korrespondierenden Säure-Base-Paaren (»Säure-Base-Halbreaktionen«) wie folgt zusammen:

$$\text{Säure}_I + \rightleftharpoons \text{Base}_I + H^+ \tag{7.75a}$$

$$\text{Base}_{II} + H^+ \rightleftharpoons \text{Säure}_{II} \tag{7.75b}$$

$$\text{Säure}_I + \text{Base}_{II} \rightleftharpoons \text{Base}_I + \text{Säure}_{II}. \tag{7.75}$$

Zum Unterschied von den häufig gehemmten Redox-Reaktionen verlaufen Säure-Base-Reaktionen in Wasser immer sehr rasch. Dies rührt daher, dass einerseits selbst sehr schwache Säuren ihre Protonen – zumindest zu einem geringen Bruchteil – an das Wasser unter Bildung hydratisierter Protonen H_{aq}^+ (»Hydronium-Ionen«) rasch abzugeben und Basen die in Wasser gelösten Protonen rasch aufzunehmen in der Lage sind und dass andererseits die Hydronium-Ionen unbegrenzt stabil sind. Demgegenüber vermögen nur stärkste Reduktionsmittel wie z. B. die Alkali- und Erdalkalimetalle Elektronen an das Wasser unter Bildung von hydratisierten Elektronen

e_{aq}^- abzugeben, wobei letztere zudem sehr instabil sind und sich rasch gemäß $e_{aq}^- + H_2O \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + OH^-$ bzw. $e_{aq}^- + H_3O^+ \longrightarrow \frac{1}{2} H_2 + H_2O$ umsetzen. Zum Unterschied von der Protonenübertragung zwischen zwei Säure-Base-Systemen kann das Wasser im Falle von Redox-Reaktionen demgemäß in den überwiegenden Fällen keine Elektronenübertragung zwischen den Redox-Teilsystemen vermitteln, so dass sich Redox-Reaktionen meistens auf umständlicheren – oft gehemmten – Wegen abwickeln.

Protonenhaltige und protonenfreie Systeme

Die Brönsted'sche Definition der Säuren und Basen gemäß (7.74) ist nicht auf das Lösungsmittel Wasser (»Aquasystem«) beschränkt, sondern gilt auch für Reaktionen ohne Lösungsmittel oder für »wasserähnliche« Lösungsmittel wie flüssiges Ammoniak (»Ammonosystem«) oder Hydrogenfluorid. An die Stelle der in wässeriger Lösung durch Protonenabgabe bzw. -aufnahme entstehenden Oxonium- und Hydroxid-Ionen treten dann natürlich andere Ionen. So entspricht z. B. im flüssigen Ammoniaksystem dem Oxonium-Ion H_3O^+ das Ammonium-Ion NH_4^+ und dem Hydroxid-Ion OH^- das Amid-Ion NH_2^-; z. B.:

$$\underset{\text{(Neutralsäure)}}{HCl} + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-, \qquad \underset{\text{(Anionbase)}}{CH_3^-} + NH_3 \rightleftharpoons CH_4 + NH_2^-.$$

Die Neutralisation besteht bei diesem Ammonosystem in einer Vereinigung von Ammonium- und Amid-Ionen zu Ammoniak:

$$NH_4^+ + NH_2^- \longrightarrow 2\,NH_3$$

(Ionenprodukt $c_{NH_4^+} \cdot c_{NH_2^-} = 10^{-32}$ [mol^2 l^{-2}] bei −34 °C, Neutralpunkt bei pH = 16). Sie erfolgt z. B. beim Zusammengeben von Ammoniumchlorid (Säure) und Natriumamid (Base) in flüssigem Ammoniak, lässt sich mit geeigneten Indikatoren verfolgen und entspricht ganz der Vereinigung von Oxonium- und Hydroxid-Ionen zu Wasser:

$$H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2\,H_2O$$

(Ionenprodukt $c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14}$ [mol^2 l^{-2}] bei 25 °C, Neutralpunkt bei pH = 7) beim Zusammengeben wässeriger Lösungen von Salzsäure und Natriumhydroxid (Näheres vgl. bei Ammoniak, S. 757).

Allgemein wirken in »protonenhaltigen« Lösungsmitteln (»Solvenzien«) HA mit Eigendissoziation (7.76a)

$$2\,HA \rightleftharpoons H_2A^+ + A^-. \tag{7.76a}$$

Stoffe, welche die Konzentration des kationischen Bestandteils des betreffenden Lösungsmittels erhöhen, als Säuren und Stoffe, welche diese erniedrigen (d. h. die Konzentration des anionischen Bestandteils erhöhen) als Basen. Kommt dem betreffenden Solvens das Ionenprodukt (»Autoprotolyse-Konstante«) $K_{HA} = c_{H_2A^+} \cdot c_{A^-}$ zu, so ergibt sich der Neutralpunkt jeweils zu $c_{H_2A^+} = \sqrt{K_{HA}}$ bzw. $pH = \frac{1}{2} pK_{HA}$. Nachfolgend sind K_{HA}-Werte [mol^2 l^2] einiger wichtiger Solvenzien zusammengestellt (in Klammern °C)

H_2SO_4 (25 °C) $10^{-2.9}$; HF (0 °C) $10^{-10.7}$; H_2O (25 °C) $10^{-14.0}$; CH_3CO_2H (25 °C) $10^{-15.8}$;
CH_3OH (25 °C) $10^{-16.7}$; NH_3 (−34 °C) 10^{-32}; NH_3 (25 °C) $10^{-27.7}$; H_2S (25 °C) $10^{-32.6}$

Wie bereits angedeutet (s. oben), bestimmt ein Solvens wesentlich die Säure-Base-Wirkung eines Stoffs. So verhalten sich etwa chemische Stoffe in flüssigem Ammoniak bevorzugt als Säuren, in Schwefelsäure bevorzugt als Basen. Z. B. wirkt Essigsäure in NH_3 als starke Säure, in H_2SO_4 als starke Base (in H_2O ist CH_3COOH eine schwache Säure). Nur besonders basische

Stoffe wie das Hydrid-Ion H^- sind in NH_3 noch Basen bzw. besonders saure Stoffe wie die Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ in H_2SO_4 Säuren.

Die Definition (7.74) lässt sich sinngemäß auf »protonenfreie« Lösungsmittel BA (B = Baserest, A = Säurerest) übertragen, sofern diese Eigendissoziation gemäß (7.76b) zeigen:

$$BA \rightleftharpoons B^+ + A^-, \quad 2\,BA \rightleftharpoons B_2A^+ + A^-, \quad 2\,BA \rightleftharpoons B^+ + BA_2^-. \tag{7.76b}$$

So genannte »Solvo-Säuren« sind in diesen Medien Stoffe, welche durch Abgabe von B^+-Kationen bzw. durch Aufnahme von A^--Anionen die Konzentration der charakteristischen Lösungmittel-Kationen (B^+, B_2A^+) erhöhen. Als »Solvo-Basen« bezeichnet man umgekehrt Stoffe, die durch Abgabe von A^--Anionen bzw. Aufnahme von B^+-Kationen die Konzentration der charakteristischen Lösungsmittel-Anionen (A^-, BA_2^-) steigern. Zum Beispiel dissoziiert flüssiges BrF_3 (Flüssigkeitsbereich 8.8 bis 125.8 °C) in geringen Maße nach $2\,BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-$, wonach im BrF_3-System mithin Fluorid-Akzeptoren wie SbF_5 Solvo-Säuren, Fluorid-Donatoren wie NaF Solvo-Basen sind. Des Weiteren dissoziiert das in $M^+AlCl_4^-$-Schmelzen vorliegende $AlCl_4^-$-Anion gemäß $AlCl_4^- \rightleftharpoons AlCl_3 + Cl^-$, sodass in solchen Schmelzen Chlorid-Akzeptoren wie BCl_3, $AlCl_3$, $SbCl_5$ Solvo-Säuren und Chlorid-Donatoren wie NaCl Solvo-Basen sind ($M^+ = Na^+$ bzw. N-Butylpyridinium $BuNC_5H_5^+$ bei 151 bzw. 40 °C). Die Lösungsmittel BA werden ihrerseits definitionsgemäß als neutral eingestuft.

Redox- sowie Säure-Base-Reaktionen weisen in protischen Medien (einschließlich H_2O) sowie in aprotischen Medien viele Gemeinsamkeiten auf, wobei die vorgegebenen Eigenschaften eines bestimmten Solvens naturgemäß dessen Verwendung vor anderen Lösungsmitteln notwendig machen kann, um anstehende chemische Probleme zu lösen. Einige Beispiele mögen dies verdeutlichen:

Redoxreaktionen. Wie in Wasser, so sind auch in anderen protischen sowie aprotischen Solvenzien Oxidationsmittel im Sauren, Reduktionsmittel im Alkalischen stärker wirksam (vgl. S. 237), so dass man niedrigere/höhere Oxidationsstufen mit Vorteil in saurem/alkalischem Milieu erzeugt, sofern keine anderen Gründe (z. B. Protonierung niedrigwertiger Anionen) dagegen sprechen. Minderung der Acidität begünstigt die Oxidation durch das Solvens bzw. die Disproportionierung niedriger Oxidationsstufen (z. B. in H_2O: $Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+}$; in HF: $I_2^+ \longrightarrow I_2 + IF_5$; $U^{3+} \longrightarrow U + U^{4+}$). Andererseits weist flüssiger Fluorwasserstoff HF einen weit größeren Potentialbereich (4.0–4.5 V) zwischen anodischer/kathodischer Bildung von F_2/H_2 auf als Wasser (1.2–2.0 V) zwischen anodischer/kathodischer Bildung von O_2/H_2. Hierdurch sind in HF Kationen wie I_2^+, S_4^{2+}, N_5^+, Ti^{2+}, Sm^{2+}, U^{3+} mit »ungewöhnlich niedriger« oder Anionen wie NiF_6^{2-}, AgF_4^- mit »ungewöhnlich hoher« Oxidationsstufe haltbar, die von H_2O oxidiert oder reduziert werden (die in Wasser existierenden Kationen oder Anionen werden als solche mit »normaler Oxidationsstufe« klassifiziert). Entsprechendes gilt etwa auch für Tetrachloroaluminat-Schmelzen $M^+AlCl_4^-$, für welche der Potentialbereich zwischen anodischer/kathodischer Zersetzung unter Bildung von Cl_2/Al sehr groß ist.

Säure-Base-Reaktionen. Kationen M^{n+} liefern mit protischen und aprotischen Solvenzien wie H_2O, HF, NH_3, $AlCl_4^-$ übereinstimmend Solvate (z. B. für $M^{n+} = Cr^{3+}$: $Cr(OH_2)_6^{3+}$, $Cr(FH)_6^{3+}$, $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $Cr(Cl_4Al)_n^{3-n}$), welche – da sie selbst als Säuren wirken – nur in den betreffenden acidifizierten Lösungsmitteln (z. B. $H_2O/HClO_4$, HF/BF_3, NH_3/NH_4^+, $AlCl_4^-/AlCl_3$) haltbar sind. Mit abnehmendem sauren (zunehmendem basischen) Charakter der Lösung gehen die betreffenden Komplexe unter Abgabe des sauren Solvensteilchen (H^+ im Falle des Hydrats, Fluorwasserstoff-Addukts, Ammoniakats) letztendlich in Komplexe von M^{n+} mit den basischen Solvensteilchen über (z. B. $Cr(OH)_4^-$, CrF_6^{3-}, $Cr(NH_2)_4^-$, $CrCl_6^{3-}$). Die zwischendurch in neutralen Medien gebildeten Formen (z. B. $Cr(OH)_3$, CrF_3, $Cr(NH_2)_3$, $CrCl_3$) sind in den betreffenden Solvenzien übereinstimmend unlöslich. Andererseits wirkt hinsichtlich flüssigem Fluorwasserstoff – abgesehen von HF selbst – kein Protonendonator, hinsichtlich wässeriger Schwefelsäure fast kein Protonendonator als Säure. Ein Zusatz von F^- bzw. SO_4^{2-}-Akzeptoren wie BF_3 bzw. SO_3

überführt beide nichtwässerigen Säuren in extrem saure Medien, mit der Folge, dass sich mit letzteren Gemischen extrem schwache Neutralbasen wie HNO_3, H_3PO_4 protonieren und extrem starke Kationsäuren wie I_2^+, S_4^{2+} halten lassen (vgl. Supersäuren, S. 272). Will man umgekehrt extrem schwache Basen wie GeH_4 deprotonieren oder basische Anionen wie Pb_9^{4-} vor einer – zu ihrer Zersetzung führenden – Protonierung bewahren, so verwendet man flüssiges Ammoniak, dessen Basizität durch Zusatz von NH_2^- noch erhöht wird (bezüglich weiterer Einzelheiten der Reaktionen in HF, H_2SO_4, NH_3 vgl. S. 499, S. 661, S. 757).

3.1.2 Lewis-Säuren und -Basen

Im Jahre 1923 hat G. N. Lewis (1875–1946) den Säure-Base-Begriff nochmals erweitert und vom Proton völlig unabhängig gemacht. Gemäß (7.76) erfolgt die Vereinigung eines Protons mit einer Brönsted-Base derart, dass sich das die sauren Eigenschaften bedingende Proton, dem ein Elektronenpaar zu Erreichung einer Heliumschale fehlt, als Elektronenakzeptor an ein freies Elektronenpaar der Donator-Base (z. B. NH_3) unter Ausbildung einer Elektronenpaarbindung anlagert. Nun gibt es aber noch viele andere Elektronenakzeptoren, die sich analog dem Proton an freie Elektronenpaare von Elektronendonatoren anzulagern suchen. Solche Akzeptoren (wie BF_3, AlH_3, SO_3, H^+, Fe^{2+}) bezeichnet Lewis ganz allgemein als Säuren, die Donator-Partner (wie F^-, H_2O, OH^-, NH_3, CN^-) als Basen. Um sie von den vorher definierten Brönsted-Säuren und -Basen zu unterscheiden, nennt man sie heute »Lewis-Säuren« und »Lewis-Basen«.

Das Vereinigungsprodukt einer Lewis-Säure (Elektronenpaar-Akzeptor) und einer Lewis-Base (Elektronenpaar-Donator, Ligand) wird als »Säure-Base-Komplex« (»Säure-Base-Addukt«, »Koordinationsverbindung«, »Elektronenpaar-Akzeptor-Donator-Komplex«) bezeichnet:

$$\text{Lewis-Säure} + \text{Lewis-Base} \underset{\text{Dissoziation}}{\overset{\text{Assoziation}}{\rightleftharpoons}} \text{Säure-Base-Komplex}. \qquad (7.77)$$

Hiernach stellen etwa H_3BNH_3, $[Ag(OH_2)_2]^+$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $AlCl_4^-$ bzw. NaBr Komplexe aus den Lewis-Säuren H_3B, Ag^+, Fe^{2+}, $AlCl_3$ bzw. Na^+ und den Lewis-Basen NH_3, H_2O, CN^-, Cl^- bzw. Br^- dar. In entsprechender Weise lassen sich z. B. Brönsted-Säuren HA als Komplexe aus der Lewis-Säure H^+ und der Lewis-Base A^- beschreiben. Auch die Bildung einer Brönsted-Säure aus ihrem Anhydrid (= Lewis-Säure) und Wasser (= Lewis-Base) ist im Sinne von (7.77) als Komplexbildung zu klassifizieren (z. B. $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$).

Da auch die Reduktionsmittel wie die Lewis-Basen Elektronendonatoren und die Oxidationsmittel wie die Lewis-Säuren Elektronenakzeptoren sind, gehen die beiden Begriffe im Grenzfall ineinander über. Man kann aber unterscheidend sagen, dass bei Redox-Reaktionen ein völliger Übergang eines oder mehrerer Elektronen vom einen zum anderen Reaktionspartner erfolgt (z. B.: $Zn: + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + :Cu$), während bei Lewis-Säure-Base-Reaktionen (7.75) nur der teilweise Übergang eines Elektronenpaares unter Ausbildung einer kovalenten Bindung stattfindet (z. B. $R_3N: + BF_3 \longrightarrow R_3N:BF_3$).

Wenn man einen Vorgang wie die Vereinigung von PCl_3 mit O zu PCl_3O zugleich auch als Oxidationsvorgang (Oxidation des Phosphors von der Oxidationsstufe +III zur Oxidationsstufe +V) betrachtet, obwohl es sich dabei nicht um einen völligen Elektronenübergang, sondern um die Ausbildung einer Elektronenpaarbindung handelt ($Cl_3P: + \ddot{O}: \longrightarrow Cl_3P:\ddot{O}:$), so widerspricht dies nicht der obigen unterscheidenden Definition. Denn zur Ermittlung der Oxidationsstufen und damit zur Deklarierung der Reaktion als Oxidationsreaktion muss man ja im Sinne dieser Definition (s. dort) einen (fiktiven) völligen Übergang der Elektronen vom Phosphor zu den Liganden zugrunde legen.

3.2 Stärke von Brönsted-Säuren und -Basen)

3.2.1 Die protochemische Spannungsreihe

Wie die Redoxsysteme Red. $\rightleftharpoons$ Ox. + Elektron (S. 237) lassen sich auch die Brönsted'schen Säure-Base-Systeme Säure $\rightleftharpoons$ Base + Proton in eine Potentialreihe einordnen, wobei sich als ordnendes Prinzip in diesem Fall der Säureexponent pK_S (»protochemisches Normalpotential«) anbietet; denn dieser gibt den pH-Wert bei den Einheiten der Konzentration (genauer: Aktivität) von Säure und Base wieder [$pK_s = pH + \log(c_{Säure}/c_{Base}) = pH + \log 1 = pH$; vgl. S. 219]. Er ist daher ein logarithmisches Maß für die H^+-Konzentration (genauer: Aktivität) von Säure/Base-Systemen unter Standardbedingungen, so wie das Normalpotential E° (s. dort) ein analoges logarithmisches Maß für die Elektronenkonzentration von Redoxsystemen bei den Einheiten der Konzentration des Reduktions- und Oxidationsmittels darstellt. Der Säureexponent pK_S von Säure-Base-Systemen entspricht dabei dem Oxidationsexponenten pK_{Ox} von Redox-Systemen (vgl. S. 253)[19].

Die in Tab. 7.8 wiedergegebene »protochemische Spannungsreihe« enthält eine Zusammenstellung der »protochemischen Normalpotentiale« einiger Säuren in wässeriger Lösung bei 25 °C, geordnet nach der Höhe des Säureexponenten pK_S. Je höher (tiefer) ein System in der protochemischen Spannungsreihe steht, d. h. je negativer (positiver) sein protochemisches Potential ist, um so stärker ist seine protonenabgebende (protonenaufnehmende) Wirkung. Die überaus starken ($pK_S <$ ca. -3.5) sowie die sehr starken, starken und mittelstarken Säuren (pK_S ca. 0 ± 3.5) stehen demgemäß im oberen, die schwachen Säuren (pK_S ca. 7 ± 3.5) im mittleren und die sehr schwachen Säuren (pK_S ca. 14 ± 3.5) sowie die überaus schwachen Säuren ($pK_S >$ ca. 17.5) im unteren Teil der protochemischen Spannungsreihe.

Innerhalb der Reihe kann ähnlich wie im Falle der elektrochemischen Spannungsreihe (s. dort) bei den Einheiten der Konzentration von Säuren und korrespondierenden Basen eine Protonenabgabe nur von einem höherstehenden an ein tieferstehendes System erfolgen. So führt etwa die Vereinigung von NH_4^+ (Säure) mit OH^- (Base) gemäß der protochemischen Spannungsreihe unter Protonenübergang von NH_4^+ zu OH^- zur Bildung von NH_3 und H_2O (Ammoniakgewinnung im Laboratorium durch Freisetzen der schwächeren Base durch die stärkere), die Umsetzung von H_3O^+ mit S^{2-} unter Protonenübergang von H_3O^+ zu S^{2-} über SH^- zur Entwicklung von H_2S (Schwefelwasserstoffgewinnung im Laboratorium durch Freisetzen der schwächeren Säure durch die stärkere). Die jeweilige Potentialdifferenz ΔpK_S der Säurepotentiale pK_S zweier korrespondierender Säure-Base-Paare (»protomotorische Kraft«) ist dabei ein Maß für die »freie Energie« $\Delta G = 0.059\,16 \times \Delta pK_S$ (in Faradayvolt) bzw. $\Delta G = 5.2294 \times \Delta pK_S$ (in Kilojoule)[20] des aus beiden Teilsystemen zusammengesetzten Gesamtvorgangs.

Da die pK_S-Werte sowohl für die Brönsted-Säuren wie für die korrespondierenden Brönsted-Basen gelten, benötigt man nicht wie früher gesonderte Basekonstanten K_B (sowie Hydrolysekonstanten $K_{Hydr.}$, die im Brönsted'schen Sinne Säure- bzw. Basekonstanten von Ionensäuren bzw. -basen darstellen), sondern kommt mit der Säurekonstante K_S aus. Die auf Vorgänge des Typus

$$\underset{\text{Säurereaktion mit Wasser}}{HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-} \qquad \underset{\text{Basereaktion mit Wasser}}{A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-}$$

[19] Da freie Protonen (wie auch freie Elektronen) in kondensierter Phase nicht existieren, bleiben die wahren protochemischen Einzelpotentiale $-\log K'_s = pK'_s$ der Systeme Säure $\rightleftharpoons$ Base + H^+ ($K_s = c_{Base} \cdot c_{H^+}/c_{Säure}$) unbekannt. Man kann aber wie im Falle der Redoxreaktionen einen willkürlichen Nullpunkt wählen, der sich zweckmäßigerweise auf das System $H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+$ bezieht ($K'_{H_3O^+} = c_{H^+}/c_{H_3O^+} = 1$; $pK'_{H_3O^+} = 0$). Für die Säurekonstanten K'_{HA} bzw. K_{HA}, welche sich auf die Säure-Base-Vorgänge $HA \rightleftharpoons A^- + H^+$ bzw. $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ beziehen, ergibt sich dann folgender Zusammenhang: $K_{HA} = c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}/c_{HA}$ und nach Erweiterung mit c_{H^+}: $K_{HA} = (c_{A^-} \cdot c_{H^+}/c_{HA}) \times (c_{H_3O^+}/c_{H^+}) = K'_{HA}/K'_{H_3O^+}$. Mit $K'_{H_3O^+} = 1$ ergibt sich also: $K_{HA} = K'_{HA}$ bzw. $pK_{HA} = pK'_{HA}$. Somit stellen die für Wasser gültigen Säureexponenten pK_s in der Tat ein (logarithmisches) Maß für die Säuredissoziation dar.

[20] Der Proportionalitätsfaktor resultiert aus einer Größe $RT \cdot \ln$ ($R = 8.617 \cdot 10^{-5}\,F\,V\,K^{-1}$ bzw. $8.314 \cdot 10^{-3}\,kJ\,mol^{-1}\,K^{-1}$; $T = 273.15\,K$: Faktor zur Umwandlung des natürlichen in den dekadischen Logarithmus = 2.3026); denn $\Delta G = -RT \ln K_s$.

Tab. 7.8 Protochemische »Spannungsreihe« einiger Säure-Base-Systeme (Wasser 25 °C).

Säure	⇌	Base	+ H^+	pK_S
$HClO_4$	⇌	ClO_4^-	+ H^+	~ −10
HCl	⇌	Cl^-	+ H^+	−7.0
H_2SO_4	⇌	HSO_4^-	+ H^+	−3.0
$H_4PO_4^+$	⇌	H_3PO_4	+ H^+	~ −3
$HClO_3$	⇌	ClO_3^-	+ H^+	−2.7
HNO_3	⇌	NO_3^-	+ H^+	−1.37
H_3O^+	⇌	H_2O	+ H^+	∓0[a]
$SO_3 + H_2O$	⇌	HSO_4^-	+ H^+	+1.90
HSO_4^-	⇌	SO_4^{2-}	+ H^+	+1.96
H_3PO_4	⇌	$H_2PO_4^-$	+ H^+	+2.161
$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	⇌	$[Fe(OH_2)_5(OH)]^{2+}$	+ H^+	+2.46
HF	⇌	F^-	+ H^+	+3.17
HAc	⇌	Ac^-	+ H^+	+4.75
$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	⇌	$[Al(OH_2)_5(OH)]^{2+}$	+ H^+	+4.97
$CO_2 + H_2O$	⇌	HCO_3^-	+ H^+	+6.35
$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	⇌	$[Fe(OH_2)_5(OH)]^+$	+ H^+	+6.74
H_2S	⇌	HS^-	+ H^+	+6.99
HSO_3^-	⇌	SO_3^{2-}	+ H^+	+7.20
$H_2PO_4^-$	⇌	HPO_4^{2-}	+ H^+	+7.207
HClO	⇌	ClO^-	+ H^+	+7.537
HCN	⇌	CN^-	+ H^+	+9.21
NH_4^+	⇌	NH_3	+ H^+	+9.25
$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	⇌	$[Zn(OH_2)_5(OH)]^+$	+ H^+	+8.96
HCO_3^-	⇌	CO_3^{2-}	+ H^+	+10.33
H_2O_2	⇌	HO_2^-	+ H^+	+11.65
HPO_4^{2-}	⇌	PO_4^{3-}	+ H^+	+12.325
HS^-	⇌	S^{2-}	+ H^+	+12.89
H_2O	⇌	OH^-	+ H^+	+14.00[a]
NH_3	⇌	NH_2^-	+ H^+	+23
OH^-	⇌	O^{2-}	+ H^+	+29
H_2	⇌	H^-	+ H^+	+39

a Die Konzentration des Wassers (55.3 mol l^{-1}) ist als Konstante im pK_S-Wert mit enthalten (ist dies nicht der Fall, so gilt: $K_S = [H_3O^+][OH^-]/[H_2O] = 10^{-15.9}$ [mol l^{-1}]).

(HA z. B. NH_4^+ oder HF, A^- demgemäß NH_3 oder F^-) bezogenen Säure- und Basekonstanten $K_S = c_{H_3O^+} \cdot c_{A^-}/c_{HA}$ und $K_B = c_{HA} \cdot c_{OH^-}/c_{A^-}$ hängen, wie eine Multiplikation beider Konstanten ergibt, über das Ionenprodukt des Wassers $K_W = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-}$ miteinander zusammen:

$$K_S \cdot K_B = c_{H_3O^+} \cdot c_{OH^-} = 10^{-14} \quad \text{bzw.} \quad pK_S + pK_B = pK_W = 14.00\,. \tag{7.78}$$

Die Säure- und Baseexponenten eines korrespondierenden Säure-Base-Paares, welche die Säurestärken (»Acidität«) bzw. Basestärken (»Basizität«), d. h. die Tendenz zur H^+-Abdissoziation bzw. H^+-Assoziation von Säuren bzw. Basen zum Ausdruck bringen, ergänzen sich also zu 14.

So beträgt z. B. für das Ammoniak $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ der pK_B-Wert 4.75 (entsprechend einem pOH-Wert 4.75 für die Einheiten der Konzentration von NH_3 und NH_4^+), während der pK_S-Wert der zu NH_3 korrespondierenden Säure $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$ gleich 9.25 ist ($pK_S = 14.00 - pK_B = 14.00 - 4.75 = 9.25$). Aus der Beziehung (7.78) folgt des weiteren, dass einer mittel- bis sehr starken Säure (pK_S ca. 0 ± 3.5) eine sehr schwache korrespondierende Base (pK_S ca. 14 ± 3.5) zugeordnet ist (z. B. HCl/Cl^-) und umgekehrt (z. B. S^{2-}/HS^-), während schwache Säuren auch schwache korrespondierende Basen bedingen (pK_S jeweils ca. 7 ± 3.5; z. B. HAc/Ac^- oder HClO/ClO^-).

Die pK_S-Werte (protochemische Normalpotentiale) wässeriger Säure-Base-Systeme variieren, wie aus Tab. 7.8 hervorgeht, von −10 bis ca. 40, was bedeutet, dass bei einer Protonenaktivität von $a_{H^+} = 10^{10}$ ($a_{H^+} = 10^{-40}$) die Säure HA zur Hälfte undissoziiert, zur Hälfte dissoziiert voliegen würde. Die Aciditäten der Wasserstoffverbindungen von Nichtmetallen EH_n nehmen dabei beim Austausch des Elements E durch ein im Periodensystem weiter unten bzw. rechts stehendes Element zu (z. B. pK_S HF > HCl > HBr > HI; pK_S $NH_3 > H_2O > HF$; vgl. auch Kapitel über Wasserstoffverbindungen). Bei Sauerstoffsäuren der Elemente $H_nEO_{m+n} = EO_m(OH)_n$ wächst die Acidität mit abnehmender Zahl von sauerstoffgebundenen H-Atomen und zunehmender Zahl von wasserstofffreien O-Atomen (z. B. pK_S HClO > $HClO_2$ > $HClO_3$ > $HClO_4$; pK_S $H_4SiO_4 > H_3PO_4 > H_2SO_4 > HClO_4$; vgl. abweichendes Verhalten von Säuren wie $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$, HCO(OH)). Nach R. P. Bell gilt für die Acidität von $EO_m(OH)_n$ die Überschlagsregel:

$$pK_S = 8 - 5m,$$

wonach unabhängig von der Zahl n der OH-Gruppen für $m = 0$ die pK_S-Werte bei 8 (±1) (schwache Säuren), für $m = 1$ bei 3 (±1) (mittelstarke Säuren), für $m = 2$ bei −2 (±1) (starke Säuren) und für $m = 3$ bei −7 (±1) (überaus starke Säuren) liegen (vgl. Tab. 7.9). Darüber hinaus sind die pK_S-Werte für die 2. bzw. 3. Säuredissoziationskonstante (pK_2 und pK_3) ca. 5 bzw. ca. 10 Einheiten positiver als der entsprechende Wert (pK_1) für die 1. Säuredissoziationskonstante (erster, zweiter, dritter Wert in Tab. 7.9 jeweils pK_1, pK_2, pK_3).

Die saure oder basische Wirkung einer Substanz ist keine gegebene Stoffeigenschaft, sondern – abgesehen von ihrer Konzentration (s. unten) – eine Funktion des Reaktionspartners. Säuren und Basen im absoluten Sinne gibt es also ebensowenig wie absolute Reduktions- und Oxidationsmittel (s. dort). So ist etwa NH_3 gegenüber HClO eine schwache, gegenüber HCl dagegen eine starke Base (kleine pK_S-Differenz von 1.7 im ersten, große von 16.3 im zweiten Fall). Häufig vermögen chemische Stoffe (so genannte »Ampholyte«) sowohl als Säure als auch als Base zu wirken und zeigen mithin »Säure-Base-Amphoterie«. Beispielsweise ist $H_2PO_4^-$ als amphoteres Ion gegenüber NH_3 eine Säure, gegenüber HNO_3 eine Base. Auch das zu H_3O^+ protonierbare bzw. zu OH^- deprotonierbare Wasser ist ein Ampholyt.

In Wasser ist die stärkste Säure das Oxonium-Ion H_3O^+, die stärkste Base das Hydroxid-Ion OH^-, da sich alle – gemäß ihrem pK_S-Wert – stärkeren Säuren und Basen praktisch quantitativ zu H_3O^+ bzw. OH^- umsetzen, z. B.

$$HClO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$NH_2^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + OH^-.$$

Dementsprechend sind alle sehr starken Säuren und Basen in Wasser gleich stark; das Wasser übt durch die Bildung von H_3O^+- bzw. OH^--Ionen einen »nivellierenden« Effekt auf die Acidität sehr starker Säuren und Basen aus.

Die Unterschiede der Säurekonstanten sehr starker Säuren (entsprechendes gilt für sehr starke Basen) machen sich in geeigneten nichtwässerigen Lösungsmitteln bemerkbar. So sind etwa entsprechend der kleineren Neigung der Essigsäure (CH_3COOH = HAc) zur Aufnahme von Protonen (Bildung von H_2Ac^+) alle in Wasser sehr starken Säuren in HAc nur schwache, in

Tab. 7.9 pK_S-Werte für Elementsauerstoffsäuren $EO_m(OH)_n$.

$m = 0$		$m = 1$		$m = 1$		$m = 2$	
ClOH	7.5	ClO(OH)	1.9	$TeO(OH)_2$	2.5/7.7	$ClO_2(OH)$	−2.7
$Te(OH)_6$	7.7	$IO(OH)_5$	1.6/8.3	NO(OH)	3.3	$SO_2(OH)_2$	−3.0/2.0
$As(OH)_3$	9.2	$SO(OH)_2$	1.8/7.2	$PO(OH)_3$	2.2/7.2/12.3	$SeO_2(OH)_2$	−3.0/1.7
$Si(OH)_4$	9.5	$SeO(OH)_2$	2.6/8.3	$AsO(OH)_3$	2.2/6.9/11.5	$NO_2(OH)$	−1.4

ihrer Acidität deutlich voneinander verschiedene Säuren. In Ammoniak (sehr kleine Neigung zur Abgabe von Protonen unter Bildung von NH_2^-) sind andererseits alle in Wasser starken Basen nur schwach. Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die relativen Aciditäten von Säuren etwas vom gewählten Reaktionsmedium abhängen.

3.2.2 Die Konzentrationsabhängigkeit der Brönsted'schen Acidität und Basizität

Allgemeines

Durch Veränderung der Konzentrationen der Säure-Base-Partner lässt sich – analog wie bei den Redoxsystemen (s. dort) – die Acidität bzw. Basizität eines Stoffs und damit seine Stellung in der Säure-Base-Reihe willkürlich ändern. Es gilt dafür eine, bereits an anderer Stelle erwähnte Beziehung (s. S. 220), welche der Nernst'schen Gleichung (s. dort) sehr ähnlich ist:

$$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \log \frac{c_{\mathrm{Base}}}{c_{\mathrm{Säure}}} . \tag{7.79}$$

Hierin bedeutet pK_S den Säureexponenten (»protochemisches Normalpotential«), c_{Base} bzw. $c_{Säure}$ die Konzentration (genauer: Aktivität) der Base bzw. ihrer korrespondierenden Säure und pH den bei dieser Konzentration resultierenden Wasserstoffionenexponenten (»protochemisches Potential«). Bei den Einheiten der Konzentration der Säure-Base-Partner folgt aus der Gleichung (7.79): $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_S + \log 1 = \mathrm{p}K_S + 0 = \mathrm{p}K_S$, was der Definition des pK_S-Wertes entspricht.

Bei Kenntnis der pK_S-Werte und der Konzentration der Säure-Base-Partner lässt sich mittels (7.79) das unter den betreffenden Bedingungen gültige protochemische Potential berechnen. Beispielsweise ergibt sich für das Ammoniumsystem ($NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$) die Beziehung (25 °C; Wasser):

$$\mathrm{pH} = 9.25 + \log \frac{c_{NH_3}}{c_{NH_4^+}} .$$

Man kann demnach durch Vergrößerung (Verkleinerung) der Ammoniakkonzentration bzw. durch Verkleinerung (Vergrößerung) der Ammoniumkonzentration die Acidität des Ammoniums in Wasser nach Belieben erniedrigen (erhöhen).

So beträgt etwa das protochemische Potential (pH) von NH_4^+ in Wasser ($c_{NH_4^+} = 1\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$) bei Verminderung der NH_3-Konzentration von 1 auf $0.1\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$ nicht mehr +9.25, sondern $9.25 - 1.00 = 8.25$, entsprechend einer Erhöhung seiner Acidität.

Bei Kenntnis der pK_S-Werte von Säure-Base-Systemen kann man die Beziehung (7.79) zwischen pH und der Konzentration der Säure-Base-Partner umgekehrt auch dazu verwenden, um durch Messung der Konzentrationen c_{Base} und $c_{Säure}$ eines in kleiner Menge einer Lösung zugesetzten Säure-Base-Systems den pH-Wert der betreffenden Lösung zu ermitteln (vgl. Indikatoren und weiter unten).

Das protochemische Potential einer Säure in Abwesenheit der korrespondierenden Base ($c_{Base} = 0$) liegt nach (7.79) unendlich hoch ($\log 0 = -\infty$), das einer entsprechenden reinen Base unendlich niedrig ($\log \infty = +\infty$). Bringt man daher eine reine Säure mit einer reinen Base zusammen, so ist im ersten Moment das Potentialgefälle und damit die protomotorische Kraft unendlich groß. Sobald sich aber Spuren von korrespondierenden Säuren und Basen gebildet haben, nimmt das Reaktionspotential sofort endliche Werte an. Die Reaktion geht dann solange weiter, bis das Potential des Säure-Base-Systems I (pH_I) infolge der Abnahme der Konzentration der Säure I und der Zunahme der Konzentration der korrespondierenden Base I soweit gesenkt und das Potential des Systems II (pH_{II}) infolge Abnahme der Konzentration der Base II und Zunahme der Konzentration der Säure II soweit gestiegen ist, dass beide einander gleich ($pH_I = pH_{II}$) und die treibende Kraft ($\Delta pH = pH_I - pH_I$) dementsprechend gleich 0 geworden ist (vgl. hierzu die entsprechenden Verhältnisse bei Redoxreaktionen S. 251).

Ersetzt man in der für den Gleichgewichtszustand des Säure-Base-Vorgangs

$$\text{Säure}_\text{I} + \text{Base}_\text{II} \rightleftharpoons \text{Base}_\text{I} + \text{Säure}_\text{II}. \tag{7.80}$$

gültigen Beziehung $pH_I = pH_{II}$ (s. oben) die protochemischen Potentiale pH_I und pH_{II} der Teilvorgänge $\text{Säure}_\text{I} \rightleftharpoons \text{Base}_\text{I}$ + Proton und $\text{Säure}_\text{II} \rightleftharpoons \text{Base}_\text{II}$ + Proton durch die rechte Seite der Gleichung (7.79), so erhält man – nach einfacher Umformulierung – die Beziehung:

$$\Delta pK_S = -\log \left[\frac{c_{\text{Base I}} \cdot c_{\text{Säure II}}}{c_{\text{Säure I}} \cdot c_{\text{Base II}}} \right]_{\text{Gleichgew.}} = -\log K = pK. \tag{7.81}$$

Sie gestattet die Berechnung der Gleichgewichtskonstante K einer Säure-Base-Gesamtreaktion ($K = c_{\text{Base I}} \cdot c_{\text{Säure II}} / c_{\text{Säure I}} \cdot c_{\text{Base II}}$) bzw. ihres pK_S-Werts aus der Differenz $\Delta pK_S = pK_{S.I} - pK_{S.II}$ von protochemischen Normalpotentialen (pK_S-Werten) der ihr zugrundeliegenden Säure-Base-Teilreaktionen ($pK_{S,I}$ bzw. $pK_{S,II}$ beziehen sich auf die pK_S-Werte des protonenabgebenden bzw. -aufnehmenden Systems).

Gemäß Gleichung (7.81) berechnen sich folgende Zusammenhänge zwischen ΔpK_S-Werten und prozentualem Umsatz von Säure I mit Base II (s. Tab. 7.10, jeweils Konzentration 1 mol l^{-1}). Sie ermöglichen in einfacher Weise eine Vorhersage über Art und Ausmaß von Säure-Base-Reaktionen in Wasser. Dies sei nachfolgend anhand einiger Beispiele aufgezeigt.

Tab. 7.10

ΔpK_S	+6	+4	+2	0	−2	−4	−6	...
% Umsatz ca.	0.1	1	10	50	90	99	99.9	

Reaktionen wässeriger Säuren mit Basen (»Neutralisation«, S. 230). Gemäß der Zusammenstellung verhält sich eine Säure gegenüber allen in der protochemischen Spannungsreihe um 2 Einheiten und mehr unter ihr stehenden Basen als starke bis sehr starke, gegenüber allen in der Spannungsreihe um 2 Einheiten und mehr über ihr stehenden Basen als schwache bis sehr schwache Säure und umgekehrt. Essigsäure ($pK_S = 4.75$) ist z. B. gegenüber Wasser ($pK_S = 0.00$) eine schwache Säure, wobei die Potentialdifferenz von $\Delta pK_S = +4.75$ einer geringeren als 1 %-igen Dissoziation der Essigsäure entspricht (vgl. hierzu Dissoziationsgrad von Säuren sowie Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Dagegen ist Essigsäure gegenüber wässerigem Ammoniak ($pK_S = 9.25$) eine sehr starke Säure, da die Potentialdifferenz ΔpK_S von −4.50 zwischen CH_3COOH und NH_3 zu einer über 99 %-igen Reaktion (»Neutralisation«) beider Stoffe zu CH_3COO^- und NH_4^+ führt.

Ist das Kation bzw. Anion eines Salzes amphoter, so kann das betreffende Ion auch mit sich selbst unter Säure-Base-Disproportionierung reagieren, z. B.: $2\,Al(OH_2)_5(OH)^{2+} \rightleftharpoons Al(OH_2)_6^{3+} + Al(OH_2)_4(OH)_2^+$ bzw. $2\,H_2PO_4^- \rightleftharpoons H_3PO_4 + HPO_4^{2-}$. Da jedoch der pK_S-Wert der $(n+1)$-ten Dissoziationskonstante einer Säure (pK_{n+1}) immer um mehrere Einheiten größer ist als der pK_S-Wert der n-ten Dissoziationskonstante (pK_n), die Differenz $\Delta pK_S = pK_{n+1} - pK_n$ beider pK_S-Werte also mehrere (positive) Einheiten beträgt (im Falle von H_nEO_m ca. 5 Einheiten; S. 261), liegt das Säure-Base-Disproportionierungsgleichgewicht weitgehend auf der linken Seite, d. h. die Reaktion mehrwertiger Säuren erfolgt immer im Sinne einer Komproportionierung der höheren und niederen zu der mittleren Aciditätsstufe. Dementsprechend sind Hydrogencarbonate HCO_3^- ($\Delta pK_S = 3.98$), Hydrogensulfate HSO_4^- ($\Delta pK_S = 5.0$) sowie Hydrogen- und Dihydrogenphosphate HPO_4^{2-} und $H_2PO_4^-$ (ΔpK_S ca. 5.1) zu weniger als 1 %, Hydrogensulfide SH^- ($\Delta pK_S = 5.9$) und Hydroxide ($\Delta pK_S = 15$) praktisch überhaupt nicht in die höhere und niedere Säurestufe disproportioniert. Die Titration einer mehrwertigen Säure mit einer Base verläuft demnach stufenweise. (Liegt der pK_S-Wert des amphoteren Ions unterhalb 0.00 (oberhalb von 14.00), so wirkt dieses gemäß oben Besprochenem gegenüber Wasser als Säure (Base).)

Reaktion von Salzen in Wasser (»Hydrolyse«; S. 227). Eine wässerige Salzlösung reagiert sauer (basisch), wenn sich die Kationsäure B^+ eines Salzes mit Wasser weitgehender (unvollständiger) unter H_3O^+-Bildung umsetzt als die Anionbase unter Bildung von OH^- (z. B. saure Reaktion im Falle von NH_4Cl, basische Reaktion im Falle von NaAc). Sind die Salzionen B^+ bzw. A^- überaus schwache Säuren bzw. Basen wie im Falle von NaCl, so reagiert die Salzlösung neutral. Die pH-Werte wässeriger Salzlösungen lassen sich im Einzelnen nach den bereits auf S. 228 abgeleiteten Formeln berechnen. Alle Anionbasen A^- reagieren bei Standardbedingungen praktisch vollständig gemäß $A^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HA$, wenn die pK_S-Werte der zu A^- korrespondierenden Säuren HA um einige Einheiten positiver sind als 14.00 (= pK_S des Systems $H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+$). Dementsprechend sind Salze wie $Na^+NH_2^-$ oder Na^+H^- ($pK_S(NH_3) = 23$; $pK_S(H_2) = 39$) wasserunbeständig und zersetzen sich zu NH_3 bzw. H_2 sowie Natronlauge. Ist demgegenüber der pK_S-Wert der korrespondierenden Säure des Anions A^- um einige Einheiten weniger positiv als 14.00, so erfolgt praktisch keine Reaktion in der angegebenen Weise. Zum Beispiel sind Salze wie Na^+CN^- oder Na^+Ac^- ($pK_S(HCN) = 9.21$; $pK_S(HAc) = 4.75$; weitere Beispiele vgl. Tab. 7.8) wasserbeständig und »hydrolysieren« nur zu rund 1 % bzw. 0.001 %. In analoger Weise setzen sich die Kationsäuren B^+, deren pK_S-Werte um einige Einheiten negativer (weniger negativ) sind als 0.00 (= pK_S des Systems $H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + H^+$), bei Standardbedingungen praktisch vollständig (praktisch nicht) mit Wasser unter Protonenübertragung um. Dementsprechend ist das Salz $H_2F^+ClO_4^-$ ($pK_S(H_2F^+) = -6$) wasserunbeständig ($H_2F^+ + H_2O \rightleftarrows HF + H_3O^+$), das Salz $NH_4^+ClO_4^-$ bzw. das Salz Na^+Cl^- ($pK_S(NH_4^+) = 9.25$; $pK_S(Na(OH_2)_6^+)$ = sehr groß) wasserbeständig (nur ca. 0.001 %-ige Reaktion gemäß $NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 + H_3O^+$ bzw. keine Reaktion gemäß $Na(OH_2)_6^+ + H_2O \rightleftarrows Na(OH_2)_5OH + H_3O^+$; weitere Beispiele vgl. Tab. 7.8).

Zersetzung von Salzen. Liegen die pK_S-Werte beider Ionen eines Salzes B^+A^- innerhalb des Bereichs 0 bis 14, sodass also sowohl die Kationsäure B^+ als auch die Anionsäure A^- (praktisch) wasserbeständig ist, so beobachtet man eine mehr oder minder starke Zersetzung des Salzes durch Reaktion der Salzionen untereinander, je nachdem, ob der pK_S-Wert von B^+ weniger positiv oder positiver ist als der pK_S-Wert der zu A^- korrespondierenden Säure. Dementsprechend sind unter den Ammoniumverbindungen $NH_4^+A^-$ ($pK_S(NH_4^+) = 9.25$) in Wasser das Sulfid $(NH_4)_2S$ ($pK_S(SH^-) = 12.89$) zu ca. 99 %, das Carbonat $(NH_4)_2CO_3$ ($pK_S(HCO_3^-) = 10.33$) zu rund 75 %, das Cyanid NH_4CN ($pK_S(HCN) = 9.21$) zu rund 50 %, das Hydrogensulfid NH_4SH ($pK_S(H_2S) = 6.99$) zu 6 % und das Acetat NH_4Ac ($pK_S(HAc) = 4.75$) zu < 1 % gemäß $NH_4^+A^- \rightleftarrows NH_3 + HA$ zerfallen.

Sehr starke Säuren und Supersäuren

Die Acidität nicht allzu konzentrierter wässeriger Säurelösungen, d. h. die Protonenaktivität a_{H^+} derartiger Lösungen geht auf die gebildeten, ihrerseits hydratisierten Oxonium-Ionen H_3O^+ zurück (vgl. S. 592). Demgemäß kann a_{H^+} in verdünnten wässerigen Lösungen gleich der Oxoniumionen-Aktivität $a_{H_3O^+}$, in sehr verdünnten wässerigen Lösungen gleich der Oxoniumionen-Konzentration $c_{H_3O^+}$ gesetzt werden, womit für den als negativen Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität definierten pH-Wert ($pH = -\log a_{H^+}$) die Beziehung $pH = -\log a_{H_3O^+}$ (verdünnte Lösung) und $pH = -\log c_{H_3O^+}$ (sehr verdünnte Lösung) gelten.

In wässerigen Lösungen wachsender Säurekonzentration, d. h. in Lösungen sinkenden Wassergehalts nimmt zunächst die Hydratation der Oxonium-Ionen, dann – bei gleichzeitiger Zunahme der Menge an undissoziierter Säure – die Konzentration der Oxonium-Ionen ab. Die Acidität konzentrierter wässeriger Säurelösungen geht also nicht auf die vollständig hydratisierten H_3O^+-Ionen, sondern auf teilweise- oder nicht-hydratisierte Oxonium-Ionen bzw. auf undissoziierte Säuremoleküle zurück. Der pH-Wert ($pH = -\log a_{H^+}$) der betreffenden Lösungen kann somit nicht mehr durch den negativen Logarithmus der Aktivität (hydratisierter) H_3O^+-Ionen beschrieben werden. So müsste etwa der pH-Wert einer Mischung von – in Wasser vollstän-

dig dissoziierter – Schwefelsäure und Wasser mit wachsender Schwefelsäure-Konzentration im Bereich äquimolekularer Zusammensetzung ein Maximum durchlaufen, würde man $-\log a_{H_3O^+}$ zum Maß der Acidität der Schwefelsäurelösung machen. Tatsächlich nimmt jedoch die (z. B. durch Indikatoren bestimmbare) Acidität mit zunehmender H_2SO_4-Konzentration stetig zu. Entsprechende Überlegungen gelten für die Basizität wässeriger Baselösungen, die – falls verdünnte Baselösungen vorliegen – auf hydratisierte Hydroxid-Ionen OH^- bzw. – falls konzentrierte Baselösungen betrachtet werden – auf teilweise oder nicht-hydratisierte OH^--Ionen bzw. auf die gelöste Base selbst zurückgeht.

Man betrachtet im Allgemeinen wässerige Säure- bzw. Baselösungen als verdünnt, wenn die Konzentration der Säure oder Base 1 mol pro Liter nicht überschreitet. Der »normale« pH-Bereich, d. h. der durch die Beziehung $pH = -\log a_{H_3O^+}$ beschreibbare Bereich – erstreckt sich mithin für wässerige Säure-Base-Systeme von $pH = 0$ bis $pH = pK_W$ ($K_W = 10^{-14}$ = Ionenprodukt des Wassers): $\Delta pH = \Delta pK_W$ (entsprechend gilt für andere protonenaktive Systeme $2\,HA \rightleftarrows H_2A^+ + A^-$: $\Delta pH = \Delta pK_{HA}$). Lösungen, deren pH-Wert < 0 (> 14) ist, werden als »übersauer« (»überbasisch«) bezeichnet. Sehr starke Säuren ($pK_S < 0$; z. B. $HClO_4$) bzw. sehr starke Basen ($pK_S > 14$, d. h. $pK_B < 14$; z. B. O^{2-}) liegen innerhalb des gesamten normalen pH-Bereichs in Wasser nur in deprotonierter bzw. nur in protonierter, sehr schwache Säuren ($pK_S > 14$; z. B. NH_3) bzw. sehr schwache Basen ($pK_S < 0$, d. h. $pK_B > 14$; z. B. HF) nur in unveränderter Form vor.

Die Messung der Acidität konzentrierter Lösungen sehr starker Säuren, die erstmals durch L. P. Hammett im Jahre 1930 durchgeführt wurde, kann mittels schwacher bis überaus schwacher Indikatorbasen In erfolgen (z. B. Nitroaniline, aromatische Nitroverbindungen), welche in der betreffenden Säurelösung nur teilweise protoniert werden. Bei Kenntnis des pK_S-Werts des Indikatorsystems ($InH^+ \rightleftarrows In + H^+$) lässt sich dann über die Beziehung (7.79) nach Einsetzen der auf spektroskopischem Wege bestimmten Konzentration c_{In} und c_{InH^+} der Indikatorbase In und ihrer korrespondierenden Säure InH^+ die Acidität der Lösung berechnen. Da wegen der hohen Säurekonzentration mit Aktivitäten $a = y \cdot c$ gerechnet werden muss (y = Aktivitätskoeffizient, s. dort) und die Beziehung (7.79) mithin $pH = pK_S + \log(a_{In}/a_{InH^+}) = pK_S + \log(c_{In}/c_{InH^+}) + \log(y_{In}/y_{InH^+})$ lautet, erhält man allerdings nach Einsetzen der experimentell ermittelten wahren Konzentrationen c_{In} und c_{InH^+} nicht den pH-Wert selbst, sondern gemäß der unter diesen Bedingungen gültigen »Hammet'schen Aciditätsfunktion«

$$H_0 = pK_{S,In} + \log(c_{In}/c_{InH^+}) \tag{7.82}$$

den Hammet'schen H_0-Wert, der seinerseits ein Maß für den pH-Wert ist ($H_0 = pH - \log(y_{In}/y_{InH^+}) = -\log(a_{H^+} \cdot y_{In}/y_{InH^+})$)[21].

Die H_0-Werte werden im einzelnen wie folgt ermittelt: Zunächst errechnet man mittels (7.82) nach Einsetzen der spektroskopisch bestimmten Konzentrationen c_{In} sowie c_{InH^+} eines noch relativ basischen, in einer verdünnten Säure gelösten Indikators sowie des konventionell bestimmten pH-Werts der Säurelösung den pK_S-Wert des betreffenden Indikators (für verdünnte Säurelösungen gilt: $H_0 \approx pH$[21]). Mit diesem Indikator bekannten pK_S-Werts bestimmt man dann, wie oben beschrieben, den H_0-Wert einer konzentrierteren Lösung der betreffenden Säure. Die konzentriertere Säurelösung dient anschließend wieder zur Ermittlung des pK_S-Werts eines weniger basischen Indikators mittels der Beziehung (7.82) usf.

---

[21] Man nimmt an, dass der Quotient y_{In}/y_{InH^+} in einer gegebenen Säurelösung für alle ungeladenen Basen gleich ist. Dieser Sachverhalt ist für verdünnte Lösungen experimentell bewiesen, für welche Aktivitätskoeffizienten nur eine Funktion der Ionenstärke sind (s. dort). Er trifft wohl näherungsweise auch für konzentrierte Lösungen zu, falls gleich geladene – und zudem ähnlich strukturierte – Basen betrachtet werden. Das Aciditätsmaß H_0 unterscheidet sich dann für alle derartigen Basen nur um einen Betrag $\log(y_{In}/y_{InH^+})$ vom pH-Wert. Für negativ geladene Basen In^- ($HIn \rightleftarrows In^- + H^+$) verliert die H_0-Funktion naturgemäß ihre Bedeutung. Die Acidität wird hier durch eine entsprechende H_--Funktion definiert: $H_- = pK_{S,In^-} + \log(c_{In^-}/c_{HIn})$ mit $H_- = -\log(a_{H^+} \cdot y_{In^-}/y_{HIn})$. Die Größe des Quotienten y_{In}/y_{InH^+} hängt in jedem Falle von der Säurekonzentration ab, sie nähert sich mit zunehmender Säureverdünnung dem Wert 1.

Wie sich im Einzelnen ergab, weisen wässerige Lösungen starker Säuren bis zu einer Konzentration von etwa 8 mol l^{-1} sehr ähnliche – und mithin vom Säureanion unabhängige – H_0-Werte auf. Bei weiterer Konzentrierung steigen dann die H_0-Werte in Abhängigkeit von der Säure verschieden stark an und betragen z. B. im Falle von Schwefelsäure/Wasser-Gemischen (in Klammern jeweils das Verhältnis mol H_2SO_4/mol H_2O): −2.5 (0.1/0.9; $c_{H_2SO_4}$ ca. 8 mol l^{-1}); −4.9 (0.2/0.8); −6.8 (0.4/0.6); −8.5 (0.6/0.4); −9.8 (0.8/0.2); −11.9 (1.0/0.0; reine Schwefelsäure). Mit $H_0 = -11.9$ ist reine Schwefelsäure näherungsweise 1 000 000 000 000 mal (1 Billion mal) saurer als wässerige 1-molare Schwefelsäure. Weniger sauer als reine Schwefelsäure ist Salpetersäure HNO_3 (H_0 ca. −6), Phosphorsäure H_3PO_4 (H_0 ca. −5) bzw. Essigsäure CH_3CO_2H (H_0 ca. −2). In ihrer Acidität übertroffen wird reine Schwefelsäure demgegenüber von völlig wasserfreiem Fluorwasserstoff (H_0 ca. −15), von reiner Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ (H_0 ca. −14.8), Fluoroschwefelsäure HSO_3F (H_0 ca. −15.1) bzw. Perchlorsäure $HClO_4$ ($H_0 < -15$; bereits Spuren von Wasser erniedrigen den H_0-Wert). Man nennt letztere Systeme, welche sogar saurer als 100 %-ige Schwefelsäure sind, »Supersäuren«.

Eine Aciditätserhöhung von reiner, in geringem Umfang autoprotolytisch dissoziierter Schwefelsäure,

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^-$$

($pK_{H_2SO_4} = -2.9$), also die Überführung der starken Säure H_2SO_4 in eine Supersäure, lässt sich durch Zugabe der extrem starken Brönsted-Säuren $H_2S_2O_7$ oder HSO_3F (s. oben) bewirken. Diese Säuren vermögen H_2SO_4 zu protonieren und somit die Konzentration der (u. a.) für die Säurewirkung von Schwefelsäure verantwortlichen $H_3SO_4^+$-Kationen zu steigern (Aciditätszunahme von $H_0 = -12$ (reine H_2SO_4) bis $H_0 = -15$ (reine $H_2S_2O_7$ bzw. HSO_3F)).

Eine entsprechende Aciditätserhöhung von ebenfalls autoprotolytisch dissoziierter Fluoroschwefelsäure oder flüssigem Fluorwasserstoff

$$2\,HSO_3F \rightleftharpoons H_2SO_3F^+ + SO_3F^- \quad \text{oder} \quad 2\,HF \rightleftharpoons H_2F^+ + F^-$$

scheitert am Fehlen geeigneter superstarker Brönstedsäuren zur Protonierung. Eine Aciditätssteigerung kann aber durch Zugabe sehr starker Lewis-Säuren wie SO_3, BF_3, AsF_5, SbF_5 erfolgen, welche durch Adduktbildung mit den sehr schwachen Lewis-Basen SO_3F^- oder F^- die Konzentration letzterer Teilchen erniedrigen und damit die Konzentration der für den sauren Charakter von Fluoroschwefelsäure bzw. Fluorwasserstoff verantwortlichen $H_2SO_3F^+$- bzw. H_2F^+-Kationen erhöhen (da das Produkt $c_{H_2A^+} \cdot c_{A^-}$ eine Konstante ist, bedingt eine Abnahme von A^- eine Zunahme von H_2A^+). Besonders drastisch steigert Antimonpentafluorid – eine flüssige, gut handhabbare Verbindung – die Acidität von HSO_3F bzw. HF (SbF_5/HSO_3F- bzw. SbF_5/HF-Mischungen werden auch als »magische Säure« bezeichnet). Da einem Gemisch von HSO_3F mit 25 mol-% SbF_5 ein H_0-Wert von −21.5 zukommt, ist es ca. 10^{10} mal (10 Milliarden mal) saurer als reine Schwefelsäure und ca. 10^{22} mal (10 Trilliarden mal) saurer als eine wässerige 1-molare Schwefelsäure. Noch saurer sind Mischungen von HF und AsF_5 bzw. SbF_5. So beträgt etwa der H_0-Wert von HF (fl) mit nur 0.6 mol % SbF_5 bereits −21.1. Eine entsprechend hohe Acidität kommt der »Carbaboransäure« $H(CHB_{11}Cl_{11})$ zu (vgl. S. 1271), die zudem – anders als die oben erwähnten Säuren – als reine Festsubstanz isolierbar ist.

Supersäuren vermögen als extrem starke Säuren überaus schwache Basen zu protonieren und führen beispielsweise Kohlensäure $CO(OH)_2$ in $C(OH)_3^+$, Ameisensäure HCO(OH) in $HC(OH)_2^+$, Formaldehyd H_2CO in $H_2C(OH)^+$, Fluorbenzol C_6H_5F in $C_6H_6F^+$ bzw. Fulleren C_{60} in $C_{60}H^+$ über. Selbst Wasserstoff kann – wenn auch in sehr geringem Ausmaß – protoniert werden, wie aus der Bildung von HD beim Durchleiten von D_2 durch eine protonenhaltige Supersäure H_2A^+ folgt ($D_2 + H_2A^+ \rightleftharpoons D_2H^+ + HA \rightleftharpoons DH + HDA^+$). Supersäuren sind sogar befähigt, eine Hydrid-Abspaltung zu erzwingen ($H^- + H^+ \longrightarrow H_2$), selbst wenn der Wasserstoff wie im Falle der Kohlenwasserstoffe praktisch keinen Hydridcharakter aufweist (z. B. $(CH_3)_3CH + H_2A^+ \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + H_2 + HA$). Andererseits sind die korrespondierenden Ba-

sen der Supersäuren als extrem schwache Basen auch gegen starke Säuren stabil. Zum Beispiel ist das blaue, sehr Lewis-saure Diiod-Kation I_2^+ in Anwesenheit von SO_3F^- existenzfähig (vgl. Halogen- und Chalkogen-Kationen bzw. schwach koodinierende Anionen, S. 490, 620, 699, 278).

3.3 Stärke und Weichheit von Lewis-Säuren und -Basen

3.3.1 Das HSAB-Prinzip

Allgemeines

Es läge nahe, auch die Lewis-Säuren und -Basen wie die Brönsted-Säuren und -Basen (vgl. voranstehenden Abschnitt) gemäß ihrer Stärke in eine Aciditäts- bzw. Basizitäts-Reihe einzuordnen und anzunehmen, dass ein gemäß

$$S + :B \rightleftharpoons S:B \tag{7.83}$$

gebildeter Lewis-Säure-Base-Komplex S:B eine umso größere, durch eine Komplexbildungskonstante quantitativ erfassbare Stabilität besitze, je höher die Acidität der Lewis-Säure S und die Basizität der Lewis-Base :B sei. Es zeigt sich aber, dass eine eindeutige Einordnung in solche Reihen nicht möglich ist. So bildet z. B. die Lewis-Säure BF_3 mit der Lewis-Base $:OR_2$ ($R = CH_3$) einen stabileren, mit der Lewis-Base $:SR_2$ dagegen umgekehrt einen instabileren Komplex als die Lewis-Säure BH_3. Um dieser Sachlage Rechnung zu tragen, hat der amerikanische Chemiker R. G. Pearson 1963 vorgeschlagen, zwischen »harten« (schwerer polarisierbaren) und »weichen« (leichter polarisierbaren) Lewis-Säuren und -Basen zu unterscheiden, wobei vergleichsweise stabilere Säure-Base-Komplexe aus der Kombination von harten Säuren und harten Basen bzw. von weichen Säuren und weichen Basen resultieren, während die Kombination von harten Säuren mit weichen Basen bzw. von weichen Säuren mit harten Basen weniger bevorzugt ist (»principle of hard and soft acids and bases«; HSAB-Prinzip): z. B. $F_3B + :OR_2 \longrightarrow F_3B:OR_2$ (hart/hart); $H_3B + :SR_2 \longrightarrow H_3B:SR_2$ (weich/weich). Die Bindung zwischen harten Säuren und Basen (z. B. $F-Ca^{++}F^-$) hat häufig mehr ionischen, zwischen weichen Säuren und Basen (z. B. I–Hg–I) mehr kovalenten Charakter.

Die Akzeptoratome der typischen harten Säuren weisen eine kleine räumliche Ausdehnung, eine hohe positive Ladung und keine d-Elektronen in der äußeren Schale auf, wogegen die Akzeptoratome der typischen weichen Säuren eine große räumliche Ausdehnung, eine kleinere positive Ladung und d-Elektronen in der äußeren Schale besitzen. Demgemäß zählt man alle Kationen mit abgeschlossener s^2p^6-Edelgasschale (»A-Kationen«) zu den mehr oder minder harten Säuren und alle Kationen ohne Edelgaskonfiguration (»B-Kationen«) zu den mehr oder minder weichen Säuren, z. B.:

harte Lewis-Säuren (u. a.)						weiche Lewis-Säuren (u. a.)					
H^+											
Li^+	Be^{2+}	B^{3+}	C^{4+}	...	...	Ni^{2+}	Cu^+	Zn^{2+}	Ga^{3+}	Ge^{2+}	...
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	...	...	Pd^{2+}	Ag^+	Cd^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}	...
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	...	...	Pt^{2+}	Au^+	Hg^{2+}	Tl^{3+}	Pb^{2+}	...
⋮	⋮	⋮	⋮								

Je größer und weniger positiv dabei ein Akzeptorion ist, desto geringer ist seine »Härte« bzw. desto größer seine »Weichheit«.

So werden gleichgeladene harte bzw. weiche Akzeptorionen innerhalb einer Elementgruppe von oben nach unten – also mit zunehmendem Radius – weicher (z. B. abnehmende Härte: $Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$; zunehmende Weichheit: $Cu^+ < Ag^+ < Au^+$ bzw. $Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$). Andererseits wirken harte Akzeptorionen innerhalb einer Elementperiode von links nach rechts –

also mit wachsender Ladung – zunehmend härter (z. B. $Na^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Si^{4+}$). Aus entsprechenden Gründen ist, auf das gleiche Element bezogen, ein Akzeptorion im Allgemeinen um so weicher je niedriger seine Oxidationsstufe ist (z. B. $Cu^+ > Cu^{2+}$; $Fe^0 > Fe^{2+} > Fe^{3+}$; $Ni^0 > Ni^{2+} > Ni^{4+}$; $RS^+ > RSO^+ > RSO_2^+$ (R = anorganischer oder organischer Rest)). Die größeren und einfach geladenen harten Metallkationen (z. B. Cs^+) bzw. die kleineren und zweifach geladenen weichen Metallkationen (z. B. Fe^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}) sind als Grenzfälle zu betrachten und zwischen den typischen harten und weichen Säuren einzureihen. Kleinere dreiwertige Kationen mit weniger als 10d-Elektronen wirken häufig bereits als harte Säuren (z. B. Cr^{3+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Ln^{3+}, An^{3+}). Ausnahmen werden für große Ionen mit 10 äußeren d-Elektronen beobachtet: Hg^{2+} ist weicher als Hg_2^{2+}, Tl^{3+} weicher als Tl^+.

Neben der Größe und Ladung eines Akzeptoratoms bestimmen naturgemäß dessen Liganden seine Härte bzw. Weichheit: je mehr negative Ladungsanteile die Liganden auf das Lewis-saure Zentrum übertragen, desto kleiner wird dessen nach außen wirksame positive Ladung, was gemäß dem oben Besprochenen zu einer Abnahme seiner Härte (Zunahme seiner Weichheit) führen muss. So wirkt beispielsweise das Bor in der Lewis-Säure BH_3 ($= B^{3+} + 3\,H^-$) zum Unterschied vom Bor der harten Säure BF_3 ($= B^{3+} + 3\,F^-$) bereits als weiches Akzeptor-Zentrum, weil die Liganden H^- ihre negative Ladung (anders als die elektronegativen Liganden F^-) weitgehend auf das Bor-Kation übertragen, so dass dieses praktisch neutral und – als Folge hiervon – weich wird (»synergetischer Effekt«[22]). Demgemäß bildet die weiche Base CO zwar mit BH_3, nicht dagegen mit BF_3 einen Komplex (vgl. auch die oben erwähnten Umsetzungen von BH_3 und BF_3 mit OR_2 und SR_2).

Die Donatoratome der Basen sind im Allgemeinen umso härter (bzw. umso weniger weich), je kleiner (z. B. $S^{2-} < I^-$), je elektronegativer (z. B. $Cl^- > S^{2-}$) und je höher oxidiert sie sind (z. B. $SO_3^{2-} > S^{2-}$). Geordnet nach abnehmender Härte resultiert für einige wichtige Donatoratome in nicht allzu hoher Oxidationsstufe folgende Reihe (s. Abb. 7.16).

Donatoratome E in Lewis-Basen E^{n-} oder ER_n

härter $\underbrace{F > O}_{\text{harte}} \gg \underbrace{N,\ Cl}_{\text{mittelharte}} > \underbrace{Br, H > S, C > I, Se > P, Te > As > Sb}_{\text{weiche Lewis-Basen}}$ *weicher*

Abb. 7.16

Die Ladung hat in der Regel keinen deutlichen Einfluss auf den harten bzw. weichen Charakter einer Base (z. B. $O^{2-} \approx OH^- \approx H_2O$; $S^{2-} \approx SH^-$). Auch der Einfluss unterschiedlicher Substitution bleibt meist klein (z. B. $PR_3 \approx P(OR)_3$ (R = organischer Rest)). Demgegenüber nimmt die Härte mit zunehmendem Durchmesser einen oxid-haltigen Lewis-Base ab (z. B. $O^{2-} > SO_4^{2-}$).

Anwendungen

Mittels des empirischen Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB-Prinzip) lässt sich in vielen Fällen die Stabilität von Komplexen qualitativ richtig beurteilen. So kann etwa der bekannte Befund, dass Metallionen wie Mg^{2+}, Ca^{2+}, Al^{3+} in der Natur vielfach als Oxide, Carbonate bzw. Sulfate und Metallionen wie Cu^+, Hg^{2+}, Pb^{2+} demgegenüber als Sulfide vorkommen, damit erklärt werden, dass erstere Ionen als harte Säuren wirken und deshalb die harte Base O^{2-} (bzw. Oxid-haltige Anionen wie CO_3^{2-}, SO_4^{2-}) bevorzugen, während sich letztere Ionen als weiche Säuren lieber mit der weichen Base S^{2-} verbinden. In analoger Weise lässt sich die Tatsache, dass hohe Oxidationsstufen der Elemente vielfach nur in ihren Fluor- und Sauerstoffderivaten anzutreffen sind (z. B. SF_6, IF_7, PtF_6, CuF_4^-, ClO_4^-, XeO_6^{4-}, MnO_4^-, OsO_4) darauf zurückführen, dass hochgeladene und deshalb als sehr harte Säuren wirkende Elementkationen

[22] synergein (griech.) = zusammenbinden.

(z. B. S^{6+}, I^{7+}, Pt^{6+}, Cu^{3+}, Cl^{7+}, Xe^{8+}, Mn^{7+}, Os^{8+}) bevorzugt die härtesten Basen (F^-, O^{2-}) koordinieren. Umgekehrt werden die als weiche Säuren wirkenden Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen besonders durch weiche Basen wie CO, CN^-, PR_3 usw. stabilisiert (z. B. Bildung von $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_4^{2-}$, $Cr(CN)_6^{6-}$, $Pt(PR_3)_4$).

Aus dem HSAB-Prinzip folgt weiterhin, dass doppelte Lewis-Säure-Base-Umsetzungen des Typs

$$S{:}B + S'{:}B' \rightleftharpoons S{:}B' + S'{:}B \tag{7.84}$$

bevorzugt so ablaufen, dass sich jeweils Säure-Base-Adduktpaare (S:B und S′:B′ bzw. S:B′ und S′:B) mit vergleichbar harten und weichen Säure- und Basepartnern (S bzw. S′; B bzw. B′) bilden. Dieser Sachverhalt erklärt viele Reaktionen, die unter Komplex- bzw. Niederschlagsbildung (Bildung von Polynuklearkomplexen) erfolgen. So verdrängt etwa die weichere Base NH_3 die härtere Base H_2O in Komplexionen $M(OH_2)_n^{m+}$, in welchen M^{m+} als weiche Säure wirkt, zum Beispiel: $[Cu(OH_2)_4]^{2+} + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4\,H_2O$. Kationen, die wie Ca^{2+} oder Al^{3+} als harte Säuren wirken, liegen demgegenüber auch in wässerigem Ammoniak in Form ihrer Hydrate bzw. – als Folge der Brönsted'schen Basewirkung von Ammoniak – in Form ihrer Hydroxide vor. Eine Verdrängung des harten Wassers ist in diesen Fällen aber vielfach durch die noch härtere Base Fluorid F^- möglich. So setzen sich etwa die in wässeriger Lösung vorliegenden Aquakomplexe der sehr harten Säuren Li^+, Be^{2+}, Mg^{2+} und Ca^{2+} mit überschüssigem F^- gemäß (7.84) unter Bildung der schwer löslichen Salze LiF und CaF_2 bzw. der löslichen Komplexionen BeF_4^{2-} und MgF_4^{2-} um.

Außer über Komplex- und Niederschlagsbildung ermöglicht das HSAB-Prinzip in vielen Fällen qualitative Vorhersagen über Energie- und Geschwindigkeitsverhältnisse chemischer Reaktionen. So wäre etwa zu erwarten, dass bei der Hydrolyse von Natriumhydrid NaH mehr Energie freigesetzt wird als bei der Hydrolyse von Kupferhydrid CuH: $MH + H_{aq}^+ \longrightarrow M_{aq}^+ + H_2$. Denn die Verdrängung der weichen Base H^- durch die harte Base H_2O erfolgt im ersteren Falle an einem harten Zentrum (Na^+), in letzterem Falle an einem weichen Zentrum (Cu^+) und führt mithin einmal zu einer günstigeren, einmal zu einer ungünstigeren Säure-Base-Kombination. Tatsächlich verläuft die NaH-Hydrolyse exotherm, die CuH-Hydrolyse endotherm. Der aus dem HSAB-Prinzip abzuleitende Sachverhalt, dass sich die weiche Base H^- lieber mit der weichen Säure Cu^+ als mit der harten Säure Na^+ verbindet, bedeutet natürlich nicht, dass CuH bezüglich eines Zerfalls in die Elemente stabiler als NaH ist. Denn für den Zerfall der Metallhydride in M_x und H_2 sind die Energien der homolytischen Dissoziation von MH in M und H sowie der Assoziation von M zu M_x und H zu H_2, nicht dagegen die Energie der heterolytischen Dissoziation von MH in M^+ und H^- maßgebend. Tatsächlich ist CuH eine endotherme, NaH eine exotherme Verbindung. (Bezüglich der Anwendung des HSAB-Prinzips auf Reaktionsgeschwindigkeiten vgl. S. 432.)

Neben der Härte und Weichheit spielt natürlich auch die Stärke der Lewis-Säuren und -Basen eine entscheidende – und in einigen Fällen sogar dominierende – Rolle für die Stabilität eines Säure-Base-Addukts. So vereinigen sich etwa H^+ (harte Säure) und H^- (weiche Base) miteinander zu einem beachtlich stabilen Komplex H_2 (Abgabe von 1675 kJ mol^{-1}), weil H^+ eine sehr starke Säure und H^- eine sehr starke Base ist. Dabei wirken Elemente in einer Verbindung um so stärker sauer, je positiver und je kleiner sie sind und um so stärker basisch, je negativer und größer sie sind. Zum Beispiel nimmt die Säurestärke des Aluminiums in der Reihe $AlCl_3 < AlCl_2^+ < AlCl^{2+} < Al^{3+}$, die Basestärke des Sauerstoffs in der Reihe $H_2O < OH^- < O^{2-}$ zu. Die relative Stärke von Lewis-Säuren mit nur einer Elektronenpaarlücke (z. B. $Al(OH_2)_5^{3+}$, $B(OH)_3$, SO_3, H^+) lässt sich hierbei näherungsweise aus der Stärke der sich unter Wasseranlagerung an diese Lewis-Säuren bildenden Brönsted-Säuren (z. B. $Al(OH_2)_6^{3+}$, $B(OH)_3(OH_2)$, H_2SO_4, H_3O^+) abschätzen, während die Stärke von Lewis-Basen aus der Stärke der mit ihnen identischen Brönsted-Basen hervorgeht. Demgemäß stellen z. B. viele Metallkationen M^{p+} schwache und SO_3 bzw. H^+ sehr starke Lewis-Säuren dar, da Hydrate $M(OH_2)_n^{p+}$ als schwache, H_2SO_4

bzw. H_3O^+ als starke Brönsted-Säuren wirken. Beispiele für schwache Lewis-Basen sind Cl^-, PR_3, CN^-, CO, Beispiele für starke Lewis-Basen H^-, OH^-, S^{2-}.

Erst bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Stärke und der Weichheit bzw. Härte lassen sich Lewis-Säure-Base-Beziehungen angenähert richtig beurteilen. Setzt sich dabei der Säure-Base-Komplex wie im Falle der Hydrate oder Ammoniakate niedrig geladener Ionen oder der Wasserstoffbrücken-Addukte (s. dort) aus schwachen Säuren und Basen zusammen, so tritt verständlicherweise das HSAB-Prinzip besonders deutlich zutage; denn es bestimmt unter diesen Bedingungen allein die Stabilität eines Säure-Base-Addukts, d. h. die Gleichgewichtslage der Reaktion (7.83). Während im Bereich der schwachen Säuren und Basen Kombinationen aus harten (weichen) Säuren und weichen (harten) Basen ohne Wechselwirkung bleiben, führt praktisch jede Kombination von starken Säuren und Basen zu einem stabilen Säure-Base-Komplex. Das HSAB-Prinzip ist aber nach wie vor selektiv wirksam und bestimmt die Gleichgewichtslage der Reaktion (7.84): bevorzugt bilden sich die Kombinationspaare S_{hart}:B_{hart} und S_{weich}:B_{weich}. So stellen beispielsweise Al_2S_3 und HgO sehr stabile Addukte der starken Säure Al^{3+} (hart) bzw. Hg^{2+} (weich) mit der starken Base S^{2-} (weich) bzw. O^{2-} (hart) dar, reagieren aber miteinander zu Al_2O_3 und HgS (Abgabe von über 850 kJ mol^{-1}).

Da sich die Härte oder Weichheit von Lewis-Säuren oder -Basen nicht theoretisch, sondern nur empirisch erfassen lässt, sind weder quantitative Angaben über die Säure- bzw. Basestärke, d. h. über den nicht durch Härte oder Weichheit verursachten Teil des Wechselwirkungsvermögens von Komplexpartnern, noch exakte Vorhersagen über Komplexstabilitäten möglich. Nach experimentellen Ergebnissen liefert die Adduktbildung harter Säuren mit harten Basen im allgemeinen mehr Energie (häufig viele hundert Kilojoule) als die Adduktbildung weicher Säuren mit weichen Basen (gelegentlich nur einige Kilojoule pro Koordinationsbindung).

Die Bildung sehr starker Lewis-Säure-Base-Komplexe ist für viele Problemstellungen der Chemie von hoher Bedeutung, für andere umgekehrt die Bildung sehr schwacher Lewis-Säure-Base-Komplexe. Auf letzteren Sachverhalt sei im Zusammenhang mit der Besprechung schwach koordinierender Anionen und Kationen näher eingegangen (die betreffenden Anionen stellen dabei die konjugierten Basen der Supersäuren dar).

3.3.2 Schwach koordinierende Ionen

Schwach koordinierende Anionen

Eine Reihe einfach geladener Komplexionen wie

$[BX_4]^-$,	$[AlX_4]^-$,	$[EF_6]^-$,	$[XSO_3]^-$,	$[XO_4]^-$,
(X = F)	(X = Cl, Br, I)	(E = P, As, Sb)	(X = F, CF_3)	(X = Cl)

zeichnen sich durch geringe Basizität aus und wirken demgemäß hinsichtlich Kationen als schwach koordinierende Anionen (engl. Weakly Coordinating Anions WCA). Die Basizität der Anionen und damit ihre Koordinationstendenz sowie die Stabilität der Anionen gegen ihre chemische Zersetzung durch elektrophile Kationen lässt sich dadurch weiter verringern, dass man Halogenid der wiedergegebenen Komplexanionen (»WCAs der 1. Generation«) gegen raumerfüllende (das Zentralatom sterisch abschirmende), ebenfalls einfach negativ geladene und – in der Regel – fluorierte Anionen ersetzt (Beispiele sind etwa die Ionen $[B(CF_3)_4]^-$, $[B(C_6F_5)_4]^-$, $[B(OTeF_5)_4]^-$, $[Sb(OTeF_5)_6]^-$, $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$. Diese »neue Generation von WCAs«, die dem Traum vom »nicht koordinierenden Anion« schon sehr nahe kommt, ist dadurch charakterisiert, dass die negative Ladung über eine große, nicht basische, meist hochfluorierte Oberfläche delokalisiert wird(»Teflon-Effekt«).

Das gleiche Ziel ist durch Komplexierung einfacher einwertiger Anionen wie F^-, CN^- mit starken Lewis-Säuren wie EF_5 (E = As, Sb), $B(C_6F_5)_3$, $Al\{OC(CF_3)\}_3$ unter Bildung von Monoanionen wie $[F_5E{-}F{-}EF_5]^-$, $[(F_5C_6)_3B{-}CN{-}B(C_6F_5)_3]^-$, $[\{(F_3C)_3CO\}_3Al{-}F{-}Al\{OC(CF_3)_3\}_3]^-$ zu erreichen. Schließlich weisen die chemisch inerten, voluminösen polyedrischen, auf S. 1270f.

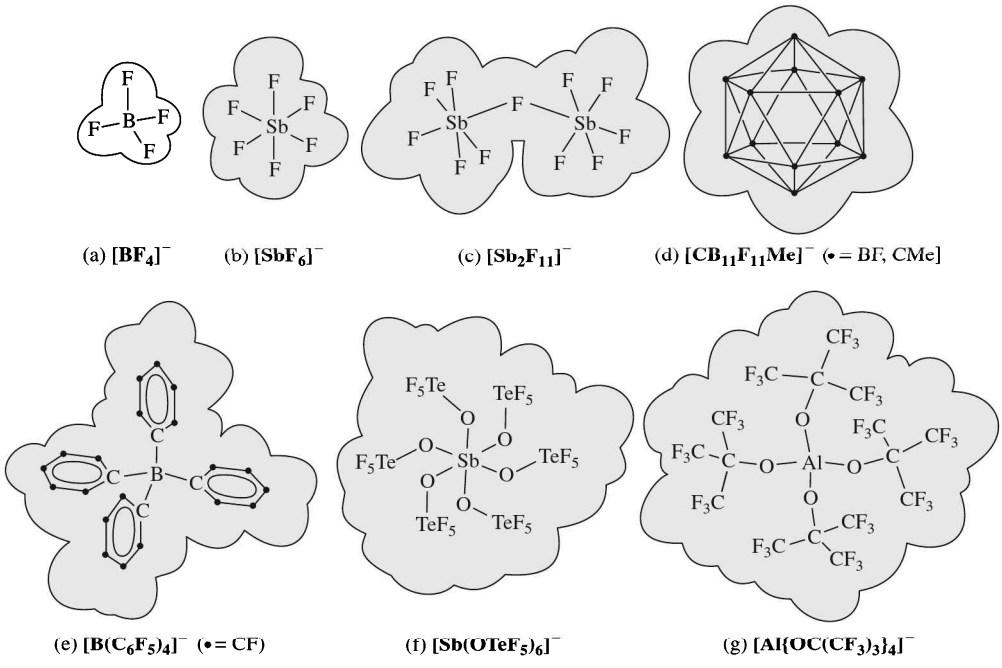


Abb. 7.17 Beispiele schwach koordinierender Anionen (WCAs).

abgehandelten »Carbaborate« $[CB_{11}H_{12-n}X_n]^-$ und $[CB_9H_{10-n}X_n]^-$ (X = F, Cl, Br, I, CH_3, CF_3; n = 1–12 bzw. 1–10; vgl. Abb. 7.17d) extrem schwache Koordinationstendenz auf. Als Beispiele gibt Abb. 7.17 einige wichtige, in Richtung (a) bis (g) zunehmend raumerfüllendere WCAs wieder.

Die schwach koordinierenden Anionen dienen in der Grundlagenforschung zur Stabilisierung außerordentlich Lewis-acider Kationen, die sonst allenfalls in der Gasphase (z. B. in einem Massenspektrometer) existieren. In diesem Sinne bestehen in Salzen mit großen, schwach koordinierenden Anionen wie (d) bis (g) hinsichtlich der Kationen »Pseudo-Gasphasen Bedingungen«. Stabilisiert werden etwa homoatomare Nichtmetallkationen wie C_{60}^+, N_5^+, Sb_8^{2+}, E_4^{2+}/E_8^{2+} (E = S, Se, Te), $X_2^+/X_3^+/X_5^+$ (X = Br, I), Xe_2^+, protonierte Moleküle wie $H(C_{60})^+$, $H(H_2SO_4)^+$, $H(C_6H_6)^+$, $H(OEt_2)_2^+$ oder einfache Methyl-, Silyl- oder Phosphanyl-Kationen (»dehydridierte Moleküle«) wie CX_3^+ (X = CH_3, OH, SH, Cl, Br, I), $SiMes_3^+$ (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$), $P_2X_5^+/P_3X_6^+/P_2X_2^+$ (X = Br, I), darüber hinaus Kationen ML_n^+ wie $Au(Xe)_4^{2+}$, $Hg(Xe)^{2+}$, $Ag(P_4)_2^+$, $Ag(S_8)_2^+$, $Ag(C_2H_4)_3^+$, $Ag(C_2H_2)_4^+$ mit schwachen Liganden. Letzterer Sachverhalt erklärt sich damit, dass die Gitterenthalpie von Salzen mit dem Raumbedarf der Kationen und Anionen deutlich abnimmt (z. B. ΔH_{Gitter} [kJ mol^{-1}] = 1036 (LiF), 740 (CsF), 568 ($CsAsF_6$), 362 ($CsAlX_4$ mit X = $OC(CF_3)_3$); vgl. S. 131). Als Folge hiervon sinkt die Differenz $\Delta\Delta H_{Gitter}$ der Gitterenthalpie eines donorhaltigen und -freien Salzes mit der Anionengröße (für unendlich große Anionen geht $\Delta\Delta H_{Gitter}$ gegen null). Bei wachsendem Raumbedarf der Anionen werden somit die erwähnten Komplexe ML_n^+ deshalb stabilisiert, weil selbst ein kleiner Enthalpiebeitrag der Komplexbildung $M^+(g) + n\,D(g) \longrightarrow ML_n^+(g)$ in der Gasphase letztendlich größer als $\Delta\Delta H_{Gitter}$ ist (z. B. ist $Ag(C_2H_4)_3^+X^-$ für $X^- = Cl^-$ unbekannt, für $X^- = BF_4^-$ bei 0 °C nur unter Druck haltbar und für $X^- = Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-$ bei Raumtemperatur in N_2-Atmosphäre beständig). Entsprechendes gilt auch für die – als »Coulomb-Explosion« bezeichnete – Dissoziation mehrfach geladener, mehratomiger Kationen in zwei weniger geladene, kleinere Kationen. Die hierbei in der Gasphase freigesetzte Reaktionsenthalpie $\Delta H_{Diss.}$ kann – bei geeigneter Größe des Gegenanions – den Verlust an Gitterenergie überkompensieren (ΔH_{Gitter} sinkt mit der Ionenla-

dung, S. 131). So ist das $S_3N_2^{2+}$-Dikation nur mit dem kleineren AsF_6^--Ion im Festkörper stabil und bildet mit dem größeren $Sb_2F_{11}^-$-Ion eine 1 : 1 Mischung aus $SN^+Sb_2F_{11}^-$ und $S_2N^+Sb_2F_{11}^-$. Die geringe Gitterenthalpie der WCA-Salze führt naturgemäß zu ihrer guten Löslichkeit in wenig polaren Medien wie Toluol, Chloroform, Methylenchlorid und gelegentlich sogar zur Bildung eines flüssigen Aggregatzustandes selbst bei Raumtemperatur (besonders effektiv sind derartige »ionische Flüssigkeiten« mit den Anionen $Al\{OCPh(CF_3)_2\}_4^-$ und $B\{3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3\}_4^-$, gebräuchlich sind aber solche mit kleineren Anionen wie BF_4^-, PF_6^-, $(C_2F_5)_3PF_3^-$ und wenig symmetrischen Kationen; s. unten). Für Einzelheiten der erwähnten und anderer WCA-Salze vgl. Kapitel der betreffenden Anionen-Zentralelemente.

In der Technik werden WCAs als Gegenionen kationischer Katalysatoren für die Olefin- oder ringöffnende Epoxid-Polymerisation und in Salzen mit dem Diaryliodoniumion Ar_2I^+ (»Photosäuren«) für die photoinduzierte kationische Polymerisation eingesetzt, des weiteren dienen WCA-Salze als Leitsalze in der Elektrochemie sowie als Elektrolyte in Lithiumionen-Batterien, schließlich werden sie zur selektiven Extraktion von Lanthanoid-Kationen aus wässeriger Lösung sowie – in Form ionischer Flüssigkeiten – als Medien für Reaktionen genutzt (s. unten).

Schwach koordinierende Kationen

Das Gegenstück zu den oben erwähnten Anionen bilden die schwach koordinierenden Kationen wie z. B. (R = Organylgruppe, Krone/Crypt = Kronenether/Cryptand, vgl. S. 1559, s. Abb. 7.18). Für sie gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten wie für die schwach koordinierenden Anionen. Mit den Kationen lassen sich etwa hochbasische und/oder nucleophile Anionen (z. B. Na^-, e^-) oder Ionenaddukte schwacher Lewissäuren (z. B. $XeF_4 + NMe_4^+F^- \longrightarrow NMe_4^+XeF_5^-$) stabilisieren (vgl. Kapitel der betreffenden Anionenzentralelemente). Des weiteren kann man mit ihnen die oben bereits erwähnten ionischen Flüssigkeiten K^+A^- erhalten mit K^+ z. B. Trimethylorganylammonium $[NMe_3R]^+$ (a) (R = Et, Bu, Hex), N-Butylpyridinium $[C_5H_5NBu]^+$ oder 1,3-Butylmethylimidazolium$[C_3H_3N_2R_2]^+$ (e) und A^- z. B. BF_4^-, PF_6^-, $Et_3PF_3^-$, $CF_3SO_3^-$ (s. oben). Die Salze mit dem Kation (e) sind in einem großen Temperaturbereich (bis −80 °C) flüssig und thermisch wie chemisch stabil; sie verfügen über einen weiten Redoxstabilitätsbereich, eine hohe Dichte, eine relativ niedrige Viskosität und einen vernachlässigbar kleinen Dampfdruck. Sie werden in der Technik als fluide, umweltfreundliche Medien (»grüne Lösungsmittel«) für – unkatalytisch oder katalytisch durchgeführte – Synthesen, in der Spektroskopie und Elektrochemie, für den Umgang mit Nanomaterialien, bei Extraktions- und Trennverfahren benötigt.

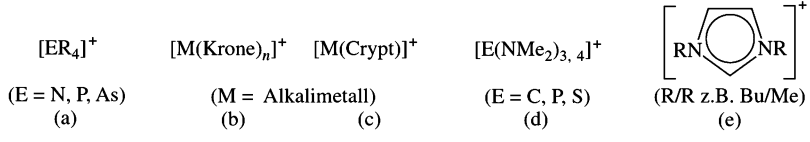


Abb. 7.18

Literatur zu Kapitel VII

Das chemische Gleichgewicht

[1] **Elektrische Batterien**

P. G. Bruce: »*Solid State Chemistry of Lithium power sources*«, Chem. Commun. (1997) 1817–1824; C. H. Haman, W. Vielstich: »Elektrochemie«, Wiley-VCH, Weinheim 1998; L. F. Trueb, P. Rüetschi: »*Batterien und Akkumulatoren*«, Springer, Berlin 1998; H. Wendt, M. Götz: »*Brennstoffzellen*«, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 301–309; G. Eichinger, G. Semrau: »*Lithium-Primärzellen*«, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 32–36; M. Winter, J. O. Besenhard: »*Wiederaufladbare Batterien*«, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 252–266, 320–332; K. A. Friedrich: »*Die Brennstoffzelle: eine Zukunftstechnologie*«, Nachr. aus der Chemie **48** (2000) 1212–1217; L. J. Blomen, M. N. Mugerwa: »*Full Cell Systems*«, Plenum Press, New York 1993; J.-P. Gabano: »*Lithium Batteries*«, Acad. Press, London 1983; M. S. Whittingham, R. F. Savinell, T. Zawodzinski (Hrsg.): »*Batteries and Fuel Cells*«, Chem. Rev. **204** (2004) 4243–4886.

Die Acidität und Basizität

[2] **Protonenhaltige und protonenfreie Systeme**

J. Jander, Ch. Lafrenz: »*Wasserähnliche Lösungsmittel*«, Verlag Chemie, Weinheim 1968; G. W. A. Fowles, D. Nicholls: »*Reactions in Liquid Ammonia*«, Elsevier, Amsterdam 1979; T. C. Waddington (Hrsg.): »*Non-Aqueous Solvent Systems*«, Academic Press, New York 1965; J. J. Lagowski (Hrsg.): »*Chemistry of Non-Aqueous Solvents*«, Academic Press, New York, mehrere Bände 1966–1978; V. Gutmann: »*Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*«, Springer-Verlag, Wien 1968; T. A. O'Donell: »*On the Commonality of Speciation of Inorganic Solutes in Superacids, Strong Bases, Molten Salts, and Water*«, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 21–34; »*Superacidity and Acid Melts as Inorganic Chemical Reaction Medium*«, VCH, New York 1993.

[3] **Stärke von Bronstädt-Säuren und Basen**

R. P. Bell: »*Acids and Bases: Their Quantitative Behaviour*«, Chapman and Hall, London 1969; R. J. Gillespie: »*Proton Acids, Lewis Acids, Hard Acids, Soft Acids and Superacids*« in E. F. Caldin, V. Gold: »*Proton Transfer Reactions*«, Chapman and Hall, London 1975; F. Strohbusch: »*Neuere Erkenntnisse der Säure-Basen-Theorie*«, Chemie in unserer Zeit **16** (1982) 103–110; G. A. Olah, D. A. Klumpp: »*Superelectrophilic Solvation*«, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 211–220.

[4] **Stärke und Weichheit von Lewis-Säuren und Basen**

R. G. Pearson: »*Hard and Soft Acids and Bases*«, Survey Progr. Chem. **5** (1969) 1–52; »*Hard and Soft Acids and Bases – the Evolution of a Chemical Concept*«, Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 403–425; H. Werner: »*Harte und weiche Säuren und Basen*«, Chemie in unserer Zeit **1** (1967) 135–139; R. G. Pearson (Hrsg.): »*Hard and Soft Bases and Acids*«, Dowdon/Hutchinson/Ross, Stroudsburg (Pa), 1973; R. J. Gillespie: »*Proton Acids, Lewis Acids, Hard Acids, Soft Acids and Superacids*« in E. F. Caldin, V. Gold: »*Proton Transfer Reactions*«, Chapman and Hall, London 1975; W. B. Jensen: »*The Lewis Acid-Base Concepts*«. Wiley, New York 1980.

[5] **Schwach koordinierte Ionen**

I. Krossing, I. Raabe: »*Nichtkoordinierende Anionen – Traum oder Wirklichkeit? Ein Überblick zu möglichen Kandidaten*«, Angew. Chem. **116** (2004) 2116–2142 und zit. Lit.; Int. Ed. **43** (2004) 2066; J. Dupont, J. Spencer: »1,3-*Dialkylimidazoliumsalze: Ionische Flüssigkeiten, aber keine unschuldigen Solventien*«, Angew. Chem. **116** (2004) 5408–5409; Int. Ed. **43** (2004) 5296; K. Binnemans: »*Ionic Liquid Crystals*«, Chem. Rev. **205** (2005) 4148–4204; P. Wasserscheid: »*Ionische Flüssigkeiten*«, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 52–63; J. H. Davis, Jr., P. A. Fox: »*From curiosities to commodities: ionic liquids begin the transition*«, Chem. Commun. (2003) 1209–1212.

Kapitel VIII

Der Wasserstoff und seine Verbindungen

i **Geschichtliches.** Der englische Naturforscher Robert Boyle (1627–1691) beschreibt im Jahre 1671 die Bildung eines »leichtbrennbaren Dampfes« als Folge der Einwirkung von Eisenpulver auf verdünnte Schwefelsäure und hatte damit wohl als erster Wasserstoff in Händen (die Ansicht, Paracelsus (1493–1541) habe Wasserstoff bereits gekannt, ist umstritten). Erst von Henry Cavendish wurde die aus Metallen und Säuren erzeugbare »brennbare Luft« isoliert, sorgfältig charakterisiert und eingehend untersucht. Ihm wird deshalb die Entdeckung des Wasserstoffs zuerkannt. Der französische Chemiker Antoine Laurent de Lavoisier (1743–1794) hat dann im Jahre 1783 für Wasserstoff den Namen Hydrogen (= Wasserbildner; hydor (griech.) = Wasser) vorgeschlagen. Hiervon leitet sich das Elementsymbol H ab.

Der Wasserstoff (Atomnummer 1), der im Jahre 1766 von dem englischen Privatgelehrten Henry Cavendish (1731–1810) entdeckt wurde, ist das leichteste und einfachst gebaute Element. Demgemäß hat die wissenschaftliche Beschäftigung mit ihm und seinen Verbindungen wesentlich zur Entwicklung des Atom- und Molekülbegriffs sowie zum Verständnis des Baus und der Umwandlung von Atomen und Molekülen beigetragen (vgl. vorstehende Kapitel) und u. a. zu der Hypothese geführt, dass alle Elemente aus Wasserstoff (genauer: aus seinen Bestandteilen) zusammengesetzt sind.

Tatsächlich ist der zuletzt angedeutete Sachverhalt nicht nur formaler Art. Man nimmt nämlich an, dass bei der Entstehung des Weltalls durch einen »Urknall« primär neben kleineren Mengen Helium ausschließlich Wasserstoff gebildet wurde, der sich dann in der Folgezeit durch kernchemische Reaktionen teilweise in die übrigen Elemente umwandelte (vgl. S. 2273). So gehen die unendlich vielseitigen Erscheinungsformen der belebten und unbelebten Natur letztlich auf Wasserstoff zurück (»Am Anfang war der Wasserstoff«).

Im Folgenden wollen wir uns zunächst mit dem Vorkommen, der Darstellung und den physikalischen sowie chemischen Eigenschaften des natürlichen Wasserstoffs, dann mit einigen besonderen Formen des Wasserstoffs (atomarer, schwerer und superschwerer Wasserstoff, Ortho- und Parawasserstoff) befassen, um uns schließlich den Verbindungen des Wasserstoffs mit den übrigen Elementen zuzuwenden. Aus letzteren gehen nach Substitution der Wasserstoffatome gegen andere Atome oder Molekülreste die als »Derivate« der Wasserstoffverbindungen bezeichneten weiteren Verbindungen der betreffenden Elemente hervor. Spielt demnach das Element Wasserstoff die Rolle eines Vaters aller Elemente, so kann man in den Wasserstoffverbindungen gewissermaßen die den mannigfaltigen Verbindungen eines Elements zugrundeliegenden »Muttersubstanzen« sehen.

1 Das Element Wasserstoff

1.1 Vorkommen

Der Wasserstoff kommt in der unteren Erdatmosphäre in freiem Zustande nur spurenweise ($5 \cdot 10^{-5}$ Vol.-%) vor. Mit steigender Höhe nimmt der prozentuale Wasserstoffgehalt zu, bis

in einigen 100 km Höhe die dort außerordentlich dünne Erdatmosphäre fast ausschließlich aus Wasserstoff besteht. In gebundenem Zustande ist der Wasserstoff als Bestandteil des Wassers (11.19 Gew.-% Wasserstoff) und anderer Verbindungen weit verbreitet; und zwar ist im Durchschnitt jedes sechste Atom aller am Aufbau der Erdkruste (einschließlich der Wasser- und Lufthülle) beteiligten Atome ein Wasserstoffatom (entsprechend 0.74 Gew.-% Wasserstoff). Im Weltall ist der Wasserstoff das bei weitem verbreitetste Element (mittlere kosmische Dichte $= 2 \cdot 10^{-31}\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$). So besteht etwa die Sonne ganz überwiegend (zu rund 80 Atom- = über 50 Gew.-%) aus Wasserstoff, dessen unter riesiger Energieerzeugung erfolgende Umwandlung in Helium (die man in der »Wasserstoffbombe« nachzuahmen versucht) seit Jahrmilliarden der Erde Licht und Wärme spendet.

Isotope. Der natürlich vorkommende Wasserstoff besteht zu 99.9855 % aus dem Isotop $^{1}_{1}H$ (relative Atommasse 1.007 825 19), zu 0.0145 % aus dem Isotop $^{2}_{1}H$ (relative Atommasse 2.014 102 22) und zu 10^{-15} % aus dem Isotop $^{3}_{1}H$ (relative Atommasse 3.016 049 7); ihre Häufigkeiten verhalten sich also näherungsweise wie $1 : 10^{-4} : 10^{-17}$. Der in elementarer Form diatomar auftretende Wasserstoff setzt sich mithin hauptsächlich aus dem Molekülisotop $^{1}_{1}H_2$ sowie untergeordnet aus den Isotopen $^{2}_{1}H_2$, $^{3}_{1}H_2$, $^{1}_{1}H^{2}_{1}H$, $^{1}_{1}H^{3}_{1}H$ und $^{2}_{1}H^{3}_{1}H$ zusammen. Da die aus nur einer Isotopensorte aufgebauten Wasserstoffmoleküle $^{1}_{1}H_2$, $^{2}_{1}H_2$ und $^{3}_{1}H_2$ zudem in zwei verschiedenen Formen (Ortho- und Para-Form, s. weiter unten) existieren, besteht natürlicher Wasserstoff insgesamt aus neun verschiedenen Molekülsorten. Berücksichtigt man, dass die Wasserstoffisotope auch atomar und ionisch auftreten H, D, T, H^+, H^-, H_2^+, H_3^+ ... H_{15}^+, D^+, T^+, D^-, T^-, D_2^+, HD_2^+ usw.), so existieren über 50 verschiedene, wohl charakterisierte Wasserstoffformen.

1.2 Darstellung

Als Ausgangsstoff zur Wasserstoffgewinnung eignet sich praktisch jede Wasserstoffverbindung. Die Darstellung von Wasserstoff erfolgt jedoch zweckmäßig aus Wasser H_2O, das in praktisch unbegrenzten Mengen zur Verfügung steht, sowie auch aus Methan CH_4 (Erdgas) und anderen Kohlenwasserstoffen C_mH_n, die in Form der » fossilen Brennstoffe« Kohle, Erdöl und Erdgas – noch – reichlich zur Verfügung stehen.

Zur großtechnischen Darstellung von Wasserstoff (Weltjahresproduktion 1996 um 37 Millionen Tonnen) dienen als Rohstoffquellen zu über 90 % fossile Stoffe (insbesondere Erdgas und Erdöl, in geringerer Menge Kohle), die »Crack«-Prozessen, dem »Steam-Reforming«-Verfahren, der »partiellen Oxidation« bzw. der Vergasung, unterworfen werden (s. unten). Die technische H_2-Gewinnung aus Wasser hat in Kombination mit der O_2-Gewinnung (»Wasser-Elektrolyse«, s. unten) bisher nur untergeordnete, in Kombination mit der Cl_2-Gewinnung (»Chloralkali-Elektrolyse«, S. 478) etwas größere Bedeutung.

Wasserstoffgewinnung aus Wasser

Die Bindung von Wasserstoff und Sauerstoff ist im Wassermolekül sehr fest und lässt sich nur durch Zufuhr erheblicher Energiemengen sprengen.

$$286.02\,\mathrm{kJ} + H_2O(\mathrm{fl}) \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{bzw.} \quad 241.98\,\mathrm{kJ} + H_2O(\mathrm{g}) \longrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

Die Energie kann dabei in verschiedenster Weise, z. B. in Form thermischer, elektrischer oder chemischer Energie zugeführt werden. Die »thermische Spaltung« des Wassers in seine elementaren Bestandteile gelingt nur bei sehr hohen Temperaturen (vgl. S. 592) und spielt für die H_2-Darstellung keine Rolle.

Die elektrochemische Spaltung haben wir als besonders einfache Methode zur Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff bereits auf S. 19 kennengelernt (»Elektrolyse des Wassers«). Der Energieverbrauch zur Darstellung von 1 m^3 Elektrolysewasserstoff (neben $^1/_2\,m^3$ Sau-

erstoff), der in sehr reiner Form entsteht und deshalb für katalytische Hydrierungen (z. B. Fetthärtung) verwendet werden kann (s. unten), beträgt immerhin rund 5 Kilowattstunden (kWh). Daher ist die technische Wasserstofferzeugung durch H_2O-Elektrolyse nur in Ländern mit billigen Wasserkräften (Ägypten, Indien, Peru, Norwegen) lohnend. Im Hinblick auf die angestrebte technische Nutzung von Wasserstoff als (sekundärem) Energieträger in naher Zukunft (»Nach-Erdöl-Zeitalter«) könnte allerdings die H_2-Erzeugung aus Wasser langfristig größere Bedeutung erlangen.

Technisch verfährt man bei dieser Methode im Prinzip so, dass man (Abb. 8.1) mehrere hundert Zersetzungszellen hintereinanderschaltet und die erste Elektrode (Nickel) der ersten Zelle mit dem positiven, die letzte Elektrode (Eisen) der letzten Zelle mit dem negativen Pol der Stromquelle verbindet, während die mittleren Elektroden aus anodenseitig vernickeltem Eisenblech als »bipolare« (d. h. in der einen Zelle als Kathode, in der benachbarten als Anode wirkende) Elektroden benutzt werden. Eine poröse, den Stromtransport gestattende Scheidewand (»Diaphragma«) verhindert in jeder Zelle die Vermischung des kathodisch gebildeten Wasserstoffs und anodisch entwickelten Sauerstoffs zu Knallgas Zwecks besserer Stromleitung wird das Wasser mit Natron- oder Kalilauge versetzt (Spannung je Zelle rund 2 V; theoretische Zersetzungsspannung für eine 1-normale OH^--Lösung: $0.828(H^+) + 0.401(OH^-) = 1.229$ V, S. 253). Die Elektrolysetemperatur beträgt hierbei 80–85 °C. Auch wässerige Kochsalzlösungen werden zur Elektrolyse verwandt (»Chloralkali-Elektrolyse«, vgl. S. 478). Der hierbei erzeugte Wasserstoff ist wegen seiner hohen Reinheit ein begehrtes Produkt.

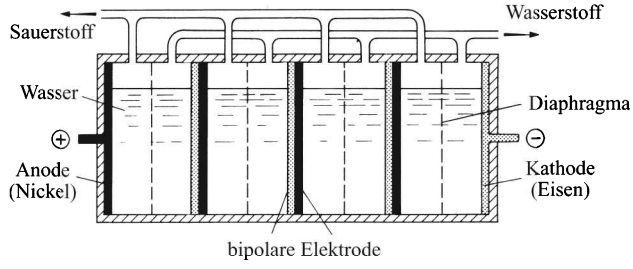


Abb. 8.1 Schematische Darstellung der Wasserstoff- und Sauerstoffgewinnung durch Wasserelektrolyse.

Für die chemische Spaltung des Wassers können alle Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle dienen, welche eine höhere Affinität zu Sauerstoff als der Wasserstoff haben. Das sind jene Elemente, deren Normalpotential negativer als das des Wasserstoffs ist (vgl. elektrochemische Spannungsreihe), deren Potential in saurem Wasser (pH = 0) also negativer als ±0 V, in neutralem Wasser (pH = 7) negativer als – 0.414 V bzw. in alkalischem Wasser (pH = 14) negativer als –0.828 V ist. Hierzu gehören (vgl. z. B. Tabellen 7.2 und 7.3) – mit Ausnahme von Kohlenstoff – die Elemente der I.–IV. Hauptgruppe und darüber hinaus der Phosphor (alkalisches Milieu) aus der V.–VIII. Hauptgruppe sowie – mit Ausnahme der Metalle der Platingruppe, Kupfergruppe und des Quecksilbers – alle Elemente der Nebengruppen, Lanthanoiden und Actinoiden (s. dort). Ist das Normalpotential wie im Falle fast aller Nichtmetalle (z. B. Kohlenstoff) positiver als das des Wasserstoffs, so kann das betreffende Element Wasserstoff aus Wasser nur unter Energiezufuhr in Freiheit setzen.

Die Geschwindigkeit der Reaktionen von Wasser bzw. wässerigen Säuren oder Basen mit den Elementen, die aufgrund ihrer Stellung in der Spannungsreihe Wasserstoff entwickeln müssten, kann sehr groß bis verschwindend klein sein. Der zum Teil langsame Reaktionsablauf beruht, wie bereits erwähnt wurde (S. 254), u. a. auf der Ausbildung einer, den weiteren Elementangriff durch Wasser, Säuren oder Basen mehr oder weniger stark hemmenden Schutzschicht um das betreffende Element.

Für die technische Darstellung von Wasserstoff kommt der Umsetzung von Metallen mit Wasser keine Bedeutung zu. In begrenztem Umfang diente die Zerlegung von Wasser durch Eisen bei 500 °C zur H_2-Erzeugung (neben FeO entstehen auch andere Eisenoxide, vgl. S. 1945).

$$H_2O + Fe \rightleftharpoons FeO + H_2$$

Von technischer, heute wieder zunehmender Bedeutung ist demgegenüber die Spaltung von Wasser durch das Nichtmetall Kohlenstoff (in Form von Koks, S. 999), der sich bei 800–1000 °C mit Wasserdampf nach der Gleichung

$$131.38\,kJ + H_2O\,(g) + C \rightleftharpoons CO + H_2$$

zu einem als »Wassergas« oder »Synthesegas«[1] bezeichneten Gasgemisch von Kohlenoxid und Wasserstoff umsetzt (es entsteht nebenbei auch etwas Kohlendioxid, vgl. S. 1013). Dabei wird der Energiebedarf dieser endothermen Reaktion (»Kohlevergasung«) durch Teilverbrennung der Kohle gedeckt. Hierzu leitet man entweder abwechselnd Luft und Wasserdampf über die Kohle, wodurch sich diese zunächst erhitzt (»Heißblasen«, »Blaseperiode«) und dann wieder abkühlt (»Kaltblasen«, »Gaseperiode«), oder man setzt gleich ein Gemisch von Sauerstoff und Wasserdampf ein.

Die Abtrennung des Kohlenoxids aus Wassergas erfolgt in der Technik in geschickter Weise so, dass man es (nach Entfernung schwefelhaltiger Verunreinigungen; vgl. S. 624) mit weiterem Wasserdampf unter Neubildung von Wasserstoff zu Kohlendioxid oxidiert (»Kohlenoxid-Konvertierung«):

$$H_2O(g) + CO \rightleftharpoons H_2 + CO_2 + 41.19\,kJ,$$

welches sich zum Unterschied von CO unter Druck (25–30 bar) leicht mit Wasser, Methanol oder anderen Lösungsmitteln herauswaschen, durch Tiefkühlung abtrennen oder durch Basen (z. B. organische Amine, Kaliumcarbonat) chemisch binden lässt (Näheres vgl. S. 751 beim Ammoniak). Da die CO-Konvertierung eine exotherme Reaktion darstellt, verschiebt sich das Konvertierungsgleichgewicht mit abnehmenden Temperaturen nach rechts (vgl. S. 1035). Eine praktisch quantitative Ausbeute wäre bei Raumtemperatur zu erwarten. Bei dieser Temperatur ist jedoch die Umsatzgeschwindigkeit unmessbar klein. Man führt die Reaktion dementsprechend in Anwesenheit von Katalysatoren durch, welche allerdings bestenfalls ab 200 °C genügend reaktionsbeschleunigend wirken. Die Gleichungen der Kohlevergasung und CO-Konvertierung ergeben addiert die Gesamtgleichung

$$90.19\,kJ + 2\,H_2O(g) + C \rightleftharpoons 2\,H_2 + CO_2.$$

In summa reagiert also Kohlenstoff mit dem Wasserdampf in endothermer Reaktion unter Bildung von Wasserstoff und Kohlendioxid.

Für die Darstellung von Wasserstoff im Laboratorium können die Umsetzungen der Metalle Aluminium bzw. Silicium (eingesetzt als Ferrosilicium, s. dort) mit heißer Natronlauge genutzt werden:

$$Al + OH^- + 3\,H_2O \longrightarrow Al(OH)_4^- + 1.5\,H_2,$$
$$Si + 2\,OH^- + H_2O \longrightarrow SiO_3^{2-} + 2\,H_2.$$

[1] Mit Synthesegas bezeichnet man CO/H_2-Gemische sowie auch $N_2/3\,H_2$-Gemische (für die NH_3-Synthese). Für einige CO/H_2-Gemische existieren auch andere Bezeichnungen (z. B. »Wassergas« für CO/H_2 durch Kohlevergasung (s. oben), »Spaltgas« für CO/H_2 durch chemische Kohlenwasserstoffspaltung (S. 286)). Synthesegas stellt die Rohstoffbasis zur Gewinnung von Wasserstoff (s. oben), Kohlenmonoxid (S. 1035) sowie einigen großtechnischen Basisprodukten wie Ammoniak (S. 751), Methanol und Oxoalkoholen (S. 1038) und (möglicherweise in naher Zukunft) Kohlenwasserstoffen (S. 1038) dar.

Je 27 g (1 mol) Aluminium werden dabei 33.6 l Wasserstoff (= 1.2 m^3 je kg Al) bzw. je 28 g (1 mol) Silicium 44.8 l Wasserstoff (= 1.6 m^3 H_2 je kg Si) entwickelt.

Im allgemeinen verwendet man jedoch Zink, das sich mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure bereits bei Zimmertemperatur unter lebhafter Wasserstoffentwicklung umsetzt (mit Wasser reagiert es erst bei erhöhter Temperatur):

$$Zn + 2\,H_3O^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,H_2O + H_2.$$

Für die Reaktion nutzt man mit Vorteil einen »Kipp'schen Apparat« (vgl. Holleman-Wiberg, 101. Aufl., bzw. Lehrbücher der analytischen Chemie), der auch für die Entwicklung vieler anderer Gase wie CO_2, O_2, Cl_2, NO im Laboratorium geeignet ist. Heute entnimmt man allerdings die betreffenden Gase einfacher käuflich leicht erhältlichen Stahlflaschen mit Gasdruck-Reduzierventilen.

Da praktisch alle Nichtmetalle Wasser nur unter Energiezufuhr zu spalten vermögen (s. oben), spielen sie für die Wasserstoffdarstellung im Laboratorium keine Rolle. Eine gewisse Bedeutung zur Gewinnung kleiner Wasserstoffmengen hat die Umsetzung von Wasser mit Hydrid-Ionen H^- (erhältlich durch Reduktion von molekularem Wasserstoff mit elektropositiven Metallen wie Natrium oder Calcium), die insbesondere in Form des Calciumdihydrids CaH_2 eingesetzt werden:

$$CaH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2.$$

Der so erzeugte Wasserstoff kann u. a. zum Füllen meteorologischer Ballone dienen.

Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen

Kohlenwasserstoffe sind im Allgemeinen exotherme Verbindungen, d. h. ihre Zerlegung in die Bestandteile Wasserstoff und Kohlenstoff kann nur unter Energiezufuhr – wenn auch kleinerer als im Falle von Wasser (s. oben) – erfolgen z. B.:

$$74.86\,kJ + CH_4 \rightleftharpoons C + 2\,H_2.$$

Die Wasserstoffgewinnung aus Kohlenwasserstoffen, die für das Laboratorium keine Bedeutung hat, erfolgt in der Technik durch Zufuhr thermischer sowie chemischer Energie. Ausgangsprodukt der »thermischen Kohlenwasserstoffspaltung« ist die Steinkohle, welche sich bei 1100–1300 °C unter Luftausschluss (»Verkokung«) in Koks (~98 %-iger Kohlenstoff), Steinkohlenteer (= höhermolekulare Kohlenwasserstoffe) sowie – hauptsächlich aus Wasserstoff (60–64 Vol.-%) und Methan (25–27 Vol.-%) bestehendes – Koksofengas (»Kokereigas«) verwandelt. Aus dem Gas lässt sich durch Tieftemperaturfraktionierung (vgl. S. 556) Wasserstoff abtrennen. In entsprechender Weise lässt sich durch hohes Erhitzen von Erdölen (»Cracken«) Wasserstoff neben Kohlenstoff (Ruß, S. 1000) erzeugen.

Bei der »chemischen Kohlenwasserstoffspaltung« verbindet man im Prinzip die thermische Kohlenwasserstoffspaltung mit einer Oxidation des hierbei gebildeten Kohlenstoffs, wobei der für den Oxidationsprozess benötigte Sauerstoff dem Wasser entnommen wird. Dabei ergibt sich für das Methan (aus Erdgasquellen bzw. Kokereigas) folgende Reaktionssummengleichung:

$$206.2\,kJ + CH_4 + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + 3\,H_2\,.$$

Ihr ist zu entnehmen, dass sich Methan und Wasser nur unter Energiezufuhr in Wasserstoff und – seinerseits konvertierbares (s. oben) – Kohlenmonoxid umwandeln. Hohe Temperaturen begünstigen somit den Prozess der Bildung von CO/H_2 (»Spaltgas«, »Synthesegas«; vgl. Anm. 1).

In der Praxis führt man die – gewissermaßen eine Kombination der Wasserstoffgewinnung aus Wasser und Kohlenwasserstoffen darstellende – Spaltung (»Vergasung«) von Erdöl und Erdgas in »Spaltröhren« aus Chrom-Nickel-Stahl bei 700–830 °C und 40 bar in Anwesenheit eines Nickelkatalysators oder bei 1200–1500 °C ohne Katalysator durch (näheres vgl. S. 1035).

Im ersten Falle (»katalytische Röhrenspaltung von Kohlenwasserstoffen«, »Steam Reforming«) verbleiben etwa 8 Vol.-%, in letzterem 0.2 Vol.-% Methan im Gleichgewicht (um das erreichte Gleichgewicht der unkatalysierten Spaltung »einzufrieren«, muss das Prozessgas sehr schnell abgekühlt werden). Die hohen Temperaturen des zweiten, insbesondere zur Umwandlung von Schwerölen aus Raffinerierückständen wichtigen (Texaco- bzw. Shell-) Verfahrens erzeugt man in geschickter Weise durch teilweise Verbrennung der Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff (»partielle Oxidation« von Schweröl).

Reinigung und Transport von Wasserstoff

Reiner Wasserstoff. Vor seiner Weiterverwendung (z. B. für Hydrierungen) muss der technisch aus Kohle, Koks, Erdöl, Erdgas und Wasser auf dem Wege der Kohlevergasung, Verkokung, chemischer Kohlenwasserstoffspaltung, Kohlenoxid-Konvertierung dargestellte Wasserstoff von verbliebenen Verunreinigungen (hauptsächlich H_2S, CO, CO_2) befreit werden, da sie z. B. die für Hydrierungen benützten Katalysatoren vergiften. Als Methoden zur Abtrennung des schwach sauer und reduzierend wirkenden Schwefelwasserstoffs aus Synthesegas (vgl. Anm. 1) haben sich u. a. dessen Absorption in Methanol, dessen Bindung an Basen (festes ZnO bzw. Na_2O; wässrige $H_2NCH_2CH_2OH$- bzw. K_2CO_3-Lösung) sowie dessen Oxidation zu Schwefel bewährt (z. B. oxidative Adsorption an Aktivkohle oder Eisen (III)-hydroxid). Kohlenoxid sowie Kohlendioxid können – nachdem die Hauptmenge im Synthesegas durch CO-Konvertierung und CO_2-Druckwäsche beseitigt wurde – physikalisch durch Ausfrieren bei tiefen Temperaturen im Zuge einer Wäsche mit flüssigem Stickstoff oder chemisch durch Auswaschen mit einer ammoniakalischen Kupfer(I)-chlorid- oder -carbonatlösung unter Druck abgetrennt werden (vgl. hierzu NH_3-Darstellung). Beide Kohlenoxide lassen sich auch auf dem Wege einer Umwandlung in Methan bei 250–350 °C und 30 bar in Gegenwart eines Ni-Katalysators ($CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$; $CO_2 + 4\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\,H_2O$ vgl. S. 1038), welches sich leicht vom Wasserstoff durch Ausfrieren trennen lässt, beseitigen.

Höchstreiner Wasserstoff. Relativ reiner Wasserstoff entsteht bei der Elektrolyse von Wasser an Platinelektroden. Zur Gewinnung höchstreinen Wasserstoffs lässt man diesen bei 300 °C durch Palladium diffundieren (vgl. S. 317 ; die Verunreinigungen wandern nicht durch Pd) oder setzt ihn bei 250 °C mit Uran zu Urantrihydrid um ($U + 1\,\frac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow UH_3$), welches nach Abpumpen der unumgesetzten Gasverunreinigungen in Umkehr seiner Bildung bei 500 °C im Vakuum wieder in Uran und Wasserstoff gespalten wird. In entsprechender Weise lässt sich Wasserstoff noch einfacher durch Umsetzen mit der Legierung $LaNi_5$ bei Raumtemperatur und anschließender Zersetzung des gebildeten Hydrids $LaNi_5H_x$ (x maximal 6.7) bei etwas erhöhter Temperatur reinigen (vgl. S. 323).

Transport. In den Handel kommt Wasserstoff in (rot gestrichenen) Stahlbomben, in denen er unter einem Druck von 200 bar steht. Der Transport von H_2 erfolgt darüber hinaus als Gas bei Raumtemperatur in Rohrleitungen oder als Flüssigkeit bei −253 °C in hochisolierten Drucktankwagen. Möglich erscheint in naher Zukunft ein Transport von »gespeichertem« Wasserstoff als »Feststoff« in Form von Hydriden (z. B. $LaNi_5H_x$, $TiFeH_x$, $MgNiH_x$). Der größte Teil des synthetisierten Wasserstoffs wird allerdings direkt in den H_2-erzeugenden Betrieben verbraucht.

1.3 Physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses, wasserunlösliches Gas. Durch sehr starke Abkühlung lässt er sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, welche bei −252.76 °C (20.39 K) siedet und bei −259.19 °C (13.96 K) zu einer festen Masse (hexagonal-dichteste Packung der H_2-Moleküle) erstarrt. Bei Drücken im Megabar-Bereich geht nichtmetallischer Was-

serstoff in eine metallische Modifikation über (s. unten). – Der HH-Abstand im gasförmigen H_2-Molekül beträgt 0.741 66 Å.

Dichte. Da der Wasserstoff unter allen Stoffen die kleinste Molekülmasse (2.015 94) besitzt, ist er das leichteste aller Gase. 1 Liter Wasserstoff wiegt bei 0 °C und 1 atm 0.089 870 g; die Luft besitzt demgegenüber unter gleichen Bedingungen ein rund 14 mal größeres Litergewicht von 1.2928 g. Dementsprechend zeigt der Wasserstoff in Luft eine Auftriebskraft von rund 1.2928 – 0.0899 = 1.2029 g je Liter oder 1.2029 kg je Kubikmeter. Er eignet sich somit als Füllgas für Luftballons und Luftschiffe. Zum Tragen von zwei Personen samt Ballon, Gondel und Ausrüstung sind 600 m^3 Wasserstoff (Auftrieb von 720 kg; Ballondurchmesser von 10–11 m) erforderlich; ein Zeppelinluftschiff benötigte seinerzeit etwa 250 000 m^3. Nachteilig für die Verwendung von Wasserstoff als Füllgas ist seine Brennbarkeit und sein großes Diffusionsvermögen (s. unten). Daher bevorzugt man jetzt Helium (s. dort) als Traggas. Auch im flüssigen und festen Zustand ist der Wasserstoff erheblich leichter als andere Stoffe. So beträgt die Dichte des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt 0.0700 g cm^{-3} und des festen Wasserstoffs beim Schmelzpunkt 0.0763 g cm^{-3}, was dem rund 800 fachen Wert der Dichte des gasförmigen Wasserstoffs entspricht.

Kritische Daten. Lange Zeit hindurch hielt man den Wasserstoff – wie auch verschiedene andere Gase – für ein sogenanntes »permanentes Gas«, d. h. ein Gas, das in keinen der beiden anderen Aggregatzustände übergeführt werden kann. Zu dieser Meinung gelangte man, weil alle Versuche, den Wasserstoff durch Druck zu verflüssigen, fehlschlugen, obwohl man Drücke bis zu mehreren tausend Bar anwandte. Heute weiß man, dass es für jedes Gas eine Maximaltemperatur gibt, oberhalb derer es auch durch noch so hohen Druck nicht verflüssigt werden kann. Diese Temperatur nennt man »kritische Temperatur«. Man kann sich die Bedeutung dieser Temperatur wie folgt vergegenwärtigen: In einem geschlossenen Gefäß (Abb. 8.2) befinde sich eine Flüssigkeit unter ihrem eigenen Dampfdruck (S. 35). Bei bestimmter Temperatur T_1 hat die Flüssigkeit eine bestimmte Flüssigkeitsdichte d_{fl}, der Dampf eine wesentlich kleinere Dampfdichte d_d. Erhöht man die Temperatur auf den Wert T_2, so verdampft ein Teil der Flüssigkeit, bis der der Temperatur T_2 entsprechend höhere Dampfdruck erreicht ist. Die Dampfdichte d_d wird damit größer. Gleichzeitig nimmt d_{fl} ab, weil sich die Flüssigkeit mit steigender Temperatur ausdehnt. Bei weiterer Temperaturerhöhung nimmt d_d weiter zu, d_{fl} weiter ab. Schließlich kommt ein Punkt, bei dem $d_d = d_{fl}$ wird. Flüssigkeit und Dampf haben bei dieser Temperatur die gleiche Dichte, sodass kein Unterschied mehr zwischen beiden besteht. Die Temperatur, bei der dies der Fall ist, bezeichnet man als kritische Temperatur; die dazugehörige Dichte heißt kritische Dichte, der dazugehörige Druck kritischer Druck. Beim Wasserstoff beträgt die kritische Temperatur −239.96 °C (33.19 K), der kritische Druck 13.10 bar und die kritische Dichte 0.0310 g cm^{-3}. Will man also den Wasserstoff verflüssigen, so muss man eine Temperatur von −239.96 °C unterschreiten; es genügt dann ein Druck von 13.10 bar. In der Praxis erfolgt die Wasserstoffverflüssigung in analoger Weise wie die Verflüssigung der Luft (s. dort), wobei mit flüssiger Luft vorgekühlter Wasserstoff eingesetzt wird.

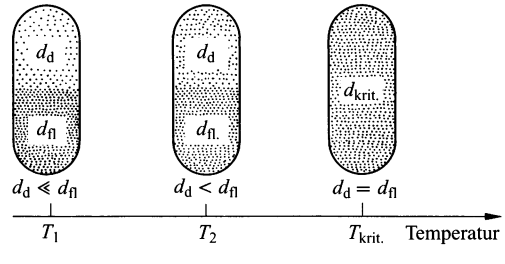


Abb. 8.2 Kritischer Zustand.

Bei sehr hohen Drücken (3–4 Millionen bar) geht der Wasserstoff, wie man annimmt, in eine metallische Form über, bei der die intermolekularen HH-Abstände den intramolekularen HH-Abständen gleichen, sodass die Elektronen wie in einem Metall als delokalisiert betrachtet werden können. Möglicherweise enthalten die großen Planeten wie Jupiter (der zu 78 % seiner Masse aus Wasserstoff besteht) in ihrem Inneren solchen metallischen Wasserstoff.

Diffusionsvermögen. Unter dem Diffusionsvermögen von Gasen versteht man ihre Fähigkeit, sich – auch durch poröses Material hindurch – in ein anderes Medium hinein auszubreiten. Die Geschwindigkeit v dieser Diffusion ist bei gegebenen äußeren Bedingungen der Wurzel aus der molaren Masse des Gases umgekehrt proportional. Daher verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase umgekehrt wie die Wurzeln aus ihren molaren Massen: $v_1 v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$. Als leichtestes Gas diffundiert dementsprechend der Wasserstoff am schnellsten durch poröse Trennwände – z. B. das Material einer Ballonhülle (s. oben) – hindurch (gemäß obiger Beziehung 4-mal schneller als der Sauerstoff). Ja, selbst durch Metalle wie Eisen, Platin oder Palladium diffundiert der Wasserstoff (allerdings nicht physikalisch, sondern chemisch; vgl. metallartige Wasserstoffverbindungen) verhältnismäßig leicht. Ein heißes Palladiumblech z. B. stellt für Wasserstoff praktisch kein Hindernis dar (für Helium besteht diese Durchlässigkeit nicht). Analoges wie für das Diffusionsvermögen gilt für das Effusionsvermögen des Wasserstoffs, also sein Entweichen aus Kapillaren.

Wärmeleitvermögen. Das Wärmeleitvermögen des Wasserstoffs ist wesentlich höher als das der Luft, da sich die leichteren Wasserstoffmoleküle wesentlich schneller bewegen als die schwereren Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle (vgl. oben), dabei aber gleichviel Energie pro Molekül transportieren (vgl. S. 32). Bringt man z. B. in einem mit Stickstoff gefüllten Glaszylinder eine Platinspirale auf elektrischem Wege gerade zum Glühen und verdrängt dann den Stickstoff durch Wasserstoff, so leuchtet die Spirale nicht mehr, weil sie in Wasserstoff weit mehr Wärme durch Leitung verliert als in Stickstoff.

Löslichkeit. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in Wasser ist gering. 100 l Wasser lösen bei 0 °C und einem Druck von 1 atm = 1.013 bar 2.15 l Wasserstoff. In Alkohol ist die Löslichkeit etwas größer. Ein großes Lösungsvermögen für Wasserstoff besitzen dagegen viele Metalle (z. B. Pd) und Legierungen (z. B. $LaNi_5$, TiFe), was zur Wasserstoffspeicherung genutzt werden kann ($LaNi_5$ nimmt H_2 bei Raumtemperatur und 8.5 atm bis zur Grenzzusammensetzung $LaNi_5H_{6.7}$ auf, wobei die Wasserstoffdichte in der Legierung zweimal so groß wie in flüssigem Wasserstoff ist). Allerdings werden hierbei die H_2-Moleküle nicht »physikalisch«, sondern »chemisch« unter Spaltung in H-Atome aufgenommen (vgl. S. 308).

1.4 Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten

Die Bindung zwischen den Wasserstoffatomen des Wasserstoffmoleküls ist sehr stark, sodass zur homolytischen Dissoziation der Wasserstoffmoleküle in Wasserstoffatome erhebliche Energiemengen benötigt werden:

$$436.22\,\text{kJ} + H_2 \rightleftharpoons 2\,H. \tag{8.1}$$

Dementsprechend gelingt die thermische Spaltung von Wasserstoffmolekülen erst bei relativ hohen Temperaturen (K_p für obiges Gleichgewicht bei 25 °C = $10^{-71}\,\text{mol}\,\text{l}^{-1}$). Beispielsweise sind gemäß Tabelle 8.1 selbst bei 3000 K ($\approx$ 2700 °C) nur rund 8 % der Wasserstoffmoleküle gespalten (die Prozente beziehen sich auf einen Gesamtdruck $p = p_{H_2} + p_H = 1.013$ bar). Erst bei 6000 K liegt Wasserstoff praktisch vollständig in atomarer Form vor. Da die Außentemperatur der überwiegend aus Wasserstoff bestehenden Sonne etwa 6000 K beträgt, existieren hiernach

Tab. 8.1

T [K]	300	1500	2000	3000	4000	5000	6000
% Spaltung	10^{-34}	10^{-3}	0.081	7.85	62.2	95.4	99.3

an der Sonnenoberfläche im Wesentlichen nur Wasserstoffatome. Bei weiterer Erwärmung zerfallen dann die Wasserstoffatome bis 100 000 K (Temperatur des Sonnenmantels) unter Abspaltung von Elektronen in Wasserstoff-Kationen ($1312.14\,kJ + H \rightleftharpoons H^+ + e^-$), welche ihrerseits ab 10 000 000 K (Temperatur des Sonnenkerns) zu schwereren Atomkernen wie ^4_2He zusammenschmelzen (S. 2273).

Säure-Base-Verhalten

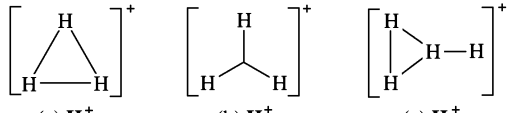
Energetisch noch aufwendiger als die homolytische H_2-Dissoziation (8.1) ist die heterolytische Dissoziation (8.2) der Moleküle H_2 in Ionen H^+ und H^-, eine Reaktion, die auch als H_2-Disproportionierung in die Oxidationstufen +I und −I beschrieben werden kann:

$$1675\,kJ + H_2 \rightleftharpoons H^+ + H^-. \tag{8.2}$$

Hiernach ist molekularer Wasserstoff eine extrem schwache Säure bzw. Base, das Wasserstoff-Kation H^+ (Proton) bzw. -Anion (Hydrid) also eine überaus starke Säure bzw. Base. Das Gleichgewicht liegt selbst in Wasser, welches die gebildeten Ionen durch Hydratation beachtlich stabilisiert ($\Delta H_{Hydr.}$ für H^+ −1168, für H^- ca. −350 J mol^{-1}), vollständig auf der linken Seite.

So berechnet sich aus der Säurekonstante für den Dissoziationsvorgang ($K_S = c_{H^+} \cdot c_{H^-} = 10^{-39}\,mol^2\,l^{-2}$) bei Berücksichtigung der für neutrales Wasser zutreffenden Protonenkonzentration ($c_{H^+} = 10^{-7}\,mol\,l^{-1}$) eine Hydridionen-Konzentration von $10^{-32}\,mol\,l^{-1}$. Demnach ist das Hydrid-Ion in Wasser nur bis zur unvorstellbar kleinen Konzentration von $10^{-32}\,mol\,l^{-1}$ existenzfähig und vereinigt sich bei höherer Konzentration mit den Protonen des Wassers unter Bildung molekularen Wasserstoffs. Aus diesem Grunde lösen sich die aus Metall-Kationen und Hydrid-Anionen aufgebauten Alkali- bzw. schweren Erdalkalimetallhydride (vgl. salzartige Hydride) in Wasser nur unter Zersetzung (z. B. $NaH + H_2O \longrightarrow NaOH + H_2$; vgl. protochemische Spannungsreihe). Analog entziehen H^--haltige Metallhydride selbst extrem schwachen Säuren wie NH_3 oder CH_4 Protonen.

Anders als H^- lässt sich das Wasserstoff-Kation nicht in Form von Salzen isolieren, da das Proton als überaus starke Säure selbst mit extrem schwach basischen n-, σ- und π-Elektronenpaaren reagiert (z. B. Bildung von HeH^+, CH_5^+, $C_6H_7^+$; vgl. Protonenaffinität). Es entsteht aber durch Elektronenstoß im Massenspektrometer (S. 66) aus Wasserstoffmolekülen H_2, auf dem Wege über das Diwasserstoff-Kation H_2^+, welches teilweise in H^+ und H zerfällt. H^+ sowie H_2^+ vermögen als stark saure Teilchen H_2-Moleküle unter Bildung von Triwasserstoff- bzw. Tetrawasserstoff-Kationen H_3^+ (Abb. 8.3a) bzw. H_4^+ (Abb. 8.3c) zu addieren, wobei beide Kationen als Säuren weitere H_2-Moleküle unter Bildung von H_n^+ ($n = 5$–$11, 13, 15$) aufnehmen. Das vergleichsweise stabile Kation H_3^+ ($H^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + 424\,kJ$) stellt das einfachste Beispiel einer Verbindung mit Dreizentren-Zweielektronen-Bindung (3z2e-Bindung) dar (Abb. 8.3b). Es bildet sich offensichtlich auch beim Einleiten von H_2-Gas in eine Supersäure als kurzlebiges



(a) H_3^+ (b) H_3^+ (c) H_4^+

Abb. 8.3

Zwischenprodukt (vgl. S. 272) und vermag 1, 2 oder 3 H_2-Moleküle an seine H-Atome zu addieren, wobei die H_2-Bindungen senkrecht zur H_3^+-Ringebene angeordnet sind (H_4^+ lagert in entsprechender Weise 1 oder 2 H_2-Moleküle an seine H-Ringatome an).

Die Fähigkeit des Wasserstoffs, sowohl wie die Alkalimetalle im einfach positiv, als auch wie die Halogene im einfach negativ geladenen Zustand existieren zu können, legt eine Einordnung des Wasserstoffs in beide angesprochenen Elementgruppen nahe. Wie nachfolgende Zusammenstellung veranschaulicht, ist jedoch die Ionisierungsenergie des Wasserstoffs erheblich höher als die des typischen Reduktionsmittels Lithium und die Elektronenaffinität erheblich größer als die des typischen Oxidationsmittels Fluor; sodass der Vergleich von Wasserstoff mit den Alkalimetallen sowie Halogenen eher irreführend ist (s. Tab. 8.2).

Tab. 8.2

	H	Li	F
Ionisierungsenergie [kJ mol^{-1}]	1312	513	1681
Elektronenaffinität [kJ mol^{-1}]	−73	−60	−328

Außer der Brönsted-Acidität/Basizität kommt dem Wasserstoff auch Lewis-Acidität/Basizität hinsichtlich von Metallfragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu, mit denen er Komplexe des Typs $L_nM \cdot H_2$ bildet (Näheres S. 2071; vgl. hierzu auch Bildung von $H^+ \cdot H_2$, s. oben).

Redox-Verhalten

Die charakteristischste chemische Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. Dagegen unterhält der brennbare Wasserstoff zum Unterschied vom nichtbrennbaren Sauerstoff (s. dort) nicht die Verbrennung: eine in Wasserstoffgas eingeführte Kerze erlischt.

Entzündet man Wasserstoff an der Luft, so verbrennt er mit fahler, bläulicher, heißer Flamme zu Wasser:

$$2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O\,(fl) + 572.04\,kJ. \qquad (8.3)$$

Bei Zimmertemperatur erfolgt die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser mit unmessbar geringer Geschwindigkeit, da der molekulare Wasserstoff H_2 infolge seiner hohen Dissoziationsenergie (s. oben) recht reaktionsträge ist. Ein Gemisch von H_2 und O_2 im Volumenverhältnis 2 : 1 kann man z. B. jahrelang aufbewahren, ohne dass es zu einer merklichen Umsetzung kommt. Dass aber auch bei dieser niedrigen Temperatur die Neigung zur Wasserbildung besteht, ersieht man daraus, dass bei Zugabe eines Katalysators die Reaktion stattfindet. Lässt man ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch beispielsweise in Berührung mit wenig fein verteiltem Palladium- oder Platinmetall stehen, welche den Wasserstoff in atomarer Form lösen (vgl. metallartige Hydride), so erfolgt schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit – oft unter Explosion – quantitative Bildung von Wasser.

Der deutsche Chemiker Johann Wolfgang Döbereiner (1780–1849) bediente sich schon im Jahre 1823 dieser katalytischen Wirkung des Platins zur Herstellung eines Feuerzeugs (»Döbereiners Feuerzeug«). Bei diesem Feuerzeug wurde in ähnlicher Weise wie im Kipp'schen Apparat (s. dort) aus Zink und Säure Wasserstoff entwickelt, der durch eine Düse gegen fein verteiltes Platin strömte. Die bei der so katalysierten Wasserbildung freiwerdende Wärme brachte das Platin zum Glühen, sodass sich der ausströmende Wasserstoff entzündete.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt die Wasserbildung aus H_2 und O_2 auch ohne Gegenwart eines Katalysators mit messbarer Geschwindigkeit. Erhitzt man z. B. ein Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch an einer Stelle durch Berühren mit einer Flamme auf etwa 600 °C, so kommt die Reaktion in Gang. Durch die hierbei frei werdende Wärme werden die Nachbarpartien der erhitzten Stelle zur Umsetzung angeregt. Die so in Form einer »Kettenreaktion« (vgl. Mechanismus der

H_2/O_2-Reaktion; S. 427) weitergeführte Umsetzung erzeugt ihrerseits Wärme usw., sodass sich die Umsetzung schließlich von der erhitzten Stelle ausgehend unter starker Temperatursteigerung explosionsartig durch das ganze Gemisch hindurch fortsetzt (»Knallgasexplosion«). Der dabei zu beobachtende laute Knall kommt dadurch zustande, dass der gebildete Wasserdampf infolge der momentan entwickelten Reaktionswärme plötzlich ein viel größeres Volumen erlangt, als es das ursprüngliche Wasserstoff-Sauerstoff-Gemisch einnahm, sodass die Luft mit großer Gewalt weggestoßen wird.

Besonders heftig explodiert ein Gemisch, das Wasserstoff und Sauerstoff im stöchiometrischen Volumenverhältnis 2 : 1 enthält (bei Luft statt Sauerstoff gilt das Volumenverhältnis 2 : 4.78, entsprechend 30 Vol.-% H_2). Wasserstoff-Luft-Gemische, die weniger als 6 oder mehr als 67 Vol.-% Wasserstoff enthalten, detonieren nicht mehr.

Wegen der Gefährlichkeit der Knallgasexplosion muss man sich beim Arbeiten mit Wasserstoff stets durch eine »Knallgasprobe« davon überzeugen, dass die verwendete Apparatur und das Wasserstoffgas luftfrei sind. Zu diesem Zwecke fängt man nach längerem Durchleiten von Wasserstoff etwas Gas in einem Reagensglas auf und bringt die Mündung des Glases an eine Flamme. Ist der Wasserstoff frei von Luft, so brennt er ruhig oder mit nur ganz schwachem Verpuffen ab. Erfolgt die Verbrennung dagegen mit pfeifendem Geräusch, so ist noch Knallgas vorhanden.

Mischt man dem Wasserstoff erst im Moment des Entzündens den zur Verbrennung notwendigen Sauerstoff bei, so wird naturgemäß eine Explosion vermieden, da sich dann die Verbrennung wegen des Fehlens eines zündfähigen Gasgemisches nicht ausbreiten kann. Man bedient sich dieser Art der gefahrlosen Wasserstoffverbrennung zur Erzeugung hoher Temperaturen im »Knallgasgebläse«. Bei diesem Gebläse (Abb. 8.4) werden die beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff mittels eines sogenannten »Daniell'schen Hahns« getrennt voneinander einer gemeinsamen Austrittsöffnung zugeführt, an der das entströmende Gasgemisch entzündet wird. Die Temperatur der Knallgasflamme kann bis zu 3000 °C betragen, sodass sich in dieser Flamme hochschmelzende Stoffe wie Platin Pt (Smp. 1772 °C), Aluminiumoxid Al_2O_3 (Smp. 2050 °C), Quarz SiO_2 (Smp. 1550 °C) leicht schmelzen lassen (verwendet man Luft, so werden nur 2000 °C erreicht).

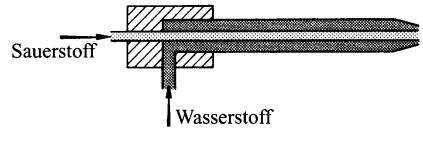


Abb. 8.4 Daniell'scher Hahn.

Technisch wird das Knallgasgebläse in großem Umfang zum autogenen Schweißen und Schneiden von Metallen angewendet. Beim »autogenen Schweißen« wird zum Unterschied von der Nietung oder Lötung eine Schweißnaht aus dem Metall selbst erzeugt[2]. Zur Vermeidung einer Oxidation der Schweißstelle verwendet man einen Überschuss an Wasserstoff (4 bis 5 Vol. H_2 auf 1 Vol. O_2); die Temperatur der so erzeugten Flamme beträgt 2000 °C. Höhere Temperaturen erreicht man bei der Acetylen-Sauerstoff-Schweißung ($C_2H_2 + 2.5\,O_2 \longrightarrow 2\,CO_2 + H_2O + 1300.5\,kJ$), der verbreitetsten Art der autogenen Schweißung, bei der man auf 3 Teile Acetylen 4 Teile Sauerstoff anwendet. Zur Schweißung dienen in beiden Fällen »Schweißbrenner« oder »Schweißpistolen«, die nach Art des Daniellschen Hahns (Abb. 8.4) konstruiert sind und denen die Gase aus Stahlflaschen durch Druckschläuche zugeführt werden. Autogen schweißen lassen sich z. B. Kupfer, Messing, Bronze, Eisen, Nickel und Aluminium,

[2] autos (griech.) = selbst; gennan (griech.) = erzeugen.

aber z. B. kein Werkzeugstahl. Das »autogene Schneiden« und Durchbohren von Metallen geschieht in der Weise, dass man mit einem Schweißbrenner eine kleine Stelle zur Weißglut erhitzt und dann mit Sauerstoffüberschuss (Drosselung der Wasserstoff- bzw. Acetylen-Zufuhr) weiterbläst. Das Metall verbrennt zu Oxid, welches weggeblasen wird, und die dabei auftretende Verbrennungswärme liefert die erforderliche Schmelzhitze. Das Verfahren des autogenen Schneidens liefert einen scharfen, sauberen Schnitt und wird in der Technik zum Schneiden von Panzerplatten, Ausschneiden von Kesselböden, Durchlochen von Profileisen, Demontieren alter Brücken und Schiffe usw. angewendet.

Wie mit Sauerstoff vereinigt sich der Wasserstoff auch mit fast allen anderen Elementen E_x zu Wasserstoffverbindungen EH_n. Ist dabei das Element wie im Falle des Sauerstoffs (s. oben), der Halogene oder des Stickstoffs elektronegativer als der Wasserstoff, so erfolgt die Bildung der Wasserstoffverbindung formal unter Oxidation des Wasserstoffs (Reduktion des Elements), ist es wie im Falle der Alkali- oder Erdalkalimetalle weniger elektronegativ, so erfolgt die Bildung des Elementwasserstoffs unter Reduktion des Wasserstoffs (Oxidation des Elements), z. B.:

$$\overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{Cl_2} \longrightarrow 2\,\overset{+1\,-1}{HCl} \qquad 3\,\overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{N_2} \longrightarrow 2\,\overset{-III\,+1}{NH_3}$$

$$\overset{\pm 0}{H_2} + 2\,\overset{\pm 0}{Na} \longrightarrow 2\,\overset{+1\,-1}{NaH} \qquad \overset{\pm 0}{H_2} + \overset{\pm 0}{Ca} \longrightarrow \overset{+II\,-1}{CaH_2}\,.$$

Wasserstoff vermag demgemäß sowohl als Reduktionsmittel als auch als Oxidationsmittel zu wirken.

Die unter Zufuhr von Wasserstoff ablaufenden und deshalb auch als »Hydrierungen« bezeichneten Umsetzungen des Wasserstoffs mit den Elementen erfolgen bei Raumtemperatur – ähnlich wie beim Sauerstoff bereits besprochen (s. oben) – häufig noch unmessbar langsam. Man führt sie zur Reaktionsbeschleunigung deshalb im allgemeinen bei höheren Temperaturen durch und katalysiert sie darüber hinaus in vielen Fällen (als »Hydrierungskatalysatoren« eignen sich u. a. die Metalle der VIII. Nebengruppe; insbesondere Fe, Co, Ni, Pd, Pt werden verwendet). So lässt sich etwa die Einfachbindung des Chlors (Cl–Cl) erst oberhalb 100 °C, die Doppelbindung des Sauerstoffs (O=O; vgl. S. 558) erst oberhalb 400 °C und die Dreifachbindung des Stickstoffs (N≡N) erst bei so hohen Temperaturen mit messbarer Geschwindigkeit hydrierend spalten, dass man zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen auf die Verwendung eines Katalysators (Fe) angewiesen ist (vgl. Darstellung von NH_3). Auch die technisch wichtigen Hydrierungen organischer ungesättigter Verbindungen (z. B. $H_2 + \diagdown C{=}C \diagup \longrightarrow \diagdown CH{-}CH \diagup$; $2\,H_2 + \diagdown C{=}O \longrightarrow \diagdown CH_2 + H_2O$) können meistens nur in Anwesenheit von Katalysatoren durchgeführt werden. (Bezüglich weiterer Einzelheiten der Umsetzungen von Elementen mit Wasserstoff vgl. die Darstellung der Elementwasserstoffe, weiter unten.)

Außer mit den Elementen reagiert der Wasserstoff auch mit vielen Elementverbindungen EY_n (Y = elektronegativer Verbindungspartner), und zwar im Allgemeinen unter Reduktion des betreffenden Elements. So entzieht er vielen Metalloxiden EO_n den Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Leitet man z. B. Wasserstoff über erhitztes Kupferoxid, so wird letzteres zu metallischem Kupfer reduziert: $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O$. In entsprechender Weise können Metallhalogenide $EHal_n$ durch Wasserstoff in Metalle und Halogenwasserstoffe übergeführt werden, z. B. Palladiumdichlorid in Palladium und Chlorwasserstoff: $PdCl_2 + H_2 \longrightarrow Pd + 2\,HCl$. Da letztere Reaktion in wässrigem Medium – ausnahmsweise – selbst bei Raumtemperatur rasch abläuft, nutzt man sie als Testreaktion auf Wasserstoff. In einigen Fällen beobachtet man als Folge der Einwirkung von Wasserstoff auf Elementverbindungen aber auch eine Oxidation des (elektropositiven) Elements. So setzt sich etwa die Iridium(I)-Verbindung $IrClL_3$ (L = Ligand) unter »oxidativer Addition« von Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur zur Iridium(III)-Verbindung H_2IrClL_3 um.

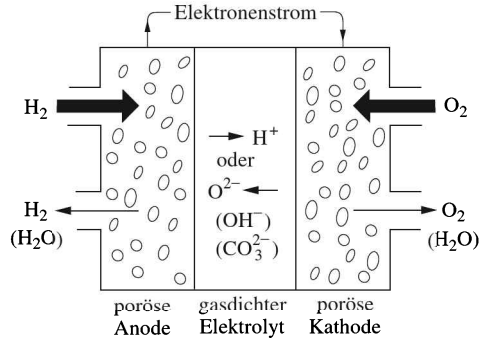


Abb. 8.5 Brenstoffzelle (schematisch). Gebildetes Wasser tritt im Falle von H^+-Wanderung bei der Kathode, im Falle von O^{2-}- (OH^--)Wanderung bei der Anode aus. Bezüglich der Potentiale für die Teilreaktion (8.3a) und (8.3b) in sauren, neutralen, alkalischen Medien vgl. S. 253.

1.5 Verwendung, Brennstoffzellen

Der größte Teil des technisch erzeugten Wasserstoffs (Jahresweltproduktion im zig Megatonnen-Bereich) dient zur Synthese von Ammoniak (s. dort). Technisch von großer Bedeutung sind weiterhin Hydrierungen von Kohlenstoffverbindungen wie etwa die Hydrierung von Kohle, Erdöl und Teer zu Benzin, die Hydrierung von Kohlenoxid zu Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen und die Hydrierung öliger Fette zu festen Fetten (»Fetthärtung«). Erwähnt sei schließlich der Einsatz von Wasserstoff zur Synthese von Chlorwasserstoff (s. dort), als Treibstoff für Raketen, als Brenngas für Kraftfahrzeuge oder Kraftwerke z. B. in Brennstoffzellen (s. unten), als Heizgas, als Reduktionsmittel zur Darstellung von Metallen (z. B. Mo, W, Co, Ge) aus den Oxiden und zum autogenen Schweißen und Schneiden (s. oben).

Die angesprochenen Brennstoffzellen, cf. [2] sind Primärbatterien (S. 258), welche die im Zuge der Wasserstoffverbrennung (8.3) freigesetzte chemische in elektrische Energie umwandeln. Der als »elektrochemische Verbrennung« bezeichnete Vorgang stellt die Umkehrung der zur H_2-Darstellung genutzten »Wasserelektrolyse« dar (S. 283). Eine – in Abb. 8.5 schematisiert wiedergegebene – Brennstoffzelle liefert dadurch kontinuierlich Strom, dass man einer porösen, elektronenleitenden Elektrode kontinuierlich Wasserstoff als Brennstoff, der anderen porösen, elektronenleitenden Elektrode Sauerstoff als Oxidationsmittel zuführt und gebildetes Wasser als Reaktionsprodukt kontinuierlich abführt; die beiden Elektroden sind durch einen ionendurchlässigen, aber elektronen- und gasundurchlässigen Elektrolyten voneinander getrennt (die erste »H_2/O_2-Batterie« konstruierte Grove im Jahre 1839). Den Ablauf der in Abb. 8.5 aufgeführten Redoxteilrektionen (8.3a) und (8.3b) ermöglichen dabei auf den porösen Elektroden aufgebrachte Katalysatoren (Edelmetalle, Raney-Nickel, Wolframcarbid, Molybdän- oder Wolframsulfide usw.).

$$H_2 \rightleftharpoons 2\,H^+ + 2\,e^- \tag{8.3a}$$

$$\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons O^{2-} \tag{8.3b}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons H_2O + \text{Energie} \tag{8.3}$$

Die Tab. 8.3 informiert über Elektroden, Elektrolyte, Betriebstemperaturen und Anwendungsbereiche technisch entwickelter Brennstoffzellen (die Einzelzellen werden über dipolare Platten (S. 284) zu Stapeln (»stacks«) zusammengeschaltet, um höhere Spannungen und Stromausbeuten zu erlangen). Ersichtlicherweise klassifiziert man die Brennstoffzellen nach ihren Elektro-

Tab. 8.3 Technisch entwickelte Brennstoffzellen (engl. fuel cells) zur elektrochemischen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff oder Luft zu Wasser (MCFC verbrennt zudem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid).

Brennstoff-Zellen[a]	Elektroden[b]		Elektrolyte[c]		Wanderg.	Betriebs-	Anwendungen
	Anode	Kathode	Typ	Matrix	A ⇄ K	temp.	(v. a.)[d]
AFC	Ni, Pt	Ag	30 % KOH	Asbest	← OH^- —	< 100 °C	Transport,
PEMFC	Pt, Ru, C	Pt, C	Ionenleiter		— H^+ →	60–120 °C	Raumfahrt
PAFC	Pt, C	Pt, C	95 % H_2PO_4	Teflon	— H^+ →	160–220 °C	Stromversorgung
MCFC	Ni — $LiCrCO_2$	$LiFeO_2$	$Li_xK_yCO_3$	Teflon	← CO_3^{2-} —	600–660 °C	Transport,
SOFC	Ni, ZrO_2	$Li_xSr_yMnO_3$	Ionenleiter		← O^{2-} —	850–1050 °C	Stromversorgung

a AFC = alkaline fuel cell (realisierte Leistung: 5–150 kW); PEMFC = polymer electrolyt membran fuel cell (0.01–250 kW); PAFC = phosphonic acid fuel cell (50–11 000 kW); MCFC = molten carbonate fuel cell (um 100 kW); SOFC = solid oxide fuel cell (um 100 kW).

b CO wirkt mehr oder weniger als Katalysatorgift (AFC, PEMFC, PAFC) bzw. wird verbrannt (MCFC) bzw. stört nicht (SOFC).

c Als Ionenleiter fungiert $H^+_{hydrat.}$-durchlässiges sulfoniertes Polytetrafluorethylen (PEMFC) bzw. mit Y_2O_3 dotiertes ZrO_2 (SOFC), als Elektrolyt für PAFC/MCFC Polytetrafluorethylen (Teflon) + SiC.

d Transport: Kraftfahrzeuge, Schiffe, Bahn.

lyten, wobei man sie zudem in Nieder- und Hochtemperaturzellen unterteilt (50–200 °C bzw. 600–1000 °C).

Brennstoffzellen können zur stationären oder mobilen Stromerzeugung genutzt werden (z. B. in Kraftwerken, Mehrfamilienhäusern, Kraftfahrzeugen, Schiffen, Bahn, Kleintragegeräten). Der Betrieb der Zellen ist unvermeidlich mit Abwärme verbunden, auch verlässt immer ein kleiner Teil des Brenngases die Anode elektrisch unverbrannt. Zur Erhöhung des Gesamtwirkungsgrades kombiniert man demgemäß Brennstoffzellen in Kraftwerken mit brenngas- sowie dampfgetriebenen Turbinen (mit der Abwärme lässt sich z. B. auch ein Fernwärmenetz betreiben). Probleme für H_2-betriebenen Fahrzeuge sind das hohe Gewicht der Wasserstoffspeicher, die verhältnismäßig kleinen Reichweiten, die mit »vollgetanktem« Speicher erreicht werden können, und das Fehlen der nötigen Wasserstoffinfrastruktur.

Für einen kostengünstigen Betrieb einer Brennstoffzelle benötigt man billigen Brennstoff. Demgemäß benutzt man bisher fossile Stoffe, die durch thermische oder chemische Kohlenwasserstoffspaltung in der weiter oben beschriebenen Weise (S. 285) zunächst in H_2 und CO-haltiges Synthesegas, dann durch nachträgliche CO-Konvertierung in Wasserstoff verwandelt werden. Da CO ein Gift für viele Elektroden darstellt, muss es – kostenungünstig – abgetrennt werden. Man sucht demgemäß nach Brennstoffzellen, welche CO in kleineren Mengen »vertragen« oder – besser – elektrochemisch mitverbrennen können. Letzteres gelingt mit MCFC (vgl. Tab. 8.3) im Zuge der Anodenreaktion: $H_2 + CO_3^{2-} \longrightarrow H_2O + CO_2 + 2\,e^-$ (der Kathode wird ein O_2/CO_2-Gemisch zugeführt: $\frac{1}{2}\,O_2 + CO_2 + 2\,e^- \longrightarrow CO_3^{2-}$; gebildetes CO_3^{2-} wandert von der Kathode zur Anode). Auch in der SOFC ist es möglich, den aus fossilen Stoffen erhältlichen Wasserstoff ungereinigt umzusetzen. Große Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang einer sonnenbetriebenen Wasserstoffelektrolyse zu, von der man sich in Zukunft eine kostengünstige H_2-Gewinnung erwartet.

1.6 Besondere Formen des Wasserstoffs

Atomarer Wasserstoff

Wesentlich reaktionsfähiger als der gewöhnliche molekulare Wasserstoff (H_2) ist der atomare Wasserstoff (H). Man erhält ihn aus ersterem durch Zufuhr von Energie (z. B. Erhitzen auf einige tausend Grad (s. oben), elektrische Durchladung bei hoher Stromdichte und niedrigem Druck, Bestrahlung mit dem ultravioletten Licht eines Quecksilberbogens, Bombardierung mit

Elektronen im 10–20 eV-Energiebereich, Mikrowellenbestrahlung):

$$436.22\,\text{kJ} + H_2 \rightleftharpoons 2\,H.$$

Diese erhöhte Reaktionsfähigkeit der Wasserstoffatome im Vergleich zu den Wasserstoffmolekülen erklärt sich aus dem Mehrgehalt an Energie. Besonders geeignet zur Darstellung größerer Mengen atomaren Wasserstoffs sind die Verfahren von R. W. Wood (1868–1955) und von I. Langmuir (1881–1957).

Wood'sches Darstellungsverfahren. Das Wood'sche Verfahren besteht darin, dass man gewöhnlichen molekularen Wasserstoff unter stark vermindertem Druck einer elektrischen Entladung aussetzt. Ein hierfür sehr zweckmäßiger Apparat wird in Abb. 8.6 wiedergegeben.

Er besteht im Wesentlichen aus einem elektrolytischen Wasserstoffentwickler und einem Entladungsgefäß. Letzteres ist ein 2 cm weites, 2 m langes, zwecks Platzersparnis U- oder S-förmig gebogenes, mit zylinderförmigen Aluminiumblech-Elektroden versehenes Glasrohr. Durch entsprechendes Einstellen eines zwischen Entwicklungs- und Entladungsgefäß angebrachten Regulierventils und durch lebhaftes Absaugen des Wasserstoffs am Ende der Apparatur wird der Druck des – in einem Ausfriergefäß von Wasserdampf befreitem – Wasserstoffs auf $^1/_{10}$ bis 1 torr gehalten und ein rascher Gasstrom bewirkt. Durch Anlegen einer Spannung von 3000–4000 Volt an die Aluminiumelektroden des Entladungsgefäßes erzeugt man dann eine Glimmentladung, in welcher eine Aufspaltung der Wasserstoffmoleküle zu Atomen erfolgt. Da Metalle die Rückbildung von H_2 katalysieren, verwendet man heute bevorzugt elektrodenlose Entladungen zur Spaltung von H_2 (z. B. »Mikrowellenentladung«). Die Ausbeute beträgt bei geeigneten Vorsichtsmaßregeln (s. unten) bis zu 95 % der Theorie. Zwar vereinigen sich die Atome nach kurzer Zeit ($^1/_3$ bis $^1/_2$ Sekunde) wieder zu Molekülen; diese Zeit genügt aber, um den atomaren Wasserstoff aus dem Entladungsgefäß abzusaugen und über die in Reaktion zu bringenden Stoffe zu leiten.

Langmuir'sches Darstellungsverfahren. Die bei der Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus Wasserstoffatomen freiwerdende Rekombinationswärme kann zum Schweißen und Schmelzen hochschmelzender Metalle oder Metallverbindungen verwandt werden. Man benutzt hierzu

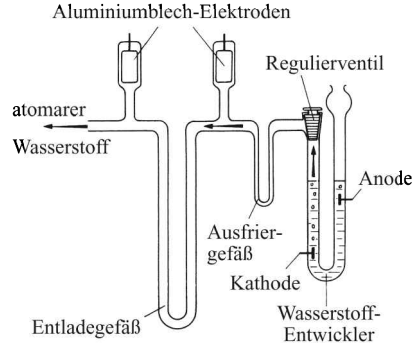


Abb. 8.6 Darstellung von atomarem Wasserstoff nach Wood.

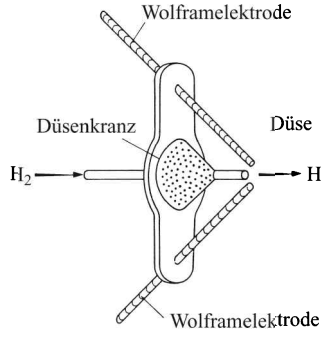


Abb. 8.7 Darstellung von atomarem Wasserstoff nach Langmuir.

zweckmäßig die sogenannte »Langmuir-Fackel«[3] (Abb. 8.7). Im Prinzip beruht das Verfahren darauf, dass man zwischen Wolframelektroden in einer aus einem Kranz feiner Düsen ausströmenden Wasserstoffatmosphäre einen Lichtbogen erzeugt und durch diesen mittels einer Düse einen scharfen Wasserstoffstrahl bläst. Richtet man den auf solche Weise erzeugten Strom von heißem, atomarem Wasserstoff auf eine einige cm vom Lichtbogen entfernte Metalloberfläche, so erfolgt aufgrund der katalysierten Vereinigung der Atome zu Molekülen und der hierdurch bedingten sehr starken Wärmeentwicklung eine intensive lokale Erhitzung. Es lassen sich so die höchstschmelzenden Stoffe – z. B. Wolfram (Smp. 3410 °C). Tantal (Smp. 3000 °C), Thoriumdioxid (Smp. 3220 °C) – zum Schmelzen bringen. Technisch wendet man das geschilderte Langmuir-Verfahren zum Schweißen (s. oben) an; es besitzt den großen Vorteil, dass der Wasserstoff eine Schutzatmosphäre bildet, sodass ein oxidativer Angriff der Schweißfläche durch den Sauerstoff der Luft ausgeschlossen ist. Die maximale Temperatur der Langmuir-Fackel (4000 °C) ist um rund 1000 °C höher als die des Knallgasgebläses (s. oben).

Eigenschaften. Das größere Reaktionsvermögen des atomaren Wasserstoffs im Vergleich zum molekularen Wasserstoff zeigt sich z. B. darin, dass er sich zum Unterschied vom letzteren bereits bei Zimmertemperatur mit Chlor, Brom, Iod, Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Arsen, Antimon, Germanium unter Bildung von Wasserstoffverbindungen (HCl, HBr, HI, H_2O, H_2S, PH_3, AsH_3, SbH_3, GeH_4) vereinigt und viele Oxide schon bei Raumtemperatur in Elemente (z. B. SO_2, CuO, SnO_2, PbO, Bi_2O_3) oder niedere Oxide (z. B. $NO_2 \longrightarrow NO$) reduziert (NO katalysiert auf dem Wege $H + NO \longrightarrow HNO$, $H + HNO \longrightarrow H_2 + NO$ die Rekombination der H-Atome).

Die Vereinigung (»Rekombination«) von Wasserstoffatomen zu -molekülen kann nicht durch eine bimolekulare Stoßreaktion zweier H-Atome erfolgen, da hierbei die zur Aufspaltung der H_2-Moleküle erforderliche Energie von 436.22 kJ mol^{-1} wieder frei wird, aber nicht nach außen abgegeben werden kann. Sie verbleibt im H_2-Molekül und führt nach seiner Bildung wieder zu einer Spaltung in H-Atome. Erst die Anwesenheit eines, die Reaktionsenergie übernehmenden dritten Stoßpartners M (z. B. die Gefäßwand, ein Gasmolekül bzw. -atom) ermöglicht die Wasserstoffatomvereinigung: $H + H + M \longrightarrow H_2 + M_{angeregt}$. Derartige trimolekulare Stoßreaktionen sind aber vergleichsweise selten: nur jeder millionste Zusammenstoß von H-Atomen in der

[3] Eine Weiterentwicklung der Langmuir-Fackel ist der »Plasma-Brenner«, bei dem Gase durch ein 2 MHz-Hochfrequenzfeld in Atomionen und Elektronen gespalten werden, die sich am Brennerausgang in sehr starker exothermer Reaktion wieder zu normalen Gasmolekülen vereinigen und dabei Temperaturen von 15 000–19 000 °C erzeugen. Dabei versteht man im physikalischen Sinne unter einem »Plasma« (»4. Aggregatszustand« der Materie) ein aus Kationen, Anionen, Elektronen sowie Radikalen, angeregten und nicht-angeregten Neutralteilchen bestehendes, insgesamt elektronenneutrales Gas (die Zahl der Ladungsträger beträgt normalerweise 10^9–10^{15} cm^{-3}, im Sterninneren bis 10^{27} cm^{-3}; im Extremfall liegen nur Kationen und Elektronen vor). Die Plasmen bilden sich aus Gasen außer durch Hochfrequenz- bzw. elektrische Entladungen auch durch extrem hohe Wärmeeinwirkung (in heißen Sternen, explodierenden Kernwaffen, Kernfusionen) und werden technisch durch Ohm'sche Widerstandsheizung (»thermische Plasmen«), im Lichtbogen, durch Photoionisation oder in Stoßwellen erzeugt.

Gasphase bzw. jeder zehntausendste Zusammenstoß an einer Glaswand führt zur H_2-Bildung. Demgemäß ist die mittlere Lebenszeit der Wasserstoffatome – gemessen an ihrer Reaktivität – relativ groß (bei einem Druck von 0.5 mbar etwa 0.5 s, s. oben). Die Rekombination der Wasserstoffatome wird durch verschiedene Stoffe stark beschleunigt. Man kann die beschleunigende Wirkung der einzelnen Stoffe in einfacher Weise z. B. dadurch messen, dass man die Substanzen auf die Kugel eines Thermometers bringt und dieses in den H-Atom-haltigen Wasserstoffstrom einhängt. Je höher die katalytische Wirkung ist, umso höher steigt die Temperatur des Thermometers. Sie nimmt für Metalle beispielsweise in der Reihenfolge Platin, Palladium, Wolfram, Eisen, Chrom, Silber, Kupfer, Blei ab. Umgekehrt gibt es auch Stoffe, welche die Rückbildung der Wasserstoffmoleküle hemmen. Hierzu gehören z. B. die sirupöse Phosphorsäure, Silicone, Teflon. Daher pflegt man die Wandungen der Rohre, durch welche der atomare Wasserstoff geleitet wird, mit Phosphorsäure auszustreichen bzw. mit Siliconen oder Teflon zu beschichten.

»Status nascendi«. Auch bei der auf S. 283f besprochenen chemischen und elektrochemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Wasser oder Säuren entsteht der Wasserstoff im ersten Augenblick atomar oder doch wenigstens in einem angeregten, energiereicheren Zustand:

$$Na(f) + H^+(aq) \longrightarrow Na^+(aq) + H + 21.70\,kJ\,.$$

So kommt es, dass der Wasserstoff im Augenblick des Entstehens (»in statu nascendi«) viel reaktionsfähiger als gewöhnlicher Wasserstoff ist. Leitet man z. B. den in einem Kippschen Apparat aus Zink und Säure entwickelten Wasserstoff (s. dort) in eine mit Schwefelsäure angesäuerte, verdünnte violette Kaliumpermanganatlösung $KMnO_4$ oder orangegelbe Kaliumdichromatlösung $K_2Cr_2O_7$, so beobachtet man keine Farbänderung, da der reaktionsträge molekulare Wasserstoff diese sauerstoffreichen farbigen Stoffe nicht zu andersfarbigen sauerstoffärmeren Produkten zu reduzieren vermag. Gibt man aber das Zink direkt zu den beiden sauren Lösungen, sodass sich der Wasserstoff in diesen Lösungen selbst entwickeln und so in statu nascendi auf die gelösten Stoffe einwirken kann, so beobachtet man im Falle des Kaliumpermanganats bald eine reduktive Entfärbung (Bildung von farblosem Mn^{2+}, s. dort), im Falle des Kaliumdichromats bald eine reduktive Grünfärbung (Bildung von grünem Cr^{3+}, s. dort) der Lösung. Die erhöhte Reaktionsfähigkeit von Stoffen im Augenblick des Entstehens ist eine ganz allgemeine Erscheinung.

Leichter, schwerer, superschwerer Wasserstoff

i **Geschichtliches.** Deuterium wurde 1932 von H. C. Urey, F. G. Brickwedde und G. M. Murphy im Absorptionsspektrum des Wasserstoffs entdeckt. Kurz darauf fanden H. C. Urey und E. W. Washburn, dass sich bei der Wasserelektrolyse das Deuterium im zurückbleibenden Wasser anreichert. 1933 konnten G. N. Lewis und R. T. Macdonald durch lange fortgesetzte Elektrolyse von Wasser erstmals einige ml D_2O gewinnen und dieses schwere Wasser letztendlich in D_2 und O_2 umwandeln. Tritium wurde 1934 von M. L. F. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford unter den Produkten der Kernreaktion ${}^2_1H + {}^2_1H \longrightarrow {}^1_1H + {}^3_1H$ entdeckt.

Da sich die Massen der drei in natürlichem Wasserstoff aufzufindenden Wasserstoffisotope ${}^1_1H$, ${}^2_1H$ und ${}^3_1H$ (Häufigkeiten 99.9855 %, 0.0145 %, 10^{-15} %) wie 1 : 2 : 3 verhalten, der prozentuale Massenunterschied also außerordentlich groß ist, werden die – in anderen Isotopiefällen verschwindenden – Eigenschaftsunterschiede hier so merklich, dass man zwischen einem »leichten«, einem »schweren« und einem »superschweren« Wasserstoff unterscheidet und ersteren als Protium[4] (Symbol ${}^1_1H$ oder H), den zweiten als Deuterium[4] (Symbol ${}^2_1H$ oder D) und den dritten als Tritium[4] (Symbol ${}^3_1H$ oder T) bezeichnet.

[4] to proton (griech.) = das Erste; to deuteron (griech.) = das Zweite; to triton (griech.) = das Dritte.

Darstellung. Eine Möglichkeit zur Gewinnung von Deuterium besteht in der Fraktionierung von natürlichem Wasserstoff nach den für Isotopentrennungen üblichen Verfahren (s. dort). Diese Methode spielt allerdings für die D_2-Gewinnung keine praktische Rolle, wird aber zur Isolierung von HD aus HD-reichen, gemäß $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$ in Anwesenheit von Hydrierungskatalysatoren leicht zugänglichen Gemischen von H_2, D_2 und HD (s. weiter unten) genutzt. Entsprechend lassen sich HT und DT auf den Wegen $H_2 + T_2 \rightleftharpoons 2\,HT$ und $D_2 + T_2 \rightleftharpoons 2\,DT$ synthetisieren und anschließend durch Trennung der erhaltenen Gemische (H_2/T_2/HT bzw. D_2/T_2/DT) isolieren. 98% reines HD lässt sich in einfacher Weise auch gemäß $LiAlH_4 + 4\,D_2O \longrightarrow LiAl(OD)_4 + 4\,HD$ gewinnen.

Von großer Bedeutung für die Darstellung von Deuterium ist demgegenüber die Spaltung von »schwerem Wasser« D_2O (»Deuteriumoxid«) in Deuterium und Sauerstoff auf elektrochemischem bzw. chemischem Wege (z. B. mit Zn, vgl. Darstellung von H_2 aus Wasser; bzgl. der Gewinnung von D_2O vgl. S. 595):

$$294.80\,kJ + D_2O(fl) \rightleftharpoons D_2 + \frac{1}{2}\,O_2.$$

Die Gewinnung von Tritium T_2, das in der Natur nur in Spuren als Produkt der Einwirkung schneller Neutronen (aus kosmischen Kernprozessen) auf den Luftstickstoff vorkommt, kann künstlich z. B. durch Bombardieren von ^6_3Li mit langsamen Neutronen erfolgen (vgl. S. 2266). Es ist β-radioaktiv mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren. (Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. Kapitel über Radioaktivität.) An seiner Radioaktivität ist das Tritium leicht zu erkennen, weshalb Tritium-markierte Wasserstoffverbindungen z. B. beim Studium von Reaktionsmechanismen Verwendung finden (vgl. Isotopenmarkierung).

Eigenschaften. Größer als beim leichten und schweren Wasser (S. 595) sind wegen der größeren prozentualen Massenunterschiede die physikalischen und chemischen Unterschiede beim leichten, schweren und superschweren Wasserstoff, wie z. B. aus nachfolgender Zusammenstellung (Tab. 8.4) einiger physikalischer Daten von H_2, HD, D_2, HT, DT und T_2 hervorgeht (bzgl. der Gründe der unterschiedlichen Bindungslängen, Dissoziationsenergien sowie der Bedeutung der Nullpunktsenergie vgl. S. 376).

Chemisch ist der leichte Wasserstoff reaktionsfähiger als der schwere. So verlaufen z. B. die Reaktionen des leichten Wasserstoffs mit Chlor, Brom und Sauerstoff merklich schneller als die entsprechenden Umsetzungen des schweren Wasserstoffs. Auch unterscheiden sich die Gleichgewichtslagen von Reaktionen, an denen leichter bzw. schwerer Wasserstoff beteiligt ist. So ist

Tab. 8.4 Einige Kenndaten von leichtem, schwerem und superschwerem Wasserstoff.

Eigenschaften	H_2	HD	D_2	HT	DT	T_2
Smp. beim Tripelpunkt [K][a]	13.957	16.60	18.73	18.5	19.7	20.62
Sdp. [K]	20.390	22.13	23.67	23.6	34.3	25.04
Dampfdruck beim Smp. [Torr]	55.1	92.9	128.5	124.6	142.9	162.0
Schmelzenthalpie [kJ mol^{-1}]	0.117	0.159	0.197			0.250
Verdampfungsenthalpie beim Sdp. [kJ mol^{-1}]	0.904	1.076	1.226			1.393
Sublimationsenthalpie beim Smp. [kJ mol^{-1}]	1.029		1.524			1.645
Dissoziationsenergie bei 298 K [kJ mol^{-1}]	436.2	439.6	443.6	440.9	445.5	447.2
Dissoziationsenergie bei 0 K [kJ mol^{-1}]	432.2	435.7	439.8	437.0	441.4	443.2
Nullpunktsenergie [kJ mol^{-1}][b]	26.0	22.5	18.5	21.3	16.8	15.2
Kernabstand [Å]	0.741 66	0.741 36	0.741 64			< 0.741 64

a Alle Wasserstoffarten kristallisieren aus der zugehörigen Flüssigkeit als hexagonal-dichtest gepackte Festkörper aus.
b Die Nullpunktsenergie (s. dort) ist die Schwingungsenergie, die dem Kern eines Moleküls in dessem niedrigsten Schwingungszustand bei 0 K verbleibt (Näheres S. 376).

etwa wegen der in Richtung $H_2 \longrightarrow D_2$ zunehmenden Dissoziationsenergie (vgl. Tab. 8.4) der leichte Wasserstoff bei 2000 K zu 0.000 813 %, der schwere aber nur zu 0.000 746 % in Atome zerfallen.

Schwerer Wasserstoff D_2 kann wie schweres Wasser D_2O (S. 595) zur Herstellung deuterierter Verbindungen (etwa von Metalldeuteriden MD_n) dienen (z. B. $M + \frac{n}{2} D_2 \longrightarrow MD_n$; $2\,Li_3N + 3\,D_2 \longrightarrow 6\,LiD + N_2$). Mit H_2, H_2O, NH_3, CH_4 usw. reagiert D_2 an feinverteiltem Pt- oder Ni-Kontakt bis zu einem Gleichgewicht unter Bildung isotop substituierter Moleküle (HD, HDO usw.). Hierbei sollte etwa die Deuterierung von Protium gemäß $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD$ zu einem Produktgemisch mit gleichen Mengen H_2 und D_2 sowie der doppelten Menge HD führen, falls die Reaktion thermoneutral, d. h. ohne Zufuhr oder Abgabe von Energie verlaufen würde. Die Gleichgewichtskonstante hätte dann den Wert: $K_c = c_{HD}^2 / c_{H_2} c_{D_2} = 2^2/1 \cdot 1 = 4$. Tatsächlich ist jedoch die HD-Dissoziationsenergie nicht gleich der mittleren Dissoziationsenergie von H_2 und D_2, sondern kleiner (vgl. Tab. 8.4), sodass zur Überführung von H_2 und D_2 in HD Energie aufgewendet werden muss:

$$0.6\,kJ + H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2\,HD.$$

Entsprechend dieser Gleichung ist das Gleichgewicht temperaturabhängig und verschiebt sich mit fallender Temperatur zugunsten der linken Seite. Beim absoluten Nullpunkt liegen dementsprechend ausschließlich H_2 und D_2 vor ($K_c = 0$). Mit steigender Temperatur setzen sich dann zunehmende Mengen von HD mit H_2 und D_2 ins Gleichgewicht, wobei sich die Gleichgewichtskonstante K_c der Reaktion zunehmend dem Wert 4 nähert. Bei Raumtemperatur beträgt $K_c = 3.26$. (Zum Mechanismus der Reaktion vgl. auch »Erhaltung der Orbitalsymmetrie«, S. 439.)

Ortho- und Parawasserstoff

i Die Existenz von o- und p-H_2 folgerten D. M. Dennison und R. Mecke 1924 aus spektroskopischen Studien. W. Heisenberg lieferte dann 1927 eine quantenmechanische Interpretation (»Kernspin des Protons«) des Sachverhalts.

Wie dem Elektron so kann man auch dem Proton ein mechanisches und magnetisches Spinmoment so zuordnen, als ob die Protonenladung in ständiger Rotation in einer bestimmten ($m_s = +1/2$) oder entgegengesetzten Richtung ($m_s = -1/2$) begriffen sei. Tatsächlich ist der Kernspin wie der Elektronenspin (S. 101) als notwendige Konsequenz der relativistischen Quantentheorie keiner anschaulichen Deutung zugänglich. Beim H_2-Molekül können nun die Kernspins (Symbol ↑) der beiden Kernprotonen innerhalb der Elektronenhülle ungepaart (↑↑) oder gepaart (↑↓) sein (Abb. 8.8). Im ersten Falle spricht man von der »symmetrischen« oder »Ortho-Form« (»Orthowasserstoff«; resultierendes magnetisches Moment etwa doppelt so groß wie das eines Protons), im zweiten Falle von der »antisymmetrischen« oder »Para«-Form (»Parawasserstoff«; resultierendes magnetisches Moment gleich Null).

Als Folge der vektoriellen Addition von Spinbeiträgen der einzelnen Nukleonen können Atomkerne einen Spin (»Kernspin«) aufweisen und sind dann der Kernspinresonanz-Spektroskopie (vgl. S. 186) zugänglich. Und zwar ist der Gesamtspin bei Kernen mit gerader Zahl von Protonen und zugleich Neutronen (gg-Kerne) stets Null, während er bei Kernen mit gerader

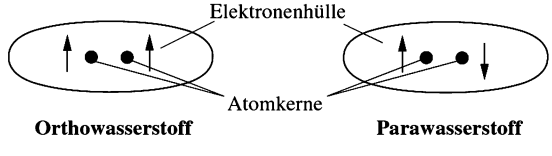


Abb. 8.8 Spin (↑) der Atomkerne im Wasserstoffmolekül.

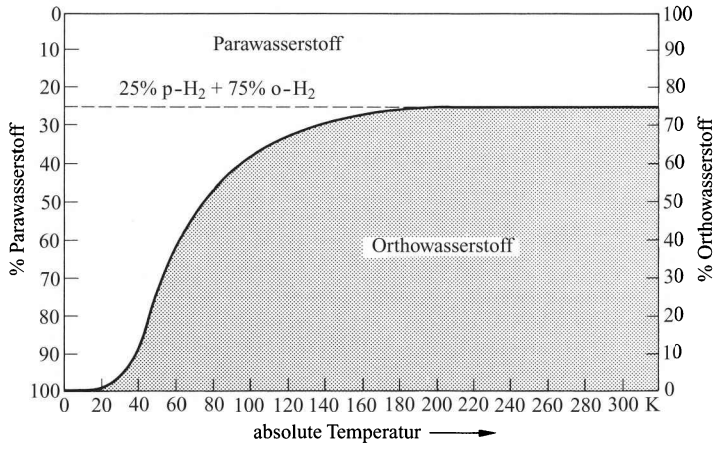


Abb. 8.9 Temperaturabhängigkeit des Ortho-Parawasserstoff-Gleichgewichts.

(ungerader) Zahl von Protonen und zugleich ungerader (gerader) Zahl von Neutronen (gu- und ug-Kerne) halbzahlige Werte im Bereich $^1/_2$ bis $^9/_2$ (selten höher) und bei Kernen mit ungerader Zahl von Protonen und zugleich Neutronen (uu-Kerne) ganzzahlige (kleine) Werte aufweist. Nun macht sich die eben erwähnte Art der Molekül-Isomerie (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) bei allen Molekülen bemerkbar, die aus zwei ganz gleichartigen Atomen aufgebaut sind und deren Kerne einen Spin aufweisen (also keine gg-Kerne). So findet man sie z. B. auch beim D_2 und T_2, aber nicht beim HD oder beim $^{16}O_2$.

Darstellung. Orthowasserstoff (o-H_2) und Parawasserstoff (p-H_2) haben einen verschiedenen Energieinhalt und hängen durch die Gleichgewichtsbeziehung

$$\text{o-}H_2 \rightleftharpoons \text{p-}H_2 + 0.08\,\text{kJ}$$

miteinander zusammen. Entsprechend dieser Gleichung, nach welcher die Orthoform in Übereinstimmung mit dem auf S. 102 erwähnten Pauli-Prinzip die energiereichere ist, ist das Gleichgewicht temperaturabhängig und verschiebt sich mit fallender Temperatur zugunsten der rechten Seite (Abb. 8.9). Beim absoluten Nullpunkt liegt dementsprechend reiner Parawasserstoff vor. Mit steigender Temperatur setzen sich zunehmende Mengen von Orthowasserstoff mit der Paraform ins Gleichgewicht, bis bei Zimmertemperatur 75 % Ortho- und 25 % Paraform vorliegen. Dieser Sachverhalt lässt sich mit dem Gesetz der Gleichverteilung der Energie (S. 32) von Molekülen unterschiedlichen Energiegehalts bei ausreichend hohen Temperaturen (Energiedifferenzen < Wärmeenergie) erklären: o-H_2 kann als »Triplett«-Molekül (vgl. Ausführungen auf S. 103) drei Zustände, p-H_2 als »Singulett«-Molekül nur einen Zustand einnehmen. Demgemäß enthält Diprotium H_2 bei Raumtemperatur drei Volumenanteile des geringfügig energiereicheren Ortho- und ein Volumenanteil Para-Wasserstoff.

Die Einstellung des Gleichgewichts bei den verschiedenen Temperaturen erfolgt bei Abwesenheit von Katalysatoren nur außerordentlich langsam und erfordert Jahre. Aus diesem Grunde lassen sich Ortho- und Parawasserstoff, deren physikalische Eigenschaften sich geringfügig voneinander unterscheiden (s. unten) auf physikalischem Wege bei tiefen Temperaturen voneinander trennen. So kann etwa durch wiederholte Ad- und Desorption von normalem Wasserstoff H_2 an Aluminiumoxid bei 20.4 K und 50 mbar der adsorptionsfreudigere Orthowasserstoff o-H_2 in 99 %-iger Reinheit gewonnen werden. Bei Gegenwart geeigneter Katalysatoren findet die gegenseitige Umwandlung von Ortho- und Parawasserstoff selbst bei sehr tiefen Temperaturen in wenigen Minuten statt. Ein sehr guter Katalysator ist z. B. Aktivkohle. Lässt man gewöhnlichen Wasserstoff bei 20 K in Berührung mit aktiver Kohle stehen, so kann man nach kurzer Zeit einen

Tab. 8.5 Einige Kenndaten von Ortho- und Parawasserstoffen.

Property	p-H_2	o-H_2	p-D_2	o-D_2
Smp. beim Tripelpunkt [K]	13.813	14.05	18.78	18.69
Sdp. [K]	20.273	20.454	23.66	23.53
Dampfdruck beim Smp. [Torr]	52.8	55.1		128.5
Dissoziationsenergie bei 298 K [kJ mol^{-1}]	436.23	436.15	443.64	443.64
Dissoziationsenergie bei 0 K [kJ mol^{-1}]	432.24	430.82	439.10	439.81
Anteile in H_2 (D_2) bei Raumtemp. [%][a]	25	75	33.3	66.7

a T_2 enthält bei Raumtemperatur 25 % p-T_2 und 75 % o-T_2

99.7 %-igen Parawasserstoff absaugen, wie erstmals K. F. Bonhoeffer und P. Harteck im Jahre 1929 zeigten.

Beim Deuterium D_2 ist nicht wie beim leichten Wasserstoff H_2 die Ortho-, sondern die Paraform die energiereichere, sodass bei tiefen Temperaturen Orthodeuterium gebildet wird. Das Gleichgewichtsgemisch bei Zimmertemperatur besteht zu $^2/_3$ aus Ortho- und zu $^1/_3$ aus Paraform. Beim Deuteriumwasserstoff HD sind in Übereinstimmung mit der weiter oben angeführten Regel keine verschiedenen Sorten bekannt. Tritium T_2 besteht wie H_2 bei Zimmertemperatur zu 75 % aus o-T_2 und zu 25 % aus p-T_2.

Eigenschaften. Parawasserstoff hat ebenso wie der Orthowasserstoff andere physikalische Eigenschaften als der natürliche. So besitzt p-H_2 z. B. eine höhere spezifische Wärme, was man zur genauen Analyse von Ortho-Para-Wasserstoffgemischen benutzen kann. Weiterhin unterscheiden sich z. B. Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dampfdrücke und Dissoziationsenergien, wie aus Tab.8.5 hervorgeht.

Para- und Orthowasserstoff können in Abwesenheit von Katalysatoren bei Zimmertemperatur wochenlang in Glasgefäßen ohne merkliche Umwandlung in das Gleichgewichtsgemisch aufbewahrt werden (s. oben). Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Erhitzen auf 800–1000 °C, durch elektrische Entladungen, durch atomaren Wasserstoff oder durch Katalysatoren beschleunigt. Als Katalysatoren sind paramagnetische Stoffe (z. B. molekularer Sauerstoff, Stickstoffmonoxid NO, Platinschwarz, Mn^{2+}-Ionen) wirksam, wobei die Umwandlung umso schneller verläuft, je größer der Paramagnetismus des Katalysators ist. Daher kann die Beschleunigung der Umwandlung z. B. von Para- in Orthowasserstoff zum Nachweis paramagnetischer Stoffe dienen.

2 Verbindungen des Wasserstoffs (Überblick)

2.1 Grundlagen

2.1.1 Systematik

Abgesehen von den Edelgasen bildet der Wasserstoff mit jedem Element E mindestens eine Wasserstoffverbindung der Summenformel EH_n, wobei allerdings von einigen wenigen Nebengruppenelementen bisher nur Addukte $L_m \cdot EH_n$ der betreffenden Elementwasserstoffe mit geeigneten Elektronendonormolekülen (»Liganden«): :L wie $:PR_3$ oder :CO bekannt sind. Der Index *n* kann in EH_n Werte bis 4, in $L_m \cdot EH_n$ Werte bis 7 annehmen.

In den Elementwasserstoffen trägt der Wasserstoff teils positive, teils negative Ladungsanteile, je nachdem die mit Wasserstoff verbundenen Elemente elektronegativer oder weniger elektronegativ als der Wasserstoff sind. Somit kommt Wasserstoff in Verbindungen die Oxidationsstufen

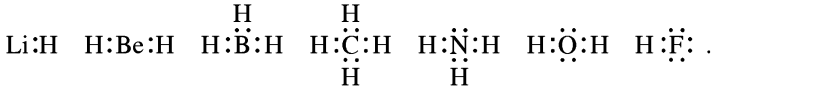
+I und −I zu. Die Grenze zwischen beiden Verbindungstypen, die gemäß der Elektronegativitätswerte (s. dort) formal zwischen B und Si, P und S, As und Se, Te und I, At und Rn verläuft, lässt sich – sofern man auch chemische Einsichten (z. B. Säure-Base-Verhalten) berücksichtigt – nicht scharf ziehen. Insbesondere hängt die Polarität des Wasserstoffs auch davon ab, ob das dem Hydrid zugrundeliegende Element E nur mit Wasserstoff oder wie bei den metallartigen bzw. höheren kovalenten Hydriden (s. dort) zusätzlich mit weiteren Elementen verknüpft ist. In letzteren Fällen ist der Wasserstoff weniger negativiert bzw. mehr positiviert als in ersteren Fällen. Häufig betrachtet man – mehr oder weniger willkürlich – die Wasserstoffverbindungen von B, Si, Ge, Sn, Pb sowie der links hiervon im Periodensystem stehenden Elemente als solche mit negativ polarisiertem Wasserstoff und die Wasserstoffverbindungen von C, P, As, Sb, Bi sowie der rechts hiervon stehenden Elemente als solche mit positiv polarisiertem Wasserstoff. Demgemäß ergeben sich dann die Oxidationsstufen der Zentralelemente von EH_n in BH_3 zu +III, in CH_4 zu −IV, in SiH_4, GeH_4, SnH_4 sowie PbH_4 zu +IV und in PH_3, AsH_3, SbH_3 sowie BiH_3 zu −III. Nur am Rande sei erwähnt, dass Übergangsmetallverbindungen Lewis-Säure-Base-Komplexe $L_nM{\leftarrow}H_2$ bilden können (vgl. S. 2071), in welchen dem Wasserstoff naturgemäß die Oxidationsstufe ±0 zukommt.

Wasserstoff kann in seinen Verbindungen die Koordinationszahlen eins bis sechs aufweisen. Vielfach ist er einzählig (z. B. CH_4 und NH_3, H_2O, HF in der Gasphase) sowie zweizählig (z. B. gewinkelt in $(BH_3)_2$, linear in $(HF)_6$), selten dreizählig (planar und pyramidalin gegabelten H-Brückenverbindungen, pyramidal über Co_3-Flächen des Co_4-Tetraeders in $H_4Co_4(C_5H_5)_4$), vierzählig (z. B. verzerrt-tetraedrisch in doppelt gegabelten H-Brückenverbindungen oder in $H_2Ru_8(CO)_{21}^{2-}$), fünfzählig (z. B. in der Mitte der quadratischen Mg_4Ni-Pyramide in Mg_2NiH_4) und sechszählig (in der Mitte von M_6-Oktaedern z. B. in HNb_6I_{11} oder $HRu_6(CO)_{18}^{-}$).

Nachfolgend wollen wir uns zunächst etwas näher mit der stöchiometrischen Zusammensetzung, dann mit den Struktur- sowie Bindungsverhältnissen der Elementwasserstoffe befassen.

2.1.2 Stöchiometrie

Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente. Gemäß der Elektronentheorie der Valenz (S. 121), wonach die Hauptgruppenelemente bestrebt sind, durch Verbindungsbildung stabile Edelgas-Konfiguration mit 2 (Wasserstoff) bzw. 8 Elektronen (übrige Elemente) in der Außenschale zu erlangen, ergeben sich z. B. für die Wasserstoffverbindungen der Elemente Lithium bis Fluor (2. Periode) folgende Elektronenformeln:



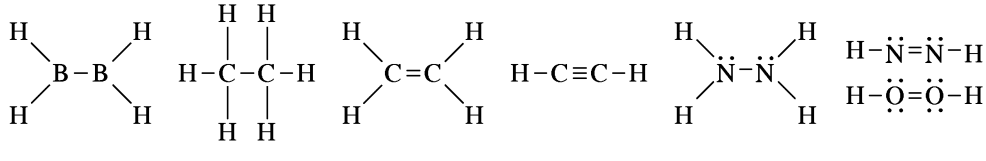
Entsprechende Formeln folgen für die Wasserstoffverbindungen der schwereren Gruppenhomologen der Elemente Li bis F. Hiernach kommt den einfachsten, nur jeweils ein Elementatom enthaltenden Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente im Falle der Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) bzw. Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) die Stöchiometrie EH bzw. EH_2, im Falle der Elemente der Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl), Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb) bzw. Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi) die Stöchiometrie EH_3, EH_4 bzw. EH_3, im Falle der Chalkogene (O, S, Se, Te, Po) bzw. Halogene (F, Cl, Br, I, At) die Stöchiometrie EH_2 bzw. EH zu. Dabei erlangen die Elemente der I.–III. Hauptgruppe nach Verbindungsbildung mit Wasserstoff zunächst noch kein Elektronenoktett. Sie vervollständigen ihre Elektronenschalen im Sinne des auf S. 173f Besprochenen durch Molekül-Assoziation.

Die Atome von Elementen der III. bzw. IV. Hauptgruppe weisen im Grundzustand (Elektronenkonfiguration: s^2p^1 bzw. s^2p^2) mit zwei Außenelektronen besetzte – und demgemäß abgeschlossene – s-Schalen (s-Orbitale, He-Schalen) auf, denen naturgemäß erhöhte Stabilität und somit geringere Bindungsbereitschaft zukommt (vgl. Bau der Elektronenhülle). Man hat deshalb

auch mit Verbindungen der Stöchiometrie: :EH (E = Borgruppenelement) sowie :EH (E = Kohlenstoffgruppenelement) zu rechnen. Beide Verbindungstypen addieren jedoch freiwillig molekularen Wasserstoff unter Bildung von EH_3 bzw. EH_4, da die zur Überführung der Elemente vom ein- bzw. zwei- in den drei- bzw. vierbindigen »Valenzzustand« aufzubringende »Promotionsenergie« (s. dort) kleiner als die durch Bildung zweier zusätzlicher EH-Bindungen freiwerdende Energie ist. Die u. a. bezüglich einer Disproportionierung nach $3\,EH \longrightarrow \frac{2}{n}E_n + EH_3$ bzw. $2\,EH_2 \longrightarrow \frac{1}{n}E_n + EH_4$ instabilen Wasserstoffverbindungen :EH bzw. $:EH_2$ sind dementsprechend nur als instabile Reaktionszwischenprodukte bekannt (die Bildung eines bei Raumtemperatur stabilen Indium(I)-hydrids InH sowie Thallium(I)-hydrids TlH ist umstritten; stabil sind demgegenüber Derivate wie InCl, TlCl, $SnCl_2$, $PbCl_2$ usw.).

Zum Unterschied von den niedrigwertigen Wasserstoffverbindungen :EH bzw. $:EH_2$ der Elemente der III. bzw. IV. Hauptgruppe vermögen die (normalwertigen) Wasserstoffverbindungen $:EH_3$ der Elemente der V. Hauptgruppe, die wie erstere ein nichtbindendes Elektronenpaar aufweisen, nicht weiteren Wasserstoff unter Bildung von EH_5 (also unter Bildung von Verbindungen höherer Ordnung, s. dort) zu addieren. Offensichtlich ist hier in jedem Falle die zur Überführung der Elemente vom drei- in den fünfbindigen »Valenzzustand« erforderliche »Promotionsenergie« größer als die durch Bildung zweier zusätzlicher EH-Bindungen freiwerdende Energie (stabil sind demgegenüber Derivate wie PF_5, HPF_4, H_2PF_3, H_3PF_2, $HPO(OH)_2$ usw.). Entsprechendes gilt für die Wasserstoffverbindungen $\ddot{E}H_2$ bzw. $:\ddot{E}H$ von Elementen der VI. bzw. VII. Hauptgruppe.

Neben den bisher besprochenen einfachen Elementwasserstoffen bilden fast alle Elemente der III.–VI. Hauptgruppe noch höhere, jeweils mehrere Elementatome enthaltende Wasserstoffverbindungen, in welchen neben Element-Wasserstoff-Bindungen (E−H) auch ein oder mehrere Element-Element-Bindungen (E−E, E=E, E≡E) vorliegen. Als Beispiele aus dieser sehr umfangreichen Verbindungsgruppe seien die Valenzstrichformeln der Wasserstoffverbindungen mit jeweils zwei Bor-, Kohlenstoff-, Stickstoff- bzw. Sauerstoffatomen wiedergegeben (die Verbindung B_2H_4 lässt sich bisher nur in Form von $L_2 \cdot B_2H_4$ isolieren; L z. B. R_3P, BH_3):



Zusammenfassend ergibt sich also folgendes Bild möglicher Stöchiometrien neutraler, isolierbarer Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente (s. Tab. 8.6).

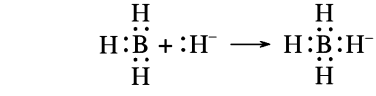
Außer den neutralen existieren auch eine Reihe geladener Wasserstoffverbindungen, die sich von den bisher erwähnten Verbindungen durch Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff-Kationen bzw. -Anionen ableiten. So lassen sich etwa die Wasserstoffverbindungen der Elemente der V. bis VII. Hauptgruppe durch Anlagerung von Protonen H^+ an ungebundene Elektronenpaare in Elementwasserstoff-Kationen verwandeln (z. B. $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$; $H_2O + H^+ \longrightarrow H_3O^+$; $HF + H^+ \longrightarrow H_2F^+$). Selbst Edelgase vermögen Protonen unter Bildung kationischer, allerdings nur in Abwesenheit von Gegenionen in der Gasphase existierender Wasserstoffverbin-

Tab. 8.6

Hauptgruppen						
I	II	III	IV	V	VI	VII
EH	EH_2	(EH) EH_3	(EH_2) EH_4	EH_3	EH_2	EH
		E_mH_n mit E−E-Bindungen (E = B, C bis Sn, N bis Sb, O bis Se)				

dungen zu addieren (vgl. Protonenaffinität). Umgekehrt können die Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV. bis VI. Hauptgruppe durch Protonenabspaltung in Elementwasserstoff-Anionen übergeführt werden (z. B. $CH_4 \longrightarrow CH_3^- + H^+$; $NH_3 \longrightarrow NH_2^- + H^+$; $H_2O \longrightarrow HO^- + H^+$). Sowohl die Anlagerung als auch die Abspaltung von Protonen ändert naturgemäß nichts an der Elektronenzahl des betreffenden Elementwasserstoffs.

Zum Unterschied hiervon führt die Anlagerung von Hydridionen $:H^-$ zu einer Erhöhung der Elektronenanzahl des Elementwasserstoffs um jeweils zwei. Die H^--Addition ist also nur bei jenen Elementwasserstoffen möglich, in welchen die Elemente noch »Elektronenpaarlücken« aufweisen. Dementsprechend addiert z. B. die einfachste Wasserstoffverbindung des Bors (entsprechendes gilt für die Gruppenhomologen des Bors) zur Vervollständigung der B-Elektronenschale ein Hydrid-Ion unter Bildung von BH_4^- (analog: AlH_4^-, GaH_4^-, InH_4^-):



In entsprechender Weise führt die Addition eines Hydrid-Ions an instabiles, nicht isolierbares Silicium(II)-hydrid $:SiH_2$ (analoges gilt für $:GeH_2$, $:SnH_2$), zum stabilen und z. B. als Na^+-Salz isolierbaren Anion $:SiH_3^-$, in welchem Silicium ein Elektronenoktett zukommt.

Wasserstoffverbindungen der Nebengruppenelemente. Die Stöchiometrien der bisher von den Übergangselementen bekannten Wasserstoffverbindungen sind in der nachfolgenden Übersicht wiedergegeben (s. Tab. 8.7).

Tab. 8.7

Nebengruppen							
III	IV	V	VI	VII	VIII bzw. 0	I	II
$EH_{\leq 3}$[a]	$EH_{\leq 2}$	$EH_{\leq 2}$	$EH_{\leq 2}$[b]	–	– – $EH_{\leq 2}$[b]	EH	EH_2

a Einschließlich Lanthanoid- und Actinoidhydride.
b Bisher nur von Cr bzw. Ni, Pd bekannt.

Es handelt sich zum Unterschied von den stöchiometrisch zusammengesetzten Wasserstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente in den überwiegenden Fällen um nichtstöchiometrische Verbindungen. Mit Ausnahme der Wasserstoffverbindungen von Elementen der I. und II. Nebengruppe sowie der Dihydride des Europiums und Ytterbiums (EuH_2, YbH_2) stellen die wiedergegebenen Atommengenverhältnisse nur obere, nicht in jedem Falle erreichbare Grenzstöchiometrien dar (symbolisiert durch das Zeichen $\leq$ vor dem Wasserstoffindex), die beachtlich unterschritten werden können. Beispielsweise ist für die kubische Hydridphase des Titans (s. weiter unten) jede Stöchiometrie zwischen den Grenzen TiH und TiH_2 zulässig.

Ersichtlicherweise existiert bisher nicht von jedem Nebengruppenelement eine Wasserstoffverbindung des Typs EH_n. Da jedoch jene Elemente, von denen keine Wasserstoffverbindungen bekannt sind, als Hydrierungskatalysatoren (s. dort) zu wirken vermögen und damit eine Affinität zu Wasserstoff dokumentieren, sollte ihre Überführung in Wasserstoffverbindungen unter verschärften experimentellen Bedingungen (etwa hohem H_2-Druck, vgl. Bildung von Nickelhydrid) prinzipiell möglich sein. Diese Annahme wird durch den Befund gestützt, dass von den betreffenden Elementen komplexstabilisierte Elementwasserstoffe $L_m \cdot EH_n$ bekannt sind. Als Beispiele seien genannt: L_5CrH_2, L_4ReH_3, L_4MoH_4, L_3WH_6, L_5MnH, L_2ReH_7, L_4FeH_2, L_3RuH_4, L_2OsH_6, L_4CoH, L_3CoH_3, L_2IrH_5, L_2PtH_2 (L = R_3P mit R = organischer Rest oder gelegentlich F). Besonderes Interesse verdienen auch die Verbindungen L_2TcH_7 und L_2ReH_7 mit $L = H^-$: TcH_9^{2-} und ReH_9^{2-}. Es wurde auch die Existenz eines Moleküls TiH_4 in der Gasphase massenspektrometrisch nachgewiesen. So erscheint die Bildung weiterer, stöchiometrisch zusammengesetzter Nebengruppenelementwasserstoffe nicht ausgeschlossen.

Da die Elemente der I., II., III., IV. Nebengruppe usw. entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem ein, zwei, drei, vier ... usw. chemisch wirksame Außenelektronen aufweisen, sollte die Stöchiometrie der sich von den Elementen ableitenden Wasserstoffverbindungen EH, EH_2, EH_3, EH_4 usw. lauten. Wie jedoch schon aus der Nichtstöchiometrie vieler Verbindungen hervorgeht, folgt die Zusammensetzung der Nebengruppenelementhydride mit Ausnahme der stöchiometrisch zusammengesetzten Hydride der Kupfer- und Zinkgruppe offensichtlich anderen Gesetzmäßigkeiten (s. weiter unten).

2.1.3 Struktur und Bindung

Die einfachen Elementhydride lassen sich ähnlich wie die Elemente in ein Periodensystem der Elementwasserstoffe einordnen, dem zweckmäßigerweise das Langperiodensystem der Elemente (s. dort) zugrunde liegt (vgl. Tab. 8.8). Es umfasst demgemäß wie dieses mehrere kürzere bzw. längere waagrechte Elementhydrid-Perioden und senkrechte Elementhydrid-Haupt- und -Nebengruppen. Innerhalb einer Elementhydridgruppe weisen dann die Elementwasserstoffe – abgesehen von übereinstimmenden Stöchiometrien (s. oben) – eine große Ähnlichkeit in ihren Eigenschaften auf, während sich die Eigenschaften innerhalb der Elementhydridperioden beim Fortschreiten von einem zum nächsten Elementwasserstoff in gesetzmäßiger Weise ändern. Dies sei nachfolgend anhand von Struktur und Bindung der Elementhydride demonstriert (vgl. auch physikalische und chemische Eigenschaften der Elementhydride, Abschnitte 2.3 und 2.4).

Wasserstoff kann in seinen Verbindungen über Ionen-, Metall- bzw. Atombindungen mit den Elementen verbunden sein. Man unterscheidet dementsprechend salzartige, metallartige sowie kovalente Wasserstoffverbindungen, wobei – abgesehen von wenigen Ausnahmen – die im Langperiodensystem der Elementwasserstoffe links stehenden Hydride (1. und 2. Gruppe) salzartig, die in der Mitte stehenden (3. bis 10. Gruppe) metallartig und die rechts stehenden Wasserstoffverbindungen (11. bis 17. Gruppe) kovalent aufgebaut sind (vgl. Tab. 8.8).

Salzartige Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den salzartigen Elementwasserstoffen, zu denen man die Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle (ohne Beryllium) sowie die Dihydride des Europiums und Ytterbiums zählt (Tab. 8.8), liegen typische Salzstrukturen zugrunde. So kommt den Alkalimetallhydriden LiH, NaH, KH, RbH und CsH Natriumchlorid-Struktur (NaCl-Struktur) zu, in welcher jedes Hydrid-Ion von jeweils 6 Alkalimetall-Kationen (Koordinationszahl von H^- = sechs) und jedes Alkalimetall-Kation von 6 Hydrid-Ionen oktaedrisch umgeben ist (vgl. Abb. 6.9 mit Hydrid- statt Chlorid-Ionen).

Die Erdalkalimetallhydride CaH_2, SrH_2 und BaH_2 sowie das Dihydrid YbH_2 kristallisieren mit Fluorit-Struktur (CaF_2-Struktur, S. 134), in welcher die Hydrid-Ionen jeweils tetraedrisch von 4 Erdalkalimetall-Kationen (Koordinationszahl von H^- = vier), die Erdalkalimetall-Kationen jeweils kubisch von 8 Hydrid-Ionen umgeben sind. Allerdings existiert diese »β-Form« nur bei höheren Temperaturen; sie geht unterhalb von 780 °C (CaH_2), 855 °C (SrH_2), 598 °C (BaH_2) bzw. bei Raumtemperatur (YbH_2) unter geringfügiger Verschiebung der Ionen-Lagen in die beständige »α-Form« mit Bleidichlorid-Struktur ($PbCl_2$-Struktur, S. 1172) über. Die gleiche Struktur weist EuH_2 bei Normalbedingungen auf.

In den α-Formen sind die Hydrid-Ionen teils von 4, teils von 5 Erdalkalimetall-Kationen verzerrt tetraedrisch bzw. quadratisch-pyramidal (Koordinationszahl von H^- = vier bzw. fünf) und die Erdalkalimetall-Kationen von 9 Hydrid-Ionen umgeben, von denen 6 an den Ecken eines trigonalen Prismas und 3 über den Rechtecksflächen des Prismas lokalisiert sind.

Dem Magnesiumhydrid MgH_2 liegt schließlich die Rutil-Struktur (TiO_2-Struktur) zugrunde mit trigonal-planarer Umgebung der Hydrid-Ionen mit Magnesium-Kationen (Koordinationszahl von H^- = drei) und oktaedrischer Umgebung der Magnesium-Kationen mit Hydrid-Ionen (vgl. Abb. 6.11).

Tab. 8.8 Periodensystem der Elementwasserstoffe. (Stöchiometrie, Bindungsverhältnisse, Bildungsenthalpien, Bindungsenergien und Zersetzungstemperaturen)[a–f]

1	2	3	4	5	6	7	8 9 10	11	12	13	14	15	16	17
Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa bzw. 0b	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb
LiH −91 *(238)* 972°	**BeH_2** um 0[b] *(< 370)* ca. 190°	**Hydride**[a] Bildungsenthalpien kJ[b] *(Bindungsenergien kJ)*[c] Zersetzungstemp. °C[d]								**BH_3** +18[b] *(372)* ab 100°	**CH_4** −75 *(416)* –	**NH_3** −46 *(391)* –	**H_2O** −286[b] *(463)* –	**HF** −300[b] *(565)* –
NaH −57 *(201)* 425°	**MgH_2** −74 *(c)* ca. 300°									**AlH_3** −11[b] *(272)* 150°	**SiH_4** +34 *(323)* 450°	**PH_3** −5 *(227)* 300°	**H_2S** −21 *(361)* –	**HCl** −92 *(429)* –
KH −56 *(183)* 420°	**CaH_2** −184 *(c)* ca.1000°	**$ScH_{<2}$** −135[b] – –	**$TiH_{<2}$** −124[b] – –	**$VH_{<1}$** **$_{<2}$** – – –	**$CrH_{<1}$** **$_{<2}$** – – –	**Mn**	**Fe Co $NiH_{<1}$** −2[b] *(255)* (e)	**CuH** +21[b] *(281)* <20°	**ZnH_2** ≫0 *(c)* 25°	**GaH_3** ≫0 *(< 270)* −30°	**GeH_4** +91 *(289)* 280°	**AsH_3** +66 *(297)* 300°	**H_2Se** +73 *(316)* 300°	**HBr** −36 *(365)* –
RbH −55 *(176)* 364°	**SrH_2** −177 *(c)* ca.1000°	**$YH^{<2}_{<3}$** −186[b] – –	**$ZrH_{<2}$** −163[b] – –	**$NbH_{<1}$** **$_{<2}$** – – –	**Mo**	**Tc**	**Ru Rh $PdH_{<2}$** −10[b] – (e)	**(AgH)** (b) *(226)* ≪0°	**CdH_2** ≫0 *(c)* −20°	**(InH_3)** ≫0 *(< 250)* −100°	**SnH_4** +163 *(253)* −50°	**SbH_3** +145 *(257)* 150°	**H_2Te** +100 *(266)* <300°	**HI** +26 *(297)* 300°
CsH −50 *(195)* 389°	**BaH_3** −172 *(c)* ca.1000°	**$LaH^{0}_{<2}$** **$_{<3}$** −208[b] – –	**HfH$_{<2}$** −113[b] – –	**$TaH_{<1}$**	**W**	**Re**	**Os Ir Pt**	**(AuH)** (b) *(301)* <0°	**(HgH_2)** ≫0 *(c)* −125°	**(TlH_3)** ≫0 *(c)* −267°	**(PbH_4)** > +278 *(c)* < −50°	**BiH_3** +278 *(194)* 20°	**(H_2Po)** < +278 – –	**(HAt)** >0 – –

Hydride[a]
Bildungsenthalpien kJ[b]
(Bindungsenergien kJ)[c]
Zersetzungstemp. °C[d]

Hy-drie-rungskata-lysatoren

salzartig	**metallartig** (2 Indizes ≙ 2 Hydridphasen)	**kovalent** $E\cdots H^{\delta-}\cdots E$	$E—H$	$E—H^{\delta+}\cdots E$

a AgH, AuH, InH_3, PbH_4 und H_2Po wurden bisher nur in Spuren in der Gasphase nachgewiesen, HgH_2, TlH_3 und HAt sind noch unsicher.

b Bezugszustand: EH_n, ScH_2, YH_2, LaH_2, TiH_2, ZrH_2, $HfH_{1,7}$, $NiH_{0,5}$, $PdH_{0,5}$; Temperatur von 25 °C; alle an der Bildung beteiligten Stoffe im bei 25 °C stabilen Zustand (Gase unter 1.013 bar Druck). Die Bildungsenthalpien beziehen sich also insbesondere auf polymeres Kupferhydrid $^1/_x\,(CuH)_x$, polymeres Berylliumhydrid $^1/_x\,(BeH_2)_x$, dimeres Boran $^1/_2\,(BH_3)_2$, polymeres Alan $^1/_x\,(AH_3)_x$, flüssiges Wasser $^1/_x\,(H_2O)_x$, polymeren Fluorwasserstoff $^1/_x\,(HF)_x$. Bildungsenthalpien monomerer gasförmiger Elementhydride; CuH +243, AgH +285, AuH +310, BH_3 +100, AlH_3 ca. +150, H_2O −242, HF −271 kJ mol^{-1}.

c Bezogen auf jeweils 1 mol gasförmiges monomeres Hydrid EH_x. Dissoziationsenergien für Elementmonohydride: MgH 218, CaH 167, SrH 163, BaH 176, ZnH 85, CdH 69, HgH 40, BH 293, AlH 285, GaH 276, InH 243, TlH 188, CH 339, SiH 314, GeH 322, SnH 314, PbH 176, NH 352, PH 297, OH 427, SH 245 kJ mol^{-1}.

d Bei den exothermen salzartigen Hydriden beziehen sich die Zersetzungstemperaturen auf $p_{H_2} = 1$ bar (Plateauregion; vgl. Abb. 8.11 auf S. 313).

e Wasserstoffzersetzungsdruck bei Raumtemperatur für $NiH_{0,9}$: 3400 bar, für $PdH_{0,5}$: 0.5 mbar.

f Entsprechund sind von den Lanthanoiden Ln metallartige Hydride $LnH_{<2,<3}$ bekannt ($EuH_{<3}$ fehlt; EuH_2 und YbH_2 sind salzartig). Von den Actinoiden An kennt man bisher folgende metallartige Hydride $AnH_{<2,<3}$: $AcH_{<2}$; $PaH_{<3}$, $UH_{<3}$, $NpH_{<3}$, $PuH_{<3}$, $AmH_{<3}$. Bildungsenthalpien: LnH_2 um −210.0, AnH_2 um −160 kJ mol^{-1}.

Bindungsverhältnisse. Die gefundenen, für Salze charakteristischen Strukturen der Alkali- und Erdalkalimetallhydride (ohne BeH_2) sprechen für einen ionischen Aufbau der Verbindungen. Betrachtet man allerdings die Differenz der Elektronegativitäten der Metalle und des – in jedem Falle elektronegativen – Wasserstoffs (maximal 1.3 (CsH), minimal 1.0 (MgH_2)) und dem sich daraus errechnenden prozentualen Ionencharakter der Metall-Wasserstoff-Bindungen (maximal ca. 30 %, minimal ca. 18 %; vgl. Elektronegativität, S. 157), so würde man eher kovalenten Verbindungsbau erwarten.

Tatsächlich stützen noch eine Reihe anderer Befunde die Vorstellung eines ionischen Aufbaus der Alkali- und Erdalkalimetallhydride (ohne BeH_2): So stimmen gefundene und berechnete

Tab. 8.9

		LiH	NaH	KH	MgH_2	CaH_2	SrH_2
Gitterenergie	gef.:	913	810	712	2709	2428	2261
[kJ mol^{-1}]	ber.:	929	800	707	2805	2512	2269

Gitterenergien einigermaßen überein, wenn man der Rechnung einen ionischen Verbindungsaufbau zugrunde legt, z. B. s. Tab. 8.9.

Darüber hinaus leitet geschmolzenes Lithiumhydrid (Smp. 692 °C) den Strom ähnlich gut wie andere, aus einwertigen Anionen und Kationen zusammengesetzte, geschmolzene Salze. Bei Stromdurchgang wird der Wasserstoff dabei an der Anode entwickelt. Eine ähnliche Beobachtung macht man im Falle der übrigen, salzartigen Hydride (einschließlich EuH_2, YbH_2), die zwar – wegen ihrer hohen Schmelzpunkte – nicht mehr ohne Zersetzung in den flüssigen Aggregatzustand übergeführt, aber in geeigneten Salzschmelzen (LiCl/KCl: Smp. 360 °C; NaOH: 318 °C) unzersetzt gelöst und elektrolysiert werden können.

Die aus den Strukturbestimmungen der salzartigen Wasserstoffverbindungen abgeleiteten und nachfolgend zusammengestellten »Radien der Hydrid-Ionen« unterscheiden sich auffallend und sind insgesamt viel kleiner als der Radius für das ungebundene H^- (ca. 2 Å), s. Tab. 8.10.

Tab. 8.10

	LiH	NaH	KH	RbH	CsH	MgH_2	CaH_2	SrH_2	BaH_2	EuH_2	YbH_2
d_{MH} [Å]	2.04	2.45	2.86	3.03	3.20	1.95	2.32	2.49	2.67	2.45	2.32
r_{H^-} [Å]	1.14	1.29	1.34	1.37	1.39	1.09	1.06	1.09	1.11	1.06	1.04

Die Radienverkleinerung geht wohl zum Teil auf die hohe Kompressibilität des Hydrid-Ions zurück. Zum Teil beruht sie aber sicher auch auf einer starken, den Übergang einer Ionen- in eine Atombindung dokumentierenden Polarisation des Hydrid-Ions. Demgemäß hat das Hydrid-Ion gerade in jenen Wasserstoffverbindungen, deren Metall-Kationen besonders elektropositiv und wenig geladen sind (RbH und CsH), einen besonders großen Radius (der H-Atomradius beträgt 0.37 Å). Tatsächlich folgt aus Neutronenbeugungsuntersuchungen, dass im Lithiumhydrid das Außenelektron des Lithiums nicht vollständig, sondern nur zu 88 % auf den Wasserstoff übergegangen ist.

Demgemäß bietet sich für die salzartigen Wasserstoffverbindungen also folgendes Bindungsmodell an. Die Bindungspartner sind durch Ionenbindungen mit kovalenten Bindungsanteilen verknüpft. Letztere nehmen in Richtung CsH ⟶ LiH bzw. BaH_2 ⟶ MgH_2 bzw. Alkali ⟶ Erdalkalimetallhydride zu. Magnesiumhydrid steht, wie aus der vergleichsweise hohen Abweichung des berechneten vom gefundenen Wert der Ionengitterenergie (s. oben) bzw. niedrigen Koordinationszahl des Hydrid-Ions im Ionengitter (drei) hervorgeht, bereits an der Grenze zu den kovalenten Wasserstoffverbindungen.

Metallartige Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den metallartigen Wasserstoffverbindungen, zu denen – von wenigen Ausnahmen abgesehen – die Übergangsmetallhydride zählen (vgl. Tab. 8.8), liegen typische Metallstrukturen zugrunde, in welche atomarer Wasserstoff eingelagert ist (s. unten). Man rechnet die Verbindungsgruppe deshalb auch zu den (Wasserstoff-) »Einlagerungsverbindungen« (»interstitielle Verbindungen«).

Da sich mit der Einlagerung von Wasserstoff in die betreffenden Metalle im Allgemeinen die Metallstruktur ändert, stellen die metallartigen Hydride keine Einlagerungsverbindungen im strengen Sinne dar. Nur verschwindend wenig Wasserstoff wird jeweils von den betreffenden Metallen ohne Änderung ihrer Struktur unter Bildung »echter Einlagerungsverbindungen« in oktaedrischen Lücken aufgenommen. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Metallen nimmt mit steigender Temperatur zu, beträgt aber selbst oberhalb von 500 °C im Allgemeinen nicht mehr als zehn Atomprozente ($MH_{<0.1}$). Mit am meisten Wasserstoff lösen Vanadium, Niobium und Tantal ohne Änderung ihres kubisch-raumzentrierten Gitters (Grenzstöchiometrie bei Raumtemperatur: $VH_{0.05}$, $NbH_{0.11}$, $TaH_{0.22}$; bei 200 °C MH).

In den metallartigen Hydriden besetzt Wasserstoff oktaedrische und tetraedrische Lücken einer (zum Teil etwas verzerrten) kubisch- bzw. hexagonal-dichten Metallatompackung (Koordinationszahl des Wasserstoffs = sechs, vier). Da jede aus n Kugeln (= Metallatome) bestehende dichte Packung n oktaedrische bzw. $2n$ tetraedrische Lücken aufweist (vgl. Metallstrukturen), ergibt sich im Falle der metallartigen Wasserstoffverbindungen bei Besetzung aller oktaedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH, bei Besetzung aller tetraedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH_2 und bei Besetzung sowohl aller oktaedrischen als auch tetraedrischen Lücken die Grenzzusammensetzung MH_3.

In der von den metallartigen Hydriden allgemein bevorzugten Struktur sind die Metallatome kubisch-dicht (= kubisch-flächenzentriert) gepackt, und die Wasserstoffatome besetzen tetraedrische Lücken. Tatsächlich ist dieser Verbindungsaufbau nicht ideal verwirklicht, da Wasserstoff statt in tetraedrischen Lücken zu einem kleinen, mit wachsenden Temperaturen steigenden und von Metall zu Metall verschiedenen Prozentsatz auch in oktaedrischen Lücken lokalisiert ist. Sind alle Tetraederlücken mit Wasserstoff gefüllt, so lässt sich die Struktur von nunmehr vorliegendem MH_2 – gemäß dem auf S. 134 Besprochenen – auch als Fluoritstruktur (CaF_2-Struktur) deuten: jede übernächste kubische Lücke einer kubisch-primitiven H-Atompackung ist mit M besetzt. Diese – in vielen Fällen tatsächlich realisierbare – ideale Stöchiometrie kann jedoch zum Teil beachtlich unterschritten werden (Teilbesetzung der Tetraederlücken mit M), ohne dass die Metallphase instabil würde. So existieren für die Hydride des Titans, Zirconiums bzw. Hafniums folgende Stabilitätsbereiche: $TiH_{1.0-2.0}$, $ZrH_{1.5-2.0}$, $HfH_{1.7-2.0}$. Die Grenzstöchiometrie kann aber wie im Falle von Yttriumdihydrid sowie der Lanthanoid- und Actinoidhydride (mit Ausnahme von EuH_2) auch dadurch überschritten werden, dass Wasserstoff nicht nur alle tetraedrischen, sondern zusätzlich oktaedrische Lücken besetzt. Beschreibt man die MH_2-Struktur als Fluoritstruktur (s. oben), so besteht der Übergang in die MH_3-Struktur in der Auffüllung der noch leeren kubischen Lücken mit H-Atomen.

Dabei lassen sich die Oktaederlücken bei den leichteren Lanthanoiden (La–Nd) vollständig (Grenzstöchiometrie MH_3), bei Yttrium und den schwereren Lanthanoiden (Sm–Lu) sowie Actinoiden (ab Np) jedoch nur teilweise mit Wasserstoff auffüllen (z. B. bis zur Grenzstöchiometrie $SmH_{2.55}$, $HoH_{2.24}$, $ErH_{2.31}$, $YbH_{2.55}$). Bei höheren Wasserstoffgehalten bilden sich bei Yttrium und in den zuletzt genannten Fällen neue Hydridphasen aus, in welchen die Metallatome nicht mehr kubisch-dicht, sondern (verzerrt) hexagonal-dicht gepackt sind und der Wasserstoff alle tetraedrischen sowie zusätzlich oktaedrische Lücken besetzt (Grenzstöchiometrie MH_3).

Bindungsverhältnisse. Ein charakteristisches Merkmal der zur Diskussion stehenden Hydride stellt ihre elektrische Leitfähigkeit dar. Diese lässt sich durch ein, die wahren Verhältnisse allerdings stark vereinfachendes Bindungsmodell erklären, wonach die Metallatome der metallartigen Hydride MH_n sowohl miteinander als auch mit Wasserstoffatomen über Metallbindungen (s. dort) verknüpft sind. Chemisch vermag der im Metall bewegliche Wasserstoff (vgl. physikalische und chemische Eigenschaften) sowohl wie hydridischer Wasserstoff (Wasserstoffentwicklung bei Säureeinwirkung, z. B. $UH_3 + 3\,HCl \longrightarrow UCl_3 + 3\,H_2$) als auch wie protischer Wasserstoff zu wirken (z. B. kathodische H_2-Entwicklung bei der Elektrolyse von Titan- bzw. Palladiumwasserstoff).

Kovalente Wasserstoffverbindungen

Strukturverhältnisse. Den kovalenten Wasserstoffverbindungen, zu denen die Hydride des Berylliums sowie der Elemente der I.–II. Neben- und III.–VII. Hauptgruppe zählen (Tab. 8.8), liegen Molekülstrukturen zugrunde, welche in einfacher Weise aus der Zahl der den Elementen E in ihren Verbindungen zukommenden bindenden und nichtbindenden Elektronenpaaren folgen (vgl. Regeln von Gillespie und Nyholm, S. 343). Für monomere kovalente Hydride EH_n der 12.–16. Elementgruppe ergeben sich hiernach folgende Molekülgestalten (s. Abb. 8.10, Koordinationszahl von H in jedem Falle eins; für Strukturen höherer Elementwasserstoffe E_mH_n vgl. die Verbindungskapitel der betreffenden Elemente).

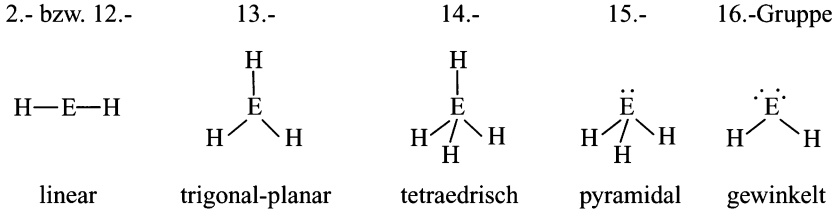


Abb. 8.10

Der Bindungswinkel HEH beträgt mithin im Falle der monomeren kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der 2. (12.)–14. Gruppe (z. B. Be, Zn, B, Al, C, Si) 180°, 120° bzw. 109.5°. Im Falle der Wasserstoffverbindungen von Elementen der 15. und 16. Gruppe (z. B. N, P, O, S) erreicht der HEH-Bindungswinkel – wie auf S. 349 noch besprochen wird – nicht ganz den Tetraederwinkel (109.5°). Er verkleinert sich zudem mit steigender Ordnungszahl des Gruppenelementes bis auf 90° (vgl. Tab. 8.11).

Die Gestalt der aus den ungeladenen Elementwasserstoffen durch Protonierung, Deprotonierung bzw. Hydridionen-Anlagerung hervorgehenden geladenen Elementwasserstoffe lässt sich ähnlich wie bei diesen aus der Zahl bindender und nichtbindender Elektronenpaare folgern. Hiernach sind etwa die aus HF, H_2O bzw. NH_3 durch Protonierung gebildeten Ionen H_2F^+, H_3O^+ bzw. NH_4^+ gewinkelt, pyramidal bzw. tetraedrisch, die aus CH_4 bzw. NH_3 durch Deprotonierung erhaltenen Ionen CH_3^- bzw. NH_2^- pyramidal bzw. gewinkelt und die aus BH_3 bzw. AlH_3 durch H^--Anlagerung hervorgehenden Ionen BH^-_4 bzw. AlH_4^- tetraedrisch gebaut.

Tab. 8.11 Einige Bindungslängen und -winkel in Wasserstoffverbindungen und freien Elementen (aus Kovalenzradien berechnete EE-Abstände (vgl. Anh. V) sind kursiv gedruckt [a]).

EH-Abstände und HEH-Winkel in Wasserstoffverbindungen EH_n					EE-Abstände in Wasserstoffverbindungen E_2H_n und freien Elementen E_x					
Molekül	d_{EH} [Å]	Molekül	d_{EH} [Å]	∢HEH	Molekül	d_{EE} [Å]	Molekül	d_{EE} [Å]	Molekül	d_{EE} [Å]
HF	0.917	H_2O	0.957	104.5°	H_3C-CH_3	1.543	$H_3Si-SiH_3$	2.32	$H_3Ge-GeH_3$	2.41
HCl	1.274	H_2S	1.334	92.3°	$H_2C=CH_2$	1.353	$H_2Si=SiH_2$	2.14	$H_3Sn-SnH_3$	*2.80*
HBr	1.415	H_2Se	1.47	91.0°	HC≡CH	1.207	HSi≡SiH	*2.00*	$H_2As-AsH_2$	*2.42*
HI	1.609	H_2Te	1.69	89.5°	H_2N-NH_2	1.47	H_2P-PH_2	2.21	$H_2Sb-SbH_2$	*2.82*
					HN=NH	*1.20*	HP=PH	*2.00*		
CH_4	1.091	NH_3	1.031	106.8°	N≡N	1.098	P≡P	1.86	HSe—SeH	*2.34*
SiH_4	1.479	PH_3	1.419	93.5°	HO—OH	1.475	HS—SH	2.06	HTe—TeH	*2.74*
GeH_4	1.527	AsH_3	1.519	92.0°	O=O	1.207	S=S	1.887	Br—Br	2.28
SnH_4	1.701	SbH_3	1.707	91.5°	F—F	1.435	Cl—Cl	1.988	I—I	2.66

[a] H_3O^+: d_{O-H} ca. 1.01 Å; ∢ HOH 110–115 °

Die Tab. 8.11 enthält einige EH- und EE-Bindungslängen der kovalenten Wasserstoffverbindungen EH_n und E_2H_n (zum Vergleich sind auch Abstände in einigen Elementen E_x wiedergegeben). Ersichtlicherweise nehmen die – nicht nur für EH_n, sondern in guter Näherung allgemein für E_mH_n gültigen – EH-Abstände innerhalb einer Elementperiode (z. B. CH_4, NH_3, H_2O, HF) ab, innerhalb einer Elementgruppe (z. B. CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4) zu. In gleicher Richtung ändern sich die – häufig als Bezugsgrößen bei vergleichenden Bindungsabstandsbetrachtungen benutzten – EE-Abstände. Erhöhte Ordnung einer Bindung führt naturgemäß zu einer Bindungsverkürzung.

Die kovalenten Hydride von Elementen der 12. und 13. sowie 15., 16. und 17. Gruppe des Langperiodensystems existieren – wie an anderen Stellen bereits eingehend besprochen wurde (173, S. 178) – über Wasserstoff verbrückt (Koordinationszahl von H gleich zwei) als mehr oder weniger starke Assoziate (Di-, Oligo-, Polymere; z. B. $(BH_3)_2$, $(AlH_3)_x$, $(GaH_3)_2$, $(NH_3)_x$, $(H_2O)_x$, $(HF)_6$, $(HF)_x$), die bei ausreichend kleinen Drücken oder hohen Temperaturen in Monomere übergehen.

Bindungsverhältnisse. Der die Koordinationszahl eins aufweisende, also einzählige Wasserstoff der kovalenten Elementwasserstoffe ist über normale – an anderer Stelle (S. 142) bereits ausführlich besprochene – polare Elektronenpaarbindungen (Wasserstoff-Atombindungen) mit den Elementatomen verknüpft, wobei der Wasserstoff teils negative, teils positive Partialladungen trägt (vgl. hierzu Tab. 8.8). Unter allen Wasserstoffverbindungen weist dabei der Fluorwasserstoff den positiviertesten Wasserstoff auf. Dies folgt unter anderem daraus, dass sich die HF-Bindungsenergie (z. B. im Unterschied zur HCl-Bindungsenergie) bei Zugrundelegen eines ionischen Molekülaufbaus (H^+F^-) noch näherungsweise richtig errechnen lässt. Tatsächlich ist jedoch selbst Fluorwasserstoff ein Gas und stellt somit kein inverses Analogon zum salzartig gebauten Cäsiumhydrid Cs^+H^- – der Wasserstoffverbindung mit dem negativiertesten Wasserstoff – dar. In der Polymerisation von Fluorwasserstoff über kationische Wasserstoffbrücken kommt allerdings das Bestreben dieses Moleküls zur Verwirklichung einer Ionen-Struktur sichtbar zum Ausdruck (ähnliches, wenn auch abgeschwächt, gilt für Wasser bzw. Ammoniak sowie – noch abgeschwächter – für die schwereren Homologen von HF, H_2O bzw. NH_3).

Zum Unterschied von den erwähnten, auch als »Zweizentren-Zweielektronenbindungen« bezeichneten Atombindungen des einzähligen Wasserstoffs, kommt die Verknüpfung von Elementwasserstoffen über Wasserstoffbrücken – also über zweizählige Wasserstoffatome – durch »Dreizentren-Zweielektronenbindungen« (Hydride der 12. und 13. Elementgruppe) bzw. »Dreizentren-Vierelektronenbindungen« zustande (Hydride der 15., 16. sowie 17. Elementgruppe). Die treibende Kraft für die Ausbildung derartiger Wasserstoffbrücken ist – wie besprochen (S. 178, 173) – in ersteren/letzteren Fällen das Bestreben der Elementatome nach Vervollständigung ihrer Elektronenschale/nach Ausgleich der Bindungspolaritäten.

2.2 Darstellung

Die Wasserstoffverbindungen EH_n werden hauptsächlich auf drei Wegen gewonnen, nämlich durch Umsetzung von Wasserstoff H_2 (Oxidationsstufe von H: ± 0) mit Elementen E_x (»Hydrogenolyse«), von Säuren H^+ (Oxidationsstufe von H: $+I$) mit Metallverbindungen M_nE (»Protolyse«) sowie von Hydriden H^- (Oxidationsstufe von H: $-I$) mit Halogenverbindungen $EHal_n$ (»Hydridolyse«).

Für weitere, insbesondere zur Synthese höherer kovalenter Elementwasserstoffe (z. B. H_2O_2, N_mH_n, B_mH_n) genutzte Verfahren sowie für Einzelheiten der EH_n-Darstellung durch Hydrogenolyse, Protolyse und Hydridolyse vgl. die Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente.

Wasserstoffgewinnung durch Hydrogenolyse

Fast alle einfachen Elementwasserstoffe EH_n lassen sich durch Hydrogenolyse der Elemente nach folgender Summengleichung gewinnen:

$$\frac{1}{x}E_x + \frac{n}{2}H_2 \rightleftharpoons EH_n.$$

Handelt es sich hierbei um einen endothermen Prozess (vgl. Tab. 8.8), so muss zur Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts bei erhöhter Temperatur oder mit aktiviertem (nascierendem, kathodisch entwickeltem, atomarem) Wasserstoff gearbeitet werden. Da jedoch exotherme Hydrogenolysen von Elementen unter Normalbedingungen im allgemeinen noch sehr langsam ablaufen, führt man letztere ebenfalls bei höherer Temperatur und häufig in Anwesenheit eines Katalysators durch. Zur günstigen Beeinflussung des durch die Temperaturerhöhung sich in diesem Fall nach links verschiebenden Gleichgewichts kann man zusätzlich unter Wasserstoffdruck arbeiten, wenn es sich um eine unter Gasvolumenverminderung ablaufende Reaktion handelt.

So setzen sich unter den Hauptgruppenelementen nur die (gasförmigen) Nichtmetalle Fluor, Chlor und Sauerstoff sowie die (fein verteilten) Metalle Calcium, Strontium und Barium auch in Abwesenheit von Katalysatoren ohne äußere Energiezufuhr mit molekularem Wasserstoff (im Fall von Cl_2 und O_2 nach »Zündung« des Gasgemischs) zu den besonders exothermen Verbindungen HF, HCl und H_2O sowie CaH_2, SrH_2 und BaH_2 um. Erst bei höherer bis sehr hoher Temperatur entstehen demgegenüber die weniger exothermen bzw. endothermen einfachen Wasserstoffverbindungen der Elemente Brom (Hydrogenolyse bei 150–300 °C, Pt bzw. Aktivkohle als Katalysator), Iod (vgl. Brom), Schwefel (ab 300 °C, MoS_2, Bimsstein bzw. V_2O_5 als Katalysator), Selen (350 °C), Tellur (650 °C), Stickstoff (500 °C, 200 bar, Fe als Katalysator), Phosphor (vgl. Stickstoff), Arsen (vgl. Stickstoff), Kohlenstoff (3500 °C; statt CH_4 entsteht endothermes Acetylen C_2H_2 im elektrischen Lichtbogen), Silicium (1500 °C), Germanium (1000 °C), Aluminium (1100–1300 °C), Gallium (um 1150 °C), Indium (um 1050 °C), Magnesium (500 °C, 200 bar oder 450°, 70 bar, MgI_2 als Katalysator), Lithium (600–700 °C) bzw. Natrium–Cäsium (250–600 °C). Wasserstoff in statu nascendi (s. dort) kann beispielsweise zur Bildung der endothermen Wasserstoffverbindungen H_2Po, AsH_3, SbH_3, BiH_3 oder SnH_4 aus Polonium, Arsen, Antimon, Bismut oder Zinn sowie aus Verbindungen dieser Elemente genutzt werden (vgl. Marsh'sche Arsenprobe), kathodisch freigesetzter Wasserstoff zur Synthese von Tellurwasserstoff aus Tellur (Elektrolyse von 15–50 %-iger H_2SO_4 unter Verwendung einer Tellurkathode). Die Einwirkung von atomarem Wasserstoff u. a. auf Blei bzw. Thallium liefert deren (besonders endotherme) Wasserstoffverbindungen in Spuren. Auch die bei sehr hohen Temperaturen gebildeten Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums, Aluminiums, Galliums, Indiums entstehen offenbar durch Reaktion der (gasförmigen) Elemente mit atomarem Wasserstoff, der sich bei den gewählten hohen Temperaturen in sehr kleiner Menge im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff befindet. Der atomare Wasserstoff ist auch an der unkatalysierten Bildung von Wasserstoffverbindungen der Nichtmetalle bei niedrigeren Temperaturen beteiligt (vgl. z. B. Bildung von Halogenwasserstoffen, Wasser S. 426 und S. 427).

Durch Synthese aus den Elementen werden in der Technik insbesondere Ammoniak sowie die Metallhydride gewonnen. Über Einzelheiten der Ammoniakdarstellung soll im Zusammenhang mit den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs berichtet werden (s. dort). Hier sei auf die Bildung der Metallhydride etwas näher eingegangen: In der Abb. 8.11 ist der vom H_2-Druck abhängige Verlauf der Wasserstoffaufnahme von Metallen bzw. Legierungen bei festgelegten Temperaturen dargestellt (»Isothermen« der Metallhydrogenolyse). Ersichtlicherweise nimmt das bei den gewählten Reaktionstemperaturen (T_1 bzw. T_2 in Abb. 8.11) mit Wasserstoffgas in Berührung stehende feste oder bereits flüssige Metall zunächst Wasserstoff unter Bildung einer festen oder flüssigen Lösung auf (Region der »Lösungsphase«, »α-Phase«). Die vom Metall gelöste Wasserstoffmenge steigt mit wachsendem Wasserstoffdruck etwas an, bis die von der

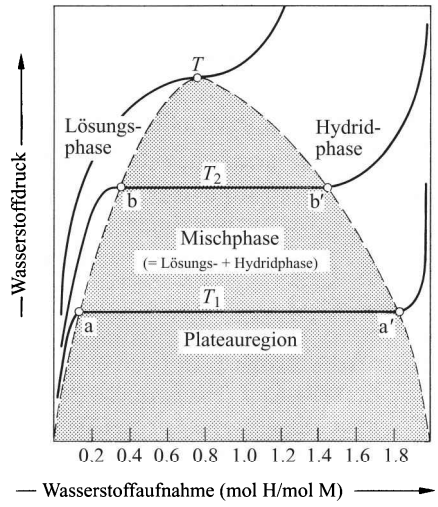


Abb. 8.11 Isothermen der vom Wasserstoffdruck abhängigen Bildung von Metallhydriden $MH_{<2}$ ($T > T_2 > T_1$): Der Bereich der Hydridphase kann bei metallartigen Hydriden beachtlich sein; bei den salzartigen Hydriden ist er sehr klein oder verschwindet ganz. In letzteren Fällen sind also die Grenzstöchiometrien $MH_{a'}$ und $MH_{b'}$ praktisch gleich der idealen Stöchiometrie (z. B. wurde für Magnesiumdihydrid eine Grenzstöchiometrie $MgH_{>1.99}$ aufgefunden).

gewählten Temperatur abhängige und sich mit zunehmender Temperatur zu höheren Wasserstoffgehalten verschiebende Grenze der Wasserstofflöslichkeit erreicht ist (Abb. 8.11): Grenzzusammensetzung MH_a bei T_1 und MH_b bei T_2.

Die weitere Wasserstoffaufnahme erfolgt nun innerhalb einer mehr oder weniger breiten Region bei konstantem Wasserstoffdruck (Region der Mischphase, »Plateauregion«, Abb. 8.11: a/a' bzw. b/b'). Hierbei bildet sich die mit der Lösungsphase nicht mischbare Hydridphase des Metalls. Letztere weist bis zur vollständigen Umsetzung der Lösungs- in die Hydridphase den für das betreffende Metallhydrid kleinsten bei der gewählten Temperatur zulässigen Wasserstoffgehalt auf (Abb. 8.11): Grenzstöchiometrie $MH_{a'}$ bei T_1 und $MH_{b'}$ bei T_2; erst dann absorbiert die Hydridphase bei nunmehr wieder ansteigendem Wasserstoffdruck zusätzlich Wasserstoff bis zur idealen Grenzstöchiometrie (z. B. MH_2) des Hydrids (Region der Hydridphase, »β-Phase«).

Bei Bildung einer weiteren Hydridphase (z. B. $MH_{\leq 3}$) schließt sich dem in Abb. 8.11 wiedergegebenen Diagramm ein entsprechendes Diagramm an. Die Plateauregion – d. h. der Koexistenzbereich zweier verschiedener wasserstoffhaltiger Phasen – wird ihrerseits mit zunehmenden Temperaturen kleiner und entfällt schließlich ab einer gewissen Temperatur (T in Abb. 8.11) ganz. Oberhalb T existiert dann nur noch eine Metall-Wasserstoff-Phase.

Wie dem Besprochenen zu entnehmen ist, muss somit die durch Temperaturerhöhung erzielbare Beschleunigung der Metallhydridbildung jeweils durch unerwünschte höhere Wasserstoffdrücke erkämpft werden. Man wählt demgemäß einen Mittelweg und setzt Wasserstoff bei nicht zu hohen Temperaturen und dafür kleineren Drücken etwas länger mit den Metallen bzw. auch Legierungen um. In vielen Fällen lassen sich stöchiometrisch zusammengesetzte Metallhydride sogar bei Wasserstoffdrücken von 1 bar und darunter aus den Elementen synthetisieren, und zwar insbesondere, wenn genügend reine Metalle verwendet werden.

So setzen sich unter den Nebengruppenelementen, Lanthanoiden sowie Actinoiden die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium (einschließlich aller Lanthanoide und Actinoide) bei 300 °C und darunter, Titan, Zirconium und Hafnium bei 300–400 °C mit molekularem Wasserstoff unter Normaldruck zu Dihydriden MH_2 der betreffenden Elemente um. Entsprechend erhält man aus Vanadium, Niobium und Tantal bei 300–400 °C Monohydride MH (reines

V-Pulver reagiert bereits bei Raumtemperatur zu VH). Höhere Wasserstoffdrücke benötigt man demgegenüber zur Synthese der Trihydride MH_3 des Yttriums, Lanthans und der Lanthanoide, der Dihydride MH_2 des Vanadiums und Niobiums sowie des Monohydrids des Palladiums und Nickels (hier muss Wasserstoff sogar mit einem Druck von 3400 bar bei Raumtemperatur eingesetzt werden). Bei den verbleibenden Nebengruppenmetallen konnte eine Wasserstoffaufnahme in der beschriebenen Weise bisher nicht festgestellt werden. Bei der Einwirkung von Wasserstoff auf gasförmiges Kupfer (bei 1400 °C), Silber (1100 °C) bzw. Gold (1400 °C) konnte jedoch die Bildung von gasförmigem CuH, AgH bzw. AuH nachgewiesen werden (vgl. die oben beschriebenen Verhältnisse im Falle von Al, Ga, In). Darüber hinaus ließen sich mittels kathodisch freigesetztem Wasserstoff Hydride des Chroms und Kupfers und von anderen Metallen (z. B. V, Nb, Ni) synthetisieren (z. B. Elektrolyse von HF unter Verwendung der betreffenden Metalle als Kathode).

Elementwasserstoffgewinnung durch Protolyse

Wasserstoff sowie die Wasserstoffverbindungen von Elementen E der IV.–VII. Hauptgruppe und von Bor lassen sich außer durch Elementhydrogenolyse auch durch Protolyse u. a. der nachfolgend zusammengestellten Metallverbindungen M_nE mittels Säuren HA wie Schwefel-, Phosphor- oder Salzsäure gewinnen (M=Na, K, $\frac{1}{2}$ Mg, $\frac{1}{2}$ Ca, $\frac{1}{2}$ Zn, $\frac{1}{2}$ Fe bzw. $\frac{1}{3}$ Al; A z. B. SO_4H, PO_4H_2):

$$M_nE + n\,HA \longrightarrow n\,MA + EH_n$$

					CaH_2
M_nE z. B.:	MgB_2	CaC_2	Mg_3N_2	Na_2O_2	CaF_2
		Mg_2Si	Ca_3P_2	FeS	NaCl
		Mg_2Ge	Zn_3As_2	Al_2Se_3	KBr
		Mg_2Sn	Mg_3Sb_2	Al_2Te_3	KI .

So setzt man zur technischen Darstellung von Fluor- bzw. Chlorwasserstoff konzentrierte Schwefelsäure mit Flussspat CaF_2 bzw. Kochsalz NaCl um. Brom- und Iodwasserstoff lassen sich wegen ihrer leichten Oxidierbarkeit nicht auf analogem Wege synthetisieren (konz. H_2SO_4 wirkt stark oxidierend). Man kann beide Säuren jedoch aus ihren Alkalimetallsalzen mittels – nicht oxidierender – konzentrierter Phosphorsäure austreiben (einfacher ist die Protolyse von PBr_3 bzw. PI_3).

Während sich die mittel- bis sehr starken flüchtigen Halogenwasserstoffsäuren HHal nur durch konzentrierte nicht-flüchtige Säuren aus ihren Salzen in Freiheit setzen lassen (Verschiebung des Gleichgewichts durch Abdestillieren der flüchtigen starken Säure), genügen für die Bildung der nur schwach sauren Wasserstoffverbindungen H_2O_2, H_2S, H_2Se, H_2Te, NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, C_2H_2, SiH_4, GeH_4, SnH_4 und B_mH_n aus ihren oben wiedergegebenen »Metallsalzen« bereits verdünnte Säuren oder zum Teil sogar Wasser. Die Umsetzung von Eisensulfid FeS mit Salzsäure im Kippschen Apparat (s. dort) dient dabei zur Synthese von Schwefelwasserstoff im Laboratorium, die Protolyse von Calciumcarbid CaC_2 mit Wasser zur technischen Darstellung von Acetylen C_2H_2. Der Gewinnung des einfachsten Kohlenwasserstoffs Methan CH_4 durch Protolyse von Aluminiumcarbid Al_4C_3 kommt demgegenüber keine praktische Bedeutung zu, da CH_4 in Form von Erdgas ausreichend zur Verfügung steht. Das Verfahren spielt jedoch für die Synthese von deuteriertem Methan CD_4 eine Rolle (Umsetzung von Al_4C_3 mit D_2O). Analog lässt sich deuteriertes Ammoniak ND_3 durch Reaktion von Mg_3N_2 bzw. AlN mit D_2O gewinnen.

Elementwasserstoffgewinnung durch Hydridolyse

Mit Vorteil werden die Wasserstoffverbindungen von Elementen E der III.–V. Hauptgruppe sowie von Beryllium, Magnesium, Kupfer, Zink und Cadmium auch durch Hydridolyse von Elementhalogeniden $EHal_n$ (z. B. $BeCl_2$, $MgBr_2$, BF_3, $AlCl_3$, $SiCl_4$, $GeCl_4$, $SnCl_4$, PCl_3, $AsCl_3$,

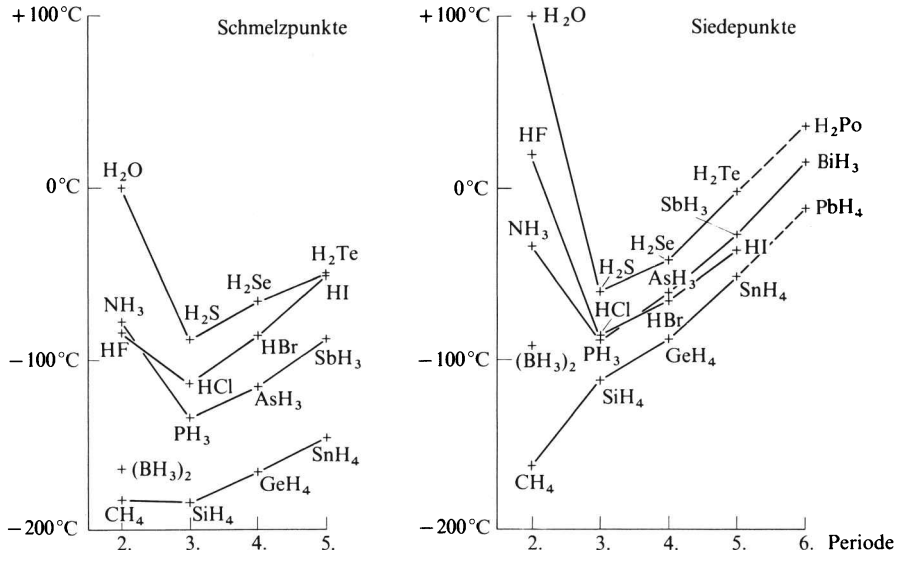


Abb. 8.12 Schmelz- und Siedepunkte einfacher flüchtiger kovalenter Elementwasserstoffe.

$SbCl_3$, $BiCl_3$, CuI, ZnI_2, CdI_2) mit Lithiumhydrid LiH, Natriumboranat $NaBH_4$ oder Lithiumalanat $LiAlH_4$, also Hydrierungsmitteln, die hydridischen Wasserstoff H^- enthalten, synthetisiert:

$$EHal_n + n\,H^- \longrightarrow EH_n + n\,Hal^-.$$

(Für nähere Einzelheiten vgl. Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente.)

2.3 Physikalische Eigenschaften

Die einfachen Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe sowie des Bors sind farblose, mit Ausnahme von geruchlosem und ungiftigem Wasser bzw. Methan unangenehm widerlich bis stechend riechende, giftige bis hochgiftige Flüssigkeiten bzw. Gase. Die übrigen Hydride stellen – abgesehen von schmelzbarem Lithiumhydrid (Smp. 692 °C) – unter Zersetzung schmelzende Feststoffe dar, welche im Falle der meist spröden und häufig pulverig anfallenden metallartigen Wasserstoffverbindungen metallisch-grau bis -dunkel, im Falle der salzartigen und kovalenten Wasserstoffverbindungen mit Ausnahme von rotbraunem Kupferhydrid farblos sind (verunreinigte salzartige Hydride haben blassgraues bis schwarzes Aussehen).

Flüchtigkeit. Wie der Abb. 8.12 zu entnehmen ist, erhöhen sich im Falle der einfachen kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe innerhalb einer Hydridgruppe (z. B. CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4) die Schmelz- und Siedepunkte mit zunehmender Masse des Hydrids. Ausnahmen bilden nur die Verbindungen Fluorwasserstoff HF, Wasser H_2O sowie Ammoniak NH_3, die wegen der Assoziation der betreffenden Elementwasserstoffmoleküle über Wasserstoffbrücken (s. dort) weniger leicht schmelzbar und weniger flüchtig sind als ihre – nur sehr schwach assoziierten – schwereren Gruppenhomologen HCl, H_2S sowie PH_3 (Abb. 8.12). Wären die Verbindungen HF, H_2O sowie NH_3 monomolekular, so sollten sie naturgemäß bei niedrigeren Temperaturen als ihre Homologen HCl, H_2S sowie PH_3 schmelzen bzw. sieden.

Im anomalen Schmelz- und Siedeverhalten von HF, H_2O und NH_3 (entsprechendes gilt auch für das Verhalten anderer physikalischer Eigenschaften wie Verdampfungsenthalpie, Troutonkonstante) kommen demnach die vorliegenden Wasserstoffbindungen sichtbar zum Ausdruck.

Methan, das wegen Fehlens freier Elektronenpaare keine kationischen Wasserstoffbrücken ausbilden kann, fällt dementsprechend mit seinen physikalischen Daten auch nicht aus der Reihe der übrigen Wasserstoffverbindungen der vierten Gruppe des Periodensystems heraus.

Als weitere Ausnahmen unter den flüchtigen kovalenten Hydriden weist auch der einfachste Borwasserstoff BH_3 wegen seiner Dimerisierung über Wasserstoffbrücken einen höheren Schmelz- und Siedepunkt als die einfachste Wasserstoffverbindung des rechts im Periodensystem neben Bor stehenden Kohlenstoffs (CH_4) auf (Abb. 8.12). Wäre das Hydrid BH_3 monomolekular, so sollte es leichter schmelzbar und flüchtiger als das schwerere monomolekulare Methan sein. Da Aluminium-, Beryllium-, Zink- bzw. Kupferhydrid nicht nur zu Moleküldimeren, sondern auch über relativ starke Wasserstoffbrücken zu Molekülpolymeren zusammentritt, sind die betreffenden Verbindungen ähnlich wie die polymeren salz- und metallartigen Hydride nicht mehr flüchtig und (mit Ausnahme von LiH) nicht unzersetzt schmelzbar.

Dichte. Die salzartigen Hydride sind mit Ausnahme von MgH_2, welches weniger dicht als Magnesiummetall ist, um 40–80 % (Alkalimetallhydride) bzw. 15–25 % (Erdalkalimetallhydride, EuH_2, YbH_2) dichter als die zugrunde liegenden Metalle. Dies geht u. a. auf die Radienverkleinerung beim Übergang der Metall-Atome in -Ionen sowie auf die hohe Kompressibilität des Hydrid-Ions H^- zurück. Im Falle der Alkalimetalle und ihrer Wasserstoffverbindungen spielt darüber hinaus die höhere Packungsdichte der Metallatome in den Hydriden eine Rolle (Metall: kubisch-innenzentrierte Packung; Hydrid: kubisch-flächenzentrierte Packung: vgl. Metallbindung). Die metallartigen Hydride sind umgekehrt weniger dicht (und zwar im allgemeinen mit zunehmendem H-Gehalt in wachsendem Maße) als die zugrunde liegenden Metalle. Die Packung des Wasserstoffs ist in den wasserstoffreichen Hydriden andererseits zum Teil dichter als im festen, reinen Wasserstoff (vgl. Verwendung von Metallen als Wasserstoffspeicher).

Löslichkeit. Unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen lösen sich die Halogen-, Chalkogen- sowie Stickstoffwasserstoffe in Wasser gut, die Hydride der Stickstoffgruppenelemente (ab Phosphor), der Kohlenstoffgruppenelemente sowie des Bors schlecht, die restlichen kovalenten Elementwasserstoffe nur unter Zersetzung (Bildung von H_2). In Diethylether $(C_2H_5)_2O$ lösen sich mit Ausnahme von ZnH_2 und CdH_2 alle kovalenten Hydride mehr oder weniger gut. Wasser, flüssiges Ammoniak sowie flüssiger Fluorwasserstoff werden ihrerseits als Lösungsmittel für polare, Kohlenwasserstoffe für unpolare Stoffe verwendet.

Die salzartigen Wasserstoffverbindungen lösen sich in Wasser nur unter Zersetzung (Bildung von H_2) und sind in aprotischen organischen Medien mit Ausnahme von Lithiumhydrid vollständig unlöslich (wegen der geringfügigen Löslichkeit von LiH in Lösungsmitteln wie Diethylether verlaufen Hydrierungen mit LiH in derartigen Reaktionsmedien im allgemeinen erfolgreicher als mit dem stärker reduzierend wirkenden, aber unlöslichen NaH). Gute Löslichkeit zeigen salzartige Hydride demgegenüber in Alkalimetallhalogenid bzw. -hydroxid schmelzen. Da Natriumhydrid, gelöst in NaOH (Smp. 318 °C) bis 550 °C stabil ist, kann es in dieser Form für Reduktionsprozesse bei höheren Temperaturen verwendet werden.

Zum Unterschied von den salzartigen Hydriden lösen sich die metallartigen Hydride nicht in Salzschmelzen und können aufgrund dieser Eigenschaft von ersteren unterschieden werden (die Löslichkeit der Hydride EuH_2 und YbH_2 in Salzschmelzen spricht hiernach für deren salzartigen Aufbau).

Elektrische Leitfähigkeit. Die kovalenten Wasserstoffverbindungen sind Nichtleiter, die salzartigen Hydride in geschmolzenem, gelöstem oder festem Zustand (bei höheren Temperaturen) Ionenleiter, die metallartigen Hydride Elektronenleiter. Die elektrische Leitfähigkeit der zuletzt genannten Verbindungen nimmt mit steigendem Atomverhältnis von Wasserstoff zu Metall ab. Metallartige Hydride mit sehr hohem Wasserstoffgehalt (Stöchiometrie MH_3) sind demgemäß nur noch Halbleiter.

Bildungsenthalpie. Legt man den Hydriden wie in Tab. 8.8 das Langperiodensystem zugrunde, so finden sich die unter Wärmeabgabe aus den Elementen erhältlichen, also exothermen Verbindungen auf der linken und rechten Seite (exothermste Verbindung: HF) und die nur unter Wärmeaufnahme aus den Elementen darstellbaren endothermen Verbindungen in der Mitte des Periodensystems der Elementwasserstoffe.

Im Falle der kovalenten Hydride wird die Bildungsenthalpie innerhalb der Elementgruppen von oben nach unten positiver bzw. weniger negativ (Tab. 8.8). Thermodynamisch relativ instabil sind demgemäß insbesondere die kovalenten Wasserstoffverbindungen der jeweils schwersten Gruppenelemente (Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, At). Innerhalb der Elementperioden wächst die thermodynamische Stabilität der kovalenten Wasserstoffverbindungen im großen und ganzen von links nach rechts, wobei die beobachteten Unregelmäßigkeiten im Gang der Bildungsenthalpien (z. B. $BH_3 \longrightarrow CH_4 \longrightarrow NH_3$ vgl. Tab. 8.11) auf die unterschiedlich hohen, in die EH_n-Bildungsenthalpien eingehenden Atomisierungsenergien der Elemente E_x (s. dort) zurückgehen. Die monomeren Formen der unter Normalbedingungen polymeren kovalenten Elementwasserstoffe weisen naturgemäß stets weniger negative bzw. positivere Bildungsenthalpien als die entsprechenden polymeren Formen auf (vgl. Tab. 9.3). Zieht man von den auf eine Formeleinheit bezogenen Bildungsenthalpien der polymeren Hydride die Bildungsenthalpien der monomeren Hydride ab, so ergeben sich die im Zuge der Hydridpolymerisation über Wasserstoffbrücken freiwerdenden Energien. Sie sind zum Teil recht hoch, z. B. CuH ca. 222, BH_3 82, AlH_3 ca. 161, $NH_3 < 20$, H_2O 21, HF 32 kJ mol^{-1}.

Unter den salzartigen Hydriden kommen – wie bei ionischem Bindungsaufbau zu erwarten ist (vgl. Ionenbindung) – den Dihydriden höhere Bildungsenthalpien als den Monohydriden zu. Im Falle der metallartigen Hydride nimmt andererseits die Enthalpie für die Bildung einer Wasserstoffverbindung der Stöchiometrie $EH_{<n}$, bezogen auf die Aufnahme von 1 mol Wasserstoff pro mol Metall, mit zunehmendem Atomverhältnis n von Wasserstoff zu Metall ab.

Wasserstoffmobilität. Im Falle einer Reihe von Elementhydriden bleiben die Wasserstoffatome nicht auf Dauer mit ihren Elementnachbarn verknüpft, sondern weisen eine mehr oder weniger große Beweglichkeit (»Mobilität«) auf. So vertauschen etwa die Wasserstoffatome der metallartigen Hydride ihre Plätze gegenseitig, indem sie aus ihren Gitterpositionen in benachbarte unbesetzte (tetraedrische bzw. oktaedrische) Lücken der Metallstrukturen wandern, wobei die hierdurch freiwerdenden Zwischengitterplätze anschließend wieder durch andere Wasserstoffatome besetzt werden und so fort. Extrem leicht erfolgt diese Art der Wasserstoffdiffusion im Falle des Vanadium-, Niobium-, Tantal- und insbesondere Palladiumhydrids (Diffusionsaktivierungsenergie E_a: 10–20 kJ mol^{-1}). Doch auch die Hydride der Titangruppenelemente (E_a = 40–50 kJ mol^{-1}) oder der Lanthanoide (E_a ca. 80 kJ mol^{-1}) zeigen Wasserstoffmobilität.

Darüber hinaus beobachtet man im Falle der salzartigen Hydride bei höheren Temperaturen Umgruppierungen der Salzkationen. Unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen neigen insbesondere die zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken befähigten Hydride (u. a. Fluor-, Sauerstoff-, Stickstoff-, Borwasserstoffe) zum zwischenmolekularen (intermolekularen) oder auch innermolekularen (intramolekularen) raschen bis sehr raschen Wasserstoffaustausch.

2.4 Chemische Eigenschaften

Unter den chemischen Eigenschaften der Verbindungen des Wasserstoffs sind das thermische, das Säure-Base sowie das Redox-Verhalten, über das in den nachfolgenden 3 Unterkapiteln zusammenfassend berichtet wird, von besonderem Interesse. (Bezüglich weiterer Einzelheiten der chemischen Eigenschaften kovalenter Elementwasserstoffe vgl. die Wasserstoffverbindungskapitel der betreffenden Elemente.) Ein weiteres Unterkapitel geht auf die Verwendung der Elementwasserstoffe ein.

Thermisches Verhalten

Alle Wasserstoffverbindungen EH_n lassen sich – in Umkehrung ihrer Bildung (s. dort) – thermisch in die Elemente spalten :

$$EH_n \rightleftharpoons \frac{1}{x} E_x + \frac{n}{2} H_2.$$

Als Zersetzungszwischenprodukte können sich hierbei im Falle der kovalenten Elementhydride (Element u. a. B, C, Si, N, P) höhere Elementwasserstoffe, im Falle der salz- und metallartigen Hydride andere Hydridphasen bilden (z. B. Strukturumwandlung von CaH_2, SrH_2, BaH_2; Bildung von Monohydriden aus VH_2, NbH_2).

Die Thermolyse der nur unter Energiezufuhr zersetzbaren exothermen Elementhydride (exakter: exergonen Elementhydride; vgl. Tab. 8.8) erfordert naturgemäß umso höhere Temperaturen je stabiler die betreffenden Elementwasserstoffe, d. h. je negativer ihre Bildungsenthalpien ΔH_f (exakter: freie Bildungsenthalpien ΔG_f) sind[5], und je höher der angestrebte Dissoziationsgrad der Verbindungen ist. So zerfällt etwa unter den kovalenten Wasserstoffverbindungen der schwach exotherme Schwefelwasserstoff H_2S ($\Delta H_f = -21\,kJ\,mol^{-1}$) bei 1000 °C zu 25 % und bei 1500 66 % in Schwefel und Wasserstoff, wogegen das weit exothermere Wasser H_2O ($\Delta H_f = -286\,kJ\,mol^{-1}$) selbst bei 2200 °C zu erst zu 4 % in Sauerstoff und Wasserstoff gespalten vorliegt.

Bei den festen exothermen Hydriden dokumentiert sich das mit steigenden Temperaturen wachsende Bestreben zur Spaltung in die Elemente eindrucksvoll anhand des mit der Temperatur zunehmenden Wasserstoffdrucks über der festen Phase. Er beträgt unter den salzartigen Hydriden im Falle des Magnesiumhydrids MgH_2 ($\Delta H_f = -74\,kJ\,mol^{-1}$) bzw. Lithiumhydrids LiH ($\Delta H_f = -91\,kJ\,mol^{-1}$) bei 650 bzw. 972 °C jeweils 1013 mbar (weitere Temperaturen, bei denen der Wasserstoffdruck über salzartigen Hydriden Atmosphärendruck entspricht, sind in Tab. 8.8, wiedergegeben). Unter den metallartigen Hydriden, deren Spaltungstendenz nicht nur mit der Zersetzungstemperatur, sondern auch mit dem Wasserstoffgehalt der Verbindungen wächst, beobachtet man einen Zersetzungsdruck von 1 atm z. B. im Falle der Lanthanhydride $LaH_{2.55}$ bzw. $LaH_{2.85}$ bei 400 °C bzw. 200 °C, im Falle der Thoriumhydride $ThH_{1.8}$ bzw. $ThH_{3.5}$ bei 800 °C bzw. 300 °C. Vanadium- und Niobiummonohydrid stellen unter Normalbedingungen stabile Hydride dar (ein Wasserstoffdruck von etwa 1 atm wird bei 500 °C erreicht), wogegen die betreffenden Dihydride ihren Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur abgeben. Zum Unterschiede von den exothermen Wasserstoffverbindungen sind die endothermen Elementhydride (exakter: endergone Elementhydride; vgl. Tab. 8.8) bezüglich einer Spaltung in die Elemente thermodynamisch instabil und sollten sich mithin auch ohne äußere Energiezufuhr zersetzen. Dies ist in der Tat der Fall. Doch erfordert die Zersetzung wegen der vielfach recht hohen Zerfalls-Aktivierungsenergien (s. dort) zum Teil so lange Reaktionszeiten, dass die betreffenden Hydride als kinetisch stabil (metastabil) erscheinen. Nur dann, wenn keine größeren Aktivierungsenergien für den Zerfall aufgebracht werden müssen, sind die Wasserstoffverbindungen (wie u. a. CuH, ZnH_2, CdH_2, HgH_2, GaH_3, SnH_4, BiH_3; vgl. Tab. 8.8) bereits bei Raumtemperatur und darunter kinetisch instabil, sodass man sie bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen aufbewahren muss, um sie vor ihrem Zerfall zu schützen.

Bei den übrigen – also metastabilen – Hydriden (u. a. BH_3, AlH_3[5], SiH_4, GeH_4, PH_3, AsH_3, SbH_3, H_2Se, H_2Te, HBr, HI; vgl. Tab. 8.8) erfolgt der Zerfall erst bei erhöhter Temperatur mit messbarer Geschwindigkeit. Zunehmende Temperaturen verschieben allerdings gleichzeitig das Zerfallsgleichgewicht – wegen des endothermen Charakters der Verbindungen – auf die Seite des Elementhydrids (vgl. Darstellung endothermer Hydride bei hohen Temperaturen). Bei den

[5] Unstimmigkeiten können sich insbesondere bei schwach exo- bzw. endothermen Verbindungen ergeben. So stellt z. B. festes, polymeres Aluminiumhydrid $(AlH_3)_x$ eine exotherme Verbindung dar ($\Delta H_f = -11\,kJ\,mol^{-1}$, vgl. Tab. 8.8), die sich jedoch nicht freiwillig aus den Elementen bildet ($\Delta G_f = +47\,kJ\,mol^{-1}$).

in Tab. 8.8 wiedergegebenen, für einen gerade messbar einsetzenden Zerfall geltenden Zersetzungstemperaturen beobachtet man jedoch noch überwiegend Spaltung[6].

Die Zersetzungstemperaturen der flüchtigen endothermen Elementwasserstoffe nehmen im Periodensystem der Hydride (Tab. 8.8) von rechts nach links sowie von oben nach unten ab. Dieser Temperaturgang rührt u. a. daher, dass zunächst unter Zufuhr von Energie (Aktivierungsenergie) EH-Bindungen der betreffenden Hydride gespalten werden. Die Höhe der EH_n-Zerfallstemperaturen folgt demgemäß näherungsweise aus dem Wert der – mit den EH-Dissoziationsenergien größenordnungsmäßig vergleichbaren – EH-Bindungsenergien, die im Periodensystem der flüchtigen Hydride ebenfalls von rechts nach links sowie von oben nach unten abnehmen (Tab. 8.11). Allerdings kommt es nicht in jedem Falle zu einer Dissoziation von EH_n in EH_{n-1} und atomaren Wasserstoff. So zerfällt etwa Iodwasserstoff (s. dort) bei nicht zu hohen Temperaturen auf dem Wege $I{-}H + H{-}I \longrightarrow I + H{-}H + I$ in Iodatome und molekularen Wasserstoff. Die – auch bei den nichtflüchtigen Hydriden und den flüchtigen Borwasserstoffen zu beobachtende – Bildung von molekularem statt energiereichem, atomarem Wasserstoff senkt naturgemäß die Zersetzungsaktivierungsenergien und damit die Zerfallstemperaturen der endothermen Wasserstoffverbindungen.

Eine Reihe von Katalysatoren (insbesondere Metalle) erhöhen die Zersetzungsgeschwindigkeit der endothermen Hydride und verringern mithin ihre Zerfallstemperaturen. Leitet sich das Hydrid selbst von einem Metall oder Halbmetall ab (z. B. AsH_3, SbH_3, BiH_3, SnH_4), so beobachtet man naturgemäß eine Eigenkatalyse des Zerfalls. Die im Zuge der Metallhydridsynthesen häufig nicht auszuschließende Bildung von Metallspuren hat wegen ihrer destabilisierenden Wirkung in vielen Fällen eine Reinisolierung der betreffenden endothermen Hydride sehr erschwert (z. B. BiH_3) oder bisher sogar unmöglich gemacht (z. B. PbH_4).

Säure-Base-Verhalten

Brönsted-Säure-Base-Verhalten. Die kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe und des Bors vermögen als Säuren zu wirken:

$$EH_n \rightleftharpoons EH_{n-1}^- + H^+.$$

Die Säurestärke der betreffenden Verbindungen wächst innerhalb der Elementhydridgruppen von oben nach unten und innerhalb der Elementhydridperioden von links nach rechts (vgl. Tab. 7.8)[7]. Auch mit zunehmender Zahl von Elementatomen E pro H-Atom in Wasserstoffverbindungen E_mH_n (also z. B. in Richtung $H_2O \rightarrow H_2O_2$, $NH_3 \rightarrow N_3H$, $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2$, $B_5H_9 \rightarrow B_{10}H_{14}$) wächst u. a. die Säurestärke eines Elementwasserstoffs.

So wirken Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoff in Wasser als überaus starke, Fluor-, Selen- bzw. Tellurwasserstoff als mittelstarke, Schwefelwasserstoff als schwache, Wasser als sehr schwache und Ammoniak bzw. Methan als überaus schwache Säuren. Zur Deprotonierung der überaus schwachen, in Wasser nicht mehr dissoziierenden Säuren benötigt man genügend basische Lösungsmittel (u. a. flüssiges Ammoniak, das z. B. mit German oder Tetraboran reagiert: $NH_3 + GeH_4 \rightleftharpoons NH_4^+ + GeH_3^-$; $NH_3 + B_4H_{10} \rightleftharpoons NH_4^+ + B_4H_9^-$) bzw. sehr starke Basen (u. a. H^- in Form von festen Alkalihydriden, die sich z. B. mit Ammoniak oder Methan umsetzen: $H^- + NH_3 \rightleftharpoons H_2 + NH_2^-$; $H^- + CH_4 \rightleftharpoons H_2 + CH_3^-$).

---

[6] Die in Tab. 8.8 wiedergegebenen Bildungsenthalpien beziehen sich auf 25 °C und Reaktionspartner im bei 25 °C stabilsten Zustand. Da bei höheren Temperaturen meist alle Reaktanden im gasförmigen Zustand vorliegen, gelten unter diesen Bedingungen häufig andere, um Sublimations- bzw. Verdampfungsenthalpien beteiligter Feststoffe bzw. Flüssigkeiten verringerte Bildungsenthalpien, z. B. statt $26\,kJ + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(f) \rightleftharpoons HI$ nunmehr $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(g) \rightleftharpoons HI + 4.7\,kJ$ bzw. statt $5\,kJ + \frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{4}P_4(f) \rightleftharpoons PH_3$ nunmehr $\frac{3}{2}H_2 + \frac{1}{4}P_4(g) \rightleftharpoons PH_3 + 54\,kJ$.

[7] Auch B_2H_6 vermag wohl wie viele höhere Borwasserstoffe (z. B. B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$) als Säure zu wirken; doch ist die Protonendissoziation nicht beobachtbar, da sich Basen mit B_2H_6 in anderer Weise rascher umsetzen (vgl. Borwasserstoffe).

Die Elementwasserstoffe vermögen umgekehrt auch als Basen zu wirken, sofern sie wie im Falle der kovalenten Wasserstoffverbindungen von Elementen der V.–VII. Hauptgruppe über freie Elektronenpaare verfügen:

$$:EH_n + H^+ \rightleftharpoons EH_{n+1}^+ .$$

Die Basenstärke der betreffenden Verbindungen $:EH_n$ sinkt, d. h. die Stärke der korrespondierenden Säuren EH_{n+1}^+ wächst dabei innerhalb der Elementhydridgruppen bzw. -perioden von oben nach unten bzw. von links nach rechts (vgl. Tab. 7.8). Ammoniak NH_3 ist in Wasser eine schwache, Phosphan PH_3 eine sehr schwache, nur noch durch stärkste Säuren wie HI protonierbare Base.

Wegen ihrer Wirkung sowohl als Säure als auch Base beobachtet man eine Eigendissoziation der besprochenen Elementwasserstoffe:

$$2\,EH_n \rightleftharpoons EH_{n+1}^+ + EH_{n-1}^- .$$

Das »Eigendissoziationsgleichgewicht« liegt allerdings in jedem Falle weitgehend auf der linken Seite (positive Gleichgewichtsexponenten, z. B. H_2O 15.7, NH_3 27.7, HF 10.7).

Neben den erwähnten kovalenten Wasserstoffverbindungen reagieren auch die salzartigen Hydride als Brönsted-Basen. Ihre Basizität geht auf das Hydrid-Ion H^- zurück und ist demgemäß extrem hoch (S. 290). Alkali- sowie die schweren Erdalkalimetallhydride setzen sich daher selbst mit den allerschwächsten Säuren wie CH_4 (s. oben) um und lösen organische Reaktionen aus, für deren Start (z. B. Esterkondensation) eine CH-Deprotonierung Voraussetzung ist. Die Reaktivität der salzartigen Hydride steigt dabei mit zunehmendem Ionencharakter der Verbindungen (s. dort). So setzt sich etwa Wasser mit Magnesiumdihydrid langsam, mit Calciumdihydrid bzw. Lithiumhydrid rasch und mit Natriumhydrid so heftig um, dass sich der gemäß $NaH + H_2O \longrightarrow H_2 + NaOH$ gebildete Wasserstoff entzündet.

Die Reaktivität salzartiger Hydride hängt auch von anderen Faktoren (Verteilung, Verunreinigungen) ab. So ist beispielsweise aus den Elementen synthetisiertes, kompaktes Magnesiumdihydrid ($> 98\,\%$ MgH_2, $< 2\,\%$ Mg, MgO) relativ hydrolyse- und sauerstoffstabil, während durch Pyrolyse aus $Mg(C_2H_5)_2$ erhaltenes $MgH_{1.97}$ heftig mit Wasser und Luft (Selbstentzündung) reagiert. Aber selbst dann, wenn der negativierte Wasserstoff wie in metallartigen bzw. vielen kovalenten Wasserstoffverbindungen über stark polarisierte Ionen- bzw. polare Atombindungen mit Elementen verknüpft ist, vermag er noch mit Säuren zu reagieren. So zersetzen sich u. a. UH_3, CuH, ZnH_2, AlH_3, SiH_4 mit Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung. Elementwasserstoffe mit negativiertem H reagieren – allerdings meist nur bei erhöhter Temperatur – auch mit gasförmigen Säuren (z. B. HCl, H_2O, H_2S, NH_3). So setzt sich etwa LiH bei 400 °C mit HCl bzw. NH_3 zu LiCl bzw. $LiNH_2$, UH_3 bei 400 °C mit H_2O zu Uranoxid um.

Lewis-Säure-Base-Verhalten. Die kovalenten und salzartigen Hydride vermögen nicht nur in der beschriebenen Weise als Säuren und Basen im Sinne von Brönsted zu wirken, sondern sie reagieren auch als Lewis-Säuren bzw. -Basen (S. 625). So zeigt sich etwa in Reaktionen wie

$$NaH + BH_3 \longrightarrow NaBH_4, \quad LiH + AlH_3 \longrightarrow LiAlH_4, \quad NH_3 + BH_3 \longrightarrow H_3NBH_3$$

der Lewis-saure Charakter von Boran BH_3 oder Alan AlH_3 bzw. der Lewis-basische Charakter von Alkalimetallhydriden oder Ammoniak (vgl. hierzu auch die als Säure-Base-Komplexbildung beschreibbare Wasserstoffbrücken-Adduktbildung, z. B.: F–H (Lewis-Säure) + F^- (Lewis-Base) $\longrightarrow$ F–H···F^-).

Unter den zahlreich bekannt gewordenen Lewis-Säure-Base-Reaktionen der Elementwasserstoffe sei insbesondere die unter Wasserstoffentwicklung ablaufende Hydrolyse vieler Hydride erwähnt:

$$EH_n + n\,H_2O \xrightarrow{(OH^-)} E(OH)_n + n\,H_2$$

(E z. B.: B, Al, Si, Ge, Sn, P). Der Ablauf dieser durch Hydroxid-Ionen katalysierten Reaktion erfolgt dabei in der Weise, dass sich OH^- als Lewis-Base zunächst an die Lewis-Säure EH_n unter Bildung des Säure-Base-Komplexes $HOEH_n^-$ addiert. In letzterem sind die mit dem Element verbundenen Wasserstoffatome wegen der negativen Komplexladung naturgemäß negativierter als in der ungeladenen Ausgangsverbindung. Demgemäß setzen sie sich relativ leicht mit den Protonen des Wassers unter H_2-Entwicklung und Rückbildung von OH^- um: $HOEH_n^- + H_2O \longrightarrow HOEH_{n-1} + H_2 + OH^-$. Eine mehrmalige Wiederholung dieser – jeweils zu einem Austausch eines Wasserstoffs gegen die OH-Gruppe führenden – Reaktionsfolge liefert letztlich das Produkt $E(OH)_n$. Da Wasser die Rolle des Hydroxid-Ions übernehmen kann, zersetzen sich die betreffenden Hydride – allerdings langsamer – auch in neutralem Wasser.

Redox-Verhalten

Die Elementwasserstoffe haben sowohl oxidierende als auch reduzierende Eigenschaften und lassen sich demnach sowohl reduzieren als auch oxidieren. Im Zuge der Redox-Reaktionen wird hierbei im Falle von Hydriden mit positiviertem Wasserstoff ($E^{\delta-}-H^{\delta+}$) das Element oxidiert, der Wasserstoff reduziert, im Falle von Hydriden mit negativiertem Wasserstoff ($E^{\delta+}-H^{\delta-}$) umgekehrt das Element reduziert, der Wasserstoff oxidiert.

Ihre Wirkung als Oxidationsmittel entfalten die Elementwasserstoffe insbesondere gegenüber stark elektropositiven Elementen wie Natrium, Kalium, Calcium usw., welche mit den Hydriden von Elementen der IV.–VII. Hauptgruppe in geeigneten Lösungsmitteln (u. a. Ethern) unter Wasserstoffentwicklung reagieren, z. B.:

$$K + EH_n \longrightarrow KEH_{n-1} + \frac{1}{2} H_2$$

(vgl. hierzu auch Darstellung von Wasserstoff aus Wasser). Ohne Wasserstoffentwicklung erfolgt z. B. die Reduktion von Diboran mit Alkalimetallen:

$$2\,Na + 2\,(BH_3)_2 \longrightarrow NaBH_4 + NaB_3H_8\,.$$

Gegenüber elektronegativen Elementen wie Fluor, Chlor, Sauerstoff usw. wirken die Elementwasserstoffe andererseits als Reduktionsmittel. Ihre Reduktionskraft wächst dabei innerhalb der Elementhydridgruppen bzw. -perioden von oben nach unten bzw. von rechts nach links (vgl. hierzu Normalpotentiale, Tab. 7.5). Der Fluorwasserstoff stellt hiernach unter den Elementwasserstoffen das schwächste Reduktionsmittel dar. Seine Oxidation gelingt nicht mehr auf chemischem, sondern nur noch auf elektrochemischem Wege. Alle übrigen Elementwasserstoffe lassen sich auch chemisch oxidieren. So führt etwa Fluor alle kovalenten Wasserstoffverbindungen in Elementfluoride über:

$$EH_n + \frac{n+p}{2} F_2 \longrightarrow n\,HF + EF_p\,.$$

In entsprechender Weise – aber nicht mehr mit allen kovalenten Hydriden – setzen sich Chlor sowie Brom zu Elementchloriden sowie -bromiden um. Sauerstoff verwandelt die Elementwasserstoffe mit Ausnahme von HF und H_2O bei mehr oder weniger hohen Temperaturen gemäß

$$EH_n + \frac{n}{4} O_2 \longrightarrow \frac{n}{2} H_2O + \frac{1}{x} E_x \left(\xrightarrow{+\frac{p}{2}O_2} EO_p \right)$$

in Elemente bzw. – bei Sauerstoffüberschuss – in Elementoxide.

Beispielsweise setzt Sauerstoff aus Chlorwasserstoff bei 430 °C in Anwesenheit von Kupferoxid als Katalysator Chlor in Freiheit (»Deacon-Verfahren« zur Chlorgewinnung), Ammoniak überführt er bei 600–700 °C in Anwesenheit von Platin als Katalysator in Wasser und Stickstoffoxid (»Ammoniakverbrennung« zur Gewinnung von NO, s. dort), Methan sowie höhere Kohlenwasserstoffe (Benzine, Dieselöle usw.) in Wasser und Kohlendioxid (zur Energiegewinnung).

Des weiteren bildet sich beim Leiten von Sauerstoff durch eine wässerige Lösung von Brom-, Iod-, Schwefel-, Selen- oder Tellurwasserstoff Brom, Iod, Schwefel, Selen, Tellur in elementarer Form. Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Silicium-, Germanium-, Zinn-, Bor-, Beryllium- oder Zinkwasserstoff entzünden sich an Luft teils bei erhöhter Temperatur (z. B. PH_3 bei 150 °C), teils bereits bei Raumtemperatur (z. B. AlH_3); B_2H_6/O_2-, SiH_4/O_2-, PH_3/O_2-Gemische können explodieren.

Entsprechend den kovalenten Wasserstoffverbindungen lassen sich die metallartigen Hydride beispielsweise mit Halogenen in Metallhalogenide, mit Sauerstoff in Metalloxide überführen. Insbesondere die Reaktion mit Sauerstoff ist im allgemeinen kinetisch beachtlich gehemmt, sodass die metallartigen Hydride recht luftstabil sind (z. B. Lanthanhydrid bis 1000 °C).

Besonders starke Reduktionsmittel stellen die salzartigen Hydride dar, da sie das sehr oxidable Hydrid-Ion enthalten. Demgemäß setzen sie sich (zum Teil bei erhöhter Temperatur) mit allen Nichtmetallen (selbst Stickstoff) zu Alkali- bzw. Erdalkalimetallverbindungen der Elemente um, z. B.:

$$CaH_2 + O_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} CaO + H_2O, \qquad 3\,CaH_2 + N_2 \xrightarrow{500\,^\circ C} Ca_3N_2 + 3\,H_2,$$

$$CaH_2 + 2\,C \xrightarrow{> 700\,^\circ C} CaC_2 + H_2.$$

Die Geschwindigkeit der Reduktionsreaktionen steigt dabei mit zunehmendem Ionencharakter des Hydrids (S. 306). So setzt sich Lithium- bzw. Calciumhydrid bei 500 °C und Natriumhydrid bei 230 °C mit Sauerstoff um, während sich die schwereren Alkali- und Erdalkalihydride bereits bei Raumtemperatur an Luft entzünden.

Neben Elementen vermögen salzartige Hydride auch die – in oxidierter Form vorliegenden – Elemente von Elementverbindungen (z. B. Elementhalogenide, -chalkogenide) zu reduzieren. Die Reaktion führt im Allgemeinen zu den Elementen selbst (s. unten), unter schonenden Bedingungen aber auch zu Verbindungen der Elemente in niedrigen positiven Oxidationsstufen (z. B. Reduktion von TiO_2, ZrO_2, HfO_2, V_2O_5, Nb_2O_5, Ta_2O_5 mit LiH) und in einigen Fällen zu Elementhydriden (vgl. Darstellung der Elementwasserstoffe durch Hydridolyse).

2.5 Verwendung, Metallhydrid-Nickel-Akkumulator

Die vielseitig nutzbaren Elementwasserstoffe dienen u. a. als Reaktionsmedien (z. B. C_mH_n, NH_3, H_2O, HF), als Säuren und Basen (z. B. HCl, NH_3), als Energiequellen (z. B. C_mH_n in Form von Kohle, Erdöl, Benzin, Erdgas als Brenn- und Treibstoffe; N_2H_4 als Raketentreibstoff), als Wasserstoffquellen (z. B. H_2O, C_mH_n, CaH_2, NH_3), als Reduktionsmittel für anorganische und organische Verbindungen, als Trockenmittel (z. B. CaH_2), als Neutronenmoderatoren (z. B. ZnH_2, ScH_2), als Ausgangsverbindungen zur Synthese von Derivaten der Elementwasserstoffe. Von großer Bedeutung ist darüber hinaus die Metalldarstellung durch Thermolyse von Methylhydriden bzw. durch Reduktion von Metalloxiden (»Hydrimet-Verfahren«), die Speicherung von Wasserstoff in geeigneten Metallen und Legierungen sowie die Stromerzeugung in Batterien mit Metallhydriden als negativen Aktivmassen (»Metallhydrid-Nickel-Akkumulatoren«). Auf die letzteren drei Anwendungsgebiete sei nachfolgend kurz eingegangen:

Metalldarstellung durch Metallhydridthermolyse (vgl. hierzu S. 292). Die thermische Zersetzung von metallartigen Hydriden dient – in Verbindung mit ihrer Darstellung – nicht nur zur Gewinnung reinen Wasserstoffs (z. B. Thermolyse von $TiH_{<2}$ bei 1000 °C, von $PdH_{<1}$ bei 200 °C, von UH_3, UD_3 bzw. UT_3 bei 450–550 °C), sondern insbesondere auch zur Darstellung reiner Metalle. Da letztere meist pulverförmig anfallen, lassen sich Metalle (insbesondere der III. und IV. Nebengruppe einschließlich der Lanthanoide und Actinoide) auf dem Wege über ihre Hydride pulverisieren. In diesem Zusammenhang sei noch bemerkt, dass die Bildung spröder metallartiger Hydride aus dem Gefäßmaterial von Wasserstoffdruckautoklaven (z. B. aus Ti, Zr)

zum drastischen Verlust der Materialfestigkeit führt, was der Grund für Explosionen der betreffenden Autoklaven sein kann.

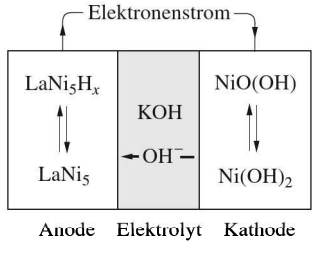
Metalldarstellung nach dem Hydrimet-Verfahren (vgl. hierzu oben). Ein wichtiges technisches Verfahren zur Metalldarstellung stellt die bei 600–800 °C erfolgende Reduktion von pulverisierten Metalloxiden mit ebenfalls pulverisiertem und mit den Oxiden innig vermischtem CaH_2 zu Metallen M wie Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Cu, B, Al, Si, Sn, Pb dar (»Hydrimet-Verfahren«):

$$n\,CaH_2 + MO_n \longrightarrow M + n\,CaO + n\,H_2\,.$$

(Hierbei wirkt CaH_2 wohl nicht direkt, sondern nach Spaltung in die Elemente durch entstandenes Ca indirekt als Reduktionsmittel.) Der Vorteil dieser Reaktion mit CaH_2 statt – wie ebenfalls gebräuchlich – mit Mg, Al oder Si (s. dort) besteht in der relativ niedrigen Reakionstemperatur, der Bildung einer metallschützenden H_2-Atmosphäre und der – meist – quantitativ verlaufenden Reduktion zum Metall (und nicht zu niedrigwertigen Metalloxiden oder Ca/M-Legierungen; die Legierungstendenz von Ca ist klein). Auch lässt sich das Metall durch Waschen des Reaktionsgemischs mit Wasser in einfacher Weise isolieren. Statt der Metalloxide werden auch Metallsulfide oder Halogenide, statt des Calciumhydrids auch Lithium- oder Natriumhydrid verwendet (z. B. dient NaH zum Entrosten von Stahl).

Wasserstoffspeicherung (s. dort). Wasserstoff hat von allen chemischen Brenn- und Treibstoffen den höchsten Energiegehalt pro Gewichtseinheit und bildet bei der Verbrennung – anders als Kohle, Erdöl, Erdgas – keine umweltschädlichen Produkte. Er stellt somit ein idealer sekundärer Energieträger für Kraftwerke oder Transportmittel dar. Eine für die Wasserstoffenergiewirtschaft unumgängliche Lagerung des Wasserstoffs kann in gekühlten, mit flüssigem Wasserstoff gefüllten Gefäßen (»Wasserstofftanks«) oder – besser – in ungekühlten, mit gasförmigem Wasserstoff »gefüllten« Metallen oder Legierungen (»Wasserstoffspeicher«) erfolgen. Die Wasserstoffspeicher sollten hierbei Wasserstoff bei Raumtemperatur unter leicht erhöhtem Druck bis zur Dichte des flüssigen Wasserstoffs aufnehmen und bei niedrigem Druck wieder reversibel abgeben, wobei von den wasserstoffbeladenen Speichern Stabilität gegen Sauerstoff erwartet wird. Bewährt hat sich die Legierung $LaNi_5$, die bei Raumtemperatur Wasserstoff reversibel bis zur Grenzzusammensetzung $LaNi_5H_{6.7}$ aufnimmt (in den heutigen Speichern ist Ni zum Teil durch Co sowie durch Spuren Mn, Al, Si ersetzt und La durch eine billigere Mischung aus La, Ce, Pr, Nd). Geprüft auf ihre Eignung als »Niedertemperaturspeicher« wurden AB_2-Legierungen mit A z. B. Ti, Zr, V und B z. B. Cr, Mn, Co, Ni, Al. Als »Hochtemperaturspeicher« bietet sich Mg an (s. dort).

Metallhydrid-Nickel-Akkumulatoren (vgl. S. 258). Der MH/Ni-Akku besteht gemäß Abb. 8.13 aus $LaNi_5H_x$ als negative bzw. NiO(OH) als positive Aktivmasse und wässeriger Kalilauge (im Kunststoffvlies) als fester Elektrolyt. Beim Entladen E spielen sich die in Abb. 8.13 wiedergegebenen Redoxteilreaktionen ab, die sich beim Laden L umkehren.



$$\tfrac{1}{x}\,LaNi_5H_x + OH^- \rightleftharpoons \tfrac{1}{x}\,LaNi_5 + H_2O + e^-$$

$$NiO(OH) + H_2O + e^- \rightleftharpoons Ni(OH)_2 + OH^-$$

$$\tfrac{1}{x}\,LaNi_5H_x + NiO(OH) \underset{L}{\overset{E}{\rightleftharpoons}} \tfrac{1}{x}\,LaNi_5 + Ni(OH)_2 + \text{Energie}$$

Abb. 8.13 Metallhydrid-Nickel-Akkumulator (schematisch).

Der MH/Ni-Akku (auch als »Nickel-Metallhydrid-Akku« bezeichnet) ist eine Weiterentwicklung des weniger umweltverträglichen, weniger Energie pro Gewichts- oder Volumeneinheit liefernden Ni/Cd-Akkus (S. 2025; Vertrieb in Europa nur bis 2007 erlaubt). Es werden sowohl MH/Ni-Großakkumulatoren (Kraftfahrzeuge, Kraftwerke, Luft- und Raumfahrt) als auch MH/Ni-Kleinakkumulatoren (Akkuschrauber, Gameboys, Laptops, Mobiltelefone usw.) genutzt.

Literatur zu Kapitel VIII

[1] **Das Element Wasserstoff**

K. M. Mackay: »*The Element Hydrogen, Ortho- and Para-Hydrogen, Atomic Hydrogen*«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 1–22; Gmelin: »Hydrogen«, Syst. Nr. **2**; Ullmann: »*Hydrogen*«, **A13** (1989) 297–442; **A15** (1989) 1–61; Kirk-Othmer: »*Hydrogen*«, Vol. **13** (1995) 838–949; W. E. Jones, S. D. MacKnight, L. Teng: »*The Kinetics of Atomic Hydrogen Reactions in the Gas Phase*«, Chem. Rev. **73** (1973) 407–440; P. Neta: »*Reactions of Hydrogen Atoms in Aqueous Solutions*«, Chem. Rev. **72** (1972) 533–543; M. Mackay, M. F. A. Dove: »*Deuterium and Tritium*«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 77–116; E. A. Evacer: »*Tritium and its Compounds*«, Butterworth, London 1974; Kirk-Othmer: »*Deuterium*«, »*Tritium*«, Vol. **8** (1995) 1–30, Vol. **17** (1995), 405 f.; C. L. Young: »*Hydrogen and Deuterium*«, Pergamon, Oxford 1981. vgl. auch Anm. [3].

[2] **Brennstoffzellen**

J. Simon: »*Brennstoffzellen*«, Physik in unserer Zeit **26** (1995) 6–15; C. Nölscher: »*Brennstoffzellen*«, **27** (1996) 52–59; Kirk-Othmer **3**, 139–160; Ullmann **12**, 113–136; K. A. Friedrich: »*Die Brennstoffzelle: eine Zukunftstechnologie*«, Nachr. Chem. **48** (2000) 1212–1217; L. J. Blomen, M. N. Mugerwa: »*Fuel Cell Systems*«, Plenum Press, New York 1993; C. H. Hamann, W. Vielstich: »*Elektrochemie IV*«, VCH, Weinheim 2005; M. S. Whittingham, R. F. Savinell, T. Zawodzinski (Hrsg.): »*Batteries and Fuel Cells*«, Chem. Rev. **204** (2004) 4243–4886; R. M. Ormerod: »*Solid oxide fuel cells*«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 17–28; A. Reiche, S. Haufe: »*Brennstoffzellen*«, Chemie in unserer Zeit **38** (2004) 400–411.

[3] **Verbindungen des Wasserstoffs**

E. Wiberg, E. Amberger: »*Hydrides of the Elements of the Main Groups* I–VII«, Elsevier, Amsterdam 1971; K. M. Mackay: »*Hydrides*«, *Comprehensive Inorg. Chem., 1* (1973) 23–76; E. L. Muetterties: »*Transition Metal Hydrides*«, Dekker, New York 1974; H. Peisl: »*Wasserstoff in Metallen*«, Physik in unserer Zeit **9** (1978) 37–45; Ullmann: »*Hydrides*«, **A 13** (1989) 199–226; J. C. Green, M. L. H. Green: »*Transition Metal Hydrogen Compounds*«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 355–452; Compr. Coord. Chem. I/II: »*Hydrogen and Hydrides as Ligands*« (vgl. Vorwort); W. Bronger: »*Komplexe Übergangsmetallhydride*«, Angew. Chem. **103** (1991) 776–784; Int. Ed. **30** (1991) 759; M. Y. Darensbourg, C. E. Ash: »*Anionic Transition Metal Hydrides*«, Adv. Organometal. Chem. **27** (1987) 1–50; R. G. Pearson: »*The Transition-Metal-Hydrogen-Bond*«, Chem. Rev. **85** (1985) 41–49; L. Schlapbach: »*Hydrogen in Intermetallic Compounds*«, Springer, Berlin 1988; R. H. Crabtree, P. M. Siegbahn, O. Eisenstein, A. L. Reingold, T. F. Koetzle: »*A New Intermolecular Interaction: Unconvential Hydrogen Bonds with Element-Hydride Bonds as Proton Acceptors*«, Acc. Chem. Res. **29** (1996) 348–354; I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero: »*Non-Conventional Hydrogen Bonds*«, Chem. Soc. Rev. **27** (1998) 163–170; S. Aldrige, A. J. Jones: »*Hydrides of the Main Group Metals: New Variation of an Old Theme*«, Chem. Rev. (2001) 3305–3366; W. Crochala, P. P. Edwards: »*Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen*«, Chem. Rev. **204** (2004) 1283–1316; F. Schüth, B. Bogdanović, M. Felderhoff: »*Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage*«, Chem. Commun. (2004) 2249–2259.

Teil B
Hauptgruppenelemente

Gekürztes Periodensystem der Elemente

	0	I							II	
1		1 **H** 1.0079							2 **He** 4.0026	1
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
	0	1	2	13	14	15	16	17	18	
2	2 **He** 4.0026	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122	5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.0067	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.9984	10 **Ne** 20.1797	2
3	10 **Ne** 20.1719	11 **Na** 22.9898	12 **Mg** 24.3050	13 **Al** 26.9815	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.9738	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.4527	18 **Ar** 39.948	3
4	18 **Ar** 39.948	19 **K** 39.0938	20 **Ca** 40.078	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.61	33 **As** 74.9216	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.80	4
5	36 **Kr** 83.80	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	49 **In** 114.82	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.75	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.904	54 **Xe** 131.29	5
6	54 **Xe** 131.29	55 **Cs** 132.905	56 **Ba** 137.327	81 **Tl** 204.383	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.980	84 **Po** 209.983	85 **At** 209.987	86 **Rn** 222.018	6
7	86 **Rn** 222.018	87 **Fr** 223.020	88 **Ra** 226.025	113 **Nh** 284	114 **Fl** 290	115 **Mc** 288	116 **Lv** 293	117 **Ts** –	118 **Og** 294?	7
	0	1	2	13	14	15	16	17	18	
	0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	

»In der Naturwissenschaft ist die Vorstellungskraft genauso wichtig wie die Beobachtung!«

VAN'T HOFF, 1887

Kapitel IX

Hauptgruppenelemente (Repräsentative Elemente)

1 Periodensystem (Teil II) der Hauptgruppenelemente

Teil I: S. 78, Teil III: S. 1537, Teil IV: S. 2227

Gemäß dem auf S. 78 Besprochenen zählt man die 50 Elemente mit den Ordnungszahlen 1–20 (H bis Ca), 31–38 (Ga bis Sr), 49–56 (In bis Ba), 81–88 (Tl bis Ra) und 113–118 (Nh bis Og) zu den Hauptgruppenelementen (»repräsentativen« Elementen). Bei ihnen erfolgt, wie ebenfalls bereits angedeutet wurde (S. 96), ein Ausbau der äußersten Elektronenschalen mit insgesamt acht Elektronen, und zwar zunächst mit zwei s-Elektronen von 0 auf 2 (»s-Block-Elemente«), anschließend mit sechs p-Elektronen von 2 auf 8 (»p-Block-Elemente«). Die Besetzung der für die p-Elektronen zur Verfügung stehenden drei p-Orbitale in jeder Hauptschale erfolgt gemäß der Hund'schen Regel (s. dort) zunächst einzeln mit Elektronen des gleichen Spins. Dann beginnt die paarige Einordnung der Elektronen. Im Folgenden wollen wir uns etwas näher mit der Elektronenkonfiguration der 44 Hauptgruppenelemente, ihrer hieraus abzuleitenden Einordnung in das Periodensystem sowie mit Trends einiger ihrer Eigenschaften befassen.

1.1 Elektronenkonfiguration der Hauptgruppenelemente

Tabelle 9.1 gibt für die nach steigender Kernladungszahl geordneten Hauptgruppenelemente die Verteilung der Elektronen auf die verschiedenen Elektronenschalen wieder, wobei die jeweils neu hinzugekommenen Elektronen in der Spalte »Schalenaufbau« durch fetteren Druck hervorgehoben sind (jede Hauptschale n nimmt maximal $2 \cdot n^2$ Elektronen auf; bezüglich einer Erläuterung der Spalte »Elektronenkonfiguration« vgl. S. 98 und S. 102).

Das Elektron des »Wasserstoffatoms« befindet sich in der innersten ersten Schale. Das gleiche gilt für die beiden Elektronen des »Heliumatoms«. Damit ist die 1. Schale bereits voll aufgefüllt ($2 \cdot 1^2 = 2$). Mit dem nächsten Element, dem »Lithium«, beginnt der Aufbau der 2. Schale. Da diese insgesamt 8 Elektronen aufzunehmen vermag ($2 \cdot 2^2 = 8$), ist sie erst nach acht Elementen, also beim »Neon« abgeschlossen. Das nächste Elektron tritt in die 3. Schale ein (»Natrium«). Diese erreicht dann beim »Argon« mit 8 Elektronen einen vorläufigen Abschluss. Sie ist zwar mit 8 Elektronen noch nicht gesättigt, da ihre Maximalzahl an Elektronen $2 \cdot 3^2 = 18$ beträgt; aber die Zahl 8 stellt – wie aus der maximalen Elektronenzahl 8 der 2. Schale hervorgeht – eine stabile Zwischenstufe der Elektronenanordnung dar. Mit dem »Kalium« und »Calcium« (Ausbildung einer Zweier-Außenschale wie beim Helium) beginnt die Bildung der 4. Schale. Dann folgen 10, in der Tabelle nicht aufgeführte, sondern nur durch eine gestrichelte Linie angedeutete »Übergangsmetalle« (Kernladungszahl 21 bis 30), bei denen die Elektronenzahl der noch unvollständig gebliebenen 3. Schale von 8 auf die Sättigungszahl 18 ergänzt wird. Das »Gallium« setzt dann die vorher begonnene Besetzung der 4. Schale fort, die beim »Krypton« mit

Tab. 9.1 Aufbau der Elektronenhülle der Hauptgruppenelemente im Grundzustand. (Über die Elektronenanordnung der in der Tabelle ausgelassenen Elemente (gestrichelte Linien) und ihre Einordnung in das Periodensystem wird auf S. 1538 und S. 2228 näher berichtet.)

	Elemente E			Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau						
	Nr.	E	Name	Symbol	Term	1s	2sp	3spd	4spdf	5spdf	6spd	7sp
1. Periode	1	H	Wasserstoff	$1s^1$	$^2S_{1/2}$	1						
	2	He	Helium	$1s^2$	$^1S_0$	2						
2. Periode	3	Li	Lithium	[He] $2\,s^1$	$^2S_{1/2}$	2	1					
	4	Be	Beryllium	[He] $2\,s^2$	$^1S_0$	2	2					
	5	B	Bor	[He] $2\,s^2\,2\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	3					
	6	C	Kohlenstoff	[He] $2\,s^2\,2\,p^2$	$^3P_0$	2	4					
	7	N	Stickstoff	[He] $2\,s^2\,2\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	5					
	8	O	Sauerstoff	[He] $2\,s^2\,2\,p^4$	$^3P_2$	2	6					
	9	F	Fluor	[He] $2\,s^2\,2\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	7					
	10	Ne	Neon	[He] $2\,s^2\,2\,p^6$	$^1S_0$	2	8					
3. Periode	11	Na	Natrium	[Ne] $3\,s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	1				
	12	Mg	Magnesium	[Ne] $3\,s^2$	$^1S_0$	2	8	2				
	13	Al	Aluminium	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	3				
	14	Si	Silicium	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^2$	$^3P_0$	2	8	4				
	15	P	Phosphor	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	5				
	16	S	Schwefel	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^4$	$^3P_2$	2	8	6				
	17	Cl	Chlor	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	7				
	18	Ar	Argon	[Ne] $3\,s^2\,3\,p^6$	$^1S_0$	2	8	8				
4. Periode	19	K	Kalium	[Ar] $4s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	8	1			
	20	Ca	Calcium	[Ar] $4s^2$	$^1S_0$	2	8	8	2			
	31	Ga	Gallium	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	3			
	32	Ge	Germanium	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^2$	$^3P_0$	2	8	18	4			
	33	As	Arsen	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	5			
	34	Se	Selen	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^4$	$^3P_2$	2	8	18	6			
	35	Br	Brom	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	7			
	36	Kr	Krypton	[Ar] $3\,d^{10}\,4s^2\,4\,p^6$	$^1S_0$	2	8	18	8			
5. Periode	37	Rb	Rubidium	[Kr] $5\,s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	8	1		
	38	Sr	Strontium	[Kr] $5\,s^2$	$^1S_0$	2	8	18	8	2		
	49	In	Indium	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	18	3		
	50	Sn	Zinn	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^2$	$^3P_0$	2	8	18	18	4		
	51	Sb	Antimon	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	18	5		
	52	Te	Tellur	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^4$	$^3P_2$	2	8	18	18	6		
	53	I	Iod	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	18	7		
	54	Xe	Xenon	[Kr] $4\,d^{10}\,5\,s^2\,5\,p^6$	$^1S_0$	2	8	18	18	8		
6. Periode	55	Cs	Cäsium	[Xe] $6\,s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	18	8	1	
	56	Ba	Barium	[Xe] $6\,s^2$	$^1S_0$	2	8	18	18	8	2	
	81	Tl	Thallium	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	32	18	3	
	82	Pb	Blei	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^2$	$^3P_0$	2	8	18	32	18	4	
	83	Bi	Bismut	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	32	18	5	
	84	Po	Polonium	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^4$	$^3P_2$	2	8	18	32	18	6	
	85	At	Astat	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	32	18	7	
	86	Rn	Radon	[Xe] $4\,f^{14}\,5\,d^{10}\,6\,s^2\,6\,p^6$	$^1S_0$	2	8	18	32	18	8	
7. Periode	87	Fr	Francium	[Rn] $7\,s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	32	18	8	1
	88	Ra	Radium	[Rn] $7\,s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	18	8	2
	113	Nh	Nihonium	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^1$	$^2P_{1/2}$	2	8	18	32	32	18	3
	114	Fl	Flerovium	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^2$	$^3P_0$	2	8	18	32	32	18	4
	115	Mc	Mosconium	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^3$	$^4S_{3/2}$	2	8	18	32	32	18	5
	116	Lv	Livermorium	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^4$	$^3P_2$	2	8	18	32	32	18	6
	117	Ts	Tennessine	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^5$	$^2P_{3/2}$	2	8	18	32	32	18	7
	118	Og	Oganesson	[Rn] $5\,f^{14}\,6\,d^{10}\,7\,s^2\,7\,p^6$	$^1S_0$	2	8	18	32	32	18	8

Tab. 9.2 Bezeichnungen der einzelnen Hauptgruppenelementfamlien

Gruppe[a]		Element	Gruppenbezeichnung	Symbole	
I	(1)	Li, Na, K, Rb, Cs, Fr	Alkalimetalle	(MI)	
II	(2)	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra	Erdalkalimetalle	(MII)	
III	(13)	B, Al, Ga, In, Tl, Nh	Triele[b]	Tr	
IV	(14)	C, Si, Ge, Sn, Pb, Fl	Tetrele[b]	Tt	
V	(15)	N, P, As, Sb, Bi, Mc	Pentele[bc]	Pn	(Z)
VI	(16)	O, S, Se, Te Po, Lv	Chalkogene	Chalk	(Y)
VII	(17)	F, Cl, Br, I, At, Ts	Halogene	Hal	(X)
VIII	(18)	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, Og	Edelgase	Eg	(Ng)[d]

a In Klammern: Nummerierung im Langperiodensystem
b Von tri, tetra, penta (griech.) = drei, vier, fünf und Element
c Früher auch Pnictogene oder Pnicogene von pniktos (griech.) = erstickt
d Ng von Noble gases; noble (engl.) = edel

der schon erwähnten stabilen Zwischenanordnung von 8 Elektronen ihren vorläufigen Abschluss findet. »Rubidium« und »Strontium« (Ausbildung einer »Helium«-Außenschale als Zwischenschale) eröffnen den Aufbau der 5. Schale. Dann erfolgt wie zuvor durch 10 in der Tabelle nicht aufgeführte Übergangsmetalle (Kernladungszahl 39 bis 48) die Auffüllung der noch unvollständig gebliebenen nächstinneren 4. Schale von der Zahl 8 auf die nächststabile, aber noch nicht maximale Zahl von 18 Elektronen (für $n = 4$ ist $2 \cdot n^2 = 32$). Dann erst wird wieder durch die Elemente »Indium« bis »Xenon« die 5. Schale bis zur Elektronenzahl 8 ergänzt. Mit dem »Cäsium« und »Barium« (Helium-Zwischenschale) beginnt die 6. Schale. Durch $10 + 14 = 24$ in der Tabelle fortgelassene Übergangsmetalle (Kernladungszahl 57 bis 80) wird anschließend die 5. Schale von 8 auf 18 und die 4. Schale von 18 auf 32 Elektronen ergänzt, so dass erst mit dem »Thallium« der Weiterausbau der seit dem Barium unverändert gebliebenen 6. Schale bis zur Elektronenzahl 8 (»Radon«) erfolgt. Die Elemente 87 (»Francium«) und 88 (»Radium«) (Helium-Zwischenschale) eröffnen die 7. Schale. Die folgenden, in der Tabelle nicht aufgeführten $10 + 14 = 24$ Übergangsmetalle (Kernladungszahl 89 bis 112) bauen ihre neu hinzukommenden Elektronen in der noch ungesättigten 5. und 6. Schale ein. Auf das Element 112 folgen 6 Elemente (Kernladungszahl 113 bis 118), die gemäß Tab. 9.1 die Elektronenzahl der 7. Schale von 2 auf 8 ergänzen. Element 118 ist wieder ein Edelgas (Og).

1.2 Einordnung der Hauptgruppenelemente in das Periodensystem

Wie bereits auf S. 79 angedeutet wurde, bringt man die besprochenen Zusammenhänge in übersichtlicher Form durch das auf S. 325 wiedergegebene gekürzte Periodensystem zum Ausdruck (vgl. hierzu den orangefarbenen Teil des »kombinierten Periodensystems«, vgl. Tafel VI). Es leitet sich vom ungekürzten Periodensystem (»Langperiodensystem«, vgl. Tafel I) durch Weglassen aller Nebengruppenelemente ab und umfasst die waagrechten Perioden 1 bis 7 und – abgesehen von der ersten »kurzen Periode« – die senkrechten Gruppen I–VIII (die 0. und VIII. Gruppe sind miteinander identisch). Für letztere nutzt man auch die in Tab. 9.2 wiedergegebenen Gruppenbezeichnungen.

Über den einzelnen Elementsymbolen ist die Kernladungszahl, unter ihnen die relative Atommasse der betreffenden Elemente angegeben. Die links und rechts neben einer waagrechten Periode stehende arabische Zahl (»Periodennummer«) gibt zugleich die Hauptquantenzahl der äußersten, mit Elektronen besetzten Schale wieder, die ober- und unterhalb jeder senkrechten Gruppe stehende römische Zahl (»Gruppennummer«) zugleich die Anzahl von Elektronen in der betreffenden Außenschale. Auf die Bedeutung der ebenfalls aufgeführten arabischen Gruppen-

nummern, die dem Langperiodensystem entstammen (vgl. Tafel I), und sich auf die Gesamtzahl der Elementgruppen – einschließlich der an der Stelle des gestrichelten Pfeils ausgelassenen Nebengruppen – beziehen, wird auf S. 1537, S. 2228 näher eingegangen.

2 Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente (Tafel III)

Da sich die in Tab. 9.1 aufgeführten Hauptgruppenelemente im Elektronenbau der äußersten Hauptschale unterscheiden, sind die Eigenschaften der Elemente charakteristisch voneinander verschieden. Dies erkennt man schon daran, dass die Elemente unter Normalbedingungen teils gasförmig (Edelgase, Fluor, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff), flüssig (Brom) oder fest (übrige Elemente), teils als Nicht- sowie Halbmetalle mit bestimmten Farben oder als Metalle mit silberigem Glanz vorkommen und dass die Elemente entsprechend ihrer Außenelektronenzahl unterschiedliche Wertigkeiten betätigen. Im Sinne einer deutlichen Periodizität ändern sich die Eigenschaften der Elemente innerhalb einer Periode (gleiche Außenschale, unterschiedliche $s^x p^y$-Konfiguration) in prinzipieller, innerhalb einer Gruppe (unterschiedliche Außenschalen, gleiche $s^x p^y$-Konfiguration) in gradueller Weise.

Einige Eigenschaften der Hauptgruppenelemente sind in der Tafel II zusammengestellt. Nachfolgend soll zunächst auf den metallischen und nichtmetallischen Charakter, auf die Wertigkeit und auf die allgemeine Reaktivität der Hauptgruppenelemente eingegangen werden. Ein abschließendes Unterkapitel befasst sich dann mit Periodizitäten im Hauptsystem. Bezüglich der Entdeckung der Hauptgruppenelemente sowie ihrer Verbreitung in der Erdhülle (Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre, Erdkruste) und ihrer Toxizität vgl. Tafel II und Tafel III sowie S. 83f.

Metallischer und nichtmetallischer Charakter

Metalle, Halbmetalle, Nichtmetalle. Im Periodensystem der Hauptgruppenelemente nimmt (wie auf S. 82 bereits angedeutet) von links nach rechts und von unten nach oben, also in der Richtung nach rechts oben hin der nichtmetallische (elektronegative) und in umgekehrter Richtung, also nach links unten hin der metallische (elektropositive) Charakter der Elemente zu. Infolgedessen enthält die I. und II. Hauptgruppe nur Metalle (Charakteristika: meist silberig-glänzend, formbar, wenig flüchtig, strom- und wärmeleitend; vgl. S. 122), die VII. und VIII. Hauptgruppe nur Nichtmetalle (Charakteristika: nicht-glänzend, farbig, spröde, meist flüchtig, nicht-stromleitend, schlecht wärmeleitend; vgl. S. 142). Deshalb sind sich die Alkali- und Erdalkalimetalle einerseits und die Halogene und Edelgase andererseits untereinander jeweils sehr ähnlich, während dies gemäß nachfolgender Tab. 9.3 bei den mittleren Hauptgruppen nicht mehr der Fall ist, da diese sowohl Metalle (unterer Bereich) wie Nichtmetalle (oberer Bereich) enthalten, und zusätzlich im dazwischen liegenden, grau unterlegten Bereich der Tabelle auch noch Halbmetalle bzw. Halbleiter (Charakteristika: mattgrau-glänzend, spröde, wenig flüchtig, mäßig strom- und wärmeleitend; vgl. S. 160, S. 1670; Iod, Astat und Radon stehen an der Grenze zu den Halbmetallen sowie -leitern).

So ist in der III. und IV. Hauptgruppe »Diamant-Kohlenstoff« ein typisches Nichtmetall, während »Graphit-Kohlenstoff«, »Bor«, »Gallium«, »Silicium«, »Germanium« und graues »α-Zinn« Halbmetalle bzw. -leiter (Bor an der Grenze zu den Nichtmetallen, Gallium an der Grenze zu den Metallen), die verbleibenden Elemente »Aluminium«, »Indium«, »Thallium«, weißes »β-Zinn« und »Blei« Metalle darstellen, wobei man Al – wie auch die Metalle der I. und II. Hauptgruppe – zu den Leichtmetallen (Dichten $< 5\,g\,cm^{-3}$), In, Tl, β-Sn, Pb zu den Schwermetallen (Dichten $> 5\,g\,cm^{-3}$) zählt. Der metallische Charakter wächst also – wie erwartet – beim Übergang von Elementen der Kohlenstoffgruppe zu entsprechenden Elementen

Tab. 9.3 Metallischer, halbmetallischer und nichtmetallischer Charakter der Hauptgruppenelemente.[a]

	Metalle (Leiter)		**Halbmetalle** (Halbleiter)		**Nichtmetalle** (Nichtleiter)				
a)	I	II		III	IV	V	VI	VII	VIII
2	Li	Be		B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg		(Al)	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Neben-	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	gruppen-	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	metalle	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

a Zu den Hauptgruppenelementen der Tabelle kommen noch H, He, Fr, Ra sowie Nh bis Og

der Borgruppe sowie innerhalb beider Gruppen vom Bor zum Thallium sowie vom Kohlenstoff zum Blei hin (bezüglich der Unregelmäßigkeit bei Al s. unten). Dementsprechend ist Diamant-Kohlenstoff ein harter, spröder Stoff mit starken Kovalenzbindungen (Analoges gilt – abgeschwächt – für B, Si, Ge), Thallium bzw. Blei ein weicher, duktiler Stoff mit schwächeren Metallbindungen (Analoges gilt – abgeschwächt – für $C_{Graphit}$, Al, Ga, In, β-Sn, (Sb), Bi, Po). Auch zeigt sich der wachsende Metallcharakter in der Zunahme der Koordinationszahlen der Elementatome (B, α-Ga: < 12; bzgl. Ga vgl. S. 1379); Al, In, Tl: 12; $C_{Diamant}$ bis α-Sn: 4; β-Sn bis Pb: 12). Auffallenderweise steigt die elektrische Leitfähigkeit (S. 1670) innerhalb beider Elementgruppen von oben nach unten nicht kontinuierlich an (vgl. Tafel III). Gründe hierfür werden weiter unten (S. 338) besprochen.

In der V. und VI. Hauptgruppe sind »Stickstoff«, »Sauerstoff« und »Schwefel« ausgesprochene Nichtmetalle (Leitfähigkeit wie bei $C_{Diamant} < 10 \cdot 10^{-1}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). »Phosphor«, »Arsen« und »Selen« kommen außer in typischen nichtmetallischen Formen (weißer und violetter Phosphor, gelbes Arsen, rotes Selen) bereits in halbleitenden Modifikationen vor (schwarzer Phosphor, graues Arsen, graues Selen), die sich durch starke Lichtabsorption bzw. -reflexion und ein gewisses Leitvermögen für den elektrischen Strom auszeichnen (S. 1670). Bei »Antimon«, »Bismut«, »Tellur« und »Polonium« ist diese halbleitende bzw. metallische Form bereits die bevorzugte Erscheinungsform, wobei letzteren Elementen eine elektrische Leitfähigkeit wie vielen Metallen zukommt ($> 10 \cdot 10^{-1}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). In der II. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle) sind – wie angedeutet – alle Elemente Metalle, in der VII. Hauptgruppe (Halogene) alle Elemente Nichtmetalle, jedoch nimmt auch hier der metallische Charakter zum leichtesten Erdalkalimetall, der nichtmetallische Charakter zum schwersten Halogen hin ab. »Beryllium« bildet dementsprechend zum Unterschied von den übrigen Erdalkalimetallen bereits ein amphoteres Hydroxid (s. unten), und beim »Iod« fällt schon ein äußeres Kennzeichen der Metalle, der Metallglanz, ins Auge.

Basizität und Acidität. Da mit dem metallischen Charakter eines Elements E auch der basische und mit dem nichtmetallischen Charakter auch der saure Charakter der betreffenden Elementsauerstoffverbindungen[1] wächst, sind die Hydroxide E(OH) und $E(OH)_2$ in der I. und II. Hauptgruppe alle Basen ($E(OH) \rightleftharpoons E^+ + OH^-$; $E(OH)_2 \rightleftharpoons E^{2+} + 2\,OH^-$) und die in der VII. und VIII. Hauptgruppe alle Säuren ($EOH \rightleftharpoons EO^- + H^+$), während sich die Hydroxide von Elementen in der Mitte des Hauptsystems – einschließlich Beryllium- und Astathydroxid – mehr oder minder amphoter, also zugleich wie Säuren und Basen verhalten (Richtung links oben nach rechts unten; ausgesprochen amphoter: $Be(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Sn(OH)_2$, $Sb(OH)_3$, $Po(OH)_2$, At(OH)). Entsprechend dem metallischen (nichtmetallischen) Charakter der Hauptgruppenelemente, der im Periodensystem von rechts oben nach links unten (von links

[1] Bezüglich der Basizität und Acidität von Elementwasserstoffverbindungen vgl. S. 319.

unten nach rechts oben) wächst, erhöht sich der basische (saure) Charakter der betreffenden Elementsauerstoff-Verbindungen, wie etwa nachfolgende Beispiele von Basen und Säuren der höchstoxidierten Elemente aus der 3. Periode und III. Hauptgruppe zeigen (die Basenstärke nimmt ab, die Säurestärke zu mit wachsender Oxidationsstufe des Elements, z. B. TlOH basischer als $Tl(OH)_3$ und H_2SO_4 saurer als H_2SO_3; vgl. S. 267 sowie bei den betreffenden Elementen, s. Abb. 9.1).

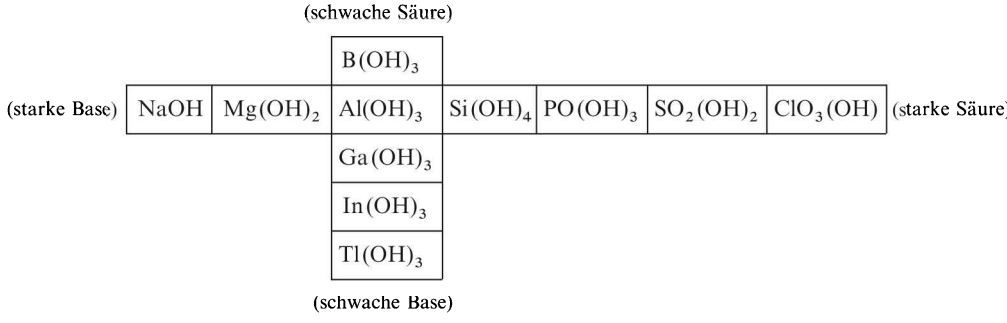


Abb. 9.1

Die aus der Kombination von Basen und Säuren hervorgehenden Salze weisen erwartungsgemäß umso ausgeprägteren Salzcharakter auf – erkenntlich u. a. an der Ionenbildungstendenz in Wasser sowie der Thermolyse- und Hydrolysestabilitäten – je stärker die betreffenden Basen und Säuren sind. So treten im sauren Milieu alle Hydroxide von Elementen der I. und II. Hauptgruppe oder Metallen der III. bis VII. Hauptgruppe in niedriger positiver Wertigkeit (Tl^+, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Po^{2+}, At^+; Ga^+ und In^+ sind in Säure redoxinstabil) in Form von Kationen auf, wobei letztere mit H_2S gefällt werden (Bildung von Tl_2S, SnS, PbS, Bi_2S_3, PoS, At_2S). Des weiteren lassen sich etwa die Carbonate oder Nitrate der Erdalkalimetalle oder Triele in Richtung von Beryllium zum Radium bzw. vom Bor zum Thallium hin zunehmend schwerer thermisch, die Halogenide dieser Elemente in gleicher Richtung zunehmend schwerer hydrolytisch zersetzen, wobei allerdings die Halogenide der Borgruppe alle mehr oder minder stark mit Wasser reagieren ($EX_3 + 3\,H_2O \longrightarrow E(OH)_3 + 3\,HX$), während die einwertigen Thalliumhalogenide vergleichsweise wasserstabil sind. In analoger Weise wächst die Hydrolyseneigung in der IV. und V. Hauptgruppe mit der Oxidationsstufe und abnehmender Ordnungszahl des Elements. So wird etwa $SiCl_4$ sehr heftig, $PbCl_2$ gar nicht und $SnCl_4$ leichter als $SnCl_2$ hydrolysiert. Auch zersetzen sich PCl_3 und $AsCl_3$ in Wasser bis zu den zugrundeliegenden Säuren $E(OH)_3$, während $SbCl_3$ und $BiCl_3$ in basische Chloride »SbOCl« und »BiOCl« übergehen, wovon nur SbOCl bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser langsam weiter in $Sb(OH)_3$ umgewandelt wird. Dass CX_4 nicht hydrolysiert, ist auf eine kinetische Hemmung zurückzuführen, ohne diese CX_4 heftig mit Wasser reagieren würde. Analoges gilt für NF_3. NCl_3 ist mit den übrigen Gruppenchloriden nicht vergleichbar, da es nach $NCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow NH_3 + 3\,HOCl$ hydrolysiert.

Wertigkeit

Die Maximalwertigkeit der Hauptgruppenelemente (Metallwertigkeit in Metallen, Ionenwertigkeit oder Oxidationsstufe in elektrovalenten Verbindungen, Bindigkeit oder Oxidationsstufe in kovalenten Verbindungen) wächst gegenüber stark elektronegativen Elementen wie »Sauerstoff« und »Fluor« gemäß dem nachfolgenden Schema von 0 in der 0. Hauptgruppe (leichte Edelgase) bis 8 in der VIII. Hauptgruppe (schwere Edelgase) und entspricht somit jeweils der Gruppennummer, wie etwa die beiden Reihen Ne, Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_5, SO_3, Cl_2O_7, XeO_4 bzw. Ne, NaF, MgF_2, AlF_3, SiF_4, PF_5, SF_6, IF_7, XeF_8 (unbekannt) zeigen. Die Maximalwertigkeit gegenüber weniger elektronegativen Elementen wie dem »Wasserstoff« oder dem »Iod« steigt –

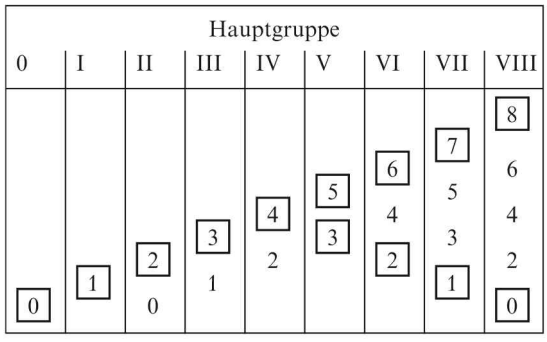


Abb. 9.2

sofern das Vorzeichen der Wertigkeit unberücksichtigt bleibt – in der 0. bis IV. Hauptgruppe von 0 bis 4 an, um dann in der IV. bis VIII. Hauptgruppe wieder von 4 auf 0 zu fallen, wie folgende zwei Reihen lehren: Ne, NaH, MgH_2, AlH_3, SiH_4, PH_3, SH_2, ClH, Ar bzw. Ne, NaI, MgI_2, AlI_3, SiI_4, PI_3, SI_2, ClI, Ar (s. Abb. 9.2).

Zwischen den umrandeten Wertigkeiten der Hauptgruppen VI bis VIII treten gemäß obiger Tabelle jeweils noch Zwischenwertigkeiten auf, die sich von diesen um je zwei Einheiten unterscheiden (z. B. in der VI. Hauptgruppe zwischen SF_6 und SF_2 die Verbindung SF_4, in der VII. Hauptgruppe zwischen IF_7 und IF die Verbindungen IF_5, IF_3, in der VIII. Hauptgruppe zwischen XeF_8 (unbekannt) und Xe die Verbindungen XeF_6, XeF_4, XeF_2), während dazwischenliegende Oxidationsstufen nur in Ausnahmefällen beobachtet werden (vgl. etwa NO, NO_2 in der V., ClO_2 in der VII. Gruppe). Weiterhin neigen die im oben wiedergegebenen Periodensystem der Hauptgruppenelemente (S. 325) rechts vom gestrichelten Pfeil stehenden Elemente der Hauptgruppen III und IV mit steigender Atommasse immer stärker zu einer im Vergleich zur Gruppennummer um zwei Einheiten kleineren Wertigkeit (vgl. etwa TlCl in der III., $SnCl_2$ und $PbCl_2$ in der IV. Hauptgruppe). Durch Abgabe von nur 1 (III. Hauptgruppe) bzw. 2 (IV. Hauptgruppe) Außenelektronen erlangen sie nämlich die ausschließlich aus stabilen 2er, 8er, 18er und 32er Schalen aufgebauten Elektronenanordnungen der links angrenzenden Elemente Zn, Cd und Hg (s. dort), bei welchen den Elementen eine Zweierschale von Außenelektronen (»Helium«-Schale) verbleibt (»Effekt des inerten Elektronenpaares«)[2].

Je nachdem der Rest X in Verbindungen EX_n elektronegativer oder elektropositiver als das betrachtete Hauptgruppenelement E ist, kommt der Wertigkeit (Oxidationsstufe) des Elements ein positives oder negatives Vorzeichen zu. So enthalten etwa die Wasserstoffverbindungen EH, EH_2 und EH_3 von Elementen der I., II. und III. Hauptgruppe negativ-polarisierten, die der VII., VI. und V. Hauptgruppe positiv-polarisierten Wasserstoff, so dass also die betreffenden Elemente positiv- bzw. negativ-einwertig, -zweiwertig und -dreiwertig sind, während in der IV. Hauptgruppe Kohlenstoff in CH_4 positiv-vierwertig, Silicium, Germanium, Zinn und Blei in SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4 negativ-vierwertig vorliegen (vgl. S. 302). Entsprechendes gilt für die Iodverbindungen. Die Minimaloxidationsstufen der Hauptgruppenelemente gegenüber stark elektropositiven Elementen wie den Alkali- und Erdalkalimetallen (bzw. H, I in den höheren Elementgruppen) beträgt in der 0., I., II. und III. Hauptgruppe 0, −I, 0 und −I und steigt in der IV. bis VIII. Hauptgruppe von −IV bis 0 an, wie etwa folgende Reihe demonstriert: Ne, Na^- (vgl. Anm. 2), Mg, LiAl, Ca_2Si, Ca_3P_2, Na_2S, NaCl, Ar. Einschließlich der oben erwähnten Maximaloxidationsstufen erstrecken sich damit die Oxidationsstufen der Hauptgruppenelemente zwischen den nachfolgend angegebenen Grenzen (s. Tab. 9.4).

[2] Auch bei den Elementen der I. und II. Hauptgruppe beobachtet man den Effekt des inerten Elektronenpaares. So tritt z. B. Na bei geeignetem, komplexem Kation $[M(Donor)]^+$ als Natrium-Anion Na^- auf: $[M(Donor)]^+Na^-$; Ca bildet mit geeigneten Komplexbildnern Verbindungen mit nullwertigem Calcium: $Ca(NH_3)_6$, was in beiden Fällen eine abgeschlossene, unbeanspruchte s-Zweierschale bedingt.

Tab. 9.4

Hauptgruppe									
0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
0	+I	+II	+III	+IV	+V	+VI	+VII	+VIII	maximale Oxidationsstufe
0	−I	0	−I	−IV	−III	−II	−I	0	minimale Oxidationsstufe

Zwischen den in der IV.–VI. Hauptgruppe gegenüber weniger elektronegativen Resten betätigten minimalen Oxidationsstufen −IV,−III, −II und maximalen Oxidationsstufen +IV, +III, +II treten Zwischenoxidationsstufen auf, die sich wiederum um je zwei Einheiten unterscheiden, sofern man sich auf Verbindungen EX_m mit einem zentralen Elementatom beschränkt (z. B. in der IV. Hauptgruppe zwischen $C^{-IV}H_4$ und $C^{+IV}F_4$ die Verbindungen $C^{-II}H_3F$, $C^0H_2F_2$, $C^{+II}HF_3$, in der V. Hauptgruppe zwischen $N^{-III}H_3$ und $N^{+III}F_3$ die Verbindungen $N^{-I}H_2F$ und $N^{+I}HF_2$, in der VI. Hauptgruppe zwischen $O^{-II}H_2$ und $O^{+II}F_2$ die Verbindung O^0HF). In Verbindungen E_mX_n mit mehreren zentralen Elementatomen kommen letzteren allerdings auch dazwischenliegende Oxidationsstufen zu (z. B. hat Kohlenstoff im Ethan C_2H_6, Acetylen C_2H_2, Difluoracetylen C_2F_2 bzw. Tetrafluorethylen C_2F_4 die Oxidationsstufe −III, −I, +I bzw. +II, Stickstoff in Diimin N_2H_2 bzw. Difluordiimin N_2F_2 die Oxidationsstufe −I bzw. +I, Sauerstoff in Wasserstoffperoxid O_2H_2 die Oxidationsstufe −I).

Allgemeine Reaktivität

Im oben wiedergegebenen Periodensystem der Hauptgruppenelemente befinden sich in der I. Hauptgruppe (»Alkalimetalle«) und in der VII. Hauptgruppe (»Halogene«) die reaktionsfreudigsten Elemente, da die Atome dieser Grundstoffe besonders große Tendenz zeigen, durch Abgabe (I. Hauptgruppe) bzw. Aufnahme (VII. Hauptgruppe) je eines Elektrons die Elektronenschale des jeweils links bzw. rechts benachbarten Edelgases (0. bzw. VIII. Hauptgruppe) zu erlangen. Sowohl die Alkalimetalle wie die Halogene treten daher zum Unterschied von manchen Elementen der mittleren Hauptgruppen (z. B. C, N, O, As, S) in der Natur nie in elementarer Form auf. Die allgemeine Reaktivität der den Alkalimetallen folgenden bzw. den Halogenen vorausgehenden (weniger reaktionsfreudigen) Elementen der II., III. und IV. Hauptgruppe bzw. VI., V. und IV. Hauptgruppe, die durch Abgabe bzw. Aufnahme von je zwei, drei oder vier Elektronen die Elektronenschale des jeweils zwei bis vier Gruppen weiter links bzw. rechts stehenden Edelgases erlangen, nimmt sowohl in ersteren Fällen (Oxidation der Elemente) wie letzteren Fällen (Reduktion der Elemente) mit wachsender Entfernung der Elemente von den Alkalimetallen bzw. Halogenen ab (vgl. hierzu etwa die Reaktionen der Elemente mit Wasserstoff (S. 311) sowie mit Wasser (S. 594)). Hinsichtlich der Reduktion der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Triele, Tetrele bzw. Oxidation der Halogene, Chalkogene, Pentele, Tetrele trifft das Umgekehrte zu. Die Elemente der 0. bzw. VIII. Hauptgruppe (»Edelgase«) stellen, da sie stabile Außenschalen mit 8 Elektronen aufweisen, die reaktionsträgsten Elemente dar. Sie schließen sich den vorausgehenden Halogenen und nachfolgenden Alkalimetallen insofern an, als sie einerseits wie erstere flüchtige Nichtmetalle sind und andererseits wie letztere in ihren Verbindungen ausschließlich elektropositiv aufzutreten vermögen, wobei der elektropositive Charakter nur bei den schwersten Gliedern (Kr, Xe, Rn) und gegenüber den elektronegativsten Elementen (im wesentlichen nur F, O) zur Verbindungsbildung ausreicht.

Tab. 9.5 gibt die Normalpotentiale für die Übergänge der Hauptgruppenelemente E in ihre höchsten, der Gruppennummer n entsprechenden Oxidationsstufen ($E \rightleftharpoons E^n + n\,e^-$) sowie in die um zwei Einheiten kleineren Oxidationsstufen ($E \rightleftharpoons E^{n-2} + (n-2)\,e^-$) wieder (für weitere Redoxpotentiale vgl. Anh. VI). Nachfolgend sei im Zusammenhang mit dem edlen und unedlen Charakter der Hauptgruppenelemente kurz auf die Redoxkraft hoher, mittlerer und niedriger Wertigkeit der Elemente eingegangen.

Tab. 9.5 Normalpotentiale E° [V] für E^0/E^n und E^0/E^{n-2}, saures Milieu (n = der Hauptgruppennummer entsprechende Wertigkeit)

I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
$E^0 \rightleftarrows E^n + n\,e^-$															
Li	−3.04	Be	−1.97	B	−0.89	**C**	**+0.21**	N	+1.25	O	–	F	–	Ne	–
Na	−2.71	Mg	−2.36	Al	−1.68	**Si**	**−0.91**	P	−0.41	S	+0.39	Cl	+1.38	Ar	–
K	−2.93	Ca	−2.84	Ga	−0.53	***Ge***	***−0.04***	*As*	*+0.37*	*Se*	*+0.88*	*Br*	*+1.59*	*Kr*	–
Rb	**−2.92**	**Sr**	**−2.89**	**In**	**−0.34**	**Sn**	**−0.10**	**Sb**	**+0.37**	**Te**	**+0.69**	**I**	**+1.31**	**Xe**	**+2.18**
Cs	−2.92	Ba	−2.92	Tl	+0.72	**Pb**	**+0.79**	Bi	≈ +1	Po	+0.99	At	–	Rn	–
$E^0 \rightleftarrows E^{n-2} + (n-2)\,e^-$															
				B	–	C	+0.52	N	+1.45	O	–	F	–	Ne	–
				Al	–	Si	+0.81	P	−0.50	S	+0.50	Cl	+1.46	Ar	–
				Ga	–	Ge	+0.23	As	+0.24	Se	+0.74	Br	+1.48	Kr	–
				In	−0.13	Sn	−0.14	Sb	+0.15	Te	+0.57	I	+1.19	Xe	+2.12
				Tl	−0.34	Pb	−0.13	Bi	+0.32	Po	+0.72	At	+1.3	Rn	–

Redoxkraft hoher Oxidationsstufen. Innerhalb der einzelnen Hauptperioden (Entsprechendes gilt für die Nebenperioden, S. 1544) erniedrigt sich die Beständigkeit der der Gruppenzahl entsprechenden Maximalwertigkeit mit steigender Ordnungszahl der Elemente, sodass dementsprechend die Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufen E^n in gleicher Richtung wächst, (vgl. Tab. 9.5, obere Hälfte, z. B. 5. Periode).

Innerhalb der einzelnen Hauptgruppen weist andererseits die Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe vielfach keinen einheitlichen Gang auf (vgl. Tab. 9.5, obere Hälfte, z. B. IV. Hauptgruppe). In der I. und II. Hauptgruppe sinkt die Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe mit steigender Ordnungszahl des Elements (Ausnahme: Li[3]), was einer Zunahme des unedlen Charakters der Elemente mit zunehmender Ordnungszahl entspricht (analoges Verhalten zeigen die rechts benachbarten Metalle Sc, Y und La der III. Nebengruppe; vgl. S. 1788). In der III. Hauptgruppe wächst der unedle Charakter vom Bor zum Aluminium hin, um dann zum Thallium hin wieder abzunehmen, womit sich die Metalle Ga, In und Tl an die links benachbarten Metalle Zn, Cd, Hg der II. Nebengruppe anschließen, bei denen – zum Unterschied von den entsprechenden Metallen Ca, Sr, Ba der II. Hauptgruppe – das gleiche der Fall ist (vgl. S. 1768). Die »Zunahme« des »edlen Charakters« ist besonders groß beim Übergang von Al nach Ga ($\Delta E^\circ = 1.15$ V), viel kleiner beim Übergang von Ga nach In ($\Delta E^\circ = 0.19$ V) und wieder größer beim Übergang von In nach Tl ($\Delta E^\circ = 1.06$ V). Die besprochenen Tendenzen setzen sich in der IV., V., VI. und VII. Hauptgruppe fort, wobei die E^0/E^n-Normalpotentiale von Elementen der 4. Periode (Ge, As, Se, Br; kursiv in Tab. 9.5, obere Hälfte) allerdings – entgegen der Regel – positiver sind als die von Elementen der 5. Periode (Sn, Sb, Te, I), sodass also die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe der betreffenden Gruppenelemente beim Übergang von der 2. über die 3., 4. und 5. zur 6. Periode zu-, ab-, zu- und wieder abnimmt (bezüglich einer Erklärung vgl. S. 340). Demgemäß lassen sich die höchsten Oxidationsstufen im Falle von Elementen der 3. und 5. Periode leichter als die der 2., 4. und 6. Periode gewinnen. So ist etwa eine Oxidation von Sauerstoff und Fluor zur Sechs- und Siebenwertigkeit unmöglich. Auch sind Verbindungen wie $AsCl_5$, SeO_3, BrO_4^- stärkere Oxidationsmittel als entsprechende Verbindungen der über und unter ihnen stehenden Elemente (PCl_5, $SbCl_5$; SO_3, TeO_3; ClO_4^-, IO_4^-) und konnten lange Zeit hindurch nicht synthetisiert werden.

[3] Der Grund für den aus dem Rahmen fallenden höheren negativen Wert des Normalpotentials für Lithium (kleinstes Redoxpotential aller Elemente) ist die hohe Hydratationsenthalpie des kleinen Ions Li^+ zusätzlich zur niedrigen (aber innerhalb der Alkalimetalle größten) Ionisierungsenergie von Li (vgl. Tafel III).

Redoxkraft mittlerer Oxidationsstufen. Die Abstufungen der Oxidationskräfte zweit- und dritthöchster Oxidationsstufen E^{n-2} und E^{n-4} von Hauptgruppenelementen sind mit dem Gang der Oxidationskraft der höchsten Oxidationsstufe vergleichbar, wie Tab. 9.5, untere Hälfte, veranschaulicht.

Ersichtlicherweise sind die Potentiale für die Übergänge E^0/E^{n-2} teils negativer (weniger positiv; unterhalb der gestrichelten Linie) teils positiver (weniger negativ; oberhalb der gestrichelten Linie) als die für E^0/E^n. Ins Auge fällt insbesondere das hohe positive bzw. negative Potential des Stickstoffs bzw. Phosphors. Demgemäß stellt »Salpetrige Säure« HNO_2 ein gutes, die homologe »Phosphonsäure« H_3PO_3 ein sehr schlechtes Oxidatonsmittel dar, wogegen umgekehrt Stickstoff praktisch keine, Phosphor aber ausgezeichnete Reduktionsqualitäten aufweist (stärkstes Reduktionsmittel unter den Nichtmetallen). Wie aus Tab. 9.5 weiter hervorgeht, können sich die Elemente der I.–IV. Hauptgruppe (Ausnahme: Kohlenstoff) sowie das Element Phosphor in »nichtoxidierenden« Säuren wie HCl unter H_2-Entwicklung lösen (negative Normalpotentiale), wobei Thallium sowie Zinn und Blei zum Unterschied von ihren leichteren Homologen nicht in die drei- bzw. vierwertige, sondern in die (hier stabilere) ein- bzw. zweiwertige Stufe übergehen (die Reaktion mit HCl ist im Falle von Si, Ge und P gehemmt, erfolgt hier aber in stark alkalischem Milieu). Die verbleibenden Elemente lassen sich nur in »oxidierenden« Säuren auflösen. Haben mittlere Oxidationsstufen E^{n-2} hinsichtlich E^0 ein positiveres (negativeres) Potential als höhere Oxidationsstufen E^n so wirkt E^{n-2} (E^n) als Reduktionsmittel (Oxidationsmittel). Beispielsweise ist »Schwefelige Säure« H_2SO_3 ein starkes Reduktionsmittel, »Selensäure« H_2SeO_4 umgekehrt ein starkes Oxidationsmittel (bzgl. E° vgl. Tab. 9.5). Auch wächst innerhalb der III. und IV. Hauptgruppe von oben nach unten die Oxidationskraft der höheren Oxidationsstufe und in umgekehrter Richtung die Reduktionskraft der niedrigeren Oxidationsstufe. Demgemäß sind im Falle von B, Al, bzw C, Si die niedrigwertigen Verbindungen (z. B. BF, Al_2O, CF_2, SiO) nur bei hohen Temperaturen zugänglich (Ausnahme CO), während bei Tl und Pb umgekehrt die niedrigen Oxidationsstufen stabil sind (die Zwischenglieder Ga^{I}, In^{I}, Ge^{II}, Sn^{II} zeigen ein mehr oder weniger großes Bestreben zur Disproportionierung). Auch kommen B bis In bzw. C bis Sn in der Natur drei- bzw. vierwertig vor, während sich Tl bzw. Pb ausschließlich ein- bzw. zweiwertig vorfinden.

Redoxkraft niedriger Oxidationsstufen. Die Reduktionskraft der niedrigsten Oxidationsstufen der Hauptgruppenelemente sinkt innerhalb der Hauptperioden von der III. bis zur VIII. Hauptgruppe und steigt innerhalb der Hauptgruppen mit wachsender Ordnungszahl der Elemente an (vgl. Normalpotentiale, Anh. VI). Demgemäß wirken die leichteren Halogene und das Chalkogen Sauerstoff als starke Oxidationsmittel, während umgekehrt die Wasserstoffverbindungen des Iods sowie der schwereren Chalkogene als Reduktionsmittel fungieren und Wasserstoffverbindungen des Bismuts, Zinns, Bleis, Indiums und Thalliums wegen ihrer Instabilität nur schwer zugänglich sind (in den H-Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle sind die Hauptgruppenelemente nicht negativ, sondern positiv geladen; vgl. S. 306, S. 320).

Periodizitäten innerhalb des Hauptsystems

Gang in horizontaler Richtung. Beim Fortschreiten von Element zu Element einer Hauptperiode, also beim Gang in horizontaler Richtung des Hauptsystems, ändern sich die physikalischen und chemischen Elementeigenschaften in charakteristischer (prinzipieller) Weise. Dies beruht darauf, dass den einzelnen Elementatomen innerhalb einer Periode jeweils eine unterschiedliche Anzahl von s- und p-Außenelektronen zukommt (vgl. Tab. 9.1). Sie bestimmt die Wertigkeit (Bindigkeit) der betreffenden Atome und damit die Eigenschaften der Elemente sowie die Zusammensetzung ihrer Verbindungen (für Einzelheiten vgl. S. 332).

Der Wechsel der Wertigkeit (Bindigkeit) der Atome in den Elementen innerhalb einer Periode beim Gang von der 0. bis zur VIII. Hauptgruppe ergibt sich z. B. aus den Atomisierungsenthalpien dieser Elemente (vgl. S. 76). Trägt man diese gegen die Ordnungszahlen auf, so

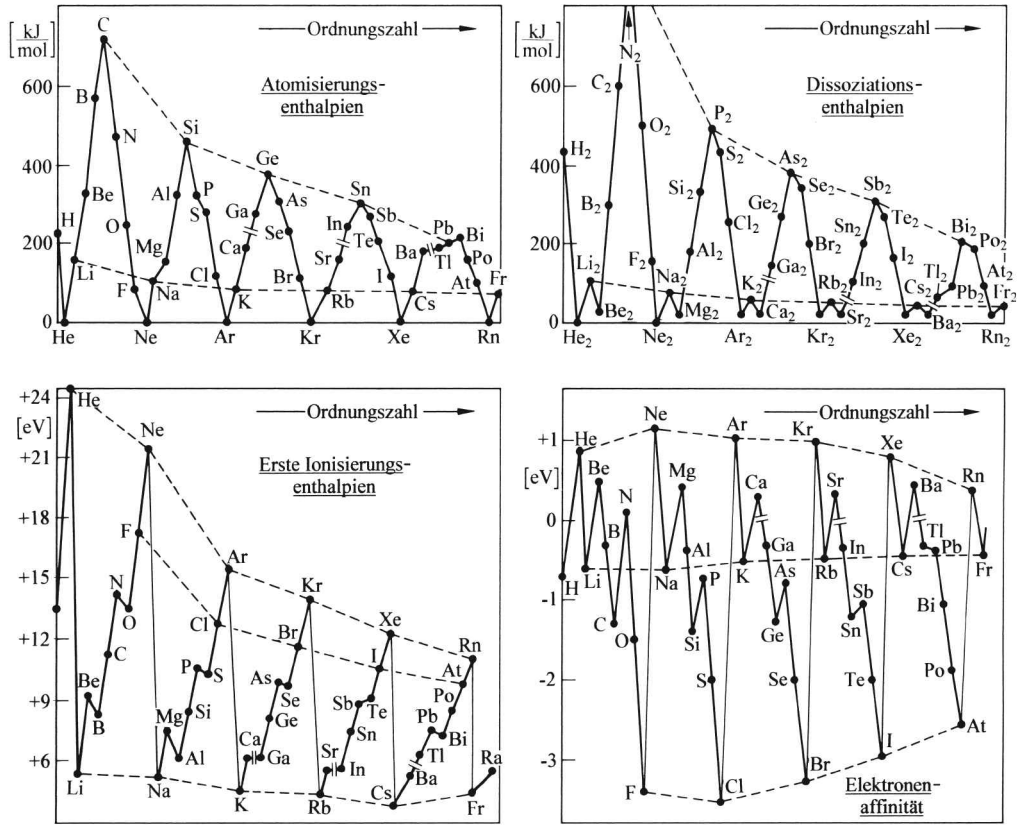


Abb. 9.3 Atomisierungsenthalpien der Elemente E_n und Dissoziationsenthalpien gasförmiger Moleküle E_2 sowie erste Ionisierungsenthalpien und Elektronenaffinitäten der Hauptgruppenelementatome E (vgl. Tafel III ; an den unterbrochenen Stellen sind die Übergangselemente ausgelassen).

erhält man den in Abb. 9.3 (oben links) wiedergegebenen Kurvenverlauf, der die Periodizitäten im Hauptsystem widerspiegelt: die Kurvenzüge der Enthalpien für die einzelnen Elementperioden (He bis Ne; Ne bis Ar; Ar bis Kr; Kr bis Xe; Xe bis Rn) entsprechen einander. Analoges gilt für den Verlauf vieler anderer Elementeigenschaften (z. B. der Dissoziationsenthalpien von E_2-Molekülen, der Ionisierungsenthalpien und Elektronenaffinitäten von Elementatomen; vgl. Abb. 9.3 und weiter unten). Die Atomisierungsenthalpien durchlaufen ähnlich wie die Wertigkeiten (Bindigkeiten) der Hauptgruppenelemente gegenüber weniger elektronegativen Elementen Maxima bei den vierwertigen Tetrelen (C, Si, Ge, Sn; bzgl. der Unregelmäßigkeit bei Pb vgl. relativistische Effekte) und Minima bei den 0-wertigen Edelgasen. Korrespondierend hiermit wachsen im Falle der »polymeren« Elemente E_∞ die Schmelz- und Siedepunkte bzw. Schmelz- und Siedeenthalpien innerhalb einer Periode bis zur IV. Hauptgruppe an, um von da ab wieder abzusinken (vgl. Tafel III; auftretende Unregelmäßigkeiten beruhen darauf, dass die zur Diskussion stehenden Eigenschaften nicht ausschließlich von der Zahl der chemischen Bindungen, sondern auch von anderen Faktoren wie der Stärke zwischenmolekularer van-der-Waals-Bindungen beeinflusst werden). Mit der Wertigkeit (Bindigkeit) der Hauptgruppenelemente erhöht sich des weiteren die Dichte der Elemente E_∞ (besonders kleine Werte haben jeweils die Alkalimetalle, große Werte die Elemente der mittleren Gruppen; vgl. Tafel III). Invers korrespondierend mit der Dichtekurve erstreckt sich die Atomvolumenkurve (S. 2296; große Werte bei den Alkalimetallen, kleine Werte bei den Trielen B bis Tl).

Etwas anders als die Atomisierungsenthalpien verlaufen die Dissoziationsenthalpien gasförmiger, nur aus zwei Elementatomen bestehender Moleküle E_2 (Abb. 9.3, oben rechts). Die beobachteten Maxima in der I. und V. Hauptgruppe und Minima in der 0./VIII. und II. Hauptgruppe erklären sich damit, dass die einzelnen Hauptgruppenelemente hier nur Wertigkeiten (Bindigkeiten) betätigen, die in der Wertigkeitstabelle auf S. 333 an unterster Stelle stehen (0, 1, 0, 1, 2, 3, 2, 1, 0 für Elemente der 0. bis VIII. Hauptgruppe, z. B. He/He, Li−Li, Be/Be, B−B, C=C, N≡N, O=O, F−F, Ne/Ne; vgl. hierzu auch S. 383f).

Da die Kernladung der Elemente innerhalb einer Periode von links nach rechts anwächst, erhöhen sich die Bindungskräfte der Außenelektronen an die betreffenden Atomkerne, was einer Verminderung der Elektronenabgabetendenz in gleicher Richtung entspricht. Als Folge hiervon nimmt – wie bereits besprochen (s. oben) – der Metallcharakter und – damit korrespondierend – der elektropositive Elementcharakter, die Reduktionskraft der Elemente sowie die Basizität der Elementoxide (S. 331) ab. Umgekehrt nimmt von der I. bis zur VIII. Hauptgruppe der Nichtmetallcharakter und – damit korrespondierend – der elektronegative Charakter der Elemente sowie die Oxidationskraft und Acidität positiver Wertigkeiten zu. Allerdings vermindert sich die Abgabetendenz der Außenelektronen innerhalb einer Periode nicht stetig, da Elektronenaußenschalen mit einer vollbesetzten s-Nebenschale (II. Hauptgruppe) bzw. einer halbbesetzten p-Nebenschale (V. Hauptgruppe) zusätzlich stabilisiert sind (S. 102).

Dies folgt experimentell aus den Ionisierungsenthalpien und Elektronenaffinitäten der Hauptgruppenelemente (vgl. Abb. 9.3, unten links und rechts). Als Folge der zunehmenden Kernladung wachsen erstere innerhalb einer Periode von der I. bis zur VIII. Hauptgruppe zu positiveren Werten an, während letztere von der 0. bis zur VII. Hauptgruppe zu negativeren Werten absinken. Die positivsten Beträge haben in beiden Fällen die »Edelgase« (hohe Ionisierungsenergien, kleine Elektronenaffinitäten), die am wenigsten positiven (niedrigsten) Ionisierungsenergien die »Alkalimetalle«, die negativsten (größten) Elektronenaffinitäten die »Halogene«. Der starke Abfall der Ionisierungsenthalpien beim Übergang von der VIII. (0.) zur I. Hauptgruppe beruht darauf, dass das abzuspaltende Außenelektron der den Edelgasen nachfolgenden Alkalimetalle einer höheren, weiter vom Kern entfernten Schale entstammt und damit schwächer gebunden ist. In analoger Weise erklärt sich der starke Abfall der Elektronenaffinität beim Übergang von der VII. zur VIII. Hauptgruppe dadurch, dass die Edelgase ein zusätzliches Elektron in einer höheren Schale anlagern als die vorausgehenden Halogene. Die Kurvenzüge der Ionisierungsenergien weisen jeweils Unstetigkeiten nach den Elementen mit zwei, fünf sowie acht Außenelektronen, d. h. bei Elementatomen mit vollbesetzter s-Nebenschale, vollbesetzter s- und halbbesetzter p-Nebenschale sowie vollbesetzter s- und p-Nebenschale auf, die Kurvenzüge der Elektronenaffinitäten Unstetigkeiten vor den erwähnten Elementen. Dieser Sachverhalt deutet auf eine mehr oder minder große Tendenz zur Ausbildung vollständig- oder halbbesetzter Nebenschalen. (Bezüglich der Unregelmäßigkeiten bei Pb und Bi vgl. relativistische Effekte, S. 372).

Gang in vertikaler Richtung. Alle Glieder einer bestimmten Hauptgruppe (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Triele, Tetrele, Pentele, Chalkogene, Halogene, Edelgase) – d. h. alle in vertikaler Richtung des Hauptsystems angeordneten Elemente – besitzen ähnliche, sich mit steigender Atommasse graduell abstufende physikalische und chemische Eigenschaften und bilden analog zusammengesetzte Verbindungen. Dies geht darauf zurück, dass den Elementatomen innerhalb einer Gruppe jeweils die gleiche Anzahl von s- sowie p-Außenelektronen zukommt (vgl. Tab. 9.1) und dass der (mittlere) Abstand dieser Elektronen vom Kern mit steigender Ordnungszahl wächst, was – trotz der in gleicher Richtung zunehmenden Kernladungszahl – in summa eine Erhöhung der Elektronenabgabetendenz zur Folge hat. Demgemäß verkleinert sich etwa die Ionisierungsenthalpie innerhalb einer Elementgruppe (z. B. He bis Rn, F bis At, Li bis Cs, vgl. die gestrichelten Verbindungslinien in der Abb. 9.3, oben links und bezüglich Fr, Ra relativistische Effekte, S. 372).

Die »Kopfelemente« der Hauptgruppen (Li, Be, B, C, N, O, F) sind insgesamt mit ihren zugehörigen schwereren Homologen weniger verwandt als diese unter sich. Dies beruht u. a. darauf, dass sie – anders als die Gruppenhomologen – ein Elektronenoktett in der Außenschale nicht überschreiten können. Auch weisen die Atome der Kopfelemente besonders kleine Radien auf (vgl. Anh. IV), sodass die Außenelektronen an die betreffenden Atomkerne sehr stark gebunden werden.

Einige Beispiele mögen die Sonderstellung der Kopfelemente belegen: Koordinationszahl. Das Elektronenoktett als stabile Außenschale in der 1. Achterperiode dokumentiert sich etwa in der bevorzugten Koordinationszahl 4 der Anfangsglieder »Lithium«, »Beryllium« und »Bor« gegenüber 6 bei den Homologen (z. B. $Li(H_2O)_4^+$, $Be(H_2O)_4^{2+}$, BF_4^-; aber: $Na(H_2O)_6^+$, $Mg(H_2O)_6^{2+}$, AlF_6^{3-}, der maximalen Bindigkeit 4 der Mittelglieder »Kohlenstoff« und »Stickstoff« gegenüber 6 bei den Homologen (z. B. CF_4, NF_4^+; aber: SiF_6^{2-}, PF_6^-) und der höchsten Wertigkeit 2 und 0 der Endglieder »Sauerstoff« und »Fluor« gegenüber 6 und 7 bei den Homologen (z. B. OF_2, FF; aber: SF_6, ClF_6^+).

Ionenradien. Die vergleichsweise kleinen Ionenradien der frühen Kopfelemente im kationischen, der späten Kopfelemente im anionischen Zustand bedingen hohe Hydratationsenthalpien der Kationen und Anionen (vgl. Tafel III sowie Anm.[3]) sowie einen harten Säure- bzw. Basecharakter der Ionen. Letzterer folgt u. a. aus der Löslichkeit der Verbindungen: Salze des »Lithiumkations« mit kleinen, harten Anionen wie OH^- oder CO_3^{2-} sind ebenso wie Salze des »Fluorids« mit harten Kationen wie Ca^{2+} viel unlöslicher, solche von Li^+ mit weichen Anionen wie ClO_4^- bzw. von F^- mit weichen Kationen wie Ag^+ viel löslicher als entsprechende Salze der weniger hart wirkenden Homologen von Li^+ bzw. der bereits weich wirkenden Homologen von F^-. Allerdings nimmt etwa im Falle der Halogenide die Löslichkeit bereits von CaI_2 über $CaBr_2$ nach $CaCl_2$ hin ab und von AgI über AgBr nach AgCl hin zu, sodass beim Übergang von $CaCl_2$ nach CaF_2 und AgCl nach AgF lediglich die sehr starke Zunahme einer Eigenschaftsänderung ins Auge fällt, die – zwar schwach ausgeprägt, aber doch gleichsinnig – schon bei den übrigen Halogeniden feststellbar ist. Analoges beobachtet man im Falle anderer »anomaler« Eigenschaften der Kopfelemente.

Schrägbeziehung. Wie an anderer Stelle (S. 155) bereits erwähnt wurde, leiten die Elemente »Lithium«, »Beryllium« und »Bor« in ihren Eigenschaften zur folgenden Hauptgruppe über, wobei sie dem zweiten Glied der nächsten Hauptgruppe ähneln. Dieser als Schrägbeziehung im Periodensystem bezeichnete, durch die kleinen Ionenradien der betreffenden Kopfelemente verursachte Sachverhalt, rührt von ähnlichen »Ladung-zu-Radius-Verhältnissen« im Falle von Li^+/Mg^{2+} (S. 1485), Be^{2+}/Al^{3+} (S. 1433) und B^{3+}/Si^{4+} (S. 1228) her, welche eine vergleichbare deformierende Wirkung der betreffenden Paare von Kationen zur Folge haben.

Doppelbindungsregel. Wie ebenfalls an anderer Stelle (S. 1025) bereits angedeutet wurde, tendieren die dem Bor folgenden Kopfelemente »Kohlenstoff«, »Stickstoff« und »Sauerstoff« zur Ausbildung von Mehrfachbindungen. Als Folge dieses in der Doppelbindungsregel zum Ausdruck gebrachten Sachverhalts bestehen etwa Sauerstoff und Stickstoff zum Unterschied von ihren schwereren Homologen nicht aus vielatomigen Gebilden (ausschließlich Einfachbindungen), sondern aus zweiatomigen Molekülen (Zwei- bzw. Dreifachbindung); auch ist die Chemie des Kohlenstoffs – anders als die der schwereren Homologen – wesentlich durch die Vielfalt ungesättigter Verbindungen (Olefine, Aromaten usw.) geprägt. Diese – u. a. auf die kleinen Atomradien zurückgehende – Fähigkeit von C, N und O zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen findet sich – abgeschwächt – allerdings auch bei den schwereren Gruppenhomologen (vgl. S. 1078, S. 864, S. 623).

Bindungsenergie, -länge. Die Sonderstellung der Kopfelemente innerhalb der Elementgruppen zeigt sich darüber hinaus in Anomalien des Verlaufs vieler Eigenschaften. Ein Beispiel bietet etwa die N–N-, O–O- und F–F-Bindungsenergie: Wie nämlich aus nachfolgender Zusammen-

Tab. 9.6 Bindungsenergien [kJ mol^{-1}]

Li–Li	106	Be–Be	208	B–B	310	C–C	345	N–N	159	O–O	144	F–F	158
Na–Na	77	Mg–Mg	129	Al–Al	?	Si–Si	222	P–P	205	S–S	268	Cl–Cl	244
K–K	57	Ca–Ca	105	Ga–Ga	113	Ge–Ge	188	As–As	146	Se–Se	172	Br–Br	193
Rb–Rb	46	Sr–Sr	84	In–In	100	Sn–Sn	146	Sb–Sb	128	Te–Te	130	I–I	151

stellung (vgl. Tab. 9.6) hervorgeht, nimmt die Element-Element-Einfachbindungsenergie – der Regel entsprechend – zwar bei allen Elementen der I.–IV. sowie den schwereren Elementen der V.–VII. Hauptgruppe ab, im Falle der Übergänge N/P, O/S und F/Cl aber zu.

Diese – regelwidrige – Zunahme ist offensichtlich die Folge einer besonders starken Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren aufgrund der sehr kleinen Atomradien von N, O und F. Korrespondierend hiermit ist die N–N-, O–O- und F–F-Bindungslänge größer als erwartet (vgl. S. 150 und Anhang IV). Weitere »Anomalien« ergeben sich u. a. aus dem Verlauf der E_2-Dissoziations- und E_n-Atomisierungsenthalpien, der Elektronegativitäten (vgl. S. 157), der Ionisierungsenergien, der Elektronenaffinitäten. Dieser zeigt beim Übergang von den schwereren Homologen zum betreffenden Kopfelement vielfach einen »anomalen« Anstieg bzw. Abfall (vgl. gestrichelte Linien in Abb. 9.3).

Wasserstoffbrücken. Erwähnt seien schließlich die Wasserstoffverbindungen von Elementen der V.–VII. Hauptgruppe, unter denen NH_3, H_2O und HF anomal hohe Schmelz- und Siedepunkte, Schmelz- und Verdampfungsenthalpien sowie Troutonkonstanten aufweisen (vgl. S. 806). Die Unregelmäßigkeiten rühren hier von der starken Assoziation über Wasserstoffbrücken, die durch die hohen Dipolmomente der Verbindungen bedingt sind (vgl. S. 173; wäre Wasser monomolekular, so sollte der Schmelz- bzw. Siedepunkt bei −90 bzw. −80 °C liegen). In der IV. Hauptgruppe fällt andererseits CH_4 hinsichtlich der erwähnten Eigenschaften nicht aus der Reihe der homologen Wasserstoffverbindungen heraus, weil hier infolge des Fehlens von freien Elektronenpaaren des Zentralatoms keine Möglichkeit zur Assoziation über H-Brücken besteht.

Beim Fortschreiten von Element zu Element einer Hauptgruppe (gleiche Besetzung der äußersten Schale mit Elektronen) ergeben sich auch beim Übergang zwischen höheren Gruppengliedern auffallende – wenn auch schwächer als bei den Kopfelementen ausgeprägte – Unregelmäßigkeiten im Eigenschaftsverlauf. Der Grund hierfür liegt in den zwischen Ca, Sr, Ba in der II. und Ga, In, Tl in der III. Hauptgruppe eingeschobenen Übergangselementen und der dadurch bedingten unterschiedlichen Auffüllung der zweit- bzw. drittäußersten Schale mit Elektronen. Gemäß Tab. 9.1 enthalten die Elemente der 4. Periode ab der III. Hauptgruppe – anders als die Homologen in der 3. Periode – zusätzlich zehn d-Elektronen in der zweitinnersten Schale, die Elemente in der 6. Periode ab der III. Hauptgruppe – anders als die Homologen in der 5. Periode – zusätzlich vierzehn f-Elektronen in der drittinnersten Schale. Da d- und f-Elektronen die Kernladung vergleichsweise schlecht abschirmen, erfahren die für die Eigenschaften verantwortlichen s- und p-Außenelektronen der Hauptgruppen-elemente Ga bis Kr und Tl bis Rn (4. bzw. 6. Periode) – anders als die der Homologen Al bis Ar und In bis Xe (3. bzw. 5. Periode) – eine zusätzliche Anziehung durch die Atomkerne.

Einige Beispiele mögen wieder den Sachverhalt verdeutlichen:

Ionisierungsenergie. Als Folge der stärkeren Anziehung der Außenelektronen von Atomen der 3. und 5. Periode in der III.–VIII. Hauptgruppe ist die Ionisierungsenergie IE der betreffenden Atome höher als die der homologen Atome der 3. und 5. Periode; sie erreicht allerdings nicht die »anomalen« hohen Werte der Kopfelemente (vgl. Abb. 9.3). Es seien etwa die Ionisierungsenergien für Atome der III. Hauptgruppe aufgeführt:

B 8.30 Al 5.98 Ga 6.00 In 5.79 Tl 6.11 eV

Die Metalle Ga, In und Tl schließen sich in ihrem Ionisierungsverhalten den links benachbarten Elementen Zn, Cd, Hg der II. Nebengruppe an (IE = 9.39, 8.99, 10.44 eV), bei denen Cd

ähnlich wie In eine kleinere Ionisierungsenergie als die benachbarten Homologen aufweist. Sie unterscheiden sich damit von den entsprechenden Elementen Ca, Sr, Ba der II. Hauptgruppe (kein d- bzw. f-Elektron in der zweit- bzw. drittäußersten Schale; IE = 6.11, 5.70, 5.21 eV) und von den rechts neben Ca, Sr, Ba angeordneten Elementen Sc, Y, La der III. Nebengruppe (ein d-Elektron; IE = 6.54, 6.38, 5.58 eV), bei denen kein Minimum der Ionisierungsenergie beim mittleren Glied Sr bzw. Y existiert.

Elektronenaffinität. Im Falle der Elektronenaffinität ist der erwartete negativere Energiewert in der 4. und 6. Periode wenig deutlich ausgeprägt (vgl. Abb. 9.3). Dies rührt daher, dass die Unterschiede der Elektronenaffinitäten als solche nicht sehr groß sind und dass die Affinitäten zudem durch die Elektronenabstoßung in der Außenschale stark beeinflusst werden (die Elektronenaffinitäten der Kopfelemente sind aus letzterem Grunde vergleichsweise klein, vgl. Abb. 9.3). Immerhin liegen die Elektronenaffinitäten von Ga bis Tl aus der III. Hauptgruppe (zehn d-Elektronen) mit ca. −0.30 eV deutlich niedriger als die von Sc bis La aus der III. Nebengruppe (ein d-Elektron) mit ca. 0 eV.

Elektronegativitäten. Korrespondierend mit den Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten sind die Elektronegativitäten (S. 157) der Elemente Ga bis Kr und Tl bis Rn vergleichsweise groß.

Metallcharakter. Die verminderte Abgabetendenz für Elektronen der Elemente Ga bis Kr und Tl bis Rn zeigt sich darüber hinaus darin, dass der Metallcharakter (und damit die elektrische Leitfähigkeit; vgl. Tafel III) in Richtung Al → Ga, In → Tl, Sn → Pb, Sb → Bi nicht zu-, sondern abnimmt. Auch erniedrigt sich die Acidität beim Übergang $Al(OH)_3 \rightarrow Ga(OH)_3$ nicht, sondern sie erhöht sich. Schließlich wächst die Beständigkeit höchster Oxidationsstufen (Abgabetendenz für Elektronen) für die nachfolgend aufgeführten Elemente einer Hauptgruppe in Pfeilrichtung (vgl. S. 335): Al ← Ga ← In ← Tl (der Übergang Ga/In entspricht nicht der Erwartung); Si ← Ge → Sn ← Pb; P ← As → Sb ← Bi; S ← Se → Te ← Po; Cl ← Br → I ← At; Kr → Xe ← Rn.

Relativistische Effekte. Bezüglich einiger auf relativistische Effekte zurückgehenden Unregelmäßigkeiten der Eigenschaften schwerer Gruppenelemente vgl. S. 372 .

Im Folgenden werden die 50 Elemente des Hauptsystems mit Ausnahme des bereits besprochenen Wasserstoffs (S. 282) sowie der superschweren Elemente Nh bis Og (S. 2349) der Reihe nach von der VIII. bis zur I. Hauptgruppe abgehandelt. Zuvor sei aber noch ein allgemeines Kapitel über die Grundlagen der Molekülchemie eingeschoben.

Kapitel X

Grundlagen der Molekülchemie

Unter »Molekülchemie« versteht man im weiteren Sinne die Lehre von der Synthese, der (räumlichen sowie elektronischen) Struktur und der Reaktivität molekularer (exakter niedermolekularer) Verbindungen der Hauptgruppenelemente (»Molekülverbindungen« der p-Block-Elemente untereinander und gegebenenfalls mit s-Block-Elementen). Im Zusammenhang hiermit befassen sich die nachfolgenden vier Unterkapitel mit den Strukturen (S. 343), den Bindungsmodellen (S. 359), den Reaktionsmechanismen (S. 406) sowie der Stereochemie (S. 443) derartiger Verbindungen. Die der Lehre molekularer Verbindungen der Hauptgruppenelemente zugrundeliegenden Gesetzmäßigkeiten gelten im Wesentlichen auch für die »Komplexchemie«, worunter man die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität molekularer Verbindungen der Nebengruppenelemente versteht (»Komplexverbindungen« der d- und f-Blockelemente mit p-Block-Elementen), deren Grundlagen in einem eigenen Kapitel (S. 1550) besprochen werden. Einen sehr wichtigen Forschungszweig sowohl der Molekül- als auch der Komplexchemie stellt des weiteren die »Metallorganische Chemie« dar, d. h. die Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der »Verbindungen mit Metall-Kohlenstoff-Bindung« (über die Hälfte der Publikationen molekül- und komplexchemischen Charakters befassen sich mit Metallorganischer Chemie). Die Grundlagen letzteren Forschungszweigs sollen ebenfalls in eigenen Kapiteln behandelt werden (vgl. S. 2108, S. 2158).

Die Unterteilung der Chemie molekularer Verbindungen in Molekül- und Komplexchemie ist teils historisch bedingt, teils in gewissen Eigenschaftsunterschieden der Verbindungsklassen begründet. So bilden die vergleichsweise elektronegativen Nicht- und Halbmetalle meist farblose und diamagnetische Moleküle, die vergleichsweise elektropositiven Metalle vielfach farbige und paramagnetische Komplexe, wobei sich die Stufen unterschiedlich oxidierter Nicht- und Halbmetallatome fast immer um zwei Einheiten unterscheiden, während die Metallatome (ohne Hauptgruppenmetalle) auch in dazwischenliegenden Oxidationsstufen existieren. Die Abgrenzung der Molekül- von der Komplexchemie wird darüber hinaus auch in unterschiedlichen Modellen zur Beschreibung des Bindungszustands deutlich. Die Nichtmetallverbindungen höherer Ordnung (S. 163) bezeichnet man gelegentlich ebenfalls als Komplexe und unterscheidet sie als »Nichtmetall-Komplexe« von den »Metall-Komplexen« (Komplexe im engeren Sinn).

Von der Lehre (nieder)molekularer Verbindungen (Molekül- und Komplexchemie) grenzt man die Lehre hochmolekularer Verbindungen – nämlich der Salze (S. 129), hochmolekularen Atomverbindungen (S. 142) und Metalle sowie Legierungen (S. 122) – ab und fasst sie unter dem Begriff »Festkörperchemie« (engl. solid state chemistry) zusammen (»Festkörperverbindungen« werden von s-, p-, d-, f-Block-Elementen sowohl unter- wie miteinander gebildet). Die allgemeinen Kapitel über Molekülchemie (nachfolgend), Komplexchemie (S. 1550) und Festkörperchemie (S. 1648) ergänzen und vertiefen – zusammen mit dem Kapitel über »Kernchemie« (S. 2232) – die in den Kapiteln I–VII erarbeiteten Grundlagen der Chemie.

1 Strukturen der Moleküle

Nachfolgend wird in einem ersten Unterabschnitt 1.1 die – durch Bindungsabstände und -winkel charakterisierte – Gestalt von Molekülen besprochen. Ein sich anschließender zweiter Unterabschnitt 1.2 befasst sich dann mit der Isomerie von Molekülen (S. 152). Als Methode der – für den Chemiker bedeutungsvollen – Strukturvorhersage von Molekülen wird das »VSEPR-Modell« vorgestellt. Bezüglich weiterer Möglichkeiten für Vorhersagen vgl. das im Kapitel 2 beschriebene »LCAO-Modell« (S. 375) und »HO-Modell« (S. 394).

1.1 Der räumliche Bau der Moleküle

Strukturvorhersagen mit dem VSEPR-Modell

i **Geschichtliches.** Zusammenhänge zwischen der Abstoßung von Elektronenpaaren in der Atomaußenschale und der Molekülgeometrie wurden erstmals von N. V. Sidgwick und H. E. Powell im Jahre 1940 gesehen (vgl. Proc. Roy. Soc. A 176 (1940) 153). R. J. Gillespie und R. S. Nyholm (1957) sowie J. L. Hoard und J. V. Silverton (1963) haben dann den Sachverhalt zum »Valence shell electron repulsion model« weiterentwickelt, wobei als physikalische Basis dieses VSEPR-Modells das Pauli-Prinzip erkannt wurde (vgl. hierzu auch J. W. Linnet: »The Electronic Structure of Molecules«, Wiley, New York 1964). Um das VSEPR-Modell anschaulicher und scheinbare Ausnahmen des Modells erklärbarer zu machen deutete man in der Folgezeit die – zunächst nur als Punkte betrachteten – gebundenen und freien Elektronenpaare der Moleküle $(:)_mZL_n$ in »formbehaftete« Elektronendomänen um und maß zudem der Tendenz der Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest zu packen, strukturbestimmende Bedeutung zu (R. J. Gillespie et al. [2]). Es wurde darüber hinaus vorgeschlagen, die Größe von LZL′-Bindungswinkeln über das Verhältnis so genannter »effektiver Bindungslängen« ZL und ZL′ vorherzusagen (D. L. Kepert et al. [2]).

Die geometrische Anordnung (»Stereochemie«, S. 443) von n Liganden L (Atome oder Atomgruppen) sowie m Elektronenpaaren (:) um ein zentrales Hauptgruppenelementatom Z einer Verbindung $(:)_mZL_n$ lässt sich in besonders einfacher Weise durch das von R. J. Gillespie und R. S. Nyholm entwickelte »VSEPR-Modell« (valence shell electron pair repulsion) vorhersagen (vgl. auch S. 150). Letzteres ist allerdings nur anwendbar, wenn die Liganden eine dem Zentralatom ähnlich hohe Elektronegativität aufweisen, d. h. wenn die ZL-Bindungen deutlich kovalenter Natur sind. Die Regeln des VSEPR-Modells ermöglichen mit anderen Worten nur für Verbindungen der p-Block-Elemente untereinander sichere strukturelle Aussagen. Mithilfe von Zusatzannahmen lässt sich jedoch der Gültigkeitsbereich auch auf Verbindungen ML_n von Zentralmetallatomen M des s-, d- und f-Blocks, welche keine d-Außenelektronen aufweisen (z. B. Ca^{2+}, Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, Cr^{6+}, Ln^{3+}, An^{3+}) mit p-Block-Liganden erweitern. Nachfolgend seien zunächst die VSEPR-Regeln, dann Anwendungen und schließlich Ausnahmen dieser Regeln besprochen[1]. Bezüglich weiterer wichtiger Methoden zur Ableitung von Molekülstrukturen vgl. MO-Modell (»Walsh-Diagramme«; S. 390) und VB-Modell (»Hybridorbitale«; S. 394).

1.1.1 VSEPR-Regeln

Ideale $(:)_mZL_n$-Strukturen

Regel 1: Bindende σ- und nichtbindende (freie) n-Elektronenpaare (»Elektronenpaardomänen«) suchen sich wegen ihrer gegenseitigen Abstoßung möglichst weit voneinander zu entfernen. Bindende π-Elektronenpaare müssen zur Vorhersage der idealen Molekülgestalt nicht berücksichtigt werden, da sie zusammen mit dem jeweils zugehörigen σ-Bindungselektronenpaar eine abstoßende Einheit (Domäne) bilden.

[1] Bezüglich der Molekülcluster aus Hauptgruppenelementen, auf die nachfolgend nicht eingegangen wird, vgl. bei den betreffenden Elementen sowie beim Bau der Komplexe von Nebengruppenelementen (S. 1550).

Die physikalische Basis für das VSEPR-Modell liefert das »Pauli-Prinzip« (s. dort), das sich auch wie folgt zum Ausdruck bringen lässt: Elektronen gleichen Spins sind bestrebt, im zur Verfügung stehenden Atomraum den größtmöglichen Abstand voneinander einzunehmen, wogegen sich für Elektronen ungleichen Spins keine derartigen Einschränkungen ergeben. Somit besteht beispielsweise für die 8 Außenelektronen (Elektronenoktett) eines Edelgasatoms $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{E}}}\text{g}:$ eine hohe Wahrscheinlichkeit dafür, dass jeweils vier Elektronen des einen Spins ($\uparrow$) bzw. des entgegengesetzten Spins ($\downarrow$) eine tetraedrische Anordnung einnehmen, wobei beiden Elektronentetraedern $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ freie Beweglichkeit zukommt, sodass insgesamt eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung resultiert. Im Fluorwasserstoff $\text{H}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{F}}}:$ werden zwei Elektronen entgegengesetzten Spins ($\uparrow\downarrow$) in die Bindungsregion als »Elektronenpaardomäne« gezogen. Die beiden Elektronentetraeder $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ rotieren jedoch weiterhin frei um die H–F-Bindungsachse, sodass also die ungebundenen Valenzelektronen des F-Atoms keine Paare bilden, sondern als Folge ihrer elektrostatischen Abstoßung bestrebt sind, sich weit voneinander zu entfernen. Im Wasser $\text{H}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\text{H}$ werden Elektronen entgegengesetzten Spins ($\uparrow\downarrow$) sowohl in die eine als auch die andere H–O-Bindungsregion mit der Folge gezogen, dass die beiden Elektronentetraeder $(\uparrow)_4$ und $(\downarrow)_4$ nicht mehr frei rotieren können. Die gebundenen und freien Valenzelektronen des O-Atoms bilden demzufolge vier Domänen von Elektronenpaaren, die sich im Raum bevorzugt an den Ecken eines Tetraeders aufhalten. Von ihnen sind zwei als gebundene, zwei als ungebundene Elektronenpaardomänen zu klassifizieren. Dem H_2O-Molekül kommt mithin eine gewinkelte Gestalt zu. Es sei in diesem Zusammenhang noch darauf hingewiesen, dass vergleichsweise elektropositive Liganden L in $(:)_mZL_n$, die – wie etwa in Dinatriumoxid $\text{Na}:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}:\text{Na}$ – überwiegend elektrovalent mit Z verknüpft sind, keine Domänen bindender und freier Elektronenpaare ($\uparrow\downarrow$) zu bilden vermögen, sodass etwa den 8 Elektronen des O-Atoms in Na_2O freie Beweglichkeit wie in den Edelgasatomen zukommt und die Geometrie des (gasförmigen) Na_2O-Moleküls (linear) von der Ligand-Ligand-Abstoßung dominiert wird (vgl. hierzu Regel 4). Der betreffende Effekt zeigt sich auch noch bei Molekülen wie $O(SiH_3)_2$ mit etwas geringerem Elektronegativitätsunterschied zwischen Z und L, in welchem aber die Liganden noch deutlich elektropositiver als Z sind, sodass ZL-Bindungen mit hohem elektrovalenten Anteil vorliegen: zwar findet man in $O(SiH_3)_2$ keinen SiOSi-Winkel von 180°, er übertrifft aber mit 144.1° den HOH-Winkel des Wassermoleküls (104.5°) beachtlich (vgl. hierzu weiter unten und S. 150).

Entsprechend Regel 1 resultieren für Moleküle $(:)_mZL_n$ bei zwei bis acht σ- und null m Elektronenpaaren ($n = 2-8$; $m = 0$) in der Außenschale der Z-Atome lineare, trigonal-planare, tetraedrische, trigonal-bipyramidale, oktaedrische, pentagonal-bipyramidale und antikubische Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Hierbei ergibt sich die Zahl der zu berücksichtigenden Elektronenpaare als halbe Summe der von Z und L für Bindungszwecke zur Verfügung gestellten Elektronen (Z liefert alle seine Außenelektronen, L = O, NR usw. 0 Elektronen, L = H, Hal, O^-, OR, NR_2 usw. 1 Elektron, L = OR_2, NR_3 usw. 2 Elektronen). Weist das Zentralatom Z in $(:)_mZL_n$ neben σ- auch n-Elektronenpaare auf ($m > 0$), so spricht man von »pseudo«- oder ψ-trigonal-planaren, -tetraedrischen, -trigonal-bipyramidalen, -oktaedrischen Zentren usw. (ψ von griech. pseudos = Täuschung, Schein). Hierbei kann die Anzahl der n-Elektronenpaare durch eine hochgestellte Zahl an ψ angezeigt werden (z. B. ψ^1- bzw. ψ^2-tetraedrisch im Falle von $:\text{NH}_3$ bzw. $\text{H}_2\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$). Für Moleküle $(:)_mZL_n$ mit zwei, drei bzw. vier σ-Elektronenpaaren ($n = 2,3,4$) resultieren dann im Falle $m = 1$ gewinkelte, trigonal-pyramidale (Z an der Pyramidenspitze) bzw. wippenförmige, im Falle $m = 2$ gewinkelte, lineare bzw. quadratische-planare Strukturen (für Beispiele s. weiter unten). Wegen der unterschiedlichen Abstoßungskräfte von gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren sowie anderen elektronischen Einflüssen haben die betreffenden Verbindungen allerdings keine ideale Geometrie, worauf nun näher eingegangen sei.

Reale $(:)_mZL_n$-Strukturen

Regel 2: Die Abstoßungskraft eines σ-Elektronenpaares (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_mZL_n$ ist kleiner als die eines n-Elektronenpaars (Domäne eines freien Elektronenpaars) oder von $(\sigma + \pi)$-Elektronenpaaren (Domäne einer Mehrfachbindung).

Die Ausdehnung der Elektronenpaardomänen ist im Falle gebundener Elektronenpaare dadurch eingeschränkt, dass die Bindungselektronen durch zwei positive Atomrümpfe angezogen werden, während im Falle ungebundener Elektronenpaare die Elektronen nur im Anziehungsbereich eines positiven Atomrumpfes stehen und demzufolge in der Valenzschale so viel Platz wie möglich beanspruchen. Der größere Raumbedarf der n-Elektronenpaardomänen – Entsprechendes gilt für Mehrfachbindungsdomänen – erklärt dann den Sachverhalt, dass in Molekülen $(:)_mZL_n$ mit n- bzw. $(\sigma + \pi)$- neben σ-Elektronenpaaren die Winkel zwischen den σ-Bindungen kleiner als im idealen Falle sind. Die Form der Elektronenpaardomänen ist für die Molekülgeometrie naturgemäß mitbestimmend, wie aus Nachfolgendem hervorgeht.

Regel 3: Die Abstoßungskraft eines ZL-Bindungselektronenpaars (Domäne einer Einfachbindung) in $(:)_mZL_n$ erniedrigt sich mit wachsendem Elektronegativitätsunterschied $\chi_Z - \chi_L$ und vice versa. Die Differenz ist negativ (positiv), der Wert der Differenz und damit des LZL-Winkels klein (groß), wenn der Ligand elektronegativer (weniger elektronegativ) als das Zentralatom ist. Meist findet man wachsende Abstoßungskraft in der Reihe $ZF < ZCl < ZBr < Z(CH_3) < Z(SiH_3)$.

Die Elektronegativitätsdifferenz $\chi_Z - \chi_L$ bestimmt mit anderen Worten die Form der Elektronenpaardomänen in $(:)_mZL_n$. Die Domänen von σ-Elektronenpaaren gleichen Keulen, deren dickeres Ende beim elektronegativeren Partner lokalisiert ist, wobei sich die Keulenform mit wachsender Elektronennegativitätsdifferenz $(\chi_Z - \chi_L)$ verstärkt. Mit wachsender Elektronegativität von L hinsichtlich weniger elektronegativem Z nimmt die Elektronenpaardomäne somit weniger Platz in der Nähe von Z ein, sodass sich der Winkel zwischen den ZL-Bindungen verkleinert. Die betreffenden ZL-Bindungselektronenpaare verhalten sich also so, als kämen ihnen eine schwächere Abstoßungskraft zu. Da man eine n-Elektronenpaardomäne als ein Bindungselektronenpaar von Z auffassen kann, das einen imaginären Liganden der Elektronegativität Null bindet, erklärt sich zwanglos, weshalb Domänen ungebundener Elektronenpaare besonders viel Platz in der Nähe von Z benötigen. Etwas regelwidrig verhalten sich ZH-Bindungsdomänen, deren Abstoßungskraft vielfach kleiner als erwartet ist, so als wäre das Proton Bestandteil der Domäne (man nutzt für H-haltige Verbindungen besser Regel 4).

Regel 4: In Verbindungen $(:)_mZL_n$ bestimmt die Tendenz der als harte Kugeln interpretierbaren Liganden L und Pseudoliganden (:), sich dichtest um das Zentralatom Z zu packen, die Molekülgeometrie. Als Folge hiervon verkleinern sich die LZL-Bindungswinkel in der Regel mit zunehmenden ZL-Bindungslängen und vice versa.

Regel 4 schließt die Regeln 2 und 3 mit ein und gestattet darüber hinaus noch qualitative Aussagen über ZL-Bindungslängen und LZL-Bindungswinkel (s. unten). Von Bedeutung ist die »Packungsregel« im Falle kleiner Zentren Z (2. Periode) bereits bei drei oder vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren, bei größeren Zentren Z (höhere Perioden) erst bei mehr als vier Liganden nebst n-Elektronenpaaren. Insbesondere bei hoher Koordination des Zentralatoms kann die Neigung zu dichtester Ligandenpackung die abstoßende Wirkung eines freien Elektronenpaars (Regel 2) sogar übertreffen, sodass letzteres als »stereochemisch unwirksames Elektronenpaar« erscheint.

Bei der Besprechung der Ionen- und zwischenmolekularen Bindungen wurde darauf hingewiesen (vgl. S. 131, 172), dass abstoßende Kräfte (»Austauschabstoßung«) der sich durchdringenden Elektronenschalen der Ionen und Moleküle eine gegenseitige – auf anziehende Kräfte zurückgehende – Annäherung der betreffenden Spezies nur bis zu einem bestimmten Abstand d_0 zulassen. Die Austauschabstoßung ist hierbei eine Folge des weiter oben erwähnten »Pauli-

Prinzips«, wonach die Annäherung von Elektronen gleichen Spins energetisch ungünstig ist. Naturgemäß wirkt letzterer Effekt auch zwischen den Liganden L und Pseudoliganden (:) in $(:)_mZL_n$ und ist für den in Regel 4 dargelegten Sachverhalt des »LCP-Modells« (ligand close-packing Modell) verantwortlich. Hiernach nähern sich gleichartige Liganden einander höchstens bis zum Abstand $2r_0$ mit r_0 = aktueller Ligandenradius.

Der Radius r_0 verkleinert sich mit abnehmender Partialladung eines bestimmten mit Z verknüpften Ligandenatoms. Beispielsweise nimmt r_0 der F-Atome in BeF_2, BF_3, CF_4 ($\chi_{Be/B/C}$ = 1.5/2.0/2.5; Partialladungen des F-Atoms –0.88, –0.81, –0.61) von 1.28 über 1.13 nach 1.08 Å ab. Andererseits vergrößert sich r_0 eines bestimmten Liganden mit zunehmender Koordinationszahl von Z, was auf eine Z–L-Bindungsverlängerung hinausläuft (z. B. d_{BeF} in BeF_3^-/BeF_4^{2-} = 1.49/1.55 Å). Nur am Rande sei noch bemerkt, dass r_0 natürlich auch durch die Größe des Ligandenatoms (d. h. durch dessen Periodennummer), durch die Raumerfüllung der gegebenenfalls mit den Ligandenatomen zusätzlich verknüpften Atomgruppen bzw. durch den mesomeren Ladungsausgleich innerhalb der ZL-Gruppen bestimmt wird.

1.1.2 Anwendungen der VSEPR-Regeln

Lineare, trigonale, pseudotrigonale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül zwei oder drei (σ + n)-Elektronenpaare, so stoßen sich diese gemäß Regel 1 des VSEPR-Modells in entgegengesetzte (diagonale) Richtungen (a) bzw. nach den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (b, c) ab, da sie dann den größtmöglichen Abstand voneinander aufweisen (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.1 und Tab. 10.1).

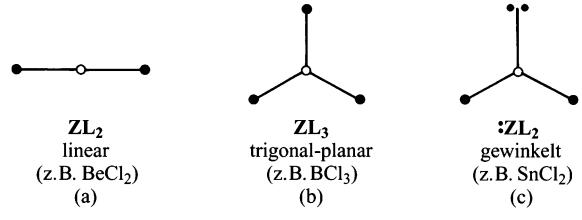


Abb. 10.1

Dementsprechend haben Moleküle wie O=C=O oder H–C≡N eine lineare Gestalt und Moleküle wie BCl_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3 eine trigonal-planare Gestalt (Bindungswinkel 180° bzw. 120°; für weitere Beispiele vgl. Tab. 10.5). Ist eines der drei strukturbedingenden Elektronenpaare wie im Falle von O–Ö=O, O–N̈=O$^-$ oder Cl–N̈=O ein freies n-Elektronenpaar, so wird aus dem trigonal-planaren Molekül ZL_3 ein gewinkeltes Molekül $:ZL_2$ mit Bindungswinkeln um 120° (Abb. 10.1c, vgl. Tab. 10.5).

Die 3 Liganden in Molekülen wie SO_3, NO_3^-, CO_3^{2-} sind nicht ausschließlich über σ-, sondern zusätzlich über π-Bindungen mit dem Zentralatom verknüpft (S. 642, 832, 1048). Da sich aber die π-Bindungen gleichmäßig über alle ZL-Bindungen verteilen, kommt es zu keinen Abweichungen der Strukturen von der »idealen« trigonal-planaren Molekülgeometrie. Erstreckt sich demgegenüber in einem Komplex $L_nZ{=}L'$ eine Doppelbindung wie z. B. in »Ethylenen« $L_2C{=}CH_2$ oder »Ketonen« $L_2C{=}O$ (L u. a. H, Halogen) im Wesentlichen nur zu einem Liganden, so resultieren im Sinne der Regel 2 »reale« Molekülgeometrien mit Bindungswinkeln LZL < 120° und LZL′ > 120° (vgl. Tab. 10.1), da die Abstoßungskraft einer Mehrfachbindung etwas größer als die einer Einfachbindung ist (die Doppelbindungsdomäne hat in Ethylenen $L_2C{=}CH_2$ eine gestreckte ellipsoide Form; zur Minimierung der Wechselwirkungen mit den LC- und CH-Einfachbindungsdomänen liegen die L_2C- und CH_2-Ebenen senkrecht zur langen Achse der Doppelbindungsdomäne). Dass sich die LZL-Winkel hierbei in der Richtung

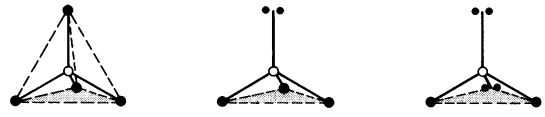
Tab. 10.1 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger Moleküle $L_2C{=}L'$ und $L{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}{=}L'$.

$\sphericalangle$LZL in $L_2C{=}L'$					$L{-}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}{=}L'$	$\sphericalangle$LZL'
$H_2C{=}CH_2$	$\leftarrow$	$Cl_2C{=}CH_2$	$\leftarrow$	$F_2C{=}CH_2$	$O{-}\ddot{O}{=}O$	116.8°
(117.7°)		(114.0°)		(109.3°)	$O{-}\ddot{N}{=}O^-$	115.4°
$\uparrow$		$\uparrow$		$\uparrow$	$F{-}\ddot{N}{=}O$	110°
$H_2C{=}O$	$\leftarrow$	$Cl_2C{=}O$	$\leftarrow$	$F_2C{=}O$	$Cl{-}\ddot{N}{=}O$	113°
(115.8°)		(111.3°)		(108.0°)	$Br{-}\ddot{N}{=}O$	117°

$H_2C{=}L' > Cl_2C{=}L' > F_2C{=}L'$ bzw. $L_2C{=}CH_2 > L_2C{=}O$ verkleinern (Tab. 10.1), beruht darauf, dass der Elektronegativitätsunterschied zwischen Kohlenstoff und L bzw. L' in gleicher Richtung wächst, was eine Verminderung der Abstoßungskraft der Bindungen LC bzw. CL' bedingt (Regel 3).

Auch im Falle der in Tab. 10.1 aufgeführten Moleküle des Typs $:ZL_2$ beobachtet man Bindungswinkel $< 120°$ (Regel 2). Ersichtlicherweise ist mithin die Abstoßungskraft eines freien Elektronenpaars im Falle von O_3 oder NO_2^- sogar größer als die der vorliegenden Mehrfachbindungen $[O{-}O{=}O \longleftrightarrow O{=}O{-}O]^-$, $[O{-}N{=}O \longleftrightarrow O{=}N{-}O]^-$. Die Abnahme des Bindungswinkels in Richtung BrNO > ClNO > FNO (Tab. 10.2) geht auf die wachsende Elektronegativitätsdifferenz $\chi_{Hal} - \chi_N$ zwischen Halogen und Stickstoff in gleicher Richtung zurück (Regel 3).

Tetraedrische und pseudotetraedrische Strukturen. Gleiche Liganden. Vier $(\sigma + n)$-Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom tetraedrisch bzw. pseudotetraedrisch aus, was zu »tetraedrischen«, »trigonal-pyramidalen« bzw. »gewinkelten« Molekülen ZL_4, $:ZL_3$ bzw. $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}L_2$ führt (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.2 sowie Tab. 10.2).



ZL_4 tetraedrisch (z.B. $SiCl_4$) (d) | $:ZL_3$ pyramidal (z.B. PCl_3) (e) | $\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}L_2$ gewinkelt (z.B. SCl_2) (f)

Abb. 10.2

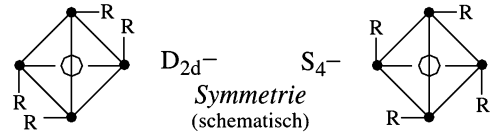
Allerdings entsprechen die LZL-Bindungswinkel aufgrund unterschiedlicher Abstoßungskräfte der freien und gebundenen Elektronenpaare von Z sowie Radien von L (vgl. Regeln 2, 3, 4) meist nicht dem Tetraederwinkel von 109.5°.

Der Bindungswinkel in »Wasserstoffverbindungen« ZH_4, ZH_3 und ZH_2 der Tetrele, Pentele und Chalkogene erniedrigt sich gemäß Tab. 10.2 für Elemente der gleichen Periode in Richtung ZH_4, ZH_3, ZH_2 (wachsende Anzahl von freien Elektronenpaaren; Regel 2), für Elemente der gleichen Gruppe (ohne ZH_4 mit wachsender Ordnungszahl des Elements (Regel 4). Die Zunahme der Bindungswinkel im Falle von »Pentel«- und »Chalkogenhalogeniden« ZX_3 bzw. ZX_2 in Richtung $SbX_3 \rightarrow AsX_3 \rightarrow PX_3 \rightarrow NX_3$ bzw. $TeX_2 \rightarrow SeX_2 \rightarrow SX_2 \rightarrow OX_2$ (X jeweils F, Cl, Br oder I; vgl. Tab. 10.2) oder in Richtung $ZF_3 \rightarrow ZCl_3 \rightarrow ZBr_3 \rightarrow ZI_3$ bzw. $ZF_2 \rightarrow ZCl_2 \rightarrow ZBr_2$ (Z jeweils N bis Sb oder O bis Te; vgl. Tab. 10.2) lässt sich über den abnehmenden Radius des Pentels bzw. Chalkogens oder den zunehmenden Radius des Halogens erklären (Regel 4; zum gleichen Ergebnis führt die Betrachtung der Elektronegativitätsdifferenzen von Z und L; Regel 3). Gemäß Regel 3 kann die Vergrößerung des Bindungswinkels in Richtung $NF_3 \rightarrow NH_3$ und $OF_2 \rightarrow OH_2$ gedeutet werden, aber nicht ohne weiteres die Winkelverkleinerung in Richtung

Tab. 10.2 Bindungswinkel (wachsend in Pfeilrichtung) einiger tetraedrischer und pseudotetraedrischer Moleküle ZL_4, $:ZL_3$, $\ddot{Z}L_2$ (gasförmiger Zustand).

Wasserstoffverbindungen			Halogenverbindungen								
CH_4	← NH_3	← H_2O	NF_3	→ NCl_3	→ NBr_3	→ NI_3	OF_2	→ OCl_2	→ OBr_2
(109.5°)	(107.3°)	(104.5°)	(102.4°)	(107.4°)	(?)	(?)	(103.7°)	(110.9°)	(112.3°)
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
SiH_4	← PH_3	← H_2S	PF_3	→ PCl_3	→ PBr_3	→ PI_3	SF_2	→ SCl_2	→ SBr_2
(109.5°)	(93.4°)	(92.3°)	(97.4°)	(100.1°)	(101.0°)	(ca. 102°)	(98.2°)	(102.7°)	(?)
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
GeH_4	← AsH_3	← H_2Se	AsF_3	→ $AsCl_3$	→ $AsBr_3$	→ AsI_3	SeF_2	→ $SeCl_2$	→ $SeBr_2$
(109.5°)	(92.1°)	(91.0°)	(96.0°)	(98.6°)	(99.7°)	(100.2°)	(95.8°)	(99.6°)	(100°)
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
SnH_4	← SbH_3	← H_2Te	SbF_3	→ $SbCl_3$	→ $SbBr_3$	→ SbI_3	TeF_2	→ $TeCl_2$	→ $TeBr_2$
(109.5°)	(91.6°)	(89.5°)	(95.0°)	(97.2°)	(98.2°)	(99.1°)	(93.3°)	(97.0°)	(98.3°)

$NCl_3 \rightarrow NH_3$ bzw. $PCl_3 \rightarrow PH_3$ bzw. $Cl_2O \rightarrow H_2O$ usw. In letzteren Fällen hilft jedoch Regel 4 weiter. Interessanterweise besitzen Tetrelverbindungen ZL_4 mit vier gleichen, aber mehratomigen Liganden L wie OR, NR_2, CR_2R' – anders als solche mit vier einatomigen oder linearen Liganden L wie H, Hal, CN – nichttetraedrische Strukturen mit vier gleichen ZL-Bindungslängen, aber unterschiedlichen LZL-Bindungswinkeln bzw. L ··L-Abständen (vier LZL-Winkel größer, zwei kleiner 109.5° und umgekehrt). Als Beispiele mögen die isoelektronischen Verbindungen $B(OMe)_4^-$ (Abb. 10.3g) und $C(OMe)_4$ (Abb. 10.3h) dienen (Me = CH_3).



$Z(LR)_4$
verzerrt-tetraedrisch
(g) z.B. **$B(OMe)_4^-$**

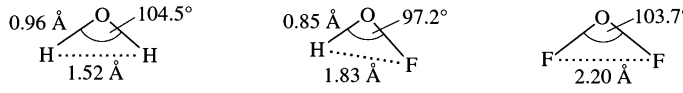
$Z(LR)_4$
verzerrt-tetraedrisch
(h) z.B. **$C(OMe)_4$**

Abb. 10.3

Die Verzerrungen lassen sich wie folgt erklären: Anders als in einatomigen oder linearen Liganden ist die Ladungsverteilung der mit Z verknüpften Atome nicht linearer Liganden L axialasymmetrisch, sodass Ligandenatome von ZL_4 unterschiedliche Radien r_0 in unterschiedlichen Richtungen aufweisen. Es lässt sich zeigen, dass die Liganden in solchen Fällen besonders dicht gepackt sind, wenn die Moleküle ZL_4 die Symmetrie D_{2d} bzw. S_4 anstelle T_d besitzen (weitere Beispiele für ZL_4 mit D_{2d}-Symmetrie: $B(OH)_4^-$, $C(NHMe)_4$; mit S_4-Symmetrie: $C(OH)_4$, $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2CH_3)_4$, $Ti(NMe_2)_4$, $V(OtBu)_4$).

Ungleiche Liganden. Auffallenderweise liegt der HOF-Winkel in »Hypofluoriger Säure« HOF nicht zwischen dem H_2O- und OF_2-Winkel (104.5°, 103.7°), sondern ist mit 97.2° wesentlich kleiner. Regel 4 ermöglicht eine einfache Erklärung für diesen Sachverhalt: der kleine HOF-Winkel ist – im Sinne der Formeln (Abb. 10.4) – eine Konsequenz der gegebenen Ligandenradien und der unterschiedlichen Bindungslängen in HOF.

In entsprechender Weise erklären sich die kleinen HOX-Winkel in HOCl sowie HO(OH). Die Tendenz zu dichtester Ligandenpackung zeigt sich auch eindrucksvoll im vergleichsweise konstanten F ··F-Abstand von 2.27 Å in Borverbindungen wie BF_2X (X = F, Cl, OH, NH_2) oder BF_3X ($X = F^-$, NMe_3, CH_3^-, CF_3^-) und von 2.16 Å in Kohlenstoffverbindungen wie CF_2Y (Y = CH_2, CF_2, O) oder CF_3X ($X = F$, Cl, O^-, OF). In Verbindungen wie SO_2X_2, POX_3 oder



(r_0(H) = 0.76 Å) (i) **H_2O**

(r_0(H)+r_0(F) = 1.86 Å) (j) **HOF**

(r_0(F) = 1.10 Å) (k) **OF_2**

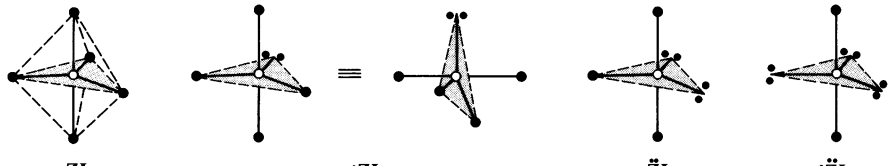
Abb. 10.4

SNF_3 beanspruchen die Mehrfachbindungsdomänen S=O, P=O, S≡N mehr Raum als die Einfachbindungsdomänen S−X, P−X, sodass die Winkel OSO, OSX, OPX größer als die von SXS, XPX sind (z. B. OSO/ClSCl in SO_2Cl_2 123.5/100.3°; Regel 2). Tatsächlich liegen in den betreffenden Molekülen neben kovalenten σ- noch elektrovalente SO-, PO-, SN-Bindungen vor (vgl. S. 166; nachfolgend werden die betreffenden Doppelbindungen als »formal« bezeichnet). Offensichtlich kommt O bzw. N mit hoher negativer Partialladung in Verbindungen $(:)_mZL_n$ ein vergleichsweiser großer Ligandenradius zu (Regel 4).

Trigonal-bipyramidale, pseudotrigonal-bipyramidale und quadratisch-pyramidale Strukturen.

Ideale Strukturen. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül fünf (σ+ n)-Elektronenpaare, so richten sich diese im Sinne des VSEPR-Modells nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide aus. Zum Unterschied vom regulären Tetraeder (s. oben) oder Oktaeder (s. unten), dessen Eckplätze alle gleichwertig sind, muss man bei der trigonalen Bipyramide zwei Arten von Positionen unterscheiden: 3 gleichwertige äquatoriale und 2 davon verschiedene, gleichwertige axiale Plätze. Es gilt hierbei die Regel, dass die freien Elektronenpaare die äquatorialen Positionen einnehmen, was man folgendermaßen erklären kann: die axialen Elektronenpaare werden von drei äquatorialen, die äquatorialen aber nur (d. h. schwächer) von zwei axialen, im rechten Winkel angeordneten Elektronenpaaren abgestoßen (die Abstoßung der unter 120°-Winkeln angeordneten äquatorialen Elektronenpaare untereinander ist wegen ihrer großen Entfernung zu vernachlässigen); infolgedessen besetzen σ-Elektronenpaare erstere, freie Elektronenpaare letztere Positionen in der pseudo-trigonalen Bipyramide (Regel 2). Im Sinne des Besprochenen sind damit Moleküle $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ wie folgt gebaut: bei fünf Liganden (kein freies Elektronenpaar) gemäß (Abb. 10.5l) »trigonal-bipyramidal« (ZL_5, z. B. PF_5), bei 4 Liganden (1 freies Elektronenpaar) gemäß (Abb. 10.5m) »verzerrt-tetraedrisch« ≡ »wippenförmig« ($:ZL_4$, z. B. $:SF_4$), bei 3 Liganden (2 freie Elektronenpaare) gemäß (Abb. 10.5n) »T-förmig« ($\ddot{:}\ddot{Z}L_3$, z. B. $\ddot{:}\ddot{B}rF_3$) und bei 2 Liganden (3 freie Elektronenpaare) gemäß (Abb. 10.5o) »linear« ($\ddot{:}\ddot{Z}L_2$, z. B. $\ddot{:}\ddot{X}eF_2$). Bezüglich weiterer Beispiele für trigonal-bipyramidale, wippenförmige, T-förmige, lineare Strukturen vgl. Tab. 10.3.

Nur wenig energiereicher als die Ausrichtung von fünf Elektronenpaaren nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide ist die Ausrichtung nach den Ecken einer quadratischen Pyramide (vgl. Abb. sowie Berry-Pseudorotation von Molekülen ZL_5 auf S. 893). Kleine Effekte



ZL_5 trigonal-bipyramidal (z.B. PF_5) (l)

$:ZL_4$ verzerrt-tetraedrisch bzw. wippenförmig (z.B. SF_4) (m)

$\ddot{:}\ddot{Z}L_3$ T-förmig (z.B. BrF_3) (n)

$\ddot{:}\ddot{Z}L_2$ linear (z.B. XeF_2) (o)

Abb. 10.5

Tab. 10.3 Bau von $(:)_mZL_n$ (Z = Hauptgruppenelement; $m+n = 2$–9; vgl. S. 150, 1570).

Elektronenpaare von Z		Verbindung		Beispiele
Zahl	Anordnung	Typ	Geometrie	(g = gasf., b = ber.; R = Organyl, py = Pyridin, Me = CH_3)
2	linear	ZL_2	linear	BO_2^-, CO_2, NO_2^+, N_3^-, HCN, (Be, Mg) H_2 (g), (Be, Mg)X_2 (g), Ca(Br, Cl, F)$_2$ (g), Sr(Br, I)$_2$ (g)
	gewinkelt	ZL_2	gewinkelt	Sr(F, Cl)$_2$ (g), BaX_2 (g), (Ca–Ba)(H, Me, NH_2)$_2$ (b)
3	(pseudo-) trigonal-planar	ZL_3	trigonal-planar	BCl_3, GaI_3, $InMe_3$, CO_3^{2-}, COX_2, NO_2X, NO_3^-, SO_3, TeO_3 (g), (Be–Ba)X_3^- (b)
		ZL_3	pyramidal	InH_3 (g), (Sr, Ba)$(OH_2, NH_3)_3^{2+}$
		$:ZL_2$	gewinkelt	CF_2, $SiCl_2$, (Sn, Pb)X_2 (g), NOX, NO_2^-, O_3, SO_2, NSF, XO_2^-
4	(pseudo-) tetraedrisch	ZL_4	tetraedrisch	BF_4^-, CH_4, NH_4^+, NR_3O, NSF_3, POX_3, PO_3F^{2-}, SO_3X^-, R_2SO_2, SO_2X_2, SO_4^{2-}, ClO_4^-, XeO_4
		$:ZL_3$	trigonal-pyramidal	CH_3^-, NH_3, H_3O^+, PX_3, SOX_2, SO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, XO_3^-, ClO_2F, XeO_3
		$:\!\ddot{Z}L_2$	gewinkelt	NH_2^-, H_2O, H_2F^+, SX_2, ClO_2^-, Cl_2O, I_3^+, XeO_2
5	(pseudo-) trigonal-bipyramidal	ZL_5	trigonal-bipyramidal	$P(F, Cl, Ph, OPh)_5$, A_5F_5, $SbCl_5$, SYF_4 (Y = O, N, Me, CH_2) (As, Sb)$Ph_5 \cdot \frac{1}{2}\,C_6H_{12}$, IO_2F_3, $IO_3F_2^-$, XeO_2F_2
		$:ZL_4$	wippen-förmig	(P, As)F_4^-, (S, Se)F_4, RSX_3, R_2SX_2, R_2SeX_2, $TeCl_4$, R_2TeX_2, (Br, I)F_4^-, $ClOF_3$, $IO_2F_2^-$, XeO_2F_2
		$:\!\ddot{Z}L_3$	T-förmig	ClF_3, BrF_3, ICl_3, RIX_2, $XeOF_2$, XeF_3^+
		$:\!\ddot{Z}L_2$	linear	ICl_2^-, $IBrCl^-$, I_3^-, KrF_2, XeF_2
	quadratisch-pyramidal	ZL_5	quadratisch-pyramidal	$SbPh_5$, $BiPh_5$, $InCl_5^{2-}$, $Mg(OPMe_3)_5^{2+}$
	pentagonal-planar	ZL_5	pentagonal-planar	$In[Mn(CO)_4]_5^{2-}$
6	(pseudo-) oktaedrisch (= trigonal antiprism.)	ZL_6	oktaedrisch	AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-}, PF_6^-, SF_6, SeF_6, $Te(OH)_6$, ClF_6^+, BrF_6^+, IF_6^+, IO_6^{5-}, IOF_5, XeO_6^{4-}, XeO_2F_4
		$:ZL_5$	quadratisch-pyramidal	SbF_5^{2-}, $SbCl_5^{2-}$, SF_5^-, $SeOCl_2py_2$, TeF_5^-, $TeCl_5^-$, ClF_5, BrF_5, IF_5, $ClOF_4^-$, XeF_5^+, $XeOF_4$
		$:\!\ddot{Z}L_4$	quadratisch	BrF_4^-, IF_4^-, ICl_4^-, XeF_4
	pentagonal-pyramidal	ZL_6	pentagonal-pyramidal	SbCl(15-Krone-5)$^{2+}$, BiCl(15-Krone-5)$^{2+}$ (15-Krone-5 = $(-CH_2CH_2O-)_5$)
7	(pseudo-) pentagonal-bipyramidal	ZL_7	pentagonal-bipyramidal	IF_7, IOF_6^-, TeF_7^-, $TeOF_6^{2-}$, $TeF_6(OMe)^-$, $TeF_5(OMe)_2^-$, SbF_7^{2-}, BiF_7^{2-}
		$:ZL_6$	pentagonal-pyramidal	$XeOF_5^-$
		$:\!\ddot{Z}L_5$	pentagonal-planar	XeF_5^-, IF_5^{2-}, XeF_4CN^-
	(pseudo-) überkappt-oktaedrisch	$:ZL_6$	verzerrt-oktaedrisch	SeF_6^{2-}, TeF_6^{2-}, IF_6^-, XeF_6
			regulär-oktaedrisch	SnX_6^{4-}, PbX_6^{4-}, SbX_6^{3-}, BiX_6^{3-}, SeX_6^{2-}, TeX_6^{2-}, BrF_6^- (X = Cl, Br und z. T. I)
8	antikubisch	ZL_8	antikubisch	TeF_8^{2-}, IF_8^-
	überkappt-prismatisch	$:ZL_7$	überkappt-prismatisch	XeF_7^-
9	3fach-kappt-prismatisch	$:ZL_9$	3fach-kappt-prismatisch	$Bi(H_2O)_9^{3+}$
	antikubisch	$:ZL_8$	antikubisch	XeF_8^{2-}

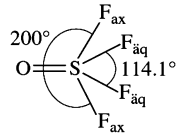
(hervorgerufen durch Einflüsse der Kristallpackung oder der Liganden) genügen demgemäß, um die trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 10.5l) eines zentralen Atoms in eine quadratisch-pyramidale überzuführen. Trotzdem sind die meisten Moleküle ZL_5 (z. B. $PHal_5$, $AsHal_5$, $SbHal_5$, aber auch $SbMe_5$, $BiMe_5$, $Sb(p\text{-}Tolyl)_5$, $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$) trigonal-bipyramidal gebaut, doch finden sich in Kristallen manchmal quadratisch-pyramidale Strukturen ($Sb(C_6H_5)_5$), $Bi(C_6H_5)_5$: vgl. Tab. 10.3; trigonal-bipyramidales $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$ steht in Lösung mit quadratisch-bipyramidalem $Bi(o\text{-}FC_6H_4)_5$ im Gleichgewicht). »Pseudo-quadratisch-pyramidal« gebaute Moleküle $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ sind bisher unbekannt. Deutlich energiereicher als die Ligandenausrichtung nach den Ecken einer trigonalen Bipyramide, ist eine solche nach den Ecken eines »Pentagons« (Beispiel in Tab. 10.3).

Reale Strukturen mit gleichartigen Liganden. (Vgl. Abb. 10.6) Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren führt zu gewissen Abweichungen der Atomlagen von den idealen Positionen der vorstehend behandelten geometrischen Körper. Und zwar bedingt die größere Abstoßungskraft der freien Elektronenpaare in Molekülen $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ eine Verkleinerung des idealen Bindungswinkels (Regel 2). Hierbei ist die Domäne eines äquatorialen freien Elektronenpaars – entsprechend der gegebenen Platzverhältnisse – mehr in äquatorialer als in axialer Richtung verteilt und verkleinert folglich äquatoriale Bindungswinkel stärker als axiale. So beträgt etwa beim $:SF_4$-Molekül (m) der Winkel $F_{ax}SF_{ax}$ statt 180 nur 173°, der Winkel $F_{äq}SF_{äq}$ statt 120 sogar nur 101°. Im BrF_3-Molekül (n) beträgt der Winkel $Br_{ax}FBr_{äq}$ statt 90 nur 86° ($\sphericalangle Br_{ax}FBr_{ax}$ also 172°). Das $:XeF_2$-Molekül (o) ist verständlicherweise exakt linear, da die drei freien Elektronenpaare symmetrisch um die axiale Bindung angeordnet sind. Ebenso kommen auch im PF_5-Molekül (l) den FPF-Winkeln die zu erwartenden idealen Werte von 90 bzw. 120° zu.

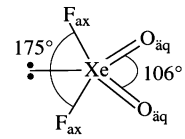
Besetzen in einem Molekül $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$ gleichartige Liganden äquatoriale und axiale Plätze einer trigonalen Bipyramide, so sind die axialen Bindungen länger als die äquatorialen, da axiale Elektronenpaare von den Liganden stärker als äquatoriale abgestoßen werden (s. oben). Das »trigonal-bipyramidale« Zentralatom verhält sich so, als wäre sein Radius in der axialen Richtung größer als in der äquatorialen; man hat es sich also nicht als Kugel sondern als Ellipsoid vorzustellen. Im PF_5-Molekül (l) beträgt z. B. $P-F_{ax} = 1.577$ und $P-F_{äq} = 1.534$ Å, im SF_4-Molekül (m) $S-F_{ax} = 1.646$ und $S-F_{äq} = 1.545$ Å und im BrF_3-Molekül (n) $Br-F_{ax} = 1.810$ und $Br-F_{äq} = 1.721$ Å. In quadratisch-pyramidalen Molekülen ZL_5 ist umgekehrt die axiale Bindung kürzer als die Bindung zu einem Liganden in der Basis.

Reale Strukturen mit ungleichartigen Liganden. Die unterschiedliche Abstoßungskraft der Ligandenbindungen (Regel 3) hat zur Folge, dass Liganden in Molekülen $(:)_mZL_n$ $(m+n=5)$, falls sie verschiedenartig sind, bevorzugt axiale oder äquatoriale Plätze in der trigonalen Bipyramide einnehmen. Und zwar besetzen die Liganden mit der größten Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen erwartungsgemäß äquatoriale Plätze, die ja auch von den freien Elektronenpaaren aus den oben besprochenen Gründen bevorzugt werden. So sind die stark elektronegativen Fluoratome in PCl_4F bzw. PCl_3F_2 axial, die weniger elektronegativen Methylgruppen in PF_4Me bzw. PF_3Me_2 äquatorial gebunden.

In analoger Weise nehmen die »formal« doppelt gebundenen Sauerstoff-Liganden (s. oben) in den isoelektronischen Molekülen SOF_4 und XeO_2F_2 äquatoriale Stellungen ein (vgl. Abb. 10.6). Entsprechendes wie für SOF_4 gilt für Moleküle SYF_4 (Y = NMe, CH_2), wobei die S=NMe- bzw. $S=CH_2$-Ebenen senkrecht zur äquatorialen Molekülebene orientiert sind (Folge der Ausrichtung ovaler Doppelbindungsdomänen senkrecht zur S=NMe- bzw. $S=CH_2$-Ebene und parallel zur Äquatorebene der trigonalen Bipyramide (s. oben)). Bemerkenswerterweise ist der $F_{ax}ZF_{ax}$-Winkel in SOF_4 auf der Sauerstoffseite $> 180°$, was andeutet, dass die S=O-Domäne in Abb. 10.6p F_{ax} stärker abstößt als zwei $S=F_{äq}$-Domänen, während die beiden $Xe=O_{äq}$-Domänen



(p) SOF_4

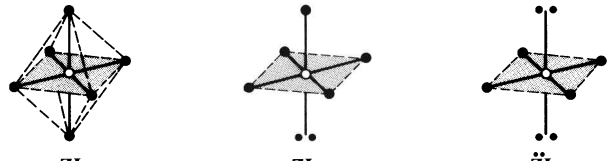


(q) XeO_2F_2

Abb. 10.6

in Abb. 10.6q stärkere Abstoßungskräfte auf F_{ax} entwickeln als das freie, in der Äquatorebene ausgebreitete Elektronenpaar.

Oktaedrische und pseudooktaedrische Strukturen. Ideale Strukturen. Sechs ($\sigma + n$) Valenzelektronenpaare richten sich nach den VSEPR-Modellvorstellungen (Regel 1) um ein Zentralatom oktaedrisch bzw. pseudooktaedrisch aus, was zu »oktaedrischen«, »quadratisch-pyramidalen« bzw. »quadratisch-planaren« Molekülen ZL_6, $:ZL_5$, $\ddot{Z}L_4$ führt (z. B. SF_6, $:BrF_5$, $\ddot{X}eF_4$, vgl. Abb. 10.7r–t und bezüglich weiterer Verbindungsbeispiele Tab. 10.3; erwartungsgemäß besetzen zwei freie Elektronenpaare in pseudooktaedrischen Molekülen $\ddot{Z}L_4$ gegenüberliegende Plätze (»*trans*-Stellung«), in denen sie am weitesten voneinander entfernt sind).



ZL_6
oktaedrisch
(z.B. SF_6)
(r)

$:ZL_5$
quadratisch-pyramidal
(z.B. BrF_5)
(s)

$\ddot{Z}L_4$
quadratisch
(z.B. XeF_4)
(t)

Abb. 10.7

Etwas energiereicher als die Ausrichtung von sechs Elektronenpaaren nach den Ecken eines Oktaeders (trigonales Antiprisma) ist die Ausrichtung nach den Ecken eines »trigonalen Prismas« (vgl. Abb. 10.8z ohne Kappe) oder einer »pentagonalen Pyramide«.

Reale Strukturen. Die unterschiedliche Abstoßungskraft von freien und bindenden Elektronenpaaren (Regel 2) bedingt im Falle von $:ZL_5$-Molekülen Abweichungen der Atomlagen von der idealen Position. Und zwar werden die vier in der quadratischen Basisfläche liegenden σ-Bindungen von dem nicht bindenden Elektronenpaar stärker abgestoßen als von dem zur oberen Spitze der Pyramide führenden bindenden Elektronenpaar, sodass das Zentralatom unterhalb dieser Basisfläche liegt, und die Bindungen zu den Basisliganden länger sind als die zum axialen Liganden. So beträgt etwa der Valenzwinkel $F_{Achse}BrF_{Basis}$ in $:BrF_5$ statt 90° nur 85°: auch ist der Bindungsabstand $F_{Achse}Br$ mit 1.69 Å kleiner als der Abstand BrF_{Basis} (1.77 Å). Die Bindungswinkel LZL von ZL_6- und $\ddot{Z}L_4$-Molekülen (alle ZL-Bindungen bei gleichartigen Liganden gleich lang) entsprechen der Erwartung von 90°.

Enthält ein Molekül $(:)_mZL_n$ $(m+n=6)$ ungleichartige Liganden, so besetzen die Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen wiederum Positionen, die auch von den freien Elektronenpaaren eingenommen würden. So nimmt etwa im quadratisch-pyramidal gebauten Molekül $:XeOF_4$ (isoelektronisch mit IF_5) der »formal« doppelt gebundene Sauerstoff-Ligand die axiale Stellung eines der beiden freien Elektronenpaare im $\ddot{X}eF_4$-Molekül (Abb. 10.7t) ein.

Strukturen von Molekülen $(:)_mZL_n$ mit $(m+n) > 6$. Keine freien Elektronenpaare. Umfasst die Valenzschale des Zentralatoms in einem Molekül ZL_n sieben, acht oder neun bindende σ-Elektronenpaare, so richten sich diese nach den Ecken einer »pentagonalen Bipyramide« (Abb. 10.8u), eines »Antikubus« (Abb. 10.8α) oder eines »dreifach-überkappten trigonalen Prismas« (Abb. 10.8γ) aus. Sieben, acht oder neun Liganden in Verbindungen ZL_n (kein freies Elektronenpaar) ordnen sich infolgedessen »pentagonal-bipyramidal«, »antikubisch« oder »dreifach-überkappt prismatisch« an (für Verbindungsbeispiele vgl. Abb. 10.8u, α, γ und Tab. 10.3). Energetisch vergleichbar mit ZL_n ist – im Rahmen des VSEPR-Modells – anstelle von (Abb. 10.8u) auch das »überkappte Oktaeder« (Abb. 10.8x) sowie das »überkappte trigonale Prisma« (Abb. 10.8z), anstelle von (Abb. 10.8α) auch das »Dodekaeder« (Abb. 10.8β). In keinem Falle sind bisher Beispiele für Verbindungen ohne freie Z-Elektronenpaare mit letzteren Geometrien für Z = p-Block-Element, sondern nur solche für Z = d-Block-Element bekannt geworden (vgl. Abb. 10.8x, z, β).

Im Gegensatz zum Antikubus (Abb. 10.8α), dessen Eckplätze alle gleichartig sind, gibt es bei der pentagonalen Bipyramide (Abb. 10.8u) äquatoriale und – davon verschiedene – axiale Plätze. Im Falle pentagonal-bipyramidal gebauter Moleküle ZL_7 sind dabei – anders als im Falle trigonal-bipyramidal strukturierter Moleküle ZL_5 – die äquatorialen Bindungen länger (stärkere Abstoßung der unter 72° zueinander stehenden äquatorialen Elektronenpaare), die axialen kürzer (schwächere Abstoßung der unter 90° zu den äquatorialen Elektronenpaaren stehenden axialen Elektronenpaare), sodass Liganden mit der größeren Abstoßungskraft der zugehörigen Bindungselektronen axiale Plätze einnehmen (z. B. OMe in $TeF_5(OMe)^-$ und $TeF_4(OMe)_2^-$; O in IOF_6^-). Als Folge ihrer hohen gegenseitigen Abstoßung ist die Planarität der äquatorialen Bindungen in Abb. 10.8u nicht streng erfüllt. Auch im dreifach-überkappten Prisma (Abb. 10.8γ) liegen unterschiedliche Bindungen in Richtung der Dreiecksflächen (nicht eingezeichnet) und in Richtung der Kappen des Prismas vor.

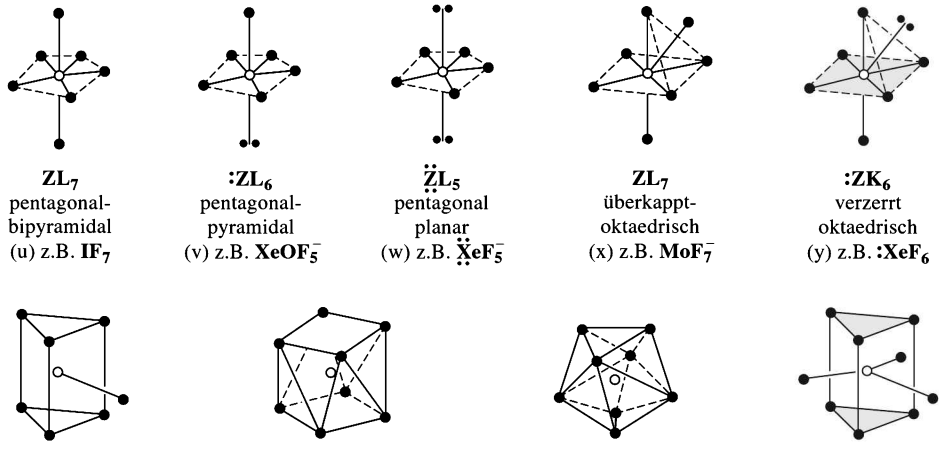


Abb. 10.8

Freie Elektronenpaare. Moleküle $:ZL_6$ mit sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar bzw. Moleküle $\ddot{Z}L_5$ mit fünf Liganden und zwei freien Elektronenpaaren leiten sich von der pentagonalen Bipyramide (Abb. 10.8u) ab, in welcher die axialen Positionen durch freie Elektronenpaare besetzt sind (vgl. Abb. 10.8v, w). Sie haben dementsprechend einen »pentagonal-pyramidalen« oder »pentagonal-planaren« Bau (z. B. $:XeOF_5^-$, $\ddot{X}eF_5^-$). Moleküle $:ZL_6$ mit

sechs Liganden und einem freien Elektronenpaar leiten sich zudem vom überkappten Oktaeder (Abb. 10.8x) ab, in welchem die »Kappe« durch ein freies Elektronenpaar ersetzt ist (vgl. Abb. 10.8y) bzw. vom regulären Oktaeder (Abb. 10.8r) und weisen dann sowohl eine »verzerrt oktaedrische« (z. B. $:XeF_6$) als auch eine »regulär oktaedrische« Ligandenkoordination (z. B. $:BrF_6^-$) auf, während Moleküle $:ZL_7$ bzw. $:ZL_8$ »einfach-überkappt-trigonal-prismatisch« (Abb. 10.8z, z. B. $:XeF_7^-$) bzw. »antikubisch« (Abb. 10.8α, z. B. $:XeF_8^{2-}$) gebaut sind. In den Fällen Abb. 10.8v und 10.8w sind die freien Elektronenpaare stereochemisch deutlich, im Falle von Abb. 10.8y schwach und in den Fällen Abb. 10.8z und 10.8α nicht wirksam.

Offenbar erniedrigt sich im Sinne der Regel 4 (Tendenz zu dichtester Ligandenpackung) die stereochemische Wirksamkeit eines freien Elektronenpaars in Molekülen $:ZL_n$ (vgl. Tab. 10.3) mit abnehmender Periodennummer von Z innerhalb einer Elementgruppe ($:IF_6^-$ verzerrt oktaedrisch; $:BrF_6^-$ oktaedrisch), mit wachsender Koordinationszahl n ($:XeF_6$ überkappt-oktaedrisch; $:XeF_7^-$, $:XeF_8^{2-}$ überkappt-prismatisch, antikubisch) und mit wachsendem Ligandenradius ($:SeF_6^{2-}$ überkappt-oktaedrisch; $:SeCl_6^{2-}$ oktaedrisch). Das stereochemisch wirksame (unwirksame) freie Elektronenpaar verteilt sich wegen Platzmangels in der Ligandenhülle hauptsächlich (ausschließlich) um den Atomrumpf Z und wird in ersterem Falle als »schwaches« freies Elektronenpaar, in letzterem Falle als »inertes« s-Elektronenpaar klassifiziert. Die stereochemisch schwach wirksamen Elektronenpaare führen dabei nur zu geringen LZL-Winkelverzerrungen (Abb. 10.8x), die stereochemisch unwirksamen Elektronenpaare zu geringen ZL-Bindungsverlängerungen.

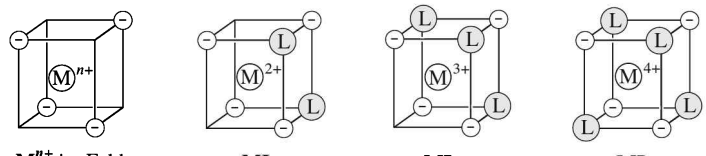
1.1.3 Ausnahmen der VSEPR-Regeln

Wie dem vorstehenden Unterkapitel zu entnehmen ist, liefert das VSEPR-Modell sehr erfolgreich richtige Aussagen über die prinzipiellen Strukturmerkmale von Nichtmetall-Verbindungen $(:)_mZL_n = (:)_mEL_n$, in welchen sowohl Z als auch das mit Z verbundene Atom in L ein p-Block-Element E darstellt und die ZL-Bindungen vorwiegend kovalent sind (für »scheinbare« Ausnahmen und Erklärungen hierfür vergleiche: unerwartet große Bindungswinkel in Verbindungen ZL_2 (S. 1074), Bildung von quadratisch-pyramidalen statt trigonal-bipyramidalen Verbindungen ML_5 (S. 981), stereochemische Unwirksamkeit eines Elektronenpaars in Verbindungen $:ZL_{>6}$, s. oben). Ausnahmen des VSEPR-Modells, d. h. Abweichungen von der durch die VSEPR-Regeln (S. 343) vorherbestimmten Geometrie der Moleküle (Anordnung der Liganden um das Zentrum, relative Länge der ZL-Bindungen, relative Größe von LZL-Winkeln) ergeben sich aber vielfach bei Metall-Verbindungen $(:)_mZL_n = (:)_mML_n$ (L wie oben), in welchen das Zentrum ein s-, d- oder f-Block-Element M darstellt, und die ZL-Bindungen vorwiegend elektrovalent sind. Die Vorhersage von Molekülstrukturen durch das VSEPR-Modell geht im Falle der Nichtmetallverbindungen EL_n von der – durch Berechnungen bestätigten – grundlegenden Annahme aus, dass die Rumpfelektronen der Nichtmetallatome E (das sind alle Elektronen außer den Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale von E: s^2 bzw. s^2p^6 bzw. $s^2p^6d^{10}$) eine sphärische Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der das Atom umgebenden Liganden ausüben. Dieser Sachverhalt scheint aber für Metallverbindungen ML_n mit M in der der Gruppennummer entsprechenden Oxidationsstufe (Elektronenkonfiguration der äußersten Rumpfschale: $s^2p^6d^0$) nicht zuzutreffen. In der Tat lassen sich Ausnahmen des VSEPR-Modells im Falle von ML_n vielfach durch eine, von den Liganden verursachte nichtsphärische Verteilung der M-Rumpfelektronen erklären (vgl. hierzu den an anderer Stelle (S. 1592) im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie zu besprechenden Einfluss von L in $(:)_mML_n$ auf die Valenzelektronen der Metallatome mit $s^2p^6d^{1-9}$ Außenelektronenschale).

Der betreffende – über Berechnungen abgesicherte – Einfluss lässt sich etwa im Rahmen des VSEPR-Modells durch folgende Regel 5 beschreiben (bzgl. Regel 1–4 vgl. S. 343): Die Polarisation von d^0-Metallkationrümpfen durch Ligandenanionen erzeugt auf der L gegenüberliegenden

Metallrumpfseite negative Ladungskonzentrationen, deren elektrostatische Ligandenabstoßung die Geometrie von ML_n mitbestimmt.

ML_2-, ML_3- und ML_4-Moleküle. Gleiche Liganden. Gemäß Tab. 10.5 kommt einigen Erdalkalimetalldihalogeniden ML_2 (L = Hal) in der Gasphase nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagte lineare, sondern eine gewinkelte Struktur zu. Berechnungen lehren in letzteren Fällen, dass die – als »inverse Polarisation« zu deutende – Wechselwirkung der Halogen-Monoanionen mit den Erdalkalimetall-Dikationen zu einer mehr oder weniger starken Lokalisierung der M^{2+}-Rumpfaußenelektronen an den Ecken eines Tetraeders führt (die »Ladungskonzentrationen« sind in (Abb. 10.9a) durch e^- symbolisiert). Die zwei negativ geladenen Liganden besetzen dann aus elektrostatischen Gründen »ladungsfreie« Ecken des Würfels (Abb. 10.9a), d. h. überkappen Flächen des Ladungs-Tetraeders, und bilden dadurch ein gewinkeltes ML_2-Molekül (Abb. 10.9b), sofern die Halogen-Anionen hinreichend stark polarisierend auf die M^{2+}-Rumpfelektronen einwirken. Diesem Modell zufolge sollte der LML-Bindungswinkel mit wachsender Polarisierbarkeit des Erdalkalimetallions – also in Richtung $Be^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$ – und mit zunehmender Polarisationskraft der Liganden – also in Richtung $I^- \rightarrow F^-$ – immer stärker von 180° abrücken, d. h. immer stärker der elektrostatischen L ··L-Abstoßung entgegenwirken, was gemäß Tab. 10.3 der Fall ist (in Tab. 10.3 wurden ML_2-Moleküle mit LML-Winkeln > 160° noch als quasilinear eingeordnet). Nach Berechnungen sollten aus den gleichen Gründen auch die Moleküle ML_2 mit M = Ca, Sr, Ba, Ln und L = H, Me in der Gasphase gewinkelt sein (Abb. 10.9b) und eine Reihe von gasförmigen Molekülen ML_3 pyramidale Strukturen (Abb. 10.9c) aufweisen (vgl. Tab. 10.3; die Tendenz zur Abwinkelung von ML_3 ist aus elektrostatischen Gründen kleiner als die von ML_2, sodass etwa alle gasförmigen Trihalogenide $MHal_3$ von Metallen der III. Nebengruppe, einschließlich der Lanthanoiden planar sind). Alle bisher studierten ML_4 d^0-Übergangsmetallmoleküle sind tetraedrisch (vgl. Abb. 10.9d) gebaut (z. B. $TiHal_4$, TiH_4, $ZrHal_4$, $HfHal_4$, MO_4^{p-}, RuO_4, OsO_4).



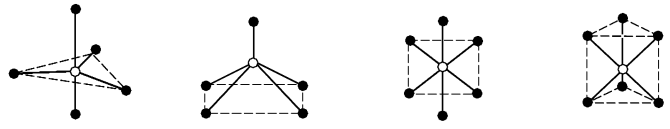
M^{n+} im Feld von n = 2–4 Liganden (a) | **ML_2** (gewinkelt) (b) | **ML_3** (pyramidal) (c) | **ML_4** (tetraedrisch) (d)

Abb. 10.9

Ungleiche Liganden. In tetraedrischen Molekülen ML_nHal_{4-n} ($n = 1, 2$) mit mehrfach gebundenen Liganden L wie O oder N (z. B. $VOHal_3$, CrO_2F_2, $MoNF_3$, WNF_3) weichen die Bindungswinkel dadurch in unerwarteter Weise vom Idealwinkel ab, dass entgegen Regel 1 des VSEPR-Modells die LML-Winkel kleiner, die HalMHal-Winkel größer als der Tetraederwinkel sind (z. B. CrO_2F_2: ∢OCrO/FCrF = 107.8°/111.9°; zum Vergleich ∢OSO/FSF in SO_2F_2 124/96°). Nach Berechnungen sind die Ladungskonzentrationen in ML_nHal_{4-n} auf der M-Rumpfseite gegenüber von L größer als gegenüber von Hal, was eine stärkere (schwächere) Abstoßung ersterer (letzterer) Ladungskonzentrationen und als Folge hiervon einen kleineren LML-Winkel (größeren HalMHal-Winkel) bedingt (man setzt hierbei voraus, dass Ladungskonzentration, Metallion und Verursacher der Ladungskonzentration auf einer Geraden liegen).

ML_5- und ML_6-Moleküle. Gleiche Liganden. Zwei Strukturtypen konnten jeweils für ML_5- sowie ML_6-Moleküle gefunden werden: die mit dem VSEPR-Modell konforme trigonal-bipyradale Struktur (vgl. Abb. 10.10e, z. B. $VHal_5$, $NbHal_5$, $TaHal_5$) mit längeren axialen und

kürzeren äquatorialen Bindungen bzw. oktaedrische ML_6-Struktur (vgl. Abb. 10.10g, z. B. ScH_6^{3-} (ber.), TiH_6^{2-} (ber.), TiF_6^{2-}, $ZrCl_6^{2-}$, CrF_6 (ber.), MoF_6, $WHal_6$, $W(OMe)_6$, $W(NMe_2)_6$) und die mit dem VSEPR-Modell nichtkonforme quadratisch-pyramidale ML_5-Struktur (vgl. Abb. 10.10f, z. B. $TeMe_5$, VH_5 (ber.), TaH_5 (ber.), VMe_5 (ber.)) mit kürzerer axialer Bindung und längeren Bindungen zu den Basisatomen bzw. trigonal-prismatische ML_6-Struktur (vgl. Abb. 10.10h, z. B. $ZrMe_6^{2-}$, $TaMe_6^-$, VH_6^- (ber.), CrH_6 (ber.), $CrMe_6$ (ber.), $MoMe_6$, WMe_6, MnH_6^+ (ber.)).



ML_5 trigonal-bipyramidal (e) | **ML_5** quadratisch pyramidal (f) | **ML_6** oktaedrisch (antiprismatisch) (g) | **ML_6** trigonal-prismatisch (h)

Abb. 10.10

Berechnungen geben im Falle von ML_5 Hinweise auf fünf Ladungskonzentrationen der äußeren Rumpfelektronen sowohl im Falle von (e) als auch (f), und zwar jeweils auf der von den Liganden abgewandten Rumpfseite, sodass also im Falle der trigonalen Bipyramide die beiden axialen Ladungskonzentrationen auf die beiden axialen Liganden weisen, während diese Situation in der quadratischen Pyramide nicht gegeben ist. Hiernach sollte die quadratisch-pyramidale Koordination bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H$, Me) bevorzugt sein (s. oben). Im Falle von ML_6 berechnen sich bei oktaedrischer Koordination (Abb. 10.10g) sechs oktaedrisch ausgerichtete Ladungskonzentrationen, sodass also jeder Ligand mit einer derartigen Ladung konfrontiert wird, während sich bei trigonal-prismatischer Koordination (Abb. 10.10h) fünf trigonal-bipyramidal ausgerichtete Ladungskonzentrationen ergeben, wobei die Liganden jeweils Plätze über den 6 Flächen des Polyeders, d. h. eine trigonal-prismatische Anordnung einnehmen. Die oktaedrische Koordination ist also hinsichtlich der Ligand-Ladungs-Konzentrationsabstoßung energetisch viel ungünstiger als die trigonal-prismatische Koordination. Trotzdem ist natürlich das Oktaeder (trigonales Antiprisma) wegen der deutlich kleineren Ligand-Ligand Abstoßungen vor dem trigonalen Prisma eindeutig bevorzugt und deshalb auch das häufigste Polyeder für die Koordinationszahl 6. Bei hinreichend großer Wechselwirkung der Ligandenelektronen mit den Ladungskonzentrationen ($F \ll H$, Me) kann aber in Ausnahmefällen auch die trigonal-prismatische Koordination die Bevorzugtere sein (s. oben).

Ungleiche Liganden. Alle bekannten ML_5-Moleküle mit einem mehrfach gebundenen Liganden L wie O, S, N (z. B. $CrOF_4$, $MoOF_4$, $WSCl_4$, $MoNF_4^-$) haben quadratisch-pyramidale Strukturen (Abb. 10.10f) mit axialem L, aber nicht die vom VSEPR-Modell vorhergesagten trigonal-bipyramidalen Strukturen mit äquatorialem L (vgl. z. B. SOF_4). Tatsächlich bedingen mehrfach gebundene Liganden auf der Gegenseite des M-Rumpfes deutlich stärkere Ladungskonzentrationen als die Halogen-Liganden, womit die betreffenden Moleküle näherungsweise mit den pseudo-oktaedrischen $:ZL_5$-Nichtmetallmolekülen (quadratisch-pyramidaler Bau) verglichen werden können. Natürlich ist die Ladungskonzentration in $MLHal_4$-Molekülen auf der M-Rumpfseite gegenüber L deutlich kleiner als jene in $:ZL_5$ mit der Folge, dass die Winkel zwischen axialem und äquatorialem Liganden in ersteren Fällen $> 90°$, in letzteren Fällen $< 90°$ sind.

1.2 Die Isomerie der Moleküle

Wie auf S. 152 bereits angedeutet wurde, versteht man unter Isomerie die häufig zu beobachtende Erscheinung, dass zwei Stoffe, die sich in allen (oder wenigstens einigen) Eigenschaften voneinander unterscheiden, dieselbe Zusammensetzung (Summenformel) und Molekülgröße besitzen. Je nach den Ursachen für die unterschiedlichen Eigenschaften der Isomeren unterscheidet man dabei zwischen Konstitutions-, Konfigurations- und Konformationsisomerie, wobei die Konfigurations- und Konformationsisomerie unter dem Oberbegriff Stereoisomerie zusammengefasst werden.

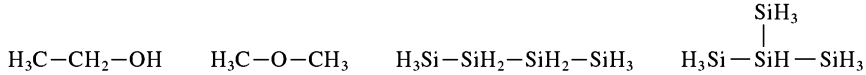
Beim Vorliegen von »Konstitutionsisomerie« (»Strukturisomerie«) haben die Atome der formelgleichen Isomeren nicht überall dieselben Bindungspartner wie am Beispiel der Isocyansäure (a) und der strukturisomeren Knallsäure (b) gezeigt sei (anhand von (a) und (b) wurde die Isomerie durch J. v. Liebig und F. Wöhler im Jahre 1822 entdeckt):



(a) HNCO (b) HCNO

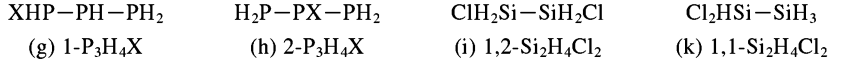
Konstitutionsisomere weisen mithin eine unterschiedliche Atomverkettung (Atomfolge) auf. Zur gegenseitigen Überführung von Konstitutionsisomeren müssen Atome oder Atomgruppen umgeordnet, d. h. chemische Bindungen gespalten und neu geknüpft werden, was nur unter Zufuhr von Aktivierungsenergie (S. 208) möglich ist. Die aufzubringende Energie kann hierbei sehr große Beträge annehmen, sie kann aber ebensogut sehr klein sein (vgl. S. 417). Für die Konstitutionsisomerie gibt es insbesondere in der organischen Chemie (vgl. einschlägige Lehrbücher), der anorganischen Molekülchemie des Siliciums und Phosphors (S. 1083, 866) sowie der anorganischen Komplexchemie (S. 1550) zahlreiche Beispiele.

Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den molekularen Elementwasserstoffen, die sich ganz allgemein aus einem mit Wasserstoff abgesättigten Gerüst von miteinander verknüpften gleich- oder ungleichartigen Atomen aufbauen wie im Falle der Molekülpaare Isocyansäure/Knallsäure (a/b) bzw. Ethylalkohol/Dimethylether (c/d) bzw. Tetrasilan/Isotetrasilan (e/f) in einer unterschiedlichen Anordnung der Gerüstatome (»Isomerie des Gerüsts«):



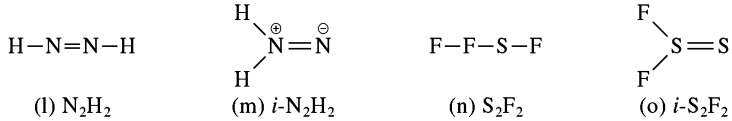
(c) C_2H_5OH (d) $(CH_3)_2O$ (e) Si_4H_{10} (f) *i*-Si_4H_{10}

Bei Derivaten der Elementwasserstoffe kann sie darüber hinaus wie im Falle der Molekülpaare 1-Organyltriphosphan/2-Organyltriphosphan (g/h) bzw. 1,2-Dichlordisilan/1,1-Dichlordisilan (i/k) darin bestehen, dass Substituenten X ihre Plätze vertauschen (»Isomerie der Gerüstsubstitution«):



(g) 1-P_3H_4X (h) 2-P_3H_4X (i) 1,2-$Si_2H_4Cl_2$ (k) 1,1-$Si_2H_4Cl_2$

Eine besondere Art von Isomerie der Gerüstsubstitution liegt dann vor, wenn sich wie im Falle der Paare Diimin/Isodiimin (l/m) bzw. Difluordisulfan/Thiothionyldifluorid (n/o) Isomere nur in der Stellung eines Gerüstsubstituenten unterscheiden (vgl. hierzu auch »Tautomerie«, S. 419):



(l) N_2H_2 (m) *i*-N_2H_2 (n) S_2F_2 (o) *i*-S_2F_2

Bei Vorliegen von »Stereoisomerie« (»Raumisomerie«) haben die Atome der isomeren (formelgleichen) Moleküle zwar alle dieselben Bindungspartner, besitzen also die gleiche Konstitution, sind aber räumlich verschieden angeordnet. Stereoisomere weisen mithin bei gleicher

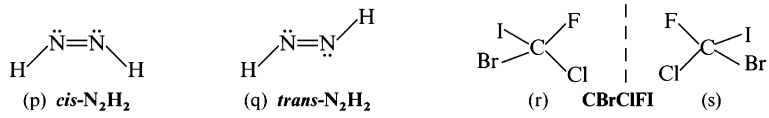


Abb. 10.11

Atomfolge verschiedene räumliche Anordnungen der Atome und Bindungen auf. Besteht dabei die unterschiedliche räumliche Anordnung wie im Falle von *cis*-Diimin (Abb. 10.11p) und stereoisomerem *trans*-Diimin (Abb. 10.11q) in der verschiedenen Raumlage zweier an ein Element oder eine Elementgruppe gebundener Atome oder Atomgruppen, so spricht man speziell auch von »geometrischer Isomerie« (Diastereomerie, »*cis-trans*-Isomerie«; Näheres S. 451). Besteht sie nur darin, dass sich die stereoisomeren Moleküle wie im Falle eines mit vier verschiedenen Gruppen (z. B. Halogenen) umgebenen Kohlenstoffs bei gleicher geometrischer Anordnung der Liganden wie in Bild (Abb. 10.11r) und Spiegelbild (Abb. 10.11s) verhalten und daher nicht zur Deckung gebracht werden können, so spricht man von »Spiegelbildisomerie« (Enantiomerie »Chiralitätsisomerie«). Spiegelbildisomere (Enantiomere, Chiralitätsisomere, optische Antipoden) zeichnen sich dadurch aus, dass sie »optisch aktiv« sind, d. h. dass sie die Ebene des linearpolarisierten Lichts um den gleichen Betrag einmal nach links und einmal nach rechts drehen (Näheres S. 443).

Zur gegenseitigen Überführung von Stereoisomeren müssen Atome oder Atomgruppen aneinander vorbeibewegt oder -gedreht werden, wobei Bindungen nur zum Teil oder überhaupt nicht gespalten werden müssen (s. unten). Sind für den wechselseitigen Übergang von Stereoisomeren hierbei Aktivierungsenergien (S. 208) von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien aufzubringen, so liegt ein Fall der »Konfigurationsisomerie« vor. Beispielsweise lässt sich *cis*-N_2H_2 (Abb. 10.11p) durch Drehen um die N=N-Doppelbindung nur dann in *trans*-N_2H_2 (Abb. 10.11q) verwandeln, wenn während des Drehvorgangs die π-Bindung unter Energieaufwand zeitweilig aufgebrochen wird (S. 398). Ist andererseits der wechselseitige Übergang von konstitutionsgleichen Molekülen ohne allzu großen Energieaufwand möglich, so spricht man von »Konformationsisomerie«, wobei – wegen der energiebezogenen Abgrenzung – der Übergang von der Konfigurations- zur Konformationsisomerie naturgemäß gleitend ist. Unter den Spezialfällen der Konformationsisomerie seien genannt die »Rotationsisomerie« (»Konstellationsisomerie«), bei der sich die isomeren Moleküle durch Drehung von Atomgruppen um Einfachbindungen ineinander überführen lassen (vgl. innere Molekülrotationen, S. 770), und die »Inversionsisomerie« (»Pseudorotationsisomerie«), bei der die isomeren Moleküle durch Aneinandervorbeischwingen von Atomen und Atomgruppen ineinander übergehen (vgl. Pseudorotationen, S. 763, S. 893).

Zusammenfassend ergibt sich damit folgendes Bild: Im Sinne des nachfolgenden Schemas lassen sich Isomere (gleiche Summenformel und Molekülgröße) in Konstitutionsisomere (unterschiedliche Atomfolge) und Stereoisomere (gleiche Atomfolge, unterschiedliche Atomlagen) einteilen. Bei den Stereoisomeren kann man wiederum Diastereomere (keine Bild/Spiegelbild-Beziehung) und Enantiomere (Bild/Spiegelbild-Beziehung) unterscheiden, wobei in beiden Fällen sowohl Konfigurationsisomere (hohe Isomerisierungsbarrieren) als auch Konformationsisomere (kleine Isomerisierungsbarrieren) beobachtet werden (s. Abb. 10.12).

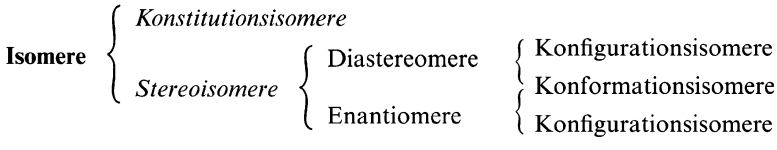


Abb. 10.12

2 Bindungsmodelle der Moleküle

Die chemische Bindung, Teil II (Teil I: S. 121, Teil III: S. 1587)

2.1 Die Atomorbitale (AO)

Wie in Kapitel V (Abschnitt Bauprinzip der Elektronenhülle) besprochen wurde, verteilen sich die Atomelektronen der bisher bekannten Elemente in gesetzmäßiger Weise auf sieben räumliche Schalen der Hauptquantenzahlen $n = 1$ bis 7 und besetzen innerhalb dieser Schalen s-, p-, d- und f-Atomorbitale. Für jede Schale existiert dabei ein s-Orbital. Ferner weisen Schalen der Hauptquantenzahl $n > 1$ drei p-Schalen, der Hauptquantenzahl $n > 2$ zusätzlich fünf d- und Schalen der Hauptquantenzahl $n > 3$ darüber hinaus sieben f-Atomorbitale auf. Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen.

Man nahm zunächst an, dass die Elektronen in den erwähnten Schalen planetengleich auf gegebenen Kreisbahnen (Niels Bohr, 1913) bzw. Ellipsenbahnen (Arnold Sommerfeld, 1915) den Kern umrunden würden. Dieses anschauliche Atommodell konnte jedoch mit Ausnahme der Spektren von Atomen mit nur einem Elektron in der äußeren Schale (z. B. H, He^+, Li^{++}, Li, Na, K) nichts erklären und stand zudem mit naturwissenschaftlichen Tatsachen in Widerspruch. Man ist deshalb von dem Bohr'schen bzw. Bohr-Sommerfeld'schen Elektronenbahn-Modell (»Orbit-Modell«) wieder abgekommen.

Eine kleine Überlegung möge auf einen der Widersprüche des Bohr'schen Modells aufmerksam machen: Das nach Art eines Sonnenplaneten um den positiven Atomkern, also in einem elektrischen Felde kreisende negative Elektron muss, wie die klassische Physik lehrt, Energie ausstrahlen. Infolge dieses Energieverlustes müssten sich die Umlauffrequenzen und damit die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichts kontinuierlich ändern, bis das Elektron schließlich in den Atomkern stürzte. Dies steht jedoch im Widerspruch zu der Erfahrung, wonach einerseits statt eines kontinuierlichen Spektrums nur Licht ganz bestimmter Frequenzen ausgestrahlt wird (vgl. Atomspektren), andererseits für jedes Atom ein strahlungsloser Grundzustand existiert, bei dem die Elektronen offenbar nicht in den Kern gefallen sind. Dieser Diskrepanz mit der klassischen Physik begegnete Bohr durch die Aufstellung zweier ad hoc-Postulate: 1. Existenz stationärer Zustände; 2. Frequenzbedingung (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Heute bedient man sich zur Erklärung des Baus der Elektronenhülle von Atomen (bzw. auch Molekülen, vgl. S. 375) eines weniger anschaulichen, aber dafür bisher in jeder Hinsicht befriedigenden »Orbital-Modells«, dessen Grundlage die von Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger und Paul Adrien Dirac um 1925 entwickelte »Quantenmechanik« (»Wellenmechanik«) bildet. Einige Grundbegriffe des Modells seien nachfolgend anhand des besonders einfach gebauten Wasserstoffatoms erarbeitet.

2.1.1 Das Wasserstoffatom

Nähert man einem Proton ein Elektron aus unendlicher Entfernung, so gibt das System Proton/Elektron als Folge der elektrostatischen Coulombanziehung der Elementarteilchen potentielle Energie (Lageenergie) E_{pot} ab. Allerdings wird hiervon nur ein bestimmter Energieanteil E nach außen hin frei, da sich die gewonnene potentielle Energie teilweise in kinetische Energie (Bewegungsenergie) E_{kin} des Systems verwandelt (vgl. Abb. 10.13)[2]. Nun lässt sich quantenmechanisch (im Gedankenexperiment) berechnen, dass mit zunehmender Annäherung des Elektrons an den Wasserstoffkern zunächst die potentielle Energie rascher abnimmt, als die kinetische Energie zunimmt (Abb. 10.13), sodass also insgesamt Energie frei wird ($E = E_{pot} + E_{kin}$ = negativ), was einer Stabilisierung des Systems entspricht. Im weiteren Verlauf der Elektronenannäherung wird

[2] Man vergleiche etwa ein schwingendes Pendel, bei welchem während des Schwingvorganges die potentielle Energie vollständig in kinetische Energie übergeht, diese dann wieder in potentielle usw.

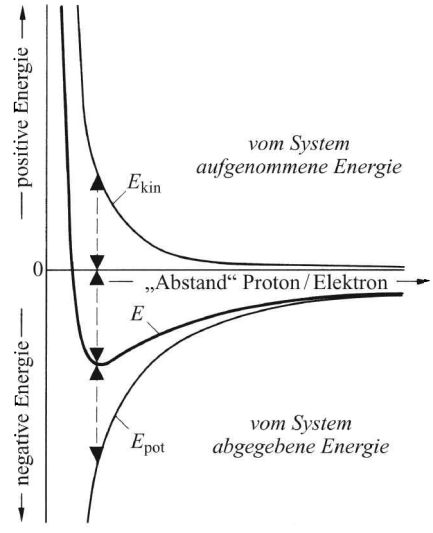


Abb. 10.13 Veranschaulichung des Verlaufs der kinetischen Energie E_{kin}, potentiellen Energie E_{pot} und Gesamtenergie $E = E_{kin} + E_{pot}$ beim Vereinigen eines Elektrons mit einem Proton (bezüglich des »Abstands« Proton/Elektron vgl. Text); die abgegebenen Energie wird stufenweise und nicht kontinuierlich frei.

aber dann umgekehrt weniger potentielle Energie gewonnen, als kinetische Energie verbraucht wird (Abb. 10.13), sodass die Annäherung nunmehr mit einer Energieaufnahme verbunden ist ($E = E_{pot} + E_{kin}$ = positiv), was einer Destabilisierung des Systems entspricht. Somit durchläuft die Kurve für E bei bestimmten – weiter unten noch zu erläuterndem – »Abstand« Proton/Elektron ein Minimum (Abb. 10.13) und die Stabilität des Systems Proton/Elektron ein Maximum. Es existiert offensichtlich ein stabiler Grundzustand des Wasserstoffatoms, in welchem sich das Elektron dem Proton noch nicht vollständig genähert hat. Dieser Zustand ist zudem dadurch ausgezeichnet, dass die bei seiner Bildung gewonnene potentielle Energie (−27.190 eV) gerade zur Hälfte (−13.595 eV) freigesetzt und zur anderen Hälfte in kinetische Elektronenenergie umgewandelt wurde (vgl. Abb. 10.13):

$$-E = E_{kin} = -\frac{1}{2}E_{pot}\,. \tag{10.1}$$

Die als »Virialtheorem« (»Virialsatz«) bekannte Beziehung (10.1) gilt ganz allgemein für Systeme mit Coulomb-Wechselwirkungen. Fügt man hiernach Atomkerne und Elektronen zu Atomen (bzw. Molekülen, S. 375f) im Grund- oder angeregten Zustand zusammen, so entspricht die nach außen abgegebene Energie ($-E$) immer exakt der vom atomaren (bzw. molekularen) System aufgenommenen kinetischen Energie ($+E_{kin}$) bzw. der Hälfte der vom System abgegebenen potentiellen Energie ($-E_{pot}$). Da sich in den Atomen (und Molekülen) hauptsächlich die leichten Elektronen und nicht die vergleichsweise schweren Atomkerne bewegen, ist die vom System aufgenommene kinetische Energie praktisch gleich der Elektronenbewegungsenergie.

Man kann sich nun fragen, in welcher Weise sich die Elektronen in den Atomen bewegen. Nach den älteren atomistischen Vorstellungen sollte etwa das Elektron des Wasserstoffatoms im Grundzustand den Kern auf einer Kreisbahn im Abstand von 0.529 167 Å (= »Bohr'scher Radius« r_B) mit einer Geschwindigkeit von $2.187 \cdot 10^6\ m\,s^{-1}$ [3] ca. 10^{15}mal pro Sekunde umrunden. Tatsächlich hat man sich nach dem neuen, heute allgemein akzeptierten Atommodell jedoch vorzustellen, dass sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Wasserstoffkern umgebenden

[3] Die Elektronengeschwindigkeit υ folgt aus der Beziehung $E_{kin} = m_e\upsilon^2/2$ mit $E_{kin} = 13.595\,eV = 21.7834 \cdot 10^{-19}\,J$ (s. oben) und $m_e = 9.1095 \cdot 10^{-31}$ kg zu: $\upsilon = \sqrt{2 \cdot E_{kin}/m_e} = \sqrt{[2 \times (21.7834 \cdot 10^{-19}/9.1095 \cdot 10^{-31})]} = 2.1869 \cdot 10^6\,m\,s^{-1}$.

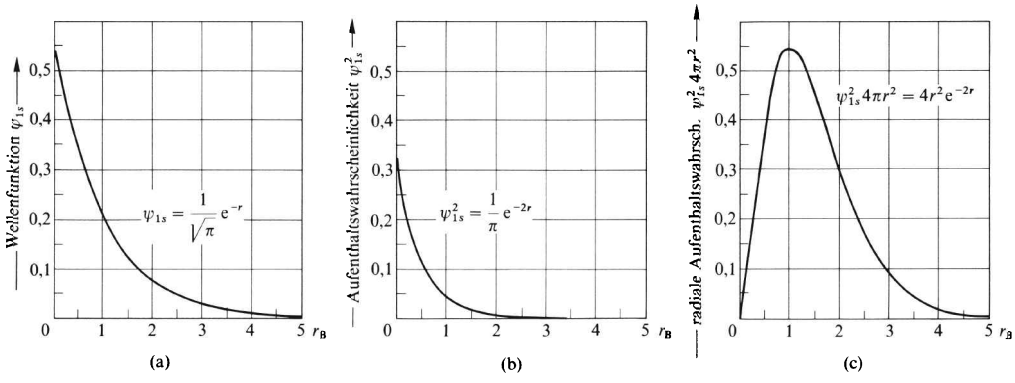


Abb. 10.14 1s-Orbital des Wasserstoffatoms: Graphische Darstellung (a) der Wellenfunktion ψ_{1s}, (b) ihres Quadrates ψ_{1s}^2 (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumenelement), (c) ihres mit $4\pi r^2$ multiplizierten Quadrats (Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Kugelschale).

Raum auf experimentell und mathematisch nicht erfassbaren Bahnen bewegt[4]. Somit kann über die Bahn des Wasserstoffelektrons nichts bestimmtes ausgesagt werden. Es lässt sich jedoch exakt angeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit das Elektron bei seinem raschen Flug einen bestimmten Punkt im Abstand r vom Atomkern erreicht oder – gleichbedeutend – mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Elektron in einem kleinen Volumenelement im Abstand r aufhält. Die im folgenden Unterkapitel näher zu besprechende »Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit« ergibt sich dabei als Quadrat (ψ^2) so genannter »Wellenfunktionen« ψ des Wasserstoffelektrons, die in einem anschließenden Unterkapitel (S. 366) behandelt werden sollen.

Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Wasserstoffelektrons

Volumenbezogene Elektronendichte. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung eines 1s-Wasserstoffatomelektrons (s-»Elektronendichte« ψ_{1s}^2) ist durch die Beziehung

$$\psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi} \cdot e^{-2r} \tag{10.2}$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten $r_B = 0.529\,167$ Å) gegeben. Wie aus einer graphischen Darstellung dieser Funktion (Abb. 10.14b) unmittelbar folgt, nimmt die Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit mit wachsendem r radialsymmetrisch zunächst rasch, dann zunehmend langsamer ab. Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron in einem kleinen Volumenelement $dV = dx\,dy\,dz$ im Abstand r vom Wasserstoffkern vorzufinden, ist gleich $\psi_{1s}^2\,dV$. Die Wahrscheinlichkeit, das Elektron in der Summe aller Volumenteile anzutreffen, ist naturgemäß gleich 1 ($\int \psi_{1s}^2\,dV = 1$).

Die Größe $\psi_{1s}^2 dV$ kann auch als durchschnittliche »Elektronendichte« und die mit der Elektronenladung e multiplizierte Größe $\psi_{1s}^2 dV$ auch als mittlere »Ladungsdichte« im betreffenden Volumenelement dV in einer großen Anzahl von Wasserstoffatomen interpretiert und wie in Abb. 10.15a als »Elektronenladungswolke« (»verschmiertes« Elektron) veranschaulicht werden (die Dichte der Punktierung entspricht in dieser Figur der jeweiligen Elektronendichte)[5]. Die

[4] Das Elektron gleicht hier in mancher (wenn auch nicht in jeder) Beziehung einer Mücke, die eine kugelförmige Lichtquelle umschwirrt.

[5] Die Elektronendichte von freien und gebundenen Atomen spielt in der Röntgenstrukturanalyse (S. 138) eine wichtige Rolle; die von Brill, Grimm, Herrmann und Peters 1939 erstmals eingeführte und seitdem intensiv ausgebaute »Fourier-Analyse« von Kristallstrukturen liefert aus den absoluten Röntgenintensitäten bei der Beugung der Röntgenstrahlen an den Elektronen des Kristalls die Elektronendichte an jedem Punkt des Kristalls.

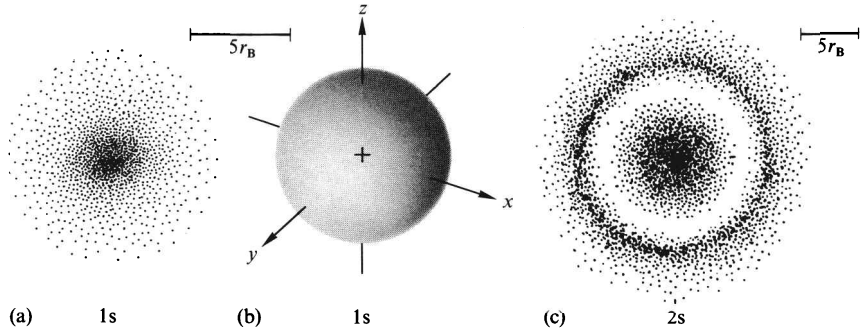


Abb. 10.15 (a) Bildliche Darstellung der Dichte des 1s-Wasserstoffelektrons (Elektronendichte). – (b) Gestalt des kugelsymmetrischen 1s-Orbitals (der 1s-Elektronenladungswolke) des Wasserstoffatoms (das positive – und gegebenenfalls negative – Zeichen im Orbital stellt keine Ladung dar, sondern bezieht sich auf das Vorzeichen von ψ im betreffenden Raumteil). – (c) Bildliche Wiedergabe der Dichte des 2s-Wasserstoffelektrons.

sphärische Gestalt der 1s-Elektronenladungswolke des Wasserstoffatoms kommt dabei besonders gut durch die in Abb. 10.15b gewählte Darstellungsweise zum Ausdruck (wiedergegeben ist eine Fläche gleichen ψ_{1s}^2-Wertes). Aus der Dichteverteilung des Elektrons im Grundzustand des Wasserstoffatoms ergibt sich unter Zuhilfenahme des Coulomb'schen Gesetzes in einfacher Weise die potentielle Energie und damit auch (vgl. Virial-Theorem) die kinetische sowie gesamte Energie des Systems Proton/Elektron.

Wegen der starken Abnahme der Elektronendichte bereits in nächster Nähe des Protons erscheint das Wasserstoffatom als kugelförmiges Teilchen sehr kleiner, endlicher Ausdehnung (»Kugelmodell« des Wasserstoffatoms zum Unterschied vom Bohrschen »Scheibchenmodell«). Tatsächlich hält sich das 1s-Elektron des Wasserstoffatoms zu 99 % innerhalb einer Kugel mit dem Radius von 4.2 atomaren Einheiten (2.2 Å) auf (vgl. Abb. 10.15b ; die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Elektron aufzufinden, verschwindet erst im Unendlichen).

Da sich das Wasserstoffelektron im gesamten, den Atomkern umgebenden Raum aufhält, kann man natürlich nicht von einem bestimmten Abstand Proton/Elektron sprechen. Der weiter oben benutzte Begriff »Abstand« (in Gänsefüßchen) ist somit als durchschnittlicher Elektronenabstand zu interpretieren. In analoger Weise veranschaulichen die in Abb. 10.13 wiedergegebenen Kurven für E_{pot} und E_{kin} nur Kurven durchschnittlicher Energie (»Erwartungswerte« der Energie) des 1s-Waserstoffelektrons, dem ja entsprechend seinem mehr oder minder großen Abstand vom Kern eine mehr oder minder kleine potentielle bzw. mehr oder minder große kinetische Energie zukommt. Die Abb. 10.13 bringt somit zum Ausdruck, dass sich mit abnehmendem mittleren »Abstand« (also mit kleiner werdendem »Aufenthaltsraum«) des 1s-Wasserstoffelektrons dessen kinetische Energie vergrößert und dessen potentielle Energie verkleinert.

Dieser allgemein für Atom- und Molekülelektronen gültige Sachverhalt folgt direkt aus einem von Werner Heisenberg im Jahre 1927 aufgefundenen Prinzip, wonach es unmöglich ist, gleichzeitig sowohl den durch die Koordinaten x, y und z festgelegten Ort eines Teilchens (etwa eines Elektrons) als auch die x-, y- und z-Komponente des Teilchenimpulses $p = m \cdot v$ (m = Masse, v = Geschwindigkeit des Teilchens) mit absoluter Genauigkeit zu kennen. Vielmehr kann das Produkt aus der Unschärfe des Teilchenortes (Δx, Δy, Δz) und der Unschärfe des Teilchenimpulses (Δp_x, Δp_y, Δp_z) nie kleiner als das durch 4π dividierte Plancksche Wirkungsquantum $h = 6.626\,176 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J} \cdot s$ sein, z. B.:

$$\boxed{\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi} \qquad (10.3)$$

(»Heisenberg'sche Unschärferelation«). Eine genaue Kenntnis des Orts eines Atomelektrons (Δx sehr klein) bedingt somit eine entsprechend vage Kenntnis des Impulses (bzw. der Geschwindigkeit) des Teilchens und umgekehrt. In Übereinstimmung mit der Heisenberg'schen Unschärferelation muss also eine Verkleinerung des Elektronenaufenthaltsraums, d. h. eine Verkleinerung der Ortsunschärfe des Elektrons zu einer Vergrößerung der Impulsunschärfe führen. Folglich werden große Elektronenimpulse wahrscheinlicher, was der Zunahme der kinetischen Energie entspricht.

Die Wahrscheinlichkeit, das 1s-Wasserstoffelektron in einer Kugelschale $\mathrm{d}V_r = 4\pi r^2\,\mathrm{d}r$ des Radius r und der verschwindenden Dicke $\mathrm{d}r$ aufzufinden, beträgt $\psi_{1s}^2\,\mathrm{d}V_r = \psi_{1s}^2\,4\pi r^2\,\mathrm{d}r$. Die »radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit« (»radiale Elektronendichte«) des 1s-Elektrons ergibt sich demnach zu $\psi_{1s}^2\,4\pi r^2$. Sie nimmt, wie aus der graphischen Darstellung dieser Funktion unmittelbar folgt (Abb. 10.14c), mit wachsendem Abstand r vom Wasserstoffatomkern erst rasch zu, dann wieder ab. Das Maximum der Elektronendichte liegt genau beim Radius r_B der alten Bohr'schen Elektronengrundbahn. Während sich aber das Elektron nach der Bohr'schen Vorstellung ausschließlich auf einer Kreisbahn im Abstand r_B aufhält, ist das Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen auch auf Schalen kleineren und größeren Durchmessers anzutreffen, allerdings mit geringerer Wahrscheinlichkeit.

Der Sachverhalt, dass die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit des 1s-Wasserstoffelektrons zum Unterschied von der volumenelementbezogenen Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein Wahrscheinlichkeitsmaximum aufweist, ist in Abb. 10.16, welche einen in lauter gleich große Volumenelemente eingeteilten Querschnitt durch das Wasserstoffatom wiedergibt, veranschaulicht. Die Dichte der Punktierung entspricht hierbei der Elektronendichte im betreffenden Volumenelement. Sie nimmt forderungsgemäß (10.2) mit zunehmendem Abstand vom Atommittelpunkt ab. Demgegenüber durchläuft die Elektronendichte pro Kugelschalenring ein Maximum (1. Schale: 8, 2. Schale: 18, 3. Schale: 20, 4. Schale 14 Punkte).

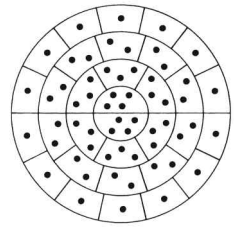


Abb. 10.16 Veranschaulichung der Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit pro Volumeneinheit und pro Kugelschale.

Atomorbitale als Elektronenaufenthaltsraum. Ganz allgemein kommt dem Elektron in den verschiedenen ns-Orbitalen (exakter: »Atomorbitalen« AO) des Wasserstoffatoms (n = Hauptquantenzahl) eine kugelsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung zu, d. h. die Elektronendichte ist in Zonen gleichen Abstands r vom Kern jeweils gleich (sphärische Gestalt der ns-Elektronenladungswolken). Zum Unterschied vom Wasserstoffelektron im 1s-Grundzustand ($n = 1$) enthält die Dichteverteilung eines ns-Elektrons im angeregten Wasserstoff ($n > 1$) jedoch jeweils $n - 1$ Kugelschalen, auf denen die Elektronendichte gleich null ist (»Knotenflächen«, s. hierzu folgendes Unterkapitel).

So nimmt etwa die volumenelementbezogene Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ_{2s}^2 des 2s-Wasserstoffelektrons mit zunehmendem Abstand r vom Proton zunächst rasch bis auf den Wert null (beim Abstand $2r_B$) ab, dann rasch zu und schließlich wieder ab (Abb. 10.14c). Die radiale Elektronendichte $\psi_{2s}^2\,4\pi r^2$ des 2s-Wasserstoffelektrons (Abb. 10.17a) weist zwei Maxima – ein kleines inneres und ein größeres äußeres – auf (zwischen den Maxima geht – wie erwähnt – die

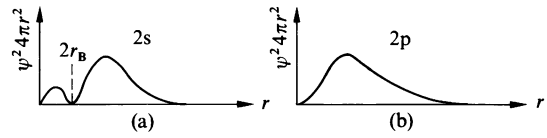


Abb. 10.17 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 2s-, (b) eines 2p-Elektrons (bezüglich der p-Elektronendichte vgl. Text).

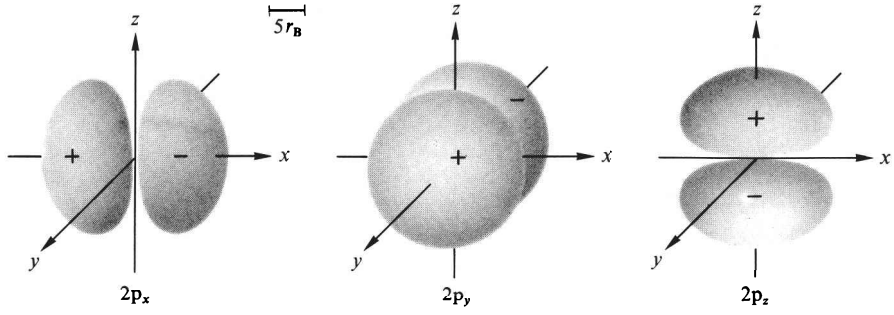


Abb. 10.18 Gestalt der drei axialsymmetrischen 2p-Orbitale (der 2p-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Abb. 10.14b Gesagte).

Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit im Abstand $2r_B$ auf null zurück). Der Radius des äußeren Dichtemaximums ist dabei etwas größer als der Radius der von Bohr für $n = 2$ berechneten Kreisbahn ($4r_B$). Innerhalb des Bereichs geringer Elektronendichte beträgt die gesamte Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons nur 5.4 %, außerhalb 94.6 %. Ganz allgemein weist die radiale Dichte eines *n*s-Elektrons *n* – von innen nach außen wachsende – Maxima auf (vgl. Abb. 10.14c, 10.17a, 10.20a), zwischen denen $n - 1$ Nullstellen liegen. Dabei hält sich das Elektron im Wesentlichen außerhalb des äußersten Minimums auf.

Zum Unterschied von der kugelsymmetrischen Dichteverteilung des Wasserstoffelektrons in den verschiedenen *n*s-Zuständen weist das Elektron in jedem der drei möglichen *n*p-Orbitale einer bestimmten Hauptschale $n > 1$ des angeregten Wasserstoffatoms nur eine axialsymmetrische Wahrscheinlichkeitsverteilung auf. Die Gestalt der drei 2p-Elektronenladungswolken gleicht dabei Hantelformen, die nach den drei Raumkoordinaten *x*, *y* bzw. *z* ausgerichtet sind und daher als p_x-, p_y- bzw. p_z-Orbital bezeichnet werden (Abb. 10.18). Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Hantelhälften der drei *n*p-Zustände gleich. Das Maximum der volumenelementbezogenen $2p_x$-, $2p_y$- bzw. $2p_z$-Elektronendichte liegt auf der betreffenden *x*-, *y*- bzw. *z*-Symmetrieachse beiderseits des Wasserstoffkerns im gleichen Abstand (im Falle des 2p-Elektrons bei ca. ±5 atomaren Einheiten ≈ 2.6 Å). Ausgehend hiervon verringert sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit nach allen Richtungen unter Wahrung der Axialsymmetrie (jedoch nicht der Kugelsymmetrie).

Ähnlich wie im Falle des Wasserstoffelektrons in *n*s-Zuständen weist auch die Dichteverteilung des Elektrons in einem np_x-, np_y- bzw. np_z-Wasserstoffatomzustand $n - 1$ Knotenflächen auf. Eine dieser Knotenflächen ist allerdings eben und verläuft zu der im Orbital-Index angegebenen Achse senkrecht durch den Atommittelpunkt; $n - 2$ Knotenflächen (also null im Falle der 2p-, eine im Falle der 3p-Orbitale usw.) liegen wie im Falle der *n*s-Zustände ($n > 1$) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Abb. 10.17b, 10.20b, 10.22).

Wegen der axialsymmetrischen Wahrscheinlichkeitsverteilung eines p-Elektrons ist die Elektronendichte auf Kugelschalen mit dem Radius *r* nicht an allen Orten gleich groß. Nun kommt aber einem Wasserstoffelektron im p_x-, p_y- sowie p_z-Atomorbital einer bestimmten Hauptquantenzahl jeweils gleiche Energie zu. Es besetzt demzufolge die drei »energieentarteten« p-Zustän-

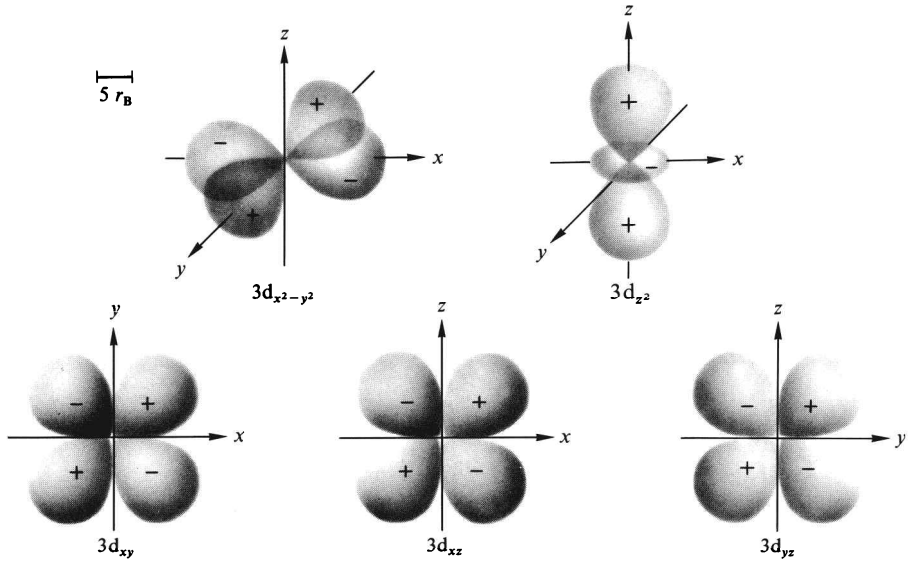


Abb. 10.19 Gestalt der fünf 3d-Orbitale (der 3d-Elektronenladungswolken) des Wasserstoffatoms (vgl. das bei Abb. 10.14b Gesagte).

de mit gleicher Wahrscheinlichkeit. Da bei der Addition der Dichteverteilung $\psi_{p_x}^2 + \psi_{p_y}^2 + \psi_{p_z}^2$ des Wasserstoffelektrons im p_x-, p_y- und p_z-Zustand eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung resultiert, erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem *n*p-Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Von den fünf möglichen *n*d-Orbitalen einer bestimmten Hauptschale $n > 2$ des angeregten Wasserstoffatoms haben vier d-Orbitale (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$) eine rosettenförmige Gestalt, während ein d-Orbital (d_{z^2}) einem hantelförmigen Gebilde gleicht, das von einem ringförmigen Wulst umgeben ist. Zur Gestalt der fünf 3d-Elektronenladungswolken vgl. Abb. 10.19[6]. Die Elektronenwahrscheinlichkeitsverteilung ist in allen Rosettenteilen der Orbitale gleichartig und z. B. im Falle der 3d-Orbitale mit der Dichteverteilung der 2p-Orbitale vergleichbar. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung des d_{z^2}-Elektrons ist bezüglich der *z*-Achse axialsymmetrisch.

Wie im Falle des Wasserstoffelektrons in *n*s- und *n*p-Zuständen weist die Dichteverteilung des Elektrons in einem *n*d-Wasserstoffatomzustand wiederum $n - 1$ Knotenflächen auf. Zwei dieser Knotenflächen sind im Falle des d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitals eben und verlaufen zu den im Orbital-Index genannten Achsen jeweils senkrecht durch den Atomkern. Auch das $d_{x^2-y^2}$-Orbital besitzt zwei durch den Kern verlaufende, jedoch auf der Winkelhalbierenden der *x*- und *y*-Achse senkrecht stehende Knotenebenen, während die entsprechenden beiden Knotenflächen des d_{z^2}-Orbitals nicht mehr eben sind, sondern zwei Kegelmäntel bilden, an deren gemeinsamer Spitze sich der Atomkern befindet. Zusätzlich zu den erwähnten Knotenflächen liegen $n - 3$ Knotenflächen (also null im Falle der 3d-, eine im Falle der 4d-Orbitale usw.) konzentrisch zum Atommittelpunkt (vgl. z. B. Abb. 10.20c).

Wie im Falle der p-Elektronen ändert sich auch im Falle der d-Elektronen die Dichte im Abstand *r* vom Kern von Ort zu Ort. Da jedoch einem Elektron in jedem d-Orbital eines Wasserstoffatoms gleiche Energie zukommt, hält es sich in den fünf d-Orbitalen mit gleicher Wahrscheinlichkeit auf. Wieder resultiert bei der Addition der Elektronendichten der fünf d-Orbitale

[6] Die andersartige Form des d_{z^2}-Orbitals im Vergleich mit dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital rührt daher, dass man die dem $d_{x^2-y^2}$-Orbital (Rosette längs der *x*- und *y*-Achse) entsprechenden zwei Orbitale $d_{y^2-z^2}$ (Rosetten längs der *y*- und *z*-Achse) und $d_{x^2-z^2}$ (Rosette längs der *x*- und *z*-Achse) aus mathematischen Gründen kombiniert. Prinzipiell ließen sich die d-Orbitale auch in anderer Form repräsentieren, doch haben sich die in Abb. 10.19 dargestellten Gestalten allgemein eingebürgert.

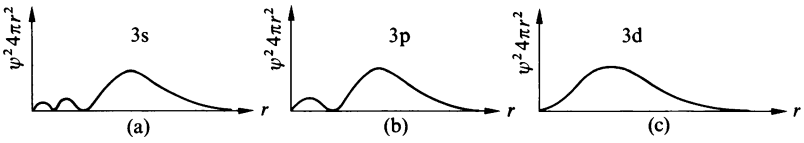


Abb. 10.20 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit (a) eines 3s-, (b) eines 3p- und (c) eines 3d-Elektrons.

einer bestimmten Hauptquantenzahl eine sphärische Gesamtelektronendichteverteilung. Infolgedessen erscheint auch ein angeregtes Wasserstoffatom mit einem *n*d-Elektron als kugelförmiges Teilchen.

Wellenfunktionen des Wasserstoffelektrons

Wellencharakter des Elektrons. Nach dem auf S. 107 Besprochenen kommt einem Elektron sowohl Teilchen- als auch Wellencharakter zu. Während sich nun die durch das Quadrat von ψ gegebene Elektronen-Aufenthaltswahrscheinlichkeit ψ^2 anschaulich deuten lässt, wenn man das Atom- (bzw. Molekül-) Elektron als Teilchen behandelt (s. oben), geht man zur Deutung der Funktion ψ besser vom Wellencharakter des Elektrons aus.

Um einen kleinen Anhaltspunkt für die Richtung der Gedankengänge zu geben, sei ein Beispiel erläutert, das mit dem hier zu behandelnden Problem in einem gewissen Zusammenhang steht. Regt man eine, an zwei Stellen eingespannte Saite zu einer stehenden Welle an, so schwingt diese Saite (Energieverluste durch Reibung seien ausgeschlossen) unendlich lange im gleichen Rhythmus weiter. Stehende Wellen (»stationäre Schwingungen«) solcher Art sind bei gegebener Saitenlänge l jedoch nur mit ganz bestimmten Frequenzen möglich. Die Wellenlängen λ_n besitzen bekanntlich die Werte $2\,l/n$ (also $2\,l$, l, $2/3\,l$, $1/2\,l$, $2/5\,l$, $1/3\,l$ usw.) entsprechend der Grundschwingung ($n = 1$) und den verschiedenen Oberschwingungen ($n = 2$, 3, 4, 5, 6, usw.) des betrachteten Systems. Je nachdem das Seil mit der einen oder anderen Frequenz schwingt, kommt ihm als schwingendes System ein bestimmter Energieinhalt zu. Um das System in die einzelnen Schwingungszustände zu überführen, müssen bestimmte »Energie-Quanten« zu- oder abgeführt werden.

Die Schwingungsamplitude ψ' in einer Entfernung x von der Einspannung der Saite ist (im Zeitpunkt maximaler Saitenauslenkung) durch die Wellenfunktion

$$\psi' \sim \sin(180\ nx)$$

gegeben (x in l-Einheiten gemessen: x läuft also von 0 bis 1). Wie aus der graphischen Darstellung der für die Grundschwingung ($n = 1$) und die 1. Oberschwingung ($n = 2$) gültigen Funktionen $\psi_1' \sim \sin(180\ x)$ und $\psi_2' \sim \sin(360\ x)$ hervorgeht (s. Abb. 10.21), weist erstere Funktion im ganzen x-Bereich nur positive Werte, letztere Funktion im Bereich $x < 0.5$ positive und im Bereich $x > 0.5$ negative Schwingungsamplituden auf. Abgesehen von den Stellen, an denen die Saite eingespannt ist, wird im Falle von ψ_1' (Grundschwingung) keine, im Falle von ψ_2' eine Nullstelle (»Knotenpunkt«) bei $x = 0.5$ aufgefunden (die 2., 3., 4. Oberschwingung usw. weist 2, 3, 4 Knotenpunkte usw. auf).

Analoges wie für die Schwingungszustände der Saite als eines eindimensionalen Schwingungssystems gilt für die Schwingungszustände einer eingespannten Metallplatte als eines zwei-

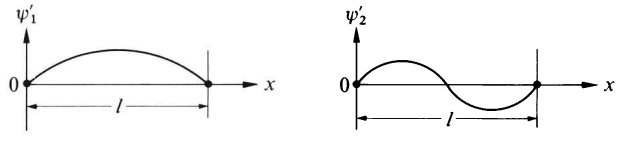


Abb. 10.21

dimensionalen Schwingungssystems. Damit ähneln die eindimensionale Saite und die schwingende zweidimensionale Metallplatte der dreidimensionalen Elektronenhülle des Wasserstoffatoms, die ebenfalls durch bestimmte Energiequanten in ganz bestimmte Energiezustände (Schwingungszustände) gebracht werden kann. Wie bei der schwingenden Saite und der schwingenden Platte lässt sich auch im Falle der »negativen Elektrizität« des Wasserstoffatoms eine stationäre »Grundschwingung« und eine stationäre 1., 2., 3. usw. Oberschwingung unterscheiden. Den (schwingungsfreien) Knotenpunkten der eindimensionalen und den schwingungsfreien Knotenlinien der zweidimensionalen Schwingungen entsprechen dabei schwingungsfreie Knotenflächen der dreidimensionalen Schwingungen (Knotenzahl bei der Grundschwingung = 0, bei der 1. Oberschwingung = 1, bei der 2. Oberschwingung = 2 usw.). Jeder Schwingungszustand des Wasserstoffelektrons lässt sich durch eine »Wellenfunktion« (»Orbital«, exakter: »Atomorbital« AO) ψ mathematisch erfassen. Sie hat an jedem Punkt des Wasserstoffatoms einen bestimmten endlichen, als Schwingungsamplitude deutbaren positiven oder – gegebenenfalls – negativen oder – an Stellen einer Knotenfläche – verschwindenden Wert, dessen stets positives Quadrat die weiter oben besprochene Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Wasserstoffelektrons am betreffenden Punkt ergibt.

Atomorbitale als Wellenfunktion. Die Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons im Zustand der »Grundschwingung« (1s-Zustand; keine Knotenfläche) lautet:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-r} \tag{10.4}$$

(r = Abstand des Elektrons vom Wasserstoffkern in atomaren Einheiten r_B). Sie ist in Abb. 10.14a graphisch dargestellt. Die sphärische Symmetrie der Funktion (10.4) kommt besonders gut in der Darstellungsweise der Abb. 10.22 (erste Reihe) zum Ausdruck, in welcher die wiedergegebene kreisförmige Konturlinie eine Linie gleichen ψ_{1s}-Wertes repräsentiert. Durch Rotation dieser Konturlinie um den Kreismittelpunkt entsteht eine kugelförmige Konturfläche konstanten ψ_{1s}-Wertes (Abb. 10.15b), welche die 1s-Schwingungsform (Gestalt des 1s-Orbitals) veranschaulicht. Zweckmäßigerweise wählt man die Knotenfläche so, dass sich das 1s-Elektron innerhalb der Fläche zu einem hohen Prozentsatz (z. B. 99 %) aufhält. Das in den Kreis der Abb. 10.22 (erste Reihe) bzw. in die Kugelschale der Abb. 10.15b eingezeichnete Pluszeichen bringt zum Ausdruck, dass die ψ-Werte des 1s-Orbitals im gesamten Funktionsbereich positiv sind.

Führt man dem Wasserstoffatom im Grundzustand (Hauptquantenzahl $n = 1$) Energie zu, so geht es in den durch $n = 2$ charakterisierten Zustand der »1. Oberschwingung« (eine Knotenfläche) über. Es hat in diesem Zustand die Möglichkeiten zu zwei verschiedenen, als 2s- und 2p-Zustände bezeichneten Schwingungsformen (vgl. Konturliniendiagramm Abb. 10.22 (zweite Reihe) sowie Gestalt des p_x-, p_y- und p_z-Orbitals: Abb. 10.18). Sowohl das 2s- als auch jedes der drei 2p-Orbitale weist jeweils einen Bereich mit positiven und negativen Schwingungsamplituden auf. Beide Bereiche sind im ersten Fall durch eine sphärische, in den letzten Fällen durch eine ebene Knotenfläche voneinander getrennt.

Noch größere Energiezufuhr zum Wasserstoffatom bedingt die Ausbildung der durch $n = 3$ charakterisierten »2. Oberschwingung« (zwei Knotenflächen). Hier lassen sich drei verschiedene, als 3s-, 3p- und 3d-Zustände bezeichnete Schwingungsformen unterscheiden (vgl. Konturliniendiagramm Abb. 10.22 (dritte Reihe) sowie Gestalt der d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, $d_{x^2-y^2}$- und d_{z^2}-Orbitale: Abb. 10.19). Im Zustand der »3. Oberschwingung« ($n = 4$) der Wasserstoffelektronenhülle lassen sich vier als 4s-, 4p-, 4d- und 4f-Zustände bezeichnete Schwingungsmöglichkeiten unterscheiden (jeweils drei Knotenflächen). Bezüglich der Gestalt der f-Orbitale vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie.

Wie aus den maßstabsgerechten Konturliniendiagrammen (Abb. 10.22) hervorgeht, bestimmt die Hauptquantenzahl n (= 1,2,3) die Größe, die Nebenquantenzahl l (= 0,1,2 entsprechend s, p, d) die Gestalt des betreffenden Orbitals.

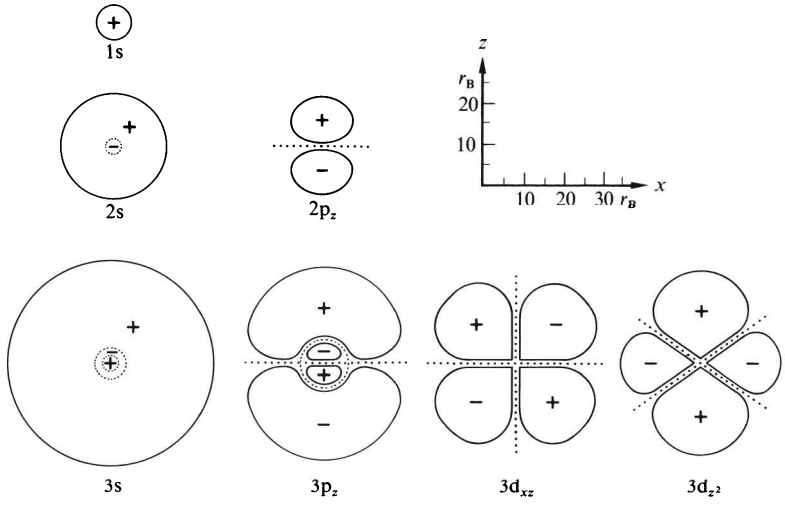


Abb. 10.22 Maßstäbliche Konturliniendiagramme der 1s-, 2s-, $2p_z$-, 3s-, $3p_z$-, $3d_{xz}$-, $3d_{z^2}$-Atomorbitale des Wasserstoffs (wiedergegeben sind jeweils die 99 % Konturen; die punktierten Linien repräsentieren Knotenflächen der betreffenden Orbitale).

2.1.2 Atome mit mehreren Elektronen

Die korrekte Wellenfunktion für Atome mit mehreren Elektronen hängt von den jeweils drei Koordinaten aller Elektronen gleichzeitig ab (für die 1s-Wellenfunktion des Wasserstoffelektrons genügte demgegenüber bereits eine Koordinate, nämlich der Abstand r; vgl. S. 361). Genau genommen lässt sich deshalb das Orbitalkonzept nicht auf Mehrelektronensysteme übertragen (Orbitale stellen definitionsgemäß Einzelelektronenwellenfunktionen dar). Näherungsweise kann jedoch ein herausgegriffenes Elektron eines Mehrelektronenatoms so behandelt werden, als würde es sich in einem kugelsymmetrischen Feld des positiven Kerns und der negativen Ladungswolke der übrigen Elektronen bewegen, wobei die Bewegungsdetails der übrigen Elektronen ohne Einfluss auf die Bewegung des betreffenden Elektrons sind (»Modell des unabhängigen Elektrons«, »Einelektronen-Näherung«). Die Mehrelektronenwellenfunktion ergibt sich dann näherungsweise als Produkt $\psi_1\psi_2\psi_3\ldots$ (so genanntes »Hartree-Fock-Produkt«) aller Einelektronenfunktionen ψ_1, ψ_2, ψ_3 ... (s. unten).

Nach dem von Wolfgang Pauli (1900–1958) aufgefundenen Antisymmetrie-Prinzip (»Pauli-Prinzip«, S. 102, 379) sind nur solche Mehrelektronenfunktionen erlaubt, die bei Vertauschung der Koordinaten zweier beliebiger Elektronen ihren Betrag beibehalten, aber ihr Vorzeichen umkehren. Daher genügt nicht ein einziges Hartree-Fock-Produkt; denn dieses verhält sich immer symmetrisch bezüglich eines Koordinatentauschs. Man benötigt eine Summe von Hartree-Fock-Produkten, einschließlich der Elektronenspinfunktionen mit geeignet gewählten positiven und negativen Vorzeichen. Hierbei werden die Einelektronenfunktionen in geschickter Weise so gewählt, dass sich die antisymmetrisierte Hartree-Fock-Produktfunktion der korrekten Mehrelektronenfunktion optimal anpasst (vgl. S. 370). Den Fehler, den man macht, weil das zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen benutzte Einelektronenmodell Details der Elektronenbewegung nicht berücksichtigt, nennt man den »Korrelationsfehler« und den hiermit verknüpften Energiefehler die »Korrelationsenergie«.

Im Rahmen dieser Näherung kommt den ns-, np-, nd- und nf-Orbitalen von Atomen der Ordnungszahl > 1 die gleiche Gestalt wie den entsprechenden Orbitalen des Wasserstoffatoms (s. oben) zu. Ihre Größe unterscheidet sich jedoch. Des weiteren sind in Atomen mit mehreren Elektronen – anders als in solchen mit nur einem Elektron (z. B. H, He^+, Li^{2+} usw.) – die Nebenschalen einer Hauptschale nicht mehr energieentartet. Auch hängt der Energiegehalt ei-

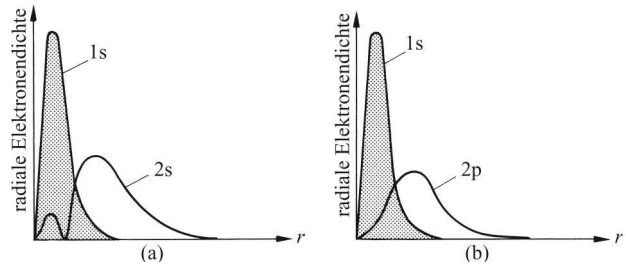


Abb. 10.23 Radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in 1s-, 2s-, und 2p-Atomorbitalen des Wasserstoffatoms.

nes Elektrons in einem bestimmten Atomorbital wesentlich von der Zahl und Art der übrigen Elektronen des Atoms ab. Denn letztere schirmen die positive Ladung des Atomkerns mehr oder weniger gut ab (S. 100) und mindern damit die für den Energiegehalt des betrachteten Elektrons u. a. mitverantwortliche elektrostatische Kernanziehung. So durchdringt etwa die Ladungswolke des äußeren 2s-Elektrons des Lithiumatoms (Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^1$) nur zum Teil die Ladungswolke der beiden 1s-Atomelektronen (vgl. Abb. 10.15c, S. 361): Die 1s-Elektronen schirmen deshalb die drei positiven Kernladungen des Lithiums gegenüber dem 2s-Elektron erheblich ab. Der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithiumatom ist damit um vieles kleiner als der Energiegehalt eines 2s-Elektrons in einem Lithiumkation Li^{2+} mit fehlenden 1s-Elektronen.

Weniger als eine 2s- durchdringt eine 2p-Elektronenladungswolke die Ladungswolke eines 1s-Elektrons (Abb. 10.23). Als Folge hiervon ist ein 2p-Elektron (allgemein *n*p-Elektron) schwächer als ein 2s-Elektron (allgemein *n*s-Elektron) an den Kern eines Atoms mit mehreren Elektronen gebunden. Einem angeregten Lithiumatom der Elektronenkonfiguration $1s^2 2p^1$ kommt deshalb ein um $745\,kJ\,mol^{-1}$ größerer Energiegehalt als einem Lithiumatom im Grundzustand ($1s^2 2s^1$) zu. Noch weniger »durchdringend« als eine p-Elektronenladungswolke wirkt eine d- und insbesondere eine f-Elektronenladungswolke. Folglich wird ein Elektron vorgegebener Hauptquantenzahl n in der Reihe s-, p-, d-, f-Elektron zunehmend stärker durch die anderen Atomelektronen abgeschirmt.

Bezüglich eines Elektrons e der Hauptquantenzahl n und Nebenquantenzahl l ($= 1,2,3\ldots$, entsprechend $s,p,d\ldots$) wird die Kernladung in guter Näherung nur durch Elektronen e′ kleinerer bzw. gleicher Hauptquantenzahl abgeschirmt ($n' \leq n$). Bei gleicher Hauptquantenzahl ($n' = n$) wirken überdies nur Elektronen kleinerer bzw. gleicher Nebenquantenzahl ($l' \leq l$). Elektronen im gleichen Zustand ($n' = n$; $l' = l$) verringern die Kernladung jeweils um ca. ⅓ Ladungseinheit. Elektronen in anderen Zuständen ($n' < n$ und/oder $l' < l$) bewirken meist eine mehr oder minder vollständige Abschirmung einer Kernladung pro Elektron (vgl. Lehrbücher der theoretischen Chemie).

Die Atome lassen sich in der Reihenfolge wachsender Ordnungszahlen aus Kernen und Elektronen dadurch aufbauen, dass man unter Berücksichtigung des Pauli-Prinzips sowie der 1. Hund'schen Regel das jeweils neu hinzukommende Elektron in dasjenige wasserstoffähnliche Atomorbital einfügt, in welchem es den niedrigsten Energiegehalt aufweist. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass sich mit dem »Einbau« jedes weiteren Elektrons die Energien der übrigen Atomelektronen ändern, was in einigen wenigen Fällen sogar einen Elektronenumbau zur Folge hat. So kommt etwa dem Vanadium die Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$, dem im Periodensystem nachfolgenden Chrom aber die Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ zu. Beim Übergang vom Vanadium zum Chrom führt mithin der weitere Einbau eines 3d-Elektrons gleichzeitig zu einem Wechsel eines Elektrons aus dem 4s- in den 3d-Zustand. Bezüglich weiterer Einzelheiten des »Aufbauprinzips der Atome« vgl. S. 327, 1528, 2227.

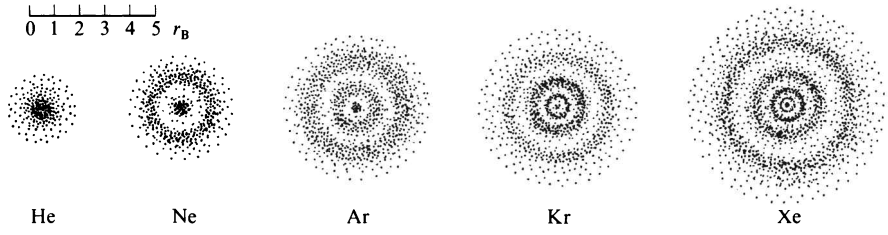


Abb. 10.24 Bildliche Wiedergabe der Dichte der Elektronen in den Atomen der Edelgase ($r_B = 0.529$ Å).

Jedes Elektron eines Atoms mit mehreren Elektronen lässt sich in guter Näherung (s. unten) durch eine Wellenfunktion beschreiben, deren Quadrat die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverteilung (Dichteverteilung) des betreffenden Elektrons liefert. Die Dichteverteilung aller Elektronen eines beliebigen Atoms kann dann als Summe der Dichteverteilung der einzelnen Atomelektronen dargestellt werden. Wie im Falle des Wasserstoffatoms im Grund- bzw. angeregten Zustand ergibt sich hierbei in jedem Falle eine kugelsymmetrische Elektronendichteverteilung. Letztere weist sphärische Dichtemaxima auf, deren Zahl der Anzahl von Hauptschalen entspricht, die im betreffenden Atom mit Elektronen besetzt sind (vgl. Abb. 10.24). Bezüglich des – experimentell nachweisbaren – schalenartigen Aufbaus der Elektronenhülle kommen mithin das alte und das neue Atommodell zu entsprechenden Ergebnissen. Während jedoch nach den Bohr'schen Vorstellungen jedes Elektron eines Mehrelektronenatoms einer bestimmten Schale zugeordnet wird, auf der es ausschließlich anzutreffen ist, hält sich das betreffende Elektron nach den neuen atomistischen Vorstellungen im gesamten Raum um den Atomkern auf. Damit trägt es gleichzeitig zur Dichte aller sphärischen Elektronendichtemaxima eines Atoms bei.

Die bereits mehrfach erwähnten Wellenfunktionen der Atomelektronen stellen Lösungen der – in ihrer mathematischen Form hier nicht näher behandelten – »Schrödinger-Gleichung« dar:

$$H\psi = E\psi$$

(H = Hamilton-Operator, ψ = Wellenfunktion, E = der zu ψ gehörende Energiewert (»Eigenwert«); vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie). Anders als für Einelektronensysteme (H, He^+, Li^{++}) ist für Mehrelektronensysteme (z. B. He, Li, Be) eine Lösung dieser Gleichung in geschlossener Form grundsätzlich unmöglich. Eine »exakte« Lösung der Schrödinger-Gleichung, d. h. die Bestimmung der exakten Wellenfunktion eines Mehrelektronensystems ist für beliebig komplizierte atomare oder molekulare Systeme aber ebenso zugänglich wie die »exakte« Lösung etwa der Gleichung $x = \sqrt{2}$, nämlich durch eine konvergente Entwicklung in eine unendliche Reihe. Allerdings erfordert die angesprochene Lösung schon im Falle einfacher Probleme einen enormen rechnerischen und damit auch finanziellen Aufwand. In allen Fällen, in denen dieser Aufwand nicht gescheut wurde, konnten theoretische Ergebnisse erzielt werden, die ohne eine einzige Ausnahme mit den experimentellen Ergebnissen völlig übereinstimmten.

Durch geeignete Methoden (z. B. »Hartree-Fock-Näherung« der Wellenfunktion für Atome mit mehreren Elektronen) lassen sich zudem Näherungswellenfunktionen errechnen, aus welchen etwa Elektronendichteverteilungen folgen, die mit experimentell durch Röntgen- und Elektronenbeugungsmessungen ermittelten Dichteverteilungen in dem betreffenden Atom (oder Molekül) gut übereinstimmen (vgl. etwa Abb. 10.25). Von großer Hilfe ist hierbei ein theoretisch begründeter Satz (Variationsprinzip), wonach keine, versuchsweise für ein Mehrelektronensystem verwendete und in die Schrödinger-Gleichung eingesetzte Wellenfunktion eine niedrigere Energie der Atom- bzw. Molekülelektronen ergeben kann, als der exakten Energie des Systems entspricht. Führen damit versuchsweise eingeführte Wellenfunktionen nach vorgenommenen Änderungen zu niedrigeren Energiewerten, so entsprechen sie in besserem Maße den exakten Wellenfunktionen, sind also besser angepasst. Die Anpassung der Wellenfunktionen kann z. B.

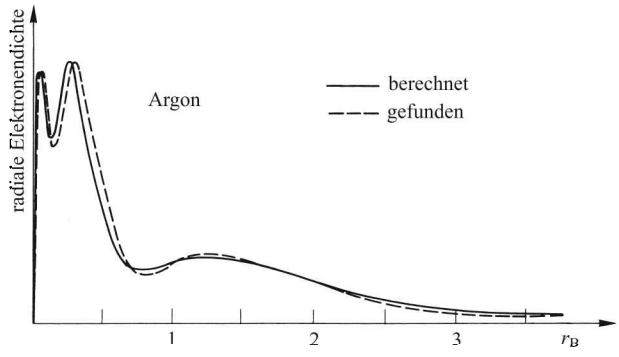


Abb. 10.25 Berechnete und gefundene radiale Elektronendichte in Argonatomen ($r_B = 0.529$ Å).

dadurch erfolgen, dass man in die Funktion einen Parameter einführt und mathematisch das Funktionsminimum in Abhängigkeit von der Energie aufsucht.

Im Falle der »self-consistent field (SCF-) Methode« (»Methode des selbstkonsistenten Feldes«, »Hartree-Fock-Methode«) verfährt man im Einzelnen zur Anpassung der Atomelektronenwellenfunktionen etwa wie folgt: Man nimmt für $n-1$ der n Atomelektronen plausible Wellenfunktionen an, berechnet mit ihrer Hilfe die sphärische Feldwirkung der $n-1$ Elektronen und bestimmt über die Schrödinger-Gleichung unter Berücksichtigung der Feldwirkung des Atomkerns und der $n-1$ Elektronen die Wellenfunktion des n-ten Elektrons. Dann greift man ein anderes Elektron heraus und bestimmt dessen Wellenfunktion unter Berücksichtigung eines »verbesserten« Feldes (berechnet aus $n-2$ angenommener Wellenfunktionen und der erhaltenen Wellenfunktion für das n-te Elektron). Nachdem auf diese Weise für jedes Atomelektron die Wellenfunktion verbessert wurde, beginnt der Zyklus erneut. Es folgen so viele Zyklen bis die Wellenfunktionen der einzelnen Elektronen bei einem zusätzlichen Zyklus keine Änderung mehr erfahren und somit selbstkonsistent geworden sind.

2.1.3 Mehratomige Systeme (Moleküle)

Ein einfaches, auf W. Heitler und F. London (1927) zurückgehendes und von J. C. Slater sowie L. Pauling weiterentwickeltes Näherungsverfahren (Valenzstruktur-Methode bzw. -Theorie, Valence-Bond- (VB-) Theorie, »Elektronenpaar-Theorie«, cf. [4]) behandelt Bindungselektronen in mehratomigen Systemen (Molekülen) ähnlich wie Atomelektronen, deren Gesamt-Wellenfunktion sich als Produkt der mit Elektronen besetzten Atomorbitale ergibt (s. oben). Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls erläutert.

Wasserstoffmolekül. In zwei weit voneinander entfernten Wasserstoffatomen H und H′ besetzt ein Elektron (Elektron (1)) das s-Atomorbital (exakter: 1s Atomorbital) ψ_s des einen, das andere Elektron (Elektron (2)) das s′-Atomorbital $\psi_{s'}$ des anderen Wasserstoffatoms. Die Zweielektronenwellenfunktion des Atomsystems ergibt sich dann als Produkt $\psi_s(1)\,\psi_{s'}(2)$ der elektronenbesetzten s-Orbitale. Sind die Wasserstoffatome andererseits wie im Wasserstoffmolekül nahe benachbart, so kommt es im Sinne des auf S. 142 Besprochenen dadurch zu einer kovalenten chemischen Bindung zwischen den H-Atomen, dass sich die Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen. Mit anderen Worten besetzt das Elektron (1) bzw. (2) nunmehr nicht länger ausschließlich das Orbital ψ_s bzw. $\psi_{s'}$, sondern mit gleicher Wahrscheinlichkeit zusätzlich das Orbital $\psi_{s'}$ bzw. ψ_s. Dies lässt sich durch die Zweielektronenwellenfunktion

$$\psi_{kov} = \psi_s(1)\,\psi_{s'}(2) + \psi_s(2)\,\psi_{s'}(1)$$

zum Ausdruck bringen. Einsetzen von ψ_{kov} in die Schrödinger-Gleichung liefert bei Berücksichtigung der Wirkung effektiver Kernladungen (Abschirmung der Kernladung durch das an-

dere Elektron) für den Bindungsabstand von 0.743 Å ein Energieminimum von $-365\,kJ\,mol^{-1}$ (experimentelle Werte: 0.742 Å, $-458\,kJ\,mol^{-1}$). Die Wellenfunktion (»Bindungsorbital«) des Wasserstoffmoleküls lässt sich durch zusätzliche Berücksichtigung von Ionen- neben Kovalenzstrukturen im Rahmen der Resonanz (S. 1025)

$$[H{-}H \longleftrightarrow H^+H^- \longleftrightarrow H^-H^+],$$

d. h. von Funktionen, die wie $\psi_s(1)\,\psi_s(2)$ bzw. $\psi_{s'}(1)\,\psi_{s'}(2)$ die Besetzung des s-Orbitals von H bzw. H′ mit zwei Elektronen zum Ausdruck bringen, weiter verbessern:

$$\psi = \psi_{kov} + \lambda\,\psi_{ion} \quad mit \quad \psi_{ion} = \psi_s(1)\,\psi_s(2) + \psi_{s'}(1)\,\psi_{s'}(2)$$

(λ, das Gewicht der Ionengrenzstruktur an der Mesomerie beträgt ca. 0.25). Berücksichtigt man schließlich noch die Elektronenkorrelation (s. oben) und verwendet »verbesserte« s-Wellenfunktionen (vgl. S. 380), so liefert die Rechnung fast exakt die experimentell gefundenen Werte für die Bindungslänge und -energie. Eine Bindung zwischen den Wasserstoffatomen tritt aber in jedem Falle nur dann ein, d. h. eine negative Bindungsenergie wird nur dann erhalten, falls die beiden Elektronen entgegengesetzten Spin haben (»Paaren von Elektronen«).

Andere Moleküle. In entsprechender Weise wie die s-Elektronen halb-besetzter s-Orbitale (s. oben) bilden die p-Elektronen halbbesetzter p-Orbitale zweier Hauptgruppenelemente Zweielektronenbindungen. Die »Bindungsorbitale« können hierbei vom σ- oder π-Typ sein, auch können mehrere Elektronenpaare den Zusammenhalt der Bindungspartner verursachen. Tatsächlich wurde das Bindungsmodell der Elektronenpaarung (VB-Methode) stillschweigend vielen Ausführungen in Kapitel IV zugrunde gelegt.

2.1.4 Relativistische Effekte

Im Zusammenhang mit der Besprechung von Trends einiger Eigenschaften der Hauptgruppenelemente (S. 330) wurde verdeutlicht, dass die Eigenschaftsänderungen dieser Elemente in freiem oder gebundenem Zustande beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element innerhalb der einzelnen Perioden und Gruppen jeweils den gleichen Gang aufweisen. Bei den schweren Hauptgruppenelementen Tl, Pb, Bi, Po, At, Rn, Fr, Ra (Ordnungszahlen 81–88) beobachtet man jedoch vielfach Eigenschaften (Metallcharakter, Wertigkeit, Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Atom- und Ionenradien, Bindungsenergien, -längen und -winkel, Farben der Elemente und ihrer Verbindungen), die nicht dem erwarteten Eigenschaftsgang entsprechen (vgl. etwa die Abb. 9.3). In analoger Weise unterscheiden sich die Eigenschaften der schweren Nebengruppenelemente Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg (Ordnungszahlen 72–80) zum Teil auffällig von denen der leichteren Gruppenhomologen (vgl. S. 1542f). Schließlich differieren die berechneten Energien der betreffenden Atome trotz Berücksichtigung der Korrelationsenergien deutlich von den tatsächlichen Energien. Entsprechendes gilt für Moleküle, welche die betreffenden Atome enthalten sowie – in geringerem bis sehr geringem Ausmaß – auch für »leichtere« Atome und Moleküle.

Die Eigenschaftsanomalien der schweren Elemente gehen in erster Linie auf relativistische Effekte der Elektronen zurück. Und zwar beobachtet man direkte relativistische Effekte insbesondere für Elektronen in s-Atomorbitalen und (abgeschwächt) p-Atomorbitalen (bzw. Molekülorbitalen mit s- und p-Orbitalbeteiligung; vgl. Unterabschnitt 2.2). Die überaus großen Geschwindigkeiten der s- und p-Elektronen in Kernnähe (s-Elektronen halten sich im Unterschied zu anderen Elektronen sogar an Stellen der Atomkerne auf) führen zu einer deutlichen relativistischen Erhöhung der s- und p-Elektronen-Massen (vgl. S. 18) und damit zu einer relativistischen Abnahme des mittleren Elektronen/Kern-Abstandes (»relativistische s- und p-Orbitalkontraktion«). Z. B. erreichen 1s-Elektronen des »Quecksilbers« im Mittel 58 % der Lichtgeschwindigkeit, entsprechend einer 20 %-igen Erhöhung ihrer Masse bzw.

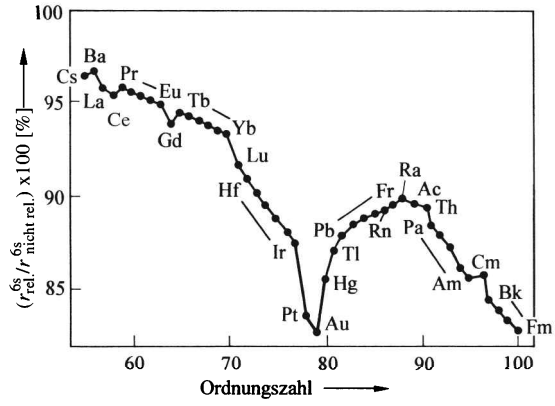


Abb. 10.26 Durch relativistische Effekte bedingte Kontraktion der 6s-Atomorbitale der Elemente Cs (Ordnungszahl 55) bis Fermium (Ordnungszahl 109) vom »mittleren nichtrelativistischen« Radius $r_{\text{nichtrel.}}(= 100\,\%)$ zum »mittleren relativistischen« Radius $r_{\text{rel.}}(< 100\,\%)$.

20 %-igen Verkleinerung ihres mittleren Kernabstandes (mit der Elektronenmasse m_e wächst gemäß $E_{kin} = m_e v^2/2$ die kinetische Energie des Elektrons, was im Sinne der Ausführungen auf S. 360 (Abb. 10.13) und S. 381 eine »Schrumpfung« des betreffenden Atomorbitals bewirkt). Als Folge der relativistischen Radienkontraktion der Atome beobachtet man naturgemäß eine relativistische Bindungskontraktion der Moleküle, die annähernd proportional zu Z^2 (Z = Kernladung) ist.

Der mit einer Absenkung der Energie der s- und p-Orbitale (bzw. Molekülorbitale mit s- und p-Orbitalbeteiligung) verbundene Effekt ist naturgemäß in Atomen mit massenreichen (»schweren«) Kernen größer als in solchen mit massenarmen (»leichten«) Kernen. Relativistische Effekte in Valenzschalen nehmen etwa mit Z^2 zu und werden in der 6. Periode (Z = 55–86) ähnlich groß wie einige andere Schalenstruktureffekte (vgl. z. B. H-Brückenbindung). Wegen der gegenseitigen Elektronenabschirmung (S. 117) nimmt die relativistische Orbitalkontraktion allerdings nicht stetig mit steigender Kernladung der Atome zu. Z. B. wächst sie für 6s-Elektronen gemäß Abb. 10.26 von »Cäsium« (Ordnungszahl 55) zunächst bis zum »Gold« (Ordnungszahl 70), vermindert sich dann bis zum »Radium« (Ordnungszahl 88) und nimmt schließlich bis zum »Fermium« (Ordnungszahl 100) hin wieder zu (Unregelmäßigkeiten bei Ba, La, Ce, Gd, Cm). Die »Anomalie« des Golds rührt teilweise von der Überlappung der d-Orbitale der 5. mit den s-Orbitalen der 6. Periode her.

Weniger ausgeprägt als die Kontraktion der s- und p-Orbitale ist die der d- und f-Atomorbitale. Da die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in d- und f-Orbitalen in der Nähe der Atomkerne klein ist, werden die d- und f-Elektronen von den s- und p-Elektronen vor der Kernladung gut abgeschirmt (cf. [5]). Die relativistische Kontraktion der s- und p-Orbitale erhöht noch den Abschirmungseffekt der s- und p-Elektronen. Letzterer fällt stärker als der Effekt der relativistischen d- und f-Orbitalkontraktion ins Gewicht, sodass man bei schweren Elementen insgesamt als Folge indirekter relativistischer Effekte eine »relativistische d- und f-Orbitalexpansion« beobachtet.

Einige Beispiele mögen den Einfluss relativistischer Effekte auf die Eigenschaften der schweren Elemente sowie die Spin-Bahn-Kopplung verdeutlichen.

I. und II. Hauptgruppe. Die Ionisierungsenergien nehmen innerhalb der Elemente der Alkali- und Erdalkaligruppe (s^1- bzw. s^2-Außenelektronenkonfiguration) bis Cs bzw. Ba als Folge des wachsenden mittleren Abstands der s-Valenzelektronen vom Kern ab, dann beim Übergang zu Fr bzw. Ra als Folge der relativistischen s-Orbitalkontraktion wieder zu (Rb/Cs/Fr: 4.18/3.89/4.15 eV; Sr/Ba/Ra: 5.70/5.21/5.28 eV; vgl. Tafel III). Cäsium hat unter allen Atomsor-

ten die kleinste Ionisierungsenergie und zugleich den größten Atomradius. Da die Ionenradien der Alkali- und Erdalkalikationen M^+ und M^{2+} durch die (relativistisch weniger beeinflussten) p-Orbitale der zweitinnersten Hauptschale bestimmt werden, steigen diese stetig mit zunehmender Ordnungszahl der Gruppenelemente an (vgl. Anhang IV).

I. und II. Nebengruppe. Die Ionisierungsenergien nehmen innerhalb der Elemente der Kupfer- und Zinkgruppe (s^1- bzw. s^2-Außenelektronenkonfiguration) mit steigender Ordnungszahl als Folge des wachsenden Abstands der Valenzelektronen vom Kern und der (gegenläufigen) steigenden relativistischen s-Orbitalkontraktion zunächst ab, dann wieder zu (Cu/Ag/Au: 7.73/7.58/9.22 eV; Zn/Cd/Hg: 9.39/8.99/10.44 eV; vgl. Tafel IV). Wegen der in Richtung Cs/Ba → Au/Hg stark zunehmenden Kernladungszahl sind die relativistischen Effekte bei letzterem Elementpaar viel deutlicher ausgeprägt als bei ersteren. So nimmt beim Übergang von der 5. zur 6. Periode im Falle der I. und II. Hauptgruppe (Rb → Cs; Sr → Ba) die Ionisierungsenergie noch ab (Zunahme erst für Cs → Fr; Ba → Ra), im Falle der I. und II. Nebengruppe (Ag → Au; Cd → Hg) bereits zu, wobei naturgemäß die Ionisierungsenergien von Ag, Au, Cd, Hg deutlich höher liegen als die von Rb, Cs, Sr, Ba. Hierbei sind wiederum die Elemente Au und Hg auffallend edler als die leichteren Homologen der I. und II. Nebengruppe, wogegen sich die in der gleichen Periode stehenden Elemente Cs und Ba unedler als ihre leichteren Homologen in der I. und II. Hauptgruppe verhalten. Wegen der erwähnten gegenläufigen Effekte (Schalenerhöhung, Orbitalkontraktion) vergrößert und verkleinert sich darüber hinaus der Atomradius von E (1.278/1.445/1.442 Å) beim Übergang von E = Cu über Ag nach Au, während die Dissoziationsenthalpie von E_2 in gleicher Richtung sinkt und wächst (194/159/221 kJ mol^{-1}). Auffallende Stabilität weist auch das mit Au_2 isoelektronische Hg_2^{2+}-Ion auf, wogegen Cd_2^{2+} vergleichsweise instabil ist. Als Folge der hohen s-Orbitalkontraktion (Abb. 10.26) ist die Elektronenaffinität von Au (−2.31 eV) wesentlich größer als die von Cu und Ag (−1.23/−1.30 eV). Gold verhält sich demgemäß in mancher Beziehung »iodanalog« und bildet wie Iod mit Rb und Cs anionisches Au^-. In analoger Weise verhält sich Hg »edelgasanalog« (gefüllte s-Unterschale) und ist anders als das feste Nachbarelement Au (starke Metallbindungen) flüssig (schwache Metallbindungen). Der der s-Orbitalkontraktion entgegengesetzte Effekt der d-Orbitalexpansion von Au zeigt sich in einer vergleichsweise niedrigen 2. Ionisierungsenergie (20.52 statt 21.48 eV bei Ag) und in der – bei Ag nur wenig ausgeprägten – Tendenz von Au zur Ausbildung höherer Wertigkeiten (insbesondere drei aber auch noch fünf).

III.–VIII. Nebengruppe. Wie an anderer Stelle noch ausführlich behandelt wird (S. 2229), führt die Zunahme der positiven Kernladung innerhalb der Reihe der Lanthanoide Ln (6. Periode; Ordnungszahlen 57–71; Füllung der 4f-Schale mit Elektronen) bzw. der Actinoide An (7. Periode; Ordnungszahlen 89–103; Füllung der 5f-Schale mit Elektronen) zu einer Verkleinerung der Ln^{3+}- und An^{3+}-Ionenradien als Folge der wachsenden Anziehung der 5sp- bzw. 6sp-Elektronen seitens der durch die f-Elektronen nur wenig abgeschirmten Kernprotonen, deren Zahl in gleicher Richtung zunimmt. Die relativistische s- und p-Orbitalkontraktion verstärkt hierbei die angesprochene Lanthanoid- bzw. Actinoidkontraktion (vgl. S. 2229). Der Effekt der relativistischen f-Orbitalexpansion, der sich naturgemäß bei den Actinoiden (größere Kernmasse) stärker als bei den Lanthanoiden (kleinere Kernmasse) auswirkt, zeigt sich u. a. in der – bei den Lanthanoiden nur wenig ausgeprägten – Tendenz der frühen Actinoide zur Ausbildung hoher Wertigkeiten (vier bei Th, fünf bei Pa, sechs bei U, sieben bei Np, Pu, Am; vgl. S. 2322). In analoger Weise ist die Tendenz der Nebengruppenelemente Hf bis Au zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen aufgrund der relativistischen 5d-Orbitalexpansion größer als die der leichteren Homologen Zr bis Ag (vgl. S. 1542). Die Ln-Kontraktion bewirkt, dass der Atomradius des auf Ln folgenden Elements Hf (1.564 Å) sogar kleiner ist als der des leichteren Homologen Zr (1.590 Å). Hierbei heben sich die entgegengesetzt wirkenden relativistischen Effekte der s, p-Orbitalkontraktion und der d, f-Orbitalexpansion bei Hf – wie sich berechnen lässt – gerade auf. Bei den rechts von Hf stehenden Elementen wirken sich die radienvergrößernden Effekte stärker

als die radienverkleinernden Effekte aus, sodass die Atomradien von Nb und Ta gleich (1.47 Å), die von W, Re, Os, Ir, Hg größer als die der Gruppenhomologen sind (vgl. Tafel IV; die Radien von Pt und Au mit ihrem sehr starken relativistischen Kontraktionseffekt sind mit 1.37 Å bzw. 1.44 Å vergleichbar mit denen von Pd und Ag). Die d-Orbitalexpansion der späteren Elemente der 3. Übergangsreihe (Os, Ir, Pt, Au, Hg) ist u. a. auch der Grund für das besonders weiche Lewis-saure Verhalten dieser Elemente (vgl. S. 275).

III.–VIII. Hauptgruppe. Die relativistische s-Orbitalkontraktion zeigt sich bei den Elementen Tl bis Rn darin, dass das s-Valenzelektronenpaar chemisch vergleichsweise inert ist (Effekt des inerten Elektronenpaars). Demgemäß existiert Thallium bevorzugt in der einwertigen, Blei bevorzugt in der zweiwertigen Form, während die zugehörigen leichteren Homologen bevorzugt drei- und vierwertig auftreten.

Spin-Bahn-Kopplungen. Die Elektronen in p-Orbitalen (Entsprechendes gilt für d- und f-Orbitale) teilen sich aufgrund der »relativistischen Spin-Bahn-Kopplung« in zwei Gruppen: Elektronen in stärker kontrahierten $p_{1/2}$-Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 - s = 1 - {}^1/_2 = {}^1/_2$ (Fassungsvermögen: 2 Elektronen) und Elektronen in weniger stark kontrahierten $p_{3/2}$-Orbitalen mit der Spin-Bahn-Quantenzahl $j = 1 + s = 1 + {}^1/_2 = {}^3/_2$ (Fassungsvermögen: 4 Elektronen; bezüglich der Spin-Bahn-Kopplung vgl. S. 104). Als Folge hiervon zeigt »Thallium« (Außenelektronenkonfiguration $6s^2 6p^1_{1/2}$ in mancher Beziehung »halogenähnliches«, »Blei« (Konfiguration $6s^2 6p^2_{1/2}$) »edelgasähnliches« und »Bismut« (Konfiguration $6s^2 6p^2_{1/2} 6p^1_{3/2}$) »alkalimetallähnliches« Verhalten. So ist etwa die Elektronenaffinität von Thallium (–0.31 eV) nur unwesentlich kleiner als die von Blei (–0.36 eV), trotz seiner niedrigeren Kernladung, wogegen sie sich beim entsprechenden Übergang zwischen den leichteren Homologen In/Sn, Ga/Ge, Al/Si, B/C stark erhöht (vgl. Abb. 9.3). Auch weist die Ionisierungsenthalpie beim Übergang Tl/Pb/Bi (6.107/7.415/7.285 eV) bei Pb ein lokales Maximum auf, das im Falle der leichteren Homologen, für welche die relativistischen Effekte kleiner sind, nicht beobachtet wird (vgl. Abb. 9.3). Die Stabilität einer vollbesetzten $p_{1/2}$-Unterschale zeigt sich schließlich darin, dass das Pb ($6s^2 6p^2_{1/2}$) wie die Edelgase in dichtester Packung kristallisiert (leichtere Homologe: Diamantgitter) und das Bi ($6s^2 6p^2_{1/2} 6p^1_{3/2}$) einwertig, Po ($6s^2 6p^2_{1/2} 6p^2_{3/2}$) zweiwertig aufzutreten imstande sind (offenbar bildet Rn ebenfalls höherwertige Kationen, vgl. S. 469).

2.2 Die Molekülorbitale (MO)

Strukturvorhersagen mit dem LCAO-Modell

Bezüglich ihres Baus unterscheiden sich Moleküle von den Atomen hauptsächlich nur dadurch, dass sie statt eines Atomkerns mehrere in eine »Wolke von Elektronen« eingebettete positive Kerne aufweisen, dass sich also ihre Elektronen nicht nur im Felde eines, sondern mehrerer positiver Zentren bewegen. Das vorstehend für Atome Besprochene lässt sich demgemäß im Wesentlichen auf die Moleküle übertragen. So wird etwa die bei der Bildung von Molekülen aus den zugehörigen Atomkernen und -elektronen gewonnene potentielle Coulomb-Energie E_{pot} wie im Falle der Bildung der Atome aus ihren geladenen Bestandteilen zur einen Hälfte in kinetische Energie E_{kin} der Elektronen umgewandelt und zur anderen Hälfte nach außen abgegeben (vgl. Virial-Theorem).

Beispielsweise wird bei der Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül H_2 im Grundzustand ein potentieller Energiebetrag von –63.874 eV gewonnen, wobei die Hälfte (+31.937 eV) dem System als kinetische Energie verbleibt, während die andere Hälfte (–31.937 eV) freigesetzt wird. Letzterer Energiebetrag ist hierbei größer als der durch Vereinigung von 2 Protonen und 2 Elektronen zu zwei Wasserstoffatomen im Grundzustand erhältliche Energiebetrag von $2 \times (-13.595) = -27.190$ eV. Die Differenz beider Be-

träge (−4.747 eV) stellt dann die bei der Vereinigung von zwei Atomen Wasserstoff zu einem Wasserstoffmolekül abgegebene chemische Bindungsenergie dar.

Wie im Falle der Atomelektronen lässt sich naturgemäß auch im Falle der Molekülelektronen nichts bestimmtes über deren Bahn aussagen. Es kann jedoch wieder eine Wahrscheinlichkeitsverteilung für den Aufenthalt der einzelnen Elektronen angegeben werden, welche sich als Quadrat (ψ^2) von Elektronenwellenfunktionen (»Orbitalen«; exakter: »Molekülorbitalen«, MOs) ψ ergibt. Das heißt, ähnlich den Atomelektronen »besetzen« auch die Molekülelektronen einzelne Orbitale (hier: Molekülorbitale), in welchen ihnen jeweils ein ganz bestimmter Energiegehalt zukommt. Jedes Molekülorbital kann wiederum maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen. Darüber hinaus ergibt sich im Rahmen der Einelektronen-Näherung die Mehrelektronenwellenfunktion als Produkt aller Einelektronenwellenfunktionen (vgl. S. 370). Wie nun in den nachfolgenden beiden Unterkapiteln anhand zwei- und mehratomiger Moleküle demonstriert sei, lassen sich die betreffenden Molekülorbitale, deren Kenntnis nicht nur die Berechnung von Elektronendichten, sondern u. a. auch von Elektronenenergien ermöglicht, in guter Näherung aus Atomorbitalen der am Molekülaufbau beteiligten Atome herleiten.

2.2.1 Zweiatomige Moleküle

Allgemeines

Vereinigung von Atomen zu zweiatomigen Molekülen. Nähert man zwei Atome (bzw. Atomgruppen) A und B einander, die eine stabile chemische Verbindung AB bilden, so nimmt der Energiegehalt des Systems A/B zunächst ab, dann – bei kleinen AB-Abständen – wieder zu. Als Beispiel ist in Abb. 10.27 der Energieverlauf der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 beim absoluten Nullpunkt als Funktion des Abstandes zweier Wasserstoffatome H wiedergegeben. Der Gleichgewichtsabstand der Atomkerne im Molekül AB (im Falle von H_2: 0.741 66 Å) ist durch das Energieminimum gegeben. Die bei der Annäherung der Atome A und B bis auf diesen Abstand freigesetzte Energie entspricht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem (s. dort) der vom A/B-System aufgenommenen kinetischen Energie der Elektronen (und Kerne, s. unten) bzw. der Hälfte der bei der Atomvereinigung gewonnenen potentiellen Energie. Wollte man die Atomkerne einander noch über den Gleichgewichtsabstand im Molekül AB annähern, so müsste man dem A/B-System Energie zuführen, da sich im Zuge der Kernabstandsverkürzung die kinetische Energie der (auf einen kleineren Raum zusammengedrängten) Elektronen in weit stärkerem Maße erhöht, als sich die potentielle Energie erniedrigt. Bei sehr kleinen Kernabständen nimmt die potentielle Energie infolge der elektrostatischen Kernabstoßung sogar wieder zu. Umgekehrt erfordert die Trennung der Atomkerne des Moleküls AB wegen der starken Zunahme der potentiellen und der vergleichsweise geringeren Abnahme der kinetischen Systemenergie eine Energiezufuhr.

Ähnlich wie die Elektronen, so sind auch die Kerne eines zweiatomigen (bzw. mehratomigen) Moleküls im Grundzustand nicht in Ruhe: Selbst beim absoluten Nullpunkt (0 K) schwingen sie um ihre Gleichgewichtslage, sodass also nicht von einem bestimmten, sondern nur von einem durchschnittlichen Kernabstand gesprochen werden kann. Im Falle des Wasserstoffmoleküls können die Protonen etwa jeden Abstand unter der in der Energiekurve der Abb. 10.27 eingezeichneten ausgezogenen waagrechten Linie einnehmen. Die Mitte dieser Linie (0.741 66 Å) repräsentiert dann den durchschnittlichen Kernabstand.

Man bezeichnet die besprochene Schwingung der Molekülkerne als »Nullpunktsschwingung« und die mit ihr verbundene Energie, d. h. der im Molekül selbst bei beliebig niedriger Temperatur verbleibende Rest an Schwingungsenergie als »Nullpunktsenergie«. Die Nullpunktsschwingung stellt eine nichtklassische Schwingung dar, für die kein klassisches Analogon existiert. Der Unterschied zwischen der klassischen und der Nullpunktsschwingung besteht insbesondere darin, dass bei ersterer die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der schwingenden Massen bei minimaler bzw. maximaler Auslenkung, bei letzterer aber in der Gleichgewichtslage am größten ist.

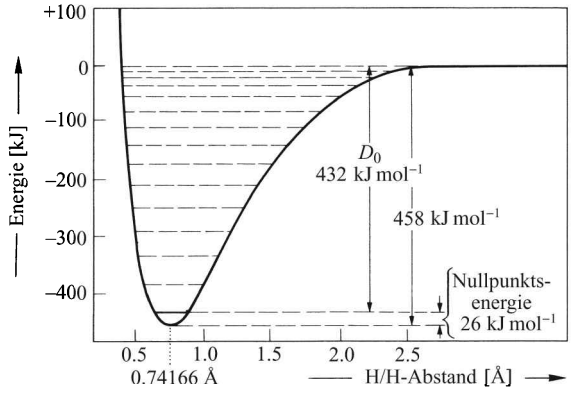


Abb. 10.27 Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoffmolekülen H_2 als Funktion des Abstands zweier Wasserstoffatome ^1H (D_0 = experimentelle H_2-Dissoziationsenergie bei 0 K; bei 25 °C beträgt letztere 436.22 kJ mol^{-1}).

Der Betrag E_0 der Nullpunktsenergie ergibt sich für zweiatomige Moleküle AB zu:

$$E_0 = \frac{1}{2}h \cdot \nu_0$$

(ν_0 = Frequenz der Nullpunktsschwingung). Da zwei miteinander durch eine elastische Feder (= chemische Bindung) verknüpfte Kugeln (= Atome A und B) bekanntlich umso häufiger gegeneinander schwingen, je stärker die Federkraft und je leichter die Kugeln sind, kommt dem Wasserstoffmolekül $^1H_2$ (Diprotium), in welchem besonders leichte Atome relativ fest miteinander verbunden sind, eine vergleichsweise hohe Nullpunktsenergie von 26.0 kJ mol^{-1} zu (vgl. Abb. 10.27). Entsprechend der höheren Kernmasse des Dideuteriums und insbesondere des Ditritiums beträgt die Nullpunktsenergie des Wasserstoffmoleküls $^2H_2$ bzw. $^3H_2$ nur 18.5 bzw. 15.2 kJ mol^{-1} (vgl. Tab. 8.4). Da der Energieverlauf der $^1H_2$-, $^2H_2$- bzw. $^3H_2$-Bildung aus ^1H-, ^2H- bzw. ^3H-Wasserstoffatomen jeweils in der gleichen Weise vom Wasserstoffkernabstand abhängt (Energieminimum: 458 kJ mol^{-1}), nimmt die experimentell messbare Dissoziationsenergie der Moleküle in der Reihe $^1H_2$, $^2H_2$, $^3H_2$ zu (436.2, 443.6, 447.2 kJ mol^{-1} bei 298 K; vgl. Tab. 8.4).

Ähnlich wie nun die Elektronenhülle eines Atoms oder Moleküls durch Zufuhr bestimmter Energiemengen in angeregte Zustände übergeführt werden kann (vgl. S. 357), lässt sich auch das schwingende Kernsystem zwei- bzw. mehratomiger Moleküle durch Zufuhr geeigneter Energiequanten in verschieden angeregte Schwingungszustände versetzen (vgl. Schwingungsspektroskopie). So führt etwa ein Energiebetrag von 49.8 kJ mol^{-1} das Molekül Diprotium $^1H_2$ in den ersten angeregten Schwingungszustand über (in Abb. 10.27 sind die angeregten Schwingungszustände von $^1H_2$ durch gestrichelte, in die Energiekurve eingezeichnete waagrechte Linien charakterisiert). Einem aus n Atomen zusammengesetzten mehratomigen Molekül kommen im Normalfall $3n-6$ Schwingungsmöglichkeiten zu (vgl. Schwingungsspektroskopie). Die gesamte Nullpunktsenergie eines mehratomigen Moleküls stellt dann die Summe der durch $E_0^i = \frac{1}{2}h\nu_0^i$ (i = i-te Molekülschwingung) gegebenen Energien der $3n-6$ Nullpunktsschwingungen dar. Ist n sehr groß, so nimmt die gesamte Nullpunktsenergie eines Moleküls zum Teil recht große Beträge an.

Orbitale zweiatomiger Moleküle. Die Abb. 10.28a gibt die Dichteverteilung ψ^2 der beiden Elektronen im Grundzustand eines Wasserstoffmoleküls wieder. Ersichtlicherweise halten sich die Elektronen bevorzugt in der Nähe der Wasserstoffatomkerne sowie der Kernverbindungsachse auf. Somit kommt in der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Wasserstoffmolekülelektronen die durch einen Valenzstrich symbolisierte chemische Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen

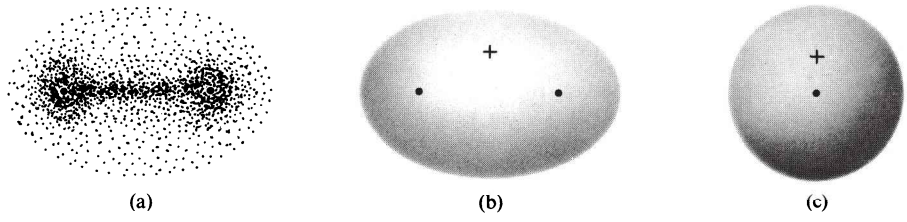


Abb. 10.28 (a) Dichteverteilung eines Elektrons im energieärmsten σ-Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls. (b, c) Gestalt des σ-Molekülorbitals des Wasserstoffatoms im Grundzustand (in (c) in Richtung der Bindungsachsen gesehen).

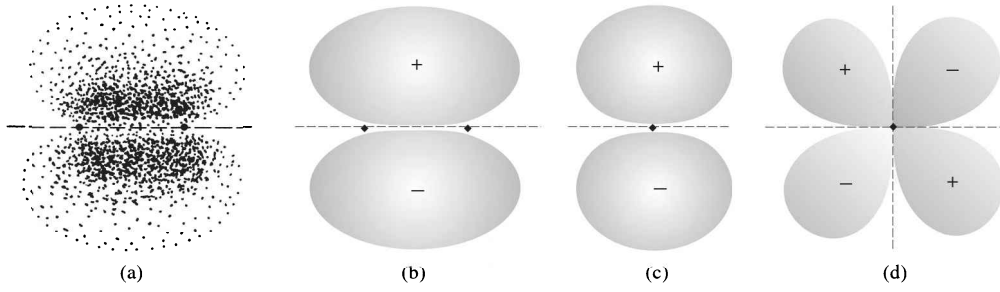


Abb. 10.29 (a) Dichteverteilung des Elektrons eines π-Molekülorbitals. – (b, c) Gestalt eines π-Molekülorbitals (in (c) in Richtung der Bindungsachse gesehen). Die gestrichelten Linien repräsentieren Knotenebenen senkrecht zur Papierebene. – (d) Gestalt eines δ-Molekülorbitals in Richtung der Bindungsachse gesehen (Gestalt quer zur Bindungsachse analog (b)).

sichtbar zum Ausdruck. Die bezüglich der Bindungsachse rotationssymmetrische Gestalt der Ladungswolke der Wasserstoffmolekülelektronen wird besonders gut durch die Abb. 10.28b und c veranschaulicht (wiedergegeben sind jeweils Flächen gleichen ψ^2-Wertes).

Sowohl Abb. 10.28b wie c repräsentieren zugleich die Gestalt des mit zwei Elektronen »besetzten« Molekülorbitals ψ des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand. Man nennt es wegen seiner Ähnlichkeit mit einem s-Atomorbital (vgl. Abb. 10.28c) auch σ-Molekülorbital. In analoger Weise werden ganz allgemein Molekülorbitale zweiatomiger Moleküle, die bezüglich der Bindungsachse rotationssymmetrisch sind, als σ-Molekülorbitale bezeichnet. Alle Elektronen von Einfachbindungen (σ-Bindungen, S. 144) besetzen Orbitale letzteren bzw. angenähert letzteren Typus. Von den σ-Molekülorbitalen unterscheidet man die π-Molekülorbitale, welche den p-Atomorbitalen ähnlich sind und (gegebenenfalls neben anderen, nichtebenen Knotenflächen) eine ebene Knotenfläche aufweisen, die in Richtung der Bindungsachse verläuft (vgl. Abb. 10.29b und c). Wie im Falle der p-Orbitale sind auch die ψ-Werte der π-Orbitale auf beiden Seiten der betreffenden Knotenebene spiegelbildlich gleich, haben aber ein unterschiedliches Vorzeichen (in Abb. 10.29b und c durch + und − symbolisiert). Die durch ψ^2 gegebene Elektronendichte hat hierbei in bestimmtem Abstand beiderseits der Knotenebene oberhalb und unterhalb der Bindungsachse besonders hohe Werte (Abb. 10.29a). π-Molekülorbitale werden von Elektronen der über Einfachbindungen hinausgehenden Bindungen (π-Bindungen, S. 144) zwischen mehrfach miteinander verknüpften Atomen (z. B. N≡N) besetzt.

Die den Atomorbitalen vergleichbaren, nur für Bindungen zwischen Nebengruppenelementatomen bedeutungsvollen δ-Molekülorbitale weisen zwei ebene Knotenflächen auf (gegebenenfalls neben anderen nicht ebenen Knotenflächen), die in Richtung der Bindungsachse senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Abb. 10.29d). Die Gestalt der betreffenden δ-MOs gleicht von der Seite gesehen der des π-MOs in Abb. 10.29b, wobei allerdings nicht nur zwei, sondern vier Orbi-

talbereiche existieren, und diese liegen nicht nur über und unter der Bindungsachse wie im Falle der π-MOs, sondern oberhalb vor und hinter sowie unterhalb vor und hinter der Bindungsachse. Die ψ-Werte der δ-Orbitale sind wie die ψ-Werte der π-Orbitale auf beiden Seiten der Knotenebenen spiegelbildlich gleich, haben aber unterschiedliche Vorzeichen, wobei der Verlauf der durch ψ^2 gegebenen Elektronendichte der vier δ-Orbitaluntereinheiten dem der Elektronendichte der zwei π-Orbitaluntereinheiten gleicht. Ähnlich wie s-, p-, d-... Atomorbitale (lateinische Buchstaben) sind somit σ-, π-, δ-... Molekülorbitale (griechische Buchstaben) durch 0, 1, 2 ... ebene, in Richtung der Bindungsachse verlaufende Knotenflächen charakterisiert.

Pauli-Prinzip. Vergleicht man die ψ-Orbitalwerte an den Orten mit den Koordinaten x, y, z und $-x$, $-y$, $-z$ (Spiegelung der ψ-Werte am Koordinatenursprung), so bleibt der Betrag der ψ-Werte erhalten. Das Werte-Vorzeichen ändert sich im Falle der s-, d-, σ-, δ-Orbitale nicht und kehrt sich im Falle der p-, π-Orbitale um. Man bringt diesen Sachverhalt auch wie folgt zum Ausdruck: Beim Vertauschen der Orts- (Raum-, Bahn-)koordination eines Paars von Elektronen in einem bestimmten Quantenzustand (Orbital) bleibt die Orts- (Raum-, Bahn-)funktion ψ des Systems entweder gleich oder es ändert sich lediglich das Vorzeichen. In ersterem Falle bezeichnet man die »Ortsfunktion« als symmetrisch (abgekürzt: sym), in letzterem als antisymmetrisch (abgekürzt: asym). In entsprechender Weise verhält sich die »Spinfunktion« zweier Elektronen bei Koordinatenaustausch: symmetrisch bzw. antisymmetrisch bei paralleler (↑↑) bzw. antiparalleler (↑↓) Spinausrichtung.

Nach einem wichtigen, von dem österreichischen Physiker Wolfgang Pauli (1900–1958) in den Jahren 1924/1925 formulierten Gesetz (»Pauli-Prinzip«) müssen Gesamtwellenfunktionen für Teilchen mit halbzahligem Spin (»Fermionen«) antisymmetrisch ($\psi \rightarrow -\psi$), mit ganzzahligem Spin (»Bosonen«) symmetrisch ($\psi \rightarrow \psi$) in Bezug auf den Austausch der Orts- und Spinkoordinaten für ein beliebiges Teilchenpaar sein. Die Symmetrie einer Gesamtwellenfunktion von Teilchen ergibt sich hierbei als Produkt der Symmetrie von deren Orts- und Spinfunktion, wobei gilt: sym × sym = sym; asym × asym = sym; sym × asym = asym; Beispiele für Fermionen sind das Elektron, das Proton, das Neutron, der Kern des Tritiums (Spin jeweils $^1/_2$), ein Beispiel für ein Boson der Kern des Deuteriums (Spin gleich 1; vgl. Anhang II).

Als Anwendung des Pauli-Prinzips wurde auf S. 102 das Elektronenaufbauprinzip der Atome besprochen, wonach jedes Orbital maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann. Da die als Produkt der Symmetrie der Elektronenortsfunktionen gegebene Symmetrie der Gesamtortsfunktion beider Elektronen – unabhängig davon, ob die Elektronen ein symmetrisches oder antisymmetrisches Orbital besetzen (sym × sym = sym; asym × asym = sym) – symmetrisch ist, fordert das für Elektronen (Fermionen) gültige Antisymmetrieprinzip eine antisymmetrische Spinfunktion (sym (Ort) × asym (Spin) = asym), d. h. Orbitale (z. B. s-AO von He, σ-MO von H_2) können höchstens von zwei Elektronen unterschiedlichen Spins besetzt werden (unterschiedliche Orbitale wie das 1s- und 2s-AO von He oder das $2p_x$- und $2p_y$-AO von C dürfen natürlich mit je einem Elektron gleichen Spins besetzt werden).

Im Zusammenhang mit dem Pauli-Prinzip sei des weiteren auf den Ortho- und Parawasserstoff eingegangen (vgl. S. 300). Die Spinfunktion der Protonen ist für o-H_2 voraussetzungsgemäß symmetrisch, für p-H_2 antisymmetrisch (andere Bezeichnungen für ortho bzw. para). Das Pauli-Prinzip fordert für Protonen (Fermionen) eine antisymmetrische Gesamtwellenfunktion, d. h. eine antisymmetrische bzw. symmetrische Ortsfunktion für o-H_2 bzw. p-H_2. Die Protonenbewegungen beziehen sich in H_2 auf Molekül-Rotationen und -Schwingungen ν, wobei Rotations-Schwingunszustände für ν_0, ν_2, ν_4... symmetrisch, für ν_1, ν_3, ν_5... antisymmetrisch sind. Mithin kann Orthowasserstoff in der energieärmsten Form nur den Rotationszustand ν_1 einnehmen (Rotationen sind energieärmer als Schwingungen) und ist damit energiereicher als Parawasserstoff, der im Grundzustand ν_0 existieren darf: p-H_2 + 0.08 kJ ⇆ o-H_2 (S. 300). Da die Kerne (Deuteronen) von Dideuterium D_2 zu den Bosonen gehören (Spin gleich 1), fordert hier das Pauli-Prinzip eine symmetrische Gesamtwellenfunktion. Als Folge hiervon ist o-D_2 etwas

energieärmer als p-D_2 (vgl. S. 302). Die Verhältnisse im Falle von Ditritium (Kerne mit dem Spin gleich $^1/_2$) entsprechen jenen im Falle von Diprotium.

Lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen

Ein einfaches, auf F. Hund (1928) zurückgehendes und u. a. von E. Hückel, R. S. Mulliken, J. E. Lennard-Jones und C. A. Coulson weiterentwickeltes Näherungsverfahren zur Herleitung von Molekülorbitalen zwei- (und mehr-)atomiger Moleküle stellt die lineare Kombination von Atomorbitalen zu Molekülorbitalen dar (»Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals«, »LCAO-MO-Methode« bzw. -Theorie; häufig kurz als Molekülorbital- (MO-)Theorie bezeichnet)[7]. Das Verfahren sei nachfolgend anhand des Wasserstoffmoleküls H_2 sowie anderer zweiatomiger Moleküle (u. a. N_2, O_2, F_2, HF) näher erläutert.

Das Wasserstoffmolekül. Unter der erwähnten linearen Kombination von Atomorbitalen zu angenäherten Molekülorbitalen versteht man explizit die Addition bzw. Subtraktion von Atomorbitalen (Wellenfunktionen) der an einer chemischen Bindung beteiligten Atome. Demgemäß folgt etwa das in Abb. 10.28 wiedergegebene σ-Molekülorbital der Wasserstoffmolekülelektronen im Grundzustand näherungsweise aus einer Addition der 1s-Atomorbitale zweier Wasserstoffatome H und H′ (vgl. Abb. 10.30; der Index s am MO-Symbol σ soll dessen Herkunft aus s-Atomorbitalen aufzeigen). Durch diese als »positive Interferenz« von Schwingungsamplituden deutbare »Überlappung« (symmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erhöhen sich die Funktionswerte ψ (Schwingungsamplituden) und damit auch deren Quadrate ψ^2 (Elektronendichte) – wie zu fordern (Abb. 10.28) – insbesondere in der Gegend der Kernverbindungslinie (vgl. Abb. 10.31). Die Zweielektronenwellenfunktion ψ_σ des Wasserstoffmoleküls mit den Elektronen (1) und (2) ergibt sich dann – abgesehen vom Normierungsfaktor N[8] – als Produkt der σ-Molekülorbitale $\psi_{1s} + \psi_{1s'}$:

$$\psi_\sigma = [\psi_{1s}(1) + \psi_{1s'}(1)]\,[\psi_{1s}(2) + \psi_{1s'}(2)]\,.$$

Mit der Näherungswellenfunktion ψ_{σ_s} lässt sich der in Abb. 10.27 dargestellte Verlauf der Gesamtenergie der Bildung von Wasserstoff-Molekülen aus -Atomen als Funktion des Wasserstoffkernabstandes qualitativ richtig wiedergeben: Die Berechnung führt zu einem Energiemi-

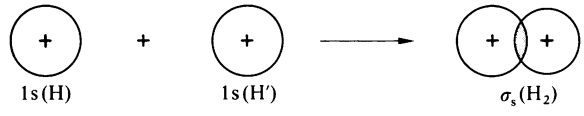


Abb. 10.30 Zustandekommen des bindenden σ-Molekülorbitals von H_2 durch Überlappung (positive Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen.

---

[7] Bezüglich der Valence-Bond- (VB-)Methode, einem anderen Näherungsverfahren, vgl. S. 371 und S. 394.

[8] Normierungsfaktor, Überlappungsintegral. Das durch Überlagerung der s-Atomorbitale von Wasserstoffatomen gebildete σ_s- (bzw. σ_s^*-) Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls lautet explizit:

$\psi_{\sigma(\sigma^*)} = N \cdot (\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})$.

Der »Normierungsfaktor« N ergibt sich dabei aus der Forderung, dass die Wahrscheinlichkeit, 1 Wasserstoffelektron in der Summe aller Volumenelemente dV des Raums um den Wasserstoffkern anzutreffen, naturgemäß gleich 1 sein muss (vgl. S. 361):

$\int \psi^2_{\sigma(\sigma^*)}dV = \int N^2(\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})^2 dV = N^2 \int (\psi^2_{1s(\pm)} 2\psi_{1s}\psi_{1s'} + \psi^2_{1s'})dV = N^2(\int \psi^2_{1s}dV_{(\pm)} 2\int \psi_{1s}\psi_{1s'}dV + \int \psi^2_{1s}dV) = N^2(1_{(\pm)}2S + 1) = 1$.

Bei der Rechnung wurde berücksichtigt, dass die Integrale $\int \psi^2_{1s}dV$ und $\int \psi^2_{1s'}dV$ gleich 1 sind (vgl. S. 361). S ist das so genannte »Überlappungsintegral« $\int \psi_{1s}\psi_{1s'}dV$, welches das Ausmaß der Überlappung beider Atomorbitale zum Ausdruck bringt. Es folgt somit: $N(N^*)N = 1/\sqrt{2(1_{(\pm)}S)}$. Da im vorliegenden Falle S ca. 0.6 ist, folgt darüber hinaus: $N = 0.56$ und $N^* = 1.12$.

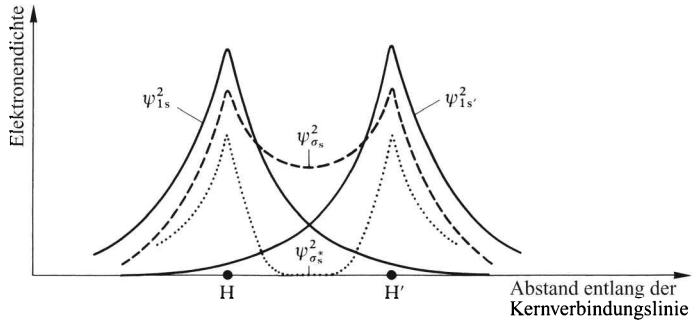


Abb. 10.31 Elektronendichte eines Elektrons im Wasserstoffatom sowie im Wasserstoffmolekül entlang der Wasserstoffverbindungslinie ($\psi^2_{1s(1s')}$ = Dichtefunktion des Elektrons im 1s-Wasserstoffatomorbital, vgl. Abb. 10.14b auf S. 361); $\psi^2_{\sigma(\sigma^*)} = N^2(\psi_{1s(\pm)}\psi_{1s'})^2$.

nimum des H_2-Moleküls. D. h., mit ψ_{σ_s} wird die chemische Bindung zwischen den Wasserstoffatomen erfasst. Allerdings liegt das errechnete Energieminimum mit $-260\,kJ\,mol^{-1}$ noch beachtlich oberhalb des tatsächlichen Minimums ($-458\,kJ\,mol^{-1}$; vgl. Abb. 10.27). Auch wird es bei einem Kernabstand von 0.850 statt 0.7417 Å aufgefunden. Dies ist aber von geringer Bedeutung. Zudem können die Werte für die Energie sowie den Kernabstand durch geeignete Korrekturen (Berücksichtigen der Elektronenkorrelation (S. 368) und der Konfigurationswechselwirkung, Verwendung geeigneter Ausgangswellenfunktionen für die Atomelektronen, s. unten) noch erheblich verbessert werden.

Man kann sich fragen, welcher physikalische Mechanismus für die chemische Bindung im Rahmen der LCAO-MO-Näherung für die chemische Bindung des H_2-Moleküls verantwortlich ist. Denkbar wäre etwa, dass die mit der H_2-Bildung verbundene Konzentrierung der Wasserstoffelektronen in der Bindungsregion, also in einer Gegend, in welcher die Elektronen von beiden H_2-Kernen gleichzeitig angezogen werden, eine Abnahme der potentiellen Systemenergie bewirkt. Tatsächlich führt die positive Interferenz der 1s-Wasserstofforbitale jedoch zu einer geringfügigen Erhöhung der potentiellen Energie; denn die der Bindungsregion aus anderen Molekülgegenden zugeführte Ladung wird – wie sich berechnen lässt – im wesentlichen gerade an Stellen in unmittelbarer Nähe der Wasserstoffkerne, also an Orten besonders kleiner potentieller Elektronenenergie weggenommen (vgl. hierzu Abb. 10.31; darüber hinaus führt die gegenseitige Abstoßung beider H_2-Elektronen zu einer Erhöhung von E_{pot}). Entscheidend für die chemische Bindung des H_2-Moleküls ist (bei Zugrundelegen der LCAO-MO-Näherung) demgegenüber eine starke Abnahme der kinetischen Energie der Wasserstoffelektronen im Zuge der H-Atomvereinigung.

Offensichtlich steht dann die LCAO-MO-Näherung nicht in Übereinstimmung mit dem Virial-Theorem (s. dort); denn der beachtlichen Erniedrigung der kinetischen Energie entspricht zwar eine gewisse, jedoch bei weitem keine doppelte Erhöhung der potentiellen Energie. Um eine das Virial-Theorem besser erfüllende und demgemäß auch richtigere Näherungsfunktion für die H_2-Elektronen zu erhalten (exakte Wellenfunktionen erfüllen das Virial-Theorem exakt), ohne auf die dem Chemiker sehr entgegenkommende LCAO-MO-Näherungsmethode verzichten zu müssen (Aufbau von Molekülen bzw. MOs aus Atomen bzw. AOs), geht man zweckmäßig von geeignet veränderten (»vorbereiteten«, »promovierten«), nämlich verkleinerten 1s-Wasserstoffatomorbitalen aus[9]. Diese Orbitalverkleinerung führt laut Abb. 10.13 zu einer drastischen Erhöhung der kinetischen Energie und einer weniger drastischen Erniedrigung der potentiellen Systemenergie, sodass nunmehr die kinetische Energie E_{kin} des Wasserstoffatomelektrons

[9] Man verwendet statt der Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-r}$ (N = Nominierungsfaktor, s. dort) etwa die Wellenfunktion $\psi_{1s} = N \cdot e^{-\eta r}$ ($\eta > 1$) für das Wasserstoffelektron. η wird dabei so gewählt, dass sich mit der betreffenden Wellenfunktion im Sinne der Abb. 10.27 ein besonders tiefes Energieminimum für das H_2-Molekül berechnet.

nicht mehr – wie gefordert – gleich der Hälfte seiner potentiellen Energie E_{pot}, sondern größer ist: $|E_{kin}| > |\frac{1}{2}E_{pot}|$. Mit Vorteil wählt man nun die promovierten Wasserstoffatomorbitale in der Weise, dass die mit der positiven 1s-Orbitalinterferenz verbundene Abnahme der kinetischen Elektronenenergie gerade so groß ist, dass die dem H-System verbleibende kinetische Energie näherungsweise gleich der Hälfte der potentiellen Elektronenenergie wird $(|E_{kin}| \approx |\frac{1}{2}E_{pot}|)$.

Wie sich theoretisch begründen lässt, führt die lineare Kombination einer bestimmten Anzahl von Atomorbitalen jeweils zur gleichen Anzahl von Molekülorbitalen. Infolgedessen resultieren aus der Überlappung der 1s-Orbitale zweier Wasserstoffatome H und H′ zwei Molekülorbitale von denen eines – wie besprochen (Abb. 10.30) – durch Addition, das andere jedoch durch Subtraktion der betreffenden Atomorbitale erhalten wird (vgl. Abb. 10.32).

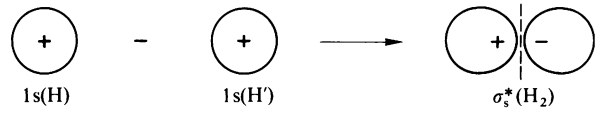


Abb. 10.32 Zustandekommen des antibindenden σ_s^*-Molekülorbitals des Wasserstoffmoleküls durch Überlappung (negative Interferenz) von 1s-Wasserstoffatomorbitalen (die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufende Knotenebene dar).

Durch die in Abb. 10.32 wiedergegebene, auch als »negative Interferenz« von Schwingungszuständen deutbare »Überlappung« (antisymmetrische Kombination) der 1s-Wellenfunktionen zweier Wasserstoffatome erniedrigen sich die Funktionswerte ψ und damit auch deren als Elektronendichte deutbaren Quadrate ψ^2 insbesondere in der Gegend der Kernverbindungslinie. Wie aus Abb. 10.32 auch hervorgeht, führt die negative Kombination der 1s-Atomorbitale zudem zu einer senkrecht zur Kernverbindungsachse verlaufenden Knotenebene. Es kommt somit gar keine Bindung zustande. Man bezeichnet das betreffende Molekülorbital demzufolge als »antibindendes« MO und unterscheidet es dadurch von dem in Abb. 10.30 veranschaulichten »bindenden« MO, das aus einer positiven Kombination der 1s-Wasserstoffatomorbitale resultierte. Ganz allgemein werden Orbitale zweiatomiger Moleküle mit einer senkrecht zur Bindungsachse verlaufenden Knotenebene von den bindenden Molekülorbitalen, die keine derartigen Knotenebenen aufweisen, als antibindende Molekülorbitale unterschieden und durch einen am Orbitalsymbol rechts oben angebrachten Stern* gekennzeichnet (bezüglich der so genannten »nicht bindenden« Molekülorbitale vgl. weiter unten). Demgemäß bezeichnet man das H_2-Orbital der Abb. 10.32 auch als σ_s^*-Molekülorbital.

Während Elektronen im σ_s-Molekülorbital des Wasserstoffmoleküls einen kleineren Energiegehalt aufweisen als die 1s-Atomorbitale der getrennten Wasserstoffatome, kommt Elektronen im σ_s^*-Molekülorbital umgekehrt ein größerer Energiegehalt zu. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 10.33a, welche die durch waagrechte Striche (»Energieniveaus«) symbolisierten Energiegehalte der Wasserstoffelektronen im 1s-Atomorbital sowie im bindenden σ_s- bzw. antibindenden σ_s^*-Molekülorbital wiedergibt, in Form eines »Energieniveau-Schemas« des Wasserstoffmoleküls bildlich veranschaulicht. Die beiden (im Schema durch Pfeile symbolisierten) Elektronen des Wasserstoffmoleküls im Grundzustand besetzen – mit entgegengesetztem Spin (vgl. Pauli-Prinzip) – naturgemäß das energieärmere Molekülorbital[10].

Bei der Bildung eines Wasserstoffmoleküls aus zwei Wasserstoffatomen wird gemäß Abb. 10.33a zweimal der Energiebetrag E freigesetzt, da zwei 1s-Wasserstoffatomelektronen

[10] Konfigurationswechselwirkung. VB- und LCAO-MO-Methode werden für H_2 äquivalent, falls man über das Stadium der ersten Näherung hinausgeht und neben kovalenten auch ionische VB-Strukturen berücksichtigt (»Resonanzwechselwirkung«: $\psi_{VB} = \psi_{kov} + \lambda\psi_{ion} = \psi_A(1)\psi_B(2) + \psi_A(2)\psi_B(1) + \lambda\psi_A(1)\psi_A(2) + \lambda\psi_B(1)\psi_B(2)$; vgl. S. 371) bzw. neben den bindenden auch antibindende MO-Konfigurationen erfasst (»Konfigurationswechselwirkung«: $\psi_{MO} = \psi_{bind} + k\psi_{antibind} = [\psi_A(1) + \psi_B(1)][\psi_A(2) + \psi_B(2)] + k[\psi_A(1) - \psi_B(1)][\psi_A(2) - \psi_B(2)]$. Wie sich durch Ausmultiplizieren leicht zeigen lässt wird ψ_{VB} (abgesehen vom Normierungsfaktor) gleich ψ_{MO}, falls man $\lambda = (1+k)/(1-k)$ setzt.

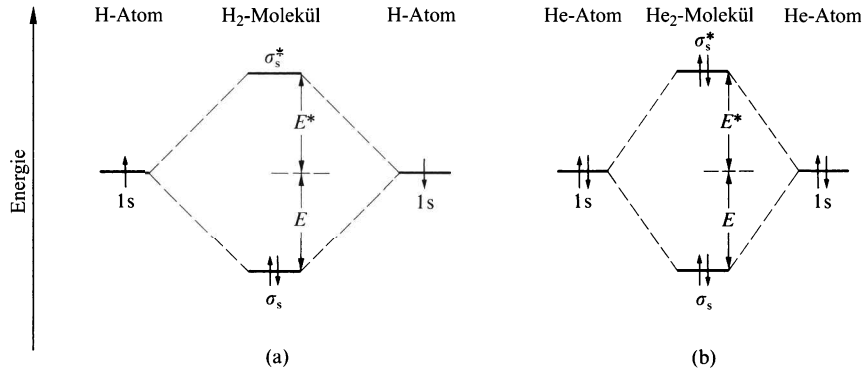


Abb. 10.33 Energieniveauschema der Bildung von σ_s- und σ_s^*-Molekülorbitalen (a) des H_2-Moleküls bzw. (b) des He_2-Moleküls durch Interferenz von 1s-Atomorbitalen des Wasserstoffs bzw. Heliums (nicht maßstabsgerecht).

in das gemeinsame, um den Betrag E energieärmere σ_s-Wasserstoffmolekülorbital übergehen (E = Ionisierungsenergie). Nur einmal erhält man diesen Energiebetrag im Falle der Vereinigung eines Wasserstoffatoms H mit einem Wasserstoffatom-Ion H^+ zum Wasserstoffmolekül-Ion H_2^+, da das u. a. durch Ionisierung von H_2 in der Gasphase zugängliche H_2^+-Kation nur über ein einziges Elektron im σ_s-Molekülorbital verfügt. Demgemäß ist die Dissoziationsenergie von H_2^+ bei 25 °C mit 255 kJ mol^{-1} erheblich kleiner als von H_2 (432 kJ mol^{-1}). Dass sie nicht exakt halb so groß ist wie die Dissoziationsenergie von H_2, hängt u. a. mit der gegenseitigen Abstoßung der beiden Elektronen im Wasserstoffmolekül H_2 zusammen, die eine gewisse Destabilisierung von dessen σ_s-Molekülorbital bewirkt.

Abb. 10.33b gibt auch das dem Energieniveauschema der Wasserstoffmolekülorbitale (Abb. 10.33a) entsprechende Schema der Bildung von σ_s- und σ_s^*-Molekülorbitalen des hypothetischen Heliummoleküls He_2 durch Überlappung der betreffenden 1s-Heliumorbitale wieder. Da das He_2-Molekül über 4 Elektronen verfügt, jedes Molekülorbital aber maximal nur zwei Elektronen aufnehmen kann, sind sowohl das bindende σ_s- als auch das antibindende σ_s^*-Molekülorbital vollständig mit Elektronen besetzt. Bei der Bildung eines Heliummoleküls aus zwei Heliumatomen gehen also im Sinne des in Abb. 10.33b wiedergegebenen Schemas zwei von den vier Heliumatomelektronen in das um den Betrag E energieärmere σ_s-Molekülorbital und die restlichen zwei Elektronen in das um den Betrag E^* energiereichere σ_s^*-Molekülorbital über. Nun ist jedoch E^* dem absoluten Betrag nach größer als E (Analoges gilt für das H_2-Molekül). Infolgedessen ist das He_2-Molekül im Grundzustand instabiler als die isolierten Atome; es existiert in Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht. Zum Unterschied vom Heliummolekül He_2 existiert aber das Heliummolekül-Ion He_2^+ in der Gasphase. Dies ist im Rahmen der LCAO-MO-Näherungsmethode auch zu erwarten. Denn von den drei Elektronen des Molekül-Ions He_2^+ muss nur eines das antibindende σ_s^*-Molekülorbital besetzen. Bezogen auf die 1s-Atomorbitale des Heliums wird somit zweimal der Energiebetrag E erhalten (zwei Elektronen im σ_s-MO), während nur einmal der Betrag E^* aufzuwenden ist (ein Elektron im σ_s^*-MO). Da nun $2\,|E| > |E^*|$, wird bei der Vereinigung von He und He^+ zu He_2^+ insgesamt Energie gewonnen. Die destabilisierende Wirkung des antibindenden He_2^+-Elektrons zeigt sich jedoch darin, dass die Dissoziationsenergie des He_2^+-Kations mit 251 kJ mol^{-1} erheblich kleiner ist als die Dissoziationsenergie des H_2-Moleküls (432 kJ mol^{-1}), dessen σ_s^*-Molekülorbital »elektronenleer« ist.

Andere zweiatomige Moleküle. Da Atome der zweiten und höheren Elementperiode neben s- auch p-Orbitale in der Valenzschale aufweisen, muss im Falle zweiatomiger Moleküle, die nicht ausschließlich Wasserstoff und/oder Heliumatome enthalten, auch die Möglichkeit einer positiven und negativen Überlappung (Interferenz) von p- mit p- bzw. s-Atomorbitalen berücksichtigt

werden. Die betreffenden Orbitalkombinationen führen im Prinzip zu den gleichen Ergebnissen wie die oben besprochene Wechselwirkung von s- mit s-Atomorbitalen. So kombinieren etwa p_z- mit p_z-Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_p- und energiereicheren antibindenden σ_p^*-Molekülorbitalen (Abb. 10.34a) und p_z- mit s-Atomorbitalen zu energieärmeren bindenden σ_{sp}- und energiereicheren antibindenden σ_{sp}^*-Molekülorbitalen (Abb. 10.34b).

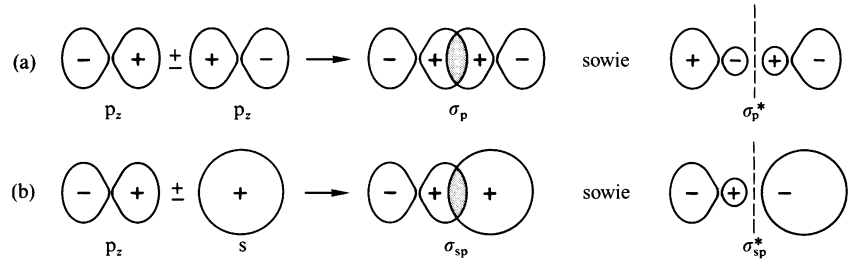


Abb. 10.34 Zustandekommen eines bindenden σ- und antibindenden σ^*-Molekülorbitals eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Überlappung der p_z-Atomorbitale eines Molekülatoms mit (a) dem p_z- bzw. (b) dem s-Atomorbital des anderen Molekülatoms (die z-Achse verläuft jeweils entlang der Kernverbindungslinie; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar).

In entsprechender Weise führt die Interferenz von p_x- bzw. p_y- mit p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle in der in Abb. 10.35 veranschaulichten Weise zu energieärmeren bindenden π_x- bzw. π_y- sowie energiereicheren antibindenden π_x^*- bzw. π_y^*-Molekülorbitalen (die x- bzw. y-Achse verläuft jeweils senkrecht zur Bindungsachse; bezüglich der aus einer geeigneten Wechselwirkung von d-AOs, z. B. von d_{xy} mit d_{xy} in Richtung z, hervorgehenden δ-MOs vgl. S. 1865).

Die zu bindenden π-Molekülorbitalen führende Überlappung von p-Atomorbitalen senkrecht zu ihrer Symmetrieachse (Abb. 10.35a) ist – insbesondere bei großen Kernabständen – meist kleiner als die zu bindenden σ-Molekülorbitalen führende p-Orbitalüberlappung in Richtung der Orbitalachsen (Abb. 10.34a). Infolgedessen sind π-Bindungen des erwähnten Typs (»$p_\pi p_\pi$-Bindungen«) zwischen Atomen (und zwar insbesondere großen) meist schwächer als σ-Bindungen zwischen den gleichen Atomen. So beträgt etwa im Falle von CC-Gruppierungen

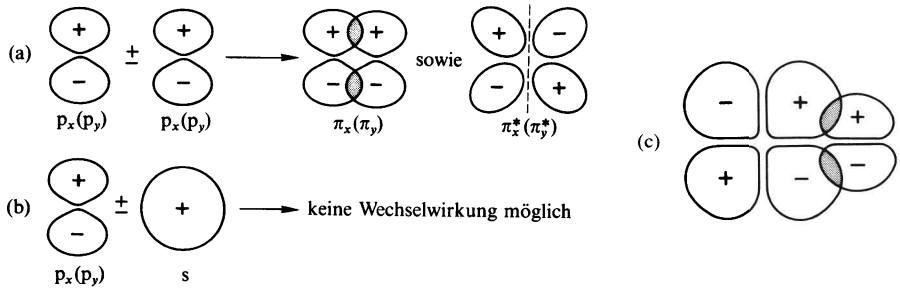


Abb. 10.35 (a) Zustandekommen eines bindenden π- und antibindenden π^*-MOs eines zweiatomigen Moleküls durch positive und negative Interferenz eines p_x- bzw. p_y-AOs eines Molekülatoms mit dem p_x- bzw. p_y-AO des anderen Molekülatoms (die x- bzw. y-Achse verläuft senkrecht zur Bindungsachse; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar). – (b) Eine Interferenz von p_x- bzw. p_y- mit einem s-AO ist in der verschaulichten Weise unmöglich, da die Orbitale bezüglich der Bindungsachse eine unterschiedliche Symmetrie aufweisen (vgl. Vorzeichen der Wellenfunktionswerte). – (c) Zustandekommen eines bindenden π-MOs durch positive Interferenz eines p- mit einem d-AO zweier Molekülatome.

die molare Energie einer σ-Bindung ca. 345 kJ mol^{-1} und einer (nicht mesomeriestabilisierten) π-Bindung ca. 270 kJ mol^{-1}. In analoger Weise ist die Energie von $p_\pi p_\pi$-Bindungen zwischen anderen Atomen der ersten Achterperiode häufig und zwischen den (insgesamt voluminöseren) Atomen der höheren Achterperioden immer kleiner als die diesbezügliche Energie von σ-Bindungen. Dass Verbindungen mit Mehrfachbindungen zwischen Atomen der ersten Achterperiode anders als ungesättigte Verbindungen von Elementen der höheren Achterperioden auch dann unter Normalbedingungen existieren und nicht unter Übergang von π- in σ-Bindungen polymerisieren (vgl. Doppelbindungsregel), wenn dieser Übergang wie im Falle der exothermen Polymerisation von Ethylen $H_2C{=}CH_2$ aus thermodynamischen Gründen erfolgen könnte, hat kinetische Ursachen (vgl. S. 439). Die in Abb. 10.35c veranschaulichte, zu einer π-Bindung führenden Überlappung eines p- mit einem d-AO ($d_\pi p_\pi$-Bindung) hat nur bei vergleichbarem Energiegehalt der beiden Atomorbitale, d. h. etwa bei der Kombination von Haupt- mit Nebengruppenelementen, aber nicht bei einer Kombination von Haupt- mit Hauptgruppenelementen Bedeutung (vgl. hierzu auch Abb. 10.37 und das dort Besprochene).

Zum Unterschied von den p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen können s-Atomorbitale nicht mit p_x- bzw. p_y-Atomorbitalen interferieren, weil sie bezüglich der Bindungsachse nicht die gleiche Symmetrie aufweisen: im Falle eines s-Atomorbitals sind sowohl die absoluten Funktionswerte als auch die Vorzeichen dieser Werte bezüglich der Kernverbindungslinie spiegelbildlich gleich, während im Falle eines p_x- bzw. p_y-Atomorbitals nur die absoluten Funktionswerte diese Eigenschaft haben; das Vorzeichen der Funktionswerte ändert sich jedoch bei Spiegelung an der Kernverbindungslinie (vgl. hierzu Abb.10.35b). Ganz allgemein lassen sich, wie theoretisch leicht begründet werden kann (vgl. einschlägige Lehrbücher), Atomorbitale benachbarter Atome dann nicht zur Interferenz bringen (»nicht bindende« Situation), wenn bei ihrer Kombination positive (bzw. negative) Bereiche des einen Orbitals sowohl mit positiven als auch mit exakt gleich großen negativen Bereichen des anderen Orbitals zusammentreffen (bei bindender bzw. antibindender Situation haben alle wechselwirkenden Orbitalbereiche gleiches bzw. entgegengesetztes Vorzeichen). Infolgedessen ist etwa auch eine Kombination von p_x- mit p_y- bzw. von p_x- mit p_z- bzw. von p_y- mit p_z-Atomorbitalen unmöglich.

Abgesehen von jenen Fällen, in welchen eine Interferenz von Atomorbitalen zweiatomiger Moleküle aus den genannten Gründen unterbleibt, kombinieren auch in den übrigen Fällen, in welchen eine Möglichkeit zur Interferenz besteht, Atomorbitale häufig so schlecht, dass die betreffende Orbitalüberlappung näherungsweise vernachlässigt werden kann. Eine wirkungsvolle Kombination von Atom- und Molekülorbitalen erfolgt insbesondere unter der Voraussetzung, dass

1. der Energiegehalt der interferierenden Atomorbitale von vergleichbarer Größenordnung ist und
2. die gegenseitige Durchdringung der interferierenden Atomorbitale aufgrund ihrer vergleichbaren Ausdehnung in genügend hohem Maße erfolgt.

So müssen etwa aufgrund der Regel 2 jeweils nur Kombinationen von Orbitalen der Valenzschale der betreffenden Molekülatome berücksichtigt werden; denn die Orbitale der inneren Atomelektronen sind erheblich kleiner als die Orbitale der Valenzelektronen und durchdringen sich infolgedessen bei gegebenem Kernabstand auch erheblich schlechter als diese. Andererseits ist im Falle zweiatomiger Moleküle A_2 die Wechselwirkung des s-Orbitals der Valenzschale eines Atoms A mit dem p_z-Orbital der Valenzschale des anderen Atoms A (vgl. Abb. 10.34b) aufgrund der Regel 1 dann unerheblich, wenn sich der Energiegehalt der Elektronen in beiden Atomorbitalen sehr stark voneinander unterscheidet. Letzteres trifft beispielsweise für die Sauerstoffatome des Sauerstoffmoleküls O_2 zu (vgl. Tab. 5.5).

Das Sauerstoffmolekül. Die Molekülorbitale des O_2-Moleküls lassen sich wie folgt aus den s- und p-Orbitalen der Valenzschale (= 2. Hauptschale) der O-Atome herleiten: Die 2s-Orbitale der beiden Sauerstoffatome kombinieren ähnlich wie die 1s-Wasserstoffatomorbitale (Abb. 10.30

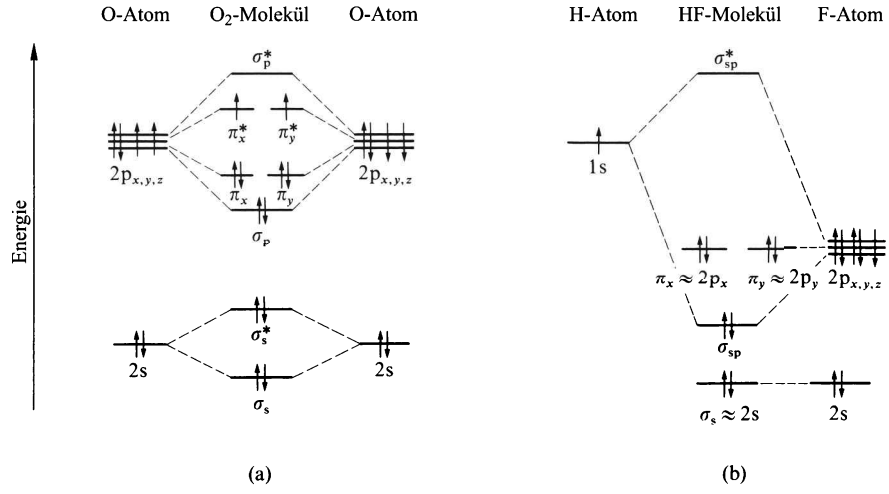


Abb. 10.36 Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-Molekülorbitale (a) des O_2-Moleküls und (b) des HF-Moleküls (nicht maßstabsgerecht).

und 10.32) zu einem bindenden σ_s- und einem antibindenden σ_s^*-Molekülorbital. In analoger Weise führt die Interferenz der p_z-Orbitale der Sauerstoffatome nach der in Abb. 10.34a veranschaulichten Weise zu zwei σ_p-Molekülorbitalen. Durch Überlappung der p_x- bzw. p_y-Orbitale der Sauerstoffatome erhält man gemäß Abb. 10.35a schließlich Paare bindender und antibindender π-Molekülorbitale.

Weitere Interferenzen von Sauerstoffatomorbitalen sind nicht zu berücksichtigen, da sie aus den oben erörterten Gründen entweder schlecht (s/p_z-Kombination) oder unmöglich sind (s/p_x-, s/p_y-, p_x/p_y-, p_x/p_z-, p_y/p_z-Kombinationen).

Die Abb. 10.36a veranschaulicht in Form eines Energieniveauschemas die Bildung der Molekülorbitale des Sauerstoffs aus den Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome. Hiernach erhält man, wie gefordert, aus den acht Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Sauerstoffatome auch acht Molekülorbitale. Unter ihnen hat das σ_s-Molekülorbital die geringste Energie. Es schließen sich – in energetischer Reihenfolge – das σ_s^*-, das σ_p-, das π_x- sowie π_y-, das π_x^*- sowie das π_y^*- und das σ_p^*-Molekülorbital an. Den beiden bindenden π-Molekülorbitalen (Analoges gilt für die beiden π^*-Orbitale) kommt hierbei die gleiche Energie (und auch die gleiche Gestalt) zu. Dies beruht verständlicherweise darauf, dass sich die zum π_x-Molekülorbital interferierenden p_x- und die zum π_y-Molekülorbital interferierenden p_y-Orbitale der beiden Sauerstoffatome außer in ihrer räumlichen Lage durch nichts unterscheiden.

Dass die Energiedifferenz zwischen bindenden und antibindenden π-Molekülorbitalen kleiner als die Energieaufspaltung des bindenden und antibindenden σ_p-Molekülorbitals ist, rührt daher, dass die in Abb. 10.35a veranschaulichte Kombination der p_x- bzw. p_y-Atomorbitale zu einer vergleichsweise schlechteren p-Orbitalüberlappung führt als die in Abb. 10.34a wiedergegebene Möglichkeit der p_z-Orbitalkombination (vgl. hierzu obige Regel 2 sowie auf S. 384, unten).

Die Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$ des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand ergibt sich nunmehr in einfacher Weise dadurch, dass die nach steigender Energie geordneten Molekülorbitale der Reihe nach mit den $2 \times 6 = 12$ Valenzelektronen des O_2-Moleküls aufgefüllt werden (Abb. 10.36a). Hierbei ist zu berücksichtigen, dass jedes Molekülorbital maximal zwei Elektronen entgegengesetzten Spins aufnehmen kann (vgl. Pauli-Prinzip) und dass energieentartete Molekülorbitale zunächst einfach mit Elektronen gleichen Spins besetzt werden (vgl. 1. Hundsche Regel). Wie nun im einzelnen aus Abb. 10.36a hervorgeht, enthält das nicht angeregte O_2-Molekül zwei ungepaarte, in den antibindenden π^*-Molekülorbitalen lokalisierte

Elektronen: Sauerstoff ist ein paramagnetisches Gas. Dieser aus der Valenzstrichformel (vgl. S. 143) nicht hervorgehende Sachverhalt steht in Übereinstimmung mit dem Experiment.

Da sich die Spinmultiplizität bei Vorliegen von zwei ungepaarten Elektronen mit dem Gesamtspin $S = 1/2 + 1/2 = 1$ zu $2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = 3$ (= Triplett) ergibt (vgl. hierzu S. 103), bezeichnet man den Sauerstoff im Grundzustand auch als »Triplett-Sauerstoff«. Durch Zufuhr von 95 kJ mol^{-1} lässt sich der Triplett-Sauerstoff in den reaktiven und chemisch vielseitig nutzbaren »Singulett-Sauerstoff« überführen (vgl. Kapitel über Sauerstoff), in welchem die beiden energiereichsten Elektronen mit entgegengesetztem Spin ein einziges π^*-Molekülorbital besetzen.

Moleküle E_2 mit E = Li bis Ne. Da nach einer (mehr formalen) Regel die Differenz zwischen der Anzahl bindender und antibindender Elektronen eines zweiatomigen (bzw. auch mehratomigen) Moleküls der Zahl halber chemischer Bindungen im Molekül entspricht, ergibt sich die Bindungsordnung des Sauerstoffmoleküls aus dessen Elektronenkonfiguration (8 bindende und 4 antibindende Elektronen; vgl. Abb. 10.36a) zu $(8-4)/2 = 2$. Geht man zum Fluormolekül F_2 (14 Valenzelektronen) bzw. zum Stickstoffmolekül N_2 (10 Valenzelektronen) über, deren Energieniveauschemata sich von dem in Abb. 10.36a wiedergegebenen Schema des Sauerstoffmoleküls O_2 (12 Valenzelektronen) dadurch unterscheiden, dass die antibindenden π^*-Molekülorbitale vollständig (F_2) bzw. überhaupt nicht (N_2) mit Elektronen besetzt sind, so muss sich entsprechend der um 2 erhöhten bzw. erniedrigten Zahl antibindender Elektronen die Bindungsordnung um 1 vermindern (F_2) bzw. erhöhen (N_2). Die LCAO-MO-Modellbetrachtungen führen mithin zu den gleichen Bindungsordnungen 1, 2 bzw. 3 für die Moleküle F_2, O_2 bzw. N_2, die bereits früher (S. 143) aus den Elektronenformeln abgeleitet wurden.

Im Falle des N_2-Moleküls muss allerdings beachtet werden, dass aufgrund des vergleichsweise kleinen energetischen Abstands zwischen dem s- und dem p-Orbital des Stickstoffatoms (vgl. Tab. 5.5) – anders als im Falle des O_2-Moleküls – auch mit einer gewissen Interferenz zwischen dem s-Orbital eines Stickstoffatoms und dem p_z-Orbital des anderen Stickstoffatoms zu rechnen ist. Als wesentliche Folge hiervon erniedrigt sich die Energie des σ_s-Molekülorbitals und erhöht sich die Energie des σ_p-Molekülorbitals. Die energetische Anhebung letzteren Orbitals ist dabei so groß, dass es im Energieniveauschema oberhalb der bindenden π-Molekülorbitale zu liegen kommt. Geordnet nach steigender Energie lautet also nunmehr die Reihenfolge der Molekülorbitale: σ_s, σ_s^*, π, σ_p, π^*, σ_p^*. Die gleiche Orbitalreihenfolge trifft auch für die Molekülorbitale der in der Gasphase unter besonderen Bedingungen erhältlichen Moleküle C_2 (8 Valenzelektronen), B_2 (6 Valenzelektronen), Be_2 (4 Valenzelektronen) und Li_2 (2 Valenzelektronen) zu. Demgegenüber wird für F_2 die gleiche Reihenfolge der Molekülorbitale wie im Falle des O_2-Moleküls aufgefunden. Nachfolgende Zusammenstellung gibt die jeweils zutreffende Elektronenkonfiguration (EK) und die daraus folgende Bindungsordnung (BO) für die erwähnten, aus jeweils zwei gleichen Atomen von Elementen der ersten Achterperiode aufgebauten Moleküle – geordnet nach steigender Ordnungszahl der Elemente – wieder (DE von $Be_2 = 9.7\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bezieht sich auf ein »van-der-Waals-Minimum« = »van-der-Waals-Bindung«, vgl. S. 171).

Der Gang der aus LCAO-MO-Betrachtungen abgeleiteten Bindungsordnungen steht dabei in guter Übereinstimmung mit dem Gang der experimentell bestimmten Dissoziationsenergien (DE) sowie Bindungslängen (BL) der betreffenden zweiatomigen Moleküle (hohe BO $\widehat{=}$

Tab. 10.4

	Li_2	»Be_2«	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2
EK	σ_s^2	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^2$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\pi^4\sigma_p^2$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi^4\pi*^2$	$\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_p^2\pi^4\pi*^4$
BO	1	0	1	2	3	2	1
DE [kJ mol^{-1}]	106	9.7	297	607	945	498	158
BL [Å]	2.67	2.51	1.59	1.24	1.10	1.21	1.42

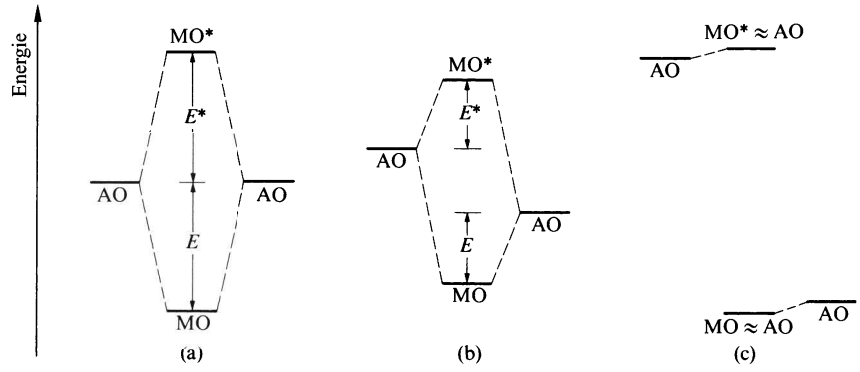


Abb. 10.37 Veranschaulichung der Energieaufspaltung bei der Überlappung zweier Atomorbitale (a) gleicher Energie, (b) unterschiedlicher Energie, (c) stark unterschiedlicher Energie (nicht maßstabsgerecht).

hohe DE $\widehat{=}$ kurz (Bindungslänge) BL). Auch die Forderung der Theorie, dass die Moleküle Li_2, C_2, N_2 und F_2 nur gepaarte, die Moleküle B_2 und O_2 demgegenüber zwei ungepaarte Elektronen enthalten, wird durch das Experiment bestätigt.

Das Fluorwasserstoffmolekül. Als Beispiel eines nicht aus zwei gleichen Atomen zusammengesetzten (»homonuklearen«), sondern aus zwei verschiedenen Atomen aufgebauten (»heteronuklearen«) Moleküls ist in Abb. 10.36b das Energieniveauschema der Bildung der Orbitale des Fluorwasserstoffs HF aus dem 1s-Orbital des Wasserstoffatoms und den 2s- sowie 2p-Orbitalen des Fluoratoms wiedergegeben. Ersichtlicherweise führt hier nur die Kombination des 1s-Wasserstoff- mit dem $2p_z$-Fluoratomorbital in der in Abb. 10.34b veranschaulichten Weise zu einer effektiven Interferenz; denn eine Überlappung des 1s-Wasserstoffatomorbitals ist im Falle des $2p_x$- und $2p_y$-Fluoratomorbitals aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Abb. 10.35b) und im Falle des 2s-Fluoratomorbitals wegen des großen Energieunterschiedes der Atomorbitale von untergeordneter Bedeutung.

Nach einer weiter oben besprochenen Regel ist ja nur zwischen zwei Atomorbitalen nicht zu großen Energieunterschieds eine wirkungsvolle Kombination zu erwarten. Mit zunehmender Energiedifferenz zweier interferierender Atomorbitale verringert sich deren Wechselwirkung und damit der Betrag E (bzw. E^*), um welchen das bindende (bzw. antibindende) Molekülorbital unter dem energieärmeren (über dem energiereicheren) der beiden kombinierten Atomorbitale liegt (vgl. Abb. 10.37). Die Energieaufspaltung $|E| + |E^*|$ miteinander interferierender Atomorbitale verringert sich also mit wachsendem Energieunterschied der beiden Atomorbitale (vgl. Abb.10.37a und 10.37b) und verschwindet bei sehr großer Energiedifferenz (vgl. Abb. 10.37c). In der gleichen Richtung werden die resultierenden Molekülorbitale den Ausgangsatomorbitalen zunehmend ähnlicher, und zwar das bindende dem energieärmeren, das antibindende dem energiereicheren Atomorbital. Bei sehr großem Energieunterschied sind demzufolge die Molekülorbitale im wesentlichen identisch mit den betreffenden Atomorbitalen.

Die energetische Reihenfolge der fünf Orbitale des HF-Moleküls lautet: σ_s-, σ_{sp}-, π_x- sowie π_y-, σ^*_{sp}-Molekülorbital. Da HF über $1 + 7 = 8$ Valenzelektronen verfügt, sind bis auf das antibindende σ^*_{sp}-Molekülorbital alle verfügbaren Orbitale vollständig mit Elektronen besetzt. Drei unter ihnen (σ_s, π_x, π_y) sind im Wesentlichen identisch mit dem 2s-, p_x- sowie p_y-Atomorbital des Fluoratoms. Die in ihnen untergebrachten 3×2 Elektronen stellen somit die 3 nichtbindenden Elektronenpaare (»freie« Elektronenpaare) am Fluor des HF-Moleküls dar. Das restliche »bindende« Elektronenpaar besetzt das für die kovalente Bindung im HF-Molekül verantwortliche σ_{sp}-Molekülorbital. Die LCAO-MO-Betrachtungsweise bestätigt mithin die aus der HF-Elektronenformel H–$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{F}}$: bereits erhaltenen Ergebnisse.

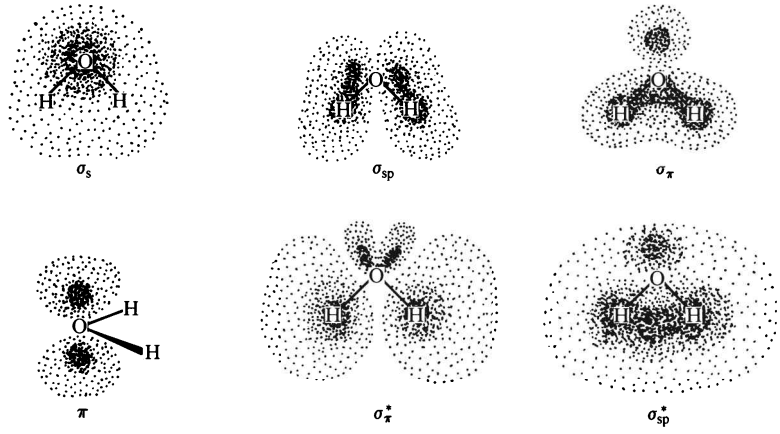


Abb. 10.38 Veranschaulichung der Dichteverteilung der Elektronen in den sechs Molekülorbitalen des H_2O-Moleküls (im Falle der unbesetzten Orbitale σ^*_π und σ^*_{sp} kommt der berechneten Dichteverteilung keine Realität zu).

2.2.2 Mehratomige Moleküle

Delokalisierte Molekülorbitale. In analoger Weise wie bei den zweiatomigen Molekülen verteilen sich auch die Elektronen mehratomiger Moleküle auf verschiedene (maximal mit zwei Elektronen besetzbare) Molekülorbitale, die sich – abgesehen von den Orbitalen der inneren Atomelektronen – über das ganze Molekül erstrecken (»delokalisierte« bzw. »polyzentrische« Molekülorbitale). Wiederum können die einzelnen Molekülorbitale näherungsweise über eine lineare Kombination von Atomorbitalen hergeleitet werden. Im Falle der Dihydride AH_2 von Hauptgruppenelementen (z. B. lineares BeH_2 bzw. gewinkeltes H_2O) erhält man etwa durch Kombination der zur Verfügung stehenden sechs Atomorbitale der Atomvalenzschalen (zwei 1s-Orbitale der Wasserstoffatome sowie 2s-, $2p_x$-, $2p_y$-, $2p_z$-Orbital des Hauptgruppenatoms) sechs Molekülorbitale (vgl. Abb. 10.40, links für lineares, rechts für gewinkeltes AH_2), die für gewinkeltes H_2O in Abb. 10.38 veranschaulicht sind (die Molekülorbitale sind in der Reihenfolge zunehmenden Energiegehalts wiedergegeben). Da H_2O über $2+6=8$ Valenzelektronen verfügt, sind im Molekülgrundzustand vier Molekülorbitale (σ_s, σ_{sp}, σ_π, π) mit Elektronen besetzt. Zwei unter ihnen (σ_s und π) sind mehr oder weniger identisch mit dem 2s- bzw. $2p_x$-Orbital des Sauerstoffatoms (die x-Achse verläuft senkrecht zur Molekülebene). Die in ihnen untergebrachten $2\times 2=4$ Elektronen stellen im Sinne der Elektronenformel H–$\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}$–H somit die 2 »freien« (»nichtbindenden«), am Sauerstoff lokalisierten Elektronenpaare des Moleküls dar. Die verbleibenden 4 Elektronen besetzen paarweise die beiden »bindenden« Molekülorbitale σ_{sp} und σ_π. Die »antibindenden« Molekülorbitale σ^*_π und σ^*_{sp} sind im Grundzustand des H_2O-Moleküls nicht mit Elektronen besetzt.

Zur Ableitung der sechs Molekülorbitale im Falle linearer Moleküle AH_2 bildet man mit Vorteil zunächst Kombinationen der beiden 1s-Orbitale der Wasserstoffatome, indem man die betreffenden Orbitale addiert sowie voneinander subtrahiert (vgl. Abb. 10.39, zweite Spalte). Erstere Kombination kann nun ersichtlicherweise nur mit dem s-Orbital von A effektiv interferieren (Bildung der σ_s- und σ^*_s-Molekülorbitale), letztere Kombination nur mit dem p_z-Orbital von A (Bildung der σ_{sp}- und σ^*_{sp}-Molekülorbitale; z-Achse = Molekülachse); denn eine Überlappung der Kombination $s_H + s_{H'}$ ist im Falle der $p_{x,y,z}$-Orbitale, eine Überlappung der Kombination $s_H - s_{H'}$ im Falle der s- und $p_{x,y}$-Orbitale von A aus Symmetriegründen unmöglich (vgl. Abb. 10.35b auf S. 384). Für die $p_{x,y}$-Orbitale besteht demnach keine Möglichkeit einer Wechselwirkung mit den s-Orbitalen des Wasserstoffs; sie sind als π_x- und π_y-Molekülorbitale von AH_2 am Zentralatom lokalisiert. Die Abb. 10.39 (dritte Spalte) und 10.40 (linke Seite) geben

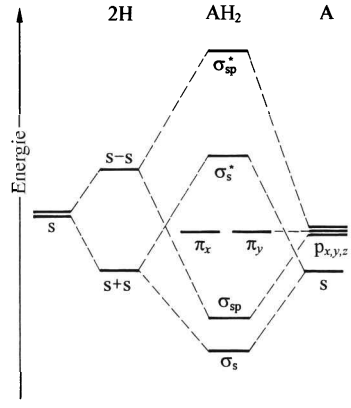


Abb. 10.39 Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-MOs linearer AH_2-Moleküle (die Energielagen der Molekülorbitale hängen wesentlich von A ab).

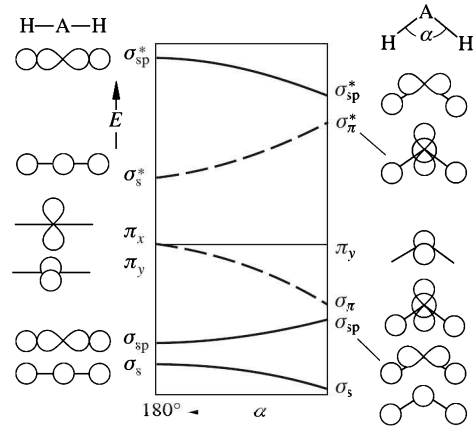


Abb. 10.40 Walsh-Diagramm für lineare bis gewinkelte AH_2-Moleküle (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen; anstelle σ_π kann π_σ gesetzt werden).

die durch Interferenz aus den Valenzorbitalen von linearen AH_2-Teilchen hervorgehenden Molekülorbitale als »Eneregieniveaudiagramm« und in Form von »Orbitalbildchen« wieder (vgl. hierzu auch HF-Energieniveaudiagramm, Abb. 10.36).

Beim Überführen der linearen in gewinkelte Moleküle AH_2 (Grenzfall: dreigliederige AH_2-Ringe) ändern sich die Lagen der Energieniveaus; auch wandelt sich eines der beiden π-Molekülorbitale in zunehmendem Maße in ein σ-Molekülorbital um (das andere π-Molekülorbital ändert seinen Charakter und seine Energie nicht). Wie hierbei in Abb. 10.40 (linke und rechte Seite) anhand der betreffenden Orbitalbildchen verdeutlicht wird, führt die Abwinkelung im Falle des σ_s-Molekülorbitals zu einer zusätzlich energieabsenkenden bindenden Wechselwirkung, im Falle des σ_{sp}-Molekülorbitals zu einer zusätzlich energieanhebenden antibindenden Wechselwirkung zwischen den beiden H-Atomen. Mit der Abwinkelung nimmt zudem eines der π-Molekülorbitale die Symmetrie des σ_π-Molekülorbitals an. Als Folge der dadurch möglichen Kopplung beider Orbitale erniedrigt sich die Energie des ersteren und erhöht sich die Energie des letzteren Molekülorbitals mit zunehmender AH_2-Abwinkelung in wachsendem Maße ($\pi \rightarrow \sigma_\pi$; $\sigma_s^* \rightarrow \sigma_\pi^*$; vgl. Abb. 10.40). Der Gang des σ_{sp}^*-Energieniveaus ist weniger einsichtig. Das Ausmaß der Energieänderungen im Zuge der AH_2-Abwinkelung und damit gegebenenfalls die Reihenfolge der Molekülorbitale σ_{sp}/σ_π bzw. $\sigma_{sp}^*/\sigma_\pi^*$ auf der rechten Seite von Abb. 10.40 bestimmt das Atom A. Es legt durch seine Elektronegativität (u. a.) zudem die örtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den einzelnen Molekülorbitalen fest (z. B. halten sich die beiden Elektronen des σ_s-Molekülorbitals in linearen BeH_2 hauptsächlich in Nähe der Wasserstoffatome, in gewinkelten H_2O hauptsächlich in Nähe des Zentralatoms auf).

Die Abb. 10.40 gibt den Energieverlauf der sechs Molekülorbitale von AH_2 mit abnehmendem HAH-Bindungswinkel α in Form eines »Walsh-Diagramms« wieder. Ihm lässt sich u. a. entnehmen, ob ein AH_2-Molekül bei gegebener Valenzelektronenzahl linear oder gewinkelt gebaut ist, und welches von zwei nichtlinearen AH_2-Molekülen mit gleicher Valenzelektronenzahl stärker oder schwächer gewinkelt ist.

Geometrie von AH_2-Molekülen. Ersichtlicherweise liegen die σ_s- und σ_π-Molekülorbitale im Falle gewinkelter AH_2-Moleküle energetisch niedriger, das σ_{sp}-Molekülorbital energetisch höher als im Falle linearer AH_2-Moleküle. Das – nur unter besonderen Bedingungen existierende – Kation H_3^+ (zwei Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration σ_s^2) hat demgemäß gewinkelten

Bau (genauer: trigonal-planaren Bau mit $\alpha = 60°$), während das – nur in der Gasphase bei höheren Temperaturen erzeugbare – Molekül BeH_2 (vier Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2\sigma_{sp}^2$) linear strukturiert ist, da die Energieerhöhung des σ_{sp}-MOs bei Abwinkelung von AH_2 stärker ins Gewicht fällt als die Energieerniedrigung des σ_s-MOs. BeH_2^+ (drei Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2\sigma_{sp}^1$; $\alpha = 20°$) und BH_2 (fünf Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration $\sigma_s^2\sigma_{sp}^2\sigma_\pi^1$; $\alpha = 131°$) sind wiederum gewinkelt, da der Energiegewinn (im ersteren Falle 2 Elektronen in σ_s, in letzterem Falle 1 Elektron in σ_π) den Energieverlust (1 bzw. 2 Elektronen in σ_{sp}) übertrifft (BeH_2^+ ist als Komplex von Be^+ und H_2 zu beschreiben). Aus gleichen Gründen sind Teilchen wie CH_2, NH_2, H_2O (sechs, sieben, acht Valenzelektronen; Elektronenkonfigurationen $\sigma_s^2\sigma_{sp}^2\sigma_\pi^2\pi^{0,1\text{ bzw. }2}$; $\alpha = 136, 103.4, 104.5°$) gewinkelt. Somit haben AH_2-Moleküle mit ein bis drei sowie fünf bis acht Valenzelektronen gewinkelten Bau, solche mit vier Valenzelektronen linearen Bau (vgl. Tab. 10.5).

Der Energieverlauf der AH_2-Molekülorbitale mit dem HAH-Bindungswinkel α bestimmt letztendlich das Ausmaß der AH_2-Abwinkelung. Beispielsweise erhöht sich die Interferenz zwischen dem π_x- und σ_s^*-Molekülorbital und damit das Ausmaß der Energieabsenkung von σ_π bzw. Energieanhebung von σ_π^* im Zuge der Abwinkelung linearer AH_2-Moleküle mit abnehmendem Energieabstand beider Orbitale in den linearen AH_2-Molekülen. Alle Effekte, die in derartigen Molekülen mit fünf bis acht Valenzelektronen zu einer energetischen Annäherung von π_x- und σ_s^*-Molekülorbitalen führen, haben somit eine Valenzwinkelverkleinerung zur Folge. Zwei Beispiele mögen das Gesagte verdeutlichen: (i) Wegen der Lokalisation der π-Molekülorbitale in linearen AH_2-Molekülen am Zentralatom bedingt eine Elektronegativitätsabnahme von A eine stärkere energetische Anhebung des π_x-Molekülorbitals und nur eine schwächere des σ_s^*-Molekülorbitals. Insgesamt kommt es dann zu einer Verkleinerung der Energiedifferenz von π_x- und σ_s^*-MO und damit zu einer Verkleinerung von α. Von den beiden Molekülen H_2O und H_2S (jeweils 8 Valenzelektronen; Elektronenkonfiguration jeweils $\sigma_s^2\sigma_{sp}^2\sigma_\pi^2\pi^2$; Elektronegativität der Zentralatome O/S = 3.50/2.44) weist demgemäß H_2S den kleineren Valenzwinkel auf (α von $H_2O/H_2S = 104.5/92.3°$; vgl. hierzu S. 348, 398). – (ii) Der Ersatz von Wasserstoff in AH_2-Molekülen durch elektropositivere Gruppen wie den Silylrest SiH_3 führt zu einer stärkeren energetischen Anhebung des σ_s^*-Molekülorbitals und nur zu einer schwächeren des π_x-Molekülorbitals. Insgesamt kommt es nunmehr zu einer Vergrößerung der Energiedifferenz von π_x- und σ_s^*-MO und somit zu einer Vergrößerung von α. Von den beiden Molekülen H_2O und $(H_3Si)_2O$ weist demgemäß $(H_3Si)_2O$ den größeren Valenzwinkel auf (α von $H_2O/(H_3Si)_2O = 104.5/144.1°$).

In analoger Weise wie die sechs Molekülorbitale von AH_2-Molekülen lassen sich die zwölf Molekülorbitale von linearen oder gewinkelten AB_2-Molekülen (z. B. CO_2, N_2O, N_3^-, NO_2, O_3, SO_2, NO_2^-, OF_2, I_3^-, XeF_2), die sieben Molekülorbitale von planaren oder pyramidalen AH_3-Molekülen (z. B. BH_3, CH_3^-, NH_3, H_3O^+) und die sechzehn Molekülorbitale von planaren oder pyramidalen AB_3-Molekülen (z. B. BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3, SO_3^{2-}, NF_3, ClF_3) über eine lineare Kombination der Valenzorbitale des Wasserstoffs und der Hauptgruppenatome A bzw. B herleiten (bzgl. der Ableitung der MOs von AB_2-Molekülen vgl. Holleman-Wiberg, 101. Aufl.). Der aus Walsh-Diagrammen von Molekülen AB_2, AH_3 und AB_3 neben Molekülen AH_2 folgende Zusammenhang zwischen Valenzelektronenzahl und Molekülgeometrie ist der Tab. 10.5 zu entnehmen. Somit lassen sich mit Walsh-Diagrammen Strukturvorhersagen von Molekülen machen. Allerdings werden mit wachsender Zahl der Atome in AB_n die Diagramme zunehmend komplexer, was Strukturzuordnungen nach dem VSEPR-Modell einfachheitshalber favorisiert.

Lokalisierte Molekülorbitale. Die Delokalisierung der Orbitale über das gesamte Molekül widerspricht vielfach der chemischen Erfahrung, wonach eine große Anzahl der bekannten Moleküle diskrete chemische Bindungen mit ganz bestimmten additiven Eigenschaften wie Bindungslänge (S. 145), Bindungsenergie (S. 152) oder Bindungspolarität (S. 158) aufweisen. In der Tat können nun die mit Elektronen besetzten delokalisierten Orbitale eines Moleküls in

Tab. 10.5 Geometrie von AH_2-, AB_2-, AH_3- und AB_3-Molekülen in Abhängigkeit von der Anzahl Z_e der Valenzelektronen (gew. = gewinkelt, lin. = linear, plan. = planar, pyr. = pyramidal; AB_3-Moleküle mit $Z_e = 28$ sind T-förmig planar).

	Z_e	Geom.	Beispiele		Z_e	Geom.	Beispiele
AH_2	1–3	gew.	H_3^+, LiH_2^+, BeH_2^+	AH_3	1–6	plan.	BeH_3^+, BH_3, CH_3^+
	4	lin.	BeH_2, BH_2^+		7–9	pyr.	CH_3^-, NH_3, H_3O^+
	5–9	gew.	BH_2, CH_2, NH_2, NH_2^-, H_2O, H_2S		10–14	plan.	–
	10–12	lin.	–				
AB_2	2–16	lin.	C_3, C_2N, CN_2, BO_2, CO_2, N_2O, N_3^-	AB_3	2–24	plan.	BF_3, CO_3^{2-}, NO_3^-, SO_3
	17–20	gew.	NO_2, CF_2, O_3, NO_2^-, NF_2, O_3^-, OF_2		25–27	pyr.	CF_3, NF_3, SO_3^{2-}, PF_3
	21–24	lin.	I_3^-, IF_2^-, KrF_2, XeF_2		28–30	plan.	IF_3, ClF_3, BrF_3, XeF_3^+

vielen Fällen mathematisch in gleichwertige andere Orbitale umgeformt werden, die in guter Näherung an der Stelle jeweils einer Molekülbindung bzw. eines Molekülatoms lokalisiert sind (»lokalisierte Molekülorbitale«; »bizentrisch« für bindende, »monozentrisch« für nichtbindende Elektronen). Die »Lokalisierung« lässt sich – und zwar gegebenenfalls getrennt für σ- und π-Molekülorbitale – im Allgemeinen für solche mehratomigen Moleküle durchführen, deren σ- bzw. π-Bindungsverhältnisse durch eine einzige Valenzstrichformel dargestellt werden können.

Ist im Falle eines zweiatomigen Moleküls ein bindendes und das zugehörige antibindende Molekülorbital mit jeweils 2 Elektronen besetzt, so können die betreffenden beiden Molekülorbitale in Atomorbitale umgeformt werden. Beispielsweise lassen sich die beiden besetzten Orbitale σ_s und σ_s^* des Heliummoleküls He_2 im Grundzustand (vgl. Abb. 10.33b) in zwei äquivalente und jeweils doppelt mit Elektronen besetzte 1s-Heliumatomorbitale transformieren, wodurch besonders eindrucksvoll veranschaulicht wird, dass gar kein Molekül He_2 existiert; statt dessen liegen zwei Atome He vor. In analoger Weise wie bei He_2 lassen sich etwa von den besetzten Orbitalen des Fluormoleküls F_2 (vgl. Abb. 10.36a) die Paare σ_s/σ_{sp}^*, π_x/π_x^* und π_y/π_y^* in 6 Atomorbitale der Fluoratome umwandeln, die mit 6 nichtbindenden Elektronenpaaren besetzt sind. Es verbleibt das σ_{sp}-Molekülorbital für die Bindungselektronen.

Ein Beispiel eines mehratomigen Moleküls, dessen delokalisierte Molekülorbitale sich in lokalisierte Molekülorbitale umwandeln lassen, bietet etwa das durch eine Valenzstrichformel beschreibbare dreiatomige Wassermolekül H_2O im Grundzustand. Seine Eigenschaften lassen sich nämlich außer durch die oben erwähnten vier elektronenbesetzten und zum Teil delokalisierten Molekülorbitale (σ_s, σ_{sp}, σ_π und π in Abb. 10.38) auch – in völlig äquivalenter Weise – durch vier lokalisierte Molekülorbitale beschreiben, die aus ersteren durch geeignete mathematische Transformationen hergeleitet werden können. Zwei der vier Molekülorbitale stellen am Sauerstoff lokalisierte Orbitale der beiden »einsamen« Elektronenpaare des H_2O-Moleküls dar. Das dritte Molekülorbital ist im Bereich einer OH-Bindung, das vierte im Bereich der anderen OH-Bindung lokalisiert und mit jeweils einem Bindungselektronenpaar des H_2O-Moleküls besetzt.

Moleküle mit lokalisierten und delokalisierten MO-Bereichen. Im Unterschied zu den Molekülorbitalen des H_2O-Moleküls lassen sich unter den MOs etwa des gewinkelten »Ozonmoleküls« O_3 (vgl. S. 1025, 393) nur die delokalisierten σ-, nicht dagegen die delokalisierten π-Molekülorbitale in lokalisierte Orbitale umwandeln, da das π-Bindungssystem des Moleküls – anders als das σ-Bindungssystem – nicht durch eine einzige Alloktett-Valenzstrichformel beschrieben werden kann (Abb. 10.41a): von den $3 \times 6 = 18$ Valenzelektronen $= 9$ Elektronenpaaren des Moleküls O_3 besetzen 2 Paare lokalisierte σ- und 2 weitere Paare delokalisierte π-Bindungsmolekülorbitale (letztere repräsentieren Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindungen, s. unten). In weiteren 3 lokalisierten Molekülorbitalen sind die restlichen 5 Paare als nichtbindende Elektronen an Atomen des O_3-Moleküls lokalisiert. Des weiteren lassen sich unter den MOs des linearen »Triiodids« I_3^- (Analoges gilt für viele andere Teilchen wie Br_3^-, Cl_3^-, IF_2^-, KrF_2, XeF_2; vgl. S. 393 und hypervalente Verbindungen ZL_n, weiter unten) die delokalisierten

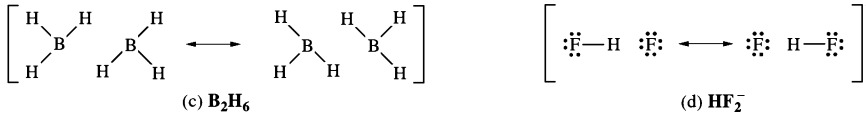


(a) O_3 (b) I_3^-

Abb. 10.41

σ-Orbitale nicht durch eine einzige Alloktett-Valenzstrichformel beschreiben (Abb. 10.41b): von den 22 vorhandenen Valenzelektronen = 11 Elektronenpaare des Moleküls I_3^- besetzen 2 Elektronenpaare die betreffenden delokalisierten MOs (letztere repräsentieren Dreizentren-Vierelektronen-σ-Bindungen). Die restlichen 9 Paare sind als nichtbindende Elektronen an Atomen des I_3^--Moleküls lokalisiert.

»Diboran« $(BH_3)_2$ (Abb. 10.42c) (S. 178) und »Halogendifluorid« HF_2^- (Abb. 10.42d) (S. 173) stellen weitere Beispiele für Moleküle dar, deren Molekülorbitale teilweise lokalisierbar sind (vier BH-Bindungen in B_2H_6, sechs n-Elektronenpaare in HF_2^-) und teilweise nicht (zwei BHB-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen in B_2H_6, eine FHF-Dreizentren-Vierelektronen-Bindung in HF_2^-).

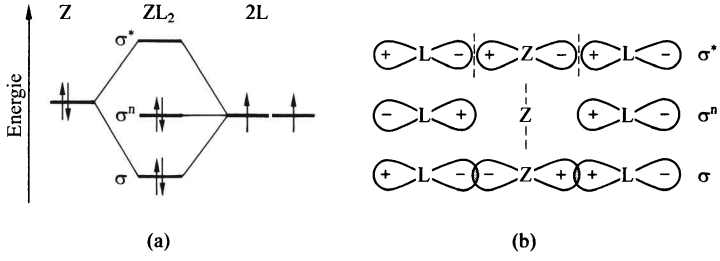


(c) B_2H_6 (d) HF_2^-

Abb. 10.42

Die Molekülorbitale der angesprochenen Dreizentren-Zweielektronen- bzw. -Vierelektronen-Bindungen (3z2e, 3z4e, s. unten) der Gruppierungen L–Z–L in (Abb. 10.41a)–(Abb. 10.42d) resultieren aus einer Kombination dreier Orbitale, nämlich eines Atomorbitals des Zentralatoms Z (= O, I, H) und je eines Orbitals der beiden Nachbaratome L (O, I, B, F), die zu drei delokalisierten Molekülorbitalen führt, unter denen eines energieärmer und bindend, eines von mittlerer Energie und nicht bindend, und eines energiereicher und antibindend ist (vgl. Abb. 10.43a). Die betreffenden Kombinationen von AOs und MOs sind in Abb. 10.43b für das Ion I_3^- als Beispiel wiedergegeben. Die Elektronenpaare besetzen das bindende σ- und zusätzlich das nichtbindende σ^n-MO, während das antibindende σ^*-MO unbesetzt bleibt. Hiernach ist im Falle der 3z4e-Bindung ein einziges Elektronenpaar für die chemische Bindung von drei Atomen LZL verantwortlich.

Für das O_3-Molekül, die B–H–B-Gruppierung in B_2H_6 sowie das Ion $F–H–F^-$ gilt im Prinzip die in Abb. 10.43 wiedergegebene Kombination von AOs zu MOs, nur müssen im Falle von O_3 – in welchem statt einer 3z4e-σ-Bindung eine 3z4e-π-Bindung vorliegt – die p-AOs um 90° gedreht werden, und zwar die äußeren AOs im Uhrzeiger-, das mittlere AO im Gegenuhrzeiger-



(a) (b)

Abb. 10.43 Überlappung eines p-Atomorbitals des Zentralatoms in ZL_2 mit p-Orbitalen zweier Liganden (»Dreizentrenbindung«). Veranschaulichung (a) der Energieaufspaltung, (b) der durch p-Orbital-Überlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

sinn, wogegen im Falle von BHB und FHF das p-AO der Zentralatome (hier H) durch ein s-AO zu ersetzen und die Phasen der p-AOs der rechten Liganden (hier B bzw. F) zu vertauschen sind.

Auch im – aus I_2^+ durch reversible Dimerisierung hervorgehenden – »Tetraiod-Dikation« I_4^{2+}, in welchem die I-Atome gemäß Abb. 10.44a an den Ecken eines planaren Rechtecks lokalisiert sind, besetzen die Valenzelektronen sowohl lokalisierte MOs (σ-Bindungen und n-Elektronenpaare von I_2^{2+}) als auch delokalisierte MOs (hier: Vierzentren-Zweielektronen-Bindung). Letztere resultieren aus einer Kombination der mit je einem Elektron besetzten π^*-MOs der I_2-Kationen (vgl. hierzu MO-Schema zweiatomiger Moleküle auf S. 493), die zu zwei delokalisierten Molekülorbitalen vom σ-Typus führt (Abb. 10.44c), unter denen eines energieärmer und bindend, eines energiereicher und antibindend ist (Abb. 10.44b). Die beiden erwähnten π^*-Elektronen der I_2^+-Kationen besetzen dann das bindende σ_{π^*}-MO, während das antibindende $\sigma^*_{\pi^*}$-MO unbesetzt bleibt, sodass also ein Elektronenpaar vier Atome miteinander verknüpft.

Beispiele für andere Moleküle mit entsprechenden $\pi^* - \pi^*$-Bindungen sind etwa Cl_4^+ (S. 492), $Cl_2O_2^+$ (S. 538), $(ClO_2)_2$ (S. 537) oder $S_2I_4^{2-}$ (S. 636). Im »Tetrachlor-Monokation« Cl_4^+ besetzen die hier zu berücksichtigenden drei π^*-Elektronen (2 von Cl_2, 1 von Cl_2^+) das σ_{π^*}-MO vollständig, das $\sigma^*_{\pi^*}$-MO zur Hälfte (Vierzentren-Dreielektronen-Bindung). Ersichtlicherweise sind dann Halogenmoleküle X_4, aufgebaut aus zwei X_2-Molekülen, nicht existenzfähig, da hier sowohl das σ_{π^*}- als auch das $\sigma^*_{\pi^*}$-MO vollständig mit Elektronen besetzt ist (je zwei π^*-Elektronen von X_2; vgl. die analogen Verhältnisse im Falle des He_2^+-Ions und des He_2-Moleküls, S. 383).

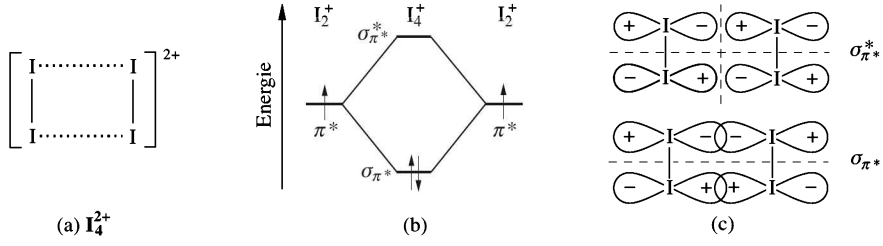


Abb. 10.44 Überlappung je eines π^*-Molekülorbitals zweier I_2^+-Kationen in dessen Dimerem $(I_2)_2^{2+}$ vom Bau (a). Veranschaulichung (b) der Energieaufspaltung, (c) der durch π^*-Orbitalüberlappung gebildeten Molekülorbitale (gestrichelte Linien entsprechen Knotenebenen).

Weitere Beispiele chemischer Stoffe, deren delokalisierte Molekülorbitale nicht »lokalisiert« werden können, sind etwa die Metalle (vgl. S. 1670). Analoges gilt für die Orbitale elektronisch angeregter sowie ionisierter Moleküle.

Die lokalisierten Molekülorbitale lassen sich durch lineare Kombination geeignet veränderter (»promovierter«) Atomorbitale auch direkt herleiten. Im nachfolgenden Unterkapitel sei nun auf diese, als Hybridorbitale bezeichneten, als Hilfsmittel für Strukturvorhersagen nützlichen, promovierten Atomorbitale näher eingegangen.

2.3 Die Hybridorbitale (HO)

Strukturvorhersagen mit dem HO-Modell

2.3.1 Allgemeines

Gestalt der Hybridorbitale

sp^n-Hybridorbitale. Im linear gebauten Berylliumdihydrid BeH_2, trigonal gebauten Boran BH_3 bzw. tetraedrisch gebauten Methan CH_4 liegen nach chemischer Anschauung 2, 3 bzw. 4 äquivalente digonal (BeH_2), trigonal (BH_3) bzw. tetraedrisch (CH_4) ausgerichtete Element-Wasserstoff-Einfachbindungen vor, welche im Sinne des oben Besprochenen 2, 3 bzw. 4 äquivalente, an

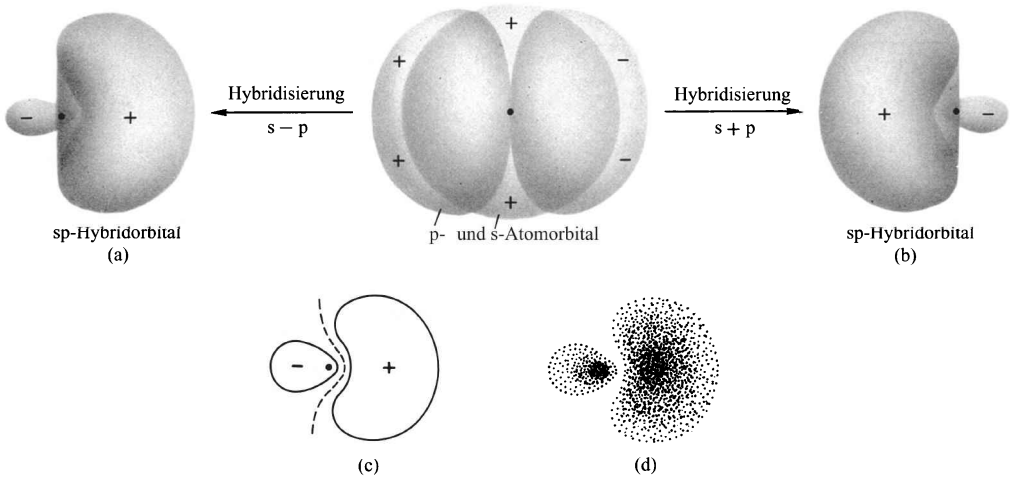


Abb. 10.45 Veranschaulichung der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sp-Hybridorbitalen aus je einem s- und p-Orbital eines Atoms (a, b). – (c) Konturliniendiagramm (die gestrichelte Linie symbolisiert eine Knotenfläche) und (d) Elektronendichteverteilung im sp-HO (vergleichbar mit der Gestalt der beiden digonal ausgerichteten sp-HOs ist jene der drei trigonal bzw. vier tetraedrisch ausgerichteten sp^2- bzw. sp^3-HOs).

Stellen der chemischen Bindungen lokalisierte σ-Molekülorbitale bedingen. Zu ihrer Herleitung durch lineare Kombination von Orbitalen der an den Bindungen beteiligten Atome sollten infolgedessen für das Beryllium-, Bor- bzw. Kohlenstoffatom 2, 3 bzw. 4 Orbitale verfügbar sein, die unter sich gleichwertig sind und zudem in entgegengesetzte Richtung (Be), in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (B) bzw. in die Ecken eines Tetraeders (C) weisen.

Wie Linus Pauling 1931 erstmals demonstrierte, erhält man derartige »Hybridorbitale« (HOs), die sich nicht nur zur Herleitung lokalisierter MOs im Rahmem der »MO-Methode« bewähren (s. oben), sondern auch willkommene Ausgangswellenfunktionen im Rahmen der »VB-Methode« (S. 370) darstellen, aus einer geeigneten Linearkombination (»Mischung«, »Hybridisierung«) der s- und p-Orbitale der Valenzschale der betreffenden Atome. So ergeben sich etwa aus der positiven bzw. negativen Kombination $\psi_s + \psi_p$ bzw. $\psi_s - \psi_p$ eines s-Orbitals ψ_s mit einem p-Orbital ψ_p der Valenzschale eines Atoms zwei äquivalente, bezüglich der gleichen Achse axialsymmetrische, in entgegengesetzte Richtung weisende (digonale) »sp-Hybridorbitale« (vgl. Abb. 10.45a,b). Da die Funktionswerte eines p-Atomorbitals auf der einen Seite das gleiche, auf der anderen Seite das entgegengesetzte Vorzeichen haben wie die Werte der im gesamten Raum positiven s-Wellenfunktion, werden bei der Kombination von s- und p-Orbital naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte auf der einen Seite des Atomkerns größer, auf der anderen Seite kleiner sind als zuvor. Demzufolge haben die beiden sp-Hybridorbitale ψ_{sp} eine pilzartige Gestalt und weisen einen sehr ausgedehnten Bereich hoher positiver Funktionswerte auf der einen Seite und einen hiervon durch eine (nicht durch das Atomzentrum verlaufende und nicht planare) Knotenfläche abgetrennten wenig ausgedehnten Bereich vergleichbar hoher negativer Funktionswerte auf der anderen Seite auf (vgl. Abb. 10.45a, b, c).[11] Die durch das Quadrat ψ_{sp}^2 gegebene Dichteverteilung eines Elektrons in einem sp-Hybridorbital ist also auf einer Seite des Atomkerns besonders hoch (vgl. Abb. 10.45d).

Eine ähnliche Gestalt wie dem sp-Hybridorbital kommt den durch Hybridisierung von einem s- mit zwei p-Atomorbitalen resultierenden drei äquivalenten trigonalen »sp^2-Hybridorbitalen« sowie den durch Hybridisierung von einem s- mit drei p-Atomorbitalen resultierenden vier äqui-

[11] Bei Vorliegen von radialen Knotenflächen (ab 2s bzw. 3p) wechselt das Vorzeichen der Hybridorbitale in Kernnähe. Dieser für die beschriebenen Betrachtungen unwesentliche Vorzeichenwechsel ist in Abb. 10.45 nicht berücksichtigt.

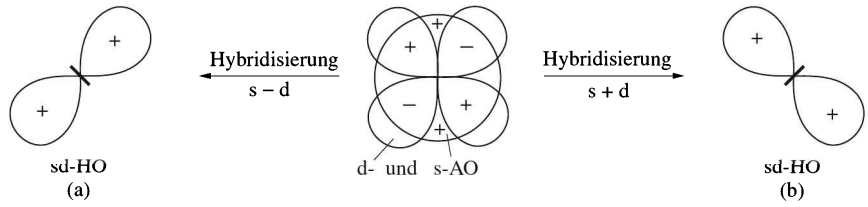


Abb. 10.46 Veranschaulichung (schematisiert) der Bildung von zwei äquivalenten atomaren sd-Hybridorbitalen aus einem s- und d-Orbital eines Atoms.

valenten tetraedrischen »sp^3-Hybridorbitalen« zu. Die Achsen der jeweils axialsymmetrischen Hybridorbitale weisen bei ersteren in die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bei letzteren in die Ecken eines Tetraeders.

sp^nd^m-Hybridorbitale. Ganz entsprechend führen andere Kombinationen von Atomorbitalen zu charakteristischen Hybridorbitalen. So ergibt etwa die Vereinigung von s-, p- und zusätzlich d-Atomorbitalen sp^nd^m-Hybridorbitale von der in Abb. 10.45 wiedergegebenen Gestalt. Sie sind nach den Ecken eines Quadrats (sp^2d-HOs), einer trigonalen Bipyramide ($sp^3d_{z^2}$-HOs), einer quadratischen Pyramide ($sp^3d_{x^2-y^2}$-HOs), eines Oktaeders (sp^3d^2-HOs), einer pentagonalen Bipyramide bzw. eines überkappten Oktaeders (sp^3d^3-HOs) oder eines Antikubus bzw. eines Dodekaeders (sp^3d^4-HOs) ausgerichtet. Tatsächlich sprechen quantenmechanische Berechnungen und einige experimentelle Studien (kernmagnetische Quadrupol-Resonanz) für eine verschwindend kleine Beteiligung der energiereichen äußeren d-Atomorbitale von p-Block-Elementen an Hybridorbitalen, sodass also an lokalisierten Bindungen von Verbindungen der p-Block-Elemente – anders als an jenen der d-Block-Elemente – ausschließlich sp-, sp^2- und sp^3-, aber keine sp^xd^y-Hybridorbitale beteiligt sind.

sd^n-Hybridorbitale. Die Beteiligung von d-Atomorbitalen an Hybridorbitalen spielt bei den d-Block-Elementen – anders als bei den p-Block-Elementen – eine wesentliche Rolle, wobei umgekehrt die energiereichen p-Atomorbitale dieser Elemente weniger hybridisierungsfähig sind. So ergeben sich etwa aus den Kombinationen $\psi_s + \psi_d$ bzw. $\psi_s - \psi_d$ eines s-Orbitals ψ der Valenzschale n (Hauptquantenzahl) mit einem d-Orbital ψ_d der nächstniedrigen Valenzschale $n-1$ (derartige AOs haben vergleichbare Energien) zwei äquivalente axialsymmetrische »sd-Hybridorbitale«, deren Symmetrieachsen senkrecht zueinander verlaufen (vgl. Abb. 10.46a, b). Da die Funktionswerte eines d-Orbitals entlang einer seiner Symmetrieachsen positiv, bezüglich der anderen negativ sind (vgl. Abb. 10.19), werden bei der Kombination mit einem s-Orbital, deren Funktionswerte im gesamten Raum positives Vorzeichen haben, naturgemäß Hybridfunktionen gewonnen, deren Funktionswerte entlang der einen d-Atomorbital-Achse größer, entlang der anderen kleiner sind. Demzufolge haben die beiden Hybridorbitale eine ähnliche Gestalt wie ein p-Orbital, aber mit gleichen Vorzeichen der Funktionswerte in beiden Hantelteilen und zudem mit einem sehr kleinen Torus um die Orbitalmitte. Die sd-HOs gleichen mit anderen Worten einem d_{z^2}-AO mit verkleinertem ringförmigem Wulst (vgl. Abb. 10.19).[11]

Eine ähnliche Gestalt wie den sd-Hybridorbitalen kommt den aus einer Hybridisierung von einem s-AO der Schale n mit zwei, drei, vier oder fünf d-AOs der Schale $n-1$ resultierenden sd^2-, sd^3-, sd^4-, oder sd^5-Hybridorbitalen zu. Hierbei verlaufen die Achsen der sd^2- bzw. sd^2-HOs unter 90° Winkeln (gewinkelte bzw. pyramidale Anordnung), die der sd^3-HOs durch die Tetraederflächen zu den gegenüberliegenden Tetraederecken (tetraedrische Anordnung; Winkel zwischen den Achsen 109.5° bzw. 70.5°), die der sd^4-HOs zu den Ecken einer quadratischen Pyramide (Winkel zwischen den Achsen 114° bzw 66°), die der sd^5-HOs zu den Ecken einer spitzengekappten Pyramide (= trigonales Prisma mit unterschiedlich großen Dreiecksflächen: C_{3v}-Symmetrie statt der D_{3h}-Symmetrie des trigonalen Prismas; Winkel zwischen den Achsen 125° bzw. 55°).



Abb. 10.47 Zustandekommen der beiden bindenden lokalisierten Molekülorbitale des linear gebauten Berylliumdihydrids durch Überlappung der beiden sp-Hybridorbitale des Be mit jeweils einem 1s-Wasserstoffatomorbital.

Strukturvorhersage mithilfe von Hybridorbitalen

Durch positive Überlappung sowohl des einen als auch des anderen sp-Hybridorbitals des Berylliumatoms mit dem 1s-Atomorbital jeweils eines Wasserstoffatoms resultieren die in Abb. 10.47 bildlich veranschaulichten äquivalenten, mit den zwei Valenzelektronenpaaren des BeH_2-Moleküls besetzten σ-Molekülorbitale, von denen das eine im Bereich der einen und das andere im Bereich der anderen BeH_2-Molekülbindung lokalisiert ist. Berücksichtigt man hierbei, dass sich die größtmöglichste Orbitalüberlappung und somit die stabilste Atomanordnung jeweils dann ergibt, wenn sich die Bindungspartner auf den Symmetrieachsen der Hybrid- und anderer Orbitale befinden (»Prinzip der maximalen Überlappung«), so folgt aus der digonalen Orientierung der sp-Hybridorbitale automatisch eine lineare Struktur des BeH_2-Moleküls. Entsprechend führen die Hybridorbitale in anderen Fällen zu den Strukturen betrachteter Moleküle (s. unten: in kleinen Ringen stimmen die Kernverbindungsachsen nicht mit den Orbitalsymmetrieachsen überein). Wegen ihrer starken Ausrichtung (vgl. Abb. 10.45) eignen sich die Hybridorbitale von Atomen weit besser zur Überlappung mit Orbitalen der Bindungsnachbarn als eines der Atomorbitale, durch deren Hybridisierung sie gewonnen wurden. Demzufolge führt ihre Kombination mit anderen Orbitalen zu besonders stabilen Bindungen (»Bindungswilligkeit der Hybridorbitale«; die relativen Bindungsstärken der Orbitale von p-Elementatomen der 2. Periode $s : p : sp : sp^2 : sp^3$ verhalten sich wie 1 : 1.7 : 1.9 : 2 : 2). Die zur Überführung der Atome vom Grundzustand (Elektronen in Atomorbitalen) in den real nicht erreichbaren, sondern nur errechenbaren »Valenzzustand« (Elektronen in Hybridorbitalen = promovierte Atomorbitale; vgl. hierzu auch S. 153) notwendige Energiezufuhr wird in vielen Fällen durch den erhöhten Energiegewinn bei der Bildung von Bindungen mittels der betreffenden Hybridorbitale mehr als ausgeglichen.

So sind ca. 400 kJ mol^{-1} erforderlich um Kohlenstoffatome im s^2p^2-Grundzustand ($^3P_0$-Zustand) in den angeregten sp^3-Zustand (^5S-Zustand) mit je einem Elektron gleichen Spins im 2s-, $2p_x$-, $2p_y$- und $2p_z$-AO zu erzeugen (vgl. S. 153). Um letzteren Zustand in den »nicht realen« $(sp^3)^4$-Valenzzustand (4 sp^3-Hybridorbitale) zu überführen, in welchen die vier Valenzelektronen Spin-Bahn ungekoppelt sind, müssen nochmals ca. 314 kJ mol^{-1} aufgewendet werden. Die C-Atome verbinden sich nun durch Überlappung ihrer vier sp^3-HOs mit den Orbitalen von vier Liganden zu tetraedrisch gebauten Molekülen CL_4 (gleichlange CL-Bindungen, LCL-Winkel jeweils 109.5°). Die zur Überführung der angeregten sp^3-C-Atome in den »hypothetischen« Valenzzustand zusätzlich aufzuwendenden 314 kJ mol^{-1} werden durch die Bildung besonders starker CL-Bindungen mithilfe von sp^3-HOs mehr als wiedergewonnen.

Die experimentell nicht zugänglichen Valenzzustände von Atomen stellen für den Chemiker geeignete Hilfsmittel für fundierte und gleichzeitig anschauliche Korrelationen von Experimentalgrößen der Strukturchemie dar (zum Unterschied von den Valenzzuständen ist die Dichteverteilung ungebundener Elektronen eines Molekülatoms in einem Hybridorbital experimentell sogar zugänglich). Denn aus der Hybridisierung des Zentralatoms Z einer bestimmten Verbin-

dung folgt, wie besprochen, die räumliche Anordnung der Liganden und freien Elektronenpaare um Z. Dabei gilt als Regel, dass p-Block-Elementatome ausschließlich *n*p-AOs, d-Block-Elementatome ausschließlich $(n-1)$ d-AOs zur Hybridisierung mit den *n*s-AOs nutzen (in letzteren Fällen folgt offensichtlich zudem Hybridisierung mit *n*p-AOs, sofern π-Bindungen zwischen d-Block-Elementatomen und Liganden – wie etwa bei Metallcarbonylen $M(CO)_n$ (s. dort) – zu berücksichtigen sind). Die zunächst einfach erscheinende Strukturvorhersage mittels Hybridorbitalen im Rahmen der »VB-Methode« (S. 371) hat sich in unserer Zeit durch zusätzlich zu berücksichtigende Details erschwert (z. B. Einbeziehung nicht äquivalenter HOs sowie delokalisierter 3z4e-Bindungen, s. unten). In diesen Fällen ist die Strukturzuordnung mithilfe der anschaulichen »VSEPR-Methode« problemloser.

2.3.2 Struktur von Molekülen mit Einfachbindungen

Nichtmetallverbindungen $(:)_mZL_n$ $(m+n \leq 4)$. Äquivalente Hybridorbitale. In einer Verbindung $(:)_mZL_n$ eines p-Block-Elements Z mit *n* Liganden L (p-Block-Atome oder -Atomgruppen) bringt das Zentrum zwei, drei oder vier Elektronenpaare in zwei digonal ausgerichtete sp-, drei trigonal ausgerichtete sp^2- oder vier tetraedrisch ausgerichtete sp^3-Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen oder zum Aufenthalt freier Elektronenpaare genutzt werden.

Aus der diagonalen, trigonalen oder tetraedrischen Orientierung der sp-, sp^2-, sp^3-HOs von Be, B oder C ergibt sich zwangsläufig die diagonale, trigonale oder tetraedrische Struktur des BeH_2-, BH_3- oder CH_4-Moleküls (zwei, drei oder vier lokalisierte MOs als Folge der positiven Interferenz von sp-, sp^2-, sp^3-HOs mit den 1s-AOs von zwei, drei, vier H-Atomen; vgl. Abb. 10.48. Im Falle der Moleküle $:NH_3$ bzw. $H_2\ddot{O}$, deren Zentralatom wie in CH_4 sp^3 hybridisiert sind (3 bzw. 2 gebundene, 1 bzw. 2 freie Elektronenpaare; vgl. Abb. 10.48), überlappen drei bzw. zwei sp^3-HOs der Zentralatome mit den 1s-AOs von drei oder zwei H-Atomen, während ein bzw. zwei HOs mit freien Elektronenpaaren der Moleküle besetzt sind. Aus der tetraedrischen Orientierung der sp^3-HOs folgt dann eine pyramidale Struktur für NH_3 bzw. gewinkelte Struktur für H_2O.

Nicht äquivalente Hybridorbitale. Besitzt das p-Block-Elementatom Z in einer Verbindung ZL_n im valenzmäßig gesättigten Zustand neben σ- auch freie Elektronenpaare bzw. sind an das Zentralatom unterschiedliche Liganden L geknüpft, so können sich natürlich keine äquivalenten Hybridorbitale ausbilden.

Eine Folge davon ist u. a., dass die Winkel zwischen den Symmetrieachsen der Hybridorbitale und folglich auch die Bindungswinkel LZL von den Erwartungswerten abweichen. So verringert sich der Winkel HZH in Wasserstoffverbindungen ZH_n gemäß Tab. 10.2 in der Reihe CH_4 (109.5°), NH_3 (106.8°), H_2O (104.5°) bzw. in der Reihe NH_3 (106.8°), PH_3 (93.5°), AsH_3 (92.0°), SbH_3 (91.5°) bzw. in der Reihe H_2O (104.5°), H_2S (92.3°), H_2Se (91.0°), H_2Te (89.5°) vom Tetraederwinkel (109.5°) bis auf den Wert ca. 90°. Dies entspricht einer Abnahme des

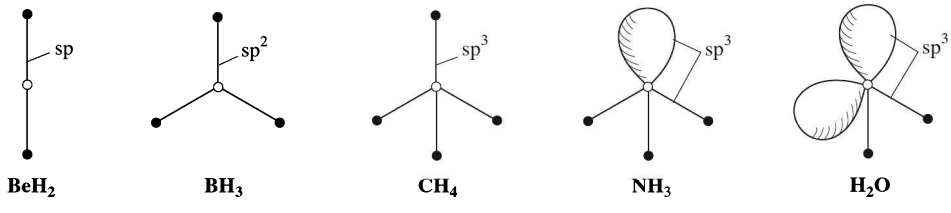


Abb. 10.48 Veranschaulichung der Strukturen von BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O (○ = Be, B, C, N, O; ● = H). Die ausgezogenen Striche repräsentieren 2z2e-Bindungen als Resultat aus Überlappungen von sp-, sp^2-, sp^3-HOs, die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

s-Charakters der mit den H-Atomorbitalen überlappenden s^2p^n-Hybridorbitale der Zentralatome in Richtung $n = 1$ (reine sp^3-HOs) mit HZH-Winkeln = 109.5°) bis $n = 0$ (reine p^3-HOs mit HZH-Winkeln = 90°).

Die Verkleinerung des Bindungswinkels lässt sich dadurch erklären, dass sich die nicht bindenden Elektronenpaare der Zentralatome, insbesondere bei hoher Kernladung der betreffenden Atome, mit Vorteil im energetisch tiefliegenden s-AO der betreffenden Valenzschale aufhalten. Es werden sich demzufolge umso bevorzugter Hybridorbitale für die Molekülbindungen mit weniger s- und mehr p-Charakter ausbilden, je höher die Kernladung der Zentralatome ist. Allerdings ist die starke Abnahme der Hybridisierungswilligkeit des s- mit den p-AOs beim Übergang der Hauptgruppenelemente der 2. Periode (Li bis Ne) zu den schwereren Homologen tatsächlich weniger auf die zunehmenden Energiedifferenzen der s- und p-Atomorbitale zurückzuführen (z. B. beträgt der Energieabstand zwischen s- und p-AO sowohl für C als auch Si ca. 5.3 eV) als vielmehr auf die wachsenden Größenunterschiede der betreffenden Atomorbitale. Als Folge einer quantenmechanisch bedingten (vom Orthogonalitätsprinzip geforderten) Abstoßung der 1s- und 2s-AOs dehnen sich die 2s-AOs aus und nehmen dadurch den gleichen Raum wie die etwas größeren 2p-AOs ein, welche – wegen Fehlens von 1p-AOs – keine zusätzliche Vergrößerung erfahren. 2s- und 2p-AOs erweisen sich demgemäß als hybridisierungswillig. Die 3s- und 3p-AOs dehnen sich andererseits – aufgrund der Existenz sowohl von 2s- als auch 2p-AOs – gleichermaßen räumlich aus, sodass die 3s-AOs nunmehr kleiner als die 2p-AOs und damit weniger hybridisierungswillig als letztere sind.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich dann z. B. im Falle des Schwefelwasserstoffs H_2S (HSH-Winkel 92.3°) bzw. Phosphorwasserstoffs PH_3 (HPH-Winkel 93.5°) folgendermaßen erklären: Die bindenden lokalisierten σ-Molekülorbitale für die Bindungselektronenpaare resultieren aus der positiven Interferenz von zwei bzw. drei p-AOs des Schwefels bzw. Phosphors. Die verbleibenden s-AOs von S bzw. P sowie das verbleibende p-AO von S sind mit je einem Elektronenpaar besetzt. Im Falle des Siliciumswasserstoffs SiH_4 erzwingen die vier H-Atome eine sp^3-Hybridisierung des Zentralatoms, sodass das Silan SiH_4 wie Methan CH_4 regulär tetraedrischen Bau aufweist. Die verglichen mit Wasserstoff geringere Tendenz von Silicium zur s-/p-Hybridisierung zeigt sich aber darin, dass Silylen $:SiH_2$ einen geringeren HZH-Winkel (92.8°) als Methylen CH_2 (134°) aufweist; auch führt die »sp^3-Hybridisierung« des Kohlenstoffs in Methylen zu einem Molekül-Triplettgrundzustand, die »p^3-Hybridisierung« des Siliciums im Silylen zu einem Singulettgrundzustand (zwei sp^3-HOs von C werden für die beiden CH-Bindungen genutzt, während die verbleibenden »energiegleichen« sp^3-HOs von C mit je einem Elektron gleichen Spins und das s-AO von Si mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden).

Ein Beispiel für eine Verbindung mit unterschiedlichen Liganden ist Dimethyldichlorsilan $(CH_3)_2SiCl_2$, dessen CSiC-Winkel (114 °C) größer, der ClSiCl-Winkel (107 °C) kleiner als der Tetraederwinkel (109.5°) ist. Folglich weisen die sp^3-Hybridorbitale von Si, die für die Bindungen der elektropositiveren Substituenten genutzt werden, mehr s-Charakter auf, während die sp^3-HOs für die Bindungen der elektronegativeren Substituenten (Cl) mehr p-Charakter besitzen (»Bent'sche Regel«).

Nichtmetallverbindungen $(:)_nZL_n$ $(m + n > 4)$. Da entgegengesetzt früherer Auffassungen eine Erweiterung der Außenelektronenschale von p-Block-Elementatomen durch zusätzliche Betätigung von d-Atomorbitalen aus energetischen Gründen praktisch unterbleibt (s. oben) kann ein solches Atom maximal vier Elektronenpaare in seiner s- und p-Außenschale aufnehmen. Zentralatome in $(:)_mZL_n$ mit fünf, sechs oder sieben Außenelektronen (z. B. PF_5, SF_6, $:BrF_6^-$) bewältigen ihren »Elektronenreichtum« dadurch, dass sie mit einem, zwei oder allein drei p-AOs delokalisierte Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen (S. 393) mit Orbitalen zweier Liganden aufbauen, wobei die verbleibenden AOs von Z (ein s- und zwei p- bzw. ein s- und ein p- bzw. ein s-AO) Hybridorbitale (sp^2-, sp-HO) bilden oder – falls die Hybridisierungswilligkeit von

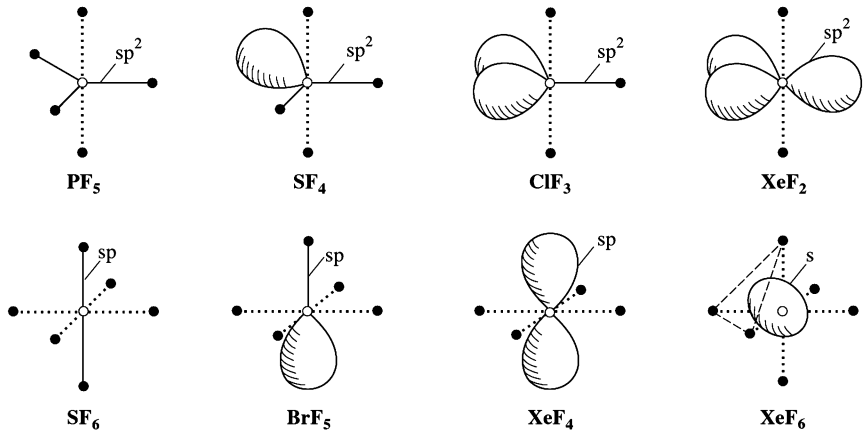


Abb. 10.49 Veranschaulichung der Strukturen von PF_5, SF_4, ClF_3, XeF_2, SF_6, BrF_5, XeF_4, XeF_6 (○ = P, S, Cl, Br, Xe; ● = F). Die ausgezogenen Striche repräsentieren 2z2e-Bindungen als Resultat aus Überlappungen von sp-, sp^2-HOs, die punktierten Striche 3z4e-Bindungen und die Keulen Aufenthaltsräume freier Elektronenpaare.

s-Orbitalen der Atome höherer Perioden berücksichtigt wird – als s- und p-AOs verbleiben. Für Zentralatome mit mehr als sieben Außenelektronenpaaren werden Strukturvorhersagen für $(:)_mZL_n$ problematisch.

Man hat Verbindungen wie PF_5, SF_6, $:BrF_6^-$ als »hypervalent« bezeichnet (von griech. hyper = über, mehr als gewöhnlich), obwohl deren Zentralatomen nach wie vor ein Elektronenoktett zukommt. Tatsächlich stellen sie »hyperkoordinierte« Verbindungen dar.

In Molekülen ZL_5 wie PF_5 mit fünf-Außeneleketronenpaaren ist Z mit zwei Liganden durch eine 3z4e-Bindung und mit drei Liganden durch sp^2-HOs verknüpft, was in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem trigonal-bipyramidalen Molekülbau mit längeren axialen und kürzeren äquatorialen Bindungen führt (Abb. 10.49). Die äquatorialen Liganden sind in $:SF_4$, $\ddot{Cl}F_3$ bzw. $:\ddot{X}eF_2$ durch freie Elektronenpaare ersetzt, was gemäß Abb. 10.49 zu einer wippenförmigen, T-förmigen bzw. linearen Struktur führt (die freien Elektronenpaare besetzen wohl als Folge der vorliegenden Hybridisierungswilligkeit mehr oder weniger polarisierte s-Atomorbitale neben p-Atomorbitalen). In Molekülen ZL_6 wie SF_6 mit sechs Außenelektronenpaaren ist Z mit vier Liganden durch zwei 3z4e-Bindungen und mit zwei Liganden durch sp-AOs verbunden, was einen oktaedrischen Molekülbau bedingt. Da allerdings – laut Experiment – die sechs ZL-Bindungen gleich lang sind, müssen Moleküle ZL_6 als Resonanzhybrid dreier Grenzformeln beschrieben werden, in welchen die in Abb. 10.49 wiedergegebenen unterschiedlichen Bindungen vertauscht vorliegen. Bis zu zwei Liganden lassen sich in ZL_6 durch freie (gegebenenfalls gegenüberliegende) Elektronenpaare ersetzen, was gemäß Abb. 10.49 eine quadratisch-pyramidale (z. B. $:BrF_5$) bzw. quadratisch-planare Struktur (z. B. XeF_4) bedingt. Die Beteiligung von drei 3z4e-Bindungen wie in $:BrF_6^-$, $:SeCl_6^{2-}$, $:BiBr_6^{3-}$ (sieben Außenelektronenpaare) führt zum oktaedrischen Molekülbau, wobei das freie Elektronenpaar das kugelsymmetrische s-AO besetzt und somit stereochemisch unwirksam ist. Hiervon abweichend weist $:XeF_6$ einen überkappt-oktaedrischen Bau auf, wobei das freie Elektronenpaar die Kappe einer Oktaederdreiecksfläche bildet. Offensichtlich vermögen die 6 F-Atome im vorliegenden Falle das betreffende s-Elektronenpaar zu polarisieren, wodurch es eine gewisse stereochemische Wirksamkeit erhält.

Metallverbindungen ML_n. Vorstehend wurde der Bau von Nichtmetallverbindungen $(:)_mZL_n$ mit zentralem p-Block-Element und n Liganden aus p-Block-Atomen oder -Atomgruppen besprochen, deren Atome Z nach Abzug der gebundenen und freien Elektronenpaare eine $d^{10}s^2p^6$-»Rumpfelektronenkonfiguration« aufweisen. Nunmehr seien Molekülstrukturen von

Metallverbindungen ML_n mit zentralem s- oder d-Block-Element, n Liganden (wie oben) und einer $d^0s^2p^6$-Rumpfelektronenkonfiguration (d^0-Komplexe) ebenfalls hier im Zusammenhang mit den Grundlagen der Molekülchemie behandelt, da die Rümpfe der Hauptgruppenelemente (z. B. K^+, Ca^{2+}) mit jenen der benachbarten Übergangsmetalle (z. B. Sc^{3+}, Ti^{4+}, V^{5+}, usw.) isoelektronisch sind. Auch bilden Haupt- und Nebengruppenelemente in ihren höchsten Oxidationsstufen vielfach Verbindungen gleicher Zusammensetzung (z. B. $SiCl_4/TiCl_4$, $POCl_3/VOCl_3$, SO_4^{2-}/CrO_4^{2-}, SO_2F_2/CrO_2F_2 usw.). Zahlreiche d^0-ML_n-Komplexe und ihre Strukturen sind dabei von erheblicher Bedeutung in der homogenen und heterogenen Katalyse, in der Biotechnologie oder in der Materialforschung. Bezüglich der Geometrie von Komplexen $(:)_mML_n$ (m auch halbzahlig) mit $d^{1\text{-}9}s^2p^8$-Rumpfelektronenkonfiguration (z. B. Ti^{2+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{3+} usw.) vgl. das Kapitel über Grundlagen der Komplexchemie (S. 1550).

In d^0-ML_n-Verbindungen bringt das zentrale Metallatom zwei, drei, vier, fünf oder sechs Elektronenpaare in zwei gewinkelt ausgerichteten sd-, drei pyramidal ausgerichteten sd^2-, vier tetraedrisch ausgerichteten sd^3-, fünf quadratisch-pyramidal ausgerichteten sd^4- oder sechs gekapptrigonal-pyramidal ausgerichteten sd^5-Hybridorbitalen unter, welche zur Überlappung mit Orbitalen der Liganden zu Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen genutzt werden. Zur Hybridisierung dienen hierbei die ns-AOs der Außenschale (n = Hauptquantenzahl) und die $(n-1)$d-AOs der nächst inneren Atomschale. Die np-AOs haben – sieht man von Komplexen ML_n mit Koordinationszahlen größer sechs sowie ausgeprägten ML-π-Bindungen ab – höchstens sekundäre Bedeutung, d. h. nehmen aus energetischen Gründen nicht an der Hybridierung mit den ns- und $(n-1)$d-AOs teil (s. oben). Weist M sieben und mehr Außenelektronenpaare auf (»hypervalente Systeme«), so können die Metallatome in den Metallverbindungen ihren »Elektronenreichtum« durch Ausbildung von delokalisierten Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen bewältigen (man diskutiert allerdings auch eine Beteiligung von np-AOs an den sd^5-HOs).

Die Strukturvorhersage für d^0-ML_n-Verbindungen mithilfe der Hybridorbitale (VB-Modell) setzt kovalente ML-Bindungen voraus; sie ist damit konträr zur Strukturvorhersage mithilfe der Rumpfelektronenpolarisation (VSEPR-Modell, S. 354), welche für elektrovalente Bindungen abgeleitet wurde. Tatsächlich sind Hybridisierung und Elektronenpolarisation immer gleichzeitig wirksam, wobei die relative Bedeutung für die Beschreibung der ML_n-Strukturen naturgemäß von der Art des Metalls (Beteiligung von s- und d-AOs an σ- und π-Bindungen; Rumpfelektronen, Metallladung) und seiner Liganden (Beteiligung von L-Orbitalen an σ- und π-Bindungen, Ligandenabstoßung) abhängt: Während Alkali- und Erdalkali-Metallkationen (M^+ und M^{2+}) ihre Liganden überwiegend elektrovalent binden, wächst der kovalente Bindungsanteil in Richtung der Sc-, Ti-, V-, Cr-Gruppen-Kationen usw. (M^{3+}, M^{4+}, M^{5+}, M^{6+}) wegen der zunehmender Oxidationsstufe und formaler Ladung von M drastisch an und ist dann generell wichtiger für Strukturvorhersagen als der elektrovalente Bindungsanteil, d. h. als der Einfluss der Rumpfpolarisation.

So könnten unter den »Halogenverbindungen« d^0-$MHal_n$ die Bindungen gewinkelter gasförmiger Dihalogenide $MHal_2$ von Ca, Sr, Ba (2. Gruppe; vgl. Tab. 10.3) als Folge der Wechselwirkung von sd-HOs und Orbitalen der Halogenatome interpretiert werden, womit ein optimaler Winkel von 90° resultieren würde. Sicherlich liegen aber die betreffenden, relativ ionisch gebauten Verbindungen außerhalb des Anwendungsbereichs des Hybridisierungmodells. Das hier zutreffendere Rumpfpolarisations-Modell lässt Tetraederbindungswinkel erwarten, die aufgrund der Ligand-Ligand-Abstoßungen (bei $CaHal_2$ mit kleinem Z am größten) allerdings meist überschritten werden (CaF_2 fast linear). Entsprechendes gilt für gasförmige Trihalogenide $MHal_3$ von Sc, Y, La und Lanthanoiden (3. Gruppe) sowie für Komplexe $MHal_3^-$ (M = Ca, Sr, Ba), welche – wegen der stärkeren Ligand-Ligand-Abstoßung – bereits planar bzw. quasiplanar gebaut sind. Bei den gasförmigen Tetrahalogeniden $MHal_4$ von Ti, Zr, Hf (4. Gruppe), für die Hybridierungs- und VSEPR-Modell in Übereinstimmung mit dem Experiment tetraedrischen Bau vorhersagen, ist die Beteiligung von sd^3-HOs an den MHal-Bindungen bereits wesentlicher. Letztere wächst in Richtung der gasförmigen Pentahalogenide $MHal_5$ von V, Nb, Ta (5. Gruppe),

Tab. 10.6 Berechnete Strukturen [2] gasförmiger Wasserstoffverbindungen d^0-MH_n (CaH_2, SrH_2, und BaH_2 sind als Feststoffe isolierbar; die Existenz von TiH_4 ist in der Gasphase nachgewiesen; gew. = gewinkelt, pyr. = pyramidal, tetr. = tetraedrisch, q-pyr. = quadratisch pyramidal, v-prism. = verzerrt-trigonal-prismatisch = gekappt-trigonal-pyramidal, k-prism. = überkappt-trigonal-prismatisch, a-kub. = antikubisch, 3k-prism = dreifach überkappt trigonal-prismatisch)[a].

Gruppe	2	3	4	5	6	7	8	9
Struktur	gew.	pyr.	tetr.	q-pyr.	v-prism.	k-prism.	a-kub.	3k-prism
	CaH_2	ScH_3	TiH_4	VH_5	CrH_6	(MnH_7)	(FeH_8)	(CoH_9)
	SrH_2	YH_3	ZrH_4	NbH_5	MoH_6	TcH_7	RuH_8[b]	RhH_9
	BaH_2[c]	LaH_3[c]	HfH_4	TaH_5	WH_6	ReH_7	OsH_8[b]	IrH_9

a Analoger Bau gasförmiger Methylverbindungen d^0-MMe_n (isolierbar: (Ca,Sr,Ba)Me_2, (Ti,Zr,Hf)Me_4, (V,Mo,Ta)Me_5, (Mo,W)$Me_{5/6}$ $ReMe_{3/4/6}$; $TcMe_6$, $ReMe_6$, $RuMe_6$ und $OsMe_6$ sind unverzerrt trigonal-prismatisch.
b Rechnungen deuten auf komplexe Strukturen (Diwasserstoff-Komplexe ?).
c Analoger Bau wie BaH_2/LaH_3 haben Lanthanoid-dihydride und -trihydride.

Hexahalogenide $MHal_6$ von Mo, W (6. Gruppe; keine Beispiele für $CrHal_6$) und Heptahalogenide $MHal_7$ von Re (7. Gruppe; keine Beispiele für $MnHal_7$, $TcHal_7$; Entsprechendes gilt für $MHal_8$ von Fe, Ru, Os). Allerdings erzeugen die Ligandenabstoßungen sowie gegebenenfalls MHal-π-Bindungen symmetrischere Strukturen für ML_n als vom Hybridisierungsmodell vorhergesagt wird: trigonal-bipyramidale Penta-, oktaedrisches Hexa-, pentagonal-bipyramidale Hepta- und antikubische Octahalogenide (Strukturen bisher unbekannter Halogenide berechnet). Demgegenüber haben »Wasserstoffverbindungen« d^0-MH_n (vgl. Tab. 10.6 und »Methylverbindungen« d^0-MMe_n in der Gasphase nach Berechnungen [2] und Röntgenstrukturanalysen (im Falle einiger isolierbarer Methylverbindungen) die vom Hybridisierungsmodell vorhergesagten Strukturen – wohl als Folge der Unmöglichkeit von H- und CH_3-Liganden zur Ausbildung von π-Bindungen.

Durch Eliminierung bzw. Addition von $H^- = X^-$ erhält man gemäß folgende Gleichung

$$MX_{n-2}^{2+} \xleftarrow{-X^-} MX_{n-1}^{+} \xleftarrow{-X^-} MX_n \xrightarrow{+X^-} MX_{n+1}^{-} \xrightarrow{+X^-} MX_{n+2}^{2-} \xrightarrow{+X^-} MX_{n+3}^{3+}$$

$(X = H, CH_3,$ aber auch Hal usw.)

kationische und anionische Hydridokomplexe, deren Strukturen nach Berechnungen [2] den neutralen H-Verbindungen mit gleicherer Anzahl von H-Atomen vielfach ähneln (NbH_4^+ soll demgegenüber quadratisch-pyramidal, HfH_5^- trigonal-bipyramidal, WH_5^+ verzerrt-pentagonal-pyramidal, $(Ru,Os)H_7^+/(Rh,Ir)H_8^+$ komplex (H_2-Komplexe?) strukturiert sein). In der Reihe ScH_6^{3-}, TiH_6^{2-}, VH_6^-, CrH_6, MnH_6^+ nehmen die für den Wechsel von den gekappt-trigonal-pyramidalen zu oktaedrischen Strukturen aufzuwendenden Energien wegen der abnehmenden Ligand ··Ligand-Abstoßungen zu.

In entsprechender Weise leiten sich auch von den Methylverbindungen kationische und anionische Spezies (obige Gleichung, $X = CH_3$) ab, deren Strukturen vielfach jenen der neutralen Spezies mit gleicher Zahl von CH_3-Gruppen ähneln. Allerdings spielen die zu symmetrischerem Molekülbau führenden Ligand-Ligand-Abstoßungen der – verglichen mit H – voluminöseren Methylgruppen bereits eine größere Rolle bei den ligandreicheren Verbindungen. So sind etwa $(Ti,Zr,Hf)Me_6^{2-}$ und $(V,Nb,Ta)Me_6^-$ unverzerrt-trigonal-prismatisch, $(Mo,W)Me_7^-$ überkappt-oktaedrisch, $ReMe_8^-$ wie $RuMe_8$ oder $OsMe_8$ (berechnet) antikubisch strukturiert. Da 5d-Metalle in d^0-ML_n-Komplexen aufgrund ihrer relativistischen d-Orbitalexpansion (S. 372) höhere heterovalente ML-Bindungsanteile als 4d-Metalle aufweisen (geringere Hybridisierungswilligkeit von 5d-/6s-AOs), ist etwa $MoMe_6$ verzerrter trigonal-prismatisch als WMe_6 ($r_{Mo} \approx r_W$). Raumerfüllendere organische Liganden bewirken naturgemäß bereits bei ligandenärmeren Verbindungen symmetrischere Strukturen (allerdings haben selbst $CaTsi_2$ gewinkelten, $LaDsi_3$ pyramidalen und $Ta(CH_2Tol)_5$ quadratisch-pyramidalen Bau, während $ScDsi_3/VDsi_3/CrDsi_3$ trigonal-planar strukturiert sind ($Tsi/Dsi = C(SiMe_3)_3/CH(SiMe_3)_2$).

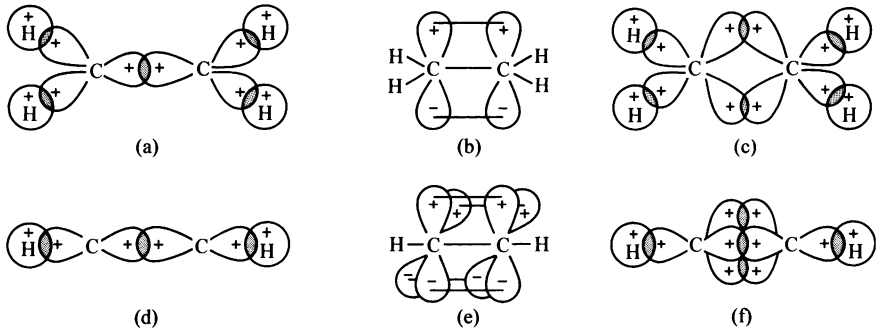


Abb. 10.50 σ/π-Bindungsmodell (a/b und d/e) sowie reines σ-Bindungsmodell (c und f) für Ethylen C_2H_4 und Acetylen C_2H_2. (Die sp^2- bzw. sp-Hybridorbitale (a, c, d, f) bzw. p-Atomorbitale (b, e) sind nicht maßstabsgerecht und im Falle der Hybridorbitale auch nicht vollständig wiedergegeben; die Überlappung der p-Orbitale ist durch einen Strich angedeutet.)

2.3.3 Struktur von Molekülen mit Mehrfachbindungen

Nichtmetallverbindungen. Die Bindungsverhältnisse im planar gebauten »Ethylen« $H_2C{=}CH_2$, das nach chemischer Anschauung fünf lokalisierte σ-Bindungen (vier CH-, eine CC-Bindung) und eine lokalisierte π-Bindung (CC-Bindung) aufweist, lassen sich besonders gut durch folgendes Modell wiedergeben: Jedes Kohlenstoffatom betätigt drei sp^2-Hybridorbitale, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während das dritte mit einem sp^2-Hybridorbital des anderen Kohlenstoffatoms in Wechselwirkung tritt (Abb. 10.50a). Insgesamt resultieren also fünf bindende lokalisierte σ-Molekülorbitale für die fünf σ-Elektronenpaare der CH- und CC-Bindungen sowie fünf antibindende, elektronenleere σ^*-Molekülorbitale. Das lokalisierte bindende π^*-Molekülorbital für das π-Elektronenpaar ergibt sich dann (neben einem antibindenden, elektronenleeren π^*-Molekülorbital) durch Interferenz der nicht in die Hybridisierung mit einbezogenen p-Orbitale der Kohlenstoffatome (Abb. 10.50b). Aus der trigonal-planaren Orientierung der sp^2-Hybridorbitale und der hierzu senkrechten Orientierung der für die π-Bindung verantwortlichen p-Orbitale der Kohlenstoffatome folgt nunmehr zwangsläufig, dass alle Atome des Moleküls in einer Ebene liegen. Eine gegenseitige Verdrillung der CH_2-Gruppen des Moleküls um die CC-Kernverbindungslinie führt zu einer Abnahme der p-Orbitalüberlappung und ist – in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen (s. innere Molekülrotationen, S. 770) – nur unter Energiezufuhr möglich.

In entsprechender Weise wie beim Ethylen lassen sich die Bindungsverhältnisse in anderen Molekülen mit Mehrfachbindungen dadurch befriedigend erklären, dass man das σ- und π-Bindungssystem der Verbindungen getrennt voneinander betrachtet. Dabei bestimmt jeweils die Zahl der σ- und n-Elektronenpaare der einzelnen Molekülatome im Sinne der Regel auf S. 343 die Hybridisierung der betreffenden Atome und damit die räumliche Anordnung ihrer Bindungspartner. Demgemäß sind etwa die Kohlenstoffatome in linear gebautem »Acetylen« $HC{\equiv}CH$ sp-hybridisiert, da ihnen jeweils zwei σ-Elektronenpaare zukommen. Eines der beiden sp-Hybridorbitale der Kohlenstoffatome steht für eine der beiden σ-CH-Bindungen, das andere für die σ-CC-Bindung zur Verfügung (Abb. 10.50d). Aus der gegenseitigen positiven Überlappung der beiden verbleibenden nicht hybridisierten p-Orbitale jedes Kohlenstoffatoms resultieren die zueinander senkrecht angeordneten π-Molekülorbitale für die beiden π-Elektronenpaare (Abb. 10.50e). Die digonale Orientierung der sp-Hybridorbitale bedingt hierbei eine lineare Struktur des C_2H_2-Moleküls.

Die Bindungsverhältnisse des Ethylens $H_2C{=}CH_2$ könnten auch damit erklärt werden, dass jedes Kohlenstoffatom vier sp^3-Hybridorbitale betätigt, von denen jeweils zwei mit 1s-Wasserstoffatomorbitalen überlappen, während die restlichen Hybridorbitale gemäß Abb. 10.50c in

eine gegenseitige Wechselbeziehung treten, aus denen zwei äquivalente bindende lokalisierte σ-Molekülorbitale (»Bananenbindungen«) für die zwei CC-Bindungselektronenpaare resultieren. In analoger Weise lässt sich der Bindungszustand im Acetylen HC≡CH damit beschreiben, dass drei der vier sp^3-Hybridorbitale der Kohlenstoffatome eine CC-Wechselbeziehung eingehen, während ein sp^3-Orbital für eine CH-Bindung genutzt wird (Abb. 10.50f). Das diskutierte Bindungsmodell führt jedoch zu einer geringeren Gesamtüberlappung der Orbitale als das oben für Ethylen und Acetylen vorgestellte Modell mit nicht äquivalenten bindenden lokalisierten σ- sowie π-Molekülorbitalen für die beiden CC-Bindungselektronenpaare. Auch der experimentell gefundene HCH-Bindungswinkel des Ethylens von 117.7° spricht im Falle von C_2H_4 für eine sp^2- und gegen eine sp^3-Hybridisierung der Kohlenstoffatome.

Im Falle des Ethylens und Acetylens lässt sich der Bindungszustand durch lokalisierte Molekülorbitale sowohl des σ- als auch π-Typus beschreiben. In anderen Fällen wie etwa dem gewinkelt gebautem »Ozon« O_3 trifft dies aber nur für das σ-Bindungssystem zu (vgl. hierzu das auf S. 393 Besprochene). Wie aus der Mesomerieformel (s. Abb. 10.51) folgt, weist das O_3-Molekül zwei bindende σ-, fünf freie n- sowie zwei bindende π-Elektronenpaare auf. Da jedem Sauerstoffatom drei Elektronenpaare des σ- und n-Typus zukommen, sind alle O-Atome – formal betrachtet – sp^2-hybridisiert (letzteres trifft sicher nicht für die endständigen O-Atome zu, was aber für die folgenden Ausführungen ohne Bedeutung ist). Fünf der insgesamt neun sp^2-Hybridorbitale sind mit den nicht bindenden Elektronenpaaren besetzt. Die gegenseitige Überlappung der restlichen vier sp^2-Hybridorbitale führt zu den lokalisierten σ-Molekülorbitalen für die beiden Bindungselektronenpaare. Die sp^2-Hybridisierung des mittleren Sauerstoffatoms bedingt hierbei eine gewinkelte Struktur des O_3-Moleküls. Jedes Sauerstoffatom des O_3-Moleküls weist noch ein nicht in die Hybridisierung einbezogenes, senkrecht zu den sp^2-Hybridorbitalen orientiertes p-Atomorbital auf. Die Kombination der betreffenden p-Orbitale führt im Sinne des auf S. 393 Besprochenen (Abb. 10.43) zu drei delokalisierten π-Molekülorbitalen, unter denen eines bindend, eines nichtbindend und eines antibindend ist (Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindung). Die beiden π-Elektronenpaare besetzen das bindende π- und das nichtbindende π^n-Molekülorbital, während das antibindende π^*-Molekülorbital unbesetzt bleibt.

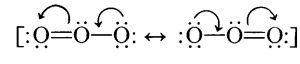


Abb. 10.51

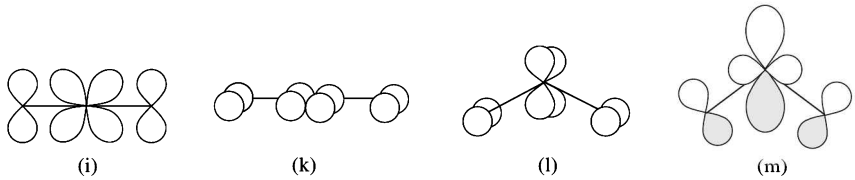
Als weitere Moleküle mit lokalisierten σ- und delokalisierten π-MOs seien etwa das linear gebaute »Azid-Ion« N_3^- (S. 775), das ringförmig gebaute »Benzol« C_6H_6 (S. 1026) sowie das trigonal-planar gebaute »Bortrifluorid« (S. 148) genannt. In derartigen Molekülen weisen die mehrfach gebundenen Atome ein bis drei Bindungsnachbarn auf, wobei die vorliegenden σ-Bindungen die Molekülstruktur bestimmen. Besitzen die betreffenden Atome mehr als drei Bindungsnachbarn, so können sich – da d-AOs der Außenschale aus energetischen Gründen nicht für Bindungsbeziehungen zur Verfügung stehen (S. 396) – (kovalente) Mehrfachbindungen nicht mehr ausbilden.

Metallverbindungen. In den weiter oben diskutierten d^0-ML_n-Komplexen bilden sich im Sinne der Mesomerieformel (Abb. 10.52g) π-Bindungen, falls die Liganden ungebundene Elektronenpaare zur Verfügung stellen können. Die Liganden wirken dann als π-Donatoren, das Metall als π-Akzeptor (»π-Hinbindungen«). Umgekehrt kann im Falle von d^{1-9}-ML_n-Komplexen (z. B. Metallcarbonylen $M(CO)_n$, vgl. S. 2108) gemäß Abb. 10.52h auch das Metallatom als π-Donator, die Liganden als π-Akzeptoren wirken (»π-Rückbindungen«), wie an anderer Stelle (Grundlagen der Komplexchemie, S. 1550) näher erläutert sei. Die Stärke der π-Hinbindungen (Abb. 10.52g) wächst für Liganden in Richtung F < Cl < Br < I bzw. O < S < Se < Te bzw. F < O < N an.

$[M-\ddot{L} \leftrightarrow M \leftleftharpoons L]$ (g) $[\ddot{M}-L \leftrightarrow L \rightrightharpoons M]$ (h)

Abb. 10.52

Die Formelbilder (Abb. 10.53i–m) veranschaulichen jeweils zwei bindende Dreizentren-Vierelektronen-π-MOs für lineare (Abb. 10.53i, k) bzw. gewinkelte (Abb. 10.53l, m) d^0-ML_2-Komplexe (leere und ausgefüllte Orbitalbereiche beziehen sich auf unterschiedliche Funktionsvorzeichen). Die Energien der betreffenden π-MOs erhöhen sich sowohl beim Abwinkeln linearer ML_2-Komplexe in der Zeichenebene (und zwar Abb. 10.53i stärker als Abb. 10.53k) als auch beim Linearisieren gewinkelter ML_2-Komplexe (und zwar Abb. 10.53m stärker als Abb. 10.53l; Abb. 10.53m erlangt erst bei kleinen LML-Winkeln an Bedeutung). Die Größe des LML-Winkels wird dann durch das Minimum der gesamten Bindungsenergie bestimmt, die sich als Summe der σ- und π-Bindungsenergien sowie der Ligand-Ligand-Abstoßungsenergie ergibt. Entsprechendes wie für d^0-ML_2-Komplexe gilt allgemein für d^0-ML_n-Komplexe.

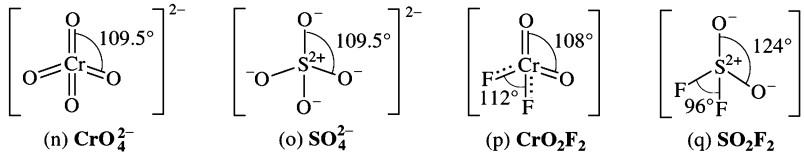


(i) (k) (l) (m)

Abb. 10.53

Unter den ML_2- und ML_3-Komplexen (Koordinationszahlen von M: zwei, drei) sind etwa ScF_2^+ linear, ScF_3 trigonal-planar, MO_2 (M = Ti, Zr, Hf), MO_2^+ (Nb, Ta), MO_2^{2+} (Mo, W) gewinkelt, MO_3 (Cr, Mo, W) pyramidal gebaut (Gasphase; nach Berechnungen und zum Teil nach Strukturbestimmungen; der MO_2^{2+}-Winkel liegt typischerweise um 103°). Hiernach führt der schwächere π-Donator Fluor zu größeren, der stärkere π-Donator Sauerstoff zu kleineren LML-Winkeln.

Unter den ML_4-Komplexen (Koordinationszahl von M: vier) vermag Chrom(VI) in »Chromat« CrO_4^{2-}, das als Folge der sd^3-Hybridisierung des Zentralatoms tetraedrisch gebaut ist, noch zusätzlich CrO-π-Hinbindungen mit seinen verbleibenden zwei elektronenleeren d-AOs auszubilden. Somit lässt sich das Dianion schematisch durch die Valenzstrichformel (Abb. 10.54n) beschreiben, während Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen »Sulfat« SO_4^{2-} nach Betätigung seiner vier sp^3-HOs keine weiteren AOs für π-Bindungen zur Verfügung stellen kann, was die Valenzstrichformel (Abb. 10.54o) mit kovalenten und heterovalenten SO-Bindungen bedingt (vgl. S. 658). Auch vermag Chrom(VI) in »Chromylfluorid« CrO_2F_2 π-Hinbindungen auszubilden, Schwefel(VI) im hauptgruppenhomologen »Sulfurylfluorid« SO_2F_2 nicht. Im Falle von SO_2F_2 ist der OSO-Winkel größer als der FSF-Winkel (Abb. 10.54q), was auf die größere Abstoßungskraft der formal negativ geladenen O-Atome zurückgeführt wird (vgl. S. 345). Im Falle



(n) $\mathbf{CrO_4^{2-}}$ (o) $\mathbf{SO_4^{2-}}$ (p) $\mathbf{CrO_2F_2}$ (q) $\mathbf{SO_2F_2}$

Abb. 10.54

von CrO_2F_2 ist umgekehrt der OCrO-Winkel kleiner als der FCrF-Winkel (p), was an die oben geschilderten Winkelverhältnisse in ScF_2^+ und CrO_2^{2+} erinnert.

Unter den ML_5- bzw. ML_6-Komplexen (Koordinationszahlen von M: fünf, sechs) weisen die »Halogenide« trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen, die »Hydride« sowie »Methyle« (nach Berechnungen) quadratisch-pyramidalen bzw. verzerrt-trigonal-prismatischen Bau auf. Dabei werden die symmetrischeren Strukturen durch Ausbildung der nur im Falle der Halogenverbindungen möglichen π-Bindungen verursacht, welche in den betreffenden Strukturen deutlich stärker ausgeprägt sind als in den weniger symmetrischen. Als Folge der Ligand-π-Donorstärke ($F < Cl, Br$) ist die Energiebarriere der trigonalen Verdrillung von WCl_6 und WBr_6 nach Berechnungen nahezu doppelt so groß wie die von WF_6 (oktaedrisches $MeWCl_5$ ist nach Berechnungen nur noch wenig stabiler als prismatisches, $MeWF_5$ bereits instabiler).

3 Reaktionsmechanismen der Moleküle

Die chemische Reaktion, Teil III
(Teil I: S. 47, Teil II S. 206, Teil IV S. 1623)

Wie in früheren Kapiteln (chemische Reaktion, Teil I und II) bereits dargelegt wurde, sind chemische Reaktionen stets mit einem materiellen, energetischen und zeitlichen Stoffumsatz verknüpft. Dieser wird durch die betreffende »Reaktionsstöchiometrie«, »Reaktionsenergie« und »Reaktionsgeschwindigkeit« zum Ausdruck gebracht. Neben Stöchiometrie, Energie und Geschwindigkeit ist darüber hinaus der »Reaktionsmechanismus« von besonderem Interesse. Man versteht unter einem chemischen Mechanismus im weiteren Sinne die Summe aller gleichzeitig oder nacheinander ablaufenden Teilreaktionen einer chemischen Umsetzung und im engeren Sinne darüber hinaus die Art und Weise, in der die aktivierten Komplexe (S. 209) aus den Reaktionspartnern unter Änderung der Bindungslängen und -winkel entstehen. Nachfolgend wollen wir uns mit einigen typischen Mechanismen chemischer Umsetzungen näher befassen. Zuvor sei aber noch kurz auf Geschwindigkeitsgesetze sowie Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen eingegangen, da deren Kenntnisse u. a. wertvolle Einblicke in die Reaktionsmechanismen gewähren können.

3.1 Die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen

3.1.1 Chemische Geschwindigkeitsgesetze

Die Geschwindigkeitsbestimmung einer chemischen Reaktion läuft immer auf die Ermittlung einer Geschwindigkeitskonstante k hinaus (vgl. S. 207), da bei Kenntnis der letzteren sowie des der Reaktion zugrundeliegenden Geschwindigkeitsgesetzes die Reaktionsgeschwindigkeit für jede Konzentration der Reaktionsteilnehmer gegeben ist. Handelt es sich hierbei um »einmolekulare« (»unimolekulare«, »monomolekulare«) Reaktionen, also um Reaktionen etwa des Typus (10.5a) so erfolgt die Bestimmung der Konstante $k_{\rightarrow}$ mittels der Gleichung (10.5b) (durch die »Molekularität« wird die Anzahl der an einer Stoßreaktion beteiligten Moleküle zum Ausdruck gebracht):

$$\text{(a) } AB \longrightarrow A + B, \qquad \text{(b) } v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB}. \tag{10.5}$$

Bei »zweimolekularen« (»bimolekularen«, »dimolekularen«) Reaktionen etwa des Typus (10.6a) oder (10.6c) gelten die Gleichungen (10.6b) oder (10.6d):

$$\text{(a) } AB + CD \longrightarrow AD + BD, \qquad \text{(b) } v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD}; \tag{10.6}$$

$$\text{(c) } AB + AB \longrightarrow A_2 + B_2, \qquad \text{(d) } v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB}^2.$$

»Dreimolekulare« (»termolekulare«, »trimolekulare«) Reaktionen kommen selten, höher- als trimolekulare Reaktionen nicht vor, da die Wahrscheinlichkeit des gleichzeitigen Zusammenpralls von mehr als zwei reaktionsbereiten Molekülen sehr klein ist. In Reaktionsgleichungen, die die chemische Umsetzung mehrerer Moleküle zum Ausdruck bringen, sind daher meist mehrere, nacheinander sich abspielende ein- oder zweimolekulare Reaktionen zusammengefasst, über die sich die Endprodukte insgesamt rascher als auf dem »Direktweg« bilden (s. unten).

Sind alle Reaktionen einer aus vielen chemischen Einzelvorgängen zusammengesetzten Gesamtreaktion zu berücksichtigen, so beobachtet man nicht mehr so einfache Geschwindigkeitsgesetze, wie sie in den Gleichungen (10.5) und (10.6) zum Ausdruck gebracht sind. So geht das einfache, für die einsinnig von links nach rechts verlaufende bimolekulare Reaktion AB + CD ⟶ AD + BC gültige Gesetz (10.6b) in den komplizierteren Ausdruck (10.7) über (vgl. S. 207),

$$v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} - k_{\leftarrow} \cdot c_{AD} \cdot c_{BC}, \tag{10.7}$$

wenn neben der Hinreaktion eine simultane Rückreaktion AD + BC ⟶ AB + CD zu berücksichtigen ist. Weitere Reaktionen, welche häufig gleichzeitig mit einer bestimmten Hinreaktion ablaufen, sind die »Parallelreaktion«, also im Falle unseres Beispiels etwa die Reaktion AB + CD ⟶ AC + BD, sowie insbesondere die »Folgereaktion«, also beispielsweise die Reaktion AD + BC ⟶ AC + BD. In letzterem Reaktionsbeispiel verwandeln sich die Edukte AB und CD über »Zwischenprodukte« AD und BC in die Produkte AC und BD, wobei man unter Zwischenprodukten allgemein chemische Stoffe versteht, die während einer Reaktion auf mono-, bi- oder gegebenenfalls trimolekularem Wege langsamer entstehen als weiter reagieren, anderenfalls wäre der betreffende Stoff isolierbar. Reaktionszwischenprodukte sind demzufolge kurzlebige und deshalb nur in kleiner Konzentration gebildete, auch als »reaktive Zwischenstufen«[12] bezeichnete chemische Teilchen.

Häufig setzen sich Gesamtreaktionen aus einer ganzen Reihe von einsinnigen oder auch rückläufigen Folge- und Parallelreaktionen zusammen. Dabei gilt jedoch immer, dass sich gleichzeitig verlaufende Reaktionen gegenseitig nicht beeinflussen und häufig, dass jeweils der langsamste Einzelvorgang geschwindigkeitsbestimmend ist (»geschwindigkeitsbestimmender Schritt«; vgl. hierzu Geschwindigkeitsgesetze der HHal-Bildung aus H_2 und Hal_2: Lehrbuch der anorganischen Chemie, Holleman-Wiberg, 101. Aufl.).

Für den speziellen, doch häufig anzutreffenden Fall, dass das empirisch ermittelte Geschwindigkeitsgesetz irgendeiner Gesamtreaktion von Molekülen A mit B, C usw. dem Ausdruck

$$v_{\rightarrow} = -\frac{dc_A}{dt} = k_{\rightarrow} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \ldots \tag{10.8}$$

genügt, ist der Begriff der »Reaktionsordnung« n, welche die Summe der Exponenten aller Konzentrationen darstellt, definiert:

$$n = a + b + c + \ldots$$

Findet man demnach experimentell das Gesetz (10.5), so spricht man von einer »Reaktion 1. Ordnung«, bei einem Gesetz (10.6) von einer »Reaktion 2. Ordnung«. Dabei ist zu beachten, dass Stöchiometrie, Molekularität und Ordnung einer Reaktion keineswegs miteinander übereinstimmen müssen. Beispielsweise wäre nach den stöchiometrischen Reaktionsgleichungen häufig eine vier-, fünf- oder noch höhermolekulare Reaktion zu erwarten, während in Wirklichkeit praktisch ausschließlich ein- bzw. zweimolekulare Reaktionen auftreten. Die Reaktionsordnungen n ergeben sich experimentell zu $n = 0$ bis $n = 3$ (einschließlich gebrochener Zahlen). Liegen

[12] »Zwischenstufen« sind nicht zu verwechseln mit »Übergangszuständen« (auch inkorrekt als »Übergangsstufen« bezeichnet). Erstere zeichnen sich im Energieprofil durch Energiemulden, letztere durch Energieberge aus.

einige Edukte einer Reaktion A + B + C ... ⟶ Produkte, deren Geschwindigkeit einer Beziehung des Typs (10.8) folgt, in weit größerer Konzentration als die übrigen Reaktionsteilnehmer vor, so bleibt die Konzentration dieser Partner während der Reaktion nahezu konstant, sodass ihre Konzentrationen mit in die Konstante k einbezogen werden können. Damit erniedrigt sich die Reaktionsordnung n um die Exponenten, welche den Konzentrationen in der Beziehung (10.8) zukommen, auf den Wert m, und man spricht dann von einer »Reaktion pseudo-m-ter Ordnung«.

Besonders komplizierte Geschwindigkeitsgesetze findet man im Falle »oszillierender Reaktionen«, worunter man chemische Umsetzungen versteht, die periodisch in der einen und der entgegengesetzten Richtung ablaufen. Ein Beispiel bietet die von W. C. Bray im Jahre 1921 als erste homogene, oszillierende chemische Reaktion aufgefundene und zusammen mit A. H. Liebhafsky näher untersuchte iodatkatalysierte Wasserstoffperoxid-Zersetzung im sauren Milieu (»Bray-Liebhafsky-Reaktion«):

$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{(IO_3^-)} O_2 + 2\,H_2O,$$

bei der man (nach kurzer Induktionsperiode) rhythmische Schwankungen der Konzentration von gebildetem gelösten Iod sowie Sauerstoff (d. h. von violetten und farblosen Lösungen) im Gegentakt beobachtet. Die Oszillationen beruhen darauf, dass Iodat von H_2O_2 über ionische Zwischenstufen zu Iod reduziert (10.9a) und dieses anschließend von H_2O_2 über radikalische Zwischenstufen wieder zu Iodat oxidiert wird (10.9b). Das Wasserstoffperoxid zersetzt sich dabei gleichzeitig in Sauerstoff und Wasser (10.9) und liefert mit diesem Zerfall die Energie für die chemische Oszillation:

$$\begin{aligned}
2\,IO_3^- + \quad 5\,H_2O_2 + 2\,H^+ &\longrightarrow I_2 + 5\,O_2 + 6\,H_2O \qquad \left.\right\} \text{oszillierendes System} \qquad (10.9a)\\
I_2 + \quad 11\,H_2O_2 &\longrightarrow 2\,IO_3^- + 3\,O_2 + 2\,H^+ + 10\,H_2O \qquad \left.\right\} \qquad (10.9b)\\
\hline
16\,H_2O_2 &\longrightarrow 8\,O_2 + 16\,H_2O + 3061\,kJ \qquad \left.\right\} \text{energieliefernd. System.} \qquad (10.9)
\end{aligned}$$

Wie eine Pendeluhr, die als wesentliche Bestandteile einen Energielieferanten – das Gewicht – sowie ein schwingungsfähiges System – das Pendel – enthält, weist mithin auch eine oszillierende Reaktion ein energielieferndes und ein geeignetes, zu Oszillationen befähigtes chemisches System auf.

3.1.2 Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen

Während sich Wasserstoff und Iod gemäß $H_2 + I_2 \longrightarrow 2\,HI$ bei 350 °C im Zeitraum von einigen Stunden zu Iodwasserstoff vereinigen, erfolgt eine Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff unter Bildung von Wasser ($2\,H_2 + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O$) bei 350 °C noch extrem langsam und ist auch nach sehr vielen Jahren nicht abgeschlossen. Andere Reaktionen wie die Vereinigung von in Wasser gelösten Wasserstoff- und Hydroxid-Ionen zu Wasser ($H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$) laufen wiederum so rasch ab, dass man ihre Geschwindigkeit lange Zeit für unmessbar groß gehalten hat. Die Geschwindigkeiten chemischer Reaktionen erstrecken sich mithin über einen ansehnlichen Zahlenbereich. Besonders augenfällig kommen die beobachteten Geschwindigkeitsunterschiede chemischer Reaktionen in deren Halbwertszeiten zum Ausdruck. Mit ihnen wollen wir uns daher zunächst beschäftigen, um uns anschließend dem Zeitmaßstab chemischer Vorgänge zuzuwenden.

Halbwertszeit chemischer Vorgänge

Unter der »Halbwertszeit« $t_{1/2} = \tau$ eines einsinnig reagierenden chemischen Systems, in welchem die Reaktionspartner in stöchiometrischem Verhältnis vorliegen, versteht man jene Zeit, die für den Übergang der Hälfte der vorhandenen Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird.

Nach τ Sekunden sinkt mithin die ursprüngliche, zur Zeit $t = 0$ Sekunden vorliegende Konzentration c_0 der Reaktionspartner auf den halben Wert: $c = c_0/2$. Hiernach ergibt sich beispielsweise für eine bimolekulare Reaktion des Typs AB + CD ⟶ Produkte, für die das Geschwindigkeitsgesetz $v_{\rightarrow} = -\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = k \cdot c_{AB} \cdot c_{CD} = k \cdot c^2 (c_{AB} = c_{CD} = c)$ bzw. nach Gleichungsumstellung $(-\mathrm{d}c/c^2 = k \cdot \mathrm{d}t)$ und anschließender Integration zwischen den Grenzen c_0 und c die Beziehung (10.10a), der Ausdruck (10.10b) für die Halbwertszeit gilt (Einsetzen von $c_0/2$ für c sowie τ für t in (10.10a):

$$\text{(a)}\ \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k \cdot t \qquad \text{(b)}\ \tau_{\text{bimolekular}} = \frac{1}{k \cdot c_0}\,. \tag{10.10}$$

Ganz entsprechend erhält man für monomolekulare Reaktionen des Typs AB ⟶ Produkte aus dem für diesen Fall gültigen Zeitgesetz $v_{\rightarrow} = -\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = k \cdot c (c = c_{AB})$ die Beziehung (10.11a) und für trimolekulare Reaktionen des Typs AB + CD + EF ⟶ Produkte unter Berücksichtigung des Geschwindigkeitsgesetzes $v_{\rightarrow} = -\mathrm{d}c/\mathrm{d}t = k \cdot c^3$ $(c = c_{AB} = c_{CD} = c_{EF})$ den Ausdruck (10.11b):

$$\text{(a)}\ \tau_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \qquad \text{(b)}\ \tau_{\text{trimolekular}} = \frac{1.5}{k \cdot c_0^2}\,. \tag{10.11}$$

Liegen mithin die Reaktanden monomolekularer Reaktionen in variabler, Reaktanden di- und trimolekularer Reaktionen in einmolarer Konzentration vor (c_0 oder kurz $c = 1$), so ist die Reaktionshalbwertszeit überschlagsmäßig (bei bimolekularen Reaktionen sogar exakt) gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstante (10.12a).

Im Falle monomolekularer Zerfallsreaktionen ist neben der Halbwertszeit auch die »Lebensdauer« τ' definiert. Man versteht hierunter jene Zeit, die für den Zerfall von 2/e-tel Edukt- in Produktmoleküle benötigt wird. Nach τ' Sekunden sinkt mithin die ursprünglich vorliegende Konzentration c_0 des Reaktanden auf $1/e$ ($\approx {}^1/_3$): $c = c_0/e$ (Basis der natürlichen Logarithmen $e = 2.71828$). Man erhält dann aus dem für monomolekulare Reaktionen gültigen Zeitgesetz $\ln(c_0/c) = k \cdot t$ die Beziehung (10.12b) ($\tau_{\text{monomolekular}} = 0.7\tau'_{\text{monomolekular}}$). Die Lebensdauer eines nach 1. Ordnung zerfallenden Reaktanden ist mithin exakt gleich dem Kehrwert der Geschwindigkeitskonstanten.

$$\text{(a)}\ \tau_{c=1} \approx \frac{1}{k} \qquad \text{(b)}\ \tau'_{\text{monomolekular}} = \frac{\ln e}{k} = \frac{1}{k} \tag{10.12}$$

Während die Halbwertszeiten monomolekularer Reaktionen nach Gl. (10.11a) von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer unabhängig sind, nehmen die Halbwertszeiten von di- und insbesondere von trimolekularen Reaktionen gemäß (10.10b) und (10.11b) mit wachsender Anfangskonzentration der Reaktanden ab. Durch ausreichende »Verdünnung« der Reaktanden lässt sich mithin jedes kinetisch instabile (labile) chemische System in ein stabiles (metastabiles, inertes), d. h. mit »genügend« großer Halbwertszeit abreagierendes System, überführen, falls im Zuge der chemischen Umwandlung ein Teilschritt der Molekularität > 1 durchlaufen wird. Beispielsweise zersetzt sich Diimin N_2H_2 (S. 779) sehr rasch nach zweiter Reaktionsordnung gemäß $2\,H{-}N{=}N{-}H \longrightarrow N{\equiv}N + H_2N{-}NH_2$. Es lässt sich deshalb unter Normalbedingungen nicht isolieren. Die Verbindung ist jedoch in der Gasphase bei Partialdrücken $< 10^{-3}$ mbar metastabil. Das Weltall ist wegen seiner hohen Materieverdünnung demgemäß ein idealer Ort für »exotische« Moleküle (vgl. hierzu auch die Matrix-Technik, S. 584).

Wegen der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur der Reaktionsteilnehmer sind demgemäß auch die Halbwertszeiten temperaturabhängig; sie nehmen mit sinkender Temperatur unabhängig von der Reaktionsmolekularität zu (vgl. Arrhenius'sche Gleichung). Ein chemisches System lässt sich mithin auch durch »Einfrieren« in einen metastabilen Zustand überführen. So wird beispielsweise das erwähnte, bei Raumtemperatur beachtlich instabile Diimin N_2H_2 (S. 779) unterhalb −180 °C metastabil, selbst wenn es in reiner, also hochkonzentrierter Form vorliegt.

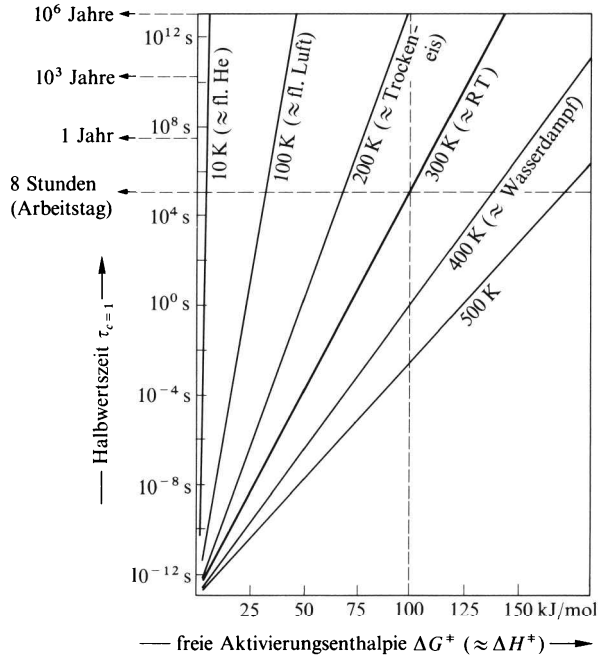


Abb. 10.55 Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit deren freien Aktivierungsenergien $\Delta G^{\ddagger}$ bei verschiedenen Reaktionstemperaturen T.

Die Abb. 10.55 gibt den Zusammenhang von Halbwertszeiten $\tau_{c=1}$ chemischer Reaktionen mit ihren freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$ (vgl. weiter unten), die bei nicht allzu hohen Temperaturen den Aktivierungsenergien E_a bzw. -enthalpien $\Delta H^{\ddagger}$ näherungsweise gleichgesetzt werden können, graphisch wieder (bezüglich der gewählten logarithmischen Zeitskala vgl. auch Abb. 10.56 und das dort Gesagte). Man erkennt, dass die Halbwertszeiten erwartungsgemäß mit steigender freier Aktivierungsenthalpie zunehmen, und zwar umso rascher, je kleiner die Temperatur ist, bei der die Umsetzung durchgeführt wird. Bei vorgegebener freier Aktivierungsenthalpie (z. B. 100 kJ) wachsen mithin die Halbwertszeiten mit abnehmender Reaktionstemperatur überproportional.

So zerfällt beispielsweise eine thermodynamisch instabile Verbindung, für deren Zersetzung eine freie Aktivierungsenthalpie von 100 kJ mol^{-1} aufgebracht werden muss (vgl. gestrichelte Senkrechte in Abb. 10.55), bei 500 K (227 °C) sehr rasch ($\tau \approx 1/1000$ s), bei 400 K (127 °C) noch rasch ($\tau \approx 1$ s), bei 300 K (27 °C) bereits langsam ($\tau \approx 8$ Stdn. = 1 Arbeitstag) und bei 200 K (−73 °C) sehr langsam ($\tau \approx 1\,000\,000$ Jahre) zur Hälfte. Die fragliche Verbindung ist mithin oberhalb Raumtemperatur kinetisch instabil und geht unterhalb Raumtemperatur in den metastabilen Zustand über.

Ist die für den Verbindungszerfall benötigte freie Aktivierungsenthalpie größer als oben angenommen, so ist die Verbindung auch noch bei höheren Temperaturen metastabil (vgl. gestrichelte Waagrechte in Abb. 10.55). Zum Beispiel ließe sie sich ohne sichtbare Zersetzung auf 100 °C (373 K) erwärmen, würde $\Delta G^{\ddagger}$ mehr als 150 kJ mol^{-1} betragen (vgl. z. B. den Iodwasserstoffzerfall, S. 212). Muss andererseits zum Zerfall nur eine freie Aktivierungsenthalpie von 50 oder gar 20 kJ mol^{-1} aufgebracht werden, so kann die Verbindung nur unterhalb −100 °C bzw. −200 °C (173 bzw. 73 K) längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden.

Zeitmaßstab physikalischer und chemischer Vorgänge

In der Abb. 10.56 ist ein logarithmischer Sekundenmaßstab mit einigen charakteristischen Fixpunkten unserer Erfahrungswelt wiedergegeben. Die Skala nimmt ihren Anfang bei der kleinsten Zeiteinheit, der Planck'schen Elementarzeit ($5 \cdot 10^{-44}$ s), und endigt mit dem zur Zeit gültigen Alter des Universums (14–15 Milliarden Jahre $\approx 4.4 \cdot 10^{17}$ s). Dabei versteht man unter der »Elementarzeit« jene sehr kurze Zeit, die das mit maximal möglicher Geschwindigkeit von etwa $3.0 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$ fortschreitende Licht zum Passieren der Planck'schen Elementarlänge von $1.6 \cdot 10^{-35}$ m benötigt ($t_{\mathrm{Planck}} = l_{\mathrm{Planck}}/c$)[13].

Der logarithmische Maßstab der Abb. 10.56 bedingt dabei, dass beim Voranschreiten um einen äquidistanten Abschnitt auf der Zeitskala die Zeit lawinenartig um jeweils den zehnfachen Betrag anschwillt. Demzufolge ist der Skalenabstand zwischen 1 s und 10 s doppelt so groß wie der Abstand zwischen dem – kosmisch gesehen – jungen Alter der Erde (6 Milliarden Jahre $= 10^{17.3}$ s) und dem Alter des Universums (20 Milliarden Jahre $= 10^{17.8}$ s).

Außer den erwähnten Fixpunkten finden sich in der Zeitskala Halbwertszeiten »chemischer Vorgänge« sowie Perioden (Dauern) einiger, insbesondere im Zusammenhang mit der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen interessierender »physikalischer Vorgänge«, die zunächst diskutiert werden sollen (bzgl. der in Abb. 10.56 bei den physikalischen Vorgängen mit aufgeführten inneren Molekülrotationen und Pseudorotatioen vgl. S. 763, 770, 893).

Physikalische Molekülvorgänge. Zur Anregung von Molekülrotationen bzw. -schwingungen benötigt man Mikrowellen bzw. Licht des infraroten Bereichs (Schwingungsperioden $<10^{-9}$ s bzw. $<10^{-11}$ s; vgl. Abb. 10.56 sowie S. 185). Die Anregung von Atom- und Molekülelektronen bzw. die Anregung der Atomkerne (Schwingungsperioden $<10^{-14}$ s bzw. $<10^{-18}$ s) erfordert kürzerwelliges Licht.

Da die Rotations- bzw. Schwingungsperioden rotierender bzw. schwingender Moleküle im Bereich von ca. 10^{-9} bis 10^{-13} bzw. 10^{-11} bis 10^{-15} s liegen (vgl. Abb. 10.56, ausgezogene Pfeile), beträgt die mittlere Dauer einer Molekülrotation bzw. einer Molekülschwingung mithin etwa 10^{-11} bzw. 10^{-13} s. Rotiert also ein Molekül einmal um eine seiner drei Trägheitsachsen, so kann es in dieser Zeit durchschnittlich 100 Schwingungen ausführen. Da andererseits die mittlere Stoßzeit zweier Moleküle im Gasraum (Abb. 10.56) bzw. in Lösung (S. 413) unter Normalbedingungen etwa 10^{-10} s beträgt, kann ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen ungefähr 10-mal rotieren und 1000-mal schwingen.

Die Anregung äußerer Molekülelektronen durch sichtbares bzw. ultraviolettes Licht erfolgt im Mittel in 10^{-15} s, also in einer Zeit, die wesentlich kürzer ist, als die Periode einer Molekülschwingung (etwa 10^{-13} s). Wird mithin ein Molekül elektronisch angeregt, so ändern sich die Atomabstände während des Anregungsaktes nur unwesentlich (»Franck-Condon-Prinzip«, 1927). Da nun die Atomgleichgewichtslagen im Molekülgrundzustand und im elektronisch angeregten Zustand im allgemeinen verschieden sind, ist die Elektronenanregung eines Moleküls häufig mit einer Schwingungsanregung gekoppelt. Ist letztere sehr groß, so kann das Molekül als Folge der Elektronenanregung sogar in Molekülbruchstücke (Radikale) zerfallen (»Photodissoziation«).

Die Desaktivierung angeregter Molekülzustände erfolgt im Allgemeinen rasch. So übertragen etwa rotations- bzw. schwingungsangeregte Moleküle in Lösungsmitteln ihre Rotations- bzw. Schwingungsenergie in ca. 10^{-13} bis 10^{-12} s auf die sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle (»Rotations«- bzw. »Schwingungsrelaxation«; Abb. 10.56). Elektronisch angeregte Moleküle verbleiben ähnlich wie die Atome (vgl. Atomspektren) im Allgemeinen 10^{-9} bis 10^{-4} s (häufig 10^{-9} bis 10^{-8} s) im Anregungszustand, um dann unter Abgabe von Licht (»Fluoreszenz«;

[13] Die Planck'sche Elementarlänge ergibt sich nach $l_{\mathrm{Planck}} = \sqrt{G \cdot h/c^3}$ [m] mit G = Gravitationskonstante = $6.68 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m^3\,kg^{-1} \cdot s^2}$, $\hbar = h/2\pi$, h = Planck'sches Wirkungsquantum = $6.626 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{kg \cdot m^2\,s^{-1}}$ und c = Lichtgeschwindigkeit = $2.998 \cdot 10^{8}\,\mathrm{m\,s^{-1}}$.

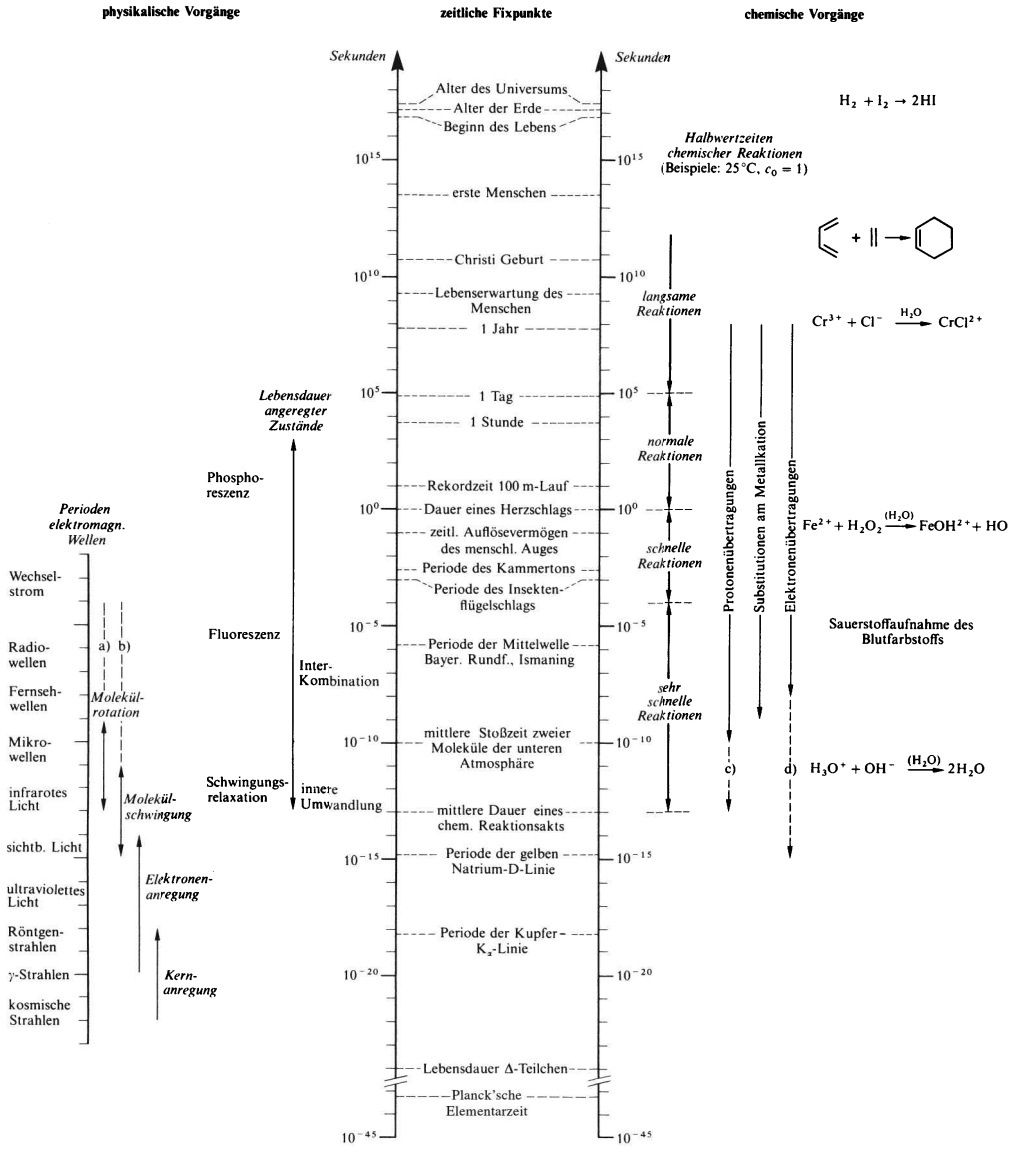


Abb. 10.56 Zeitskala einiger historischer, biologischer, physikalischer und chemischer Vorgänge. (Die gestrichelten Linien beziehen sich auf innere Molekülvorgänge: a) innere Molekülrotation, S. 770 ; b) Pseudorotation, S. 763, 893 ; c) S. 413; d) S. 415.)

vgl. Abb. 10.56 und S. 110) in den Grundzustand überzugehen. Erfolgt hierbei eine Änderung des Elektronengesamtspins (S. 439) des Moleküls, d. h. ändert sich hierbei die Anzahl der ungepaarten Molekülelektronen, so kann sich die Lebensdauer eines elektronisch angeregten Moleküls oft beträchtlich erhöhen, der Übergang in den Grundzustand unter Abgabe von Licht mithin verzögern. Diese dann als »Phosphoreszenz« bezeichnete Art der »langsamen Fluoreszenz« (vgl. Abb. 10.56 und S. 110) beobachtet man vielfach beim Übergang der Moleküle vom angeregten Triplett -Zustand in ihren Singulett -Grundzustand. (Im üblicherweise anzutreffenden Singulett-Grundzustand sind alle Molekülelektronen spingepaart, im – durch optische Molekülanregung erreichbaren (s. unten) – Triplett-Zustand liegen zwei ungepaarte Elektronen

vor; vgl. Spinmultiplizität.) Für elektronisch angeregte Moleküle besteht darüber hinaus auch eine Möglichkeit, sich viel rascher als durch Fluoreszenz ohne Abgabe von Licht zu desaktivieren (»strahlungslose Übergänge«). So können Moleküle ihre elektronische Energie ähnlich wie rotations- und schwingungsangeregte Moleküle (s. oben) über Stoßreaktionen auf andere Moleküle übertragen (»äußere Umwandlung«). Häufig erfolgt aber auch in 10^{-13} bis 10^{-11} s eine sogenannte »innere Umwandlung« (Abb. 10.56) eines elektronisch angeregten Molekülzustandes unter Erhalt des Elektronengesamtspins (s. oben) in einen stark schwingungsangeregten, energieärmeren elektronischen Molekülzustand (z. B. Grundzustand). Die freigesetzte Elektronenenergie wird also in diesem Falle in Schwingungsenergie des betreffenden Moleküls verwandelt. Eine innere Umwandlung vollzieht sich insbesondere bei großen, flexiblen Molekülen mit vielen Schwingungsmöglichkeiten leicht. Fluoreszenz beobachtet man demzufolge bevorzugt bei starren Molekülen wie den organischen Aromaten. Die Schwingungsenergie wird ihrerseits rasch durch Stoß auf andere Moleküle übertragen (s. oben) bzw. für Molekülдissoziationsprozesse verbraucht. Zum Unterschied von der als »Photodissoziation« bezeichneten (S. 411) direkt vom elektronisch angeregten Zustand ausgehenden Molekülspaltung nennt man die nach innerer Umwandlung des Elektronenzustands erfolgte Spaltung in Molekülbruchstücke »Prädissoziation«.

Durchschnittlich langsamer (in 10^{-13} bis 10^{-7} s), vermögen sich elektronisch angeregte Molekülzustände auch unter Änderung des Elektronengesamtspins in schwingungsangeregte Molekülzustände umzuwandeln. Durch diesen, als »Interkombination« bezeichneten Vorgang gehen angeregte Singulett -Zustände, die durch Lichteinwirkung aus Molekülen im Singulett-Grundzustand zunächst entstehen, unter Spinumkehr eines Elektrons in energetisch günstigere Triplett-Zustände über. Die Desaktivierung eines gebildeten Triplett-Zustandes (Übergang in den Singulett-Grundzustand) kann dann unter Abgabe von Licht (Phosphoreszenz, s. oben) oder strahlungslos erfolgen.

Chemische Molekülvorgänge. Wie der Abb. 10.56 zu entnehmen ist, überstreichen die Halbwertszeiten normaler Reaktionen, deren Geschwindigkeiten mit klassischen Untersuchungsmethoden (vgl. S. 207) bestimmt werden, einen Bereich von etwa 10^0–10^5 s. Sehr viele chemische Reaktionen wickeln sich jedoch mit Halbwertszeiten $>10^5$ s (langsame Reaktionen) bzw. mit Halbwertszeiten $<10^0$ s (schnelle Reaktionen) oder gar $<10^{-3}$ s (sehr schnelle Reaktionen) ab. Zur zeitlichen Verfolgung schneller und sehr schneller Reaktionen benutzt man Strömungs- bzw. Relaxationsmethoden (z. B. zeitabhängige NMR-Phänomene; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Während die Halbwertszeit chemischer Reaktionen in Richtung großer Werte nicht begrenzt ist, existiert offenbar eine untere Zeitgrenze für chemische Umwandlungen, die der Dauer des eigentlichen chemischen Reaktionsaktes entspricht und bei Raumtemperatur etwa bei 10^{-13} s (Abb. 10.56)[14], d. h. der mittleren Zeit einer Molekülschwingungsperiode liegt. Z. B. ist der Primärprozess des Sehvorganges im menschlichen Auge eine chemische Reaktion, die in einer Zeit von weniger als 100 Femtosekunden (vgl. Abb. 10.56) abläuft (»Femtosekundenchemie«). Allerdings erreichen aber selbst die schnellsten bimolekularen chemischen Reaktionen im Allgemeinen nicht die maximal mögliche Geschwindigkeit, da die mittlere Stoßzeit zweier Moleküle in der Gasphase bzw. in der Lösung bei den Einheiten des Drucks bzw. der Konzentration nur etwa 10^{-10} s beträgt.

[14] Gemäß Gleichung (7.12) auf S. 211 hängt die Reaktionshalbwertszeit folgendermaßen mit der freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\ddagger}$ zusammen: $\tau_{c=1} \approx 1/k = (h/k_B T) \cdot e^{\Delta G^{\ddagger}/RT}$. Verschwindet $\Delta G^{\ddagger}$, so folgt: $\tau_{c=1} \approx h/k_B T$. Mit $\hbar$ (Planck'sches Wirkungsquantum) $= 6.266 \cdot 10^{-34}$ J · s und k_B (Boltzmann'sche Konstante) $= 1.381 \cdot 10^{-23}$ J K^{-1} ergeben sich dann bei Reaktionstemperaturen von 30, 300 bzw. 3000 K näherungsweise die Werte 10^{-12}, 10^{-13} bzw. 10^{-14} s als untere Zeitgrenze für chemische Reaktionen. Die minimale Halbwertszeit einer chemischen Reaktion (10^{-13} s) ist mithin noch 100-mal größer als die Anregungsdauer äußerer Molekülelektronen (10^{-15} s). Wegen der relativ langen Lebensdauer elektronisch angeregter Moleküle (10^{-9} s) können letztere aber chemisch abreagieren. Um die Ermittlung der Geschwindigkeiten sehr schneller Reaktionen hat sich der deutsche Nobelpreisträger Manfred Eigen verdient gemacht.

Tatsächlich beträgt die Stoßzahl von Molekülen in Lösung bei Konzentrationen von 1 mol/l etwa 10^{11} pro Sekunde; sie ist mithin größer als die Stoßzahl von Molekülen in der Gasphase unter Normalbedingungen ($10^{10}\,s^{-1}$, was u. a. einfach auf die größere Bezugskonzentration der Moleküle in Lösung zurückzuführen ist (bei 1 atm. $\approx$ 1 bar beträgt die Gasmolekülkonzentration $1/22.4 \approx 0.05$ mol/l). Nun besteht aber zudem ein wesentlicher Unterschied zwischen den Zusammenstößen von Molekülen in der Gasphase und in der Lösung. Gelöste Moleküle werden im Gegensatz zu gasförmigen Molekülen durch Lösungsmittelmoleküle wie von einem Käfig umgeben, in welchem sie – abhängig von der Viskosität des Lösungsmittels – einige Zeit verharren, bevor sie aus dem Käfig durch Diffusion wieder entweichen (»Käfig-Effekt«). Aus diesem Grunde stoßen zwei Moleküle, die sich zufällig gleichzeitig in einem Lösungsmittelkäfig befinden, mehrmals zusammen. Bei extrem schnellen Umsetzungen, bei denen jeder Stoß zur Reaktion führt ($\Delta G^{\neq}$ verschwindet), ist nur die Anzahl der »ersten« Zusammenstöße maßgebend, die für gelöste Stoffe bei den Einheiten der Konzentration und 25 °C etwa $10^{9.5}\,s^{-1}$ beträgt, was einer chemisch wirksamen Stoßzeit von $10^{-9.5}$ s entspricht.

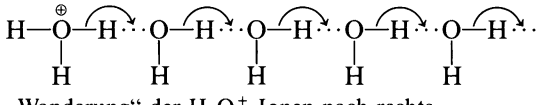
Unter den chemischen Umsetzungen zählen die Protonenübertragungen, die sich nach dem Schema

$$A\!: + H{-}B \longrightarrow A{-}H + :B$$

abwickeln und nucleophile, nach 2. Ordnung ablaufende Substitutionsreaktionen (S. 430) am Proton darstellen, zu den besonders schnellen Reaktionen (Abb. 10.56). Drei Beispiele mögen dies belegen:

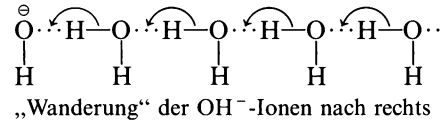
			k [l mol^{-1} s^{-1}]	$1/k = \tau_{c=1}$ [s]
$H_3O^+ + OH^-$	$\longrightarrow$	$H_2O + H_2O$	$1.4 \cdot 10^{11}$	$10^{-11.15}$
$NH_4^+ + OH^-$	$\longrightarrow$	$NH_3 + H_2O$	$3.4 \cdot 10^{10}$	$10^{-10.53}$
$NH_4^+ + NH_3$	$\longrightarrow$	$NH_3 + NH_4^+$	$1.1 \cdot 10^{9}$	$10^{-9.04}$

Hiernach haben sich also bei einer Neutralisation nach einer hundertmilliardstel Sekunde bereits über die Hälfte der H_3O^+- und OH^--Ionen zu Wasser vereinigt, falls ursprünglich $c_{H^+} = c_{OH^-} = 1\,mol\,l^{-1}$ betrug. Die Neutralisation erfolgt demzufolge mit einer Halbwertszeit, die sogar kleiner als die mittlere normale Stoßzeit zweier Moleküle in Lösung ist (s. oben). Dies beruht weniger darauf, dass sich die Stoßzahl entgegengesetzt geladener Teilchen erhöht (s. oben), sondern hauptsächlich auf dem speziellen Bewegungsmechanismus von Oxonium- und Hydroxid-Ionen. Da nämlich die Wassermoleküle des Lösungsmittels Wasser über Wasserstoffbrücken (s. dort) untereinander sowie auch mit den H_3O^+- und OH^--Ionen »vernetzt« sind, kann der Transport eines Oxonium- bzw. Hydroxid-Ions im Sinne folgender Kettenreaktionen (Abb. 10.57a) und (Abb. 10.57b) schematisch durch rasche Weitergabe von Protonen nach rechts (Abb. 10.57a) bzw. links (Abb. 10.57b) erfolgen.



„Wanderung" der H_3O^+-Ionen nach rechts

(a)



„Wanderung" der OH^--Ionen nach rechts

(b)

Abb. 10.57

Der auf das »Umklappen« von Wasserstoffbindungen (s. dort) zurückgehende Protonentransport wickelt sich also innerhalb eines großen, aus vielen H_2O-Molekülen sowie H_3O^+- und OH^--Ionen zusammengesetzten Moleküls ab und kann daher rascher, als es die Stoßreaktion erlauben würde, erfolgen (Abb. 10.56, gestrichelte Linie).

Die einzelnen Protonenübergänge laufen sehr schnell ab. So überträgt etwa das H_3O^+-Ion nach durchschnittlich 10^{-13} s eines seiner drei Protonen auf ein benachbartes H_2O-Molekül (und hat damit eine extrem kurze Lebenszeit). Wären etwa H_2O-Moleküle über H-Brücken zu einer sehr langen, mit einem H_3O^+-Ion beginnenden Kette vereinigt und würde sich das Proton entlang dieser Kette gemäß dem obigen Mechanismus fortbewegen, so ergäbe sich bei diesem »Stafettenlauf« der Protonenweitergabe eine beachtliche Protonenwanderungsgeschwindigkeit von etwa 10 000 km h^{-1}, sodass das Proton in Wasser bei geradliniger Bewegung die Erde in 4 Stunden umrasen könnte. Wegen der rasch vor sich gehenden Protonenübergänge in Wasser (»Protonenleitfähigkeit«) »wandern« H_3O^+- und OH^--Ionen auch im elektrischen Feld unvergleichlich schneller als andere Ionen (Weitergabe von Protonen in Richtung zur Kathode).

Ähnlich rasch wie in den oben wiedergegebenen Reaktionsbeispielen wickeln sich viele andere Protonenübergänge zwischen Nichtmetallen ab (eine Ausnahme bilden z. B. Deprotonierungen CH-acider Verbindungen, deren Halbwertszeiten im Minutenbereich liegen). Die hohen Protonenübertragungsgeschwindigkeiten sind u. a. für den raschen Ablauf biologischer Vorgänge (z. B. Genreproduktion, Enzymsynthesen), die sich im allgemeinen aus sehr vielen und häufig mit Protonenübergängen verbundenen Einzelreaktionen zusammensetzen, von wesentlicher Bedeutung (vgl. Lehrbücher der Biochemie).

Natürlich erfolgen nur freiwillig (also unter Energieabgabe) verlaufende Protonenübergänge sehr rasch. Die Halbwertszeit eines energieverbrauchenden Protonenübergangs, wie sie die Rückreaktion der Neutralisation, d. h. die Dissoziation des Wassers darstellt:

$$55.873\,\text{kJ} + H_2O + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + OH^-,$$

ist erwartungsgemäß sehr groß.

Langsamer als Protonenübergänge erfolgen im Allgemeinen die – in ihrer Geschwindigkeit stark reaktandenabhängigen – Elektronenübertragungen:

			k [l mol^{-1} s^{-1}]	$1/k = \tau_{c=1}$ [s]
$Co(NH_3)_6^{2+} + \overset{*}{Co}(NH_3)_6^{3+}$	$\longrightarrow$	$Co(NH_3)_6^{3+} + \overset{*}{Co}(NH_3)_6^{2+}$	$10^{-5.1}$	$10^{5.1}$
$Fe(H_2O)_6^{2+} + \overset{*}{Fe}(H_2O)_6^{3+}$	$\longrightarrow$	$Fe(H_2O)_6^{3+} + \overset{*}{Fe}(H_2O)_6^{2+}$	ca. 1	ca. 1
$Fe(H_2O)_6^{2+} + IrCl_6^{2-}$	$\longrightarrow$	$Fe(H_2O)_6^{3+} + IrCl_6^{3-}$	$10^{6.5}$	$10^{-6.5}$

Wie den nach 2. Reaktionsordnung ablaufenden Umsetzungsbeispielen zu entnehmen ist, überdecken die Halbwertszeiten der Elektronenübertragungen einen sehr weiten Bereich, der sich auf der Seite sehr schneller Reaktionen bis zu Werten von 10^{-8} s erstreckt (Elektronenübergänge innerhalb eines Moleküls verlaufen ähnlich wie Protonenübergänge innerhalb eines Moleküls (s. oben) noch rascher in ca. 10^{-15} s; vgl. Abb. 10.56, gestrichelte Linie).

Langsamer als die im Sinne nucleophiler Substitutionsreaktionen am Proton zu klassifizierenden Protonenübertragungen (s. oben) erfolgen im Allgemeinen auch Substitutionen (Abb. 10.56), wie folgende, nach 1. Reaktionsordnung ablaufende nucleophile Substitutionen an Metallkationen lehren (L = Ligand, z. B. Halogenid, Ammoniak):

			k [s^{-1}]	$1/k = \tau$ [s]
$Cr(H_2O)_6^{3+} + L$	$\longrightarrow$	$Cr(H_2O)_5L^{3+} + H_2O$	$3 \cdot 10^{-6}$	$10^{5.5}$
$Fe(H_2O)_6^{3+} + L$	$\longrightarrow$	$Fe(H_2O)_5L^{3} + H_2O$	$1 \cdot 10^{2}$	$10^{-2.0}$
$Cu(H_2O)_6^{2+} + L$	$\longrightarrow$	$Cu(H_2O)_5L^{2+} + H_2O$	$2 \cdot 10^{8}$	$10^{-8.3}$.

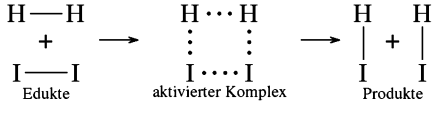
Als Ligand L kann in den vorstehenden Gleichungen natürlich auch das Wasser fungieren. Mithin tauschen in Wasser gelöste Cr(III)-, Fe(III)- bzw. Cu(II)-Ionen (Entsprechendes gilt für andere Metallkationen) Wassermoleküle ihrer Hydrathülle mit den Lösungsmittelmolekülen aus. Wachsende Geschwindigkeit der H_2O-Substitution bedingt dann eine Abnahme der »Lebenserwartung« des betreffenden hydratisierten Ions in Wasser. Viele hydratisierte Metallionen wie

z. B. das $Cu(H_2O)_6^{2+}$-Ion existieren in Wasser nicht länger als etwa ein elektronisch angeregtes Molekül (s. weiter oben).

3.2 Der Mechanismus chemischer Reaktionen

Die aus experimentellen Untersuchungen der Geschwindigkeit chemischer Reaktionen (»kinetische Untersuchungen«) abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetze liefern meist wertvolle Informationen über die den betreffenden Reaktionen zugrundeliegenden chemischen Mechanismen (für eine Definition vgl. S. 406). So lässt sich etwa aus einem experimentell aufgefundenen Geschwindigkeitsgesetz des Typus $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c \ldots$ (vgl. Formel (10.4) auf S. 407) häufig folgern, dass sich der aktivierte Komplex, dessen Bildung und Zerfall die Geschwindigkeit der betreffenden Gesamtreaktion bestimmt, aus a Molekülen des Reaktionsteilnehmers A, b Molekülen des Reaktionsteilnehmers B, c Molekülen des Reaktionsteilnehmers C usw. zusammensetzt (vgl. hierzu das weiter unten besprochene Beispiel)[15]. Die Information beschränkt sich in diesem Falle allerdings auf die Stöchiometrie des aktivierten Komplexes und betrifft weder seine Struktur noch den Reaktionsweg, auf dem er in raschen, dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vor- bzw. nachgelagerten Teilreaktionen entsteht bzw. weiterreagiert. Aufgrund kinetischer Untersuchungen alleine kann somit kein Reaktionsmechanismus »bewiesen« werden; vielmehr lässt sich nur die Zahl der in Betracht gezogenen reaktionsmechanistischen Alternativen einschränken, da natürlich von mehreren denkbaren Mechanismen einer chemischen Reaktion nur solche in Frage kommen, die mit dem experimentell ermittelten Geschwindigkeitsgesetz vereinbar sind. Zur eindeutigen Klärung eines chemischen Reaktionsmechanismus müssen stets weitere experimentelle Methoden herangezogen werden. Zu ihnen gehören neben »stereochemischen Untersuchungen« (S. 437) z. B. der Nachweis gebildeter reaktiver Zwischenstufen auf physikalischem Wege durch »spektroskopische Untersuchungen« (vgl. Molekülspektroskopie) oder auf chemischem Wege durch »Abfangen der Zwischenstufe« mit Reaktanden, die sich mit den betreffenden Zwischenstufen vor deren Weiterreaktion rasch zu Produkten umsetzen, aus denen die zwischenzeitliche Existenz der Zwischenstufen hervorgeht.

Aus dem Geschwindigkeitsgesetz $v_{\text{HI-Bildung}} = k \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2}$ der bereits erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod in der Gasphase folgt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der HI-Bildung über einen aktivierten Komplex der Stöchiometrie H_2I_2 verläuft. Demnach könnte Iodwasserstoff etwa auf dem Wege (10.13) aus je einem Wasserstoff- und Iodmolekül entstehen, wobei die Eduktmoleküle unter stetiger Lockerung der Bindungen H—H und I—I bei gleichzeitiger Ausbildung zusätzlicher chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produktmoleküle übergingen:



(10.13)

Iodwasserstoff könnte sich aber ebensogut nach vorausgegangener Spaltung von Iodmolekülen in Iodatome,

$$I_2 \longrightarrow 2\,I \tag{10.14a}$$

[15] Treten in dem zur Diskussion stehenden Geschwindigkeitsgesetz auch Konzentrationen im Nenner auf, d. h. enthält das Gesetz auch negative Exponenten a, b und/oder c, so ist zur Ableitung der Zusammensetzung des aktivierten Komplexes wie folgt zu verfahren: unter Berücksichtigung der im Geschwindigkeitsgesetz auftretenden Exponenten als Faktoren addiert man die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Zähler stehen, und subtrahiert hiervon die Formeln der Reaktionspartner, deren Konzentrationen im Nenner stehen. Werden während des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts Moleküle des Reaktionsmediums (z. B. Wasser) gebildet oder verbraucht, so geht deren – praktisch konstant bleibende – Konzentration nicht in das Geschwindigkeitsgesetz ein (vgl. Massenwirkungsgesetz). Dies ist bei der Ableitung der Formel des aktivierten Komplexes zu berücksichtigen.

aus einem Wasserstoffmolekül und zwei Iodatomen bilden, wobei sich diesmal die Edukte des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritts (10.14b) unter stetiger Lockerung der Bindung H–H bei gleichzeitiger Ausbildung chemischer Bindungen zwischen H und I in die Produkte verwandeln würden:

$$\underset{\text{Edukte}}{I + H{-}H + I} \longrightarrow \underset{\text{aktivierter Komplex}}{I \cdot\cdot \cdot\cdot H \cdot\cdot \cdot\cdot H \cdot\cdot \cdot\cdot I} \longrightarrow \underset{\text{Produkte}}{I{-}H + H{-}I}. \qquad (10.14b)$$

Die beiden, unter mehreren denkbaren mechanistischen Alternativen ausgewählten und mit dem gefundenen Geschwindigkeitsgesetz für die HI-Bildung in Einklang stehenden Reaktionswege (10.13) und (10.14) verlaufen über aktivierte Komplexe der geforderten Stöchiometrie, aber unterschiedlicher Struktur (der Verlauf von (10.14b) kann seinerseits durch trimolekularen Stoß oder – alternativ und wahrscheinlicher – gemäß $H_2 + I \rightleftharpoons H_2I$ (rasch), $H_2I + I \longrightarrow 2\,HI$ (geschwindigkeitsbestimmend) erfolgen).

Tatsächlich verleiteten die kinetischen Ergebnisse (M. Bodenstein, 1894; vgl. S. 212) zunächst zu dem Schluss, dass Iodwasserstoff auf dem Wege (10.13) durch bimolekulare Stoßreaktion aus Wasserstoff und Iod entstehen würde. Neuere Untersuchungen (J. H. Sullivan, 1967) ergaben jedoch, dass die Iodwasserstoffbildung stark beschleunigt wird (Umsetzung bereits bei 140 °C), wenn man ein H_2/I_2-Gasgemisch mit Licht der Wellenlänge 578 nm bestrahlt, also mit Licht, welches eine photochemische Spaltung (S. 109), der Iodmoleküle bewirkt. Darüber hinaus wurde gefunden, dass die HI-Bildungsgeschwindigkeit in Übereinstimmung mit dem Reaktionsablauf (10.14b) proportional dem Quadrat der Konzentration der Iodatome ist (c_I lässt sich durch die Lichtintensität einstellen). Somit erfolgt die Bildung von Iodwasserstoff offensichtlich auf dem Wege (10.14) und nicht auf dem Wege (10.13), der sich zudem aus Gründen der Nichterhaltung der Orbitalsymmetrie (S. 439) verbietet. Aufgrund des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 209) führt dann auch die Iodwasserstoffspaltung nicht direkt, sondern indirekt auf dem Wege über H_2-Moleküle und sich ihrerseits dimerisierende Iodatome zu den Produkten H_2 und I_2. Da die Teilreaktion: $160.8\,kJ + 2\,HI \longrightarrow H_2 + 2\,I$ ($E_a = 184\,kJ\,mol^{-1}$) stark endotherm ist, sind im aktivierten Komplex der HI-Spaltung gemäß dem Prinzip von Hammond (S. 209) das H_2-Molekül sowie die beiden I-Atome bereits weitgehend vorgebildet.

Eingehende Studien des Ablaufs chemischer Umsetzungen haben in zahlreichen Fällen zu detaillierten Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus geführt, sodass sich heute bereits viele Reaktionen aufgrund ihres Mechanismus klassifizieren lassen. Nachfolgend wollen wir uns nunmehr etwas näher mit Kinetik und Mechanismus einiger wichtiger chemischer Vorgänge beschäftigen, und zwar im Unterkapitel 3.2.1 zunächst mit Reaktionen des Typus $A \rightleftharpoons A'$ (»Isomerisierungen«), an denen einschließlich des Produktes nur zwei Reaktionspartner teilnehmen. Anschließend werden im Unterkapitel 3.2.2 Umsetzungen des Typus $AB \rightleftharpoons A + B$ (»Dissoziationen« bzw. »Assoziationen«) und im Unterkapitel 3.2.3 Vorgänge des Typus $AB + C \rightleftharpoons AC + B$ (»Substitutionen«) behandelt, also Reaktionen mit drei bzw. vier stöchiometrisch wirksamen Reaktionsteilnehmern.

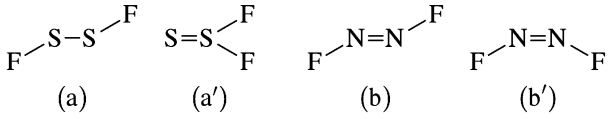
3.2.1 Isomerisierungen

Der mit einer Änderung der Atomfolge bzw. -anordnung verbundene Übergang eines Moleküls A in sein Konstitutions- bzw. Stereoisomeres A' (S. 357) wird als Verbindungsisomerisierung bezeichnet:

$$A \underset{k_{\leftarrow}}{\overset{k_{\rightarrow}}{\rightleftharpoons}} A'. \qquad (10.15)$$

Je nach der absoluten bzw. relativen Größe der Geschwindigkeitskonstanten $k_{\rightarrow}$ und $k_{\leftarrow}$ für die »Hin«- und »Rück«-Isomerisierung (10.15) erfolgt die wechselseitige Umwandlung der Isomeren A und A' mehr oder minder rasch bzw. mehr oder minder vollständig (vgl. Massenwirkungsgesetz, S. 213). Sind beide Konstanten relativ klein (große Aktivierungsbarrieren E_a, verglichen

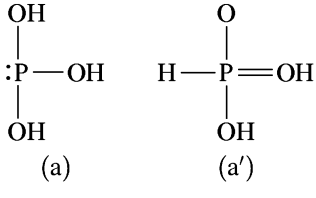
mit der kinetischen Molekülenergie $E_{kin} \approx 2.5\,kJ\,mol^{-1}$ bei 25 °C), d. h. wickelt sich die Isomerisierung in beiden Richtungen sehr langsam ab wie z. B. im Falle der Isomerenpaare (10.16a/a′) bzw. (10.16b/b′),



(10.16)

so lassen sich die Isomeren A und A′ unabhängig von der durch $K = k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}$ gegebenen Gleichgewichtslage der Reaktion (10.15) in Substanz isolieren. Die Moleküle A und A′ sind in diesem Falle isomerisierungsstabil bzw. -metastabil; sie zeigen unter Normalbedingungen keine Tendenz zur Änderung ihrer Konstitution (vgl. 10.16a/a′) bzw. Konfiguration (vgl. 10.16b/b′) und werden demgemäß hinsichtlich dieser Isomerisierungen als »starre Moleküle« bezeichnet (»starr« bezieht sich nicht auf Molekülschwingungen). Eine Einstellung des Isomerisierungsgleichgewichts (10.15) erfolgt hier erst in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren oder gegebenenfalls bei ausreichender Erwärmung. So wandelt sich etwa Difluordisulfan (10.16a) in Anwesenheit von Spuren HF bereits unterhalb Raumtemperatur rasch in sein thermodynamisch stabiles Konstitutionsisomeres (10.16a′) (Thiothionylfluorid) und *trans*-Difluordiimin (10.16b) bei Erwärmung auf höhere Temperaturen in sein stabiles Konfigurationsisomeres (10.16b′) (*cis*-Difluordiimin) um.

Ist eine der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (10.15) relativ groß (E_a vergleichbar E_{kin}, s. oben), die andere relativ klein, d. h. erfolgt die wechselseitige Isomerisierung in der einen Richtung sehr rasch, in der anderen sehr langsam, so liegt das Isomerisierungsgleichgewicht vollständig auf einer Seite und stellt sich zudem rasch ein. Unter diesen Bedingungen ($k_{\rightarrow}$ klein, $k_{\leftarrow}$ groß bzw. umgekehrt) lässt sich somit nur eines der beiden Isomeren isolieren, nämlich das thermodynamisch stabile. So existiert etwa die Phosphor (III)-Säure nur in Form der thermodynamisch stabilen Phosphonsäure (10.17a′) und nicht in Form der kinetisch sowie thermodynamisch bezüglich (10.17a′) instabilen Phosphorigen Säure (10.17a):

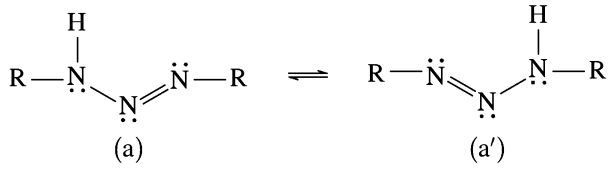


(10.17)

Da Isomere des zuletzt besprochenen Typus (z. B. (10.17a′) selbst keine Isomerisierungstendenz aufweisen, sind sie ebenfalls als »starr« zu beschreiben (sowohl von (10.17a) wie (10.17a′) leiten sich isolierbare Ester $P(OR)_3$ (metastabil) und $RPO(OR)_2$ (stabil) ab).

Sind schließlich beide Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (10.15) relativ groß, d. h. erfolgt die Isomerisierung in beiden Richtungen rasch, so ist jeweils nur ein Gemisch der wechselseitig ineinander übergehenden Isomeren isolierbar. Die Moleküle A und A′ sind in diesem Falle bezüglich ihrer Isomerisierung instabil; sie zeigen zum Unterschied von den starren Molekülen, denen wohl-definierte Strukturen zukommen, flexible Atomanordnungen und werden demzufolge als »nicht-starre« bzw. »fluktuierende Moleküle« bezeichnet. Tatsächlich gehört die Mehrzahl der chemischen Stoffe diesem Molekültypus an. So wandert etwa der stickstoffgebundene Wasserstoff des Triazens (10.18) rasch zwischen den beiden äußeren Stickstoffatomen des aus drei N-Atomen bestehenden Triazengerüsts $\rangle N{-}N{=}N{-}$ hin und her (R = organischer

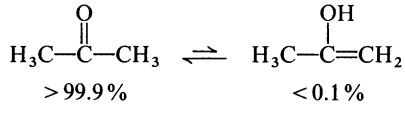
Rest):



(a) (a′) (10.18)

Man bezeichnet Isomere wie (10.18a) und (10.18a′), die durch Wanderung von Atomen oder Atomgruppen wechselseitig rasch ineinander übergehen und nebeneinander bestehen auch als »Tautomere«[16] und den »Isomerisierungsvorgang« als »Tautomerie« (»Tautomerisierung«).

Die Tautomerie (10.18) stellt insofern einen Spezialfall dar, als sich die an der Tautomerisierung beteiligten Tautomeren in keiner Eigenschaft unterscheiden, wogegen sie im Normalfall verschiedenartig sind. Selbst zwischen (10.18a) und (10.18a′) bestünde bereits ein Unterschied, wenn eines der beiden äußeren Stickstoffatome ^{15}N-isotopenmarkiert oder mit einem anderen Rest R′ verknüpft wäre. Da chemisch unterschiedlichen Tautomeren naturgemäß auch ein verschiedener Energiegehalt zukommt, liegt das – sich rasch einstellende – Tautomeriegleichgewicht im zuletzt besprochenen Falle mehr oder minder auf einer Seite. So enthält etwa das »Keton« Aceton CH_3COCH_3 nur weniger als 0.1% seines thermodynamisch instabileren »Enol«-Tautomeren (wegen des Geschwindigkeitsbezugs ist die Abgrenzung der Tautomerie von einer – langsam erfolgenden – Isomerisierung wie (10.16a) $\rightleftarrows$ (10.16a′) naturgemäß gleitend, s. Abb. 10.58).



>99.9% <0.1%

Abb. 10.58

Bei etwas größerem Energieunterschied zwischen den Reaktionspartnern liegt das Tautomeriegleichgewicht praktisch vollständig auf einer Seite. So existiert von den beiden oben erwähnten Isomeren (10.17a) und (10.17a′) praktisch nur (10.17a′) und von den beiden Isomeren: Cyanwasserstoffsäure (»Blausäure«) HCN und Isocyanwasserstoffsäure CNH praktisch nur die Cyanwasserstoffsäure:



(Nitrilform) (Isonitrilform)

(In letzteren Fällen bestehen die Isomeren also nicht mehr nebeneinander, sodass – streng genommen – auch keine Tautomerie vorliegt; trotzdem spricht man aber üblicherweise von Tautomerie.)

Für den Reaktionstyp der raschen Molekülumlagerung gibt es in der metallorganischen Chemie zahlreiche und bei Bor- und Kohlenwasserstoffen viele Beispiele (insbesondere die durch Ionisation im Massenspektrometer (S. 66) erzeugten Kohlenwasserstoff-Kationen tautomerisieren im Allgemeinen extrem rasch mit Halbwertszeiten um 10^{-10} s unter H-Umlagerung). Weitere Beispiele für Fluktuationsvorgänge werden wir mit den inneren Molekülrotationen (S. 770) sowie Pseudorotationen (S. 763 und 782) kennenlernen.

Mechanistisch verlaufen Molekülisomerisierungen sowohl unter molekülinterner Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen (»intramolekulare« Isomerisierungen; vgl. S. 770, 763 und 893) als auch unter zwischen molekularer Umordnung von Atomen bzw. Atomgruppen (»intermolekulare« Isomerisierungen). Umlagerungen letzteren Typs erfolgen häufig über Moleküldissoziationen sowie -assoziationen, auf die im nachfolgenden Unterkapitel eingegangen sei.

[16] Von tautos (griech.) = derselbe; meros (griech.) = Teil.

3.2.2 Dissoziationen und Assoziationen

Man bezeichnet die Spaltung eines Moleküls oder Ions AB in ungeladene oder geladene Untereinheiten A und B als Molekülдissoziation[17], die Umkehrung dieses Vorganges als Molekülassoziation[17]:

$$AB \underset{\text{Assoziationen}}{\overset{\text{Dissoziationen}}{\rightleftharpoons}} A + B\,.$$

Dissoziationen und Assoziationen können mit der Trennung und Knüpfung nur einer chemischen Bindung (Dissoziationen und Assoziationen (Rekombinationen) in engerem Sinn) oder mehreren Bindungen (Eliminierungen und Additionen) verbunden sein. Nachfolgend seien zunächst Reaktionen des ersten, dann des zweiten Typs besprochen.

Dissoziationen und Rekombinationen

Wird bei einer Molekülspaltung eine chemische Bindung unter gleichmäßiger Verteilung der Bindungselektronen auf die Molekülspaltstücke gebrochen, so spricht man von einer homolytischen Molekülдissoziation. Verbleiben die Bindungselektronen demgegenüber bei einem Molekülbruchstück, so liegt eine heterolytische Molekülдissoziation vor. Im ersten Falle führt die Dissoziation zu Radikalen (vgl. z. B. (10.19)), im zweiten Falle zu Ionen (z. B. (10.20)) oder Neutralmolekülen (z. B. (10.21)):

$$151\,\text{kJ} + \quad I{:}I\,(g) \rightleftharpoons I^{\cdot} \quad + {\cdot}I \tag{10.19}$$

$$1392\,\text{kJ} + \quad H{:}Cl \rightleftharpoons H^{+} + {:}Cl^{-} \tag{10.20}$$

$$113\,\text{kJ} + F_3B{:}NR_3 \rightleftharpoons F_3B + {:}NR_3 \tag{10.21}$$

(R = organischer Rest). Die Umkehrung der homolytischen bzw. heterolytischen Dissoziationsvorgänge stellen die Assoziationsreaktionen von Radikalen (Radikalrekombinationen), Ionen (Ionenrekombinationen) und Molekülen (Molekülassoziationen) dar. Die Ionenrekombinationen sowie die Molekülassoziationen sind hierbei als Lewis-Säure-Base-Reaktionen zu klassifizieren.

Im Allgemeinen stellen die Molekül-Dissoziationen endotherme, also nur unter Energiezufuhr ablaufende Prozesse dar. Führt man die Energie in Form von thermischer Energie zu, indem man die Verbindung auf zunehmend erhöhte Temperatur bringt, so wird sich – falls man von anderen Reaktionsmöglichkeiten einmal absieht – bei ausreichender Erwärmung zunächst jener Dissoziationsvorgang abwickeln, der am wenigsten Energie benötigt. Da eine Dissoziation in geladene Teilchen meist viel energieaufwendiger ist als eine Spaltung in neutrale Produkte (z. B. erfordert die HCl-Homolyse 429, die HCl-Heterolyse (10.20) 1392 kJ mol^{-1}), führt die »thermische Molekülдissoziation« bevorzugt zur Bildung von Radikalen bzw. molekularen Produkten unter Spaltung der jeweils schwächsten Bindung (im Falle von $F_3B{:}NR_3$ z. B. der BN-Bindung, vgl. (10.21)). Eine – teils geringe, teils erhebliche – Dissoziation in Ionen wird aber häufig nach Lösen eines polaren chemischen Stoffs in polaren Medien (z. B. Wasser, Alkohole, Acetonitril), welche die gebildeten Ionen durch energieliefernde Solvatation zu stabilisieren vermögen, beobachtet (z. B. dissoziiert HCl in Wasser vollständig in H^+- und Cl^--Ionen; vgl. »elektrolytische Molekülдissoziation«; bzgl. der Bildung von Ionen durch Elektronenstoß vgl. S. 66).

In Abb. 10.59 ist die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ioddissoziation (10.19) graphisch wiedergegeben. Ersichtlicherweise wächst die I_2-Dissoziation, welche u. a. die Voraussetzung für die HI-Bildung aus H_2 und I_2 ist (S. 416), zunächst langsam, dann rasch und schließlich – in der Nähe 100 %-iger Dissoziation – wieder langsam. Unterhalb 550 °C (823 K) sind weniger als 1 %, bei 1200 °C (1473 K) etwa 50 % und oberhalb 2200 °C (2473 K) mehr als 99 % der Iodmoleküle dissoziiert (die Werte beziehen sich jeweils auf 1.013 bar Gesamtdruck; bei

[17] dissociatio (lat.) = Trennung; associatio (lat.) = Vereinigung.

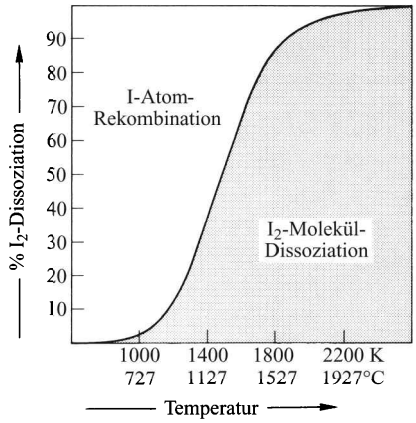


Abb. 10.59 Thermische Dissoziation des Iods (die Angaben beziehen sich auf einen Gesamtdruck $p_I + p_{I_2} = 1.013\,\text{bar}$).

kleineren Drücken steigt das Dissoziationsausmaß und umgekehrt; vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz). Die Kurven der thermischen Dissoziation haben bei allen Stoffen ein ähnliches Aussehen, nur sind sie entsprechend der verschiedenen Werte der Bindungsdissoziationsenergien E_D längs der Abzisse mehr nach links ($E_D < E_D$ (I_2)) oder mehr nach rechts ($E_D > E_D$ (I_2)) verschoben. Wegen der großen Unterschiede in den Dissoziationsenergien E_D chemischer Bindungen erfolgen Moleküldissoziationen bei sehr unterschiedlichen Temperaturen, wie der Tab. 10.7 zu entnehmen ist. Ersichtlicherweise werden die Dissoziationsenergien zweier miteinander verknüpfter Atome ganz wesentlich durch die weiteren Liganden der betreffenden Atome beeinflusst. So nimmt die NN-Dissoziationsenergie beim Übergang vom Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ zum dimeren Stickstoffmonoxid ON−NO (Ersatz der 4 einbindigen Wasserstoffatome durch 2 zweibindige Sauerstoffatome) um beinahe $250\,\text{kJ mol}^{-1}$ auf einen Wert $< 10\,\text{kJ mol}^{-1}$ ab. N_2O_2 ist demzufolge selbst bei tiefen Temperaturen weitgehend in Radikale ·NO dissoziiert. Werden an die Stickstoffatome von N_2O_2 zusätzliche Sauerstoffatome angelagert, so verfestigt sich die NN-Bindung zunehmend: N_2O_3 ist erst ab Raumtemperatur (S. 810), N_2O_4 erst ab 100 °C (S. 811) weitgehend in Radikale aufgespalten. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass mit der Substitution der Wasserstoffatome des Wasserstoffperoxids H_2O_2 bzw. des Hydrazins N_2H_4 durch Fluoratome ($\rightarrow O_2F_2$, N_2F_4) die zentrale Molekülbindung im ersten Falle

Tab. 10.7 Homolytische Moleküldissoziationsvorgänge.

Dissoziationsvorgang		ED (kJ mol^{-1})	T (°C)[a]	Dissoziationsvorgang		ED (kJ mol^{-1})	T (°C)[a]
flüss. He	$\rightleftharpoons$ gasf. He	0.08	−268	Br−Br	$\rightleftharpoons$ 2 Br	193	2300
ON−NO	$\rightleftharpoons$ 2 NO	< 10	−150	HO−OH	$\rightleftharpoons$ 2 OH	211	[c]
ON−NO_2	$\rightleftharpoons$ ON + NO_2	39.7	25	Cl−Cl	$\rightleftharpoons$ 2 Cl	244	2650
$O_2N{-}NO_2$	$\rightleftharpoons$ 2 NO_2	57.2	100	$H_2N{-}NH_2$	$\rightleftharpoons$ 2 NH_2	251	[c]
F−OOF	$\rightleftharpoons$ F + OOF [b]	ca. 75	[c]	H−H	$\rightleftharpoons$ 2 H	436	4700
$F_2N{-}NF_2$	$\rightleftharpoons$ 2 NF_2 [b]	83.3	300	O=O	$\rightleftharpoons$ 2 O	498	4700
F−F	$\rightleftharpoons$ 2 F	158	1650	N≡N	$\rightleftharpoons$ 2 N	946	8500

a Dissoziation jeweils >90 % bei 1 bar Gesamtdruck.
b $E_{D,FO-OF}$ ca. 430 kJ mol^{-1}; $E_{D,F-N_2F_3}$ ca. 290 kJ mol^{-1}.
c Die Gleichgewichtseinstellung wird durch Radikalfolgereaktionen gestört.

gestärkt, im zweiten Falle geschwächt wird (den 19-Elektronenradikalen O_2F und NF_2 kommt besondere Stabilität zu).

Die Übergangsstufen der endothermen Dissoziations- bzw. der rückläufigen exothermen Assoziationsvorgänge gleichen strukturell und energetisch mehr den dissoziierten Produkten (vgl. Postulat von Hammond). Im aktivierten Komplex einer Radikal-, Ionen- oder Molekül-Rekombination besitzen also die reagierenden Teilchen weitgehend die Geometrie und den Energieinhalt, der ihnen im freien Zustand zukommt. Im Zuge der Bildung von $F_3B : NMe_3$ (Rückreaktion (10.21)) erfolgt also die Pyramidalisierung des im freien Zustand planaren, im komplexgebundenen Zustand pyramidalen Bortrifluorids auf der Reaktionskoordinate hauptsächlich erst nach Überschreiten der Aktivierungsbarriere. Die Aktivierungsenthalpien der Assoziationsvorgänge $\Delta H_A^{\ddagger}$ sind im Allgemeinen sehr klein und die Aktivierungsenthalpien der Dissoziationsvorgänge $\Delta H_D^{\ddagger}$ näherungsweise gleich den Dissoziationsenthalpien ΔH_D ($\Delta H_D = \Delta H_D^{\ddagger} - \Delta H_A^{\ddagger} \approx \Delta H_D^{\ddagger}$; vgl. Theorie des Übergangszustandes). Die über die Reaktionskinetik zugänglichen Aktivierungsenthalpien werden im Falle stark endothermer Dissoziationen (z. B. ($N_2H_4 \longrightarrow 2\,NH_2$) häufig als Näherungswert für die betreffenden Dissoziationsenthalpien benutzt.

Wegen der verhältnismäßig kleinen Aktivierungsenthalpien verlaufen die Rekombinationen im Allgemeinen mit großer Geschwindigkeit. So beträgt etwa die Halbwertszeit für die Rekombination von Methylradikalen ($2\,CH_3 \longrightarrow H_3C{-}CH_3$) unter Normalbedingungen nur $10^{-10.5}$ s. Entsprechend kleine Halbwertszeiten werden für Ionenrekombinationen in der Gas- und Lösungsphase (vgl. z. B. die extrem rasche Neutralisationsreaktion) sowie für Molekülassoziationen aufgefunden (z. B. Rückreaktion (10.21): $\tau_{c=1} = 10^{-9.4}$ s). In der Gasphase wird die Rekombination einatomiger (bzw. nur aus sehr wenig Atomen bestehender) Teilchen allerdings dadurch verzögert, dass diese nur in Anwesenheit eines »kalten« Stoßpartners M (= Molekül des Reaktionsraums bzw. Wand des Reaktionsgefäßes) abläuft, welcher die frei werdende Rekombinationsenergie in Form von Translations-, Rotations- bzw. Schwingungsenergie aufnimmt (vgl. atomaren Wasserstoff). In diesen Fällen bilden sich die Assoziate somit nicht mehr auf dem üblichen Wege einer raschen bimolekularen, sondern einer langsameren trimolekularen Stoßreaktion: $A + B + M \longrightarrow AB + M^*$. In analoger Weise muss bei der umgekehrten Bildung einatomiger (bzw. wenig atomiger) Teilchen durch Moleküldissoziation die für die endotherme Dissoziation benötigte Aktivierungsenergie durch Stoß mit einem »heißen« Stoßpartner M^* zugeführt werden (bimolekulare, statt monomolekulare Dissoziation). Bei der Vereinigung vielatomiger Radikale kann sich die Rekombinationsenergie rasch auf die zahlreichen Bindungen des gebildeten Assoziats in Form von Schwingungsenergie verteilen.

In vielen Fällen setzen sich chemische Reaktionen aus einer Folge von Dissoziations- und Rekombinationsvorgängen zusammen. So bilden sich etwa beim Erwärmen von gasförmigem Dioxygendifluorid O_2F_2 über –95 °C nicht nur Fluoratome und Dioxygenfluorid-Radikale in reversibler Reaktion ($F{-}O_2F \rightleftharpoons F\cdot + \cdot O_2F$), sondern auch Fluor- und Sauerstoffmoleküle durch irreversible Assoziationsvorgänge: $2\,F\cdot \longrightarrow F_2$; $2\cdot O_2F \longrightarrow 2\,O_2 + F_2$. Dioxygendifluorid zerfällt somit bei tiefen Temperaturen langsam in Fluor und Sauerstoff ($O_2F_2 \longrightarrow O_2 + F_2$). Da die Rekombination der Fluoratome rascher als die Reaktion der $\cdot O_2F$-Radikale untereinander abläuft, enthält teilweise zersetztes O_2F_2 neben F_2 und O_2 immer auch $\cdot O_2F$.

Ein weiteres Beispiel aus dem Bereich der Radikaldissoziationen und -assoziationen mit besonders vielen Folgeschritten bietet die bei erhöhter Temperatur ablaufende Thermolyse von Distickstoffpentaoxid N_2O_5 (10.22), die auf dem Wege mehrerer Dissoziations- und Assoziati-

onsprozesse (10.22a–c) schließlich zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff führt:

$$\begin{array}{lll} \times 2 \mid O_2N{-}O{-}NO_2 & \longrightarrow NO_2 + NO_3 & \text{(a)} \\ \times 2 \mid NO_2 + NO_3 & \longrightarrow \{ON\dot{-}O{-}O\dot{-}NO_2\} \longrightarrow NO + O_2 + NO_2 & \text{(b)} \\ ON + O_2 + NO & \longrightarrow \{ON{-}O\dot{-}O{-}NO\} \longrightarrow 2\,NO_2 & \text{(c)} \\ \hline 2\,N_2O_5 & \longrightarrow 4\,NO_2 + O_2 & (10.22) \end{array}$$

Sehr zahlreich sind in der anorganischen Chemie Reaktionen, die sich aus einer Folge von Ionendissoziationen und -assoziationen zusammensetzen. Als Beispiele seien etwa die Ligandenaustauschprozesse genannt (S. 893), die bei einer Reihe von Molekülen AX_n mit elektronegativen Resten X beobachtet werden. Auch vielen heterolytischen Substitutionsreaktionen liegen kombinierte Dissoziations- und Rekombinationsreaktionen zugrunde (vgl. S. 431).

Eliminierungen und Additionen

Müssen zur Abspaltung eines chemischen Teilchens aus einem Molekül zwei Bindungen aufgebrochen werden, so spricht man von »Eliminierungen« und im umgekehrten Falle von »Additionen«. In der anorganischen Chemie beobachtet man sehr häufig α- (bzw. 1,1-) Eliminierungen und -Additionen, worunter man Molekülreaktionen des Typus (10.23) versteht:

$$\begin{array}{l} \quad B \\ A \diagup \\ \quad C \end{array} \rightleftharpoons A + \begin{array}{l} B \\ | \\ C \end{array}. \qquad (10.23)$$

Hiernach erfolgt eine α-Eliminierung in der Weise, dass sich zwei an ein gemeinsames Molekülzentrum A gebundene Reste B und C als Molekül BC von diesem Zentrum abtrennen, während sich das betreffende Zentrum A im Falle der rückläufigen α-Addition in das BC-Molekül einschiebt. Als Beispiele für diesen Reaktionstyp seien etwa gasförmige Elementhalogenide $EHal_n$ genannt, die in vielen Fällen bei höheren Temperaturen im Sinne von (10.23) unter α-Eliminierung von Halogenen Hal_2 zerfallen, während sich die Dissoziationsprodukte $EHal_{n-2}$ und Hal_2 bei niedrigeren Temperaturen umgekehrt unter α-Addition miteinander vereinigen, z. B.:

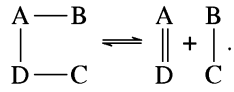
$$\begin{array}{lll} XeF_2 \rightleftharpoons Xe + F_2, & SCl_4 \rightleftharpoons SCl_2 + Cl_2, & SO_2Cl_2 \rightleftharpoons SO_2 + Cl_2, \\ ICl_3 \rightleftharpoons ICl + Cl_2, & PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2, & COCl_2 \rightleftharpoons CO + Cl_2. \end{array}$$

Da α-Eliminierungen (10.23) praktisch immer mit einer Reduktion, α-Additionen mit einer Oxidation des Reaktionszentrums A verbunden sind, bezeichnet man die betreffenden Vorgänge häufig auch als »reduktive Eliminierungen« bzw. »oxidative Additionen«.

Chemische Reaktionen können in einer Folge von oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen bestehen (vgl. die analogen Verhältnisse bei Assoziationen und Rekombinationen, S. 422). So bildet sich etwa Bromtrifluorid BrF_3 aus Brom und Fluor rasch auf dem Wege: $BrBr + F_2 \rightleftharpoons BrBrF_2$ (oxidative Addition); $BrBrF_2 \rightleftharpoons 2\,BrF$ (reduktive Eliminierung); $BrF + F_2 \rightleftharpoons BrF_3$ (oxidative Addition). Ein anderes Beispiel bietet die rasch erfolgende chlorierende Spaltung von Dischwefeldichlorid ($S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,SCl_2$), die offenbar auf dem Wege einer α-Addition von Cl_2 an S_2Cl_2 mit anschließender α-Eliminierung von SCl_2 aus dem gebildeten instabilen Reaktionszwischenprodukt abläuft: $ClS{-}SCl + Cl_2 \rightleftharpoons ClS{-}SCl_3 \rightleftharpoons 2\,SCl_2$.

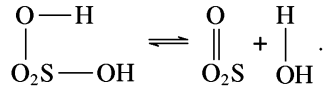
Beteiligen sich an der Eliminierung bzw. Addition von BC nicht wie im Falle (10.23) nur drei, sondern wie im Falle (10.24) vier Zentren, die zudem chemisch benachbart sind, so spricht

man nicht mehr von α- (bzw. 1,1-) Eliminierungen und -Additionen, sondern von β- (bzw. 1,2-) Eliminierungen und -Additionen:



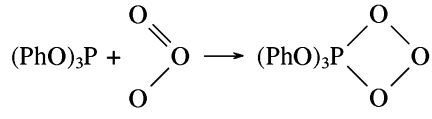
(10.24)

So zerfällt etwa Schwefelsäure H_2SO_4 bei höheren Temperaturen (>300 °C) unter β-Eliminierung von Wasser in Schwefeltrioxid. Umgekehrt vereinigt sich H_2O bei niedrigeren Temperaturen unter β-Addition mit SO_3[18]:



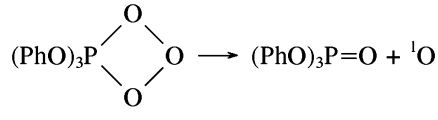
Für den Reaktionstyp (10.24) gibt es insbesondere in der organischen Chemie viele Beispiele.

In Weiterführung des Besprochenen kann man die Vereinigung des Phosphans $(PhO)_3P$ (Ph = Phenyl C_6H_5) mit Ozon unterhalb von −15 °C,



(10.25)

als γ- (bzw. 1,3-) Addition von $(PhO)_3P$ an O_3 bezeichnen (man könnte ebensogut von einer α-Addition des Ozons an das Phosphan sprechen). Bei Temperaturen oberhalb von −15 °C zerfällt das Ozonaddukt wieder, allerdings nicht in Umkehrung von (10.25), sondern unter β-Eliminierung von O_2 (in Form von Singulett-Sauerstoff, vgl. Erhaltung der Spinsymmetrie, S. 439):



(10.26)

Reaktionen, die wie (10.25) bzw. (10.26) zur Bildung bzw. Spaltung einer Ringverbindung (»Cyclus«) führen, nennt man auch »Cycloadditionen« bzw. »Cycloreversionen« und spricht speziell im Falle von (10.25) von einer [1 + 3]-Cycloaddition, im Falle von (10.26) von einer [2 + 2]-Cycloreversion, da der 4-Ring des Phosphanozonids aus 1 und 3 Atomen beider Cycloadditions-Edukte gebildet wird, und in den beiden Cycloreversions-Produkten jeweils 2 Atome des 4-Rings erscheinen.

Eliminierungen und Additionen können nach zwei verschiedenen Mechanismen ablaufen. Entweder verwandeln sich die Edukte unter gleichzeitiger (synchroner, konzertierter) Bindungstrennung bzw. -knüpfung direkt in die Produkte (»Einstufen«-, »Synchron«-, »konzertierter Mechanismus«) oder die Produkte entstehen aus den Edukten in zwei oder mehreren Stufen über Reaktionszwischenprodukte (»Mehrstufen«-, »Zwischenstufenmechanismus«). Nach ersterem Mechanismus erfolgt beispielsweise die α-Addition von Fluor an Br_2 oder I_2 bzw. von Chlor an R_2S oder PCl_3 in der Gasphase bzw. in unpolaren Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur sehr rasch (in polaren Medien erfolgen Ionenstufenmechanismen, z. B. $R_2S + Cl_2 \longrightarrow$

[18] Den β-Eliminierungen und -Additionen entsprechen in gewissem Sinne die »Kondensationen« (von condensatio (lat.) = Verdichtung) und »Solvolysen« (von solvere (lat.) = (auf)lösen): A—B + C—D ⇌ A—D + B—C. So vermögen etwa zwei Moleküle Hypochlorige Säure HOCl unter Wasserabspaltung zu einem Molekül Dichloroxid zu kondensieren, während umgekehrt Dichloroxid Cl_2O durch Hydrolyse leicht in Hypochlorige Säure verwandelt wird: ClO—H + HO—Cl ⇌ ClO—Cl + H—OH. Ein weiteres Beispiel dieses Reaktionstyps bietet die bereits häufiger erwähnte Dehydrierung von Iodwasserstoff bzw. Hydrierung (Hydrogenolyse) von Iod: I—H + H—I ⇌ I—I + H—H.

$R_2SCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons R_2SCl_2$), nach letzterem Mechanismus etwa die Fluorierung von Xe oder Cl_2 bzw. die Chlorierung von SO_2 oder CO in der Gasphase bei erhöhter Temperatur.

Die Einstufenadditionen und -eliminierungen verlaufen, wie im Einzelnen noch besprochen wird (vgl. S. 440), nur dann glatt, wenn bestimmte elektronische Voraussetzungen gegeben sind (vgl. Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 439). Die Mehrstufen eliminierungen und -additionen können sowohl radikalisch als auch ionisch ablaufen. So wird etwa die bei hohen Temperaturen mögliche α-Addition von Chlor an Schwefeldioxid in der Gasphase von einer Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome eingeleitet: $Cl_2 \rightleftharpoons 2\,Cl$. Die gebildeten Chloratome addieren sich dann an SO_2 ($SO_2 + Cl \rightleftharpoons SO_2Cl$), worauf sich die entstandenen Radikale SO_2Cl mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen zu SO_2Cl_2 umsetzen ($SO_2Cl + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2 + Cl$). Die Cl-Atome vereinigen sich ihrerseits wieder mit SO_2 usf. (vgl. Radikalkettenreaktionen). Nach einem ionischen Mechanismus erfolgen z. B. viele α-Additionen an Molekülatomen mit freien Elektronenpaaren sowie viele β-Additionen an Doppelbindungsmoleküle (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie).

Der Mechanismus der SO_2-Chlorierung veranschaulicht, dass radikalische Mehrstufeneliminierungen und -additionen (Analoges gilt für ionische Eliminierungen und Additionen) Substitutionsreaktionen beinhalten können (hier etwa $SO_2Cl + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2 + Cl$: Substitution eines Cl-Atoms in Cl—Cl durch die SO_2Cl-Gruppe). Wir wollen uns nunmehr diesem Typus von Reaktionen näher zuwenden.

3.2.3 Substitutionen

In der Chemie trifft man sehr häufig auf Substitutionsreaktionen, worunter man Umsetzungen versteht, die unter Ersatz (»Substitution«) einer ungeladenen oder geladenen Atomgruppe B in Molekülen AB (A = Molekülrest) durch eine andere ungeladene oder geladene Atomgruppe C ablaufen:

$$\underset{\text{Substrat}}{AB} + \underset{\substack{\text{eintretende Gruppe}\\ \text{(Eingangsgruppe)}}}{C} \rightleftharpoons \underset{\text{Produkt}}{AC} + \underset{\substack{\text{austretende Gruppe}\\ \text{(Abgangsgruppe)}}}{B} .$$

Im Zuge einer Substitutionsreaktion wird somit eine chemische Bindung (zwischen A und B) gespalten und eine andere Bindung (zwischen A und C) neu geknüpft. Erfolgt die Bindungsspaltung hierbei homolytisch, so spricht man von einer homolytischen Substitution, erfolgt sie heterolytisch, so spricht man von einer heterolytischen Substitution.

Homolytische Substitutionsreaktionen

Bei homolytischen Substitutionsreaktionen (»S_H-Reaktionen«) stellen ein- und austretende Gruppe C und B in der oben wiedergegebenen allgemeinen Substitutionsgleichung Teilchen mit einem ungepaarten Elektron (Radikale) dar. Formal liefert hierbei die Eingangsgruppe (»Homophil«) ein Elektron für die neu zu bildende Bindung AC, während die Abgangsgruppe B (»Homofug«) ein Elektron der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt ($\cdot$ bzw. $\times$ = Elektron):

$$\underset{\text{Homophil}}{A:B} + C \xrightarrow{S_H\text{-Reaktion}} A\dot{\times}C + \cdot\underset{\text{Homofug}}{B} .$$

Die sowohl in der Gasphase als auch in der Lösungsphase anzutreffenden homolytischen Substitutionsreaktionen erfolgen, falls es sich um exotherme Reaktionen handelt, unter Normalbedingungen meist rasch (häufig gilt: $E_a < 40\,kJ\,mol^{-1}$). Beispiele bieten etwa die Umsetzungen von Wasserstoffatomen mit Halogenen ($X_2 + H \longrightarrow XH + X$) oder von Halogenatomen mit Wasserstoff ($H_2 + X \longrightarrow HX + H$). Bezüglich der Stereochemie homolytischer Substitutionen vgl. S. 439.

Da – von wenigen Ausnahmen wie NO, NO_2, ClO_2 abgesehen – Radikale als »elektronenungesättigte« Teilchen unter normalen Verhältnissen nur in dimerer Form existieren, muss die für eine S_H-Reaktion benötigte Eingangsgruppe C im Allgemeinen zunächst gebildet werden. Dies geschieht häufig durch thermische oder photochemische Spaltung der Radikaldimeren oder geeigneten, unter Bildung der gewünschten Radikale zerfallenden Verbindungen (z. B. $R{-}N{=}N{-}R$ + Wärme oder Licht $\longrightarrow 2\,R\cdot + N{\equiv}N$).

Die durch homolytische Substitution gebildeten radikalischen Abgangsgruppen B verschwinden im einfachsten Fall durch Radikaldimerisierung. Häufig setzen sie sich jedoch wieder mit einem Reaktionsteilnehmer unter homolytischer Substitution und Bildung neuer, ihrerseits weiterreagierender Radikale um, sodass sich dann insgesamt eine als »Radikalkettenreaktion« bezeichnete Folge homolytischer Substitutionsreaktionen ergibt. Beispiele für Umsetzungen letzteren Typus bieten etwa die zu Halogenwasserstoffen führenden Reaktionen von Wasserstoff und Halogenen sowie die zu Wasser führende Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff auf die nachfolgend näher eingegangen sei.

Radikalkettenreaktionen

Mischt man Chlor und Wasserstoff unter Lichtausschluss im Molverhältnis 1 : 1, so kann man das Gasgemisch bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln unverändert aufbewahren, ohne dass eine merkliche Reaktion einsetzt. Im diffusen Tageslicht dagegen entsteht allmählich, im Sonnenlicht oder bei Bestrahlung mit blauem oder kürzerwelligem Licht oder bei lokaler Erhitzung explosionsartig Chlorwasserstoffgas: $H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + 184.74\,kJ$. Man nennt daher das Chlor-Wasserstoff-Gemisch auch »Chlorknallgas«.

Die reaktionsbeschleunigende Wirkung des Lichts oder der Wärme beruht darauf, dass unter Einwirkung dieser Energiezufuhr eine Spaltung einzelner Chlormoleküle in Chloratome (Chlorradikale) erfolgt (vgl. photochemische sowie thermische Dissoziation, S. 411, 420):

$$\text{Kettenstart:}\quad 243.52\,kJ + Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl\,. \tag{10.27}$$

Die so durch die »Kettenstartreaktion« (10.27) gebildeten Chloratome reagieren nach der Gleichung (10.28a) mit Wasserstoffmolekülen unter homolytischer Substitution (S_H-Reaktion, s. oben) und Bildung von Wasserstoffatomen, die sich ihrerseits wieder gemäß (10.28b) in einer stark exothermen S_H-Reaktion mit Chlormolekülen unter Rückbildung von Chloratomen weiter umsetzen. Die entstandenen Chloratome treten dann von neuem gemäß (10.28a) in die Reaktion (»Radikalkettenreaktion«), bis sich die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des raschen Temperaturanstiegs zur Explosion[19] steigert:

$$\text{Kettenreaktion:}\quad 3.98\,kJ + Cl + H_2 \xrightarrow{E_a = 30\,kJ} HCl + H \tag{10.28a}$$

$$H + Cl_2 \xrightarrow{E_a \approx 20\,kJ} HCl + Cl + 188.72\,kJ \tag{10.28b}$$

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + 184.74\,kJ\ . \tag{10.28}$$

Eine einmal eingeleitete Reaktionskette bricht dann ab (»Kettenabbruchreaktion«), wenn die »Kettenträger« der Reaktion (H bzw. Cl) in Anwesenheit eines dritten Stoßpartners (Molekül oder Wand; vgl. S. 422) rekombinieren:

$$\text{Kettenabbruch:}\quad 2\,Cl \longrightarrow Cl_2 + 243.52\,kJ$$

[19] Verpuffungen, Explosionen, Detonationen beruhen auf einer rasch erfolgenden Umwandlung potentieller in kinetische Gasenergie, verbunden mit einer Ausdehnung und/oder Verdichtung der Gase mit einer Geschwindigkeit im Bereich 0.01–1 m/s (Verpuffung), 1–1000 m/s (Explosion), 1000–10 000 m/s (Detonation). In letzteren beiden Fällen treten zudem Stoßwellen auf.

oder durch eine Umsetzung mit einem Fremdstoff (»Inhibitor«)[20] beseitigt werden (etwa gemäß $Cl + O_2 \longrightarrow ClO_2$). Ein Kettenabbruch bzw. eine Inhibierung tritt bei geeigneten Versuchsbedingungen verhältnismäßig selten ein, sodass dann mehrere Millionen Chlorwasserstoffmoleküle gemäß (10.28a) und (10.28b) gebildet werden können (»Kettenlänge«), bevor die Kette abreißt.

Entsprechend Chlor setzt sich Fluor bereits bei Raumtemperatur explosionsartig sowie Brom und Iod bei erhöhter Temperatur (um 300 °C) allmählich mit Wasserstoff um (vgl. »chemische Laser«, S. 194f). Auch andere Gasphasenhalogenierungen (z. B. Chlorierung von SO_2 zu SO_2Cl_2 (S. 425) oder von CO zu $COCl_2$) sowie ganz allgemein viele weitere chemische Umsetzungen in der Gas- und Lösungsphase erfolgen nach Radikalkettenprozessen. Das wesentliche Merkmal derartiger Prozesse ist in allen Fällen das Auftreten radikalischer Zwischenprodukte (»Kettenträger«) in kleinen Konzentrationen, welche durch Umsetzen mit den Edukten eine Reaktion auslösen, aus der sie neben den Reaktionsprodukten immer wieder selbst hervorgehen. Als »Kettenstarter« bildet sich jeweils der energieärmste aller möglichen Kettenträger. So wird etwa die radikalische Halogenwasserstoffbildung durch die weniger endotherme Dissoziation der Halogenmoleküle und nicht durch die stärker endotherme Dissoziation von Wasserstoffmolekülen eingeleitet. Umgekehrt wickelt sich unter den möglichen exothermen »Kettenabbrüchen« jene Reaktion bevorzugt ab, bei der die energieärmsten und deshalb in besonders hoher Konzentration vorliegenden Kettenträger verschwinden. So wird z. B. die Kette der Bromwasserstoffbildung praktisch ausschließlich durch den Vorgang $2\,Br \longrightarrow Br_2$ und nicht durch die Reaktionen $2\,H \longrightarrow H_2$ oder $H + Br \longrightarrow HBr$ abgebrochen, da entsprechend dem Energiegehalt von Brom- und Wasserstoffatomen (vgl. Tab. 3.1) erstere etwa 1 Million mal häufiger im Reaktionsgemisch auftreten.

Gehen chemische Explosionen wie im Falle der Chlorknallgasreaktion darauf zurück, dass die Geschwindigkeit einer Radikalkettenreaktion infolge eines Wärmestaus sehr stark beschleunigt wird, so spricht man von »thermischen Explosionen« (die Wärme staut sich, wenn bei einer Reaktion mehr Wärme pro Zeiteinheit entsteht als durch Wärmeleitung oder -strahlung abgeführt werden kann). Man unterscheidet sie von den »isothermen Explosionen«, die dann beobachtet werden, wenn bei einer Kettenreaktion pro Fortpflanzungsschritt nicht wie im Falle »unverzweigter Radikalketten« (z. B. (10.28)) nur ein, sondern mehrere Kettenträger entstehen, die ihrerseits neue Radikalketten auslösen (»verzweigte Radikalketten«)[19]. Bei Kettenreaktionen des letzten Typus wächst mithin die Anzahl der Radikalketten lawinenartig an, was auch ohne Wärmeentwicklung, d. h. bei isothermem Reaktionsverlauf zu einer sehr starken Reaktionsbeschleunigung und gegebenenfalls zu einer Explosion führt.

Als Beispiel für eine Reaktion, die sich zur isothermen Explosion steigern kann, bietet sich die bereits erörterte (S. 291) Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff (»Knallgas«) zu Wasser an: $H_2 + \frac{1}{2}\,O \longrightarrow H_2O\,(g) + 241.98\,kJ$. Sie wird durch eine komplexe Kettenstartreaktion ausgelöst, deren Folge die Bildung von Wasserstoffatomen ist:

$$\text{Kettenstart:}\quad 436\,kJ + H_2 \longrightarrow 2\,H\,.$$

Die H-Atome reagieren dann in einer Kettenreaktion mit Sauerstoffmolekülen unter Bildung von Sauerstoffatomen (10.29a), welche ihrerseits durch Reaktion mit Wasserstoffmolekülen wieder Wasserstoffatome zurückbilden (10.29b). Neben Sauerstoff- und Wasserstoffatomen entstehen im Zuge der Reaktionen (10.29a) und (10.29b) aber noch Hydroxyl-Radikale HO, die sich mit

[20] inhibitio (lat.) = die Hemmung.

Wasserstoffmolekülen zu Wasser und Wasserstoffatomen umsetzen (10.29c):

Kettenreaktion: (verzweigte Kette)

$$70\,\text{kJ} + \text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{E_a = 70\,\text{kJ}} \text{HO} + \text{O} \qquad (10.29a)$$

$$8\,\text{kJ} + \text{O} + \text{H}_2 \xrightarrow{E_a = 42\,\text{kJ}} \text{HO} + \text{H} \qquad (10.29b)$$

$$\times 2 \mid \quad \text{OH} + \text{H}_2 \xrightarrow{E_a = 22\,\text{kJ}} \text{H}_2\text{O} + \text{H} + 63\,\text{kJ} \qquad (10.29c)$$

$$3\,\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\,\text{H}_2\text{O} + 2\,\text{H} + 48\,\text{kJ}\,. \qquad (10.29)$$

Die Gleichungen (10.29a), (10.29b) und $2 \times$ (10.29c) ergeben addiert die Gesamtgleichung (10.29), der zu entnehmen ist, dass pro gebildetes Wassermolekül praktisch keine Energie ($24\,\text{kJ mol}^{-1}\ \text{H}_2\text{O}$), dafür aber ein zusätzlicher Kettenträger (H) entsteht, welcher seinerseits als Starter einer neuen Radikalkette wirkt (»Kettenverzweigung«). Ein häufiges Durchlaufen der fast thermoneutralen (isothermen) Reaktionsfolge (10.29) kann somit zu einer beachtlichen Geschwindigkeitssteigerung bis zur isothermen Explosion führen[19].

Der Kettenabbruch der radikalischen Knallgasreaktion erfolgt im Wesentlichen über das stabile, langlebige, d. h. in vergleichsweise hoher Konzentration vorliegende Hydrogenperoxyl-Radikal HO_2, welches durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoffmoleküle entsteht (10.30a) und durch Reaktion mit einem anderen HO_2-Radikal in Wasserstoffperoxid übergeht (10.30b) (wegen des stark exothermen Charakters sind die Radikalreaktionen (10.30a) und (10.30b) an Stoßpartner M (Wand, Molekül) gebunden, welche die frei werdende Reaktionsenthalpie aufnehmen):

Kettenabbruch:

$$\times 2 \mid \quad \text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2 + 197\,\text{kJ} \qquad (10.30a)$$

$$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 + 178\,\text{kJ} \qquad (10.30b)$$

$$2\,\text{H} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 572\,\text{kJ}\,. \qquad (10.30)$$

Die Gleichungen (10.30a) (zweimal genommen) und (10.30b) ergeben addiert die Gesamtgleichung (10.30), wonach der Knallgasreaktion pro gebildetes Wasserstoffperoxidmolekül zwei Wasserstoffatome durch Reaktion mit Sauerstoff entzogen werden. Die hierbei freigesetzte erhebliche Wärmemenge von $572\,\text{kJ mol}^{-1}\ \text{H}_2\text{O}_2$ trägt ganz wesentlich zu der hohen Temperatur einer Knallgasflamme bei (vgl. Knallgasgebläse). Allerdings bleibt die aktuelle H_2O_2-Konzentration stets klein, weil das gebildete H_2O_2 unter den Bedingungen der Knallgasreaktion laufend wieder zersetzt wird (z. B. gemäß: $H_2O_2 + H \longrightarrow H_2O + OH$; $H_2O_2 + H \longrightarrow H_2 + HO_2$; $H_2O_2 + OH \longrightarrow H_2O + HO_2$; $H_2O_2 + M^* \longrightarrow 2\,HO + M$).

Wasserstoffperoxid stellt hiernach nur ein Zwischenprodukt der zu Wasser führenden Knallgasreaktion dar. Die intermediäre Bildung von H_2O_2 lässt sich aber dadurch sichtbar machen, dass man eine Knallgasflamme auf einen Eisblock richtet und so die Flammengase rasch auf eine Temperatur bringt, bei der H_2O_2 metastabil ist. Das Wasserstoffperoxid scheidet sich dann auf dem Eis ab und kann dort analytisch (z. B. mit Titanylsulfat, s. dort) nachgewiesen werden.

Insbesondere bei höheren Drücken des H_2/O_2-Gasgemischs bildet sich Wasserstoffperoxid auch noch auf dem Wege einer unverzweigten Kettenreaktion:

Kettenreaktion: (unverzweigte Kette)

$$\text{H} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HO}_2 + 197\,\text{kJ} \qquad (10.31a)$$

$$61\,\text{kJ} + \text{HO}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \qquad (10.31b)$$

$$\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 136\,\text{kJ}\,. \qquad (10.31)$$

Die Knallgasreaktion verläuft bei Temperaturen unterhalb 400 °C wegen der hohen Aktivierungsenergie der H_2/O_2-Reaktion von über 400 kJ noch unmessbar langsam und oberhalb 600 °C explosiv[19]. Im Bereich 400–600 °C beobachtet man in Abhängigkeit von Temperatur, Druck,

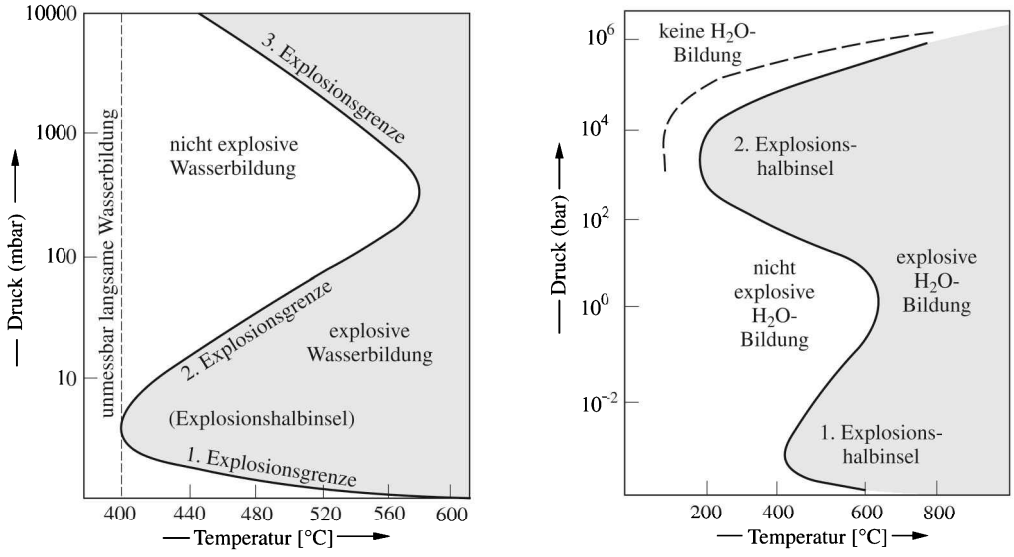


Abb. 10.60 Explosionsgrenzen eines Gemisches von $2\,H_2 + O_2$ in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (linke Hälfte: bis 10 bar; rechte Hälfte: bis 10^6 bar).

Gaszusammensetzung und Art des Reaktionsgefäßes teils nichtexplosive, teils explosive Vereinigungen von Wasserstoff und Sauerstoff. Besonders eingehend wurde der Zusammenhang des Gasdrucks stöchiometrischer Knallgasgemische ($H_2 : O_2 = 2 : 1$) und der Reaktionsgeschwindigkeit studiert: Erhöht man den Gasdruck von 0 bis 10^4 mbar bei konstanter Temperatur im Bereich von 400–600 °C sukzessive, so beobachtet man zunächst eine stetige, dann eine explosive, hierauf wieder eine stetige und schließlich bei hohen Drücken eine explosive Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff (vgl. Abb. 10.60, linke Hälfte). Der Übergang vom Gebiet der nichtexplosiven in das Gebiet der explosiven Reaktion erfolgt jeweils bei einem bestimmten von der Temperatur abhängigen Druck des Gasgemisches (»erste«, »zweite« und »dritte Explosionsgrenze«).

Die auch im Falle anderer Kettenreaktionen (z. B. Umsetzung von CO, P_4, PH_3, C_mH_n oder SiH_4 mit O_2) zu beobachtenden Druckgrenzen der isothermen Explosion lassen sich durch Kettenabbruchreaktionen erklären. Im Bereich der explosiven Knallgasreaktion werden insgesamt mehr Kettenträger gebildet, als durch Vorgänge an der Gefäßwand (Wandreaktion) oder im Gasraum (Dreierstöße) wieder verschwinden. Wandreaktionen nehmen bei sinkendem Druck, Dreierstöße bei wachsendem Druck zu, da die Kettenträger bei sinkendem (wachsendem) Druck häufiger die Gefäßwand (ein weiteres Molekül) treffen können. Da der Übergang von der explosiven zur stetigen Knallgasreaktion immer dann eintreten muss, wenn die Zahl der entstehenden und wieder verschwindenden Kettenträger gleich groß wird, erwartet man also sowohl bei kleinen Drücken (erste Explosionsgrenze) als auch bei höheren Drücken (zweite Explosionsgrenze) Grenzen des Explosionsbereichs (vgl. »Explosionshalbinsel«, Abb. 10.60 untere Hälfte). Die erste Explosionsgrenze ist deshalb von Art und Größe der Gefäßwand abhängig, die zweite nicht. Anwesende inerte Fremdgase erleichtern im Gebiet kleiner Drücke die Knallgasexplosion, da sie die Diffusion der Kettenträger zur Gefäßwand behindern. Im Gebiet der zweiten Explosionsgrenze erschweren Fremdgase umgekehrt die Explosion, da sie die Wahrscheinlichkeit für Dreierstöße erhöhen.

Die dritte Explosionsgrenze erklärt sich in einfacher Weise dadurch, dass die Geschwindigkeit der Reaktion (10.31b) mit wachsendem Wasserstoffdruck stark erhöht wird. Mit steigendem H_2-Druck reagieren demzufolge die durch Addition von Wasserstoffatomen an Sauerstoff-

moleküle gebildeten HO_2-Radikale zunehmend auf dem Wege (10.31b) ab, d. h. die Ausbeute der H-Atome liefernden Reaktionsfolge (10.31b) erhöht sich mit dem Reaktionsdruck auf Kosten der H-Atome verbrauchenden Reaktionsfolge (10.30a, b). Ab der dritten Explosionsgrenze übersteigt die Menge der nach (10.31b) gebildeten Kettenträger die Menge der nach (10.30a, b) verschwindenden Kettenträger, sodass sich die Reaktion zur Explosion (genauer: thermische Explosion) steigert.

Wie eingehende Studien der Knallgasreaktion bei Drücken >10 bar lehrten, gehört die dritte Explosionsgrenze zu einer »2. Explosionshalbinsel« (vgl. Abb. 10.60, rechte Hälfte), deren obere Begrenzung (»vierte Explosionsgrenze«) in Richtung hoher Drücke über ein Gebiet stetiger H_2O-Bildung in einem Bereich führt, in welchem sich kein Wasser bildet. Demgemäß lässt sich die Reaktion von H_2 und O_2 unter einem Druck von 76 000 bar und Raumtemperatur (ca. 300 K) weder durch Laserstrahlen ($\lambda = 488$ nm) noch durch eine Halogenlampe zünden. Nach Raman-Untersuchungen soll bei sehr hohen H_2/O_2-Drücken eine feste Legierung der Zusammensetzung $(H_2)_4(O_2)_3$ entstehen (vgl. die Bildung metallischen Wasserstoffs bei sehr hohen Drücken; »van-der-Waals-Legierungen« wie die erwähnte sind im Falle von He/N_2 oder Ar/H_2 bei hohen Drücken schon länger bekannt.

Heterolytische Substitutionsreaktionen

Bei heterolytischen Substitutionsreaktionen $AB + C \rightleftharpoons AC + B$ unterscheidet man zwischen »nucleophilen« Substitutionen (»S_N-Reaktionen«) und »elektrophilen« Substitutionen (»S_E-Reaktionen«). In ersterem Falle stellt die eintretende Gruppe C (»Nucleophil«[21]) formal ein ungebundenes Elektronenpaar für die neu zu bildende Bindung AC zur Verfügung, während die austretende Gruppe B (»Nucleofug«) das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB mit sich nimmt:

$$\underset{\text{Nucleophil}}{A:B + {}^{\times}_{\times}C} \xrightarrow{S_H\text{-Reaktion}} A\,{}^{\times}_{\times}C + \underset{\text{Nucleofug}}{:B} \quad . \tag{10.32}$$

Bei elektrophilen Substitutionen übernimmt umgekehrt die Eingangsgruppe C (»Elektrophil«)[21] als Elektronenpaarakzeptor formal das Elektronenpaar der zu spaltenden Bindung AB, während die Abgangsgruppe B (»Elektrofug«) unter Zurücklassen des Bindungselektronenpaares aus dem Molekül AB tritt:

$$\underset{\text{Elektrophil}}{A:B + C} \xrightarrow{S_E\text{-Reaktion}} A:C + \underset{\text{Elektrofug}}{B} \quad .$$

Die Geschwindigkeit der hauptsächlich in der Lösungsphase anzutreffenden heterolytischen Substitutionsreaktionen hängt zum Unterschied von jener der homolytischen Substitutionsprozesse erheblich von den Reaktionspartnern sowie auch vom benutzten Reaktionsmedium ab (E_a liegt im Bereich von 0 bis zu mehreren hundert Kilojoule pro Mol).

Da nucleophile Substitutionsreaktionen in der anorganischen Chemie besonders häufig angetroffen werden, sollen sie etwas eingehender besprochen werden.

Nucleophile Substitutionsreaktionen

Als Beispiele dieses Reaktionstyps haben wir bereits Protonenübertragungen (z. B. Neutralisation; vgl. Gl. (10.33)) kennengelernt. Weitere Beispiele für Reaktionen des Typs (10.32) stellen etwa die in der Technik zur Hydrazingewinnung durchgeführte Umsetzung von Chloramin

[21] Ein Nucleophil ist eine Lewis-Base, die sich mit ihrem freien Elektronenpaar an ein Lewis-saures Verbindungszentrum (Verbindungskern) unter Ausbildung einer Bindung anzulagern sucht (nucleus (lat.) = Kern; philos (griech.) = Freund). Umgekehrt sucht sich das Lewis-saure Elektrophil als Elektronenpaarakzeptor an ein Elektronenpaar des Substrats anzulagern.

mit Ammoniak (10.34) oder die im Laboratorium gebräuchliche Oxidation von Sulfit mit Wasserstoffperoxid (10.35) sowie Substitutionen an Metallatomen von Komplexen (z. B. Gleichungen (10.36)–(10.39)) dar (die Substitutionszentren sind jeweils fett gedruckt; bzgl. der Angaben über den Reaktionspfeilen s. unten):

$$\mathbf{H}{-}OH_2^+ + :OH^- \xrightarrow{(I_a)} \mathbf{H}{-}OH + :OH_2, \tag{10.33}$$

$$H_2\mathbf{N}{-}Cl + :NH_3 \xrightarrow{(I_a)} H_2\mathbf{N}{-}NH_3^+ + :Cl^-, \tag{10.34}$$

$$H\mathbf{O}{-}OH + :SO_3^{2-} \xrightarrow{(I_a)} H\mathbf{O}{-}SO_3^- + :OH^-, \tag{10.35}$$

$$(NC)_5\mathbf{Co}{-}OH_2^{2-} + :Cl^- \xrightarrow{(D)} (NC)_5\mathbf{Co}{-}Cl^{3-} + :OH_2, \tag{10.36}$$

$$(NH_3)_5\mathbf{Co}{-}OH_2^{3+} + :Cl^- \xrightarrow{(I_d)} (H_2O)_5\mathbf{Co}{-}Cl^2 + :OH_2, \tag{10.37}$$

$$(H_2O)_5\mathbf{Cr}{-}OH_2^{3+} + :Cl^- \xrightarrow{(I_a)} (H_2O)_5\mathbf{Cr}{-}Cl^2 + :OH_2, \tag{10.38}$$

$$(NH_3)_3\mathbf{Pt}{-}NH_3^{2+} + :Cl^- \xrightarrow{(A)} (NH_3)_3\mathbf{Pt}{-}Cl^+ + :NH_3. \tag{10.39}$$

Diese Beispiele nucleophiler Substitutionsreaktionen an nichtmetallischen und metallischen Zentren (H, N, O, Co, Cr, Pt) veranschaulichen recht eindrucksvoll, dass selbst so unterschiedliche Prozesse wie Säure-Base-Reaktionen (z. B. (10.33), Redoxreaktionen (z. B. (10.34), (10.35)) oder Komplexbildungsreaktionen (z. B. (10.36)–(10.39)) vielfach auf den Reaktionstyp (10.32) zurückgehen.

Substitutionsmechanismen. Bei nucleophilen Substitutionsreaktionen (10.32) unterscheidet man mechanistisch zwischen dissoziativen und assoziativen Prozessen. Im Falle einer dissoziativen Substitutionsreaktion wie etwa den Umsetzungen (10.36), (10.37) dissoziiert das Substrat $A{-}B = R_nE{-}X$ (R = nicht an der Substitution direkt beteiligte anorganische oder organische Gruppen) zunächst unter Erniedrigung der Koordinationszahl des Substitutionszentrums E langsam in R_nE^+ und X^-. Das Substitutionszwischenprodukt R_nE^+ verwandelt sich dann in rascher Reaktion entweder unter Addition der Abgangsgruppe $:X^-$ in das Edukt zurück oder unter Anlagerung des Nucleophils $:Nu^-$ in das Produkt $R_nE{-}Nu$ (X, Nu z. B.: H, F, Cl, Br, I, OR, SR, NR_2, CN):

$$R_nE{-}X + :Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} R_nE^+ + :X^- + :Nu^- \xrightarrow{\text{rasch}} R_nE{-}Nu + :X^-.\ ^{22} \tag{10.40}$$

Bei dissoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt mithin die Spaltung der EX-Bindung bereits vor der Knüpfung der ENu-Bindung. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt hierbei eine monomolekulare (einmolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (10.40) auch als Substitutionen des Typus 1 und spricht von »S_N1-Reaktionen«[23,24,25].

---

[22] Entsprechende Gleichungen, aber mit anderer Verteilung der Ladung erhält man, wenn man von geladenem R_nEX bzw. ungeladenem Nu ausgeht.

[23] Die Ziffern 1 und 2 im Falle von S_N1- und S_N2-Reaktionen (nähere Charakterisierung: S_N1-Si, S_N1-P, S_N2-Si, S_N2-P) beziehen sich nicht, wie häufig fälschlicherweise angenommen wird, auf die Reaktionsordnung. Tatsächlich wurden für S_N1-Reaktionen häufig, für S_N2-Reaktionen gelegentlich Geschwindigkeitsgesetze anderer Ordnung aufgefunden.

[24] Geschwindigkeitsgesetze. S_N1-Reaktionen. $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}c_{\text{Substrat}}/(1 + k_{\leftarrow}c_x/k'_{\rightarrow}c_{\text{Nu}})$ mit $k_{\rightarrow}/k_{\leftarrow}/k'_{\rightarrow}$ = Geschwindigkeitskonstanten der Hin-/Rück-/Weiter-Reaktion der Zwischenstufe bzw. des Übergangszustands). Ist c_x/c_{Nu} (zum Reaktionsbeginn, bei Nu-Überschuss) oder $k_{\leftarrow}/k'_{\rightarrow}$ klein, kann $k_{\leftarrow}c_x/k'c_{\text{Nu}}$ vernachlässigt werden, sodass $v_{\rightarrow} = k_{\rightarrow}c_{\text{Substrat}}$ resultiert. Für X = Nu, d. h. $k_{\rightarrow} = k'_{\rightarrow}$ gilt letzteres Gesetz 1. Ordnung exakt. – S_N2-Reaktionen: $v_{\rightarrow} = kc_{\text{Substrat}}c_{\text{Nu}}$ mit $k = k_{\rightarrow}k'_{\rightarrow}/(k_{\leftarrow} + k'_{\rightarrow})$. – I_d-, I_a-Reaktionen. $v_{\rightarrow} = kKc_{\text{Substrat}}c_{\text{Nu}}/(1 + Kc_{\text{Nu}})$ mit K = Gleichgewichtskonstante der Bildung des Outer-sphere Komplexes, k = Geschwindigkeitskonstante des Interchange Prozesses. Für $Kc_{\text{Nu}} \ll 1$ bzw. $\gg 1$ gilt dann näherungsweise: $v_{\rightarrow} = kKc_{\text{Substrat}}c_{\text{Nu}} = K''c_{\text{Substrat}}c_{\text{Nu}}$ bzw. $v_{\rightarrow} = kc_{\text{Substrat}}$.

[25] S_N1- und S_N2-Reaktionen verlaufen unter geeigneten Voraussetzungen auch über radikalische Zwischenstufen, z. B. $S_{RN}2$-Reaktion: $Nu^- + R_nE{-}X \longrightarrow Nu^{\bullet} + R_nE^{\bullet} + X^- \longrightarrow R_nE{-}Nu + X^-$ oder $S_{RN}1$-Reaktion: $R_nE{-}X^{\bullet-}$ (etwa aus $R_nE{-}X + Nu^-$) $+ Nu^- \rightleftharpoons R_nE^{\bullet} + X^- + Nu^- \longrightarrow R_nE{-}Nu^{\bullet-} + X^-$ ($+ R_nE{-}X \longrightarrow R_nE{-}X^{\bullet-} + R_nE{-}Nu + X^-$ usw.). So wird etwa Chlorid Cl^- in Chlorbenzol PhCl, das einer normalen S_N2-Reaktion schwer zugänglich ist, durch voluminöses (sperriges) R_3Si^- (R = $(CH_3)_3C$) auf die wiedergegebene Weise durch das Silanid R_3Si^- ersetzt.

Im Falle assoziativer Substitutionsreaktionen wie etwa der Umsetzungen (10.33), (10.34), (10.35), (10.38), (10.39) addiert das Substrat $R_nE{-}X$ unter Erhöhung der Koordinationszahl des Substitutionszentrums E das Nucleophil $:Nu^-$ in reversibler Reaktion. Die hierbei gebildete Zwischenstufe R_nEXNu zerfällt dann unter Abspaltung von $:X^-$ in die Produkte:

$$R_nE{-}X + :Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \left[\overset{\delta-}{Nu}: \cdot\cdot E \cdot\cdot : \overset{\delta-}{X}\right]^- \xrightarrow{\text{rasch}} R_nE{-}Nu^+ + :X^- \quad (10.41)$$

[22]

Bei assoziativen Substitutionsreaktionen erfolgt die Spaltung der EX- Bindung also während oder nach Knüpfung der ENu-Bindung. Da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nunmehr eine bimolekulare (zweimolekulare) Reaktion darstellt, bezeichnet man Reaktionen der Art (10.41) auch als Substitutionen des Typs 2 und spricht von »S_N2-Reaktionen«[23,24,25].

S_N1-Reaktionen sind insbesondere für Substrate R_nEX mit hoch koordinierten Reaktionszentren E typisch, S_N2-Reaktionen für solche mit niedrig koordinierten Zentren. Demgemäß verlaufen nucleophile Substitutionen an zwei- und dreifach koordinierten Zentren ($n = 1,2$) ausschließlich auf assoziativem, jene an siebenfach und höher koordinierten Zentren ($n = 6,7,8$) meist auf dissoziativem Weg, während der X/Nu-Austausch an vier-, fünf- und sechsfach koordinierten Zentren ($n = 3,4,5$) sowohl assoziativ wie dissoziativ aktiviert ist.

Substitutionsgeschwindigkeit. Da im Falle eines dissoziativen Substitutionsprozesses nur die EX-Bindungsspaltung, nicht dagegen die Nu-Bindungsknüpfung geschwindigkeitsbestimmend ist (s. oben), hängt die Geschwindigkeit des X/Nu-Austausches (10.40) zwar wesentlich von der Natur der austretenden Gruppe X sowie des Substratrestes R_nE, doch nicht bzw. vergleichsweise nur wenig von der Natur des Nucleophils Nu ab. So verläuft etwa der dissoziativ aktivierte H_2O/Nu-Austausch von in Wasser gelöstem $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ unabhängig von der Art des Nucleophils (z. B. Cl^-, Br^-, I^-, H_2O) mit einer Halbwertszeit um 10^6 s ($\sim$ 11 Tage) bei Raumtemperatur (vgl. (10.37)). Andererseits ist die Bildung der Übergangsstufe eines assoziativen Substitutionsprozesses nicht nur mit einer teilweisen EX-Bindungsspaltung, sondern auch mit einer mehr oder minder starken ENu-Bindungsknüpfung verbunden (s. oben). Demgemäß haben bei S_N2-Prozessen neben den Abgangsgruppen, die auf die Geschwindigkeit ähnlich, aber weniger eingreifend wie bei S_N1-Reaktionen wirken, die Nucleophile einen ausgeprägten Einfluss auf die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs. So erfolgt etwa der assoziativ aktivierte HO^-/Nu^--Austausch von in Wasser gelöstem H_2O_2 (vgl. Reaktion (10.35)) in der Reihenfolge $Nu^- = I^-, SO_3^{2-}, CN^-, SCN^-, Br^-, Cl^-, OH^-$ zunehmend langsamer. Bei anderen Substraten beobachtet man häufig eine ähnliche oder gerade umgekehrte Reihenfolge der Substitutionsfähigkeit (»Nucleophilie«, »Nucleophilität«) eintretender Gruppen.

Bezüglich des Einflusses der Abgangsgruppen auf die Geschwindigkeit dissoziativer Substitutionen muss berücksichtigt werden, dass der geschwindigkeitsbestimmende Substitutionsschritt $R_nE{-}X \longrightarrow R_nE^+ + X^-$ in der Regel stark endotherm ist. Demzufolge gleicht der aktivierte Komplex des Dissoziationsprozesses mehr den Umsetzungsprodukten (vgl. Prinzip von Hammond), d. h. in der Reaktionsübergangsstufe ist die EX-Bindung bereits weitgehend heterolytisch gespalten. S_N1-Reaktionen verlaufen deshalb umso rascher, je kleiner die EX-Dissoziationsenergie ist. So wird etwa die Geschwindigkeit dann erhöht, wenn die Lewis-Basizität der Abgangsgruppen klein in bezug auf den Lewis-sauren Substratrest ist (vgl. hierzu Lewis-Acidität und -Basizität). Ist demnach das saure Reaktionszentrum eines Substrats wie im Falle von $[Co(NH_3)_5X]^{3+}$ hart, so erfolgt die X-Substitution mit zunehmender Weichheit der austretenden Gruppe (also etwa in der Reihe X = F, Cl, Br, I) zunehmend rascher; ist es dagegen weich – wie etwa im Falle von $[Co(CN)_5X]^{3-}$ – so wird die Substitutionsgeschwindigkeit mit zunehmender Härte der Abgangsgruppe (also etwa in der Reihe X = I, Br, Cl, F) größer (vgl. (10.36), (10.37)). Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, dass das Lösungsmittel aufgrund seines solvatisierenden Einflusses die Acidität und Basizität der Substitutionszwischenprodukte wesentlich mitbestimmt.

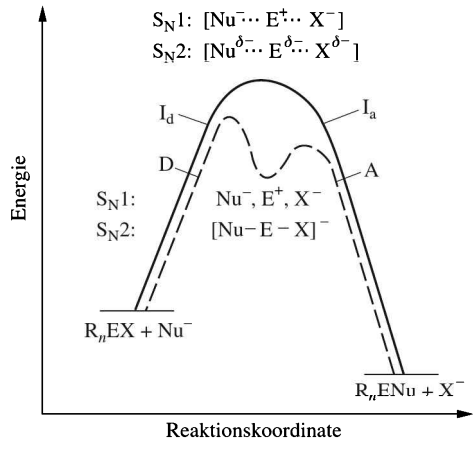


Abb. 10.61 Energieprofile von S_N1- und S_N2-Reaktionen: I_d, I_a = ausgezogene, D, A = gestrichelte Kurve (in den Übergangsstufen, -zuständen sind die nichtreagierenden Gruppen R der Übersichtlichkeit halber nicht berücksichtigt).

Der Einfluss der Nucleophile auf die Geschwindigkeit assoziativer Substitutionen lässt sich dadurch verständlich machen, dass man eine S_N2-Reaktion gedanklich in eine energieliefernde Addition der Lewis-Basen: Nu^- an das Lewis-saure Substrat R_nEX und eine energieverbrauchende Abdissoziation der Lewis-Basen $:X^-$ von diesem Substrat aufgegliedert. Beide Teilreaktionen erfolgen mehr oder minder gleichzeitig, wobei insgesamt zunächst der Energieverlust und dann (nach Überschreiten des Übergangszustands) der Energiegewinn überwiegt. Eine hohe Basizität des Nucleophils bezüglich des Substitutionszentrums E führt nun relativ früh auf der Reaktionskoordinate zu wesentlichen ENu-Bindungsbeziehungen. Zunehmende Lewis-Basizität der Nucleophile erhöht also die Stabilität der Substitutionsübergangsstufe und erleichtert damit den assoziativen Substitutionsvorgang. Ist hiernach z. B. das saure Substitutions-Zentrum eines Substrats wie im Falle von HOX (X = OH) weich (vgl. (10.35)), so erfolgt die X-Substitution mit zunehmender Weichheit der Nucleophile (also etwa in der Reihe Nu = F, Cl, Br, I) zunehmend rascher, ist es dagegen hart, so wird die Substitutionsgeschwindigkeit umgekehrt mit zunehmender Härte der Eingangsgruppen (also etwa in der Reihe Nu = I, Br, Cl, F) größer. Weist also ein Nucleophil wie z. B. $:SCN:^-$ sowohl ein weiches Donoratom (S) als auch ein hartes Donoratom (N) auf, so wird ersteres bevorzugt mit harten, letzteres mit weichen Substraten reagieren (Bildung von $R_nE{-}SCN$ bzw. $R_nE{-}NCS$). In analoger Weise werden Substrate, die gleichzeitig harte und weiche Substitutionszentren besitzen, von weichen und harten Nucleophilen an unterschiedlichen Stellen substituiert. Wie im Falle von S_N1-Reaktionen ist allerdings auch bei S_N2-Substitutionen zu berücksichtigen, dass das Reaktionsmedium auf Grund seines solvatisierenden Einflusses die Substitutionsgeschwindigkeit wesentlich mitbestimmt.

Stabilität der Zwischenprodukte. Die Stabilität des Zwischenprodukts einer S_N1-Substitution ist meist sehr gering, d. h. im Energieprofil einer S_N1-Substitution macht sich die Zwischenstufe R_nE^+ nur durch eine relativ kleine Energiedelle bemerkbar (Abb. 10.61, gestrichelte Kurve). Häufig ist die Energiemulde so flach (vgl. ausgezogene Kurve in Abb. 10.61) und mithin die Lebensdauer von R_nE^+ so kurz, dass sich die Zwischenstufe weder durch chemische noch durch physikalische Methoden nachweisen lässt. Unter diesen Umständen kommt es nur dann zu einem X/Nu-Austausch, wenn sich das Nucleophil zur Zeit der heterolytischen EX-Bindungsspaltung bereits in unmittelbarer Nähe des Substrats aufhält. Demgemäß ist der eigentlichen Substitution (10.40) hier eine sehr rasche reversible Reaktion vorgeschaltet, die unter Eintritt des Nucleophils in die als äußere Koordinationssphäre bezeichnete Solvathülle des Substrats erfolgt und zu einem schwachen, also leicht in seine Bestandteile R_nEX und Nu^- zerfallenden Komplex

R_nEX,Nu^- führt (»outer sphere« Komplex; ist R_nEX ein Kation, Nu ein Anion, so spricht man von einem »Ionenpaar«). Von seinem eingenommenen Platz in der äußersten Koordinationssphäre aus kann dann das Nucleophil gemäß (10.42a) unmittelbar nach Abdissoziation von X^- in die innere Koordinationssphäre des Substrats nachrücken (in (10.42a, b) sind die nichtreagierenden Gruppen R übersichtlichkeitshalber weggelassen):

$$R_nEX + Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{rasch}}{\rightleftharpoons}} R_nEX,Nu^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(a)}}{[Nu^- \cdot\cdot E^+ \cdot\cdot X^-]} \quad \underset{\text{(b)}}{[Nu^{\delta-} \cdot\cdot E^{\delta-} \cdot\cdot X^{\delta-}]} \xrightarrow{\text{rasch}} R_nENu + X^-\ ^{22}. \tag{10.42}$$

Man bezeichnet den Prozess (10.42) insbesondere in der Komplexchemie auch als »dissoziativen Auswechsel«- bzw. »dissoziativen Interchange-Mechanismus« (kurz: »I_d-Mechanismus«)[24] und unterscheidet ihn vom »Dissoziationsmechanismus« (»D-Mechanismus«), der dann vorliegt, wenn die Lebensdauer der Zwischenstufe R_nE^+ vergleichsweise groß ist, sodass sich die Zwischenstufe physikalisch und chemisch nachweisen lässt (z. B. »Selektionsfähigkeit« für Nucleophile). Beispielsweise erfolgt der H_2O/Cl^--Austausch $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+} + Cl^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O$ nach einem I_d-Mechanismus, während der entsprechende Austausch gemäß $[Co(CN)_5H_2O]^{2-} + Cl^- \longrightarrow [Co(CN)_5Cl]^{3-} + H_2O$ nach einem D-Mechanismus verläuft.

Wie im Falle der S_N1-Substitution ist die Stabilität des Zwischenprodukts im Falle einer S_N2-Substitution häufig so gering, dass sich die Zwischenstufe im Energieprofil nur durch eine sehr kleine oder durch überhaupt keine Energiedelle bemerkbar macht (vgl. Abb. 10.61, ausgezogene Kurve) und dann – aufgrund ihrer kurzen Lebenszeit – weder chemisch noch physikalisch nachgewiesen werden kann (die Zwischenstufe geht hierbei in einen »Übergangszustand « über). Man bezeichnet letzteren Prozess (10.42b) insbesondere in der Komplexchemie auch als »assoziativen Auswechsel-« bzw. »assoziativen Interchange-Mechanismus« (kurz: I_a-Mechanismus)[24] und unterscheidet ihn vom »Assoziativen Mechanismus« (A-Mechanismus), bei dem der X/Nu-Austausch unter zwischenzeitlicher Bildung eines nachweisbaren Komplexes (»Zwischenstufe«) erfolgt. Nach einem I_a-Mechanismus verläuft etwa die Reaktion (10.38), nach einem A-Mechanismus die Reaktion (10.39).

In den I_d- und I_a-Zwischenstufen bzw. Übergangszuständen (10.42a, b) sind jeweils das Nucleophil Nu und das Nucleofug X gleichzeitig mit dem Zentrum des Substrats verknüpft, wobei – voraussetzungsgemäß – in ersterem Falle die EX-Bindungsspaltung wesentlich stärker, in letzterem Falle wesentlich schwächer ausgeprägt ist (vgl. Abb. 10.61) als die ENu-Bindungsbildung. Liegt der Substitutionsverlauf an der Grenze des I_d- und I_a-Bereichs, so ist eine Zuordnung der Substitution zum einen oder anderen Interchange-Mechanismus häufig schwer zu treffen, da man auf beiden Seiten der Grenze eine gewisse, mehr oder weniger große Abhängigkeit der Substitutionsgeschwindigkeit von der Art des Nucleophils beobachtet (keine derartige Abhängigkeit wird bei D-Mechanismus, eine sehr starke Abhängigkeit bei A-Mechanismus gefunden). Die Klassifizierung einer Interchange-Reaktion als I_d- oder I_a-Typ erfolgt am besten durch Messung des Aktivierungsvolumens $\Delta V = V$ (Ausgangsprodukt) – V (Übergangs-, Zwischenstufe) (vgl. Lehrbücher der Kinetik), das im Falle von I_d-Prozessen positiv, im Falle von I_a-Prozessen negativ ist.

Nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren

Als Beispiele nucleophiler Substitutionen seien nachfolgend solche an tetraedrisch- und pseudotetraedrisch-koordinierten Nichtmetallen und Halbmetallen herausgegriffen und hinsichtlich der Geschwindigkeit und Stereochemie ihres Ablaufs eingehender besprochen (für Substitutionen an anders koordinierten Zentren vgl. S. 1624). Wie die folgende Zusammenstellung wichtiger

Typen von B-, C-, Si-, Ge-, Sn-, N-, P-, O-, S- und Cl-Verbindungen verdeutlicht, sind Nicht- und Halbmetalle in der Mehrzahl ihrer Verbindungen tetraedrisch von vier Bindungselektronenpaaren oder pseudo-tetraedrisch von insgesamt vier gebundenen und ungebundenen Elektronenpaaren umgeben, während die tetraedrische Ligandenanordnung bei den Metallen von weit geringerer Bedeutung ist. Dementsprechend spielen nucleophile Substitutionen an tetraedrischen und pseudo-tetraedrischen Zentren insbesondere für die Chemie der Nicht- und Halbmetalle eine große Rolle (s. Abb. 10.62)[26].

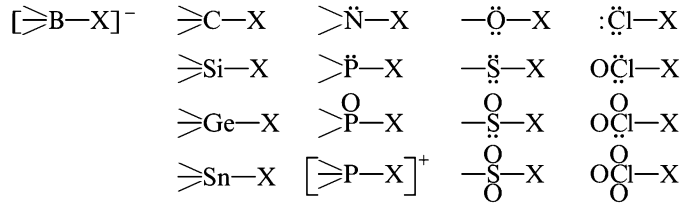


Abb. 10.62

Geschwindigkeitsverhältnisse. Die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs in Substraten R_3EX (vgl. obige Zusammenstellung) wird durch die Nucleophile Nu, Substitutionszentren E und Nucleofuge X in starkem Maße beeinflusst (Nu, X z. B. H, Halogen, OR, NR_2, Organyl; X muss elektronegativer als E sein, da anderenfalls das Nucleofug wie etwa X = Cl in HOX seinerseits als Substitutionszentrum wirken kann). Neben den erwähnten »reagierenden« bestimmen die »nicht-reagierenden« Gruppen R (z. B. H, Halogen, OR, NR_2, Organyl, freies Elektronenpaar), das Lösungsmittel sowie – gegebenenfalls – Katalysatoren die Substitutionsgeschwindigkeit.

Einfluss reagierender Gruppen. Nucleophile Substitutionsreaktionen verlaufen an tetraedrischen oder pseudo-tetraedrischen Substitutionszentren E der Substrate R_3EX in der Regel auf assoziativem Wege und nur unter besonderen Bedingungen bei Kohlenstoff, weniger häufig bei Bor und selten bei den übrigen Elementen auch auf dissoziativem Wege (s. unten). Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an tetraedrischen Kohlenstoffatomen ist vergleichsweise klein. Sie reagiert sehr sensibel auf Änderungen des Nucleophils, Nucleofugs und Lösungsmittels. Dieser Sachverhalt begründet u. a. die Vielfalt organischer Kohlenstoffverbindungen und deren einzigartige Bedeutung für die Biosphäre. Wesentlich rascher als bei Substraten R_3CX erfolgt der X/Nu-Austausch bei Substraten R_3SiX an tetraedrischen Siliciumatomen (hier kann die Geschwindigkeit der – ausschließlich assoziativ-aktivierten – Substitutionen häufig nur noch mit besonderen Techniken bestimmt werden). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit einer Regel, wonach der Ersatz eines Elements in R_3EX durch ein schwereres Gruppenhomologes mit einer erheblichen Erhöhung der Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten nucleophilen X/Nu-Austausches verbunden ist. Beim Ersatz von E durch einen Periodennachbarn erhöht sich die Geschwindigkeit der X/Nu-Substitution vergleichbarer Substrate R_3EX darüber hinaus mit abnehmender Bindigkeit von E, also z. B. in Richtung $\geqslant CX$, $>NX$, $-OX$.

Im Falle von S_N2-Reaktionen substituieren Nucleophile zunehmender Weichheit (z. B. $Nu^- = F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) den Rest X in R_3EX in der Regel zunehmend rascher, wobei die Geschwindigkeitserhöhung ihrerseits mit steigender Weichheit des Elements E, d. h. mit abnehmender Oxidationsstufe sowie wachsender Ordnungszahl des Elements innerhalb einer Periode drastisch zunimmt. Ist hierbei E wie Bor in R_3BX^- oder Schwefel RSO_2X vergleichsweise wenig weich,

[26] S_N2-Prozesse an trigonal- oder pseudo-trigonal-planaren Zentren (z. B. B—X) bzw. S_N1-Prozesse an trigonal- bzw. pseudo-trigonal-bipyramidalen Zentren (z. B. S—X) erfolgen über tetraedrische Zwischenstufen. Sie nehmen gewissermaßen an der Stelle der Zwischenprodukte (oder -stufen) einer S_N1- bzw. S_N2-Substitution an tetraedrischen Zentren ihren Anfang.

so kann sich – selbst in protischen Lösungsmitteln (s. unten) – die Reihenfolge der Nucleophile umkehren. Nucleofuge X der Substrate R_3EX werden andererseits in der Regel bei abnehmender Basizität (z. B. $OH^- < F^- < Cl^- < Br^- < I^-$) zunehmend rascher substituiert (besonders gute Abgangsgruppen X sind Anionen starker Sauerstoffsäuren wie SO_4^{2-}, NO_3^-).

Beispiele: Das Nucleofug X der Substrate CH_3X (X = Br), HOX (X = OH), PhSX (X = PhSO), PhSOX (X = $PhSO_2$), $PhSO_2X$ (X = $PhSO_2$) wird unter Normalbedingungen durch das Nucleophil Iodid 100-mal, 100 000-mal, 10 000-mal, 80-mal, <0.5-mal so rasch ausgetauscht wie durch das Nucleophil Chlorid (Lösungsmittel: Wasser bzw. Dioxan/Wasser-Gemische). Das Nucleophil Bromid substituiert in den Substraten HOX andererseits das Nucleofug X = OCOMe, OSO_3^-, OH_2^+ ca. 600-mal, 40 000-mal, 30 000 000-mal schneller als das Nucleofug X = OH.

Einfluss nicht reagierender Gruppen. Mit wachsender Raumerfüllung der nicht reagierenden Gruppen R in R_3EX wird – insbesondere bei kleinen Substitutionszentren E – der X/Nu-Austausch assoziativer, unter Erhöhung der Koordinationszahl von E ablaufender Substitutionen zunehmend erschwert (»sterische Verzögerung« von S_N2-Reaktionen), der X/Nu-Ersatz dissoziativer, unter Erniedrigung der Koordinationszahl von E erfolgender Substitutionen dagegen erleichtert (»sterische Beschleunigung« von S_N1-Reaktionen). In gleicher Richtung wirken sperrige Nucleofuge und Nucleophile. Darüber hinaus erfahren assoziative Prozesse durch elektronenanziehende, dissoziative Prozesse durch elektronenliefernde nicht reagierende Gruppen eine elektronisch bedingte Beschleunigung. Unter besonderen Bedingungen (raumerfüllende, an ein kleines Substitutionszentrum E gebundene und/oder stark elektronenlieferende Gruppen R) kann die entgegengesetzte Abhängigkeit der Geschwindigkeit einer S_N2- und S_N1-Reaktion von sterischen und elektronischen Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen sogar dazu führen, dass eine nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren nicht – wie üblich – auf assoziativem, sondern auf dissoziativem Wege abläuft. Im allgemeinen kommt es allerdings nicht (wie im Falle von Bor- und insbesondere Kohlenstoffverbindungen) zu einem Wechsel des Substitutionsmechanismus, sondern nur zu einer Verzögerung des Reaktionsablaufs.

Beispiele: Die Geschwindigkeit der assoziativen Substitution von Chlorid verringert sich in der Verbindungsreihe PhS−Cl, PhSO−Cl, $PhSO_2$−Cl drastisch, da in gleicher Richtung jeweils ein »kleines« Elektronenpaar durch ein »großes« Sauerstoffatom ersetzt wird; der Substitutionstyp ändert sich jedoch nicht. Entsprechendes gilt für die Verbindungsreihe CH_3SX, $MeCH_2SX$, Me_2CHSX, Me_3CSX (jeweils Ersatz einer kleineren durch eine raumerfüllende nicht reagierende Gruppe; X z. B. SO_3^-). Andererseits erfolgt die alkalische Hydrolyse von BF_4^- bzw. CH_3Cl nach einem S_N2-Mechanismus, jene von BCl_4^- bzw. Me_3CCl aber nach einem S_N1-Mechanismus, weil in letzteren Verbindungen statt kleinerer Fluor- bzw. Wasserstoffatome größere Chlor- bzw. Methylgruppen an die Substitutionszentren Bor und Kohlenstoff gebunden sind. In analoger Weise verläuft die Hydrolyse von Me_2NSO_2Cl anders als die von $PhSO_2Cl$ nicht auf assoziativem, sondern dissoziativem Wege, da die nicht reagierende Me_2N-Gruppe das ungesättigte Schwefelatom der S_N1-Zwischenstufe $Me_2NSO_2^+$ in hohem Maße mesomeriestabilisiert: $[Me_2N{-}SO_2 \rightleftharpoons Me_2N{=}SO_2]^+$. Für weitere Beispiele s. unten.

Einfluss des Lösungsmittels. Führt der Ersatz eines Lösungsmittels durch ein anderes zu einer vergleichsweise größeren Stabilisierung der Übergangs- oder Zwischenstufe durch Solvatation (gleichbedeutend ist eine entsprechende Destabilisierung der Edukte), so ist der Solvenswechsel mit einer Verkleinerung der Aktivierungsenergie der Substitution, d. h. mit einer Reaktionsbeschleunigung verbunden. Demzufolge erhöht sich in Medien wachsender Polarität die Geschwindigkeit solcher nucleophiler Substitutionen, bei denen wie im Falle vieler S_N1- und einer Reihe von S_N2-Reaktionen die Bildung der Übergangsstufen unter Ladungszunahme erfolgt. Darüber hinaus beobachtet man beim Wechsel von protischen zu aprotischen Medien (z. B. H_2O, ROH, RCO_2H ⟶ R_2O, Me_2CO, Me_2NCHO, Me_2SO) meist eine Beschleunigung assoziativer Substitutionen, weil in aprotischen Lösungsmitteln die zusätzliche Stabilisierung der

Nucleophile durch Wasserstoffbrücken entfällt. Die Geschwindigkeitszunahme ist insbesondere bei anionischen Nucleophilen beachtlich und wächst bei letzteren zudem mit ihrer Härte, weil protische Medien bevorzugt harte, aprotische Medien weiche Basen solvatisieren. Gegebenenfalls kann der Lösungsmittelwechsel sogar zu einer Umkehr der Nucleophilitätsreihe führen. So erfolgt etwa der X/Nu-Austausch am weichen Schwefelatom der Verbindung PhSX (X = PhSO) in protischen Medien in der Reihenfolge $Nu^- = Cl^- < Br^- < I^-$ und in aprotischen Medien in der Reihenfolge $Nu^- = I^- < Br^- < Cl^-$ rascher. Dissoziative Substitutionen verzögern sich andererseits beim Wechsel vom protischen zum aprotischen Lösungsmittel, da die Abgangsgruppe nicht mehr durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird.

Katalytische Einflüsse. Ein gutes Nucleophil Nu_K^- das auch als Nucleofug wirkt, kann einen assoziativen Substitutionsprozeß gegebenenfalls katalysieren, weil die Substitutionsfolge: $R_nEX + Nu_K^- \longrightarrow R_nENu_K + X^-$; $R_nENu_K + Nu^- \longrightarrow R_nENu + Nu_K^-$ insgesamt rascher zu den Produkten führt als der direkte X/Nu-Austausch: $R_nEX + Nu^- \longrightarrow R_nENu + X^-$. Das Nucleophil kann hierbei wie bei Nitrosierungen ein schweres Halogenid-Ion (S. 826) oder wie bei vielen Substitutionen an Metallkomplexzentren (S. 1624f) ein Lösungsmittelmolekül (»Kryptosolvolyse«) sein.

Wichtiger als diese Art der nucleophilen Katalyse ist die elektrophile Katalyse nucleophiler Substitutionen durch Brönsted- oder Lewis-Säuren (allgemein: Elektrophile). Indem sich letztere an die als Base wirkende Abgangsgruppe X des Substrats R_nEX anlagern, verringert sich die Basizität der austretenden Gruppe, wodurch die Dissoziation der EX-Bindung erleichtert wird. Z. B. wird der Austausch von Sauerstoff zwischen Wasser und Anionen EO_n^{m-} (z. B. ClO^-, BrO^-, ClO_2^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, ClO_4^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, SeO_4^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, PO_4^{3-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, CO_3^{2-}, VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MnO_4^- usw.) von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n durch Protonen katalysiert. Im Falle von Bromat BrO_3^- erfolgt er etwa auf dem Wege:

$$\left[O_2Br{-}O\right]^- \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm 2\,H^+}{\rightleftharpoons}} \left[O_2Br{-}O\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+ \underset{\text{geschwindigkeits-bestimmend}}{\overset{\pm \overset{*}{O}H_2;\ \pm OH_2}{\rightleftharpoons}} \left[O_2Br{-}\overset{*}{O}\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right]^+ \overset{\pm 2\,H^+}{\rightleftharpoons} \left[O_2Br{-}\overset{*}{O}\right]^- .$$

Ein analoger Mechanismus liegt dem Sauerstoffaustausch anderer Anionen EO_n^{m-} zugrunde (E = Haupt- oder Nebengruppenelement; vgl. auch Redoxprozesse, S. 524). Ist hierbei das Substitutionszentrum E groß und liegt es in niedriger Oxidationsstufe vor, so wirkt bereits 1 Proton katalytisch. Der geschwindigkeitsbestimmende Substitutionsschritt erfolgt in der Regel assoziativ und nur dann dissoziativ, wenn die S_N1-Zwischenstufen wie im Falle von SO_3^{2-} ($\longrightarrow$ O=S=O), SO_4^{2-} ($\longrightarrow$ O=SO=O), PO_4^{3-} ($\longrightarrow$ O=PO=O^-), CO_3^{2-} ($\longrightarrow$ O=C=O) elektronisch in hohem Maße stabilisiert sind. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffaustauschs wächst erwartungsgemäß mit zunehmender Basizität von EO_n^{m-} (Verschiebung des vorgelagerten Protonierungsgleichgewichts nach rechts), also in den Reihen $ClO_4^- < SO_4^{2-} < PO_4^{3-} < SiO_4^{4-}$ bzw. $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ bzw. $ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$ (vgl. S. 268). Zudem erhöht sich die Geschwindigkeit bei assoziativ-aktiviertem H_2O-Austausch mit abnehmender Koordinationszahl und zunehmender Größe des Substitutionszentrums in EO_n^{m-} (sterische Beschleunigung), also in den Reihen $ClO_4^- < ClO_3^- < ClO_2^- < ClO^-$ bzw. $ClO_3^- < BrO_3^- < IO_3^-$. Der starken Abnahme der Basizität in Richtung $ClO^- \longrightarrow ClO_4^-$ bei gleichzeitiger Zunahme der Koordinationszahl von Chlor entspricht infolgedessen ein besonders großes Anwachsen der Halbwertszeit des Sauerstoffaustauschs: sie beträgt im Falle von ClO^- bei Raumtemperatur nur Bruchteile einer Sekunde, im Falle von ClO_4^- aber selbst in 9 molarer Lösung bei 100 °C über 100 Jahre.

Stereochemie. Bei Substraten R_3EX (R = anorganischer oder organischer Rest, freies Elektronenpaar) erfolgen S_N2-Reaktionen in der Regel so, dass das Substitutionszentrum E vom Nucleophil Nu auf der dem Nucleofug X abgewandten Seite angegriffen wird. Die eintretende Gruppe schiebt die Abgangsgruppe gewissermaßen »von hinten« aus dem Molekül. Mit dem X/Nu-Austausch ist zugleich ein Umklappen der nicht reagierenden Gruppen R verbunden (»Regenschirmmechanismus«; vgl. hierzu auch S. 455) (s. Abb. 10.63).

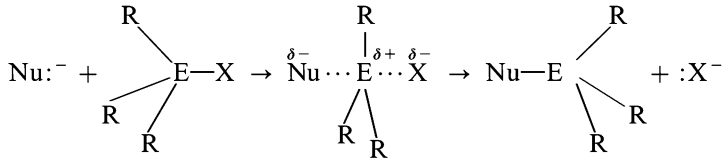


Abb. 10.63

In der Übergangsstufe (A-Mechanismus, S. 433) oder dem Übergangszustand (I_a-Mechanismus, S. 433) der Substitution ist das Reaktionszentrum trigonal-bipyramidal von 5 Liganden umgeben, wobei ein- und austretende Gruppe axiale, die drei nicht reagierenden Gruppen äquatoriale Plätze einnehmen. In »stereochemischer« Sicht (S. 455) ist eine S_N2-Reaktion hiernach mit einer Inversion des Substratrestes R_3E verbunden, wobei man diese Inversion seit ihrer Entdeckung durch P. Walden im Jahre 1896 auch als »Walden'sche Umkehr« bezeichnet.

Nur in Ausnahmefällen (s. unten) beobachtet man auch einen Angriff des Nucleophils »von vorne« auf das Zentrum E der Substrate R_3EX. Die assoziativ-aktivierten nucleophilen Substitutionen erfolgen dann unter Erhalt (Retention) der Konfiguration, wobei in der Substitutionsübergangs- oder -zwischenstufe das Reaktionszentrum von 5 Liganden trigonal-bipyramidal bis quadratisch-pyramidal umgeben und – im Sinne des Gesetzes der mikroskopischen Reversibilität (S. 209) – mit ein- und austretender Gruppe vergleichbar verknüpft ist (s. Abb. 10.64).[27,28]

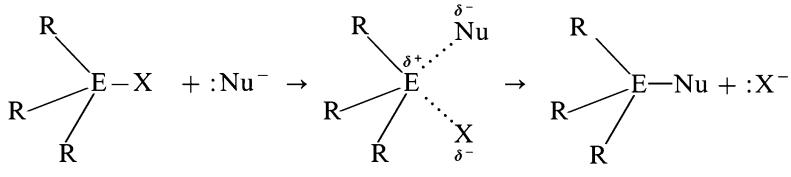


Abb. 10.64

Die Bevorzugung des Inversionsmechanismus im Falle von Substraten R_3EX ist nicht die Folge einer elektrostatischen Abstoßung von Nucleophil und Nucleofug, sondern quantenmechanisch begründet (tatsächlich werden auch entgegengesetzt geladene ein- und austretende Gruppen unter R_3E-Konfigurationsumkehr ausgetauscht). Im Zuge der – unter synchroner Bindungsbildung und -spaltung erfolgenden, orbitalsymmetrieerlaubten (S. 439) – S_N2-Reaktion tritt ein elektronenbesetztes Orbital des Nucleophils mit dem elektronenleeren antibindenden σ^*-Molekülorbital der EX-Bindung des Substrats R_3EX in steigende Wechselbeziehung (Elektronenfluss Nu^- nach EX). Hierdurch wird die EX-Bindung zunehmend geschwächt und schließlich gebrochen. Da hierbei die reaktionsfördernden Nu^-/EX-Orbitalinterferenzen im Falle eines Rückseitenangriffs (a) stärker als im Falle eines Vorderseitenangriffs (b) zum Tragen kommen (Knotenebene des σ^*-Molekülorbitals in der EX-Region, vgl. S. 383), ist ersterer vor letzterem Angriff bevorzugt (s. Abb. 10.65).

Die Nu/EX-Bindungsbeziehungen lassen sich im Falle des Vorderseitenangriffs etwa durch Vergrößerung des EX-Abstands oder Verkleinerung des Nucleophils verstärken (z. B. Übergang: $R_3CX \rightarrow R_3SiX$ bzw. $Nu^- = I^- \rightarrow Br^- \rightarrow Cl^- \rightarrow F^-$). Günstig wirkt auch eine Erhöhung

---

[27] Sind Nucleophile Nu und Nucleofuge X in einer zunächst gebildeten Zwischenstufe ungleichartig gebunden, so geht dem Austritt von X ein intramolekularer Nu/X-Platzwechsel voraus (vgl. Pseudorotation, S. 893). Die Übergangsstufe dieses Wechsels stellt dann die oben angesprochene Stufe mit gleichartig gebundenen Gruppen dar.

[28] Elektrophile E^+ vermögen Retentionsprozesse gemäß $R_3E{-}X + E^+ + Nu^- \rightleftharpoons R_3E{-}X{-}E{-}Nu \longrightarrow R_3E{-}Nu{-}E{-}X \rightleftharpoons R_3E{-}Nu + E^+ + X^-$ zu katalysieren. Da hierbei der eigentliche Substitutionsschritt eine (assoziative bzw. dissoziative) interne Umlagerung darstellt, bezeichnet man solche Prozesse auch als interne nucleophile Substitution und spricht von »S_Ni-Reaktionen«.

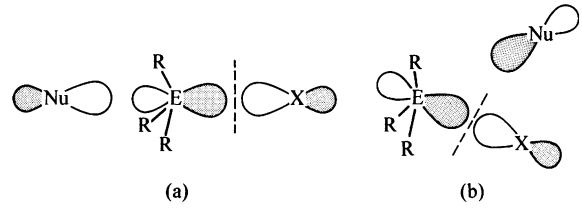


Abb. 10.65

der Asymmetrie des σ^*-Molekülorbitals als Folge eines größeren Unterschieds der Elektronegativität oder Periodennummer von E und X (z. B. Übergang: $R_3ECl \longrightarrow R_3EF$ bzw. $R_3EF \longrightarrow R_3EH$). Demgemäß beobachtet man den Retentionsmechanismus neben dem Inversionsmechanismus bei Kohlenstoffverbindungen R_3CX überhaupt nicht, bei Siliciumverbindungen R_3SiX jedoch in einer Reihe von Fällen.

Bei Substraten R_3EX mit tetraedrischen Zentren E erfolgen S_N1-Reaktionen auf dem Wege über trigonal-planar gebaute Substitutionszwischenprodukte R_3E^+, welche durch Addition des Nucleophils Nu^- auf der einen oder anderen Seite von R_3E^+ in das Substitutionsprodukt übergehen (D-Mechanismus) (s. Abb. 10.66).

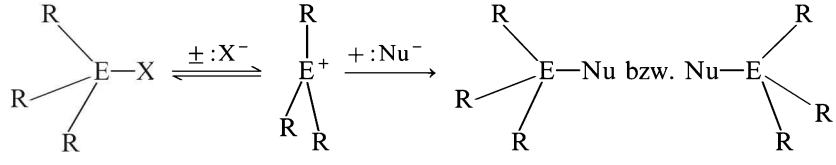


Abb. 10.66

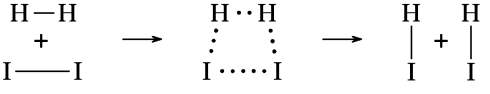
In »stereochemischer Sicht« (S. 443) ist die S_N1-Reaktion hiernach sowohl mit einer Retention als auch Inversion des Substratrestes R_3E verbunden (vgl. Racemisierung, S. 455). Allerdings verlaufen im allgemeinen Retention und Inversion nicht in gleichem Ausmaß (vollständige Racemisierung), sondern unterschiedlich ausgeprägt (partielle Racemisierung), da die reversible Abdissoziation von X^- auf dem Wege über ein inneres Ionenpaar R_3E^+,X^- mit verzerrt-tetraedrischer Anordnung der Gruppe R und X erfolgt. Ist nun das Nucleophil Bestandteil der Solvathülle (I_d-Mechanismus), so kann es sich »von hinten« an das Zentrum E des Substrats addieren, ehe R_3E^+,X^- vollständig in freie Ionen R_3E^+ und X^- dissoziiert (der Angriff des Nucleophils »von vorne« ist unter diesen Bedingungen aus elektrostatischen und sterischen Gründen weniger bevorzugt).

3.2.4 Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie

Geschichtliches. Neben Woodward und Hoffmann erkannten eine Reihe anderer Wissenschaftler die Möglichkeit, den Ablauf chemischer Reaktionen über Orbitalbetrachtungen zu deuten. Genannt sei insbesondere K. Fukui (Nobelpreis 1981). Die Anwendung des Prinzips von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie auf anorganische Probleme geht insbesondere auf R. G. Pearson zurück. Dem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie ist das »Prinzip von der Erhaltung der Spinsymmetrie« an die Seite zu stellen, wonach chemische Stoffumwandlungen nur dann glatt erfolgen, wenn sich während des Reaktionsablaufs der Gesamtspin der Reaktanden nicht ändert. Demzufolge führt die thermische Zersetzung des Ozonaddukts $(RO)_3PO_3$ (Singulett-Zustand) außer zu $(RO)_3PO$ (Singulett-Zustand) zu Sauerstoff im (angeregten) Singulett-Zustand (vgl. S. 567).

Beim Studium der vorstehenden Abschnitte über chemische Reaktionsmechanismen tauchen für den aufmerksamen Leser u. a. folgende beiden Fragen auf: Warum läuft die auf S. 425 erwähnte Gasphasenchlorierung von SO_2 in mehreren Radikalschritten, statt auf dem einstufigen und zudem rascheren Weg der R_2S-Chlorierung ab, obwohl es sich in beiden Fällen um scheinbar analoge Reaktionen – nämlich um die Chlorierung von Schwefel der Koordinationszahl zwei – handelt? Und: Aus welchem Grunde setzen sich Wasserstoff und Iod auf dem Umweg über radikalische Zwischenstufen (S. 416) und nicht direkt in einem Reaktionsschritt zu Iodwasserstoff um?

Eine Antwort auf die gestellten Fragen gibt das von R. B. Woodward (Nobelpreis 1965) und R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) im Jahre 1965 aufgestellte »Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie«, wonach einstufige (mono-, bi- oder trimolekulare) Stoffumwandlungen nur dann ohne allzu große Hemmung erfolgen können, wenn sich während des Reaktionsablaufs die Orbitalsymmetrie der Reaktanden nicht ändert (»Woodward-Hoffmann-Regeln«). Das Prinzip soll anhand der erwähnten Bildung von Iodwasserstoff aus Wasserstoff und Iod erörtert werden. Es sei hierzu einmal angenommen, dass die HI-Bildung – wie man ursprünglich auch tatsächlich glaubte (S. 416) – über einen aktivierten Komplex (10.43a) führen würde, in welchem die Bindungen der Edukte H_2 und I_2 gelockert wären und sich bereits Bindungsbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod ausgebildet hätten (»Synchronmechanismus« der HI-Bildung):



(a) (10.43)

Unter diesen Umständen müsste die Umsetzungsgeschwindigkeit wesentlich von der Stabilität des Komplexes (10.40a), d. h. von der für seine Bildung erforderlichen Energie bestimmt werden (vgl. Theorie des Übergangszustandes, S. 209).

Wie nun aus theoretischen Überlegungen folgt, lässt sich bei bimolekularen Synchronreaktionen wie (10.43) die Bildung des aktivierten Komplexes in guter Näherung als Lewis-Säure-Base-Reaktion beschreiben. Hierbei wirkt der eine Eduktpartner mit seinem energiereichsten elektronenbesetzten Molekülorbital (»HOMO«)[29] der in Reaktion tretenden Elektronenpaare als Lewis-Base, der andere Eduktpartner mit seinem energieärmsten unbesetzten Molekülorbital (»LUMO«)[29] des in Reaktion tretenden Bindungssystems als Lewis-Säure. An der synchronen HI-Bildung (10.43) sind etwa die Bindungselektronen von Wasserstoff und Iod beteiligt (nicht dagegen die nichtbindenden Elektronenpaare des Iods), sodass in diesem Falle die bindenden σ- bzw. antibindenden σ^*-Molekülorbitale von Wasserstoff und Iod betrachtet werden müssen (übersichtlichkeitshalber sind in der nachfolgenden Darstellung (s. Abb. 10.67) der σ- und σ^*-MOs von H_2 und I_2 jene Gebiete, in denen die Phasen (Vorzeichen) der Orbitale (Wellenfunktionen) negativ sind, durch graue Tönung gekennzeichnet).

Nur dann, wenn im Zuge der Bildung des aktivierten Komplexes die HOMO/LUMO-Überlappung an Orten der neu zu knüpfenden Bindungen zu bindenden Wechselbeziehungen führt,

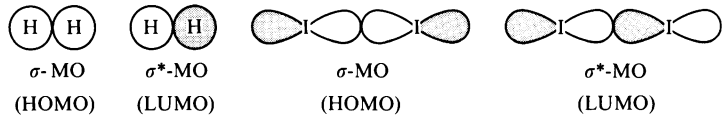
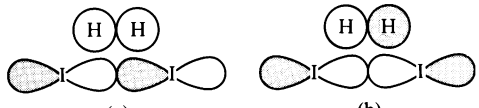


Abb. 10.67

[29] »HOMO« leitet sich von highest occupied molecular orbital, »LUMO« von lowest unoccupied molecular orbital ab. HOMO und LUMO werden auch als »Frontier-Orbitale« bezeichnet.

weist ein bimolekularer Synchronprozess keine allzu hohe Aktivierungsenergie auf und ist mithin möglich (»symmetrieerlaubt«)[30]. Wie nun aus den MO-Formeln (10.41a) und (10.41b) für die Übergangsstufe der Synchronreaktion (10.43) hervorgeht, trifft letzteres im Falle der HI-Bildung nicht zu. Weder die Überlappung des bindenden σ-MOs des Wasserstoffs (HOMO) mit dem antibindenden σ^*-MO des Iods (LUMO) noch die Überlappung des antibindenden σ^*-MOs des Wasserstoffs (LUMO) mit dem bindenden σ-MO des Iods (HOMO) führt hier – wie gefordert – gleich zu zwei neuen bindenden Wechselbeziehungen zwischen Wasserstoff und Iod:



(10.44)

Folglich könnte die HI-Bildung durch Synchronreaktion von H_2 und I_2 höchstens im Zuge einer Änderung der Orbitalsymmetrie (Orbitalphase) erfolgen, was eine unrealistisch hohe Aktivierungsenergie erfordern würde. Die synchrone HI-Bildung stellt mithin eine »symmetrieverbotene« Reaktion dar. Sie kann also nicht einstufig gemäß (10.44) erfolgen, sondern muss sich im Zuge eines Mehrstufenprozesses abwickeln. Diese Forderung steht in befriedigender Übereinstimmung mit dem Experiment (S. 416), wonach sich H_2 und I_2 in mehreren radikalischen Schritten in HI umwandeln (»Radikal-Stufenprozeß« der HI-Bildung).

Verbotene Vier-, erlaubte Sechselektronenprozesse. Ähnlich wie bei Iodwasserstoff bleibt die Orbitalsymmetrie auch bei der Hydrierung von F_2, Cl_2, Br_2 und vielen anderen Molekülen (z. B. O_2, N_2, C_2H_4, C_2H_2) nicht erhalten, sodass die Umsetzungen mit Wasserstoff in jedem Falle mehrstufig verlaufen müssen: die betreffenden Hydrierungsprodukte (HF, HCl, HBr, H_2O, NH_3, C_2H_6 usw.) bilden sich auf dem Wege radikalischer Mehrstufenprozesse (vgl. Reaktionen von Wasserstoff mit Halogenen (S. 426) bzw. Sauerstoff (S. 427), die naturgemäß erheblich energieaufwendiger als erlaubte Synchronprozesse sind. Somit wird verständlich, dass Hydrierungen häufig erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen genügend rasch verlaufen (vgl. S. 293).

Ganz allgemein ist der einstufige (synchrone) Ablauf von Vierzentren-(Vierelektronen-)Prozessen, bei welchen wie im Falle von (10.44) eine cyclische Verschiebung von zwei chemischen Bindungen zwischen den vier Reaktionszentren (z. B. H, H, I und I) erfolgt, symmetrieverboten.[31] Derartige Prozesse verlaufen dementsprechend auf mehrstufigen, mehr oder weniger energieaufwendigen Umwegen. So ist etwa die stark exotherme Wasserstoffeliminierung aus Diimin N_2H_2 (»Zerfall von Diimin«) bzw. die [2 + 2]-Cycloaddition von Ethylen C_2H_4 kinetisch erheblich gehemmt (s. Abb. 10.68). (Für weitere Beispiele vgl. u. a. auch den nicht konzertiert erfolgenden Zerfall von O_2F_2 in O_2 und F_2 (S. 421) sowie den Zerfall von 2 NO in N_2 und O_2.)

Zum Unterschied von Reaktionen des oben erwähnten Typs sind Sechszentren-(Sechselektronen-) Prozesse, bei welchen wie in den nachfolgenden Umsetzungsbeispielen eine cyclische Verschiebung von drei chemischen Bindungen (allgemein: drei Elektronenpaaren) zwischen 6 Reaktionszentren erfolgt, symmetrieerlaubt (s. Abb. 10.69).

---

[30] Die Tatsache, dass eine Reaktion symmetrieerlaubt ist, schließt allerdings nicht aus, dass sie trotzdem sehr langsam verläuft. Denn auch bei einer insgesamt positiven HOMO/LUMO-Überlappung kann der Übergangszustand einer bimolekularen Synchronreaktion aus entropischen, elektrostatischen, sterischen oder quantenmechanischen Gründen (hohe Aktivierungsentropie, gegenseitige Abstoßung von Elektronen nicht reagierender Liganden des Edukts, wenig wirkungsvolle HOMO/LUMO-Überlappung) nur geringe Stabilität aufweisen.

[31] Diese Regel gilt einerseits nur für den thermisch aktivierten, nicht für den photochemisch aktivierten Reaktionsablauf, andererseits nur für einen Übergangszustand, in welchem die 4 Reaktionszentren in einer Ebene liegen, nicht aber für einen aktivierten Komplex, in welchem die 4 Zentren tetraedrisch verzerrt angeordnet sind (vgl. Singulett-Sauerstoff, S. 567). Letztere Anordnung verbietet sich jedoch im allgemeinen aus Ringspannungsgründen (wenig wirkungsvolle Orbitalüberlappung im aktivierten Komplex) und wird nur in Ausnahmefällen eingenommen (möglicherweise im Falle des Sauerstoffatomaustauschs zwischen zwei O_2-Molekülen, der erheblich rascher erfolgt (E_a 170 kJ mol^{-1}) als z. B. der mehrstufig und radikalisch verlaufende Wasserstoffatomaustausch zwischen H_2-Molekülen (E_a 420 kJ mol^{-1})).

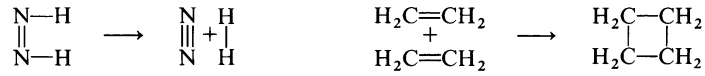


Abb. 10.68

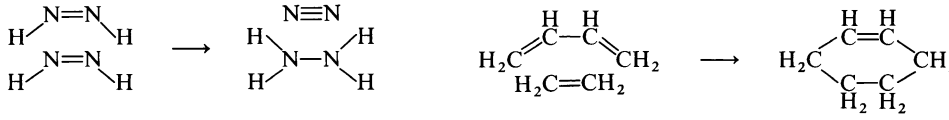
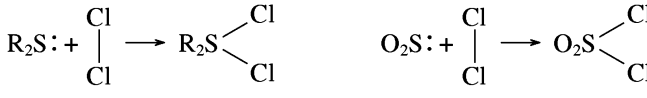


Abb. 10.69

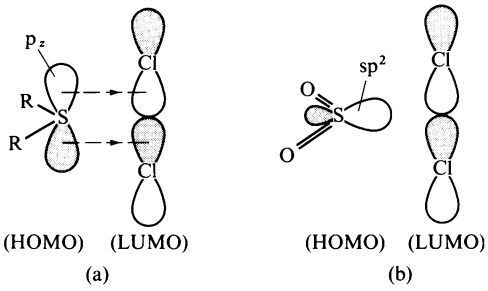
Dementsprechend überträgt Diimin seinen Wasserstoff sehr leicht auf die Doppelbindung eines anderen Diiminmoleküls (»Disproportionierung von Diimin«) oder eines anderen ungesättigten Moleküls (z. B. Alkens, vgl. S. 783) bzw. lagern organische Diene wie etwa Butadien C_4H_6 leicht Alkene wie Ethylen an (»Diels-Alder-Reaktion«).

Wahl von HOMO und LUMO, Geometrie des Übergangszustandes. Die Betrachtung des höchsten besetzten und niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals stellt eine besonders einfache (wenn auch nicht in jedem Falle praktikable) Methode zur Unterscheidung zwischen symmetrieerlaubten und -verbotenen Synchronreaktionen dar. Dabei wählt man HOMO und LUMO zweckmäßig in der Weise, dass mit dem fiktiven Übergang von Elektronen des obersten besetzten in das unterste unbesetzte Molekülorbital eine Lockerung jener Eduktbindungen bzw. eine Knüpfung jener Produktbindungen verbunden ist, welche im Zuge der betreffenden Synchronreaktion tatsächlich zu spalten bzw. neu zu bilden sind. Darüber hinaus nähert man die Edukte mit Vorteil in der Weise einander, dass im Übergangszustand die Produkte bereits vorgebildet sind.

So wird etwa im Falle der Chlorierung von Sulfanen R_2S bzw. Schwefeldioxid SO_2:



ein freies Schwefelelektronenpaar in die neu zu knüpfenden SCl-Bindungen einbezogen. Demgemäß wählt man hier die Orbitale der betreffenden Elektronenpaare (ein p_z-Orbital im Falle von R_2S, ein sp^2-Orbital im Falle von SO_2) zweckmäßig als HOMO und demgemäß das antibindende σ^*-Molekülorbital von Chlor als LUMO. Nähert man nun die Edukte R_2S und Cl_2 bzw. SO_2 und Cl_2 »produktgeometriegerecht«, so resultiert ersichtlicherweise in ersterem Reaktionsfall (10.45a) eine HOMO/LUMO-Beziehung, in letzterem (10.45b) aber keine. Mithin ist eine synchrone Chlorierung von R_2S symmetrieerlaubt und die von SO_2 symmetrieverboten.



(10.45)

Wie aus den wiedergegebenen Formeln (10.45a) und (10.45b) nämlich hervorgeht (s-AO jeweils nicht berücksichtigt), führt die HOMO/LUMO-Überlappung nur im Falle der R_2S/Cl_2-Umsetzung nicht dagegen im Falle der SO_2/Cl_2-Umsetzung zu bindenden Wechselbeziehungen

an den Stellen beider neu zu knüpfenden SCl-Bindungen. Somit wird nunmehr auch verständlich, dass in der Gasphase die Chlorierung von SO_2 – anders als die Chlorierung von R_2S – aus Gründen der Orbitalsymmetrie nicht auf dem Wege eines energetisch günstigen Synchronprozesses, sondern auf dem Wege eines energetisch aufwendigeren Radikalstufenprozesses (vgl. S. 424) abläuft.

Aus dem gleichen Grunde wie die Chlorierung von SO_2 ist etwa auch die synchrone Chlorierung von Kohlenoxid CO oder von Germaniumdichlorid $GeCl_2$ symmetrieverboten. Beide Reaktionen verlaufen demgemäß in der Gasphase nur langsam auf mehrstufigem, radikalischem Wege. Andererseits sind etwa synchrone α-Additionen von Halogenen nicht nur an Sulfane, sondern auch an Halogene, Phosphane PR_3 usw. bzw. umgekehrt α-Eliminierungen von Halogenen aus Interhalogenen $HalHal_n$, Sulfuranen R_2SHal_2, Phosphoranen R_3PHal_2 usw. symmetrieerlaubt. So erfolgen Gasphasenreaktionen wie z. B. die reversible Chlorierung von Phosphortrichlorid zu Phosphorpentachlorid ($PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5$) oder die Fluorierung von Brom zu Bromtrifluorid ($BrBr + F_2 \rightleftharpoons BrBrF_2 \rightleftharpoons BrF + BrF$; $BrF + F_2 \longrightarrow BrF_3$) rasch.

Elektronenfluss. Für den glatten Verlauf von α-Additionen und -Eliminierungen (bzw. auch von anderen symmetrieerlaubten Synchronreaktionen) ist es aus energetischen Gründen in der Regel notwendig, dass der HOMO/LUMO-Elektronenfluss von den elektropositiveren zu den elektronegativeren Reaktionszentren hin erfolgt. Häufig beobachtet man aber bereits dann eine Reaktionshemmung, wenn die elektronenliefernden Zentren nur wenig elektropositiver als die elektronenaufnehmenden Zentren sind. So erfolgt etwa die synchrone α-Addition von Fluor an das relativ elektronegative Chlor der Verbindung ClF bzw. das Xenon der Verbindung XeF_2 bereits langsamer als die tatsächlich verwirklichte oberhalb von 200 °C einsetzende mehrstufige α-Addition auf radikalischem Wege.

Das experimentell vielfach (insbesondere in der organischen Chemie) bestätigte Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie lässt sich auf alle chemischen Einstufenprozesse anwenden und wird uns noch mehrmals begegnen.

4 Stereochemie der Moleküle

i **Geschichtliches.** Die Geschichte der Stereochemie setzte nach Auffinden des polarisierten Lichts (E. L. Malus, 1808) vor knapp 200 Jahren mit der Entdeckung seiner optischen Drehung beim Durchtritt durch bestimmte Kristalle wie Quarz (D. F. J. Arago, 1811) oder durch Lösungen gewisser Substanzen wie Zucker (J. B. Biot, 1813) ein. Es folgte die erstmalige Spaltung eines Racemats in optische Antipoden – nämlich von Traubensäure in (+)- und (−)-Weinsäure (jeweils Natriumammonium-Salz) – durch Kristallauslese (L. Pasteur, 1848). Als Ursache der optischen Isomerie vermutete Pasteur um 1860 das Vorliegen »spiegelbildisomerer« Moleküle, eine Idee, die 1884 in der Theorie der Tetraederstruktur des Kohlenstoffatoms (J. H. van't Hoff, 1852–1911; Nobelpreis 1901) eine exakte Formulierung fand und zur Begründung der modernen Stereochemie führte. Das Tetraedermodell ermöglichte van't Hoff zugleich die (geometrisch richtige) Deutung der von J. Wislicenus (1873) entdeckten »Ethylenisomerie« als *cis-trans*-Isomerie. Ähnlich wie für die Lehre vom Bau der Moleküle spielten geometrische und optische Isomerie in der Folgezeit für die Entwicklung der Koordinationslehre durch A. Werner (1866–1919; Nobelpreis 1913) und die Erkenntnisse über Reaktionsmechanismen eine entscheidende Rolle (stereochemische Unternehmungen führten etwa P. Walden im Jahre 1896 zur Entdeckung des nach ihm benannten Inversions-Substitutionsmechanismus). Das besonders aktuelle Problem einer enantiomeren Synthese führte erstmals 1930 unter Zuhilfenahme von zirkular polarisiertem Licht (W. Kuhn, E. Knopf) und später unter Verwendung eines optisch aktiven Katalysators (H. Nozaki und Mitarbeiter, 1966) zu bescheidenen Erfolgen (vgl. hierzu enantiomere Katalyse, S. 455). Nachdem im Anschluss an die erstmalige Trennung der Traubensäure in d- und l-Weinsäure (L. Pasteur, 1848) eine Reihe optisch aktiver Kohlenstoffverbindungen Cabcd aufgefunden worden waren, wurden (i) mit der Trennung quartärer Ammoniumsalze $[Nabcd]^+X^-$ (Le Bel, 1891; W. J. Pope und S. J. Peacky, 1899) sowie siliciumorganischer Verbindungen Siabcd (F. S. Kipping, 1907) erstmals optische Antipoden ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom gewonnen, (ii) mit

den Spiegelbildisomeren vom Typus CHDRR′ (E. L. Eliel sowie – unabhängig – E. R. Alexander 1949) erstmals optische Isomere mit isotopensubstituierten Zentren erhalten und (iii) mit der Spaltung der Phosphorverbindung $P(CH_3)(C_3H_7)(C_6H_5)$ (L. Horner, 1969) bzw. der Manganverbindung $[Mn(CO)(NO)(C_5H_5)(PPh_3)]^+PF_6^-$ (H. Brunner, 1969) in Enantiomere erstmals optische Antipoden mit einem pyramidalen Nichtmetall-Zentrum – bzw. tetraedrischen Metall-Zentrum isoliert. Die Frage nach der absoluten Konfiguration eines Stereoisomeren (Natriumrubidiumsalz der (+)-Weinsäure) löste 1951 erstmals J. M. Bijvoet durch die von ihm entdeckte anomale Röntgenstreuung.

Fragen nach der Zahl möglicher Konfigurations- oder Konformationsisomerer eines Moleküls (z. B. eines Phosphorwasserstoff P_nH_m oder einer Koordinationsverbindung ML_n, S. 865, 1550) lassen sich ebenso wie Fragen nach der Synthese und Reaktivität von Molekülen bestimmter Konfiguration oder Konformation durch »stereochemische« Überlegungen lösen. Denn die Stereochemie umfasst als aktuelles Teilgebiet der Chemie einerseits die Lehre von der »stereochemischen Isomerie« (»Stereoisomerie«)[32], d. h. die Lehre vom räumlichen Bau der Moleküle gleicher Summenformel und Atomverknüpfung (»Konstitution«, S. 357) aber ungleicher Atomanordnung (»Konfiguration«, »Konformation«, S. 152), also unterschiedlicher dreidimensionaler Architektur (»Topographie«)[32], andererseits die Lehre von der »stereo-chemischen Dynamik« (»Stereodynamik«), d. h. die Lehre vom räumlichen Ablauf der chemischen Reaktionen stereoisomerer Moleküle (»Stereoselektivität«, »Stereospezifität«).

In den folgenden beiden Unterkapiteln soll nunmehr die »stereochemische Isomerie« und »Dynamik« etwas eingehender besprochen werden.

4.1 Stereochemische Isomerie (Stereoisomerie)

Wie auf S. 357 bereits angedeutet wurde, unterscheidet man bei stereochemischen Isomeren (Stereoisomeren)[32] zwischen Isomeren, die sich in der geometrischen Stellung von Atomen oder Atomgruppen zueinander unterscheiden (»Diastereoisomere«, »Diastereomere«, »geometrische Isomere«) und Isomeren, deren Atome zwar stellungsgleich sind, die sich aber wie Bild- und Spiegelbild zueinander verhalten (»Enantiomere«[32], »Spiegelbildisomere«). Nachfolgend sei zunächst auf die Erscheinung der »Enantiomerie«, dann auf die der »Diastereomerie« eingegangen (vgl. hierzu auch die Unterkapitel zur Stereochemie der acyclischen Phosphane sowie der Metallkomplexe, S. 865, 1550). Bezüglich der Nomenklatur der Stereoisomere vgl. Anh. VIII.

4.1.1 Enantiomerie

In der belebten und unbelebten Umwelt macht man immer wieder die eindrucksvolle Beobachtung, dass sich zwei gleichartige Objekte wie etwa die menschlichen Hände und Füße, die gewundenen Säulen zu beiden Seiten eines Barockaltars, gut ausgebildete Bergkristalle, Holzschrauben, Spielwürfel auch nach Drehen und Wenden nicht zur Deckung bringen lassen. Die betreffenden Objekte (rechte und linke Hand, rechter und linker Fuß, rechts- und linksgängige Säule, Rechts- und Linksquarz, Schraube mit Rechts- und Linksgewinde, Würfel mit Rechts- oder Linksanordnung der durch Punkte wiedergegebenen Zahlenfolge 1, 2, 3) sind in ihrer Gestalt »gegenteilig« (»enantiomer«)[32]. Sie verhalten sich wie Bild und Spiegelbild zueinander und zeigen die Eigenschaft der »Händigkeit« (Chiralität)[32].

Die Erscheinung der Enantiomerie (Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie) ist nicht auf Objekte der Makrowelt beschränkt, sondern findet sich auch in der Mikrowelt u. a. solcher Moleküle, welche wie organische »Zucker« $CH_2OH(^*CHOH)_nCHO$ (z. B. Glycerinaldehyd $CH_2OH-{}^*CHOH-CHO$, Aldotetrose $CH_2OH-{}^*CHOH-{}^*CHOH-CHO$) oder anorganische

[32] stereos (griech.) = fest, starr hart; topos (griech.) = Ort, Platz, Stelle; homos (griech.) = derselbe; isos (griech.) = gleich; meros bzw. meris (griech.) = Teil, Teilchen; dia (griech.) = auseinander (diastereomer = räumlich auseinander); enantion (griech.) = Gegenteil; cheir (griech.) = Hand (Chiralitätsisomere verhalten sich zueinander wie rechte und linke Hand); pro (griech.) = vor; dis (lat.) = zwischen; meso von mesos (griech.) = mitten, zwischen.

»Phosphane« $PH_2(^*PH)_nP(PH_2)_2$ (z. B. Isopentaphosphan $PH_2-{}^*PH-P(PH_2)_2$, Isohexaphosphan $PH_2-(^*PH-)_2{}^*P(PH_2)_2$) »asymmetrische«, d. h. mit unterschiedlichen Resten substituierte tetraedrische oder pyramidale Atome enthalten (»asymmetrische« bzw. »chirale« Atome; in den Formeln durch Sterne markiert). Als Beispiele sind nachfolgend die beiden spiegelbildisomeren, nicht zur Deckung zu bringenden Formen von »Glycerinaldehyd« und »Isopentaphosphan« in »Tetraederdarstellung« wiedergegeben[33] (s. Abb. 10.70).

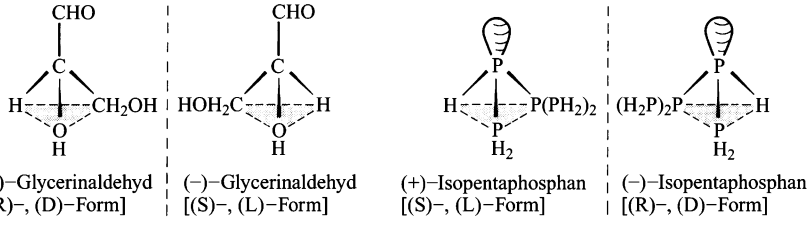


Abb. 10.70

Zur bildlichen Wiedergabe chiraler Moleküle mit einem tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentrum benützt man neben der »Keilprojektion« vielfach die »Fischer-Projektion«, die wie folgt erhalten wird: man dreht das Enantiomere Eabcd, dessen Chiralitätszentrum man sich in der Papierebene liegend denkt, derart, dass zwei Bindungen (wenn möglich zwischen gleichen Atomen) vertikal nach hinten und zwei Bindungen horizontal nach vorne gerichtet sind. In dieser Lage führen z. B. die Antipoden des Glycerinaldehyds zu den Keilprojektionsformeln, die nachfolgend ganz links und rechts wiedergegeben sind. Die Fischer-Projektionsformeln von Glycerinaldehyd gehen hieraus durch Projektion der Bindung und Gruppen a, b, c, d auf die Papierebene hervor (s. Abb. 10.71).

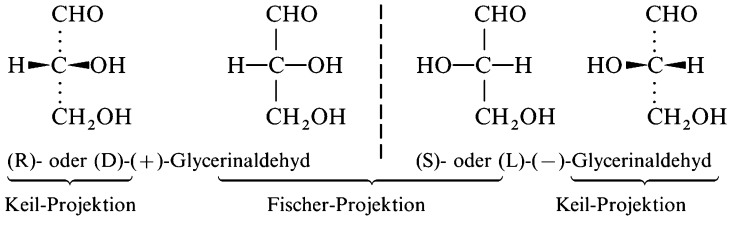


Abb. 10.71

Hierbei ist die Stellung der vertikal angeordneten Substituenten ohne Bedeutung, da die Fischer-Projektionsformeln um 180° (aber nicht um 90°) in der Papierebene gedreht werden können, ohne dass sich die Konfiguration ändert. (D)- und (L)-Glycerinaldehyd bezieht sich auf die Stellung (rechts oder links) der OH-Gruppe in den Projektionsformeln. Bezüglich (R)- und (S)-Glycerinaldehyd vgl. Nomenklatur chiraler Verbindungen, Anh. VIII.

Enantiomere Verbindungsformen wie etwa die spiegelbildisomeren Glycerinaldehyde sind in allen ihren skalaren physikalischen Eigenschaften wie Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dampfdruck, Dichte, Brechungsindex, Dipolmoment, Energieinhalt, Schwingungs-, Ultraviolett-, Kernresonanz-, Massenspektrum, Röntgen- und Elektronendiffraktion identisch. Entsprechendes gilt für die chemische Reaktivität chiralitätsisomerer Moleküle hinsichtlich aller achiraler Stoffe (z. B. haben Enantiomere gleiche Acidität bzw. Basizität in Wasser). Sie unterscheiden sich aber in

[33] (+), (−) = Drehung der Ebene polarisierten Lichts im Uhrzeigersinn, im Gegenuhrzeigersinn; d, D von dexter (lat.) = rechts; l, L von laevus (lat.) = links; R von rectus (lat.) = rechts; S von sinister (lat.) = links.

nicht-skalaren physikalischen Observablen, also etwa in ihrem Verhalten gegenüber polarisiertem Licht, dessen Ebene sie in einem Isomerenfalle nach rechts, im anderen Isomerenfalle nach links drehen[34]. Auch zeigen sie unterschiedliche Reaktivität hinsichtlich chiraler Stoffe (vgl. S. 455).

Wegen ihrer »optischen Aktivität« bezeichnet man Enantiomere auch als optische Isomere (»optische Antipoden«) und charakterisiert die Antipoden durch die Namenspräfixe (+) und (−) bzw. (d) und (l)[33], das Gemisch (»Racemat«) aus gleichen Mengen der Antipoden durch das Präfix (±) oder (d, l). Bezüglich der Präfixe R, S, D, L vgl. Nomenklatur optischer Isomerer, Anh. VIII.

Moleküle mit einem Chiralitätszentrum

Enantiomerie (Spiegelbildisomerie, Chiralitätsisomerie, optische Isomerie) beobachtet man – wie oben erwähnt – bei allen Molekülen des Typs Eabcd, in welchen ein »tetraedrisches« Atom E (Chiralitätszentrum, Asymmetriezentrum) von vier verschiedenen Atomen oder Atomgruppen a, b, c, d umgeben ist. Eine der vier Gruppen kann hierbei ein freies Elektronenpaar sein, was zu einem »pyramidalen« (»pseudotetraedrischen«) Atom E mit drei verschiedenen Atomen oder Atomgruppen führt. Auch lassen sich im Falle tetraedrischer Atome die vier verschiedenen einzähnigen Reste a, b, c, d durch zwei gleichartige zweizähnige Liganden ab ersetzen (s. Abb. 10.72).

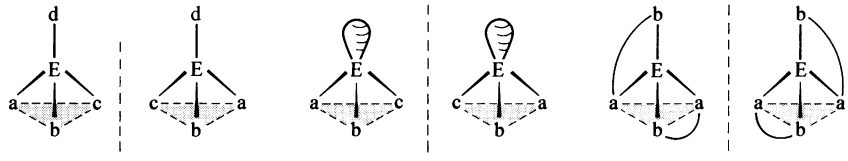


Abb. 10.72

Enantiomerie findet sich zudem bei nicht-planaren Komplexen mit höher als vierfach koordiniertem Zentralatom (z. B. bei oktaedrisch gebauten Komplexen, S. 1581), jedoch nicht bei allen planaren Komplexen.

Das zentrale Atom E der tetraedrischen und pyramidalen Komplexe kann ein Element der »vierten« Hauptgruppe sein (E = C, Si, Ge, Sn in Eabcd bzw. :Eabc$^-$), aber ebensogut ein Element der »zweiten« Hauptgruppe (z. B. E = Be in Eabcd^{2-}), der »dritten« Hauptgruppe (z. B. E = B in Eabcd$^-$), der »fünften« Hauptgruppe (E = N, P, As, Sb in :Eabc, O=Eabc bzw. Eabcd$^+$), der »sechsten« Hauptgruppe (E = O, S, Se, Te in :Eabc$^+$ bzw. E = S in O=Eab) oder auch ein Element der Nebengruppe. Allerdings lassen sich die beiden (energiegleichen) Enantiomeren nur als Isomerengemisch isolieren, falls die Isomerisierungsaktivierungsbarrieren wie im Falle vieler enantiomerer »Carbanionen« [:Cabc]$^-$, »Amine« [:Nabc], »Oxoniumionen« [:Oabc]$^+$ und

[34] Bestimmung der optischen Drehung. Die Bestimmung der spezifischen optischen Drehung $[\alpha]_\lambda^t$ eines Enantiomeren in Lösung bei bestimmter Temperatur T [°C] (meist 25 °C) mit Licht der Wellenlänge λ [nm] (meist die gelbe D-Linie des Natriums bei 589.3 nm) erfolgt mithilfe von Biots Gesetz: $\alpha = [\alpha]_\lambda^t \cdot l \cdot d$ (α = gefundener Drehwinkel; l = Wegstrecke des polarisierten Lichts in der Lösung in [dm]; d = Dichte des Enantiomeren im Solvens in [g ml^{-1}]. Beispielsweise beträgt $[\alpha]_D^{20}$ für (D)-Glycerinaldehyd +13.8°. Die spezifische optische Drehung $[\alpha]_D^{20}$ kann sehr kleine und sehr große Werte annehmen (z. B. 0.8° für *CHD(CH_3)(C_5H_6) und 375° für [*Mn(CO)(NO)(C_5H_5)(PPh_3)]$^+$). Da $[\alpha]_\lambda^t$ lösungsmittelabhängig und nicht immer exakt proportional der Konzentration ansteigt, fügt man dem Wert für die spezifische Drehung ggfs. das verwendete Lösungsmittel und die Messkonzentration c [g/100 ml] bei (z. B. beträgt für (L)-Alanin *CH(NH_2)(CH_3)(COOH) $[\alpha]_D^{25} = +2.7°$ (H_2O, c 10.3).

Tab. 10.8 Symmetrie, Chiralität und optische Aktivität von Molekülen.

Symmetrie-elemente		Molekül-Symmetrie	Chiralität	optische Aktivität
S_n	C_n			
+	+	symmetrisch	achiral	−
+	−	symmetrisch	achiral[a]	−
−	+	dissymmetrisch	chiral	+
−	−[b]	asymmetrisch	chiral	+

a Im Falle S_1: prochiral.
b Außer C_1.

»Metallkomplexe« [Mabcd] vergleichsweise klein sind (vgl. hierzu Pseudorotation bzw. Inversion, S. 763, 893). Sind andererseits die Isomerisierungsaktivierungsbarrieren genügend hoch wie im Falle der tetraedrisch gebauten Komplexe Eabcd eines Hauptgruppenelements oder der pyramidal gebauten Komplexe :Eabc eines Hauptgruppenelements E ab der 3. Periode, so lassen sich die optischen Antipoden voneinander trennen und in Substanz isolieren. Im Sinne des auf S. 357 Besprochenen bezeichnet man die kinetisch instabileren (labilen) Enantiomeren auch als Konformationsisomere, die kinetisch stabileren Enantiomeren als Konfigurationsisomere. In ersterem Falle kommt den isomeren Molekülen somit enantiomere Konformation, im letzteren Falle enantiomere Konfiguration zu.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 197 sowie Tab. 10.8). Enantiomere (chirale) Moleküle zeichnen sich ganz allgemein durch das Fehlen einer Drehspiegelachse S_n aus. Drehachsen C_n sind demgegenüber mit einer Molekülchiralität vereinbar (s. unten). Das »Chiralitätszentrum« (Asymmetriezentrum) chiraler und damit optisch aktiver Moleküle des Typus Eabcd (z. B. CHBrClF) ist etwa dadurch charakterisiert, dass es außer der Identität, d. h. einer einzähligen Drehachse, kein Symmetrieelement besitzt.

Weisen andererseits Moleküle wie CH_2BrCl oder BrClC=O zusätzlich eine Spiegelebene σ, d. h. eine einzählige Drehspiegelachse S_1 auf, so bezeichnet man sie als prochiral[32], ihre Zentren als »Prochiralitätszentren«. Die durch eine Spiegelung miteinander verknüpften Atome oder Atomgruppen prochiraler Moleküle (z. B. die beiden H-Atome in CH_2BrCl) stehen miteinander in »heterotoper« (»enantiotoper«[32]) Beziehung und sind nur scheinbar äquivalent (vgl. S. 203); es führt nämlich der Ersatz einer der beiden enantiotopen Gruppen durch einen anderen Rest – also etwa das eine oder andere H-Atom in CH_2BrCl durch ein I-Atom – zu Enantiomeren. Entsprechendes gilt im Falle planarer prochiraler Moleküle wie BrClC=O für die Räume oberhalb und unterhalb der Molekülspiegelebene: sie sind enantiotop und nur scheinbar äquivalent. Als Folge hiervon führt etwa die H_2-Addition auf der einen oder anderen Seite des Moleküls BrClC=O zu Enantiomeren (s. Abb. 10.73). Prochirale Moleküle zeichnen sich somit dadurch

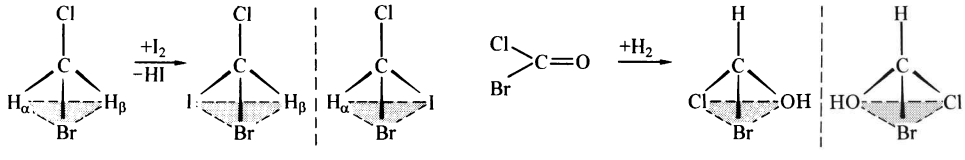


Abb. 10.73

aus, dass sie durch eine einmalige Operation (Substitution, Addition) an Prochiralitätszentren in chirale Moleküle überführt werden können[35].

Weisen Moleküle wie CH_3Cl, CH_2Cl_2, $Cl_2C{=}O$, HCN mehrere Spiegelebenen und Drehachsen auf, so bezeichnet man sie als achiral, ihre Zentren als »Achiralitätszentren«. Die durch Drehungen miteinander verknüpften äquivalenten Atome oder Atomgruppen achiraler Moleküle (z. B. die H-Atome in CH_3Cl, CH_2Cl_2 bzw. die Cl-Atome in $Cl_2C{=}O$) stehen miteinander in »homotoper«[32] Beziehung. Die Substitution eines homotopen Atoms führt – anders als die eines heterotopen Atoms – nicht zu einer Molekülchiralität.

Moleküle mit mehreren Chiralitätszentren

Enthält ein Molekül *n* Chiralitätszentren (Asymmetriezentren), so wächst die Zahl denkbarer stereoisomerer Moleküle auf 2^n. Allerdings stehen dann die einzelnen Isomeren größtenteils nicht in enantiomerer, sondern diastereomerer Beziehung, da für ein bestimmtes Konfigurationsisomeres höchstens ein Enantiomeres existieren kann. Bei *n* Chiralitätszentren gibt es somit maximal $2^n : 2 = 2^{n-1}$ Enantiomerenpaare und immer 2^{n-1} Diastereomere. Beispielsweise finden sich unter den vier möglichen Stereoisomeren des Zuckers »Aldotetrose« $CH_2OH{-}{*}CHOH{-}{*}CHOH{-}CHO$ ($n = 2$; $2^n = 4$) zwei Enantiomerenpaare ($2^{n-1} = 2$), nämlich die optisch-aktiven Formen mit (R,R)- und (S,S)-konfigurierten C-Atomen (= Threose) sowie die dazu diastereomeren optisch-aktiven Formen mit (R,S)- und (S,R)-konfigurierten C-Atomen (= Erythrose) (s. Abb. 10.74). Dabei sind die Enantiomerenpaare immer dadurch charakterisiert, dass sich alle *n* chiralen Zentren der beiden Molekülisomeren spiegelbildlich verhalten (vgl. (+)- und (−)-Threose bzw. (+)- und (−)-Erythrose), während bei Diastereomeren eines Moleküls mit mehreren asymmetrischen Atomen ein Teil der chiralen Zentren identisch konfiguriert ist (vgl. (+)- bzw. (−)-Threose mit (+)- oder (−)-Erythrose). Die für Diastereomere geforderte unterschiedliche räumliche Anordnung gleicher Gruppen zeigt sich in der für Threose und Erythrose getroffenen gestaffelten Orientierung der Substituenten darin, dass die OH-Gruppen in Threose *gauche*, in Erythrose *trans* angeordnet sind.

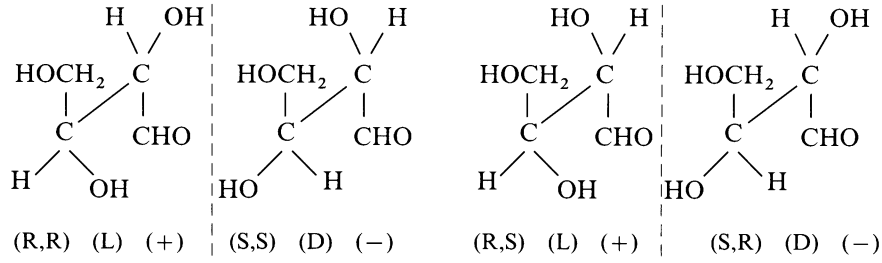


Abb. 10.74

[35] Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül $Ea_2b{*}c$ wie $CH_2(CH_3)(*CHClCH_3)$ einen chiralen Substituenten *c, so entfällt die Molekülspiegelebene und die beiden gleichartigen Substituenten a (Wasserstoff im Beispiel) sind nicht mehr enantiotop, sondern diastereotop[32]. Sie unterscheiden sich in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und liefern z. B. unterschiedliche Signale im NMR-Spektrum (vgl. einschlägige Literatur); auch führt die Substitution der einen oder der dazu diastereotopen Gruppe zu Diastereomeren in unterschiedlicher Ausbeute (z. B. liefert die Chlorierung von optisch aktivem 2-Chlorbutan $CH_2(CH_3)(*CHClCH_3)$ in 30 % Ausbeute (70 % Ausbeute) optisch aktives (inaktives) $*CHCl(CH_3)(*CHClCH_3)$; Näheres S. 448). Enthält ein tetraedrisch gebautes Molekül Ea_2bc zwei Substitutenten a mit prochiralem Zentrum (z. B. CH_2-Gruppen in $CHCl(CH_2CH_3)_2$), so verhalten sich diese ebenfalls diastereotop.

Symmetriebetrachtungen (vgl. S. 197). Wie weiter oben besprochen wurde, ist das Fehlen einer Drehspiegelachse eine notwendige und hinreichende Bedingung für Enantiomerie. Moleküle mit einer Spiegelebene ($\equiv S_1$), einem Inversionszentrum ($\equiv S_2$) oder einer drei-, vier- und höherzähligen Drehspiegelachse S_n sind infolgedessen achiral und bilden keine Enantiomeren, wogegen Moleküle, die außer der einzähligen Achse C_1 kein Symmetrieelement aufweisen (asymmetrische Moleküle), oder Moleküle mit einer zwei-, drei- und höherzähligen Drehachse C_n (dissymmetrische[32] Moleküle) Chiralität und optische Aktivität zeigen (vgl. Tab. 10.8). Die Ab- oder Anwesenheit von Asymmetriezentren stellt hierbei kein hinreichendes Kriterium für Achiralität oder Chiralität dar. So existieren chirale Moleküle ohne asymmetrisches Atom (z. B. Allene des Typs $RR'C{=}C{=}CR''R'''$); auch sind nicht alle Moleküle mit asymmetrischen Atomen chiral. Beispielsweise ist unter den vier möglichen Formen der – für die Entwicklung der Stereochemie (vgl. S. 443) bedeutungsvollen – »Weinsäure« HOOC−*CHOH−*CHOH−COOH zwar die (R,R)- nicht mit der spiegelbildlichen (S,S)-Weinsäure zur Deckung zu bringen, jedoch die (R,S)- mit der spiegelbildlichen (S,R)-Weinsäure. Erstere beiden Formen ((+)- und (−)-Weinsäure) stellen demzufolge optisch-aktive (chirale) Konfigurationsisomere dar, letztere beiden Formen (*meso*-Weinsäure[32]) besitzen ein Inversionszentrum und sind trotz ihrer beiden asymmetrischen C-Atome optisch-inaktiv (achiral), weil sich die Beträge der entgegengesetzt konfigurierten C-Atome zur optischen Drehung zu Null kompensieren. Vielfach wird aus ähnlichen Gründen (Vorliegen von Drehspiegelachsen) die Zahl 2^n denkbarer Isomerer eines Moleküls mit n Chiralitätszentren nicht erreicht. (d,l)- und meso-Weinsäure unterscheiden sich als Diastereomere in allen ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Z. B. ist die bei 174 °C schmelzende Traubensäure dichter, wasserlöslicher und saurer als die bei 151 °C schmelzende meso-Weinsäure (s. Abb. 10.75).

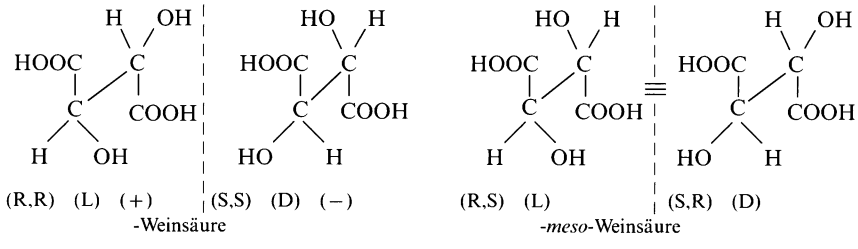


Abb. 10.75

Die bildliche Wiedergabe chiraler Moleküle mit mehreren tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentren kann durch perspektivische Projektionsformeln, nämlich Keil-Formeln wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. oben), Sägebock-Formeln wie im Falle von Weinsäure oder Hydrazin (s. oben und S. 771), Newman-Projektionsformeln wie im Falle von Hydrazin (S. 771) sowie Fischer-Projektionsformeln wie im Falle von Glycerinaldehyd (s. oben) erfolgen. Letztere Formeln werden nach den im Anh. VIII besprochenen Regeln für Moleküle mit einem Asymmetriezentrum erstellt (s. oben), indem man diese Regeln der Reihe nach auf die einzelnen Chiralitätszentren eines Moleküls anwendet. Demgemäß ergeben sich etwa für die Threose und Erythrose (S. 450) folgende Fischer-Formeln (s. Abb. 10.76) Keine optische Drehung weist neben der meso-Weinsäure naturgemäß auch ein Gemisch aus gleichen Teilen (+)- und (−)-Weinsäure (= (d,l)-Weinsäure oder Traubensäure) auf. Möglichkeiten der Trennung derartiger 1 : 1-Gemische (Racemate) in optische Antipoden werden nachfolgend besprochen.

Racematspaltungen. Bei Synthesen chiraler Moleküle aus achiralen oder prochiralen Vorstufen entstehen immer Gemische (R,S) mit gleichen Anteilen (R) und (S) an Enantiomeren. Eine Möglichkeit zur – vielfach erwünschten – Spaltung derartiger Racemate in die optischen Antipoden besteht nun darin, dass man die Komponenten des racemischen Gemischs chemisch an

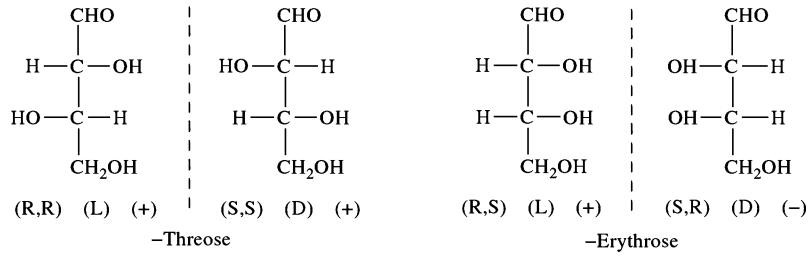


Abb. 10.76

eine (wohlfeile) optisch-aktive Hilfskomponente (R′) (Entsprechendes gilt für (S′)) knüpft. Die gebildeten Produkte (RR′) und (SR′) lassen sich als Diastereomere (s. oben) aufgrund ihrer unterschiedlichen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit) voneinander trennen. Nach chemischer Spaltung der gereinigten Proben (RR′) und (SR′) in (R)/(R′) bzw. (S)/(R′) und Abtrennung der Hilfskomponente (R′) aus den erhaltenen Verbindungsgemischen verbleiben die reinen optisch-aktiven Enantiomeren (R) bzw. (S). Die beschriebene Methode einer »chemischen Racemattrennung« lässt sich mit dem Verfahren der Trennung eines Gemischs (»Racemats«) linker und rechter Handschuhe im »Dunkeln« vergleichen, bei denen man die Handschuh-»Antipoden« durch Stülpen über die linke Hand als »chiralem« Hilfsmittel in »passende« linke und »nicht passende« rechte Handschuhe sortiert.

Man kann racemische Gemische (R,S) auch durch eine mit optisch-aktivem Adsorbens (R′) (z. B. optisch-aktivem Quarz) gefüllte Säule schicken, wobei sich Adsorbate (R,R′) und (S,R′) als physikalische »Verbindungen« bilden. Als Diastereomere sind sie verschieden stabil und durchwandern deshalb die Säule unterschiedlich rasch (»chromatographische Racematspaltung«). Weitere Trennmethoden für racemische Gemische (R,S) beruhen auf der unterschiedlich raschen Bildung von (R,R′) und (S,R′) aus (R,S) und (R′) (»kinetische und biochemische Racematspaltung«, vgl. S. 454). Schließlich lässt sich in wenigen Fällen das auskristallisierte Racemat dann durch Kristallauslese trennen (»mechanische Racematspaltung«), wenn die intermolekularen Kräfte zwischen Enantiomeren gleicher Konfiguration größer als die zwischen Enantiomeren ungleicher Konfiguration sind, sodass beim Auskristallisieren des gelösten Racemats (R,S) grobe Gemische bzw. feine Konglomerate aus Kristallen bzw. Kristalliten der reinen Enantiomeren (··RRR ··) und (··SSS ··) entstehen. Häufig bilden sich allerdings beim Auskristallisieren der Racemate (R,S) – als Folge stärkerer intermolekularer Bindungen zwischen (R) und (S) – molekulare Mischkristalle (feste Racemate) (··RSRSRS ··) beider Enantiomeren. Die festen Racemate stellen Diastereomere zu den festen Konglomeraten dar und haben aus diesem Grunde andere Eigenschaften (Löslichkeiten, Schmelzpunkte) als letztere.

4.1.2 Diastereomerie

Bei Vorliegen von »Diastereomerie« (»geometrischer Isomerie«) unterscheiden sich isomere Moleküle bei gleichem Verknüpfungsprinzip ihrer Atome in der räumlichen (geometrischen) Anordnung von zwei oder mehr Atomen bzw. Atomgruppen an einem Atomzentrum bzw. einem Atomgerüst (vgl. S. 357). Diastereomere (geometrische Isomere) weisen also anders als die Enantiomeren (S. 443), welche gleiche geometrische Molekülgestalt (gleiche Atomabstände) und mithin gleiche skalare Eigenschaften besitzen, verschiedene innermolekulare Atomabstände auf. Als Folge hiervon verhalten sie sich auch in allen skalaren Eigenschaften unterschiedlich.

Ähnlich wie im Falle der Enantiomeren existieren im Falle der Diastereomeren Isomere, die hinsichtlich ihrer Isomerisierung unter Normalbedingungen stabil oder labil sind. Nachfolgend seien zunächst erstere (Konfigurationsisomere), dann letztere (Konformationsisomere) besprochen.

Isomere mit diastereomeren Konfigurationen

Ein wichtiger Spezialfall von Diastereomerie ist die *cis-trans*-Isomerie[36]. Man beobachtet sie u. a. bei Komplexen Ea_2b_2, bei ungesättigten Molekülen abE=Eab oder bei cyclischen Verbindungen abE⁀Eab, in welchem ein Zentrum aus einem Atom E, einer starren, doppelt gebundenen Atomgruppe E=E oder einem cyclischen Atomgerüst E_n mit zwei Paaren von Atomen oder Atomgruppen umgeben ist, wobei die Paare an benachbarten oder entgegengesetzten Ecken eines planaren – oder näherungsweise planaren – Vierecks *cis*- oder *trans*-ständig (Z- oder E-ständig)[36] angeordnet sind (ein Substituentenpaar kann auch ein Paar freier Elektronenpaare sein) (s. Abb. 10.77).

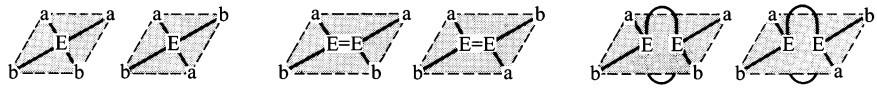


Abb. 10.77

Beispiele für *cis-trans*-isomere Komplexe bilden etwa *cis*- und *trans*-Diammindichlorplatin(II) $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (S. 1582) oder *cis*- und *trans*-Diammindinitropalladium(II) $[Pd(NH_3)_2(NO_2)_2]$, Beispiele für *cis-trans*-isomere ungesättigte Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorethylen ClHC=CHCl, *cis*- und *trans*-1,2-Di-tert-butyl-1,2-dimesityldisilen *t*BuMes Si=SiMes*t*Bu (S. 1582) oder *cis*- und *trans*-Diazen HN=NH (S. 781), Beispiele für *cis*- und *trans*-isomere cyclische Verbindungen *cis*- und *trans*-1,2-Dichlorcyclobutan $CH_2{-}CHCl{-}CHCl{-}CH_2$, *cis*- und *trans*-1,3-Dichlorcyclobutan $CH_2{-}CHCl{-}CH_2{-}CHCl$ oder *cis*- und *trans*-1-Ethyl-2,3-diphenyl*cyclo*triphosphan PPEt−PPh−PPh.

Ähnlich wie von Komplexen Ea_2b_2 bzw. $E_2a_2b_2$ existieren auch von planar gebauten Molekülen Ea_2bc bzw. E_2a_2bc geometrische Isomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a, während planar-strukturierte Substanzen des Typs Ea_3b bzw. E_2a_3b naturgemäß keine Diastereomeren bilden und von planaren Verbindungen des Typs Eabcd sogar drei stereoisomere Formen möglich sind, in welchen die Reste b, c und d der Reihe nach gegenüber von a lokalisiert sind (letztere Diastereomere stellen keine Beispiele der *cis-trans*-, sondern Beispiele eines anderen Falls von geometrischer Isomerie dar) (s. Abb. 10.78).

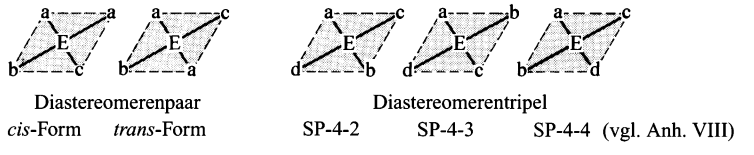


Abb. 10.78

Auch bei Komplexen mit höher als 4-fach koordinierten Zentralatomen treten geometrische Isomere (neben Spiegelbildisomeren) auf. Z. B. bilden oktaedrische Komplexe des Typs Ea_2b_4 bzw. Ea_3b_3 jeweils zwei Diastereomere mit *cis*- und *trans*-ständigen Gruppen a in ersterem sowie mer- und fac-ständigen Gruppen in letzterem Falle[36] (für Einzelheiten vgl. S. 1581). Die Zahl

[36] *cis* (lat.) = diesseits; *trans* (lat.) = jenseits; Z von zusammen; E von entgegengesetzt; facies (lat.) = Gesicht; meridonalis (lat.) = Nord-Süd-Richtung; allos (griech.) = anderer; goni (griech.) = Winkel; syn (griech.) = zusammen; anti (griech.) = gegenüber; incline (engl.) = Neigung; peri (pers.) = strebend; *gauche* (franz.) = schief; eclipsed (engl.) = verdeckt; staggered (engl.) = gestaffelt.

der geometrischen Isomeren hängt hierbei von der Koordinationszahl und der Koordinationsgeometrie des Komplexzentrums sowie von der Anzahl unterschiedlicher (ein- oder mehrzähniger) Liganden ab. Darüber hinaus wächst die Zahl möglicher Diastereomerer naturgemäß mit der Zahl *n* der »diastereomeren« Isomeriezentren (bei *cis-trans*-isomeren Zentren auf 2^n).

Eine weitere Ursache der Diastereomerie kann die Anwesenheit mehrerer Chiralitätszentren sein (»Diastereo-Isomerie« im engeren Sinne). Einzelheiten hierzu wurden bereits auf S. 450 besprochen.

Außer Diastereomeren, die sich wie die Isomeren mit *cis-trans*-Ligandenanordnung oder mehreren Chiralitätszentren bei gleicher Koordinationsgeometrie der Isomeren durch die räumliche Verteilung unterschiedlicher Liganden unterscheiden, beobachtet man schließlich in seltenen Fällen auch geometrische Isomere mit unterschiedlicher Koordinationsgeometrie gleicher Liganden (Allogon-Isomerie[36]). So können etwa Komplexe Ea_n mit der Koordinationszahl 4 bzw. 5 des Zentralelements tetraedrisch und quadratisch bzw. trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal strukturiert sein (s. Abb. 10.79).



Abb. 10.79

Allogone Ea_4 mit vier gleichen, tetraedrisch oder quadratisch angeordneten Gruppen sind bisher unbekannt. Es existiert aber kristallines Bis(benzyldiphenylphosphan)-dibromonickel(II) $[NiBr_2(PBzPh_2)_2]$ in einer roten, diamagnetischen Form mit *trans*-konfiguriertem quadratisch-planarem Nickel und einer grünen, paramagnetischen Form mit tetraedrischem Nickel. Auch ist $[Co(NCS)_2(PEt_3)_2]$ in fester Phase quadratisch, in der Lösungsphase tetraedrisch konfiguriert. Beispiele für Allogone Ea_5 mit fünf gleichen Gruppen a bietet Pentaphenylantimon $SbPh_5$, das in Form von kristallinem $SbPh_5 \cdot {}^1/_2\, C_6H_{12}$ (C_6H_{12}= Cyclohexan) trigonal-bipyramidal, in solvensfreier Form quadratisch-pyramidal gebaut ist.

Isomere mit diastereomeren Konformationen

In der Regel sind die Aktivierungsbarrieren für eine *cis-trans*-Isomerisierung von Molekülen $\diagup E{=}E \diagdown$ durch Rotation der in einer Molekülebene angeordneten Teile $\diagup E$ um die zentrale EE-Doppelbindung so hoch, dass sich die betreffenden *cis-trans*-Isomeren wie etwa ClHC=CClH, RR′Si=SiRR′, $F\ddot{N}{=}\ddot{N}F$, $R\ddot{P}{=}\ddot{P}R$ unter Normalbedingungen isolieren lassen. Diastereomere acyclischer Moleküle mit zentraler Doppelbindung stellen somit im Sinne des auf S. 357 Besprochenen Konfigurationsisomere dar. Demgegenüber kommen Molekülen $\diagup E-E \diagdown$ mit zentraler EE-Einfachbindung wie etwa $ClH_2C{-}CClH_2$, $MeH_2Si{-}SiMeH_2$, $H_2\ddot{N}{-}\ddot{N}H_2$, $H\ddot{O}{-}\ddot{O}H$ kleine Aktivierungsbarrieren für den Übergang einer energetisch günstigen gestaffelten Rotationsstellung in die nächste gestaffelte Rotationsstellung zu (in der energiearmen gestaffelten (»staggered«) Stellung stehen die nach außen gerichteten Bindungen der zentralen Atome E auf »Lücke«, in der energiereicheren ekliptischen Stellung auf »Deckung«; vgl.[36] bezüglich der Bezeichnungen in Abb. 10.80).

Im Falle von Molekülen $ab_2E{-}Eab_2$ oder abcE−Eabc lassen sich deshalb meist keine Rotationsisomere (»Rotamere«) mit *gauche*- oder *trans*-Stellung der Gruppen a in Substanz isolieren (vgl. erste, dritte und fünfte Formel in obiger Reihe; Rotamere mit ekliptischer Anordnung der Substituenten – vgl. zweite und vierte Formel – veranschaulichen Rotationsübergangszustände).

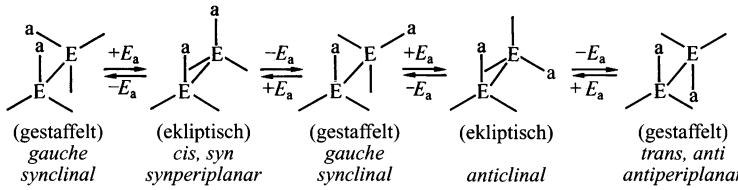


Abb. 10.80

Diastereomere Moleküle mit zentraler Einfachbindung stellen hiernach Konformationsisomere dar (Näheres vgl. S. 770).

Vergleichsweise einfach liegen die Verhältnisse diastereomerer Konformationen im Falle cyclischer Moleküle mit einem E_n-Ringgerüst (n = Zahl der Ringglieder), da dann die Konformationen der einzelnen Elementatome E nicht mehr unabhängig voneinander sind. Als Beispiel seien die Konformationen des Cyclohexans C_6H_{12} besprochen (vergleichbare Verhältnisse findet man für Cyclohexasilan Si_6H_{12}, S. 1084). Der energieärmste Zustand dieser Ringverbindung mit einer an einen »Sessel« erinnernden Konformation ist durch eine maximale Anzahl gestaffelter Bindungsanordnungen charakterisiert. Der »Sessel-Form« kommt hohe Symmetrie zu (Punktgruppe $D_{3d} \equiv S_{6v}$; vgl. S. 200): alle 6 Kohlenstoffatome sind äquivalent; ebenso bilden die 6 axial (in Richtung der Hauptachse) sowie die 6 äquatorial (horizontal zur Hauptachse) angeordneten Wasserstoffatome jeweils einen Atomsatz (in nachfolgendem Formelschema werden die beiden Wasserstoffatomsätze durch die Symbole H und h voneinander unterschieden). Ca. 21 kJ mol^{-1} energiereicher als die Sessel-Konformation ist die Twist-Konformation der Cyclohexane (D_2-Symmetrie). Die zur Bildung der »Twist-Form« aus der Sessel-Form benötigte Aktivierungsenergie von ca. 40 kJ mol^{-1} genügt bei weitem nicht für eine Isolierung der beiden Konformeren unter Normalbedingungen; die Isomeren stehen demgemäß bei Raumtemperatur im Gleichgewicht, das zudem zu 99.9 % auf der Seite der Sessel-Form liegt. Die Twist-Form vermag sich ihrerseits sehr leicht in andere Twist-Formen umzuwandeln (Aktivierungsbarriere: 6 kJ mol^{-1}; Konformation der Übergangsstufe: »Wannen-Form« mit C_{2v}-Symmetrie). Auch können sich die Twist-Formen in zwei verschiedene Sessel-Formen zurückverwandeln (Aktivierungsenergie ca. 19 kJ mol^{-1}), die sich allerdings nur in der axialen bzw. äquatorialen Stellung der beiden Wasserstoffatomsätze H und h unterscheiden (s. Abb. 10.81).

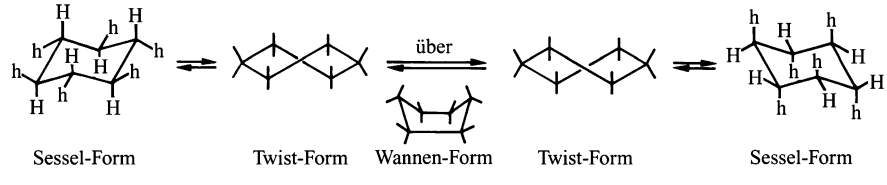


Abb. 10.81

Die beiden möglichen Sessel-Formen des Cyclohexans $C_6h_6H_6$ mit axial angeordneten Atomen h oder H und äquatorial angeordneten Atomen H oder h werden nach Ersatz eines Wasserstoffatoms durch einen Substituenten (z. B. Cl, CH_3) unterscheidbar: es sind nunmehr Sessel-Konformere mit einer axial bzw. äquatorial gebundenen Gruppe denkbar, die sich allerdings – wegen der kleinen Umwandlungsbarriere – wiederum nicht isolieren lassen (im Falle von Methylcyclohexan liegen ca. 90 % $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{äquatorial}}$ im Gleichgewicht mit ca. 10 % $C_6H_{11}(CH_3)_{\text{axial}}$).

4.2 Stereochemische Dynamik

Während sich die Stereoisomerie (stereochemische Isomerie) mit Fragen des stereochemischen Baus und der physikalischen Eigenschaften konstitutionsgleicher Moleküle auseinandersetzt (S. 443), befasst sich die Stereodynamik (stereochemische Dynamik) mit den chemischen Eigenschaften der betreffenden Konfigurations- bzw. Konformationsisomeren, d. h. (i) mit dem stereochemischen Verlauf der Bildung sowie Umwandlung von Stereoisomeren und (ii) mit der Stereochemie hierbei auftretender Reaktionszwischenstufen und Übergangszuständen. Gute Kenntnisse der stereochemischen Dynamik sind unerlässlich für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und die Planung »stereoselektiver« (»diastereoselektiver«, »enantioselektiver«) Synthesen, d. h. solcher Reaktionen, bei denen eines von zwei oder mehr möglichen stereoisomeren Produkten vor anderen bevorzugt gebildet wird (entsteht es ausschließlich, so spricht man von »stereospezifischen«, d. h. »diastereospezifischen«, »enantiospezifischen« Reaktionen).

Nachfolgend sei kurz auf »enantioselektive Reaktionen« sowie auf die »Stereochemie chemischer Reaktionen« eingegangen.

4.2.1 Enantioselektive Reaktionen

Sowohl in der makroskopischen Umwelt als auch mikroskopischen Molekülwelt der Lebewesen trifft man bei Wachstums- und anderen Prozessen auf die Erscheinung der Enantioselektivität. So winden sich etwa wachsende Schneckenhäuser fast ausschließlich im Uhrzeigersinn, wachsende Hopfenpflanzen einheitlich im Gegenuhrzeigersinn[37]. Auch wird von den beiden spiegelbildlichen Formen des Alanins *$CH(CH_3)(NH_2)(COOH)$ enantiospezifisch nur die rechtsdrehende (D)- bzw. nur die linksdrehende (L)-Form für das Körpereiweiß aus achiralen Vorstufen gebildet. In analoger Weise sind die anderen rund 20 Aminosäuren *$CHR(NH_2)(COOH)$ im Eiweiß einheitlich (L)-, die pflanzlichen und tierischen Zucker $C_nH_{2n}O_n$ einheitlich (D)-konfiguriert usw. Stereospezifität ist allerdings nicht nur charakteristisch für die Bildung, sondern auch für die Wirkung von Stoffen in biologischen Systemen (z. B. für deren Geschmack, Geruch, Nährwert, Giftigkeit usw.). So unterscheiden sich etwa die (D)-Formen der Aminosäuren *$CHR(NH_2)(COOH)$ von den im Eiweiß vorkommenden süßen bis würzigen (L)-Formen durch ihren bitteren Geschmack (Verwendung von (L)-(+)-Glutaminsäure ($R = CH_2CH_2COOH$) als Geschmacksverstärker in Suppenkonzentraten). Auch besitzt von den beiden spiegelbildisomeren Aminosäuren Lysin ($R = CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$) nur die rechtsdrehende (L)-Form Nährwert für Mensch und Tier (bei Zugabe eines racemischen Lysin-Gemischs zum Maisfutter zwecks Nährwerterhöhung wird nur essentielles (L)-Lysin aufgenommen; (D)-Lysin, also die Hälfte des Futterzusatzes, verlässt den Tierkörper – in Ressourcen verschwendender und Umwelt belastender Weise – wieder unverändert). Unterschiedliche Folgen zeigen schließlich die enantiomeren Formen von Contergan (Thalidomid), bei dessen Einnahme die rechtsdrehende (R)-Form beruhigend wirkt, während die linksdrehende (S)-Form zu Mißbildungen der Nachkömmlinge führen kann.

Wie die wenigen Beispiele lehren, müssen »künstlich« für biologische Systeme synthetisierte Produkte (z. B. Nahrungs- sowie Futtermittelzusätze, Pharmaka, Schädlings- sowie Unkrautbekämpfungsmittel) in hohem Maße enantiomerenrein (»optisch rein«) sein, sofern man von ihnen maximale Wirkung in vorgegebenen Richtungen fordert. Zur Synthese optischer Antipoden verfährt man in der Regel so, dass man ein prochirales Zentrum (S. 447) geeigneter Edukte durch chemische Operationen in ein chirales Zentrum der gewünschten Produkte überführt. Arbeitet man hierbei unter achiralen Bedingungen, so bilden sich als Folge einer nicht-enantioselektiven Synthese Racemate, die dann nach den auf S. 449 besprochenen Methoden in optische Antipoden aufgespalten werden müssen. Da das gewünschte »richtige« Enantiomere nur zu 50 %

[37] Aus einer Speisenkarte (1994) des Landgasthofs Haneis in Hermes (Frankenwald): »Hausgemachte, links gerollte Rindsroulade«.

im Racemat enthalten ist, und zudem für dessen Abtrennung chirale Hilfstoffe in meist äquivalenten Mengen benötigt werden (S. 449), ist dieses Verfahren aufwendig und gegebenenfalls unwirtschaftlich.

Wandelt man andererseits prochirale Edukte unter chiralen Bedingungen in Produkte um (asymmetrische oder enantioselektive Synthese), so kann die eingebrachte Links- oder Rechtsinformation zur bevorzugten Bildung eines von zwei Produkten führen[38]. Chiraler Informationsträger ist etwa die chirale chemische und physikalische Umgebung, falls man prochirale Edukte in chiralen Solvenzien oder unter dem Einfluss polarisierten Lichts zu chiralen Produkten umsetzt. Der – noch in Dunkel gehüllte – Ursprung optischer Aktivität in Biosystemen geht möglicherweise auf eine derartige enantioselektive Photosynthese optisch aktiver Substanzen durch das von der Meeresoberfläche reflektierte und im Erdmagnetfeld zirkular-polarisierte Sonnenlicht zurück. Als chirale Informationsträger kommen des weiteren chirale Substituenten in den Reaktionspartnern der enantioselektiven Synthese in Betracht (vgl. die in Anm.[35] besprochene Chlorierung von 2-Chlorbutan sowie Anm.[39]) oder auch chirale Reaktionskatalysatoren. Insbesondere letzteres Verfahren (asymmetrische oder enantioselektive Katalyse) arbeitet – falls ein optimal wirkender Katalysator aufgefunden wurde – sehr wirtschaftlich: die chirale Information wird vervielfacht, sodass – anders als bei den besprochenen Verfahren – nur geringe Mengen des (meist teuren) chiralen Informationsträgers benötigt werden.

In der Tat nutzen »natürliche« Biosysteme ausschließlich enantioselektive Katalysen, wobei Biokatalysatoren (»Enzyme«) in der Regel sogar enantiospezifisch arbeiten und die ausschließliche Bildung nur eines Antipoden bewirken. Als Beispiele »künstlich« durchgeführter enantioselektiver Katalysen sei die Hydrierung von Acetylaminoacrylsäure $CH_2{=}C(NHAc)(COOH)$ mit H_2 in Anwesenheit von Rhodium(I)-Komplexen als Hydrierungskatalysatoren genannt. Letztere tragen die chirale Information in geeigneten Phosphanliganden *Pabc und steuern – je nach Phosphantyp – die Hydrierung bevorzugt in Richtung von (R)- oder (S)-N-Acetylalanin $*CH(CH_3)(NHAc)(COOH)$ (optische Ausbeuten bis zu 98 %; vgl. hierzu Hydrierung von BrClC=O, Anm. 35. In analoger Weise wird die Aminosäure (L)-Dopa $*CH(CH_2R)(NH_2)(COOH)$ (R = 3,4-Dihydroxyphenyl), ein Pharmakon gegen die Schüttellähmung (Parkinson'sche Krankheit), optisch rein durch Hydrierung entsprechend substituierter Vorstufen in mehreren hundert Jahrestonnen gewonnen.

4.2.2 Stereochemie chemischer Reaktionen

Werden im Falle optisch aktiver Moleküle während einer chemischen Reaktion – d. h. einer Isomerisierung (S. 417), Dissoziation und Assoziation (S. 420) bzw. Substitution (S. 425) – Bindungen am Chiralitätszentrum getrennt und neu geknüpft, so kann dies entweder stereospezifisch unter Konfigurationserhalt (Retention) sowie Konfigurationsumkehr (Inversion) oder stereounspezifisch unter gleichzeitiger Konfigurationsumkehr und -erhaltung (Racemisierung) erfolgen (vgl. S. 439). Die optische Aktivität bleibt in ersteren beiden Fällen bestehen und geht

---

[38] Unter optischer Ausbeute (»optischer Reinheit«, »optischer Induktion«) versteht man den prozentualen Überschuss eines Enantiomeren über den racemischen Anteil hinaus, bezogen auf das – vielfach nur mit kleiner Reaktionsausbeute gebildete – Enantiomerengemisch als Ganzes. Bildet sich also (+)- und (−)-Enantiomeres in 30 %-iger Gesamtausbeute und beträgt das Enantiomerenverhältnis 80 : 20, so ist die optische Ausbeute des (+)-Enantiomeren 60 %.

[39] Häufig verlaufen katalytisch ausgelöste Aufbaureaktionen des Typs $(n+1)\ CHR{=}CH_2 \equiv Kat \longrightarrow Kat{-}*CHR{-}CH_2 + n\ CHR{=}CH_2^{\bullet} \longrightarrow Kat{-}*CHR{-}CH_2(-*CHR{-}CH_2-)_n$ stereoselektiv (stereoreguläre Polymerisation). Die Polymeren enthalten dann – abhängig von den Reaktionsbedingungen – gleichartig (R)- oder (S)- konfigurierte C-Atome (»isotaktische Polymere«) oder alternierend (R)- und (S)-konfigurierte C-Atome (»syndiotaktische Polymere«). Die stereoirreguläre Polymerisation liefert demgegenüber statt »taktischen«so genannte »ataktische« bzw. »heterotaktische Polymere« mit ungeordnet konfigurierten C-Atomen. Taktische Polymere sind häufig gut zu Fasern verspinnbar und weisen höhere Schmelzpunkte, Formbeständigkeiten, Wärmeleitfähigkeiten, Dichten, Unlöslichkeiten, Kristallisationsneigungen auf als die nicht verspinnbaren, meist weichen bis gummiartigen ataktischen Polymeren. Das in der Natur gebildet Polyisopropen ($-CH_2-CMe{=}CH-CH_2-$) weist etwa je nach Herkunft all-*cis*-Konfiguration (»Kautschuk«) oder all-*trans*-Konfiguration (»Guttapercha«) auf. Ersteres Produkt ist ausgesprochen elastisch und findet in Autoreifen Verwendung. Letzteres Produkt ist weich, flexibel, plastisch verformbar.

in letzterem Falle teilweise bis vollständig verloren. Da der Mechanismus einer Umsetzung den stereochemischen Reaktionsablauf bestimmt, liefern umgekehrt Untersuchungen der Reaktionsstereochemie (z. B. Studien der Beziehung zwischen Substitutionsgeschwindigkeit und Änderungen der optischen Aktivität) wertvolle Einblicke in den Mechanismus der betreffenden Umsetzungen.

Es seien zunächst assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (S_N2-Reaktionen) an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX als Beispiele betrachtet. Sie verlaufen im Sinne der Ausführungen auf S. 437 in der Regel stereospezifisch unter Inversion der R_3E-Gruppen. Ist E zugleich ein Chiralitätszentrum, setzt man also Substrate des Typs abcEX wie RR'HEX oder RHDEX ein, dann stellt das Substitutionsprodukt – bei identischer ein- und austretender Gruppe (Nu = X) – ein Spiegelbildisomeres (Enantiomeres, optisches Isomeres) des Edukts dar. Sind die reagierenden Gruppen Nu und X unterschiedlich, so weisen die nicht reagierenden Gruppen a, b, c im Edukt und Produkt unterschiedliche Konfiguration auf. Die bei Substitutionen des Typs: $Nu^- + abcEX \longrightarrow NuEcba + X^-$ anhand von Änderungen des optischen Drehwerts verfolgbare Konfigurationsumkehr (Nu ≠ X) bzw. Racemisierung (Nu = X) deutet infolgedessen umgekehrt auf einen Inversionsmechanismus (auf Walden'sche Umkehr)[34]. Ist hierbei das Nucleophil Nu radioaktiv, das Nucleofug X = Nu nicht radioaktiv, dann verliert das Substrat seine optische Aktivität doppelt so rasch wie es radioaktiv wird.

Erfolgen andererseits S_N2-Reaktionen stereospezifisch unter Retention (vgl. S. 437), dann kommt den Produkten die gleiche Konfiguration wie den Edukten zu. Allerdings stellt ein Konfigurationserhalt bei S_N2-Reaktionen kein ausreichendes Kriterium für das Vorliegen eines Retentionsmechanismus dar. Bildet sich nämlich das Substitutionsendprodukt aus einem optisch aktiven Edukt durch zwei hintereinander geschaltete assoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen auf dem Wege über ein Substitutionszwischenprodukt, so bleibt die Substratkonfiguration insgesamt erhalten, falls beide Reaktionsschritte stereospezifisch unter Inversion des Substitutionszentrums ablaufen. Beispiele hierfür bieten etwa Substitutionen mit Nachbargruppenbetätigung (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie) oder Substitutionen, die durch ein Hilfsnucleophil Y^- katalysiert sind: $R_3EX + Y^- + Nu^- \longrightarrow R_3EY + X^- + Nu^- \longrightarrow R_3ENu + X^- + Y^-$ (S. 436).

Dissoziativ-aktivierte nucleophile Substitutionen (S_N1-Reaktionen) erfolgen an tetraedrischen Zentren E von Substraten R_3EX, wie besprochen (S. 439), mehr oder weniger stereounspezifisch unter Retention und Inversion der R_3E-Gruppen, wobei der Inversionsanteil meist größer als der Retentionsanteil ist. Dementsprechend fallen die Substitutionsprodukte meist als Racemate mit überschüssigen Anteilen an Inversionsprodukten an, sofern optisch aktive Edukte abcEX eingesetzt wurden.

Im Grenzfall entstehen durch S_N1-Reaktion stereospezifisch ausschließlich Inversionsprodukte. Bilden sich letztere – wie bei Vorliegen von Nachbargruppenbetätigung möglich – über zwei derartige S_N1-Teilreaktionen, so erhält man stereospezifisch ausschließlich Retentionsprodukte. Die Beobachtung einer Racemisierung bei nucleophilen Substitutionen stellt übrigens kein hinreichendes Kriterium für einen S_N1-Mechanismus dar, da racemische Produktgemische auch durch hintereinander geschaltete S_N2-Reaktionen entstehen, falls optisch inaktive (spiegelsymmetrische) Zwischenprodukte durchlaufen werden.

Literatur zu Kapitel X

Molekülchemie

[1] **Grundlagen**

J. C. Bailar, H. J. Emeléus, R. Nyholm, A. F. Truttman-Dickenson (Hrsg.): »*Comprehensive Inorganic Chemistry*«, Pergamon, Oxford 1973; G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, T. J. Meyer (Hrsg.): »*The Syntheses, Reactions and Applications of Coordination Compounds/From Biology to Nanotechnology*«, Comprehensive Coord. Chem. I/II, Pergamon, Oxford 1987/2004; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »*Syntheses, Reactions and Structures of Organometallic Compounds*« (vgl. Vorwort); F. A. Cotton, G, Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: »*Advanced Inorg. Chemistry*«, 6. Edition, Wiley, New York 1999; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: »*Chemistry of the Elements*«, 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; R. Steudel: »*Chemie der Nichtmetalle*«, 2. Edition, deGruyter, Berlin 1998; Ch. Elschenbroich: »*Organometallchemie*«, 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005; A. F. Wells: »*Structural inorganic chemistry*«, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford 1984.

[2] **Der räumliche Bau der Moleküle**

R. J. Gillespie: »*Molecular Geometry*«, Van Nostrand Reinhold, London 1972; D. L. Kepert: »*Inorganic Stereochemistry*«, Springer, Berlin 1982; »*Coordination Numbers and Geometries*«, Comprehensive Coord. Chem. **1** (1987) 32–107; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »*Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie*«, Angew. Chemie **108** (1996) 539–560; Int. Ed. **35** (1996) 495; R. J. Gillespie: »*Improving our understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the Ligand close packing model and the analysis of electron density distributions*«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 51–69; M. Kaupp: »*Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d°-Systemen*«, Angew. Chem. **113** (2001) 3642–3677, Int. Ed. **40** (2001) 3534; T. F. Fässler, A. Savin: »*Chemische Bindung anschaulich: die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion*«, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 110–120; G. S. McGrady, A. J. Downs: »*Molecules with hydride or alkyl ligands and including d° transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model*«, Coord. Chem Rev. **197** (2000) 95–124. R. Ahlrichs: »*Gillespie- und Pauling Modell –ein Vergleich*«, Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 18–24; G. Bonhadiv, B. Bourisson: »*Unusual geometries in main group chemistry*«, Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 210–217; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »*Models of molecular geometry*«, Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 396–407; R. Gillespie, B. Silvi: »*The octet rule and hypervalence: two misunderstood concepts*«, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 53–62.

[3] **Molekülcluster aus Hauptgruppenelementen**

M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): »*Molecular Clusters of the Main Group Elements*«, Wiley-VCH, Weinheim 2004; T. F. Fässler: »*Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie*«, Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161.

Bindungsmodelle der Moleküle

[4] **Atomorbitale**

H. Eyring, J. Walter, G. E. Kimball: »*Quantum Chemistry*«, Wiley, London 1960; J. W. Linnett: »*Wave Mechanics and Valency*«, Wiley, New York 1960; J. C. Slater: »*Quantum Theory of Atomic Structure*«, McGraw-Hill, New York 1960; L. Harris, A. L. Loeb: »*Einführung in die Wellenmechanik*«, McGraw-Hill, New York 1963; R. M. Hochstrasser: »*Das Verhalten von Elektronen in Atomen*«, Benjamin, New York 1964; C. J. Ballhausen, H. B. Gray: »*Molecular Orbital Theory*«, Benjamin, New York 1965; M. W. Hanna: »*Quantenmechanik in der Chemie*«, Steinkopff, Darmstadt 1975; H. Preuss: »*Quantenchemie für Chemiker*«, Verlag Chemie, Weinheim 1972; L. Pauling, (Übersetzer: H. Noller): »*Die Natur der chemischen Bindung*«, Verlag Chemie, Weinheim 1968; E. Heilbronner, H. Bock: »Das HMO-Modell und seine Anwendung«, 3 Bände, Verlag Chemie, Weinheim 1968–70; F. L. Pilar: »*Elementary Quantum Chemistry*«, McGraw Hill, New York 1968; C. A. Coulson (Übersetzer: F. Wille): »*Die chemische Bindung*«, Hirzel, Stuttgart 1969; R. MacWeeny: »*Coulson's Valence*«, University Press, Oxford 1979; J. M. Anderson: »*Introduction to Quantum Chemistry*«, Benjamin, New York 1969; W. M. Tatewski: »*Quantenmechanik und Theorie des Molekülbaus*«, Verlag Chemie, Weinheim 1969; P. W. Atkins: »*Molecular Quantum Mechanics*«, 2 Bände, Clarendon Press, Oxford 1970; H. F. Schäfer: »*The Electronic Structure of Atoms and Molecules*«, Addison-Wesley, Reading 1972; H. B. Gray (Übersetzer: E. Riedel): »*Elektronen und chemische Bindung*«, de Gruyter, Berlin 1973;

J. Barrett (Übersetzer: M. Ziegler): »*Die Struktur der Atome und Moleküle*«, Verlag Chemie, Weinheim 1973; I. N. Levine: »*Quantum Chemistry*«, Allyn and Bacon, Boston 1975; W. Kutzelnigg: »*Einführung in die Theoretische Chemie*«, Band I (Quantenmechanische Grundlagen) und Band II (Die chemische Bindung) Verlag Chemie, Weinheim 1975/1978; Z. B. Maksic (Hrsg.): »*Theoretical Models of Chemical Bonding*«, Springer, Berlin 1990; T. M. Klapötke, A. Schulz: »*Quantenmechanische Methoden in der Hauptgruppenchemie*«, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg 1996; F. Fässler, A. Savin: »*Chemische Bindung anschaulich: die Elektronenlokalisierungs-Funktion*«, Chemie in unserer Zeit **31** (1997) 110–120; P. Pyykkö: »*Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry*«, Chem. Rev. **97** (1997) 557–636; F. A. Cotton, D. G. Nogera: »*The Whole Story of the Two Electron Bond with the δ Bond as a Paradigm*«, Acc. Chem. Res. **33** (2000) 483–490; R. v. Schleyer (Hrsg.): »*Delocalisation – Pi and Sigma*«, Chem. Rev. **205** (2005) 3433–3947.

[5] **Relativitstische Effekte**

P. Pyykkö: »*Relativistic Quantum Chemistry*«, Adv. Quantum Chem. **11** (1978) 353–409; »*Relativistic Effects in Structural Chemistry*«, Chem. Rev. **88** (1988) 563–594; P. Pyykkö, J.-P. Desclaux: »*Relativity and the Periodic System of Elements*«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 276–281; G. L. Mali (Hrsg.): »*Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids*«, Plenum Press, New York 1983; P. Pyykkö: »*Relativistic Theory of Atoms and Molecules*«, 2 Bände, Springer, Berlin 1986 und 1993.

Reaktionsmechanismen der Moleküle

[6] **Mechanismus chemischer Reaktionen**

A. A. Frost, R. G. Pearson: »*Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*«, Verlag Chemie. Weinheim 1964; J. O. Edwards: »*Inorganic Reaction Mechanisms*« Benjamin, New York 1964; F. Basolo, R. G. Pearson: »*Mechanisms of Inorganic Reactions*«, Wiley, New York 1967; D. Benson: »*Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution*«, McGraw-Hill, New York 1969; H. Taube: »*Electron Transfer Reactions of Complex Ions in Solution*«, Academic Press, New York 1970; M. L. Tobe: »*Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie*«, Verlag Chemie, Weinheim 1976; D. S. Matteson: »*Organometallic Reaction Mechanisms of the Nontransition Elements*«, Academic Press, New York 1974; S. Wieghardt: »*Elektronentransfer bei Übergangsmetallkomplexen*«, Chemie in unserer Zeit **13** (1979) 118–125; R. van Eldik (Hrsg.): »*Inorganic and Bioinorganic Mechanisms*«, Chem. Rev. **205** (2005) 1917–2722; R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.): »*Inorganic Reaction Mechanisms*«, Adv. Inorg. Chem. **54** (2003) 1–461.

[7] **Erhaltung der Orbitalsymmetrie**

R. B. Woodward, R. Hoffmann: »*Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*«, Verlag Chemie, Weinheim 1970; R. G. Pearson: »*Symmetry Rules for Chemical Reactions: Orbital Topology and Elementary Processes*«, Wiley, New York 1976; P. Wieland, H. Kaufmann: »*Die Woodward-Hoffmann-Regeln: Einführung und Handhabung*«, Birkhäuser Verlag, Basel 1972; N. T. Anh (Übersetzer H.-J. Hansen, H. Heimgartner): »*Die Woodward-Hoffmann-Regeln und ihre Anwendung*«, Verlag Chemie, Weinheim 1972; G. B. Gill, M. R. Willis: »*Pericyclic Reactions*«, Chapman and Hall, London 1974; K. Fukui: »*Grenzorbitale – ihre Bedeutung bei chemischen Reaktionen*«, Angew. Chem. **94** (1982) 852–861; Int. Ed. **21** (1982) 801.

Stereochemie der Moleküle

[8] **Überblick, Stereoisomerie**

E. L. Eliel: »*Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*«, Verlag Chemie, Weinheim 1966; »*Stereochemistry of Carbon Compounds*«, McGraw-Hill, New York 1962; »*Grundlagen der Stereochemie*«, Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart 1972; »*Die Entwicklung der Stereochemie seit Le Bel und van't Hoff*«, Chemie in unserer Zeit, 8 (1974) 148–158; H. Brunner, »*Stereochemie quadratisch-pyramidaler Verbindungen*«, Chemie in unserer Zeit, **11** (1977) 157–164; »*Asymmetrische Katalyse mit Rhodium-Phosphan-Komplexen*«, Chemie in unserer Zeit, **14** (1980) 177–183; »*Rechts oder links – das ist hier die Frage*«, Schriftenreihe Fonds der Chem. Industrie, **22** (1984) 11–17; »*Enantioselective Catalysis with Transition Metal Complexes*«, J. Organomet. Chem. **300** (1986) 39–56; E. Ruch: »*Chirale Derivate achiraler Moleküle: Standardklassen und das Problem der Rechts-Links-Klassifizierung*«, Angew. Chem. **89** (1977) 67–75; Int. Ed. **16** (1977) 65; Ch. Reichardt: »*Optische Aktivität und Molekülsymmetrie*«, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 188–193; G. Quinkert, H. Stark: »*Stereoselektive Synthese enantiomerenreiner Naturstoffe – Beispiel Östron*«, Angew. Chem. **95** (1983) 651–669; Int. Ed. **22** (1983) 651.

Kapitel XI

Die Gruppe der Edelgase

Unter der Bezeichnung **»Edelgase«** fasst man die in der 0. bzw. 18. Gruppe (0. bzw. VIII. Hauptgruppe) des Periodensystems enthaltenen 6 gasförmigen chemisch außerordentlich reaktionsträgen Elemente Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Radon (Rn) zusammen[1]. Bezüglich Oganesson (Og) vgl. S. 2349.

i **Geschichtliches.** Der englische Privatgelehrte Henry Cavendish (1731–1810) ließ im Jahre 1785 durch ein über Seifenlauge (NaOH) abgesperrtes Gemisch von Luft und Sauerstoff elektrische Funken schlagen, wodurch sich – nach heutigen Kenntnissen – NO_2 bildete, das von der Lauge absorbiert wird. Nach Konstantwerden des – während des Versuches abnehmenden – Gasvolumens und Entfernen des restlichen Sauerstoffs mit Hilfe eines Absorptionsmittels blieb schließlich eine winzige Gasblase zurück, welche (wie wir heute wissen) die – von Cavendish nicht als solche erkannten – **Edelgase** enthielt. Die eigentliche Entdeckung der Edelgase wird dem englischen Physiker Lord John Rayleigh (1842–1919) zuerkannt, dem 1894 auffiel, dass der aus Luft isolierte Stickstoff schwerer als der aus Verbindungen erhaltene ist (1.2567 g l^{-1} gegenüber 1.2505 g l^{-1} bei 0 °C und 1 atm). Er schloss daraus, dass Luft noch schwerere inerte Gase enthalte, die er dann zusammen mit dem englischen Physikochemiker William Ramsay (1852–1916) als **Rohargon** isolierte. 1895 gelang es W. Ramsay und (unabhängig) P. T. Cleve ein von W. F. Hillebrand 1890 beim Auflösen von Uranmineralien in Säuren freigesetztes inertes Gas ebenfalls als Edelgas zu identifizieren. Seine Spektrallinien stimmten mit – ca. 30 Jahre zuvor von dem Astronomen P. J. C. Janssen und (unabhängig) J. N. Lockyer entdeckten – Linien eines im Sonnenspektrum aufgefundenen und als **Helium** bezeichneten Stoffs überein. Durch fraktionierende Destillation des Rohargons nach dem 1895 von Carl von Linde in Deutschland erfundenen und in England von William Hampson 1896 nachvollzogene Verfahren der Luftverflüssigung gelang Ramsay 1898 die Gasauftrennung in **Neon**, **Argon**, **Krypton** und **Xenon**. Später (1900) fanden der deutsche Forscher F. E. Dorn und die englischen Forscher E. Rutherford sowie F. Soddy das **Radon** als Produkt radioaktiver Zerfallsprozesse.

1 Die Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Radon

Vorkommen

Die **Luft** weist nach unseren heutigen Kenntnissen folgende Mengen an Edelgasen auf (vgl. Tab. 13.1).

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Vol.-%	0.000 524 0	0.001 818	0.9340	0.000 114	0.000 008 7	$6 \cdot 10^{-18}$
Gew.-%	0.000 072 4	0.001 267	1.2880	0.000 330	0.000 039	$4.6 \cdot 10^{-17}$

[1] Der **Name** »*Edelgase*« leitet sich in Anlehnung an die chemisch widerstandsfähigen »*Edelmetalle*« von ihrer Reaktionsträgheit ab. Im Französischen ist der Name »gaz rare« (seltenes Gas) gebräuchlicher als der Name »gaz noble« (edles Gas), im Englischen umgekehrt der Name »noble gas« gebräuchlicher als der Name »rare gas«; helios (griech.) = Sonne; neos (griech.) = neu; argos (griech.) = träge; kryptos (griech.) = verborgen; xenos (griech.) = fremd; radius (griech.) = Strahl.

Ein größerer Hörsaal von beispielsweise 20 m Länge, 25 m Breite und 10 m Höhe (5000 m^3) enthält danach rund 23 Liter Helium, 80 Liter Neon, 47 000 Liter Argon, 5 Liter Krypton, ½ Liter Xenon und einige zehnmilliardstel Liter Radon von Atmosphärendruck. Argon ist also keineswegs ein seltenes Element. Im Weltall, das zu rund 9 Atom-% aus Helium besteht, ist Helium nach dem Wasserstoff (rund 90 Atom-%) das häufigste Element. Da das leichte Helium vom Gravitationsfeld der Erde nicht zurückgehalten wird, ging alles ursprünglich vorhandene Helium der Erde verloren. Die geringen, in der Atmosphäre vorzufindenden Mengen an $^{4}_{2}He$ entstammen wie die des Argons $^{40}_{18}Ar$ radioaktiven Zerfallsreaktionen: α-Zerfall von $^{232}_{90}Th$, $^{235,238}_{92}U$ im Falle von He, β-Zerfall von $^{40}_{19}K$ im Falle von Ar (s. dort). Demgemäß findet sich Helium außer in der Luft auch in zahlreichen **Erdgasen**. In Europa lohnt sich bisher die Heliumgewinnung aus solchen Gasen nicht, da die heliumreicheren Erdgasquellen zu wenig ergiebig, die ergiebigeren Erdgasquellen zu heliumarm (0.01 bis 0.1 % Helium) sind. Wohl aber finden sich in den Vereinigten Staaten von Amerika ergiebige Gasquellen mit 1 bis 8 % Helium neben stark wechselnden Mengen von Stickstoff (12–80 %), welche die Gewinnung von mehreren hunderttausend Kubikmetern Helium je Jahr ermöglichen. Auch in **radioaktiven Mineralien** (z. B. in uran- und thoriumhaltigen Sediment- und Eruptivgesteinen) findet sich das Helium als eines der Reaktionsprodukte des radioaktiven α-Zerfalls. Beim Pulvern, Erhitzen oder Auflösen dieser Mineralien in Säuren entweicht das eingeschlossene (»okkludierte«) Gas.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich in der Erdatmosphäre vorkommendes Helium besteht zu 99.999 86 % aus dem Isotop $^{4}_{2}He$ und zu 0.000 14 % aus dem Isotop $^{3}_{2}He$. Neon setzt sich aus 3 Isotopen ($^{20}_{10}Ne$, $^{21}_{10}Ne$, $^{22}_{10}Ne$ im Verhältnis 90.48 : 0.27 : 9.25) zusammen, Argon ebenfalls aus 3 Isotopen ($^{35}_{18}Ar$, $^{36}_{18}Ar$, $^{40}_{18}Ar$ im Verhältnis 0.34 : 0.06 : 99.60), Krypton aus 6 Isotopen ($^{76}_{36}Kr$, $^{80}_{35}Kr$, $^{82}_{36}Kr$, $^{83}_{36}Kr$, $^{84}_{36}Kr$, $^{86}_{36}Kr$ im Verhältnis 0.3 : 2.3 : 11.6 : 11.5 : 57.0 : 17.3) und Xenon aus 9 Isotopen ($^{124}_{54}Xe$, $^{126}_{54}Xe$, $^{128}_{54}Xe$, $^{129}_{54}Xe$, $^{130}_{54}Xe$, $^{131}_{54}Xe$, $^{132}_{54}Xe$, $^{134}_{54}Xe$, $^{136}_{54}Xe$ im Verhältnis 0.1 : 0.1 : 1.9 : 26.4 : 4.1 : 21.2 : 26.9 : 10.4 : 8.9). Von Radon (Ordnungszahl 86) kennt man bis jetzt 32 Isotope mit Massenzahlen 199–226 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 199, 201, 203, 214; längstlebiges Isotop $^{222}_{86}Rn$, α-Strahler $\tau_{1/2} = 3.825$ d. Unter ihnen kommen $^{219}_{86}Rn$, $^{220}_{86}Rn$, und $^{222}_{86}Rn$ in Spuren auch natürlich vor. Für den NMR-spektroskopischen Nachweis eignen sich die Nuklide $^{3}_{2}He$, $^{21}_{10}Ne$, $^{83}_{36}Kr$, $^{129,131}_{54}Xe$, für Indikatorzwecke $^{3}_{2}He$ und $^{222}_{86}Rn$ sowie die künstlich erzeugten Nuklide $^{85}_{36}Kr$ (β-Strahler; $\tau_{1/2} = 10.76$ a), $^{127}_{54}Xe$ (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 36.4$ d) und $^{132}_{36}Xe$ (β-Strahler; $\tau_{1/2} = 5.270$ d). $^{132}_{36}Xe$ und $^{222}_{86}Rn$ finden darüber hinaus Verwendung in der Medizin.

Gewinnung

Die technische Gewinnung von **Helium** erfolgt im Allgemeinen aus amerikanischen Erdgasen. Hierbei verfährt man in der Weise, dass man aus dem Rohgas zunächst durch Druckwaschung mit Wasser und Kalkmilch das Kohlendioxid entfernt. Das so vorgereinigte Gas wird dann durch stufenweises Komprimieren und Expandieren bis auf −205 °C heruntergekühlt. Hierbei bleibt das Helium unkondensiert, und man erhält so ein über 99 %-iges Helium.

Die Erzeugung von Helium im Laboratorium kann durch Erhitzen heliumhaltiger Mineralien wie Cleveit UO_2, Monazit (Ce,Th) (PO_4,SiO_4), Thorianit ThO_2 auf über 1000 °C erfolgen. 1 kg Cleveit (Monazit, Thorianit) liefert dabei 7–8 (1–2 , 8–10) Liter Helium. (Bezüglich der Trennung von $^{3}_{2}He$ und $^{4}_{2}He$ vgl. physikalische Eigenschaften.)

Die Gewinnung von **Neon, Argon, Krypton** und **Xenon** erfolgt ausschließlich aus Luft. Hierzu muss man die übrigen Luftbestandteile, also hauptsächlich Sauerstoff und Stickstoff, entfernen. Das kann auf chemischem oder auf physikalischem Wege erfolgen. Der erste Weg wird bei der Darstellung im Laboratorium, der letztere bei der technischen Darstellung eingeschlagen.

Im Laboratorium erfolgt die Entfernung des Sauerstoffs gewöhnlich durch Überleiten der – von Kohlendioxid und Wasserdampf befreiten – Luft über glühendes Kupfer: $2\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,CuO$; den Stickstoff bindet man zweckmäßig durch Erhitzen mit Magnesium oder Calcium:

$3\,Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2$. Will man Sauerstoff und Stickstoff durch das gleiche Reagens beseitigen, so kann man Calciumcarbid (CaC_2) verwenden, das bei hoher Temperatur mit Sauerstoff unter Bildung von Kalk (CaO) und Kohlenstoff (C): $2\,CaC_2 + O_2 \longrightarrow 2\,CaO + 4\,C$, mit Stickstoff unter Bildung von »Kalkstickstoff«, einem Gemisch von Calciumcyanamid ($CaCN_2$) und Kohlenstoff (C) reagiert: $CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$. Das auf einem dieser Wege erhaltene Edelgasgemisch wird als »Rohargon« bezeichnet, da es (vgl. Vorkommen) zu 99.8 Vol.-% aus Argon und nur zu 0.2 % (d. h. zu $^2/_{1000}$ seines Volumens) aus den übrigen Edelgasen besteht.

Die technische Gewinnung der Edelgase aus der Luft bedient sich der Fraktionierung verflüssigter Luft (S. 556). Entsprechend den (abgerundeten) Siedepunkten der verschiedenen Bestandteile der Luft (vgl. Abb. 11.1, genauere Siedepunktswerte s. unten) kann man bei der Rektifikation der flüssigen Luft einen helium- und neonhaltigen Stickstoff, einen argonhaltigen Stickstoff bzw. Sauerstoff und einen krypton- und xenonhaltigen Sauerstoff abtrennen, die als Ausgangsmaterial für die Reingewinnung der einzelnen Edelgase (Kombination von physikalischen und chemischen Trennmethoden) dienen können.

He	Ne	N_2	Ar	O_2	Kr	Xe
− 269	− 246	− 196	− 186	− 183	− 153	− 108 °C

Abb. 11.1

Die dabei neben dem Hauptprodukt (Helium, Neon, Argon) erhältlichen Mengen an Krypton und Xenon (einige hundert m^3 pro Jahr) reichen allerdings für die Bedürfnisse der Glühlampenindustrie (S. 462) nicht aus. Zur Gewinnung größerer Mengen Krypton und Xenon bedient man sich daher zweckmäßig eines von Georges Claude beschriebenen Verfahrens, bei dem die beiden Edelgase als Hauptprodukt gewonnen werden. Es beruht darauf, dass man nicht die Gesamtmenge der Luft, sondern nur etwa $^1/_{10}$ davon verflüssigt und mit dieser Flüssigkeit aus den übrigen $^9/_{10}$ der bis nahezu an den Taupunkt abgekühlten Luft die schweren Edelgase und einen kleinen Teil des Sauerstoffs auswäscht. Die so erhaltene Lösung von Krypton und Xenon in flüssiger Luft wird dann wie vorher rektifiziert und gereinigt.

Zur Gewinnung des schwersten Edelgases, des **Radons**, lässt man eine Radiumsalzlösung etwa 4 Wochen lang in einem verschlossenen Gefäß stehen, worauf sich das dabei gebildete gasförmige Radon (vgl. natürliche Radioaktivität) nach Befreiung von dem durch Radiolyse des Wassers gebildeten H_2 und O_2 aus der Lösung auskochen oder im Vakuum abpumpen lässt.

Physikalische Eigenschaften

Die Edelgase sind farb-, geschmack- und geruchlose, mit abnehmender Atommasse schwerer zu verflüssigende und zu verfestigende, einatomige Gase, deren wichtigste physikalische Eigenschaften in Tafel III zusammengefasst sind. Mit Ausnahme des Heliums (hexagonal dichteste Kugelpackung) kristallisieren sie alle mit kubisch dichtester Atompackung. Ihre Elektronenkonfigurationen, die von den im Periodensystem vorangehenden und nachfolgenden Elementen erstrebt werden, entsprechen den folgenden Anordnungen:

$_2$He 2	$_{18}$Ar 2, 8, 8	$_{54}$Xe 2, 8, 18, 18, 8
$_{10}$Ne 2, 8	$_{36}$Kr 2, 8, 18, 8	$_{86}$Rn 2, 8, 18, 32, 18, 8

Die Stabilität dieser Edelgasschalen gegenüber Abgabe und Aufnahme von Elektronen geht aus den hohen Ionisierungsenergien und den stark positiven Werten der Elektronenaffinitäten hervor (vgl. Tafel III).

Einige bemerkenswerte Eigenschaften weist das **Helium** auf. So ist der Schmelz- und Siedepunkt des Heliums der niedrigste, den man überhaupt kennt (die erstmalige Verflüssigung von

Helium gelang H. Kamerlingh-Onnes im Jahre 1908). Helium kann darüber hinaus als einzige Substanz bei Atmosphärendruck nicht ausgefroren werden, sondern nur unter einem Druck von 25.5 bar. Dies beruht darauf, dass die Zunahme der Nullpunktsschwingungsenergie (s. dort) beim Übergang von flüssigem zu festem Helium größer ist als die Energie, die aufgrund der (sehr schwachen) Anziehungskräfte zwischen den Heliumatomen bei deren Einordnung in das Kristallgitter unter Normalbedingungen freigesetzt wird.

Kühlt man das beim Verflüssigen von Heliumgas zunächst entstehende so genannte »Helium I«, das eine vollkommen normale Flüssigkeit darstellt, unter $-270.97\,°C = 2.18\,K$ bei 1 atm Druck (»λ-Punkt«) ab, so geht es in flüssiges »Helium II« über, dessen Eigenschaften so ungewöhnlich sind, dass man diese Form als einen vierten Aggregatzustand der Materie, den **»superfluiden«** (»supraflüssigen«) **Zustand** bezeichnet hat. Helium ist die einzige Substanz, die keinen Tripelpunkt fest/flüssig/gasförmig besitzt, sondern nur einen Tripelpunkt fl. He I/fl. He II/gasf. He und einen Tripelpunkt fl. He I/fl. He II/festes He. So ist seine Viskosität um 3 Zehnerpotenzen kleiner als die von gasförmigem Wasserstoff und seine Wärmeleitfähigkeit um 3 Zehnerpotenzen größer als die von Kupfer bei Zimmertemperatur. Durch enge Kapillaren (Durchmesser $< {}^1/_{100}$ mm) strömt es ohne Reibung hindurch, sodass in Sekunden mehr superfluides Helium hindurchfließt als gasförmiges Helium in Wochen.

Das Phänomen der Superfluidität tritt anders als beim Isotop ${}^4_2$He beim Isotop ${}^3_2$He erst bei extrem tiefen Temperaturen auf (cf. [2]). Man benutzt diesen Unterschied dazu, um die beiden Isotope voneinander zu trennen, indem man das ${}^3_2$He/${}^4_2$He-Gemisch bis unter den λ-Punkt von ${}^4_2$He abkühlt. ${}^4_2$He »kriecht« dann aus dem Dewar-Gefäß heraus, während ^{3}He zurückbleibt. Die physikalischen Eigenschaften des leichteren Heliumisotops ${}^3_2$He weichen merklich von denen des schwereren ab:

	krit. Temp.	Sdp.	Dichte (1–3 K)
^{3}He	3.34 K	3.20 K	0.08 g cm^{-3}
^{4}He	5.20 K	4.21 K	0.14 g cm^{-3}

Beim Ausfrieren von Wasser in Gegenwart von Ar, Kr, Xe oder Rn (nicht dagegen He, Ne) bildet sich eine besondere, als **»Gashydrat«** (»Eishydrat«, »Clathrat«) bezeichnete (kubische) Struktur des Eises, in welchem statt vielen kleinen Hohlräumen wie bei normalem (hexagonalem) Eis (s. dort) wenige große vorhanden sind, in denen die Edelgase entsprechend ihrem kleinen van-der-Waals-Durchmesser (Ar 3.6, Kr 3.8, Xe 4.2 Å) Platz finden und festgehalten werden können. Bei – selten erreichter – Besetzung aller Hohlräume ergibt sich so eine Zusammensetzung $E(H_2O)_{5.75}$ dieser »physikalischen Verbindungen« der Edelgase.

Verwendung

An erster Stelle sei die Nutzung der Edelgase in den **Glühlampen** erwähnt. Da Gase der Verdampfung des Glühdrahts (Wolfram: Smp. 3410 °C) entgegenwirken, und zwar umso mehr, je schwerer und komprimierter sie sind (I. Langmuir, 1913), ermöglichte ein Ersatz des Vakuums der zunächst gebräuchlichen Glühbirnen der Reihe nach durch N_2, Ar, Xe ($M_r = 28, 40, 131$) eine zur Steigerung der Ausbeute weißen Lichts führende Erhöhung der Fadentemperatur von 2100 °C (Vakuum) auf 2400 °C (N_2), 2430 °C (Ar), 2510 °C (Xe) (vgl. hierzu »Halogenlampen«). Auch erlaubte die geringere Wärmeleitfähigkeit schwererer Edelgase den Bau kleinerer Lampenkolben. Zur »Flutung« großer Flächen (z. B. Sportplätze) wurden zudem »Hochdruck-Xenonlampen« (100 bar) entwickelt, die mit einem Hochspannungslichtbogen arbeiten und sonnenähnliches Licht ausstrahlen (Farbtemperatur um 6000 K). Ein weiteres Anwendungsgebiet für Edelgase stellen die **Entladungsröhren** (insbesondere »Neonröhren«) für die Lichtreklame dar, deren farbiges Leuchten auf die Emission angeregter Edelgasatome zurückgeht (S. 190). Man verwendet sie auch in »Blaulichtröhren« (Leuchtursache: angeregte Edelgas- und Hg-Atome) und »Leuchtstoffröhren« (Leuchtursache: durch angeregte Edelgasatome angeregte

Leuchtstoffe wie Mg- oder Ca-wolframat, Cd-borat, Zn-berylliumsilicat an der Röhreninnenseite). Schließlich werden Edelgase als **Inertgase** bei »metallurgischen Hochtemperaturprozessen« genutzt (Hauptanwendung).

Infolge seiner Nichtbrennbarkeit eignet sich **Helium** weit besser als H_2 zur Füllung von Luftschiffen und meteorologischen Ballons. Da He bei nicht zu hohen Drücken die Zustandsgleichung der idealen Gase am besten unter allen Gasen befolgt, findet es weiterhin als Füllgas für Gasthermometer Verwendung, bei denen aus dem Druck einer auf konstantem Volumen gehaltenen Gasmenge auf die Temperatur geschlossen wird. Weiterhin wird He heute in der Tieftemperaturtechnik verwendet, und zwar insbesondere zur Abkühlung von Elektromagneten unter die »Sprungtemperatur«, bei welcher der Ohm'sche Widerstand sprunghaft verschwindet (vgl. »Supraleitfähigkeit«, S. 1675). Des Weiteren nutzt man He als Trägergas in der Gaschromatographie, als N_2-Ersatz in der Luft für Taucher (Vermeidung der Taucherkrankheit) und in der Asthma-Therapie (»Heliumluft«), als Schutzgas beim elektrischen Schweißen sowie als Kühlmittel in Hochtemperatur-Reaktoren (s. dort). Auch verwendet man $^3_2$He für NMR-Untersuchungen z. B. in der Medizin zur Abbildung des Luftvolumens in der Lunge. **Xenon** dient in der Medizin als Narkosemittel (»Anästhetikum«), **Radon** als α-Quelle (s. dort) bei der Behandlung von Krebs.

Chemische Eigenschaften

Lange Zeit hindurch glaubte man, dass Edelgase keine Verbindungen zu bilden imstande seien. Diese Anschauung musste im Jahre 1962 revidiert werden, als es drei Arbeitskreisen – unabhängig voneinander – innerhalb von 3 Monaten gelang, Edelgasverbindungen zu entdecken. Diese Arbeiten bildeten den Anstoß zu einem raschen weiteren Ausbau der Edelgaschemie.

i **Geschichtliches.** Die erste Edelgasverbindung erhielt der amerikanische Chemiker N. Bartlett im Juni 1962 durch Umsetzung von Xe mit PtF_6 (angeregt durch die Beobachtung, dass O_2 mit PtF_6 zu $O_2^+PtF_6^-$ reagierte und dass O_2 sowie Xe vergleichbare Ionisierungsenergien – 12.072/12.130 eV – besitzen). Wie sich herausstellte, weist die – zunächst als »$XePtF_6$« formulierte – Xe-Verbindung keine konstante Zusammensetzung auf und enthält auch kein einwertiges Xenon, sondern stellt eine Mischung aus Xe(II)-Verbindungen dar (u. A. $XeF^+PtF_6^-$, $XeF^+Pt_2F_{11}^-$, $Xe_2F_3^+PtF_6^-$). Im Juli 1962 gelang dann dem deutschen Chemiker Rudolf Hoppe mit XeF_2 die Gewinnung einer binären Edelgasverbindung. Ihr folgte zwei Monate darauf die Darstellung von XeF_4 durch die amerikanischen Forscher H. H. Claassen, H. Selig und G. Malm. Im Jahre 1963 wurde dann von verschiedenen Arbeitsgruppen über die Entdeckung von XeF_6 sowie von D. F. Smith über die Präparation von XeO_3 berichtet.

Nur die schweren Edelgase (Ar), Kr, Xe, Rn bilden mit den elektronegativeren Elementen isolierbare chemische Verbindungen, wobei allein das elektronegativste Element (F) im Falle von Xe und Rn zu thermodynamisch stabilen Verbindungen führt.

Der mit der Bildung etwa eines Edelgasdihalogenides EX_2 gemäß

$$E + X_2 \longrightarrow EX_2$$

verbundene Umsatz an Gesamtenergie (Bildungsenthalpie) setzt sich formal aus folgenden drei Energieteilbeträgen zusammen: aus der zur Dissoziation von X_2 sowie zur Überführung von E in den Valenzzustand (s. dort) aufzuwendenden Dissoziations- und Promotionsenergie und aus der durch Vereinigung der X-Atome mit den promovierten E-Atomen erhältlichen Assoziationsenergie (vgl. S. 152). Negativere (weniger positive) Werte für die Bildungsenthalpie von EX_2 sind infolgedessen mit abnehmender Dissoziationsenergie von X_2 (also in Richtung $Cl_2 > Br_2 > F_2$), mit abnehmender Promotionsenergie von E (also in Richtung Ar > Kr > Xe > Rn) sowie mit zunehmender E/X-Assoziationsenergie (also in Richtung Br < Cl < F für die wiedergegebenen Edelgase) zu erwarten. Hiernach sollten Edelgashalogenide EX_2 thermodynamisch umso stabiler sein, je höher die Ordnungszahl des Edelgases und je kleiner die Ordnungszahl (je größer die

Elektronegativität) des Halogens ist. Demgemäß stellt etwa ArF_2 eine thermodynamisch sehr instabile, bisher unbekannte Verbindung, KrF_2 eine schwach endotherme, unterhalb Raumtemperatur zersetzliche und XeF_2 wie RnF_2 eine stabile exotherme Verbindung dar. Andererseits nimmt die thermodynamische Stabilität von XeX_2 in Richtung $XeF_2 \gg XeCl_2 > XeBr_2$ bzw. $XeF_2 \gg Xe(OR)_2 > Xe(NR_2)_2 > Xe(CR_3)_2$ ab (Elektronegativitäten von F/Cl/Br/O/N/C gleich 4.5/2.8/2.7/3.5/3.1/2.5). Tatsächlich sind $XeCl_2$ und $XeBr_2$ sowohl thermodynamisch wie kinetisch instabil; auch lassen sich XeX_2-Verbindungen nur mit elektronegativen OR-, NR_2- sowie CR_3-Gruppen wie $OTeF_5$, $N(SO_2F)_2$, C_6F_5 isolieren (S. 471).

Auch mit steigender Oxidationsstufe eines Edelgases nimmt die thermodynamische Stabilität eines Edelgashalogenides EX_n (n = gerade) bezüglich der jeweils um zwei Halogenatome ärmeren Verbindung EX_{n-2} ab. So betragen etwa im Falle der exothermen Umsetzungen $Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$, $XeF_2 + F_2 \longrightarrow XeF_4$, $XeF_4 + F_2 \longrightarrow XeF_6$ die Reaktionsenthalpien −164, −114 bzw. nur −83 kJ mol^{-1}. Die Bildung des bisher unbekannten Xenonoctafluorids gemäß $XeF_6 + F_2 \longrightarrow XeF_8$ soll nach Berechnungen bereits endotherm sein. Analoges gilt für die Bildung des (ebenfalls unbekannten) Kryptontetrafluorids bzw. des (sehr instabilen) Xenontetrachlorids aus den entsprechenden Dihalogeniden. Die Stabilitätsabnahme der Edelgashalogenide in Richtung EX_2, EX_4, EX_6, EX_8 ist wohl die Folge einer starken Zunahme der im Zuge der Verbindungsbildung aus den Elementen aufzuwendenden Promotionsenergie von E sowie einer Abnahme der E/X-Assoziationsenergie mit wachsender Oxidationsstufe der Edelgase.

Edelgase in Verbindungen

Entsprechend der Stellung der Edelgase in der 0. und VIII. Hauptgruppe des Periodensystems vermögen die Elemente in den Oxidationsstufen 0, 2, 4, 6 und 8 aufzutreten (die Stufen 4, 6, 8 sind bisher nur bei Xe gesichert). Sie betätigen hierbei – bei Zählung nur der nächsten Nachbarn – die Koordinationszahlen eins (z. B. $\mathbf{Xe}F^+$), zwei (z. B. lineares $\mathbf{Xe}F_2$), drei (z. B. pyramidales $\mathbf{Xe}O_3$, T-förmiges $\mathbf{Xe}OF_2$), vier (z. B. tetraedrisches $\mathbf{Xe}O_4$, quadratisch-planares $\mathbf{Xe}F_4$, wippenförmiges $\mathbf{Xe}O_2F_2$), fünf (z. B. trigonal-bipyramidales $\mathbf{Xe}O_3F_2$, quadratisch-pyramidales $\mathbf{Xe}OF_4$, pentagonal-planares XeF_5^-), sechs (z. B. oktaedrisches XeO_6^{4-}, verzerrt-oktaedrisches $\mathbf{Xe}F_6$, pentagonal-pyramidales $XeOF_5^-$), sieben (z. B. überkappt-trigonal-prismatisches XeF_7^-) und acht (z. B. quadratisch-antiprismatisches XeF_8^{2-}).

2 Die Verbindungen der Edelgase

Eingehender untersucht wurden bisher die Edelgasfluoride sowie -oxide und -fluoridoxide. Sie werden nachfolgend zusammen mit anderen Edelgasverbindungen EX_n (X z. B. Cl, Br, OR, NR_2, CR_3) besprochen.

2.1 Edelgashalogenide

Überblick. Bisher kennt man die Fluoride $\mathbf{KrF_2}$, $\mathbf{XeF_2}$, $\mathbf{XeF_4}$, $\mathbf{XeF_6}$ sowie $\mathbf{RnF_2}$ und hat Hinweise auf die Existenz der Halogenide RnF_4, RnF_6, $XeCl_2$, $XeCl_4$ und $XeBr_2$ (vgl. Tab. 11.1).

Die Fluoride des Xenons und Radons stellen exotherme, die übrigen Halogenide endotherme Verbindungen dar. Alle bekannten Edelgasfluoride sind aus den Elementen zugänglich. Allerdings ist eine vorherige Aktivierung des Fluors, das mit den Edelgasen nicht in molekularer, sondern nur in atomarer Form zu reagieren vermag, erforderlich. Diese Aktivierung gelingt verhältnismäßig leicht, da Fluor bereits durch eine relativ geringe Energiezufuhr von 158 kJ mol^{-1} in die Atome zerlegt wird, während z. B. Chlor eine wesentlich höhere Dissoziationsenergie von 244 kJ mol^{-1} benötigt (vgl. Tab. 5.9). Die Energie kann in Form von thermischer (Erhitzung), photochemischer (UV-Bestrahlung, Mikrowellen), elektrischer (Funkenentladung), chemischer

Tab. 11.1 Halogen- und Sauerstoffverbindungen der Edelgase (ΔH_f in kJ mol^{-1}).

Oxid-stufe	Halogenverbindungen Fluoride		Halogenide	Sauerstoffverbindungen (vgl. 2.3) Oxide	Oxidfluoride	
+2	**ArF_2** Nicht existent ArF^+(?)	**KrF_2** Farblos, Zers. $> 0\,°C$ $\Delta H_f + 60\,kJ$	**$XeCl_2$** Instabil[b] $XeCl^+$ isoliert	**XeO** Instabil	–	
	XeF_2 Farblos, Smp. 129 °C ΔH_f −164 kJ[a]	**RnF_2** Bisher keine Kenndaten	**$XeBr_2$** Instabil[b]			
+4	**XeF_4** Farblos, Smp. 117 °C ΔH_f −278 kJ[a]	**RnF_4** Existenz wahrscheinl.[c]	**$XeCl_4$** Instabil[b]	**XeO_2** Instabil	**$XeOF_2$** Gelb, Zers. $> -25\,°C$ ΔH_f positiv	
+6	**XeF_6** Farblos[d], Smp. 49.4 °C ΔH_f −361 kJ[a]	**RnF_6** Existenz wahrscheinl.[c]	–	**XeO_3**[f]/RnO_3[c] Farblos/keine Daten[f]	**XeO_2F_2** Farblos, Smp. 30.8 °C ΔH_f positiv	**$XeOF_4$** Farblos, Smp. −46.2 °C ΔH_f −96 kJ
+8	**XeF_8** Nicht existent[a] XeF_7^+ (?)	–	–	**XeO_4**[f] Farblos[e] Smp. −39.5 °C	**XeO_3F_2** Farblos, Smp. −54.1 °C	**XeO_2F_4/$XeOF_6$** Im MS/ Exist. fragl.

a XeF-Bindungsenergien [kJ mol^{-1}]: 133 (XeF_2, XeF_4), 128 (XeF_6), 85 (XeF_8, geschätzt), 49 (XeO_4)
b $XeCl_2$, $XeCl_4$, $XeBr_2$ wurden als instabile Produkte des β-Zerfalls von $^{129}ICl_2^-$, $^{129}ICl_4^-$, $^{129}IBr_2^-$ Mössbauer-spektroskopisch nachgewiesen. Bzgl. $XeCl_2$ vgl. Text. Man kennt auch XeClF.
c Die Fluorierung von Radon (möglich auch mit schwachen Fluorierungsmitteln) führt über RnF_2 hinaus zu höheren Radonfluoriden (RnF_4, RnF_6 ?), deren Hydrolyse Radontrioxid RnO_3 ergibt, wie nachgewiesen wurde.
d In flüssigem und gasförmigem Zustand (Sdp. 75.4 °C) gelbgrün.
e Im Festzustand gelb.
f Explosiv, $\Delta H_f = +402\,kJ\,mol^{-1}$ (XeO_3), $+643\,kJ\,mol^{-1}$ (XeO_4)[a].

(fluorabgebende Substanzen) oder Strahlungs-Energie (γ- oder Elektronenstrahlung) zugeführt werden.

Xenon(II)-fluorid XeF_2 entsteht z. B. in exothermer Reaktion mit hoher Ausbeute beim Durchleiten einer Mischung von Xenon und Fluor (Molverhältnis $Xe : F_2 => 2 : 1$; 2 bar Druck) durch ein auf 400 °C erhitztes Nickelrohr:

$$Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2(f) + 164\,kJ; \quad \text{bzw.} \quad Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2(g) + 108\,kJ$$

(Ausfrieren des gebildeten XeF_2 bei −50 °C) sowie beim Stehenlassen eines Xe/F_2-Gemisches im Sonnenlicht oder durch Mikrowellen-Entladung in einer Xe/F_2-Mischung. XeF_2 stellt eine feste, *farblose* u. A. in H_2O, HF (flüssig), BrF_5, Acetonitril lösliche Verbindung von charakteristischem, durchdringendem Geruch dar, die gleich allen Xenonfluoriden in Nickel- oder Monelmetall-Gefäßen bei Ausschluss von Feuchtigkeit unbegrenzt aufbewahrt werden kann und leicht unter Bildung großer, durchsichtiger, prächtig glänzender tetragonaler Kristalle sublimierbar ist (vgl. Tab. 11.1). In *Wasser* bzw. verdünnten Säuren löst sich XeF_2 *molekular* und hydrolysiert langsam (Halbwertszeit in wässriger HF 7 h bei 0 °C) unter Bildung von Xe, O_2 sowie H_2O_2.

Das mit IF_2^- isoelektronische Molekül XeF_2 ist wie alle Xe(II)-Verbindungen ($XeHal_2$, $Xe(OR)_2$, $Xe(NR_2)_2$, $Xe(CR_3)_2$) linear aufgebaut ($D_{\infty h}$-Symmetrie des Atomtripels X−Xe−X mit X = Hal, O, N, C). Die XeF_2-Struktur folgt sowohl aus dem VSEPR-Modell (S. 343) als auch aus einem Walsh-Diagramm (22 Valenzelektronen, S. 390); dem »hypervalenten« Halogenid F−Xe−F liegt eine Dreizentren-Vierelektronen-Bindung (3z4e) zugrunde. Der Atomabstand XeF beträgt im Gas 1.977 Å, im Kristall (Molekülgitter) 2.00 Å; die Kraftkonstante der XeF-Bindung entspricht mit 2.82 N cm^{-1} der der CBr-Bindung im Methylbromid CH_3Br (2.8 N cm^{-1}).

Redox-Verhalten. Charakteristisch für XeF_2 ist dessen starke Oxidationswirkung:

$$XeF_2(aq) + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Xe + HF(aq); \quad E_\circ = +2.32\,V.$$

So führt XeF_2 in angesäuerter wässriger Lösung Cl^- in Cl_2, IO_3^- in IO_4^-, BrO_3^- in BrO_4^-, Co^{2+} in Co^{3+}, Ce^{3+} in Ce^{4+}, Ag^+ in Ag^{2+} über (Perbromat wurde auf diese Weise erstmals erhalten). Ammoniak reduziert XeF_2 bei Raumtemperatur ($3\,XeF_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow 3\,Xe + N_2 + 6\,HF$), Wasserstoff bei 400 °C ($XeF_2 + H_2 \longrightarrow Xe + 2\,HF$). Letztere Reaktion kann zur Analyse der Verbindung herangezogen werden. Mit der Oxidation einer Verbindung ist vielfach eine Fluorierung verbunden. So entstehen etwa aus Stickoxiden Fluoride: $XeF_2 + 2\,NO_2 \longrightarrow Xe + 2\,FNO_2$, aus Kohlenwasserstoffen fluorierte C-Verbindungen. Bezüglich der besonders starken Oxidationskraft von XeF_2 in *Supersäuren* (HF/SbF_5) vgl. Nachstehendes. Gegenüber Fluor wirkt XeF_2 als Reduktionsmittel (Bildung von XeF_4, XeF_6).

Säure-Base-Verhalten. Eine weitere charakteristische Eigenschaft von XeF_2 ist dessen Wirkung als Fluoridionen-Donator gegenüber Lewis-sauren Metallfluoriden MF_n (z. B. MF_5 mit M = As, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt; MF_4 mit M = Zr, Hf, Cr, Mn; MF_3 mit M = Al, Ga, Fe, Co):

$$XeF_2 + MF_n \longrightarrow [XeF]^+[MF_{n+1}]^-.$$

Die kristallinen, reaktiven und leicht hydrolysierbaren Komplexe, in welchen XeF^+ stärker oxidierend wirkt als XeF_2 und z. B. H_2O in H_2OF^+ überführt, bilden sich am besten im Lösungsmittel BrF_5. Verwendet man überschüssiges Metallpentafluorid, so erhält man auch $[XeF]^+\,[M_2F_{11}]^-$, setzt man überschüssiges XeF_2 ein, so bildet sich $[Xe_2F_3]^+\,[MF_{n+1}]^-$. Die zwischenzeitliche Existenz vonXeF^+ spielt möglicherweise auch eine Rolle bei der Substitution von Fluorid durch andere Anionen (vgl. Bildung von $Xe(OAc)_2$, $Xe[N(SO_2F)_2]_2$, $Xe(C_6F_5)_2$). In Anwesenheit schwächerer Fluorid-Akzeptoren kommt es zu keiner vollständigen F^--Abstraktion, sondern zur Bildung von Komplexen, z. B.: $Ca^{2+}[AsF_6^-]_2 + 4\,XeF_2 \longrightarrow Ca(FXeF)_4^{2+}[AsF_6^-]_2$. Weniger ausgeprägt ist demgegenüber die Fluoridionen-Akzeptorwirkung von XeF_2 (keine Bildung von XeF_3^-). Das mit IF isoelektrische $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{X}}}e-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{F}}}:^+$-Kation besitzt Allelektronenoktettstruktur und ist daher stabil (mit der Abdissoziation des Fluorids steigt die Xe−F-Bindungsenergie von 133 kJ mol^{-1} in XeF_2 auf 205 kJ mol^{-1} in XeF^+). Allerdings bildet das Kation XeF^+ als starke Lewis-Säure Bindungskontakte zum jeweiligen Anion X^- (lineare Anordnung $X^- \cdot\cdot Xe-F^+$)und addiert z. B. auch Nitrile wie HCN oder CF_3CN (lineare Anordnung $RCN\rightarrow Xe-F^+$). Das $Xe_2F_3^+$-Kation ist aus zwei linearen XeF_2-Einheiten mit gemeinsamem F aufgebaut (Winkel am Brücken-F: 151°; Abstände $Xe-F_{exo}$, $Xe-F_{Brücke}$ = 1.90, 2.14 Å).

In HF/SbF_5 (»*Supersäure*«) lagert sich das Proton nicht an das Xe-, sondern an das F-Atom von XeF_2 an (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der Reaktion von XeF_2 mit Lewis-Säuren, weiter unten). Dies lehrt die Bildung des farblosen Salzes $[F-Xe \cdot\cdot F-H]^+ \cdot\cdot FSb_2F_{10}^-$ (Abstände $F-Xe/Xe \cdot\cdot FH/F-H \cdot\cdot FSb_2F_{10}$ = 1.938/2.359/2.534 Å). Möglicherweise erfolgt in HF/SbF_5 auch eine doppelte Protonierung von XeF_2 unter Bildung des solvatisierten Xe^{2+}-Ions $Xe(FH)_2^{2+}$, welches dann als extrem starkes Oxidationsmittel wirkt (s. oben).

Ähnlich wie das Proton vermögen sich auch »nackte« *Metallionen* an das F-Atom von XeF_2 zu addieren, wie Reaktionen von XeF_2 mit Metallhexafluoroarsenaten in wasserfreiem flüssigem Fluorwasserstoff lehren. $M^{2+}(AsF_6^-)_2 + m\,XeF_2 \longrightarrow M(XeF_2)_m^{2+}(AsF_6^-)_2$ (M^{2+} = $2\,Ag^+$, Pb^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, $\frac{2}{3}\,Ln^{3+}$; m = 2–6; in HF liegt M^{2+} zunächst in Form von $M(HF)_n^{2+}$ vor). In den Salzen ist M^{2+} antikubisch oder dreifach-überkappt trigonal-prismatisch sowohl mit Fluoroliganden von XeF_2 als auch von AsF_6^- koordiniert.

Xenon(IV)-fluorid XeF_4 bildet sich z. B. bei mehrstündigem Erhitzen von Xenon mit überschüssigem Fluor (Molverhältnis $Xe : F_2 = 1 : 5$; 6 bar Druck) auf 400 °C in einem geschlossenen

Nickelgefäß mit fast quantitativer Ausbeute:

$$Xe + 2\,F_2 \longrightarrow XeF_4(f) + 278\,kJ \quad \text{bzw.} \quad Xe + 2\,F_2 \longrightarrow XeF_4(g) + 216\,kJ\,.$$

Auch aus XeF_2 kann XeF_4 durch weitere Einwirkung von Fluor gewonnen werden. XeF_4 bildet farblose, monokline, durchsichtige, bei Abwesenheit von Feuchtigkeit beständige Kristalle (vgl. Tab. 11.1). XeF_4 ist wie XeF_2 und XeF_6 in wasserfreier Flusssäure löslich, wenn auch wesentlich weniger als diese; die Lösungen leiten wie die XeF_2-Lösungen und im Gegensatz zu den XeF_6-Lösungen nicht den elektrischen Strom. Mit Wasser, verdünnter Säure oder Laugen erfolgt Hydrolyse unter Bildung – letztendlich – von Xe und O_2 bzw. Disproportionierung unter Bildung von Xe und XeO_3.

Sowohl im Kristallverband (Molekülgitter) als auch im Gas ist das mit IF_4^- isoelektronische Molekül XeF_4 quadratisch-eben aufgebaut (D_{4h}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 343) mit einem XeF-Abstand von 1.94 Å (Gas) bzw. 1.953 Å (Kristall). Die Kraftkonstante der XeF-Bindung beträgt 3.02 N cm^{-1} (cf. [3]).

Redox-Verhalten. XeF_4 wirkt stärker oxidierend und fluorierend als XeF_2. So greift es metallisches Platin unter Bildung von PtF_4 und metallisches Quecksilber unter Bildung von Hg_2F_2 und gleichzeitiger Entwicklung von Xe an und reagiert heftig mit organischen Ethern wie Tetrahydrofuran oder Dioxan. Die Reduktion von XeF_4 durch H_2 gemäß

$$XeF_4 + 2\,H_2 \longrightarrow Xe + 4\,HF$$

erfolgt ab 70 °C mit merklicher Reaktionsgeschwindigkeit und läuft bei 130 °C in Kürze quantitativ ab (zum analytischen Nachweis von XeF_4). Mit weiterem Xe reagiert XeF_4 bei 400 °C unter Bildung von XeF_2. Gegenüber Fluor wirkt XeF_4 als Reduktionsmittel und geht bei 300 °C in XeF_6 über.

Säure-Base-Verhalten. Unter den drei Xenonfluoriden XeF_2, XeF_4 und XeF_6 ist Xenontetrafluorid der schwächste Fluoridionen-Donator. Das hängt damit zusammen, dass Xenon im Kation XeF_3^+ 5 Elektronenpaare (ungünstig) statt wie im Falle von XeF^+ oder XeF_5^+ 4 oder 6 Elektronenpaare (günstig) aufweist. Demzufolge reagiert XeF_4 nur mit den besonders stark Lewis-sauren Metallfluoriden SbF_5 und BiF_5 unter Bildung der Addukte $[XeF_3]^+\,[M_2F_{11}]^-$ mit dem T-förmig gebauten XeF_3^+-Kation (vgl. isoelektronisches IF_3 sowie VSEPR-Modell, S. 343; C_{2v}-Symmetrie). Als Fluoridionen-Akzeptor ist XeF_4 stärker als XeF_2 (bisher kein XeF_3^-), aber schwächer als XeF_6 (XeF_7^- und XeF_8^{2-} sehr stabil) und liefert mit $NR_4^+F^-$, M^+F^- (M = Na bis Cs) und NOF das Ion XeF_5^- (pentagonal-planarer Bau, D_{5h}-Symmetrie). Kationen XeF_3^+ oder Donoraddukte von XeF_4 sind wohl Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution des Xe-gebundenen Fluorids (z. B. Bildung von $Xe(OTeF_5)_4$).

Xenon(VI)-fluorid XeF_6 bildet sich aus Xenon und überschüssigem Fluor (Molverhältnis Xe : F_2 = 1 : 20) bei 300 °C und 60 bar in Druckgefäßen aus Nickel mit mehr als 90 %iger Ausbeute:

$$Xe + 3\,F_2 \longrightarrow XeF_6(f) + 361\,kJ \quad \text{bzw.} \quad Xe + 3\,F_2 \longrightarrow XeF_6(g) + 291\,kJ\,.$$

Bei 700 °C und 200 bar Druck ist die Ausbeute praktisch quantitativ. Experimentell einfacher ist die Fluorierung in Anwesenheit von NaF, die bei 50 °C in 1 d zu Na_2XeF_8 führt, das thermisch zu NaF und XeF_6 zersetzt werden kann (s. unten). XeF_6 bildet farblose, extrem leicht hydrolysierende, zu einer gelbgrünen Flüssigkeit schmelzende Kristalle (vgl. Tab. 11.1), die wegen ihrer Reaktivität gegenüber SiO_2 (Bildung von explosivem XeO_3 gemäß $2\,XeF_6 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 2\,XeO_3 + 3\,SiF_4$) nicht in Glasapparaturen gehandhabt werden können. In flüssigem HF ist XeF_6 bemerkenswert gut löslich (oberhalb 30 °C 1 mol XeF_6 in rund 2 mol HF); die gelben Lösungen leiten beträchtlich den elektrischen Strom (Bildung von $XeF_5^+HF_2^-$?).

Das gasförmige XeF_6-Molekül (isoster mit IF_6^-) ist überkappt-oktaedrisch aufgebaut (Elektronenpaar = Kappe; C_{3v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 343) und fluktuierend (S. 893). Der XeF-Abstand beträgt 1.890 Å, die Kraftkonstante 2.8 N cm^{-1}. Die festen Kristalle enthalten XeF_5^+-Einheiten (quadratisch-pyramidale Fluoridorientierung), die über F^--Brücken zu tetrameren und hexameren Ringen verknüpft sind. Gelöst in nicht-ionisierenden Medien ($F_5S-O-SF_5$) liegt XeF_6 bei tiefen Temperaturen tetramer in Form von $(XeF_6)_4$ vor. Wieder sind hierbei XeF_5^+-Einheiten über F^- verbrückt; end- und brückenständige Fluoratome vertauschen rasch ihre Plätze (vgl. »nicht starre« Moleküle). In flüssigem XeF_6 existieren Monomere und Tetramere nebeneinander. Die Leitfähigkeit der Schmelze ($1.45 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}$cm^{-1}) deutet auf Eigendissoziation (Bildung von XeF_5^+, $Xe_2F_{11}^+$, XeF_7^-, $Xe_2F_{13}^-$, s. unten).

Redox-Verhalten. Unter den Xenonfluoriden ist die oxidierende und fluorierende Wirkung vonXeF_6 am stärksten. So führt XeF_6 etwa metallisches Quecksilber in HgF_2 (zur Analyse von XeF_6) oder AuF_3 in eine Goldverbindung mit der Oxidationsstufe +5 des Goldes über. Mit Wasserstoff tritt beim Erwärmen quantitative Reduktion zu Xenon ein:

$$XeF_6 + 3\,H_2 \longrightarrow Xe + 6\,HF\,.$$

Eine Fluorierung von XeF_6 zu XeF_8 oder XeF_7^+ (wohl antikubischer bzw. pentagonal-bipyramidaler Bau) ist bisher nicht gelungen.

Säure-Base-Verhalten. XeF_6 vermag als Fluorid-Donator (stärker als XeF_2) sowie Fluorid-Akzeptor zu wirken. So bilden sich mit Metallfluoriden MF_n (AsF_5, SbF_5, PtF_4, AuF_5, BF_3 usw.; vgl. XeF_2) gemäß

$$XeF_6 + MF_n \longrightarrow [XeF_5]^+[MF_{n+1}]^-$$

im Lösungsmittel BrF_5 kristalline Komplexe mit dem XeF_5^+-Kation. Verwendet man überschüssiges MF_5, so erhält man auch $[XeF_5]^+[M_2F_{11}]^-$, setzt man überschüssiges XeF_6 ein, so bildet sich $[Xe_2F_{11}]^+[MF_6]^-$. Mit Alkalifluoriden MF bildet XeF_6 als Akzeptor Fluoroxenate(VI) des Typus $MXeF_7$ und M_2XeF_8. Farbloses Rb_2XeF_8 und Cs_2XeF_8 können bis 400 °C nicht zersetzt werden und sind damit die beständigsten aller bisher dargestellten Xenonverbindungen. Im Falle von KF und NaF sind – wie nach der Zersetzlichkeit von gelbem $CsXeF_7$ (>50 °C) und farblosem $RbXeF_7$ (>20 °C) zu erwarten ist – bei Zimmertemperatur nur die Verbindungstypen K_2XeF_8 und Na_2XeF_8 erhältlich. Na_2XeF_8 zersetzt sich bereits bei 120 °C in die Ausgangskomponenten 2 NaF + XeF_6, was zur Reinigung von XeF_6 herangezogen werden kann, da XeF_2 und XeF_4 bei Raumtemperatur nicht mit Alkalifluoriden reagieren. Mit LiF scheint XeF_6 nicht zu reagieren. Aus XeF_6 und NOF bildet sich $(NO^+)_2[XeF_8]^{2-}$, aus XeF_6 und NO_2F das Salz $NO_2^+XeF_7^-$ bzw. $NO_2^+Xe_2F_{13}^-$. Kationen oder Donoraddukte von XeF_6 sind wohl Zwischenprodukte der nucleophilen Substitution von Xe-gebundenen F-Atomen (z. B. Bildung von $XeF_5(OSO_2F)$, $Xe(OTe_5)_6$).

Das XeF_8^{2-}-Ion bildet ein kubisches Antiprisma (D_{4d}-Symmetrie), das XeF_7^--Ion ein überkapptes trigonales Prisma ($\approx C_{2v}$-Symmetrie). Das weiter oben erwähnte, mit IF_5 isostere XeF_5^+-Kation ist quadratisch-pyramidal strukturiert (C_{4v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 343). Im $Xe_2F_{13}^-$-Ion sind XeF_7^--Ionen (überkappt trigonal-prismatisch; C_{2v}-Symmetrie) und XeF_6 (verzerrt oktaedrisch mit dem freien Elektronenpaar über einer Kante; C_{2v}-Symmetrie) lose miteinander verknüpft. Die $Xe_2F_{11}^+$-Kationen sind gemäß $[F_5Xe-F-XeF_5]^+$ aufgebaut (gewinkelte XeFXe-Gruppe).

Krypton(II)-fluorid KrF_2 ist bisher die einzige binäre Verbindung des Kryptons. Sie lässt sich u. a. durch Einwirkung elektrischer Entladungen (Cu-Elektroden, 15 mA, 3000–4000 V) auf ein Gemisch von Kr und F_2 bei −183 °C und 20 mbar darstellen:

$$60\,kJ + Kr + F_2 \longrightarrow KrF_2(g)\,.$$

Alle Versuche, Krypton weiter zu fluorieren, scheiterten bisher. KrF_2 bildet farblose, tetragonale Kristalle, die bereits unterhalb von 0 °C (30 mbar) schnell sublimieren, sich bei Raumtemperatur spontan zersetzen, aber bei −78 °C längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden können. Das KrF_2-Molekül ist linear aufgebaut (KrF-Abstand 1.889 Å im Gaszustand), die Kraftkonstante der KrF-Bindung ist mit 2.46 N cm^{-1} nicht wesentlich kleiner als die von XeF_2 (2.82 N cm^{-1}).

KrF_2 stellt ein sehr starkes Oxidationsmittel dar und führt etwa ClF_3 in ClF_5, I_2 in IF_7, Xe in XeF_6, AgF in AgF_2, Hg in HgF_2 über. Analog XeF_2 wirkt auch KrF_2 als Fluoridionen-Donator und bildet mit starken Fluoridionen-Akzeptoren wie SbF_5, AsF_5, PtF_5, TaF_5 oder NbF_5 Salze $[KrF]^+[MF_6]^-$, $[KrF]^+[M_2F_{11}]^-$ bzw. $[Kr_2F_3]^+[MF_6]^-$. Am stabilsten sind erwartungsgemäß die SbF_5-Komplexe, die sich erst oberhalb Raumtemperatur zersetzen. Das Kation KrF^+ ist das stärkste bisher bekannte Oxidationsmittel und oxidiert u. A. IF_5 zu IF_6^+, BrF_5 zu BrF_6^+, NF_3 zu NF_4^+, Au zu AuF_5 (im Falle von $XeOF_4$ wird F^+ nicht auf Xe, sondern auf O übertragen). Es koordiniert als Lewis-Säure z. B. HCN (Bildung von $[HCN{\rightarrow}Kr{-}F]^+$ mit linearer NKrF-Gruppierung). Im Gegensatz zu $Xe_2F_3^+$ ist $Kr_2F_3^+$ unsymmetrisch gebaut (Addukt von KrF^+ an KrF_2). Von Wasser, verdünnter Lauge bzw. Säure wird KrF_2 augenblicklich und vollständig gemäß $KrF_2 + H_2O \longrightarrow Kr + 2\,HF + \frac{1}{2}\,O_2$ zersetzt.

Radon(II)-fluorid RnF_2 entsteht durch Fluorierung von Radon bereits mit schwachen Fluorierungsmitteln wie ClF_3, BrF_3, BrF_5, $ClF^+SbF_6^-$, $BrF^+SbF_6^-$, $BrF^+Sb_2F_{11}^-$. Rn ist unter den Edelgasen das elektropositivste Element und zeigt demgemäß in seiner zweiwertigen Stufe bereits einen gewissen Metallcharakter. Dies dokumentiert sich darin, dass Rn in RnF_2 von einem Kationenaustauscher M^IR (R = Anion des Austauscherharzes, vgl. S. 588) im Sinne von $Rn^{2+}\,2\,F^- + 2\,M^IR \longrightarrow RnR_2 + 2\,M^IF$ zurückgehalten wird (Medium $C_2Cl_3F_3$) und mit $BrF_2^+BrF_4^-$ in SO_2Cl_2 eluierbar ist. Offensichtlich existieren auch **höhere Radonfluoride RnF_4** und **RnF_6** (Hydrolyse zu RnO_3). Eingehende Studien der Reaktivität werden jedoch dadurch sehr erschwert, dass alle Rn-Isotope kurzlebig sind (am langlebigsten: $^{222}_{86}Rn$ mit $\tau_{1/2} = 3.825$ d).

Xenon(II)-chlorid $XeCl_2$ lässt sich als Komponente eines Tieftemperaturkondensats (gewonnen durch Abschrecken eines Xe/Cl_2-Entladungsgemischs) schwingungsspektroskopisch nachweisen. Das mit ICl isoelektronische **$XeCl^+$-Kation** (XeCl-Abstand 2.309 Å), das stabiler als $XeCl_2$ ist (vgl. XeF_2 und XeF^+), bildet sich in Form des orangefarbenen Salzes $XeCl^+Sb_2F_{11}^-$ im Zuge der Umsetzung von gelbem $XeF^+Sb_2F_{11}^-$ in HF/SbF_5-Lösung bei −30 °C in Anwesenheit kleiner Mengen $SbCl_5$. Das Salz zerfällt bei Raumtemperatur gemäß $2\,XeCl^+Sb_2F_{11}^- \longrightarrow Xe + Cl_2 + XeF^+Sb_2F_{11}^- + 2\,SbF_5$.

2.2 Edelgasoxide und -fluoridoxide

Überblick. Man kennt bisher von den Edelgasen nur **Oxide** der Formel **XeO_3** und **XeO_4** (offensichtlich existiert auch **RnO_3**) sowie hiervon abgeleitete **Oxidfluoride** der Formel **XeO_2F_2**, **$XeOF_4$**, **XeO_3F_2** und **XeO_2F_4** (vgl. Tab. 11.1). Die niederen Oxide XeO und XeO_2 sowie Kryptonoxide ließen sich noch nicht darstellen. XeO entsteht möglicherweise bei der vorsichtigen Hydrolyse von XeF_2 als unbeständiges, leicht in die Elemente zerfallendes Zwischenprodukt; XeO_2 lässt sich als Fluor-Derivat **$XeOF_2$** isolieren. Bezüglich Sauerstoffverbindungen des Typs $Kr(OAc)_2$ und $Xe(OAc)_{2,4,6}$ vgl. das nächste Unterkapitel.

In Abb. 11.2 sind Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Xenons bei pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI).

Xenon(VI)-oxid XeO_3 entsteht bei der vorsichtigen Hydrolyse von XeF_6, $XeOF_4$ und XeF_4 (im letzteren Falle naturgemäß unter Disproportionierung der Oxidationsstufe des Xenons):

$$XeF_6 + 3\,H_2O \longrightarrow XeO_3 + 6\,HF, \quad 3\,XeF_4 + 6\,H_2O \longrightarrow Xe + 2\,XeO_3 + 12\,HF$$

und kann aus den so gewonnenen Lösungen durch vorsichtiges Eindunsten im Exsikkator (z. B. BaO als Trockenmittel) in Form farbloser, orthorhombischer, zerfließlicher Kristalle erhalten

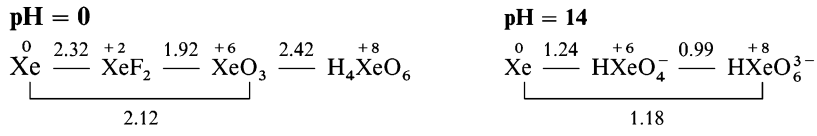


Abb. 11.2

werden (vgl. Tab. 11.1). Die Löslichkeit von XeO_3 in Wasser ist beträchtlich, wie daraus hervorgeht, dass man bereits bis 11-molare farblose und geruchlose Lösungen herstellen konnte.

Im Kristall liegt ein Molekülgitter mit isolierten XeO_3-Einheiten vor; wie das isostere Iodat-Ion IO_3^- ist auch das XeO_3-Molekül nicht eben, sondern trigonal-pyramidal aufgebaut (C_{3v}-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 343 : XeO-Abstand = 1.76 Å; Valenzwinkel OXeO = 103°; Kraftkonstante der XeO-Bindung = 5.66 N cm^{-1}; die entsprechenden Daten des IO_3^--Ions lauten: IO-Abstand = 1.82 Å; Winkel OIO = 99°; Kraftkonstante 5.48 N cm^{-1}).

Redox-Verhalten. XeO_3 ist zum Unterschied vom entsprechenden Fluorid XeF_6 eine endotherme, explosive Verbindung:

$$XeO_3(f) \longrightarrow Xe + \frac{3}{2} O_2 + 402\,kJ$$

Die farblose wässrige Lösung von XeO_3 besitzt stark oxidierende Eigenschaften (vgl. Potentialdiagramm) und oxidiert z. B. Iodid, Bromid bzw. Chlorid zu Halogen, Plutonium(III) zu Plutonium(IV), Mangan(II) zu Mangan(IV) und Mangan(VII).

Säure-Base-Verhalten. Die nur schwach sauer reagierenden wässrigen Lösungen besitzen eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit und enthalten offensichtlich unverändertes XeO_3 neben nur wenig H_2XeO_4 ($pK_s = 10.5$). Bei Zusatz von Lauge erfolgt Bildung von Xenat(VI) $HXeO_4^-$:

$$XeO_3 + OH^- \longrightarrow HXeO_4^- \quad (K = 1.5 \cdot 10^3),$$

das sich zu Perxenat(VIII) XeO_6^{4-} und elementarem Xenon zu disproportionieren vermag:

$$2\,HXeO_4^- \xrightarrow[+\,OH^-]{-\,H_2O} HXeO_6^{3-} + Xe + O_2$$

Feste Xenate(VI) des Typus XeO_4^{2-} oder XeO_6^{6-} wurden bis jetzt noch nicht eindeutig isoliert. Mit KF, RbF, CsF vereinigt sich XeO_3 zu sehr stabilen Verbindungen $M[XeO_3F]$, mit RbCl, CsCl zu Verbindungen $M_2[XeO_3Cl_2] \cdot \frac{1}{4}\,MCl$ (enthalten Ketten $-XeO_3-F-XeO_3-F^-$ bzw. $-XeO_3Cl \cdot\cdot Cl-XeO_3Cl \cdot\cdot Cl^-$ mit quadratisch-pyramidalen XeO_3F_2- bzw. verzerrt-oktaedrischen XeO_3Cl_3-Baueinheiten). Acetonitril liefert mit XeO_3 das Addukt $MeCN \rightarrow XeO_3$.

Xenon(VIII)-oxid XeO_4. Aus den aus Xenon(VI)-Lösungen durch Disproportionierung von $HXeO_4^-$ (s. oben) bzw. durch Oxidation von $HXeO_4^-$ mit O_3 erhältlichen gelben Perxenat(VIII)-Lösungen (zweckmäßig Ba_2XeO_6) lässt sich mit konz. Schwefelsäure das zugrundeliegende Xenon(VIII)-oxid XeO_4 bei −5 °C als farbloses Gas in Freiheit setzen:

$$XeO_6^{4-} + 4\,H^+ \longrightarrow H_4XeO_6 \xrightarrow{-\,2\,H_2O} XeO_4$$

Da es sehr explosiv ist (es explodiert gelegentlich schon bei −40 °C gemäß $XeO_4(g) \longrightarrow Xe + 2\,O_2 + 643\,kJ$), muss es hierbei sofort in eine dicht benachbarte, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle abdestilliert werden, wo es sich als blassgelbe feste Substanz kondensiert (vgl. auch Tab. 11.1).

Das XeO_4-Molekül ist wie das isostere IO_4^--Ion tetraedisch aufgebaut (T_d-Symmetrie; vgl. VSEPR-Modell, S. 343). Der XeO-Abstand beträgt im Gaszustand 1.736 Å, die Kraftkonstante der XeO-Bindung 5.75 N cm^{-1}.

Redox-Verhalten. Das Normalpotential $H_4XeO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow XeO_3 + 3\,H_2O$ beträgt +2.42 V (im alkalischen 0.99 V, s. oben), entsprechend sehr starker Oxidationskraft (z. B. $ClO_3^- \longrightarrow ClO_4^-$; $Cr^{3+} \longrightarrow Cr_2O_7^{2-}$; $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_4^-$; $IO_3^- \longrightarrow IO_4^-$; Am(III) $\longrightarrow$ Am(VI); $Co^{2+} \longrightarrow Co^{3+}$).

Säure-Base-Verhalten. Unter den von XeO_4 abgeleiteten und isolierten, schwerlöslichen Perxenaten(VIII) seien genannt: $Na_4XeO_6 \cdot 8\,H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 6\,H_2O$, $Na_4XeO_6 \cdot 9\,H_2O$, $Ba_2XeO_6 \cdot 1.5\,H_2O$. Alle diese (farblosen) Verbindungen enthalten im Kristall isolierte oktaedrische Baugruppen XeO_6^{4-} (O_h-Symmetrie; XeO-Abstand 1.84 Å; isosteres IO_6^{5-}: 1.82 Å). In wässriger Lösung reagieren die Perxenate infolge Hydrolyse alkalisch: $XeO_6^{4-} + H_2O \longrightarrow HXeO_6^{3-} + OH^-$. Neben den Ionen $HXeO_6^{3-}$, die selbst bei pH-Werten von 11–13 die Hauptspezies darstellen, existieren im schwach alkalischen bis schwach sauren Gebiet noch die Ionen $H_2XeO_6^{2-}$ und $H_3XeO_6^-$. Die freie (schwache) Perxenonsäure H_4XeO_6 ($pK_{1,2,3,4} \approx< 0, 4.29, 10.81, > 14$) lässt sich nicht isolieren, da sie sich leicht unter Sauerstoffabgabe zur Oxidationsstufe der Xenonsäure zersetzt (bei pH = 11.5: 1 % pro Stunde, in saurer Lösung: augenblicklich). Die Acidität von XeO_4 zeigt sich auch in der Bildung des Addukts $MeCN \longrightarrow XeO_4$ mit Acetonitril.

Xenonfluoridoxide (vgl. Tab. 11.1). »Xenondifluoridoxid« $XeOF_2$ entsteht bei der vorsichtigen Tieftemperaturhydrolyse (−80 °C) von XeF_4 als hellgelber, bis ca. −25 °C metastabiler Festkörper. Die Verbindung (über O-Brücken polymer) zersetzt sich beim Erwärmen unter Disproportionierung inXeF_2 und XeO_2F_2 und bildet mit CsF das Addukt $Cs[XeOF_3]$. »Xenondifluoriddioxid« XeO_2F_2 und »Xenontetrafluoridoxid« $XeOF_4$ lassen sich durch Reaktion von XeF_6 mit H_2O, SiO_2, XeO_3 oder $NaNO_3$ gemäß

$$3\,XeO_2F_2 \xleftarrow{+2\,XeO_3} XeF_6 \xrightarrow{+\frac{1}{2}\,XeO_3} \frac{3}{2}\,XeOF_4 \quad \text{bzw.}$$

$$XeF_6 + NaNO_3 \longrightarrow XeOF_4 + NO_2F + NaF$$

in Form farbloser, hydrolysierbarer, zu XeF_2 und O_2 thermolysierender Kristalle (XeO_2F_2) bzw. als farblose, leicht hydrolysierende Flüssigkeit ($XeOF_4$) gewinnen.

Das mit IF_5 isostere $XeOF_4$-Molekül bildet eine tetragonale Pyramide (C_{4v}-Symmetrie), deren Basis aus den vier F-Atomen besteht, während sich das Xe-Atom wenig oberhalb der Basisfläche und das O-Atom an der Spitze der Pyramide befindet (vgl. VSEPR-Modell, S. 343). Der XeF-Abstand beträgt 1.900 Å, der XeO-Abstand 1.703 Å, die Kraftkonstante der XeF-Bindung 3.21 N/cm, die der XeO-Bindung 7.11 $N\,cm^{-1}$. Aus der Tatsache, dass letztere mehr als doppelt so groß ist wie erstere, muss man schließen, dass die XeO-Bindung in $XeOF_4$ einen ganz erheblichen »Doppelbindungscharakter« (kovalente + elektrovalente Bindung, vgl. S. 166) besitzt, zumal der XeO-Abstand sehr klein ist. XeO_2F_2 ist analog SF_4 gebaut (F in axialer, O in äquatorialer Position). Durch Wasserstoff werden XeO_2F_2 bzw. $XeOF_4$ bei 300 °C gemäß

$$XeO_2F_2 + 3\,H_2 \longrightarrow Xe + 2\,H_2O + 2\,HF \quad \text{bzw.} \quad XeOF_4 + 3\,H_2 \longrightarrow Xe + H_2O + 4\,HF$$

quantitativ zu Xe reduziert, was zur Analyse der Proben dienen kann. Mit MF_5 (M = P, As, Sb) bilden XeO_2F_2 und $XeOF_4$ Salze, die Kationen XeO_2F^+ (pyramidal) bzw. $XeOF_3^+$ (wippenförmig) enthalten, mit MF (M = Cs, NO) Salze, die Anionen $XeO_2F_3^-$ und $XeOF_5^-$ aufweisen, und mit $B(OTeF_5)_3$ Derivate $XeO_2(OTeF_5)_2$ sowie $XeO(OTeF_5)_4$. $XeOF_5^-$ besitzt pentagonalbipyramidalen Bau (O in axialer Position, C_{5v}-Symmetrie; isoelektronisches IF_6^- hat verzerrt-oktaedrischen Bau, C_{3v}-Symmetrie).

»Xenondifluoridtrioxid« XeO_3F_2 und »Xenontetrafluoriddioxid« XeO_2F_4 entstehen durch Reaktion von XeF_6 mit XeO_4.

2.3 Sonstige Edelgasverbindungen

Wasserstoffverbindungen der Edelgase bilden sich, wie lange bekannt ist, im Massenspektrometer durch Ion-Molekül-Reaktionen (S. 66), z. B. $He + H_2 + e^- \longrightarrow HeH^+ + H + 2e^-$. In den betreffenden Kationen kommt den Edelgasatomen im Sinne von $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Eg}}:H^+$ ein Elektronenoktett (Dublett im Falle von $He:H^+$) zu. Darüber hinaus ist es nunmehr gelungen, durch Photolyse von HX (X z. B. Hal, OH, SH, C≡N, C≡CH) in festem Argon, Krypton oder Xenon bei tiefen Temperaturen (< 10 K) Edelgasatome in die HX-Bindungen zu insertieren (Bildung u. a. von HArF, HKrCl, HKrCN, HXeCl, HXeBr, HXeI, HXeCN, HXeNC, $HXeC_2H$). Auch die Existenz von XeH_2 konnte nachgewiesen werden. Es sei insbesondere die linear gebaute **Argonverbindung HArF** hervorgehoben (Abstände HAr/ArF = 1.33/1.97 Å), die – laut Berechnungen – im Sinne der Formulierung $H-Ar^+F^-$ Bindungen mit überwiegend kovalentem/elektrovalentem Charakter aufweist (Partialladungen von Ar/F = +0.54/−0.76) und beim Schmelzen der Argonmatrix (−189 °C) zerfällt: $HArF \longrightarrow Ar + HF + 565\,kJ$ (Zerfallsbarriere ca. $35\,kJ\,mol^{-1}$).

Interedelgasverbindungen des Typus Eg_2^+ mit gleichen oder unterschiedlichen Atomen Eg bilden sich im Massenspektrometer durch Ion-Molekül-Reaktionen (Energie der Dissoziation von $Ne_2^+/Ar_2^+/Kr_2^+/Xe_2^+$ in $Eg^+ + Eg$ gleich $111/116/111/94\,kJ\,mol^{-1}$; vgl. hierzu die isoelektronischen Spezies Hal_2^-, S. 493). Das dunkelgrüne **Dixenon-Kation Xe_2^+** entsteht darüber hinaus beim Zufügen von Xe-Gas zu einer Lösung von XeF_2 in »magischer Säure« HF/SbF_5 (S. 272), in welcher XeF_2 in Form von XeF^+ vorliegt, gemäß: $XeF^+ + 3\,Xe + H^+ \rightleftharpoons 2\,Xe_2^+ + HF$ (beim Abpumpen von Xe bildet sich XeF^+ in reversibler Reaktion zurück). Aus der Lösung kristallisiert bei ca. −30 °C das dunkelgrüne Salz $Xe_2^+Sb_4F_{21}^-$ (XeXe-Abstand = 3.087 Å; $Sb_4F_{21}^- = F_5Sb-F-SbF_4-F-SbF_4-F-SbF_5^-$; bzgl. der XeXe-Bindungsordnung (0.5) vgl. isoelektronisches I_2^-).

Sauerstoffverbindungen. XeF_2 lässt sich durch sehr starke Säuren HOAc (Acylrest Ac = ClO_3, SO_2F, POF_2, SeF_5, TeF_6) auf dem Wege über XeF(OAc) in $Xe(OAc)_2$, also in Verbindungen mit Xenon-Sauerstoff-Bindungen umwandeln. Bis auf $XeF(OTeF_5)$ (Zers. > 100 °C) und $Xe(OTeF_5)_2$ (Zers. > 103 °C) zerfallen die farblosen bis blassgelben Verbindungen (lineare $FXeO^-$ bzw. OXeO-Gruppierungen) bereits unterhalb Raumtemperatur mehr oder weniger rasch. Die u. A. zu AcO−OAc führende Zersetzung verläuft auf radikalischem Wege: $Xe(OAc)_2 \longrightarrow Xe + 2\,OAc \longrightarrow Xe + AcOOAc$. Der Ersatz aller F^- durch $OTeF_6$-Gruppen ist auch im Falle von KrF_2, XeF_4 und XeF_6 durch Einwirkung von $B(OTeF_5)_3$ unter Bildung von $Kr(OTeF_5)_2$ bzw. $Xe(OTeF_5)_{4,6}$ möglich: z. B. $3\,KrF_2 + 2\,B(OTeF_5)_3 \longrightarrow 2\,BF_3 + 3\,Kr(OTeF_5)_2$. In $Xe(OTeF_5)_4$ (gelber, sublimierbarer Festkörper, Smp. 72 °C) ist Xe quadratisch-planar von vier $OTeF_5$-Gruppen koordiniert, während das Zentralatom in $Xe(OTeF_5)_6$ von sechs $OTeF_5$-Resten und einem freien Elektronenpaar überkappt-oktaedrisch (Kapp = Elektronenpaar) umgeben wird.

Die sehr langsam erfolgende **Hydrolyse** von XeF_2 führt – möglicherweise auf dem Wege über »Xenondihydroxid« $Xe(OH)_2$ bzw. »Xenon(II)-oxid« XeO – letztendlich zu Xe, O_2, HF und H_2O_2: $2\,XeF_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Xe + O_2 + 4\,HF$; $2\,XeF_2 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,Xe + 2\,H_2O_2 + 4\,HF$ (die Zersetzungsgeschwindigkeit steigt mit zunehmendem pH-Wert der Lösung). Bei einer eingehenden Studie der Reaktion von XeF^+-Salzen mit Wasser wurde ein Salz mit dem $F-Xe-O-Xe-F-Xe-F^+$-Kation, das eine Xe−O−Xe-Brücke aufweist, entdeckt. XeF_4 hydrolysiert rascher als XeF_2 – möglicherweise auf dem Wege über »Xenon(IV)-oxid« XeO_2 – letztendlich unter Bildung von Xe und O_2 bzw. Xe und XeO_3 (Zersetzungs- bzw. Disproportionierungsprodukte von XeO_2). Als Zwischenprodukt der Hydrolyse bei −80 °C lässt sich $XeOF_2$ (s. oben) nachweisen. Die Hydrolyse von XeF_6 führt mit geringen Wassermengen zu $XeOF_4$ und XeO_2F_2 (s. oben), mit großen Wassermengen zu »Xenon(VI)-oxid« XeO_3 bzw. einer davon abgeleiteten Säure (s. oben).

Stickstoffverbindungen. Durch Umsetzungvon XeF_2 mit der starken Säure $HN(SO_2F)_2$ in CF_2Cl_2 bei niedrigen Temperaturen können mit **$XeF[N(SO_2F)_2]$** und **$Xe[N(SO_2F)_2]_2$** Verbindungen mit Xenon-Stickstoff-Bindungen synthetisiert werden (lineare FXeN- bzw. NXeN-Gruppen). XeN- sowie KrN-Bindungen liegen auch in den Nitrilkomplexen $RCN{\rightarrow}XeF^+$ sowie $RCN{\rightarrow}KrF^+$ (R = H, CF_3, C_2F_5) bzw. im Pyridinkomplex $py{\rightarrow}XeF^+$ vor ($HCN{\rightarrow}KrF^+AsF_6^-$ zersetzt sich oberhalb −50 °C).

Kohlenstoffverbindungen. Durch Reaktion von XeF_2 mit $B(C_6F_5)_3$ konnte bei −30 °C in CH_2Cl_2 gemäß $XeF_2 + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow C_6F_5Xe^+BF_2(C_6F_5)_2^-$ erstmals eine Xe(II)-Verbindung mit einer Xenon-Kohlenstoff-Bindung synthetisiert werden. Das Kation **$C_6F_5Xe^+$** des Salzes bildet ein Acetonitril-Addukt $[MeCN{\rightarrow}XeC_6F_5]^+[BF_2(C_6F_5)_2]^-$ (lineare NXeC-Gruppierung) und reagiert in CH_2Cl_2 bei niedrigen Temperaturen mit $Na^+O_2CC_6F_5^-$, $Me_4N^+F^-$ bzw. $R_3NH^+Cl^-$ zu farblosen Neutralverbindungen $C_6F_5XeOCO(C_6F_5)$, C_6F_5XeF bzw. C_6F_5XeCl (lineare CXeO-, CXeF-, CXeCl-Gruppierungen). Das Fluorid in **C_6F_5XeF** lässt sich leicht auf assoziativem Wege (über $C_6F_5XeFX^-$) durch andere Anionen X^- ersetzen. Beispielsweise konnte durch Reaktion von C_6F_5XeF mit $Cd(C_6F_5)_2$ in CH_2Cl_2 bei −78 °C das **Xenondiorganyl $Xe(C_6F_5)_2$** synthetisiert werden (auch aus $Me_3SiC_6F_5$ und XeF_2 in Anwesenheit von $Me_4N^+F^-$ in Acetonitril erhältlich). Die farblose, mit $I(C_6F_5)_2^-$ isoelektronische Verbindung (lineare CXeC-Gruppe; Ringverdrillung der beiden C_6F_5-Reste um 72.5°) zersetzt sich in Acetonitril bereits bei −40 °C langsam auf radikalischem Wege in Xe sowie $(C_6F_5)_2$ und C_6F_5H (Stabilisierung der intermediär gebildeten Radikale C_6F_5 durch Dimerisierung und H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung). Wesentlich instabiler als $Xe(C_6F_5)_2$ ist offensichtlich $Xe(CF_3)_2$, da die Reaktion von XeF_2 mit Me_3SiCF_3 bei tiefen Temperaturen ausschließlich Xe und $(CF_3)_2$ liefert. Als weitere Xe-Verbindung mit linearer CXeC-Gruppe sei das aus C_6F_5XeF und Me_3SiCN in CH_2Cl_2 zugängliche C_6F_5XeCN genannt. Als Beispiel einer Xe(IV)-Verbindung mit XeC-Bindung sei das **$C_6F_5XeF_2^+$** (T-förmig, isoelektronisch mit $C_6F_5IF_2$) genannt, das dem gelben, > −20 °C zersetzlichen Salz $[C_6F_5XeF_2]^+BF_4^-$ zugrunde liegt (gewinnbar aus $C_6F_5BF_2$ und XeF_4 in CH_2Cl_2 bei −55 °C).

Edelgaskomplexe. Edelgasatome (vier freie Elektronenpaare) erweisen sich als extrem schwache Basen. So ergaben sich keine Hinweise auf eine Protonierung von Xe in der magischen Säure HF/SbF_5 (vgl. Zerfall von HAr^+F^- bereits bei 84 K in der Matrix, oben). Allerdings bilden die Edelgase, wie bereits länger bekannt ist, mit geeigneten Metallverbindungen MX_n (CuHal, AgHal, AuHal, BeO, SiF_3^+, $Mo(CO)_5$) mit M = Cr, Mo, W), schwache, zum Teil nur in der Tieftemperaturmatrix nachweisbare »zwischenmolekulare Addukte« Eg ··MX_n. Durch Einleiten von Xenon in eine Lösung der aus AuF_3 und Xe in HF/SbF_5 bei −40 °C zugänglichen Gold(II)-Verbindung $Au(SbF_6)_2$ konnte mit dem **Tetraxenongold(II)-Kation $AuXe_4^{2+}$** erstmals ein »echter« Edelgaskomplex gewonnen und in Form von schwarzrotem $AuXe_4^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ isoliert werden. Oberhalb −40 °C zersetzt sich der gemäß $Au^{2+} + 4\,Xe \rightleftharpoons AuXe_4^{2+}$ gebildete Komplex reversibel in Au^{2+} und Xe (bei Raumtemperatur ist $AuXe_4^{2+}$ unter einem Xe-Druck von 10 bar haltbar). Die vier Xe-Atome umgeben Au^{2+} als σ-Donatoren regulär-quadratisch (AuXe-Abstand um 2.74 Å). Außer $AuXe_4^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ (direkte Darstellung in HF/SbF_5 gemäß $AuF_3 + 6\,Xe + 3\,H^+ \longrightarrow AuXe_4^{2+} + Xe_2^+ + 3\,HF$) konnten u. a. noch die Salze *cis*-$AuXe_2^{2+}(Sb_2F_{11}^-)_2$ (violettschwarz) und *trans*-$AuXe_2^{2+}(SbF_6^-)_2$ (ockerfarben) erhalten werden, in welchen jeweils zwei Xe- und zwei F-Atome (von den Anionen) das Gold(II)-Kation quadratisch koordinieren. Auch im Salz *trans*-$FAuXe_2^{2+}(SbF_6^-)(Sb_2F_{11}^-)$ umgeben das **Gold(III)-Kation** zwei Xe-Atome und zwei F-Atome (eines von SbF_6^-) quadratisch-planar. In $(F_3As)AuXe^+[Sb_2F_{11}^-]$ liegt ein linear von F_3As und Xe koordiniertes **Gold(I)-Kation** vor. Des Weiteren ließ sich mit $HgXe^{2+}[SbF_6^-][Sb_2F_{11}^-]$ ein Xe-Komplex des **Quecksilber(II)-Kations** synthetisieren.

Literatur zu Kapitel XI

Edelgase

[1] **Physikalische Eigenschaften**

A. H. Cockett, K. C. Smith: »The Monoatomic Gases: Physical Properties and Production«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 139–211; Gmelin: »Noble Gases«, System-Nr. **1**, bisher 2 Bände; Ullmann (5. Aufl.): »Noble Gases«, **A 17** (1991) 485–539. Cf. [3].

[2] **Superfluider Zustand**

J. A. Allen: »Superfluid Helium«, Academic Press, New York 1966; J. Wilks: »Liquid and Solid Helium«, Clarendon Press, Oxford 1967; F. Pobell, W. C. Thomlinson: »Helium-3 bei extrem tiefen Temperaturen: eine neue superfluide Flüssigkeit«, Physik in unserer Zeit **4** (1973) 172–179; W. E. Keller: »Helium-3 and Helium-4«, Plenum Press, New York 1969; W. Braunbek: »Aus dem Bereich der tiefsten Temperaturen«, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 75–83.

[3] **Chemische Eigenschaften**

N. Bartlett, F. O. Sladky: »The Chemistry of Krypton, Xenon, and Radon«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 213–330; K. Seppelt, D. Lentz: »Novel Developments in Noble Gas Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. **29** (1982) 167–202; L. Stein: »The Chemistry of Radon«, Radiochem. Acta **32** (1983) 139–152; H. Selig, J. H. Holloway: »Cationic and Anionic Complexes of the Noble Gases«, Topics Curr. Chem. **124** (1984) 33–90; A. J. Edwards: »Halogenium Species and Noble Gases«, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 311–322; J. H. Holloway, E. G. Hope: »Recent Advances in Noble Gase Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 51–100; M. Petterson, J. Kendell, M. Räsänen: »New Rare-Gase Containing Neutral Molecules«, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 729–737; K. O. Christe: »Die Renaissance der Edelgaschemie«, Angew. Chemie. **113** (2001) 1465–1467; Int. Ed. **40** (2001) 1419; D. C. Grills, W. M. George: »Transition Metal Noble Gas Complexes«, Adv. Inorg. Chem. 52 (2001) 113–150; J. F. Lehmann, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobliger: »The chemistry of Krypton«, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 1–40.

Kapitel XII

Die Gruppe der Halogene

Zur Gruppe der »Halogene« (17. Gruppe bzw. VII. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente) gehören die Elemente Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I) und Astat (At)[1]. Sie beteiligen sich am Aufbau der Erdrinde mit 0.06 (F), 0.11 (Cl), $6 \cdot 10^{-4}$ (Br), $5 \cdot 10^{-5}$ (I) und $3 \cdot 10^{-24}$ (At) Gew.-%, entsprechend einem Gewichtsverhältnis von ca. $100 : 200 : 1 : 0.01 : 10^{-20}$. Bezüglich Tennessine (Ts) vgl. S. 2349.

1 Die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat

1.1 Das Fluor

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Die Entdeckung des Fluors (1896) als Produkt der Elektrolyse von KF in flüssigem Fluorwasserstoff verdanken wir dem französischen Chemiker Henri Moissan (1852–1907; Nobelpreis 1906). Die Chemie des Fluors ist um 1930/1940 durch die beiden Chemiker Otto Ruff (1871–1939) und Hans v. Wartenburg (1880–1960) ausgebaut worden. Der Name Fluor leitet sich von fluor (lat.) = Fluss ab; da das meistverbreitete Fluormineral, der »Flussspat« CaF_2, schon in frühen Zeiten den Erzen als Flussmittel zugesetzt wurde (Herabsetzung des Schmelzpunktes).

i **Physiologisches.** Fluor F_2 ist von sehr hoher Giftigkeit (MAK-Wert 0.16 mg m^{-3} bzw. 0.1 ppm) und wirkt, auf die Haut gebracht, verbrennend und ätzend. Es kann noch in sehr kleiner Konzentration von etwa 0.001 % am Geruch erkannt werden, der dem eines Gemischs von O_3 und HF ähnelt. Essentiell für den Menschen ist Fluorid F^-, das zu ca. 10 mg pro kg Gewebe im Körper enthalten ist (Fluoridreich sind die Zähne mit 0.1–0.7 g kg^{-1} und die Knochen mit 0.9–2.7 g kg^{-1}). Tägliche Aufnahmen von ca. 1 mg F^- pro kg Gewebe wirken der Karies und dem Knochenschwund (»Osteoporose«) entgegen, höhere tägliche Aufnahmen von über 2 mg F^- pro kg Gewebe führen zur Gelenkversteifung (»Osteosklerose«). Oral verabreichte Mengen von 0.1 g F^- und darüber rufen Übelkeit, Erbrechen, Durchfall, Unterleibsschmerzen hervor (Behebung durch Ca^{2+}-Injektionen).

Vorkommen. Das Fluor kommt in der Natur wegen seiner Reaktionsfreudigkeit nur gebunden in Form von Fluoriden vor, vor allem als Flussspat CaF_2 (z. B. in Südafrika, Russland, Mexiko, Spanien, Deutschland bei Wölsendorf in der Oberpfalz), Kryolith Na_3AlF_6 (»$AlF_3 \cdot 3\,NaF$«) und Fluorapatit $Ca_5(PO_4)_3F$ (»$3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$«) (vgl. Phosphate). Weiterhin sind erwähnenswert der Topas $[Al_2(OH,F)_2][SiO_4]$, der Chiolith $Na_5[Al_3F_{14}]$, Sellait MgF_2, Villiaumit NaF, Bastnäsit $(Ce,La)(CO_3)F$. In vulkanischen Exhalationen kommen Fluoroborate und Fluorosilicate vor. Bezüglich des Vorkommens von Fluor in der Hydro- und Biosphäre vgl. Tafel II.

[1] Den Namen Halogene = Salzbildner tragen die Elemente, weil ihre Metallverbindungen den Charakter von Salzen (z. B. NaCl) haben: hals (griech.) = Salz; gennan (griech.) = erzeugen.

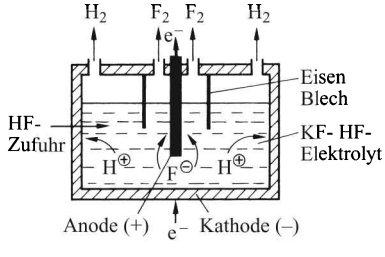
Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Fluor besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{19}_{9}F$. Es eignet sich wegen seines Kernspins $\frac{1}{2}$, der schmale NMR-Signale zur Folge hat, vorzüglich für NMR-spektroskopische Untersuchungen von Fluorverbindungen. Das in einem Zyklotron (S. 2253) künstlich erzeugte Nuklid $^{18}_{9}F$ (β^+-Strahler; $\tau_{½} = 109.7$ m) wird zur Verbindungsmarkierung und in der Medizin zur Krebserkennung mittels Positronen-Emissions-Tomographie (PET) genutzt.

Darstellung. Als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Fluor dient ausschließlich Fluorwasserstoff HF, der insbesondere durch Umsatz von natürlich vorkommendem Flussspat CaF_2 (s. dort) mit konzentrierter Schwefelsäure erhältlich ist ($CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$; vgl. S. 496; auch Fluorapatit (s. dort) dient zur HF-Gewinnung). Zur Gewinnung von Fluor muss dieser Fluorwasserstoff von Wasserstoff befreit, d. h. oxidiert werden. Da nun Fluor seinerseits das stärkste chemische Oxidationsmittel unter den Elementen darstellt (s. weiter unten), ist dessen Oxidation nicht auf chemischem, sondern nur auf elektrochemischem Wege (vgl. S. 255) möglich. Als Elektrolyt der zu Wasserstoff und Fluor führenden HF-Elektrolyse,

$$542.6\,kJ + 2\,HF \longrightarrow H_2 + F_2,$$

ist allerdings keine wässerige Fluorwasserstofflösung brauchbar; denn Fluor entzieht selbst dem Wasser sofort den Wasserstoff (vgl. chemische Eigenschaften). Man erhält dementsprechend bei der Elektrolyse wässeriger Lösungen von vornherein kein Fluor, sondern Sauerstoff, da sich die OH^--Ionen des Wassers wesentlich leichter ($2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$; $E^\circ = 1.23$ V) als die elektronegativeren F^--Ionen des Fluorwasserstoffs ($2\,HF(aq) \rightleftharpoons F_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$; $E^\circ = 3.05$ V) entladen lassen. Deshalb muss man wasserfreien, flüssigen Fluorwasserstoff (Sdp. 19.54 °C) verwenden, in welchem man zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit (flüssiger Fluorwasserstoff leitet wegen seiner geringen elektrolytischen Eigendissoziation wie reines Wasser den elektrischen Strom praktisch nicht) wasserfreies Kaliumfluorid auflöst (Molverhältnis KF : HF zwischen 1 : 1 bis 1 : 3). Zum Beispiel lassen sich wasserfreie Schmelzen von Salzen des Typus $KF \cdot HF$ (Smp. 225 °C) oder $KF \cdot 2\,HF$ (Smp. 72 °C) oder $KF \cdot 3\,HF$ (Smp. 66 °C) zur elektrolytischen Zersetzung benutzen.

In der Technik arbeitet man heutzutage nach dem »Mitteltemperatur-Verfahren« mit einer Elektrolytzusammensetzung von 1 mol KF auf 1.8–2.5 mol HF (mittlere Zusammensetzung: $KF \cdot 2\,HF$) und führt die Elektrolyse bei 70–130 °C durch, wobei man den elektrolytisch zersetzten Fluorwasserstoff durch frischen Fluorwasserstoff ersetzt und so die Elektrolysetemperatur und Badzusammensetzung konstant hält. Die HF-Elektrolyse erfolgt in hintereinander geschalteten Monel- bzw. Stahlzellen mit graphitfreien Petrolkoks-Anoden (Abb. 12.1). Als Kathode dient der Zellenmantel. Kathoden- und Anodenraum sind durch Eisenbleche, die in die Elektrolytflüssigkeit bis zu einer bestimmten Tiefe eintauchen, voneinander getrennt. Man arbeitet mit 4–15 kA, einem Spannungsabfall von 8–12 V je Zelle und Stromdichten von etwa 0.10–0.15 A cm^{-2}. Die Stromausbeute beträgt 95 %. Das erzeugte Fluor enthält bis zu 10 % HF, das sich durch Kühlen auf −100 °C größtenteils ausfrieren lässt. Restliches HF kann durch NaF gebunden werden.



$$\begin{array}{lll} & HF & \rightarrow H^+ + F^- \\ \text{Kathode:} & H^+ + e^- & \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 \\ \text{Anode:} & F^- & \rightarrow \tfrac{1}{2} F_2 + e^- \\ \hline & HF & \rightarrow \tfrac{1}{2} H_2 + \tfrac{1}{2} F_2 \end{array}$$

Abb. 12.1 Schematische Darstellung des Verfahrens zur HF-Elektrolyse.

Physikalische Eigenschaften. Das Fluor ist ein in dünner Schicht (<1 m) farbloses, in dicker Schicht blassgelbes Gas von durchdringendem Geruch (s. unten). Bei −188.13 °C verdichtet sich Fluor zu einer hellgelben Flüssigkeit (Dichte 1.5127 g cm^{-3} beim Sdp., Litergewicht 1.696 g bei 0 °C), welche bei −219.62 °C zu einer farblosen Festsubstanz erstarrt. Es kristallisiert wie die übrigen Halogene in einem Molekülgitter (F–F-Abstand 1.43 Å im Gas; vgl. Iod). Bezüglich weiterer physikalischer Daten vgl. Tafel III, bezüglich der Elektronenstruktur S. 493. Fluor wird in Tanklastwagen, die mit flüssigem N_2 gekühlt sind, versandt; es kommt in Stahlflaschen in den Handel (50 l reines F_2 bei 28 bar bzw. 10 % F_2/90 % N_2 bei 200 bar).

Chemische Eigenschaften. Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente und – abgesehen von wenigen endothermen Fluorverbindungen wie KrF_2, ClF_6^+ – das stärkste Oxidationsmittel überhaupt (saure Lösung: $E^\circ = 3.05$ V; alkalische Lösung: $E^\circ = 2.87$ V). Die Ursache der hohen Reaktivität – sowohl im thermodynamischen wie kinetischem Sinne – ist u. a. die besonders niedrige Dissoziationsenergie von F_2 (158 kJ mol^{-1}; bei 2700 °C/1 bar vollständige Spaltung in F) und die meist sehr hohe Affinität des Fluors zu anderen Elementen. Mit dem Nichtmetall Wasserstoff verbindet sich Fluor – auch im Dunkeln – schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entzündung oder gar heftiger Explosion (bezüglich des Mechanismus dieser Radikalkettenreaktion vgl. S. 426). Schwefel und Phosphor setzen sich bei der Temperatur der flüssigen Luft lebhaft mit Fluor um. Kohlenstoff, der mit Chlor erst bei der hohen Temperatur des elektrischen Lichtbogens reagiert, vereinigt sich in feinverteiltem Zustande bereits bei Zimmertemperatur mit Fluor unter Flammenerscheinung. Ebenso entzünden sich unter den Metallen z. B. die Alkali- und Erdalkalimetalle im Fluorstrom bei Raumtemperatur unter Bildung von Fluoriden des Typus $M^{I}F$ bzw. $M^{II}F_2$ (M = Metall). Auch sonst reagiert Fluor schon in der Kälte – lebhafter noch in der Wärme oder bei sonstiger energetischer Anregung – mit allen anderen Elementen außer Helium, Neon und Argon. Die mit Fluor sich verbindenden Elemente betätigen als Folge der außerordentlich großen Elektronegativität des Fluors alle gemäß ihrer Stellung im Periodensystem möglichen Wertigkeiten bis zu ihren höchsten positiven Oxidationsstufen hinauf (z. B. PF_5, SF_6, IF_7).

Viele Metalle (z. B. Kupfer, Magnesium) und Metall-Legierungen (z. B. Stahl, Monelmetall = Legierung aus Kupfer und Nickel) werden in der Kälte oder bei wenig erhöhter Temperatur von Fluor nur oberflächlich angegriffen, da sie sich mit einer dichten und festhaftenden Schicht von Fluorid bedecken, welche den weiteren Angriff von Fluor verhindert (»Passivierung«). Darauf beruht die Möglichkeit, diese Metalle zum Bau von Fluor-Entwicklungsapparaten zu verwenden (geeignet sind z. B. Chromnickelstahl bis 80 °C, Nickel bis 630 °C; Dichtungen aus Kupfer). Bei höherer Temperatur erfolgt aber auch bei ihnen eine durchgreifende Reaktion. Selbst Gold und Platin werden bei Rotglut von Fluor stark angegriffen. Im Laboratorium kann man mit Fluor in trockenen Glasapparaturen arbeiten, sofern das Gas frei von HF ist, das zum Unterschied von F_2 Glas angreift.

Wegen der großen Affinität zu Wasserstoff entreißt das Fluor auch allen Wasserstoffverbindungen lebhaft den Wasserstoff. Die Reaktion ist dabei weit heftiger als beim Chlor. So reagieren beispielsweise Schwefelwasserstoff oder Ammoniak unter Flammenbildung; ebenso wird Wasser lebhaft zersetzt:

$$H_2S + F_2 \longrightarrow \frac{1}{8} S_8 + 2\,HF, \quad 2\,NH_3 + 3\,F_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HF, \quad H_2O + F_2 \longrightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2\,HF,$$

während beim Chlor (s. dort) diese Wasserzersetzung nur unter Mitwirkung des Lichts erfolgt (die Umsetzung von H_2O und F_2 erfolgt unter Zwischenbildung von Hypofluoriger Säure: $H_2O + F_2 \longrightarrow HF + HOF \longrightarrow 2\,HF + \frac{1}{2} O_2$). Fluor entreißt auch kohlenstoffgebundenen Wasserstoff unter hoher Wärmeentwicklung. Diese Eigenschaft wird zur Oberflächenfluorierung von Kunststoffen technisch genutzt (s. unten). Bezüglich weiterer chemischer Eigenschaften vgl. Tafel III.

Verwendung. Fluor (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) dient hauptsächlich zur Herstellung solcher anorganischer und organischer Fluorverbindungen, die wie etwa ClF, ClF_3, BrF_3, IF_5, SF_6, höherwertige Metallfluoride (z. B. UF_6) oder perfluorierte Alkane (z. B. C_3F_8) nicht auf andere Weise hergestellt werden können. Bei der Fluorierung chemischer Verbindungen ist es nicht notwendig, das Fluor vorher zu isolieren. Man kann sich hier vielmehr des sehr eleganten Verfahrens der »Elektrofluorierung« bedienen, bei dem die zu fluorierenden, in Fluorwasserstoff gelösten Verbindungen an großen Anoden fluoriert werden, während zugleich H_2 an der Kathode entwickelt wird (5–10 V, 100–200 A m^{-2}, 0–20 °C; z. B. $H_2O \longrightarrow F_2O$; $H_2S \longrightarrow SF_6$; $NH_4^+ \longrightarrow NF_3$, N_2F_2, NH_2F; $CS_2 \longrightarrow CF_3SF_5$, SF_6; $HSO_3F \longrightarrow SO_2F_2$; $NaClO_4 \longrightarrow FClO_3$; $C_nH_{2n+1}X \longrightarrow C_nF_{2n+1}X$ (X = SO_3F, COF; als Herbizide, Flammschutzmittel, Tenside, Emulgatoren, Feuerlöschmittel, Katalysatoren, Oleophobierungsmittel). Vielfach kann man auch mit Fluorwasserstoff (z. B. $PCl_3 + 3\,HF \longrightarrow PF_3 + 3\,HCl$; $Al_2O_3 + 6\,HF \longrightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$; $CCl_4 + 2\,HF \longrightarrow 2\,HCl + CCl_2F_2$ (Freon); $HCCl_3 + 2\,HF \longrightarrow 3\,HCl + 1/n\,(CF_2)_n$ (Teflon)) oder mit Elementfluoriden wie AgF, AgF_2, CoF_3, MnF_3, ClF_3, IF_5, AsF_3 fluoridieren (z. B. $PCl_3 + AsF_3 \longrightarrow PF_3 + AsCl_3$). Die größte Fluormenge dient der Gewinnung von UF_6 (zur Uranisotopentrennung), die zweitgrößte zur Gewinnung von SF_6 (als Dielektrikum). Wichtig ist ferner die Oberflächenfluorierung von Kunststoffen (zur Verminderung der Durchlässigkeit von Kraftstoffbehältern für Benzin, zur Erhöhung des Haftvermögens für Lacke, Farben, Kleber usw.) sowie zur Herstellung von Fluorgraphit (S. 1014), der sich wegen seiner guten Leitfähigkeit für den Einsatz als Elektrodenmaterial eignet.

1.2 Das Chlor

Geschichtliches (vgl. Tafel II). Entdeckt wurde das Chlor 1774 durch den schwedischen Chemiker Carl Wilhelm Scheele (1742–1786) als Produkt der Oxidation von HCl mit Braunstein MnO_2 (s. unten). Scheele bezeichnete das Chlor im Lichte der Phlogistontheorie (s. dort) noch als »dephlogistierte Salzsäure«; C. L. Berthollet (1748–1822) sprach nach Überwindung der Phlogistontheorie von »oxidierter Salzsäure«, da er das Chlor für eine sauerstoffhaltige Substanz hielt; H. Davy erkannte 1810 die Elementnatur des Chlors und gab ihm seinen jetzigen Namen gemäß seiner gelbgrünen Farbe: chloros (griech.) = gelbgrün.

Physiologisches. Chlor Cl_2 reagiert mit tierischem und pflanzlichem Gewebe und zeichnet sich demgemäß durch hohe Giftigkeit aus. Es vernichtet Mikroorganismen (Desinfektionswirkung) und wirkt auf Säugetiere und den Menschen rasch tödlich (MAK = 1.5 mg m^{-3} bzw. 0.5 ppm; Verätzungen der Luftwege und Lungenbläschen). 0.0001 Vol.-% Cl_2 lassen sich in der Luft noch mit dem Geruchssinn wahrnehmen. Der Mensch enthält ca. 1.4 g des für ihn essentiellen Elements pro kg Gewebe in anionischer oder gebundener Form. Chlorid Cl^- spielt zur Aufrechterhaltung des Säure-Base-Gleichgewichts, im Wasserhaushalt sowie bei der Nieren- und Magensekretion der Organismen eine wichtige Rolle.

Vorkommen

Das Chlor ist ein sehr reaktionsfähiges Element. Daher kommt es in der Natur wie Fluor nicht frei, sondern nur gebunden in Form von Chloriden vor. Die wichtigsten Salze sind: das Steinsalz NaCl, der Sylvin KCl, der Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (»$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$«), der Bischofit $MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ und der Kainit $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$ (»$KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O$«). In den Ozeanen bildet NaCl die Hälfte der gelösten Salze (18.1 g Cl^- je Liter; zum Vergleich: 1.4 mg F^-, 68 mg Br^-, 0.06 mg I^- je Liter; vgl. Taf. II). Gasförmiger Chlorwasserstoff HCl kommt in vulkanischen Exhalationen vor. Physiologisch von Wichtigkeit ist weiterhin das Vorhandensein von 0.3–0.4 % Chlorwasserstoff HCl im Magensaft, entsprechend einer rund 1/10-molaren Salzsäurelösung (siehe Physiologisches).

Isotope. (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Chlor besteht zu 75.77 % aus dem Isotop $^{35}_{17}Cl$ und zu 24.23 % aus dem Isotop $^{37}_{17}Cl$. Sie eignen sich beide für den NMR-spektroskopischen Nachweis in Verbindungen. Das künstliche Isotop $^{36}_{17}Cl$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 3.1 \cdot 10^5$a) wird zum Markieren genutzt.

Darstellung

Geschichtliches. Die erste technische Chloralkali-Elektrolyseanlage wurde 1890 in Deutschland in Griesheim (Zementdiaphragma-Verfahren) und 1892/1895 in USA (Asbestdiaphragma-Verfahren/ Amalgam-Verfahren) gebaut; die Voraussetzungen für die heutigen Amalgamzellen schufen 1892 H. J. Castner in den USA und K. Keller in Österreich (»Castner-Keller-Zelle«). Ökonomische und ökologische Zwänge führten in der Folgezeit zu wesentlichen Verbesserungen des Diaphragma- und Amalgam-Verfahrens (96 %-ige Stromausbeute bei Verwendung von aktivierten Titan anstelle von Graphitanoden; Einsatz umweltfreundlicher Asbestdiaphragmen; Reduktion der Hg-Emission um über eine Zehnerpotenz bis auf 20 g pro Tonne Chlor im Jahre 1979) und schließlich zur Entwicklung des Membran-Verfahrens (erste technische Nutzung 1975 in Japan). Die Chloralkali-Elektrolyse steht im Energieverbrauch unter den elektrolytischen Verfahren derzeit an erster Stelle.

Zur Darstellung des Chlors geht man zweckmäßig von Produkten aus, die in beliebiger Menge zur Verfügung stehen. Ein solcher Ausgangsstoff ist das oben erwähnte, aus Lagerstätten (ca. 70 % der Weltproduktion) oder Meerwasser gewonnene Stein- oder Kochsalz NaCl (s. dort), das durch Elektrolyse der wässrigen Lösung in Chlor, Wasserstoff und Natronlauge verwandelt wird. Untergeordnete Bedeutung hat die Umwandlung von Chlorwasserstoff HCl (Zwangsanfall bei einigen organischen Reaktionen) in Chlor durch Oxidation mit Sauerstoff oder durch Elektrolyse.

Gewinnung von Chlor aus Natriumchlorid. Zur technischen Darstellung von Chlor elektrolysiert man seit 1890 wässrige Lösungen von Natriumchlorid (»Chloralkali-Elektrolyse«), wodurch zurzeit 97 % des Chlors erzeugt werden (1995 weltweit 50 Millionen Jahrestonnen; Indikator für den Leistungsstand der Industrie).

Der Gesamtvorgang der Elektrolyse erfolgt nach der Bruttogleichung

$$446.1\,\text{kJ} + 2\,\text{H}[\text{OH} + 2\,\text{Na}]\,\text{Cl(aq)} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\,\text{NaOH(aq)} + \text{Cl}_2,$$

da von den in der Lösung enthaltenen Ionen H^+, OH^-, Na^+ und Cl^- die H^+- und Cl^--Ionen (insbesondere bei hoher Chlorid-Konzentration) am leichtesten entladen werden (vgl. elektrolytische Zersetzung, S. 255). Außer Chlor entstehen dabei also noch Wasserstoff und Natronlauge, was gewisse Probleme für die Verwendung der zwangsläufig miteinander gekoppelten drei Elektrolyseprodukte (Ausgleich zwischen Bedarf und Produktion) aufwirft. Es muss bei der Chloralkali-Elektrolyse verhindert werden, dass die kathodisch durch Entladung der Wasserstoff-Ionen des Wassers neben Wasserstoff gebildete Lauge (OH^-) mit dem anodisch durch Entladung der Chlor-Ionen des Natriumchlorids gebildeten Chlor (Cl_2) in Berührung kommt, da sonst nach der Gleichung $2\,OH^- + Cl_2 \longrightarrow OCl^- + Cl^- + H_2O$ unter gleichzeitiger Rückbildung von Chlorid Hypochlorit gebildet wird (S. 515) bzw. der Wasserstoff mit dem Chlor ein Chlorknallgas-Gemisch (S. 483) ergibt. Man erreicht dies durch die Trennung von Kathoden- und Anodenraum. Sie erfolgt im Prinzip beim »Diaphragma«- bzw. »Membran-Verfahren« (Abb. 12.2a) durch eine ionendurchlässige Scheidewand (»Diaphragma«, »Membran«)[2], beim heute nicht mehr genutzten »Glocken-Verfahren« (vgl. HF-Elektrolyse) durch eine nicht bis zum Boden reichende und so den Stromtransport ermöglichende Trennwand und beim »Quecksilber-(Amalgam-)Verfahren« (Abb. 12.2b) durch eine völlige Abtrennung von Kathoden- und Anodenraum und separate Durchführung von anodischer Chlor- und kathodischer Wasserstoffbildung. Die Reinheitsanforderungen an das eingesetzte NaCl wachsen hierbei für die Prozesse in der Reihenfolge Diaphragma-, Amalgam-, Membran-Verfahren (bezüglich der NaCl-Reinigung vgl. S. 1381).

[2] diaphragma (griech.) = Scheidewand, membran (lat.) = Häutchen.

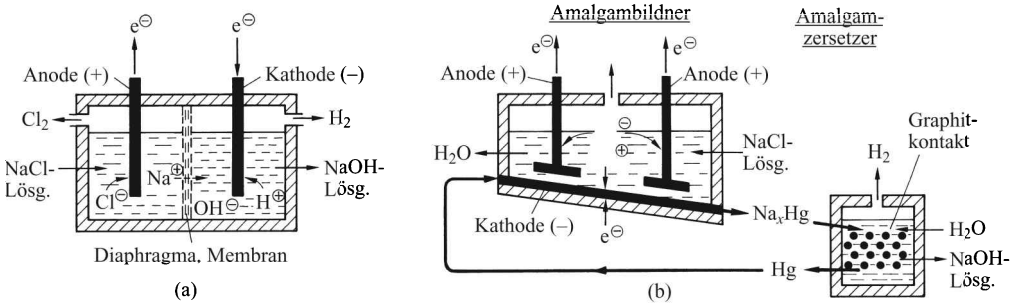


Abb. 12.2 Schematische Darstellung der Verfahren zur Chloralkali-Elektrolyse: (a) Diaphragma- bzw. Membran-Verfahren, (b) Amalgam-Verfahren.

Der Kathodenvorgang des Diaphragmaverfahrens besteht in einer Entladung der durch Dissoziation des Wassers gebildeten Wasserstoff-Ionen, der Anodenvorgang in einer Entladung der aus der Dissoziation des Natriumchlorids stammenden Chlorid-Ionen; die nichtentladenen Natrium- und Hydroxid-Ionen bleiben in der Lösung als Natriumhydroxid zurück:

	$2\,HOH$	$\rightleftarrows 2\,H^+ + 2\,OH^-$	$pH = 0$	$pH = 14$
Kathodenvorgang:	$2\,H^+ + 2\,e^-$	$\longrightarrow H_2$	$E^\circ = \pm 0\,V$	$E^\circ = -0.828\,V$
	$2\,NaCl$	$\rightleftarrows 2\,Na^+ + 2\,Cl^-$		
Anodenvorgang:	$2\,Cl^-$	$\longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$	$E^\circ = +1.36\,V$	$E^\circ = +1.36\,V$
	$2\,Na^+ + 2\,OH^-$	$\rightleftarrows 2\,NaOH$		
Gesamtvorgang:	$2\,H_2O + 2\,NaCl$	$\longrightarrow H_2 + 2\,NaOH + Cl_2$.		

Als Kathoden dienen Stahlelektroden, als Anoden Elektroden aus Elektrographit bzw. aktiviertem Titan (mit Edelmetallen oder Edelmetalloxiden beschichtet), als feinporiges Diaphragma Asbest (Zellspannung: 3.0–4.15 V; Stromstärke bis 150 000 A; Stromdichte 2.2–2.7 kA m^{-2}).

Da bei zu stark angewachsener Hydroxidionen-Konzentration auch eine anodische Entladung von OH^--Ionen unter Bildung von Sauerstoff und Wasser erfolgt, kann man die Elektrolyse nicht bis zur völligen Zersetzung des Natriumchlorids fortsetzen. Daher beschickt man bei dem (veralteten) diskontinuierlich arbeitenden Diaphragmaverfahren (z. B. dem »Griesheimer Verfahren«) die Elektrolysezellen immer mit neuer Chloridlösung, sobald eine etwa 5 %-ige Natronlauge entstanden ist. Das beim Eindampfen dieser verdünnten Zell-Lauge in Vakuumverdampfapparaten fast völlig ausfallende Natriumchlorid kehrt wieder in den Betrieb zurück. Bei den – wesentlich günstigeren – kontinuierlich arbeitenden Verfahren (z. B. dem »Billiter-, Hooker- bzw. Diamond-Verfahren«) wird durch eine entsprechende Regelung des Zuflusses der Chloridlösung an der Anode und des Abflusses der Lauge an der Kathode der Beteiligung der Hydroxid-Ionen am Stromtransport (Wanderung zur Anode) entgegengewirkt, sodass hier stärkere (12–16 %-ige) Zell-Laugen erzielt werden können. Eine Variante des Diaphragmaverfahrens mit wachsender Bedeutung ist das Membranverfahren, bei welchem Kathoden- und Anodenraum (Elektroden wie oben) durch eine hydraulisch undurchlässige, ionenleitende, 0.2 mm dicke Doppelmembran aus Nafion getrennt ist[3]. Die optimale Stromdichte beträgt 2–3 kA m^{-2}, die Zellspannung 3.15 V. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von – praktisch chloridfreien – Zell-Laugen mit bis zu 35 % NaOH.

Beim Amalgamverfahren werden Anoden- und Kathodenvorgang in getrennten Zellen gesondert durchgeführt. In der einen Zelle (»Amalgambildner«, Abb. 12.2b, links) wird durch

[3] Nafion = Polytetrafluorethylen (PTFE) mit COOH-haltigen Perfluoralkyl-Seitenketten (der Anode zugewandte Membranseite 0.15 mm dick) und SO_3H-haltigen Perfluoralkylseitenketten (der Kathode zugewandt, 0.05 mm dick). Nafion gestattet den Durchtritt von Na^+-Ionen. Wasser vermag nicht als solches, sondern nur zusammen mit den Na^+-Ionen (in Form der Hydrathülle) durch Nafion zu wandern.

Verwendung einer Quecksilberkathode (Vertauschung der Potentialhöhe von H und Na infolge hoher Überspannung des Wasserstoffs und Amalgambildung mit Natrium; vgl. S. 258) die Zerlegung der Natriumchloridlösung in Natriumamalgam ($NaHg_x$) und Chlor ermöglicht. Als Anoden für die Chlorabscheidung dienen hierbei hintereinanderliegende, stempelförmige, 8–12 cm dicke Platten aus Graphit oder aktiviertem Titan, die horizontal liegen und für den Chlorabzug mit zahlreichen kleinen vertikalen Bohrungen versehen sind. Da das an der Anode gebildete Chlor »in statu nascendi« zusammen mit dem untergeordnet durch anodische Entladung von OH^--Ionen der Lösung erzeugten »nascierenden« Sauerstoff in geringem Umfang mit dem Graphit unter Bildung von Kohlenstoffchloriden und -oxiden abreagiert (»Abbrand«), werden die Graphitanoden von Zeit zu Zeit nachgestellt. Elektrolysiert wird bei 80 °C bis zu einem NaCl-Gehalt von ca. 250 g pro Liter; anschließend wird die Sole mit festem NaCl bis auf einen Gehalt von 360 g pro Liter aufkonzentriert. Man arbeitet mit einer Zellspannung von 4–5.5 V und Stromstärken bis über 300 000 A (Stromdichte: 8–15 kA m^{-2}).

Das in der ersten Zelle gebildete flüssige Natriumamalgam (0.2–0.4 %) wird in einer zweiten Zelle (»Amalgamzersetzer«, Abb. 12.2b, rechts) nicht kathodisch, sondern an Graphitkontakten mit Wasser unter Wärmeentwicklung zu Quecksilber, 20–50 %-iger Natronlauge und Wasserstoff zersetzt ($NaHg_x$ lässt sich nicht in wirtschaftlicher Weise in Na und Hg trennen). Amalgam und Quecksilber werden umgepumpt. Beim Amalgamverfahren spielen sich somit insgesamt folgende Vorgänge ab:

Amalgambildung		Amalgamzersetzung
Kathode: $2\,Na + 2x\,Hg + 2\,e^-$	$\longrightarrow 2\,NaHg_x$	$2\,NaHg_x + 2\,H_2O \xrightarrow[-2x\,Hg]{\text{Graphit}} H_2 + 2\,NaOH$
Anode: $2\,Cl^-$	$\longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$	

$$2\,NaCl + 2\,H_2O \longrightarrow Cl_2 + 2\,NaOH + H_2 \,.$$

Ein wesentlicher Vorteil des Amalgam-Verfahrens (in Europa zum Teil noch bevorzugt) gegenüber dem Diaphragma-/Membran-Verfahren (in USA und Japan bevorzugt) ist der, dass die Natronlauge getrennt von der Natriumchloridlösung erzeugt wird, sodass eine chloridfreie, reine Lauge und reines Chlor entsteht. Ein gewisser Nachteil besteht andererseits darin, dass mit dem Abfluss der verdünnten NaCl-Lösung aus der Amalgamerzeugungszelle bzw. der NaOH-Lösung aus der Amalgamzersetzungszelle zwangsläufig etwas Quecksilber als solches bzw. in Form von Verbindungen mitgeführt wird. Da Quecksilber sehr giftig ist und mithin ein Umweltrisiko darstellt, muss es auf kostspielige Weise aus den Elektrolytabwässern entfernt werden, bevor diese das jeweilige Werksgelände verlassen (entsprechendes gilt für die Emissionen). Ein weiterer Nachteil des Amalgamverfahrens ist der hohe Energieverbrauch (10–15 % höher als beim Diaphragmaverfahren). Die Wirtschaftlichkeit des Diaphragmaverfahrens wird jedoch wiederum durch die Bildung sauerstoffhaltigen Chlors sowie verdünnter und zudem NaCl-haltiger Natronlauge gemindert. Auch stellt das Diaphragma wegen seines Asbestgehaltes ein Umweltrisiko dar. Als Vorteile des Membranverfahrens sind zu nennen: Bildung einer reinen 35 %-igen (also recht konzentrierten) Lauge, geringer Energieverbrauch, Vermeidung von Quecksilber und Asbest, niedrige Investitionskosten. Nachteilig sind hier insbesondere die hohen Reinheitsanforderungen an die Sole. Das Membran-Verfahren ist unter ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten für die voraussehbare Zukunft das Verfahren der Wahl. Es verdrängt infolgedessen das Diaphragma- und Amalgam-Verfahren (Anteile Memb./Diaph./Amalg.-Verfahren am Weltmarkt 1990: 16/45/39 %; 2010 (geschätzt): 50/35/15 %).

Gewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff (Salzsäure). Als chemisches Verfahren der Luftoxidation von HCl hat das Deacon-Verfahren (erfunden 1868 vom englischen Chemiker Henry Deacon, 1822–1876) früher große technische Bedeutung gehabt:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O(g) + 2\,Cl_2 + 114.48\,kJ\,.$$

Die Reaktion bedarf zur Beschleunigung eines Katalysators. Als solcher dienen mit CuCl-Lösung getränkte Tonkugeln, über die ein Gemisch aus 70 % Luft und 30 % HCl bei 430 °C geleitet werden (66 % Ausbeute).

Eine andere Möglichkeit zur chemischen HCl-Oxidation besteht im gelinden Erhitzen eines Gemischs von Kochsalz und mäßig konzentrierter Schwefelsäure mit Mangandioxid:

$$4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + MnCl_2 + Cl_2\,.$$

Die Umsetzung verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen so, dass durch doppelte Umsetzung primär Mangantetrachlorid ($MnCl_4$) gebildet wird: $4\,HCl + MnO_2 \longrightarrow 2\,H_2O + MnCl_4$, welches dann sekundär in Mangandichlorid ($MnCl_2$) und Chlor zerfällt: $MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$. Die Umsetzung von Chlorwasserstoff und Braunstein hat als Weldon-Verfahren (erfunden 1866) früher eine technische Rolle gespielt und ist jetzt längst überholt.

Von weiteren geeigneten Oxidationsmitteln zur Chlorgewinnung aus Salzsäure ($E^\circ = +1.3583\,V$) im Laboratorium seien hier erwähnt (vgl. die elektrochemische Spannungsreihe): das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ (Auftropfen von konzentrierter Salzsäure auf Kaliumpermanganatkristalle): $2\,KMnO_4 + 16\,HCl \longrightarrow 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + 5\,Cl_2 + 8\,H_2O$ und der Chlorkalk $CaCl_2O$ (Einwirkung von Salzsäure auf gepresste Chlorkalkwürfel im Kippschen Apparat):

$$CaCl(OCl) + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\,.$$

Zur elektrochemischen Gewinnung von Chlor aus Chlorwasserstoff geht man in der Technik (ca. 350 000 Jahrestonnen) von konzentrierter Salzsäure aus, die in Zellen an Graphitelektroden elektrolysiert wird, deren Kathoden- und Anodenraum durch ein PVC-Tuchdiaphragma getrennt ist (Zersetzung bei ca. 2 V und Stromstärken von ca. 4000 A m^{-2}):

$$334.54\,kJ + 2\,H^+(aq) + 2\,Cl^-(aq) \longrightarrow H_2 + Cl_2\,.$$

Die zulaufende Säure ist 23 %-ig, die ablaufende 17–20 %-ig; sie wird durch HCl-Gas wieder aufkonzentriert. Das Verfahren hat gegenüber der Chloralkali-Elektrolyse (s. oben) den Vorteil, dass dabei nicht zwangsläufig auch Natronlauge entsteht, deren Weiterverwendung nicht immer sichergestellt ist.

Physikalische Eigenschaften

Chlor ist ein gelbgrünes, erstickend riechendes, die Schleimhäute stark angreifendes Gas, welches rund $2^1/_2$-mal so schwer wie Luft ist (Litergewicht von Chlor 3.21, von Luft 1.29 g bei 0 °C). Durch Druck kann es leicht verflüssigt werden, da seine kritische Temperatur recht hoch liegt (kritische Temperatur: 143.9 °C; kritischer Druck: 77.1 bar; kritische Dichte: 0.67 g cm^{-3}). Daher gelangt es als flüssiges Chlor (Dichte 1.565 g cm^{-3} beim Sdp.) in (grau gestrichenen) Stahlbomben und in Kesselwagen unter einem Druck von 6.7 bar bei 20 °C und von 3.7 bar bei 0 °C in den Handel. Der Siedepunkt des flüssigen Chlors liegt bei −34.06 °C, der Erstarrungspunkt bei −101.00 °C. Wie Brom und Iod kristallisiert auch Chlor in einer (orthorhombischen) Molekülstruktur (intramolekularer Atomabstand Cl−Cl im Festzustand 1.980 Å, im Gaszustand 1.988 Å; vgl. Iod). Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 493, bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel III.

In Wasser ist Chlor relativ gut löslich: 1 Liter Wasser löst bei 25 °C und Atmosphärendruck 0.0921 mol Chlor. Die Lösung ($\sim {}^1/_{10}$ molar) heißt: »Chlorwasser« (vgl. hierzu S. 515). Wegen dieser guten Löslichkeit wird das Chlor bei der Darstellung im Laboratorium zweckmäßig nicht über Wasser, sondern über gesättigter Kochsalzlösung aufgefangen, in der es weniger löslich ist. Noch bequemer ist es, das Gas in einem trockenen Glasgefäß zu sammeln, indem man es auf den Boden des Gefäßes leitet; infolge seiner Schwere bleibt es unten liegen und verdrängt von hier aus allmählich die Luft. Beim Abkühlen der gesättigten wässerigen Chlorlösung auf 0 °C scheiden sich grünlich-gelbe Kristalle der Zusammensetzung $Cl_2 \cdot 7.25\,H_2O$ (vgl. hierzu Clathrate) ab, die sich an der Atmosphäre bei 9.6 °C zersetzen.

Chemische Eigenschaften

Das Chlor gehört nach dem Fluor zu den chemisch reaktionsfähigsten Elementen und verbindet sich – meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, noch heftiger bei erhöhter Temperatur – mit fast allen anderen Elementen unter starker Wärmeentwicklung. Nur gegen die Edelgase sowie gegen Sauerstoff und Stickstoff verhält sich Chlor indifferent; auf dem Wege über andere Verbindungen lassen sich aber auch Chlorverbindungen dieser Elemente gewinnen (vgl. Xenondichlorid, Chloroxide, Stickstofftrichlorid).

Unter den Metallen reagieren die Alkalimetalle am heftigsten (unter Lichterscheinung) mit Chlor; fast ebenso heftig setzen sich die Erdalkalimetalle um:

$$2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + 822.56\,kJ; \quad Ca + Cl_2 \longrightarrow CaCl_2 + 796.3\,kJ$$

Aber auch die Halbmetalle (z. B. As, Sb, Bi) oder Übergangsmetalle (z. B. Fe, Cu) reagieren in feinverteiltem Zustand noch lebhaft mit Chlor (z. B. $Sb + 1.5\,Cl_2 \longrightarrow SbCl_3 + 382.4\,kJ$; $Fe + 1.5\,Cl_2 \longrightarrow FeCl_3 + 399.8\,kJ$; $Cu + Cl_2 \longrightarrow CuCl_2 + 220.2\,kJ$). Bei allen diesen Reaktionen spielt ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt des Chlors eine Rolle (s. unten). Denn trockenes Chlor ist viel reaktionsträger als feuchtes. So verbindet sich z. B. vollkommen trockenes Chlor nicht mit Kupfer oder Eisen. Daher kann man solches Chlor durch Eisenrohre fortleiten und im flüssigen Zustande (6.7 bar bei 20 °C) in Stahlbomben und eisernen Kesselwagen in den Handel bringen.

Unter den Reaktionen des Chlors mit Nichtmetallen (z. B. Phosphor, Schwefel, Halogene, Wasserstoff), die bei Zimmertemperatur im Allgemeinen weniger heftig verlaufen, ist besonders die Umsetzung mit Wasserstoff erwähnenswert. Diese bereits mehrfach angesprochene »Chlorknallgasreaktion« folgt bei Bestrahlung mit blauem oder kurzwelligerem Licht oder bei lokaler Erhitzung explosionsartig im Zuge einer durch eine Spaltung von Chlormolekülen in -atome ($243.52\,kJ + Cl_2 \longrightarrow 2Cl$) gestarteten Radikalkettenreaktion (bei 1 bar sind bei 25/200/1200/1700/2700 °C ca. $10^{-17}/10^{-8}/10^{-2}/6/52/100$ % Cl_2-Moleküle in Cl-Atome gespalten):

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H,$$
$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl.$$

Das Bestreben des Chlors, sich mit Wasserstoff zu verbinden, ist so groß, dass es auch vielen Wasserstoffverbindungen (z. B. Acetylen, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Iodwasserstoff) den Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung entreißt:

$$C_2H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,C + 2\,HCl, \qquad 2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 6\,HCl + N_2,$$
$$H_2S + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + \frac{1}{8}\,S_8, \qquad 2\,HI + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + I_2.$$

Auch Wasser kann durch Chlor in entsprechender Weise unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden[4]:

$$H_2O(fl) + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2.$$

[4] Während in thermodynamischer Sicht HCl und O_2 in der Gasphase freiwillig zu H_2O und Cl_2 reagieren (vgl. Deacon-Verfahren, S. 481), setzen sich H_2O und Cl_2 in kondensierter Phase freiwillig zu HCl und O_2 um: $2\,Cl_2(aq) + 2\,H_2O_4HCl(aq) + O_2 + 50.2\,kJ$. Die Reaktionsumkehr beruht auf der sehr hohen Lösungswärme von HCl in flüssigem H_2O ($HCl(g) \longrightarrow HCl(aq) + 74.90\,kJ$). Wie Chlor ($E° = 1.36\,V$) reagiert auch Fluor ($E° = 3.05\,V$) mit Wasser (S. 477), während die Oxidationskraft des Broms ($E° = 1.07\,V$) und Iods ($E° = 0.54\,V$) zur Entwicklung von Sauerstoff aus Wasser ($E° = 1.23\,V$) nicht ausreicht. Bei Brom verläuft die betreffende Reaktion nur, wenn O_2 entweichen kann (S. 486), bei Iod auch dann nur im umgekehrten Sinne (S. 489).

Die unter Zwischenbildung von Hypochloriger Säure HOCl (S. 515) ablaufende, kinetisch gehemmte Reaktion erfolgt jedoch nur unter der Einwirkung des Sonnenlichtes mit genügender Geschwindigkeit (zur Verhinderung dieser zersetzenden Wirkung des Lichtes bewahrt man daher Chlorwasser in braunen Flaschen auf). Der Sauerstoff der zwischengebildeten Hypochlorigen Säure HClO ist besonders reaktionsfähig. Daher besitzt feuchtes Chlor zum Unterschied von trockenem Chlor (s. oben) stark oxidierende Wirkung, was man zum Bleichen (oxidative Zerstörung von Farbstoffen) und zum Desinfizieren (oxidative Zerstörung von Bakterien) benutzt (die Bleichwirkung erkannte C. L. Berthollet 1785). Bringt man z. B. eine rote Rose oder eine Tulpe in feuchtes Chlorgas, so verschwindet zuerst das empfindliche Blattgrün und dann der rote Blütenfarbstoff. Auch viele Farbstoffe wie Indigo, Malachitgrün, Eosin, Lackmus werden durch feuchtes Chlor entfärbt, während sie gegenüber trockenem Chlor beständig sind.

Unter geeigneten Bedingungen führt die Einwirkung von Chlor auf Elementwasserstoffe EH_n nicht zu einem vollständigen Wasserstoffentzug (Bildung von Elementen E_x), sondern nur zu einer mehr oder minder weitgehenden Substitution der Wasserstoffatome durch Chlor. So lässt sich etwa Methan durch Reaktion mit Chlor bei 400 °C (analog der radikalischen HCl-Bildung aus H_2, s. oben) in Chlormethan CH_3Cl (sowie höher chloriertes Methan) und Ammoniak (auf nichtradikalischem Wege) durch Umsetzen mit einem Chlor/Stickstoff-Gasgemisch in Chloramin (S. 792) umwandeln (vgl. auch HOCl-Bildung aus H_2O, oben):

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl; \quad NH_3 + Cl_2 \longrightarrow NH_2Cl + HCl \quad \left(\xrightarrow{NH_3} NH_4Cl\right).$$

Während sich Chlor mit gesättigten Kohlenwasserstoffen unter Substitution des Wasserstoffs umsetzt, reagiert es mit ungesättigten anorganischen oder organischen Stoffen vielfach (radikalisch oder nichtradikalisch) unter Addition:

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2, \qquad CO + Cl_2 \longrightarrow COCl_2,$$

$$2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl, \qquad CH_2{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2Cl.$$

Verwendung

Chlor (Jahresweltproduktion: zig Megatonnenmaßstab) dient u. a. als Oxidationsmittel (z. B. zur Gewinnung von Brom aus Bromiden), Bleich- sowie Desinfektionsmittel und wird in großen Mengen zur Darstellung anorganischer und organischer Chlorverbindungen benötigt (weltweit werden ca. 20/80 % des Chlors für anorg./org. Produkte verwendet). Als Beispiele hierfür seien genannt: Chlorwasserstoff (Salzsäure), Chlorwasserstoff verbindungen wie etwa $HOCl/H_2O$, NaOCl, CaCl(OCl), $NaClO_2$, $HClO_3/H_2O$, M^IClO_3, $HClO_4/H_2O$, M^IClO_4, $Mg(ClO_4)_2$, ClO_2, Cl_2O (u. a. als Bleich- und Oxidationsmittel), Metall- und Nichtmetallchloride wie ClF, ClF_3, ICl, ICl_3, S_2Cl_2, SCl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, PCl_3, PCl_5, $POCl_3$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$, $BiCl_3$, $COCl_2$, $SiCl_4$, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $TiCl_3$, $MoCl_5$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, $HgCl_2$ bzw. chlorierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Chlormethan, -ethan, -benzole bzw. zu Polyvinylchlorid (PVC) polymerisierbares Vinylchlorid $CH_2{=}CHCl$. Häufig stellen die durch Chlorierung erhältlichen Produkte nur Zwischenverbindungen auf dem Wege zu chlorfreien Endprodukten (z. B. Silicone, Tetraethylblei, Glykol, Glycerin, Methylcellulose) dar.

1.3 Das Brom

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Entdeckt wurde Brom im Jahre 1826 von dem französischen Chemiker Antoine Jerôme Belard (1802–1876) als Bestandteil des Meerwassers (er setzte es durch Zugabe von Chlorwasser zu den $MgBr_2$-haltigen Mutterlaugen, die nach Auskristallisation von NaCl und Na_2SO_4 aus dem Wasser der Salzmarschen bei Montpellier verblieben, in Freiheit; s. unten). Wegen seines angreifenden Geruchs erhielt Brom seinen Namen: bromos (griech.) = Gestank.

i **Physiologisches.** Brom Br_2 führt in flüssiger Form zu schmerzhaften, tiefen Hautwunden, als Gas zu Verätzungen der Luftwege und Lungenbläschen (MAK = 0.66 mg m^{-3} bzw. 0.1 ppm). 0.0001 Vol.-% Br_2 lassen sich in der Luft noch mit der Nase wahrnehmen. Bromid Br^- ist anders als Chlorid Cl^- nicht essentiell für den Menschen; es reichert sich aber nach Einnahme (z. B. in Form von KBr) im Körper unter Verdrängung des Chlorids an. Bromid setzt als »Sedativum« die Erregbarkeit des Zentralnervensystems herab ohne einschläfernd zu wirken; es wird zudem zur Bekämpfung der »Epilepsie« eingesetzt.

Vorkommen. Wie Fluor und Chlor kommt auch das Brom wegen seiner Aggressivität in der Natur nicht in freiem, sondern nur in gebundenem Zustande in Form von Bromiden (z. B. als Bromargyrit AgBr) vor, und zwar findet es sich gewöhnlich mit Chlor gemeinsam in analog zusammengesetzten Verbindungen, wobei es an Menge wesentlich hinter diesem zurücksteht. Wichtig ist weiterhin sein Vorkommen im Meerwasser (68 g Br^- je m^3; vgl. Tafel II) sowie in Solequellen (insbesondere Arkansas, Michigan) und Salzseen (Totes Meer 4–5 kg Br^- je m^3). Bezüglich des Vorkommens von Brom in der Biosphäre vgl. Physiologisches.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Brom besteht zu 50.69 % aus dem Isotop $^{79}_{35}Br$ und zu 49.31 % aus dem Isotop $^{81}_{35}Br$. Beide Nuklide eignen sich für den NMR-spektroskopischen Nachweis in Verbindungen. Zur Verbindungsmarkierung dienen die künstlich erzeugten Isotope $^{77}_{35}Br$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 57$ h) und $^{82}_{35}Br$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 35.5$ h).

Darstellung. Brom ist weniger reaktionsfähig als Chlor. Daher kann Chlor das Brom aus seinen Verbindungen verdrängen. Lässt man z. B. Chlor (Normalpotential des Vorgangs $Cl_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Cl^-$ gleich 1.3583 V) auf eine schwach saure (pH3.5), wässerige Lösung von Kaliumbromid (Normalpotential des Vorgangs $2\,Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2\,e^-$ gleich 1.065 V) einwirken, so wird unter Übergang von Elektronen vom Bromid-Ion zum Chlor Brom in Freiheit gesetzt:

$$2\,KBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,KCl + Br_2$$

Zur technischen Darstellung von Brom nach diesem Verfahren benutzt man als Ausgangsbromid bevorzugt bromhaltigen Carnallit, $KMg(Cl,Br)_3 \cdot 6\,H_2O$, weil sich das Brom in dieser Form in größerer Menge in den Endlaugen (»Mutterlaugen«) der Kaliumchloridgewinnung (s. dort) vorfindet ($MgBr_2 + Cl_2 \longrightarrow MgCl_2 + Br_2$). Wegen des steigenden Bedarfs an Brom (vgl. Verwendung) werden jedoch heute auch die an Brom ärmeren Endlaugen von Sylvinit- und Hartsalzbetrieben (s. dort) zur Bromgewinnung herangezogen. Selbst das Meerwasser dient (in den USA) zur Herstellung von Brom.

Die Gewinnung von Brom aus den Carnallit-Endlaugen erfolgt durch »Heißentbromung«. Hierzu leitet man diese bei 80 °C in senkrecht angeordneten, mit Glas-(»Raschig«-)Ringen gefüllten Sandstein-, Granit- oder ausgemauerten Blechtürmen einem Strom von Chlorgas und Wasserdampf entgegen. Der Wasserdampf bläst das gebildete Brom aus der Lauge und verlässt zusammen mit dem Brom sowie einer kleinen Menge von nicht umgesetztem Chlor den Turm im oberen Teil. Das nach Kondensation des $H_2O/Br_2/Cl_2$-Dampfgemischs sich vom leichteren »Sauerwasser« abscheidende schwerere »Rohbrom« wird zur Abtrennung von gelöstem Chlor destilliert.

Dient zur Bromerzeugung eine Bromid-ärmere Lauge oder Meerwasser, so bläst man das Brom aus der nicht erwärmten Reaktionslösung mit Luft aus (»Kaltentbromung«). Das Brom/Luftgemisch wird in Soda-, Natron- oder Kalilauge geleitet, in welcher sich das Brom in Bromid und Bromat umwandelt ($3\,Br_2 + 6\,OH^- \longrightarrow 5\,Br^- + BrO_3^- + 3\,H_2O$; vgl. S. 523). Aus der stark konzentrierten Br^-/BrO_3^--Lösung scheidet sich nach Ansäuern mit Schwefelsäure ($5\,Br^- + BrO_3^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O$; vgl. S. 523) Brom ab.

Im Laboratorium kann Brom wie Chlor durch Oxidation von HBr gewonnen werden (z. B. Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf HBr).

Physikalische Eigenschaften. Brom ist neben Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element. Es siedet bei 58.78 °C, erstarrt bei −7.25 °C und stellt eine tiefbraune, lebhaft rotbraune Dämpfe entwickelnde, schwere, erstickend riechende Flüssigkeit (Dichte 3.14 g cm^{-3} bei 20 °C) dar. Mit fallender Temperatur hellt sich seine Farbe auf und bei 20 K (−253 °C) ist es orangefarben. Der intramolekulare Atomabstand Br−Br beträgt im festen Brom 2.27 Å, im gasförmigen Brom 2.281 Å (vgl. Iod). Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 493, bezüglich weiterer physikalischer Eigenschaften vgl. Tafel III.

In Wasser ist Brom besser löslich als Chlor (0.2141 mol in 1 Liter Wasser bei 25 °C). Die Lösung ($\sim$ 1/5 molar) heißt »Bromwasser«. Unterhalb von 6.2 °C bildet Brom mit dem Wasser ein Hydrat der Formel $Br_2 \cdot 8.6\,H_2O$ (vgl. Clathrate). Mit vielen unpolaren Lösungsmitteln wie CS_2 und CCl_4 ist Brom unbegrenzt mischbar.

Chemische Eigenschaften. Die chemischen Eigenschaften des Broms, das bei 25/700/1200/1700/2700 °C und 1 bar zu ca. 10^{-13}/1/25/85/100 % gespalten in Br-Atome vorliegt, sind denen des Chlors analog, nur reagiert das Brom weniger energisch. Während z. B. das Chlorgas sich im Licht bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasserstoff verbindet, ist dies beim Bromdampf erst bei höherer Temperatur der Fall (zum Mechanismus der Reaktion $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr$ vgl. S. 427). Dagegen ist sein Verbindungsbestreben im flüssigen, also konzentrierten Zustand noch recht stark. Wirft man z. B. Arsen- oder Antimonpulver oder Stanniolkugeln auf flüssiges Brom, so erfolgt wie beim Chlor Vereinigung unter Feuererscheinung. Unter den Metallen sind gegen feuchtes Brom nur Platin und Tantal beständig, gegen trockenes Brom auch andere Metalle vor allem Blei und Silber, aber nicht z. B. Eisen (vgl. hierzu die Reaktivität von feuchtem und trockenem Chlor).

Ebenso wie Chlor vermag auch Brom verschiedenen Wasserstoffverbindungen den Wasserstoff zu entziehen. So benutzt man z. B. die Reaktion von Brom mit Schwefelwasserstoff oder Toluol zur Bromwasserstoffdarstellung (s. dort):

$$H_2S + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + \frac{1}{8}\,S_8, \quad C_6H_5CH_3 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5CH_2Br + HBr\,.$$

Auch verhält sich Bromwasser (s. oben) wie Chlorwasser und zerfällt im direkten Sonnenlicht unter Bildung von Bromwasserstoff und Sauerstoff: $H_2O + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + \frac{1}{2}\,O_2$.

Verwendung. Brom (Weltjahresproduktion 500 Kilotonnenmaßstab) dient wie Chlor u. a. als Bleich-, Oxidations-, und Desinfektionsmittel. Es wurde früher in großem Umfang zur Herstellung von $CH_2Br{-}CH_2Br$ aus Ethylen eingesetzt (Pb-Fänger für das Antiklopfmittel $PbEt_4$). Daneben dient es zur Darstellung einer Reihe anorganischer und organischer Bromverbindungen wie Bromwasserstoff, Alkalimetallbromide (u. a. für Pharmazeutika), Silberbromid (für photographische Filme), Kaliumbromat (für Titrationen). Organische Bromverbindungen werden u. a. als Wurmvertilgungsmittel (CH_3Br), Herbizide, Fungizide, Insektizide, Flammschutzmittel, Tränengas (z. B. Bromaceton), Inhalationsnarkotika (z. B. $CF_3CHBrCl$) verwendet.

1.4 Das Iod

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Entdeckt wurde das Iod im Jahre 1811 vom Pariser Salpetersieder Bernard Courtois (1777–1838) in Meeresalgenasche (er setzte es hieraus mit konzentrierter H_2SO_4 in Freiheit). Die elementare Natur des Iods wurde allerdings erst 1813 von Gay-Lussac erkannt, der ihm im Jahre 1814 nach der violetten Farbe seines Dampfes den Namen gab: ioeides (griech.) = veilchenfarbig.

i **Physiologisches.** Die Einnahme größerer Mengen freien Iods I_2 (30 g Iodtinktur) kann tödlich wirken (MAK = 1.1 mg m^{-3} bzw. 0.1 ppm; Gegenmittel: Stärkegel, verd. $Na_2S_2O_3$-Lösung). Der Mensch enthält ca. 60–80 mg des für ihn essentiellen Elements gebunden insbeson-

dere als Bestandteil der Schilddrüsenhormone »Di«- und »Triiodthyronin« sowie »Thyroxin« $HO-C_6H_2R_2-OC_6H_2I_2-CH_2CH(NH_2)COOH$ ($R_2 = H_2$, HI bzw. I_2). Die optimale Zufuhr von Iodid I^- beträgt täglich 0.15–0.20 mg. Iodidmangel bedingt Schilddrüsenunterfunktion (»Hypothyreose«; Folgen: Kropfbildung, Kinder-Kretinismus), Iodidüberdosierung Schilddrüsenüberfunktion (»Hyperthyreose; Folgen: Iod-Allergie, -Schnupfen, -Basedow«).

Vorkommen. Iod – das seltenste Element unter den nicht radioaktiven Halogenen Fluor, Chlor, Brom, Iod – ist in der Natur wie das Brom in Gebirgen, Seen, Mineralwässern, Erdölbohrwässern sowie im Meer weit verbreitet (vgl. Tafel II); es tritt aber jeweils nur in kleiner Konzentration auf, und zwar zum Unterschied von Fluor, Chlor und Brom nicht nur als Halogenid, sondern auch als Halogenat. Vergleichsweise viel Iod (0.021 %) enthält der Chilesalpeter $NaNO_3$ (s. dort) in Form des beigemengten Lautarits $Ca(IO_3)_2$. In nordamerikanischen und japanischen Solwässern ist bis zu 100 ppm Iod in Form des Iodids gelöst. Ferner enthält die durch Verbrennen von Tang (Meeresalgen) gewonnene Asche Iodide, da die Algen das im Meerwasser vorhandene Iodid in ihrem Organismus in Form organisch gebundenen Iods anreichern. Bemerkenswert ist das Vorkommen organisch gebundenen Iods in der Schilddrüse (vgl. Physiologisches).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Iod besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{127}_{53}I$, das sich zum NMR-spektroskopischen Nachweis in Verbindungen eignet. Die künstlichen Isotope $^{123}_{53}I$ (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 13.3\,h$), $^{125}_{53}I$ (Zerfall unter Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 60.2\,d$) und $^{131}_{53}I$ (β^--Zerfall; $\tau_{1/2} = 8.070\,d$) nutzt man zur Verbindungsmarkierung, die Isotope $^{125,131}_{53}I$ zudem in der Medizin.

Darstellung. Die Hauptquelle für die technische Gewinnung von Iod bilden die Iodat-haltigen Mutterlaugen des Chilesalpeters, und zwar wird die dem Iodat IO_3^- zugrunde liegende Iodsäure HIO_3 durch Schweflige Säure H_2SO_3 zu Iodwasserstoff reduziert (vgl. hierzu die Spannungsreihe):

$$HIO_3 + 3\,H_2SO_3 \longrightarrow HI + 3\,H_2SO_4\,. \tag{12.1}$$

Zur Rückoxidation dieses Iodwasserstoffs zu Iod bedarf es in diesem Falle keines besonderen Oxidationsmittels wie Braunstein oder Chlor, da die in der Lösung vorhandene Iodsäure ($E^\circ = +1.19\,V$) den Iodwasserstoff ($E^\circ = +0.535\,V$) zu Iod zu oxidieren vermag:

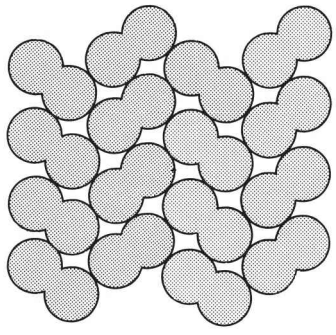
$$HIO_3 + 5\,HI \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,I_2\,. \tag{12.2}$$

Gibt man daher nur 5/6 der nach Gleichung (12.1) erforderlichen Menge an Schwefliger Säure zu, sodass gemäß $HIO_3 + \frac{15}{6}\,H_2SO_3 \longrightarrow \frac{1}{6}\,HIO_3 + \frac{5}{6}\,HI + \frac{15}{6}\,H_2SO_4$ auf je 5 mol gebildeten Iodwasserstoff 1 mol Iodsäure unangegriffen zurückbleibt – wie dies Gleichung (12.2) verlangt –, so erhält man direkt das gewünschte Iod:

$$2\,HIO_3 + 5\,H_2SO_3 \longrightarrow 5\,H_2SO_4 + H_2O + I_2\,.$$

In der Praxis behandelt man die Laugen der Chilesalpeterverarbeitung, die 6–12 g Iod pro Liter enthalten, nach der Abtrennung des Salpeters $NaNO_3$ in Türmen (vgl. Bromdarstellung) mit gasförmigem Schwefeldioxid SO_2. Das hierbei entstehende Iod scheidet sich als »Rohiod« (80 %-ig) ab. Es wird durch Sublimation gereinigt. Etwa die Hälfte des Weltbedarfs an Iod wird auf diese Weise aus der Chilesalpetermutterlauge gewonnen. Die andere Hälfte des benötigten Iods stellt man aus Iodid-haltigen Erdölbohrwässern und Solen dar, indem man das Iod mittels Chlor in Freiheit setzt und durch Luft aus der Lösung bläst (vgl. Bromdarstellung). Zur Reinigung wird das Iod entweder mit SO_2 zu HI reduziert und mit Cl_2 erneut oxidiert oder an einem Anionen-Austauscher als Polyiodid adsorbiert und mit Lauge wieder desorbiert. Die im letzten Jahrhundert praktisch ausschließlich durchgeführte Gewinnung des Iods aus Tangasche hat heute nur noch eine untergeordnete Bedeutung.

Im Laboratorium lässt sich Iod ähnlich wie Brom und Chlor durch Einwirken von Schwefelsäure und Braunstein auf Kaliumiodid gewinnen.



	X_2 (fest) d_{x-x}	$d_{x\cdots x}$	$d'_{x\cdots x}$	(gasf.) d_{x-x} [Å]
F_2	1.49	3.24	2.84	1.435
Cl_2	1.98	3.32	3.74	1.988
Br_2	2.27	3.31	3.99	2.284
I_2	2.72	3.50	4.27	2.666

Abb. 12.3 Struktur einer Halogenschicht im festen Chlor, Brom, Iod (die Struktur von festem Fluor weicht von der der übrigen Halogene ab). XX-Abstände in festen und gasförmigen Halogenen ($d_{x\ldots x}, d'_{x\ldots x}$ = zwischenmolekulare Abstände innerhalb und zwischen den Schichten).

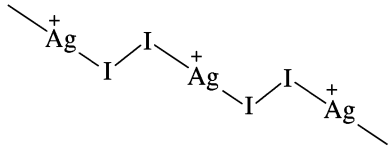
Physikalische Eigenschaften. Iod ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und bildet grauschwarze metallglänzende, halbleitende Schuppen der Dichte 4.942 g cm^{-3}. Es schmilzt bei 113.60 °C zu einer braunen, den elektrischen Strom leitenden Flüssigkeit ($3\,I_2 \rightleftharpoons I_3^+ + I_3^-$) und siedet bei 185.24 °C unter Bildung eines violetten Dampfes ($62.3\,kJ + I_2(f) \rightleftharpoons I_2(g)$). Trotz des verhältnismäßig hohen Siedepunktes ist Iod schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig: Bei Temperaturerhöhung nimmt die Verflüchtigung des Iods stark zu, sodass es – falls man nicht zu schnell und zu hoch erhitzt – zu sublimieren pflegt, bevor es schmilzt. Bezüglich der elektronischen Struktur vgl. S. 493, bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel III.

Wie schon aus der Schuppengestalt des festen Iods hervorgeht, bildet Iod eine Schichtstruktur. Innerhalb der Schichten (vgl. Abb. 12.3) liegen die I_2-Moleküle (intramolekularer I−I-Abstand 2.715 Å) alle in einer Ebene, wobei der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen zwei I-Atomen benachbarter I_2-Moleküle 3.496 Å beträgt und damit wesentlich kleiner als der doppelte van-der-Waals-Radius (4.30 Å) ist. Man muss daraus auf beachtliche elektronische Wechselwirkungen zwischen den Iodmolekülen schließen, welche die zweidimensionalen Halbleitereigenschaften des festen Iods und seinen Metallglanz bedingen. Wie aus der Abb. 12.3 darüber hinaus folgt, sind die Iodatome einer I_2-Schicht näherungsweise quadratisch gepackt. Der Abstand der I-Atome zwischen den Schichten im orthorhombischen Iodkristall (4.27 Å) entspricht etwa dem doppelten van-der-Waals-Radius von I. Die Schichten sind in der Weise gestapelt, dass jeweils die I-Atome einer Schicht über quadratische Mulden benachbarter Schichten zu liegen kommen (vgl. S. 125). Entsprechend Iod ist festes Brom und Chlor aufgebaut, doch ist die Verkürzung des kürzesten Abstands zwischen den Halogenmolekülen – bezogen auf den betreffenden van-der-Waals-Abstand – weniger drastisch als im Falle von Iod (vgl. Abb. 12.3). Bei Drücken >160 000 bar geht das Iod senkrecht zu den Schichtebenen, bei Drücken >220 000 bar auch in Richtung der Schichtebenen in eine metallisch leitende Form über.

In Wasser löst sich Iod nur in sehr geringen Mengen (0.0013 mol in 1 Liter bei 25 °C) und mit schwach bräunlichgelber Farbe (»Iodwasser«, $\sim {}^1/_{1000}$-molar). Leicht löslich ist es dagegen mit dunkelbrauner Farbe in wässerigen Lösungen von Kaliumiodid und von Iodwasserstoff; dabei bilden sich die Anlagerungsverbindungen $KI \cdot I_2 = KI_3$ bzw. $HI \cdot I_2 = HI_3$ (vgl. S. 493). Auch in zahlreichen organischen Donorlösungsmitteln wie Alkohol (7 %-ige Lösung + 3 % KI; desinfizierende »Iodtinktur«), Ether, Dioxan, Aceton, flüssigem Trimethylamin, Pyridin und ungesättigten Kohlenwasserstoffen löst es sich wie in Wasser mit brauner Farbe, während die Iodlösungen in aromatischen Kohlenwasserstoffen (wie Benzol, Toluol, Mesitylen) eine rote Farbe aufweisen (vgl. S. 179). Andere organische Lösungsmittel wie Schwefelkohlenstoff (CS_2), Chloroform ($CHCl_3$) und Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) lösen das Iod zum Unterschied davon mit violetter Farbe.

Charakteristisch für Iod ist auch die beim Zusammenbringen mit Stärkelösung auftretende intensive Blaufärbung. Durch diese »Iodstärkereaktion« lassen sich geringste Iodmengen nachweisen. Die Färbung, die auf der Bildung einer Einschlussverbindung zwischen Iod und Stärke beruht (Aufnahme von Iod in den »Kanälen« des Polysaccharids Amylose) verschwindet beim Erwärmen und tritt – falls nicht zu lange erwärmt wurde – beim Abkühlen wieder auf.

Chemische Eigenschaften (vgl. Tafel III). In seinen chemischen Eigenschaften ist das Iod, das bei 25/200/700/1200/1700 °C bei 1 bar zu ca. $10^{-11}/10^{-4}/4/68/100$ % in I-Atome gespalten vorliegt, hinsichtlich seines Redox-Verhaltens dem Chlor und Brom sehr ähnlich, nur reagiert es weit weniger heftig als diese. Direkt und lebhaft verbindet es sich bei erhöhter Temperatur z. B. mit den Elementen Phosphor, Aluminium, Eisen und Quecksilber. Dagegen ist etwa die Tendenz zur Vereinigung mit Wasserstoff so gering, dass der Iodwasserstoff beim Erwärmen leicht bis zu einem bestimmten Gleichgewicht in Iod und Wasserstoff zerfällt (S. 206). Hinsichtlich des Säure-Base-Verhaltens wirkt Iod umgekehrt Lewis-basischer und -saurer als Chlor und Brom (Betätigung des elektronenbesetzten/-leeren π^*-HOMO-/σ^*-LUMO-MOs). Beispiele sind etwa die Kationen $Ag(I_2)^+$ (im Sinne der Formel aus Abb. 12.4 polymer) bzw. $I(I_2)^+$ sowie das Anion $I(I_2)^-$ (vgl. hierzu Halogen-Ionen und -Assoziate, S. 490).



Gegenionen: AsF_6^-, SbF_6^-; $d_{I-I} \approx 2.67$ Å;
$\sphericalangle Ag-I-I = 99°$

Abb. 12.4

Verwendung. Iod (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) dient u. a. als Desinfektionsmittel (vgl. Iodtinktur), Katalysator (z. B. Umwandlung von amorphem in graues Selen) sowie Schmiermittel (in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen) und wird zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Iodverbindungen benötigt. Als Beispiele seien genannt NaI (Zusatz zu Speisesalz, Induktion der Regenbildung, Vermeidung von Hagelschlag), AgI (u. a. für photographische Filme; Induktion der Regenbildung), NiI_2 und TiI_4 (u. a. für katalytische Prozesse), CdI_2 und PbI_2 (u. a. für Elektromotorbürsten), $NaIO_3$ (u. a. zur Backqualitätserhöhung bestimmter Mehle), CH_2I_2 (u. a. als besonders dichtes Lösungsmittel), Diiodfluorescein und Erythrosin (u. a. als Farbstoffe in der Photographie und der Nahrungsmittelchemie). Erwähnenswert ist darüber hinaus die Verwendung von Iod zur Gewinnung extrem reiner Metalle wie Ti, Zr, Hf nach der Methode von van Arkel und de Boer (S. 1657) sowie der Einsatz des radioaktiven, nicht natürlich vorkommenden Iodisotops ^{131}I in der Radiodiagnostik (z. B. $Na^{131}I$ für die Darstellung der Schilddrüse (Schilddrüsenzintigraphie) und Radiotherapeutik (z. B. zur Behandlung einer Schilddrüsenüberfunktion bzw. eines Schilddrüsenkarzinoms). Bezüglich der Verwendung von Iod in der Maßanalyse vgl. S. 670.

1.5 Das Astat

Geschichtliches. Die Suche nach einem aufgrund des Periodensystems unterhalb des Iods noch zu vermutenden Elements 85 (»Eka-Iod«) blieb lange Zeit vergeblich. Erst im Jahre 1940 gelang dann den amerikanischen Forschern D. R. Corson, K. R. McKenzie und E. Segré die künstliche Gewinnung des Elements 85 (in Form des Isotops $^{211}_{85}At$) durch Bestrahlung von Bismut, also des um 2 Stellen links im Periodensystem stehenden Elements, mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen von 30 meV (vgl. hierzu S. 2259). Drei Jahre später wurde das Element 85, das seltenste der natürlich vorkommenden Elemente, von den Österreicherinnen B. Karlik und T. Bernert auch in der Natur aufgefunden (die

Erdkruste enthält nicht mehr als ca. 45 mg At; es folgen Fr (100 g), Pm (12 kg), Pu (25 kg), Np (1.2 t), Rn (8.5 t), Po (2500 t), Ac (7000 t)).

Vorkommen, Gewinnung. Da die natürlichen Nuklide mit den Massenzahlen 215–219 nur in geringsten Spuren ($3 \cdot 10^{-24}$ Gew.-%) als Zwischenglieder der radioaktiven Zerfallsreihen vorkommen (vgl. S. 2235; im radioaktiven Gleichgewicht entfällt z. B. auf 70 Billiarden $^{238}_{92}$U-Atome nur 1 Atom $^{218}_{85}$At) und Astat nicht als Uranspaltprodukt auftritt, ist man zur präparativen Gewinnung von Astat auf künstliche Darstellungsmethoden, z. B. die Bestrahlung von Bismut mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen von 26–29 meV, angewiesen:

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{211}_{85}\mathrm{At}\,.$$

Die bis jetzt bekannten 24 Isotope des Astats, deren Massenzahlen von 196 bis 219 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 198, 200, 202, 212) und deren Halbwertszeiten von 10^{-7} Sekunden bis 8.3 Stunden variieren, gehen beim radioaktiven Zerfall unter α-Strahlung in Bismut ($_{83}$Bi) oder unter K-Einfang (s. dort) in Polonium ($_{84}$Po) über. Einige von ihnen seien im folgenden angeführt:

$$^{206}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[29.4\,\mathrm{m}]{\mathrm{K}} {}^{206}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{209}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[5.4\,\mathrm{h}]{\mathrm{K}} {}^{209}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{214}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[790\,\mathrm{ns}]{\alpha} {}^{210}_{83}\mathrm{Bi}$$

$$^{207}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[1.8\,\mathrm{h}]{\mathrm{K}} {}^{207}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{210}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[8.3\,\mathrm{h}]{\mathrm{K}} {}^{210}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{218}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[2\,\mathrm{s}]{\alpha} {}^{214}_{83}\mathrm{Bi}$$

$$^{208}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[1.63\,\mathrm{h}]{\mathrm{K}} {}^{208}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{211}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[7.22\,\mathrm{h}]{\mathrm{K}} {}^{211}_{84}\mathrm{Po} \qquad ^{219}_{85}\mathrm{At} \xrightarrow[0.9\,\mathrm{m}]{\alpha} {}^{215}_{83}\mathrm{Bi}\,.$$

Eigenschaften. Wegen der großen Unbeständigkeit – das längstlebige Astat-Isotop ($^{210}_{85}$At) zerfällt mit einer Halbwertszeit von 8.3 Stunden – kann Astat nicht wie die übrigen Halogene in größeren Mengen angesammelt werden, sodass sich unsere Kenntnis seiner Chemie auf »Tracerexperimente«, d. h. auf Untersuchungen mit Spurenmengen (meist $^{211}_{85}$At) gründet. Immerhin zeigen diese Untersuchungen, dass sich das Astat At_2 so verhält, wie man es von einem höheren Homologen des Iods I_2 erwarten muss. So ist es fest (Smp. $\sim$ 300, Sdp. $\sim$ 335 °C) und sublimierbar (erwartungsgemäß weniger flüchtig als Iod), löst sich etwas in Wasser, kann aus diesen Lösungen wie Iod mittels Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff extrahiert werden und reagiert mit Laugen unter quantitativer Disproportionierung in höhere und niedere Oxidationsstufen, sodass es aus alkalischen Lösungen (zum Unterschied von Iod) mit organischen Lösungsmitteln nicht mehr ausgeschüttelt werden kann.

1.6 Halogen-Ionen sowie Assoziate

Halogen-Kationen

Darstellung. Löst man Iod in Schwefelsäure, die ca. 2 Mole SO_3 pro Mol H_2SO_4 enthält (65 %-iges Oleum $H_2SO_4 \cdot 2\,SO_3 = H_2S_3O_{10}$), so entsteht eine kräftig blaue Lösung. Die Farbe geht, wie R. J. Gillespie 1966 erstmals eindeutig nachwies, auf das blaue Diiod-Kation I_2^+zurück (Absorptionsmaxima $\lambda_{max} = 410, 490, 640$ nm), das durch Oxidation des Iods mit Schwefeltrioxid gebildet wird:

$$2\,I_2 + 2\,SO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{in } H_2SO_4 \cdot 2\,SO_3} 2\,I_2^+ + SO_2 + 2\,HSO_4^- \left(\xrightarrow{+\,4\,SO_3} 2\,HS_3O_{10}^-\right). \quad (12.3)$$

Auch bei der Oxidation von Iod mit Antimonpentafluorid SbF_5 (entsprechendes gilt u. a. für TaF_5) in flüssigem Schwefeldioxid entsteht I_2^+:

$$2\,I_2 + SbF_5 \xrightarrow{\text{in flüssigem } SO_2} 2\,I_2^+ + SbF_3 + 2\,F^- \left(\xrightarrow{+\,4\,SbF_5} 2\,Sb_2F_{11}^-\right). \quad (12.4)$$

Das gebildete $I_2^+Sb_2F_{11}^-$ (Smp. 127 °C) bzw. $I_2^+Ta_2F_{11}^-$ (Smp. 120 °C) lässt sich in diesem Falle nach Abtrennung des in flüssigem SO_2 unlöslichen Antimontrifluorids und Abdampfen des Schwefeldioxids in Form tiefblauer, bei Raumtemperatur stabiler Kristalle isolieren.

Das I_2^+-Ion entsteht darüber hinaus bei der Oxidation von Iod mit Peroxodisulfuryldifluorid $S_2O_6F_2$ in Fluoroschwefelsäure HSO_3F:

$$2\,I_2 + S_2O_6F_2 \xrightarrow{\text{in } HSO_3F} 2\,I_2^+ + 2\,SO_3F^- . \qquad (12.5)$$

Kühlt man derartige (paramagnetische) Lösungen auf Temperaturen <-60 °C ab, so wechselt die Farbe von blau nach rot bei gleichzeitiger Abnahme des Paramagnetismus. Es bildet sich in reversibler Reaktion gemäß

$$2\,I_2^+ \rightleftharpoons I_4^{2+}$$

hierbei das rote Tetraiod-Dikation I_4^{2+} ($\lambda_{max} = 357$ nm), das u. a. in Form von $I_4^{2+}[MF_6^-]_2$ (M = As, Sb; erzeugt durch Einwirkung von I_2 auf AsF_5 bzw. F^- auf $I_2^+Sb_2F_{11}^-$) isoliert werden konnte.

Während I_2^+ (Oxidationsstufe von I: $+^1/_2$) in Gegenwart der Ionen $HS_3O_{10}^-$ bzw. $Sb_2F_{11}^-$, die als korrespondierende Basen der sehr starken Supersäuren (s. dort) $H_2S_3O_{10}$ bzw. HSb_2F_{11} extrem wenig basisch sind, stabil ist, disproportioniert I_2^+ in Gegenwart des etwas basischeren Ions $SO_3F^- = X^-$ gemäß

$$8\,I_2^+ + 3\,X^- \rightleftharpoons 5\,I_3^+ + IX_3 \qquad (12.6)$$

in das rotbraune Triiod-Kation I_3^+ ($\lambda_{max} = 270, 340, 470$ nm; Oxidationsstufe von I: $+^1/_3$) und $I(OSO_2F)_3$ (Oxidationsstufe von I: +III). In Anwesenheit noch basischerer Gegenionen X^- wie etwa HSO_4^- liegt das Disproportionierungsgleichgewicht (12.6) praktisch vollständig auf der rechten Seite. Infolgedessen führt etwa die Oxidation von Iod mit 20 %-igem Oleum, d. h. mit Schwefelsäure, die pro Mol H_2SO_4 nur $^1/_4$ Mol – also sehr wenig – SO_3 enthält, direkt zum I_3^+-Ion ($3\,I_2 + 2\,SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,I_3^+ + 2\,HSO_4^- + SO_2$). Letzteres Kation entsteht auch in reiner Schwefelsäure aus Iod durch Oxidation mit Iodsäure HIO_3 (in reiner H_2SO_4 löst sich I_2 in geringem Umfang molekular mit rosa Farbe):

$$7\,I_2 + HIO_3 + 5\,H_2SO_4 \xrightarrow{\text{in } H_2SO_4} 5\,I_3^+ + 5\,HSO_4^- + 3\,H_2O$$

Die auf diese Weise gewonnenen I_3^+-Lösungen (Absorptionsmaxima: 305, 470 nm) nehmen noch I_2 auf: Bildung des schwarzgrünen Pentaiod-Kations I_5^+, schwarzen Pentadecaiod-Trikations I_{15}^{3+} und möglicherweise schwarzen Heptaiod-Kations I_7^+. Die I_3^+-, I_5^+-, I_{15}^{3+}- und I_7^+-Kationen lassen sich u. a. in Form der Salze $I_3^+AsF_6^-$, $I_3^+SO_3F^-$ (Smp. 101.5 °C), $I_3^+AlCl_4^-$ (Smp. 45 °C), $I_5^+AlCl_4^-$ (Smp. 50 °C), $I_5^+SbF_6^-$ (Smp. 73 °C), $I_{15}^{3+}(SbF_6^-)_3$ und $I_7^+SO_3F^-$ (Smp. 90.5 °C) isolieren.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Verbindungen zu synthetisieren, die das unsolvatisierte Monoiod-Kation I^+ enthalten. Alle bisher untersuchten Verbindungen IX mit positiv einwertigem Iod weisen jedoch selbst dann, wenn X^- ein extrem wenig basisches Anion darstellt (z. B. ClO_4^-), kovalent gebundenes Iod auf; d. h. das Lewis-saure I^+-Ion, das in der Gasphase in Abwesenheit eines Gegenions existiert und wohl bekannt ist, stabilisiert sich in Anwesenheit eines Gegenions X^- (Lewis-Base) in jedem Falle durch Aufnahme dieses Ions und Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts IX. Zum Unterschied hierzu existieren in der kondensierten Phase solvatisierte Iod-Kationen wie etwa $I(py)_2^+$ in Salzen $I(py)_2^+X^-$ (py = Pyridin C_5H_5N; $X^- = ClO_4^-, NO_3^-, RCO_2^-$). Letztere Salze bilden sich in Methylenchlorid bei der Einwirkung von Iod auf Silbersalze AgX in Anwesenheit überschüssigen Pyridins:

$$AgX + I_2 + 2\,py \longrightarrow I(py)_2^+X^- + AgI .$$

Das Bis(pyridin)iod-Kation entsteht auch bei der Reaktion von Iod mit Pyridin: $2\,I_2 + 2\,py \longrightarrow I(py)_2^+I_3^-$ (vgl. S. 495). $I(py)_2^+$ wirkt als Oxidationsmittel.

Analog Iod vermag Brom ein komplexstabilisiertes Atomkation zu bilden (z. B. $Br(py)_2^+NO_3^-$), während Chlor diese Fähigkeit nur in sehr abgeschwächter Form und Fluor überhaupt nicht mehr besitzt. Dagegen geht Astat, das elektropositivste Halogen, sehr leicht in das Kation At^+ z. B. in Form von $At(py)_2^+$ über; es ist mit Schwefelwasserstoff fällbar ($\longrightarrow At_2S$) und lässt sich kathodisch abscheiden. Hierin dokumentiert sich der verstärkte metallische Charakter von Astat, der ja auch schon bei Iod im Metallglanz der Kristalle zum Ausdruck kommt. Instabiler als das I_2^+-Ion ist das kirschrote Dibrom-Kation Br_2^+ ($\lambda_{max} = 510$ nm), das in Lösung selbst in Anwesenheit des extrem schwach basischen Anions $SbF_2(SO_3F)_4^-$ teilweise unter Disproportionierung zerfällt (vgl. (12.6)). Die Darstellung von $Br_2^+SbF_2(SO_3F)_4^-$ erfolgt durch Einleiten von Brom in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/3\,SO_3$. Stabil ist Br_2^+ in Form des analog Gl. (12.4) zugänglichen Salzes $Br_2^+Sb_3F_{16}^-$ (Smp. 85.5 °C).

Stabiler als das Br_2^+-Ion – aber instabiler als das I_3^+-Ion – ist das braune Tribrom-Kation Br_3^+ ($\lambda_{max} = 300, 375$ nm): Es bildet sich beim Eintropfen von Brom in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/SO_3$ bzw. im Zuge der Reaktion $3\,Br_2 + 2\,O_2^+AsF_6^- \longrightarrow 2\,Br_3^+AsF_6^- + 2\,O_2$ sowie $7\,Br_2 + BrF_5 + 5\,AsF_5 \longrightarrow 5\,Br_3^+AsF_6^-$ in Form des Salzes $Br_3^+AsF_6^-$ (Sblp. 50 °C). Isolierbar ist auch $Br_3^+[Au(SO_3F)_4]^-$ (Zers. 105 °C). Das Br_3^+-Ion neigt in Anwesenheit von Gegenionen X^-, die sich wie SO_3F^- nicht von extrem starken Supersäuren ableiten, zur Disproportionierung gemäß

$$Br_3^+ + X^- \longrightarrow Br_2 + BrX. \qquad (12.7)$$

Es nimmt zudem weiteres Br_2 unter Bildung des dunkelbraunen Pentabrom-Kations Br_5^+ auf, das in Form von $Br_5^+[Au(SO_3F)_4]^-$ (Smp. 65 °C) und $Br_5^+MF_6^-$ (erzeugt durch Oxidation von Br_2 mit $XeF^+MF_6^-$; M = As, Sb) isoliert werden konnte.

Das noch instabilere »Dichlor-Kation« Cl_2^+ konnte bisher weder in gelöster noch in fester Phase isoliert werden (es existiert ähnlich wie das Difluor-Kation F_2^+ nur in Abwesenheit eines Gegenions in der Gasphase und lässt sich aus Chlor bzw. Fluor durch Elektronenstoß im Massenspektrometer leicht gewinnen). Es bildet sich aber als blaues Addukt Cl_4^+ mit Cl_2 im Zuge der Reaktion von überschüssigem Cl_2 mit IrF_6 bzw. SbF_5 bzw. O_2^+ (z. B. HF als Reaktionsmedium) als Bestandteil von Salzen: $2\,Cl_2 + IrF_6 \longrightarrow Cl_4^+IrF_6^-$ (Zersetzung oberhalb −78 °C zu Salzen des Cl_3^+-Ions).

Das gelbe Trichlor-Kation Cl_3^+ disproportioniert leichter als Br_3^+ analog (12.7) und bildet sich infolgedessen selbst beim Einleiten von Cl_2-Gas in die Supersäure $HSO_3F/SbF_5/SO_3$ nicht mehr. Es liegt in dem nach $Cl_2 + ClF + AsF_5 \longrightarrow Cl_3^+AsF_6^-$ in HF/SbF_5 bei tiefen Temperaturen zugänglichen Salz $Cl_3^+AsF_6^-$ vor. Das Trifluor-Kation F_3^+ ist bisher unbekannt.

Strukturen. Mit dem in Richtung F_2, Cl_2, Br_2, I_2 energetisch leichter erfolgenden Übergang der Halogenmoleküle X_2 in Kationen X_2^+ (Ionisierungsenergien für $F_2/Cl_2/Br_2/I_2 = 15.697/11.480/10.515/9.3995$ eV) reduziert sich der XX-Abstand um ca. 0.1 Å.

Diese Abstandsverkürzung entspricht einer auch von der MO-Theorie geforderten Erhöhung der XX-Bindungsordnung; denn der Übergang $X_2 \longrightarrow X_2^+ + e^-$ ist gemäß Abb. 12.5 mit der Abionisation eines antibindenden π^*-Elektrons verbunden, wodurch die XX-Bindungsordnung von 1 auf 1.5 erhöht wird (vgl. S. 493). Die Ionen X_3^+ sind als 20-Elektronenspezies der Erwartung entsprechend gewinkelt gebaut (Abb. 12.6a) (C_{2v}-Symmetrie, vgl. Tab. 10.5 auf Seite 392). Diese Struktur folgt auch aus dem VSEPR-Modell. Denn den mittleren Halogenatomen kommen in $:\ddot{X}-\ddot{X}-\ddot{X}:^+$ vier σ- und n-Elektronenpaare zu, was eine tetraedrische Orientierung der Elektronen bedingt. Im Cl_4^+ sowie I_4^{2+}-Ion nehmen die Halogenatome die Ecken eines Rechtecks ein (Abb. 12.6b). Offensichtlich sind hier ein Cl_2^+-Ion mit einem Cl_2-Molekül bzw. zwei I_2^+-Ionen unter Betätigung ihrer π^*-Orbitale (Abb. 12.5) über eine Vierzentren-Dreielektronen- bzw. -Zweielektronen-$\pi^*\pi^*$-Bindung miteinander verknüpft (vgl. S. 394). In analoger Weise liegt in den Z-förmig strukturierten X_5^+-Ionen formal eine Verknüpfung zweier X^+-Einheiten über X_3^- vor (Abb. 12.6c) (in I_{15}^{3+} sind drei I_5^+-Einheiten lose miteinander zu einer I_{15}-Zick-Zack-Kette verknüpft). Die Struktur von I_7^+ ist noch unbekannt.

	d_{F-F}	d_{Cl-Cl}	d_{Br-Br}	d_{I-I}
X_2	1.43	1.98	2.28	2.66 Å
X_2^+	< 1.43	1.89	2.13	2.56 Å
X_2^-	> 1.43	> 1.98	> 2.28	> 2.66 Å

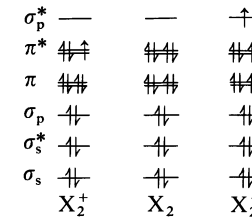
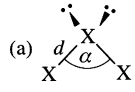
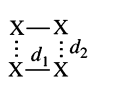


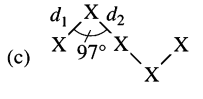
Abb. 12.5 Energieniveauschemata von Molekülorbitalen sowie XX-Abstände (Cl_2^+ in der Gasphase) der Dihalogen-Kationen X_2^+, -Moleküle X_2 sowie -Anionen X_2^- (feste Phase; vgl. hierzu auch S. 387).



	Cl_3^+	Br_3^+	I_3^+
d	1.98	2.27	2.66 Å
α	105.5°	102.5°	101.8°



	Cl_4^+	I_4^{2+}
d_1	1.89	2.58 Å
d_2	2.44	3.27 Å



	Br_5^+	I_5^+
d_1	2.28	2.65 Å
d_2	2.51	2.90 Å

Abb. 12.6

Halogen-Anionen (Halogenide)

Darstellung. Aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Elektronegativität gehen die Halogene lieber in den Anionen- als in den Kationenzustand über. Besonders leicht bilden sich hierbei Monohalogenide X, welche etwa in den Alkali- oder Erdalkalihalogeniden MX bzw. MX_2 vorliegen. Darüber hinaus existieren eine Reihe von Polyhalogenid-Anionen. So geht, wie weiter oben bereits angedeutet wurde (vgl. physikalische Eigenschaften), die erhöhte Löslichkeit von Iod in Iodid-haltigem Wasser auf die Bildung des Triiodids I_3^- zurück. Die Tendenz zur Triiodid-Bildung ist recht groß, wie u. a. aus dem in geschmolzenem Iod vorliegenden Dissoziationsgleichgewicht $3\,I_2 \longrightarrow I_3^+ + I_3^-$ hervorgeht. In Salzen mit geeignet großen Kationen existieren zudem Polyiodide u. a. der Zusammensetzung I_5^-, I_7^-, I_8^{2-}, I_8^{3-}, I_9^-, I_{16}^{4-}, I_{22}^{4-} oder I_{29}^{3-}. Selbst ein Pentaiodid I_5^- entsteht und bildet offensichtlich die Farbe des blauen Iod-Stärke-Komplexes (I_5^- ist in den Amylose-Kanälen eingelagert).

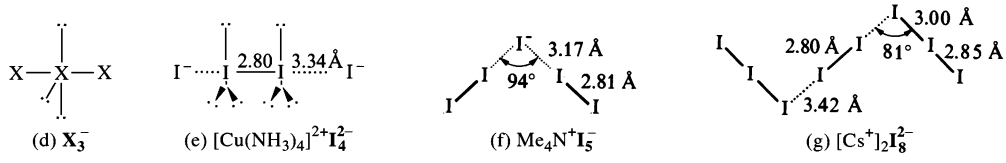
Auch von Brom und Chlor ist ein Tribromid Br_3^- bzw. Trichlorid Cl_3^- bekannt, doch ist ihre Bildung nach

$$X^- + X_2 \longrightarrow X_3^-$$

weniger bevorzugt, wie sich aus dem für Wasser gültigen Gleichgewichtskonstanten ergibt: $K = 725$ (X = I), 18 (X = Br) und 0.01 (X = Cl). Das Cl_3^--Ion entsteht infolgedessen nur noch beim Sättigen einer konzentrierten Cl^--haltigen Lösung mit Chlor. Beständiger als wässerige sind alkoholische X_3^--Lösungen und insbesondere X_3^--haltige Salze mit großen Kationen wie Cs^+, R_4N^+, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (der I_2-Gleichgewichtsdruck von CsI_3 erreicht demgemäß erst bei 250 °C den Wert eines Bars). Neben Br_3^- kennt man auch ein Pentabromid Br_5^-. Noch unbeständiger als das Trichlorid ist das Trifluorid F_3^-. Es bildet sich bei 15 K beim Ausfrieren von Argongas, das F_2 sowie gasförmiges MF (M = Rb, Cs) in kleiner Menge enthält: $F_2 + F^- \longrightarrow F_3^-$. Beim Erwärmen der »Tieftemperaturmatrix« auf 40 K zerfällt F_3^- in Umkehrung seiner Bildung.

Die Dihalogen-Anionen X_2^- (Cl_2^-; hellgrün; Br_2^-: grün; I_2^-: dunkelgrün) entstehen z. B. bei der Bestrahlung von X^--haltigen Gläsern nach: $2\,X^- + h\nu \longrightarrow X_2^- + e^-$ in kleinen Konzentrationen. Unter normalen Bedingungen (z. B. in wässerigem Milieu) sind die Ionen X_2^- sehr instabil und zerfallen unter Disproportionierung: $2\,X_2^- \longrightarrow X^- + X_3^-$. In einer Argonmatrix lässt sich bei 15 K auch F_2^- gemäß $M + F_2 \longrightarrow M^+F_2^-$ (M = K, Rb, Cs) erzeugen.

Strukturen. Der Übergang $X_2 + e^- \longrightarrow X_2^-$ ist gemäß Abb. 12.5 mit einer Erniedrigung der XX-Bindungsordnung von 1 auf 0.5 verbunden (Einbau eines Elektrons in das antibindende σ_p^*-Molekülorbital). Somit sind für die X_2^--Anionen zum Unterschied von den X_2^+-Kationen nicht kleinere, sondern größere XX-Abstände als für die X_2-Moleküle zu erwarten. Anders als die gewinkelt gebauten Trihalogen-Kationen X_3^+ (Abb. 12.6a) weisen die Trihalogen-Anionen X_3^- als 22-Elektronenspezies einen linearen Bau auf (Abb. 12.7d). Dies entspricht der Erwartung (vgl. VSEPR-Modell, S. 343), da dem mittleren Halogenatom in $\ddot{X}-\dot{\ddot{X}}\cdot-\ddot{X}^+$ fünf σ- und n-Elektronenpaare zukommen, was eine trigonal-bipyramidale Orientierung der Elektronen bedingt, wobei die drei freien Elektronenpaare äquatoriale Positionen einnehmen. Aus gleichen Gründen sind die Ionen I_4^{2-} linear strukturiert (Abb. 12.7e). Die beiden XX-Bindungen der Ionen X_3^- sind in vielen, aber nicht in allen Fällen gleich lang. So ist zwar I_3^- in Wasser oder in $KI_3 \cdot H_2O$ symmetrisch gebaut ($r_{II} = 2.93$ Å; entsprechend $r_{BrBr} = 2.54$ Å; vgl. hierzu Dreizentren-Vierelektronen-Bindung, S. 393). Andererseits weist I_3^- in festem CsI_3 aber zwei ungleiche I–I-Abstände auf (2.83 und 3.03 Å) und ist demgemäß als Charge-Transfer-Komplex (s. unten) von I^- und I_2 zu beschreiben. In analoger Weise stellen die Anionen I_5^-, I_7^-, I_8^{2-}, I_9^- sowie I_{16}^{4-} usw. Aggregate von I_2-Molekülen an das I^- bzw. I_3^--Ion dar, z. B. V-förmig strukturiertes I_5^- oder Br_5^- (Abb. 12.7f) ($I_7^- = I^-(\cdot\cdot I{-}I)_3$; Verzweigung an I^-; trigonal-pyramidal); I_8^{2-} (Abb. 12.7g); $I_9^- = I_2 \cdot\cdot I_2 \cdot\cdot I^-(\cdot\cdot I_2)_2$ (Verzweigung an I^-), $I_{16}^{4-} = I_3^- \cdot\cdot I_2 \cdot\cdot I_3^- \cdot\cdot I_3^- \cdot\cdot I_2 \cdot\cdot I_3^-$; $(Me_4Sb)_3I_8$ enthält lineare Iodketten mit näherungsweise gleichen I–I-Abständen.



(d) $\mathbf{X_3^-}$ (e) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}\mathbf{I_4^{2-}}$ (f) $Me_4N^+\mathbf{I_5^-}$ (g) $[Cs^+]_2\mathbf{I_8^{2-}}$

Abb. 12.7

Halogen-Assoziate

Halogenmoleküle X_2 verbinden sich nicht nur mit dem Elektronendonator Halogenid X^- (z. B. $I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$, s. oben), sondern auch mit vielen anderen Teilchen, welche aufgrund ihrer freien n- oder gebundenen π-Elektronenpaare als Elektronendonatoren wirken können, zu Assoziaten (Aggregaten) mit schwachen oder sehr schwachen $X_2 \cdot\cdot$ Donor-Bindungsbeziehungen. Erstere Spezies (schwache Assoziate) haben wir auf S. 179 als »Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe« bzw. »Charge-Transfer-Komplexe« (EDA-, CT-Komplexe) kennengelernt, letztere (sehr schwache Assoziate) werden – da sie in der Regel als kurzlebige Zwischenstufen rasch weiterreagieren – auch als »präreaktive Vorstufen« bezeichnet. Als Beispiele für CT-Komplexe mit Halogenmolekülen wurden auf S. 179 die Assoziate $I{-}I\cdot\cdot NMe_3$ bzw. $\cdot\cdot OC_4H_8O\cdot\cdot X{-}X\cdot\cdot$ bzw. $\cdot\cdot C_6H_6\cdot\cdot X{-}X\cdot$ besprochen.

Vielfach stellen auch die CT-Komplexe erste Reaktionszwischenprodukte dar, wie z. B. im Falle der assoziativ erfolgenden nucleophilen Substitution an X_2-Molekülen:

$$X{-}X + :Nu^- \longrightarrow \{X{-}X \cdot\cdot :Nu\}^- \longrightarrow X^- + X{-}Nu\,.$$

Ein Beispiel bietet etwa die alkalische Hydrolyse des Iods ($I_2 + OH^- \longrightarrow I^- + IOH$; vgl. S. 179), die über den UV-spektroskopisch nachweisbaren CT-Komplex $I{-}I\cdot\cdot OH^-$ führt (die Bildung des Assoziats erfolgt 100-mal rascher als dessen Weiterreaktion). In analoger Weise verläuft die Ammonolyse des Iods über einen CT-Komplex: $I_2 + NH_3 \longrightarrow I{-}I\cdot\cdot NH_3 \longrightarrow I^- + I{-}NH_3^+$ ($+ NH_3 \longrightarrow I{-}NH_2 + NH_4^+$; vgl. S. 179). Erwähnt sei auch die Reaktion des Iods

mit Pyridin py = NC_5H_5: $2\,I_2 + 2\,py \longrightarrow 2\,I{-}I \cdot\cdot py \longrightarrow I(py)_2^+ + I_3^-$ (s. oben) bzw. die Reaktion des Iods mit Thiosulfat: $I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow I{-}I \cdot\cdot SSO_3^{2-} \longrightarrow I{-}SSO_3^- + I^-$; $I{-}SSO_3^- + S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + I^-$ (vgl. S. 670). Als weiteres Beispiel eines Assoziats sei das – kristallstrukturanalytisch geklärte – Toluol-Addukt $CH_3C_6H_5 \cdot\cdot Br_2$ genannt, in welchem ein Br-Atom des Br_2-Moleküls mit einer Doppelbindung des $CH_3C_6H_5$-Moleküls kontaktiert (Weiterreaktion des Addukts zu HBr und $CH_3C_6H_4Br$).

Ein Beispiel für die Bildung einer präreaktiven Vorstufe bildet die faszinierende Umsetzung von Fluor mit Wasser: sie liefert beim Durchleiten von F_2 durch flüssiges Wasser die Verbindungen HF, H_2O_2, O_2 sowie OF_2 (S. 532) und beim Überleiten von F_2 über festes Wasser (Eis) bei −40 °C die hochreaktive Hypofluorige Säure: $F_2 + H_2O \rightleftharpoons HOF + HF$ (S. 515). Mikrowellenspektroskopischen Studien zur Folge bildet sich aus F_2 und H_2O zunächst die sehr kurzlebige Vorstufe $F{-}F \cdot\cdot OH_2$ (Abstände FF/FO = 1.418/2.719 Å). Entsprechende präreaktive Vorstufen ließen sich für Umsetzungen von F_2 mit H_2S oder NH_3 bzw. von Cl_2, Br_2, ClF, BrCl mit H_2O, H_2S oder NH_3 nachweisen. Dabei wächst die Stärke der zwischenmolekularen Bindung für eine gegebene Base in der Reihe $F_2 < Cl_2 < Br_2 < BrCl < ClF$ und für ein gegebenes Halogen in der Reihe $H_2S < H_2O < NH_3$.

1.7 Halogene in Verbindungen

In seinen Verbindungen ist Fluor an elektropositivere Elemente anionisch in Form von F^-, sonst kovalent gebunden und tritt zum Unterschied von Chlor als elektronegativstes Element praktisch nur in der Oxidationsstufe −I auf (Ausnahmen: F_2^-, F_3^-; vgl. S. 493). In den ionischen Fluoriden betätigt es die Koordinationszahlen eins (z. B. gasförmiges BeF_2), zwei (lineares F in NbF_3, gewinkeltes F in festem BeF_2, festem HF), drei (trigonal-planares F in MgF_2), vier (tetraedrisches F in CaF_2, CuF) und sechs (oktaedrisches F in NaF); in den kovalenten Fluoriden ist es immer einzählig. Verbindungen mit kationischem Fluor existieren nicht (vgl. S. 490).

Das Chlor liegt in seinen Verbindungen mit elektropositiven, wenig Lewis-sauren Bindungspartnern wie den Alkali- bzw. Erdalkalimetallen als anionischer Bestandteil, sonst im Allgemeinen als kovalent gebundener Bestandteil vor und betätigt die Oxidationsstufe −I. Nur bezüglich der elektronegativen Elemente Sauerstoff und Fluor (und zum Teil auch Stickstoff) betätigt es auch positive Oxidationsstufen, und zwar hauptsächlich +I (z. B. ClO^-, ClF, ClN_3), +III (z. B. ClO_2^-, ClF_3), +V (z. B. ClO_3^-, ClF_5) und +VII (z. B. ClO_4^-, ClO_3F), selten +II (z. B. ClO, instabil), +IV (z. B. ClO_2), +VI (z. B. Cl_2O_6). Gebrochene Oxidationsstufen kommen dem Chlor in den Ionen Cl_3^- ($-1/3$) bzw. Cl_3^+ ($+1/3$) zu. Dabei vermag das Chlor nur gegenüber den elektronegativsten, verschwindend Lewis-basischen Partnern wie den von den Supersäuren abgeleiteten Anionen auch als kationischer Verbindungsbestandteil aufzutreten (vgl. S. 490). Koordinationszahlen: Eins (z. B. Cl_2, RCl), zwei (lineares Cl in ClF_2^-, gewinkeltes Cl in ClO_2, Al_2Cl_6, $PdCl_2$), drei (trigonal-pyramidales Cl in ClO_3^-, T-förmiges Cl in ClF_3), vier (tetraedrisches Cl in $SrCl_2$, ClO_4^-, wippenförmiges Cl in $ClOF_3$), fünf (quadratisch-pyramidales Cl in ClF_5, trigonal-bipyramidales Cl in ClO_2F_3), sechs (oktaedrisches Cl in NaCl), acht (kubisches Cl in CsCl). Vergleich von Chlor mit Fluor. Die Chemie des Chlors und seiner Verbindungen unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der seines leichteren Homologen Fluor. Dies ist wie im Falle der im Periodensystem sich links anschließenden Elementpaare Sauerstoff/Schwefel, Stickstoff/Phosphor, Kohlenstoff/Silicium, Bor/Aluminium, Beryllium/Magnesium und Lithium/Natrium darauf zurückzuführen, dass das leichtere Homologe im Unterschied zum schwereren einen viel kleineren Atomradius aufweist und in Verbindungen keine Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen ausbildet. Für Einzelheiten vgl. S. 338.

Das Brom hat in seinen Verbindungen mit elektropositiven Partnern im Allgemeinen die Oxidationsstufe −I und liegt als ionisch bzw. kovalent gebundener Bestandteil vor (z. B. $K^+ Br^-$; HBr). Unter besonderen Bedingungen lassen sich auch die negativen Oxidationsstufen $-1/3$ (Br_3^-) bzw. $-1/2$ (Br_2^-) verwirklichen (vgl. S. 493). Bezüglich elektronegativen Partnern vermag

Brom als kovalent gebundener Verbindungsbestandteil hauptsächlich in den Oxidationsstufen +I (z. B. BrO^-, BrF), +III (z. B. BrO_2^-, BrF_3), +V (z. B. BrO_3^-, BrF_5) und +VII (z. B. BrO_4^-, BrO_3F) aufzutreten. Nur die elektronegativsten Partner (Anionen der Supersäuren) stabilisieren Brom in kationischer Form (Br_2^+, Br_3^+; vgl. S. 490). – Koordinationszahlen: Eins (z. B. Br_2, RBr), zwei (lineares Br in Br_3^-; gewinkeltes Br in BrF_2^+, Al_2Br_6), drei (trigonal-pyramidales Br in BrO_3^-, $MgBr_2$; T-förmiges Br in BrF_3), vier (tetraedrisches Br in BrO_4^-, BrO_3F; quadratisch-planares Br in BrF_4^-; wippenförmiges Br in $BrOF_3$), fünf (quadratisch-pyramidales Br in BrF_5), sechs (oktaedrisches Br in NaBr, BrF_6^-), acht (kubisches Br in CsBr).

Die Oxidationsstufen des Iods entsprechen denen des Chlors und Broms. Demgemäß betätigt Iod gegenüber elektropositiven Partnern im Wesentlichen die Oxidationsstufe −I (z. B. K^+I^-, HI), gegenüber elektronegativen Partnern hauptsächlich die Oxidationsstufen +I (z. B. IO^-, ICl), +III (z. B. IO_2^-, ICl_3), +V (z. B. IO_3^-, IF_5) und +VII (z. B. IO_4^-, IF_7). Koordinationszahlen Eins (z. B. I_2, RI), zwei (lineares I in ICl_2^-; gewinkeltes I in IF_2^+, Al_2I_6), drei (trigonal-pyramidales I in IO_3^-, CdI_2; T-förmiges I in IF_3^-), vier (tetraedrisches I in IO_4^-, CuI; quadratisch-planares I in ICl_4^-, I_2Cl_6; wippenförmiges I in IF_4^+, $IO_2F_2^-$), fünf (quadratisch-pyramidales I in IF_5, trigonal-bipyramidales I in IO_5^{3-}?), sechs (oktaedrisches I in IO_6^{5-}, NaI, IF_6^+; verzerrt-oktaedrisches I in IF_6^-), sieben (pentagonal-bipyramidales I in IF_7), acht (kubisches I in CsI; antikubisches I in IF_8^-). Bezüglich eines Vergleichs von Iod mit seinen Gruppenhomologen s. S. 338.

2 Wasserstoffverbindungen der Halogene

Fluorwasserstoff

i **Physiologisches.** HF-Dämpfe sind sehr giftig (MAK = 1.7 mg m^{-3} bzw. 2 ppm). Auf der Haut führt HF zu schmerzhaften, schlecht heilenden Wunden.

Darstellung. Der Fluorwasserstoff, der für die Fluorchemie von zentraler Bedeutung ist, wird in der Technik durch Einwirkung einer Säure auf ein Salz des Fluorwasserstoffs gewonnen. Als Fluorid verwendet man insbesondere den in der Natur vorkommenden Flussspat CaF_2 (s. dort). Beim Erwärmen dieses Salzes mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200–250 °C in 20 m langen und 3 m dicken Stahldrehrohröfen destilliert der Fluorwasserstoff ab:

$$59\,kJ + CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF\,.$$

Das mit Schwefelsäure gewaschene gasförmige Rohprodukt lässt sich durch mehrstufige Kühlung zu flüssigem HF von 99.5 %-iger Reinheit konzentrieren. Letzterer, in (Tankwagen versandter) Fluorwasserstoff ist in Stahlflaschen im Handel und lässt sich durch Destillation weiter reinigen.

Der reichlich in der Natur vorkommende Fluorapatit (s. dort) wird wegen seines geringen Fluorid-Gehalts (2–4 %) bisher noch wenig als HF-Rohstoffquelle genutzt (Aufschluss: $Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,CaSO_4 + 3\,H_3PO_4 + HF$). Zudem geht bis zu 30 % des gebildeten Fluorwasserstoffs durch Reaktion mit der Apatitverunreinigung SiO_2 verloren (Bildung von H_2SiF_6, vgl. S. 1095). Die Erzeugung von Fluorwasserstoff aus den Elementen gemäß $H_2 + F_2 \longrightarrow 2\,HF + 545.2\,kJ$ ist ungebräuchlich. Im Laboratorium gewinnt man wasserfreien Fluorwasserstoff zweckmäßig durch Erhitzen von sauren Fluoriden des Typus $MF \cdot HF$, z. B.: $KF \cdot HF \longrightarrow KF + HF$.

Physikalische Eigenschaften. Wasserfreier Fluorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, stechend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, welche bei 19.51 °C siedet und bei −83.36 °C erstarrt (Dichte bei 0 °C 1.002 g cm^{-3}) (vgl. Physiologisches).

Struktur. Der HF-Bindungsabstand beträgt 0.917 Å, die HF-Dissoziationsenergie 573.98 kJ mol^{-1}. Fester Fluorwasserstoff liegt in polymerer Form $(HF)_x$ vor; und zwar sind einzelne HF-Moleküle über Wasserstoffbrücken zu langen Zickzack-Ketten mit linearen F−H ·· ··F-Gruppierungen verknüpft (vgl. Formelbild auf S. 174). Gasförmiger Fluorwasserstoff besteht beim Siedepunkt (19.51 °C) teils aus hexameren Molekülen $(HF)_6$ (vgl. Formelbild auf S. 174), teils aus monomeren Molekülen HF, wobei mit zunehmender Temperatur der Anteil an HF auf Kosten des $(HF)_6$-Anteils wächst. Oberhalb von 90 °C ist Fluorwasserstoff ausschließlich monomolekular. In flüssigem Fluorwasserstoff liegen – meist unverzweigte, aber miteinander in bindender Wechselwirkung stehende – Ketten aus durchschnittlich sieben, über starke, nichtlineare H-Brücken verknüpften HF-Molekülen vor. Die Assoziation von Fluorwasserstoff über Wasserstoffbrücken bedingt dessen auffallend hohen Siede- und Schmelzpunkt (vgl. S. 174) sowie die vergleichsweise hohe Dielektrizitätskonstante flüssigen Fluorwasserstoffs von 83.5 bei 0 °C. Letztere ist u. a. die Ursache dafür, dass flüssiger Fluorwasserstoff neben Wasser (Dielektrizitätskonstante: 78.3 bei 25 °C) eines der besten (wasserähnlichen) Lösungsmittel für anorganische und organische salzartige sowie kovalente Stoffe ist (z. B. für Metall- und Nichtmetallfluoride, Cellulose, Kohlenhydrate, Proteine; s. unten).

Chemische Eigenschaften. In Wasser löst sich der sehr hygroskopische Fluorwasserstoff leicht (bei Zimmertemperatur unbeschränkte Mischbarkeit). Die dabei entstehende Lösung wird »Fluorwasserstoffsäure« oder »Flusssäure« genannt (Azeotrop: 38 Gew.-% HF, 62 Gew.-% H_2O; Sdp. 112 °C, Dichte 1.138 g cm^{-3}; vgl. bei HCl). Aus der Lösung lassen sich die Hydrate $4\,HF \cdot H_2O$. (Smp. −100.4 °C), $2\,HF \cdot H_2O$ (Smp. −75.5 °C) und $HF \cdot H_2O$ (Smp. −35.5 °C) mit ionogenem Aufbau isolieren (z. B. $H_3O^+H_3F_4^-$, $H_3O^+F^-$, s. unten). Somit stellt die Auflösung von HF in H_2O keinen physikalischen, sondern einen chemischen Vorgang dar. Die Flusssäure löst zahlreiche Metalle unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von »Fluoriden« (s. unten). Gold und Platin werden von Flusssäure nicht angegriffen, Blei nur oberflächlich. Die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation

$$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F^-$$

hat in verdünnter wässeriger Lösung den Wert $6.46 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} ($pK_S = 3.19$), entsprechend einer (formal) 8 %-igen Dissoziation in 0.1 molarer Lösung. Flusssäure wirkt hiernach als schwache Säure.

Die Acidität der Halogenwasserstoffe nimmt in der Reihe HI > HBr > HCl > HF ab (pK_S = −9.3, −8.9, −6.1 bzw.+3.2). Die Acidität verringert sich beim Übergang von HCl zu HF besonders drastisch. Die Ursache hierfür steht in Verbindung mit dem hohen Energieaufwand der Protonenabspaltung aus HF (1508 kJ mol^{-1} in der Gasphase; zum Vergleich: HCl: 1358 kJ, HBr: 1314 kJ, HI: 1277 kJ mol^{-1}), der durch die Hydratation von H^+ und von F^- in Wasser nicht kompensiert werden kann (Hydratationsenergie: −458 (F^-), −384 (Cl^-), −351 (Br^-), −307 kJ mol^{-1} (I^-)). Tatsächlich ist HF in verdünnter wässeriger Lösung vollständig dissoziiert. Im Zuge dieser Dissoziation bilden sich jedoch nicht – wie bei anderen Säuren üblich – Hydronium-Ionen, sondern auf Grund der hohen Affinität von F^- zu H^+ gemäß $H_2O + HF \rightleftharpoons H_2O{-}H^{\delta+} \cdot\cdot F^{\delta-}$ Ionenpaare $H_3O^+ \cdot F^-$, die »weniger sauer« als $H_3O^+ \cdot 3\,H_2O$ wirken, deren Protonenaktivität (s. dort) somit vergleichsweise klein ist. Beim Konzentrieren verdünnter Flusssäure erhöht sich deren Acidität, weil sich gemäß $2\,H_2O{-}H^{\delta+} \cdot\cdot F^{\delta-} \rightleftharpoons H_2O + H_3O^+ + F{-}H{-}F^-$ zunehmend stabile HF_2^--Anionen (s. unten; K beträgt für $F^- + HF \rightleftharpoons HF_2^-$ gleich 15) sowie vergleichsweise »sauer wirkende« H_3O^+-Kationen bilden.

Die charakteristischste Eigenschaft der Flusssäure ist ihre Fähigkeit, Glas anzugreifen (zu »ätzen«). Man kann sie daher nicht in Glasgefäßen, sondern nur in Gefäßen aus Blei, Platin, Paraffin, Polyethylen, Perfluorpolyethylen oder Kautschuk aufbewahren und handhaben. Die Reaktion mit Glas beruht auf der Bildung gasförmigen Siliciumtetrafluorids (SiF_4) aus Fluss-

säure und Siliciumdioxid (SiO_2), dem Hauptbestandteil des Glases:

$$SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow SiF_4 + 2\,H_2O\,.$$

Der wasserfreie flüssige Fluorwasserstoff ist eine sehr starke Protonsäure. Durch Zusatz von etwas Antimonpentafluorid lässt sich die Säurestärke weiter steigern (vgl. Supersäuren, S. 272). HF vermag selbst die sehr schwache Base Fluorwasserstoff in geringem Ausmaße zu protonieren. Das Ionenprodukt des in reinem flüssigen Fluorwasserstoff vorliegenden Autoprotolysegleichgewichts

$$3\,HF \rightleftharpoons H_2F^+ + HF_2^-$$

beträgt ca. $10^{-10.7}$ bei 0 °C (zum Vergleich $2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$: Ionenprodukt $= 10^{-14}$).

Salze. Die Fluoride der meisten Metalle lösen sich in Wasser, einige jedoch schwer (z. B. CaF_2, SrF_2, BaF_2, CuF_2, PbF_2). Aus Wasser erhält man die Fluoride teils wasserfrei (LiF, NaF, NH_4F, MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2, SnF_2, PbF_2, SbF_3, SiF_4(g), GeF_4(g)), teils wasserhaltig ($KF \cdot 2\,H_2O$, $RbF \cdot 3\,H_2O$, $CsF \cdot 1.5\,H_2O$, $AgF \cdot 4\,H_2O$, $CuF_2 \cdot 4\,H_2O$, $ZnF_2 \cdot 4\,H_2O$, $CdF_2 \cdot 4\,H_2O$, $HgF_2 \cdot 2\,H_2O$, $MF_2 \cdot 6\,H_2O$ mit M = Fe, Co, Ni), $AlF_3 \cdot H_2O$, $GaF_3 \cdot 3\,H_2O$, $InF_3 \cdot 3\,H_2O$). Manche Fluoride können sich zudem noch mit einem oder mehreren Molekülen Fluorwasserstoff unter Bildung von Hydrogenfluoriden verbinden. So kristallisiert z. B. aus einer KF-haltigen Flusssäure $KF \cdot HF$ (»Kaliumhydrogendifluorid«, »saures Kaliumfluorid«; Smp. ca. 225 °C) und aus einer $KF \cdot HF$-Schmelze in Anwesenheit unterschiedlicher Mengen Fluorwasserstoff u. a. $KF \cdot 2\,HF$ (Smp. 72 °C). $KF \cdot 3\,HF$ (Smp. 66 °C) bzw. $KF \cdot 4\,HF$ aus, durch deren thermische Zersetzung man in Laboratorien leicht reinen Fluorwasserstoff gewinnen kann. In analoger Weise bilden sich andere »saure Fluoride« $MF \cdot n\,HF$ (M = Li, Na, Rb, Cs, H_3O, NH_4, $N(CH_3)_4$, NO, pyH). Den betreffenden Salzen liegen komplexe Anionen $[H_nF_{n+1}]^-$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5, 7$) folgenden Baus zugrunde (s. Abb. 12.8).

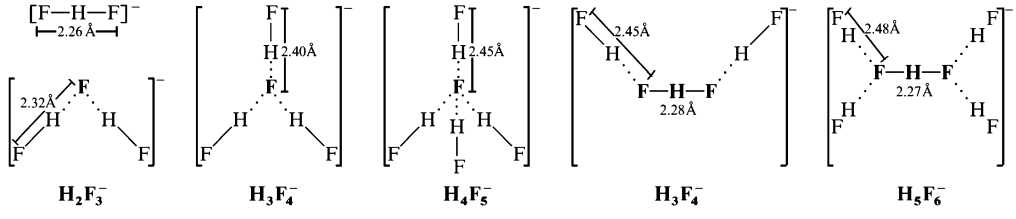


Abb. 12.8

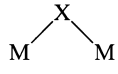
Ersichtlicherweise koordinieren in ihnen 1, 2, 3 oder 4 HF-Moleküle ein Fluoridion F^- linear, gewinkelt, trigonal oder tetraedrisch bzw. 2 oder 4 HF-Moleküle ein Hydrogendifluoridion FHF^- *cis*-ständig oder tetragonal (im Anion $[H_7F_8]^-$ sind an das Ion FHF^- drei Gruppen F–H ··F–H über H-Brücken gebunden). Die F ··F Abstände der F–H ··F-Gruppen wachsen mit zunehmendem HF-Gehalt von $[H_nF_{n+1}]^-$ (Grenzwert: 2.50 Å in polymerem HF; zum Vergleich: FF-van der Waals-Abstand ≈ 2.70 Å) Der Winkel am Fluor beträgt etwa 110–120°. Das Ion $[H_3F_4]^-$ existiert in mehreren isomeren Formen: (i) kettenförmig-*cis*-konfiguriert (z. B. in $K_2[H_2F_3][H_3F_4] \mathrel{\widehat{=}} KF \cdot 2.5\,HF$ und in $H_3O[H_3F_4]$), (ii) trigonal-planar (z. B. in $K[H_3F_4]$), (iii) trigonal-pyramidal (z. B. in $NR_4[H_3F_4]$, $NH_4[H_3F_4]$).

Das in kondensierter Phase nicht existente »nackte« Fluorid-Ion ist eine starke Lewis-Base. Vergleichsweise nahe kommt man ihm in wasserfreiem Cäsiumfluorid Cs^+F^- oder – insbesondere – im Tetramethylammoniumfluorid $Me_4N^+F^-$, das in Acetonitril mäßig löslich ist und sich nach $Me_4N^+OH^-$ + wässeriges HF ⟶ $Me_4N^+F^- \cdot x\,H_2O$ (Trocknung bei 150 °C im Vakuum) darstellen lässt. Cs^+, NMe_4^+, aber auch andere einwertige Kationen (PPh_4^+, $AsPh_4^+$, NBu_4^+ usw.) wirken hier gewissermaßen als schwach hinsichtlich F^- koordinierende Kationen. Mit $Me_4N^+F^-$ lassen sich Fluorokomplexe XeF_5^-, ClF_6^-, BrF_6^-, IF_6^-, IF_8^-, IOF_6^-, TeF_7^- erzeugen (s. unten).

Halogenokomplexe. Viele Metall- und Nichtmetallfluoride bilden mit Alkalifluoriden Fluorokomplexe, z. B.

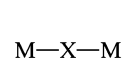
$$BeF_2 + 2\,F^- \longrightarrow BeF_4^{2-}; \quad BF_3 + F^- \longrightarrow BF_4^-; \quad AlF_3 + F^- \longrightarrow AlF_4^-;$$
$$AlF_3 + 3\,F^- \longrightarrow AlF_6^{3-}; \quad SiF_4 + 2\,F^- \longrightarrow SiF_6^{2-}; \quad PF_5 + F^- \longrightarrow PF_6^-.$$

Diese Fluorokomplexe, die mit neutralen Fluoriden gleicher Elektronenzahl isoster sind (BeF_4^{2-} und BF_4^- z. B. mit CF_4; AlF_4^- mit SiF_4; AlF_6^{3-}, SiF_6^{2-} und PF_6^- mit SF_6), leiten sich von starken komplexen Fluorosäuren ab. In entsprechender Weise bilden Chloride, Bromide, Iodide, Astatide Halogeno-Komplexe, in welchen das Halogenid als einzähniger (η^1) Ligand wirkt. Es existieren darüber hinaus Komplexe mit verbrückenden (μ) Halogeno-Liganden. Und zwar vermag Halogenid X^- zwei Metall- oder Nichtmetallkationen gewinkelt (Abb. 12.9a) oder diagonal (Abb. 12.9b), drei derartige Kationen trigonal-pyramidal (Abb. 12.9c) oder trigonal-planar (Abb. 12.9d), vier oder sechs Metallionen in Salzen tetraedrisch oder oktaedrisch zu koordinieren; auch beobachtet man Verbindungen zweier Metallkationen über zwei, drei oder sogar vier Halogeno-Ionen (Abb. 12.10e, f, g). Die X-Brücken sind in Abb. 12.9 (a–d) häufig symmetrisch, zum Teil aber auch asymmetrisch. Bei Fluorid werden Einfachbrücken häufig, Doppelbrücken weniger häufig, Tripelbrücken selten, bei Chlorid, Bromid, Iodid Doppelbrücken häufig, Einfach- und Tripelbrücken weniger häufig und Quadrupelbrücken selten ausgebildet.



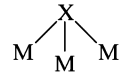
(a)

(z. B. Ru**F**Ru in RuF_5; $(RNC)_4Co\mathbf{I}Co(CNR)_4^+$)



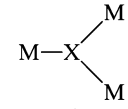
(b)

(z. B. $F_5Nb\mathbf{F}NbF_5$; $Cl_3Al\mathbf{Cl}AlCl_3^-$)



(c)

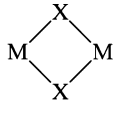
(z. B. $\mathbf{F}(XeOF_4)_3^-$; $TeCl_4$)



(d)

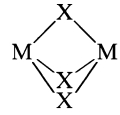
(z. B. $\mathbf{F}(SbF_3)_3^-$)

Abb. 12.9



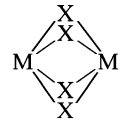
(e)

(z. B. $F_2O_2\mathbf{MoF_2Mo}O_2F_2$; $Cl_3\mathbf{CuCl_2Cu}Cl_3^{4-}$; $Cl_2\mathbf{ZnCl_2Zn}Cl_2^{2-}$)



(f)

(z. B. $(R_3P)_3H_2\mathbf{MoF_3Mo}H_2(PR_3)_3$; $Cl_3\mathbf{CrCl_3Cr}Cl_3^{3-}$)



(g)

(z. B. Cp′$\mathbf{MoCl_4Mo}$Cp′ mit Cp′ = $iPrC_5H_4$)

Abb. 12.10

Fluorwasserstoff als Reaktionsmedium. Säure-Base-Reaktionen in HF. Gemäß dem auf S. 264 Besprochenen fungiert im Fluorwasserstoffsystem das H_2F^+-Ion (»Fluoronium-Ion«) als Säure, das HF_2^--Ion (»Hydrogendifluorid-Ion«) als Base. Fluoride wie BF_3, SiF_4, MF_5 (M = P, As, Sb, Nb, Ta) sind in diesem System Säuren, da sie gemäß nachfolgenden Gleichungen (linke Seite) H_2F^+-Ionen erzeugen; Fluoride wie M^IF (M^I = Li bis Cs, Ag, Tl), $M^{II}F_2$ (M^{II} = Mg bis Ba, Pb, Ag, Hg), SF_4, XeF_6 sind dagegen Basen, da hier gemäß nachfolgenden Gleichungen (rechte Seite) HF_2^--Ionen gebildet werden:

$$BF_3 \xrightarrow{+\,HF} HBF_4 \xrightarrow{+\,HF} H_2F^+ + BF_4^-; \qquad M^{II}F_2 \xrightarrow{+\,2\,HF} M^{2+} + 2\,HF_2^-;$$
$$SiF_4 \xrightarrow{+\,2\,HF} H_2SiF_6 \xrightarrow{+\,2\,HF} 2\,H_2F^+ + SiF_6^{2-}; \qquad SF_4 \xrightarrow{+\,HF} SF_3^+ + HF_2^-;$$
$$MF_5 \xrightarrow{+\,HF} HMF_6 \xrightarrow{+\,HF} H_2F^+ + MF_6^-; \qquad XeF_6 \xrightarrow{+\,HF} XeF_5^+ + HF_2^-.$$

Amphotere Eigenschaften zeigen CrF_3, SbF_3, AlF_3 und BeF_2 in flüssigem HF. Einige Fluoride (z. B. XeF_2, XeF_4, VF_5, UF_6, OsF_6, SF_6, ReF_7) lösen sich in HF molekular ohne Dissoziation (vgl. SO_2, CO_2 in Wasser). Ein Beispiel für eine Neutralisation in flüssigem HF bietet etwa die Umsetzung: $BrF_2^+HF_2^- + H_2F^+SbF_6^- \longrightarrow BrF_2^+SbF_6^- + 3\,HF$, ein Beispiel für eine Solvolyse die bei −80 °C erfolgende Reaktion: $K_2SO_4 + 4\,HF \longrightarrow 2\,K^+ + 2\,HF_2^- + H_2SO_4$.

Solvolysen in HF lassen sich mit Vorteil zur Darstellung wasserfreier Fluoride aus Chloriden, Bromiden, Oxiden, Hydroxiden, Carbonaten, Sulfiten usw. nutzen. In gleicher Weise werden Oxoanionen wie NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, MnO_4^- fluoridiert (Bildung von $NO_2^+HF_2^-$, H_2PO_3F, HPO_2F_2, $H_3O^+PF_6^-$, HSO_3F, CrO_2F_2, MoO_2F_2, MnO_3F).

Löslichkeiten in HF. Die Löslichkeit der Fluoride MF_n in fl. HF sinkt mit steigender Ionenladung der Metalle (also in der Reihe $MF > MF_2 > MF_3$; z. B. ist AgF ca. 150 mal löslicher als AgF_2; TlF ca. 7000 mal löslicher als TlF_3) und abnehmendem Ionenradius der Metalle (z. B. CsF ca. 20 mal löslicher als LiF; BaF_2 ca. 4000 mal löslicher als BeF_2). Abnehmende Löslichkeit wird für Salze in folgender Reihe gefunden: Hg_2F_2 (0.87 g in 100 g HF löslich) $> CaF_2 > AgF_2, HgF_2, SbF_3 > CoF_3 > CdF_2 > MnF_3 > TlF_3 > CeF_3 > CrF_2, NiF_2 > MnF_2, ZnF_2 > BeF_2 > BrF_3 > FeF_3 > FeF_2 > AlF_3$ (0.002 g pro 100 g HF).

Redox-Reaktionen in HF. Ähnlich wie für das Lösungsmittel Wasser lässt sich auch für das Lösungsmittel Fluorwasserstoff eine Spannungsreihe für Redox-Reaktionen von Elementen und Elementverbindungen aufstellen, z. B. ($E°$-Werte in Volt; in Klammern jeweils das betreffende Normalpotential in Wasser):

Cd/Cd^{2+}	−0.29	(−0.40)	Cu^+/Cu^{2+}	+0.52	(+0.16)	Ag/Ag^+	+0.88	(+0.80)
Pb/Pb^{2+}	−0.26	(−0.13)	Fe^{2+}/Fe^{3+}	+0.58	(+0.77)	Ag^+/Ag^{2+}	+2.27	(+1.96)
H_2/H^+	±0.00	(±0.00)	Hg/Hg^{2+}	+0.80	(+0.80)	F^-/F_2	+2.71	(+3.05)

Die oberhalb H_2/H^+ stehenden Systeme vermögen sich unter Wasserstoffentwicklung in flüssigem HF ($c_{H^+} = 1\,mol\,l^{-1}$) zu lösen, falls keine Hemmungen vorliegen. Von präparativem Nutzen ist die elektrochemische Freisetzung von Fluor in Anwesenheit anorganischer und organischer Verbindungen. Durch derartige elektrochemische Fluorierungen in HF lässt sich etwa NH_4F in NF_3, HNF_2 und H_2NF, Wasser in OF_2, Schwefelwasserstoff in SF_4 und SF_6, Trimethylamin in $N(CF_3)_3$, Schwefelkohlenstoff in CF_3SF_5, $(CF_3)_2SF_4$, Acetonitril in CF_3CN und $C_2F_5NF_2$ überführen (vgl. S. 477).

Verwendung. Fluorwasserstoff wird zur Herstellung von Fluor (S. 476), von anorganischen Fluoriden wie NaF, BF_3, HBF_4, AlF_3, SnF_4, UF_4, NH_4F und organischen Fluorverbindungen wie CCl_2F_2, $CClF_3$, $(CF_2)_n$ (S. 477), zum Ätzen und Polieren in der Glasindustrie sowie Beizen von Edelstählen, als Katalysator für Alkylierungen und in der Halbleiter-Herstellung genutzt.

Chlorwasserstoff

i **Physiologisches.** Im Magensaft von Mensch und Tieren findet sich eine 0.1–0.5 %-ige Salzsäure (pH 2.3–0.9) zur Unterstützung der eiweißverdauenden Enzyme. Bei Störungen der Magensäureproduktion kommt es zu »Sodbrennen«, da HCl gewebeätzend wirkt (MAK = 7 mg m^{-3} bzw. 5 ppm). Eingeatmet führen HCl-Dämpfe zu Lungenentzündungen (Verätzung der Lungenbläschen), auf die Haut gebracht bzw. getrunken verursacht Salzsäure die Bildung schmerzhafter Hautblasen bzw. Verätzungen von Rachen, Speiseröhre, Magen (Folge: Heiserkeit, Atemnot, Herzschwäche, Ohnmacht, Tod; Gegenmittel: Milch, Eiweiß, Magnesiumoxid, Magenauspumpung).

Darstellung. Zur technischen Darstellung von Chlorwasserstoff dienen in der Hauptsache zwei Verfahren. Das eine geht von Kochsalz, das andere von den Elementen Wasserstoff und Chlor aus. Als Beiprodukt entsteht Chlorwasserstoff weiterhin in größerem Ausmaß bei der technischen Chlorierung von Kohlenwasserstoffen und bei anderen technischen Prozessen.

Lässt man auf Kochsalz bei erhöhter Temperatur konzentrierte Schwefelsäure (»Leblanc-Verfahren«) oder ein Gemisch von Röstgas, Luft und Wasserdampf (»Hargreaves-Verfahren«) einwirken, so erfolgt in zwei Stufen ein Austausch des Natriums im Natriumchlorid durch den Wasserstoff der Schwefelsäure:

$$NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow HCl + NaHSO_4 \text{ (bei 20 °C)}$$
$$NaCl + NaHSO_4 \longrightarrow HCl + Na_2SO_4 \text{ (bei 800 °C)}$$
$$2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HCl + Na_2SO_4\,.$$

Das Chlorid-Schwefelsäure-Verfahren hat heute in der Technik nur noch geringe Bedeutung. Es stellt jedoch die gebräuchlichste Laboratoriumsmethode zur Chlorwasserstoffgewinnung dar (in diesem Falle besser NH_4Cl statt NaCl als Ausgangschlorid).

Besonders reinen Chlorwasserstoff erhält man durch Synthese aus den Elementen Wasserstoff und Chlor, die ihrerseits neben Alkalilauge bei der Chloralkali-Elektrolyse (S. 478) erhalten werden:

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl(g) + 184.6\,kJ\,.$$

In der Technik benutzt man zu dieser Chlorwasserstoffsynthese einen im Prinzip dem Daniell-Hahn (s. dort) entsprechenden, aus zwei ineinander gesteckten Rohren bestehenden Quarzbrenner. Durch das innere Rohr strömt das Chlor, durch den Mantelraum der Wasserstoff. Das Chlor brennt dann ganz ruhig mit fahler, grünlichgelber Flamme im Wasserstoff, ohne dass es zu einer Chlorknallgas-Explosion (s. dort) kommt. Zum Reaktionsverlauf der HCl-Synthese aus den Elementen, die quantitativ abläuft und zur Erzeugung sehr reinen Chlorwasserstoffs in der Technik zunehmend an Bedeutung gewinnt, vgl. S. 426 und S. 483.

An Stelle von Wasserstoff können auch Wasserstoffverbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffe; vgl. S. 483) verwendet werden. So fallen in der Technik große Mengen von Chlorwasserstoff bei der Chlorierung organischer Verbindungen an: $RH + Cl_2 \longrightarrow RCl + HCl$ (R = Organylrest). Auch bei der Darstellung von Isocyanaten ($RNH_2 + COCl_2 \longrightarrow RNCO + 2\,HCl$) und Fluorkohlenwasserstoffen ($RCl + HF \longrightarrow RF + HCl$) fallen beträchtliche Mengen HCl an. Etwa 90 % des derzeit gewonnenen Chlorwasserstoffs werden so aus RH, RNH_2 und RCl als »Reaktionsnebenprodukt« erzeugt.

Physikalische Eigenschaften. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch (Dichte $1.187\,g\,cm^{-3}$ bei −114 °C, HCl-Abstand 1.274 Å, HCl-Dissoziationsenergie $428.13\,kJ\,mol^{-1}$) (s. Physiologisches). Es lässt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten (kritische Temperatur: 51.3 °C), die bei −85.05 °C siedet und bei −114.22 °C erstarrt. Im festen Zustand bildet HCl wie alle Halogenwasserstoffe H-verbrückte, planare Zick-Zack-Ketten (vgl. S. 174). Bemerkenswert ist die außerordentlich große Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser. Pro Liter H_2O löst sich bei 0 °C und 1 bar unter starker Wärmeentwicklung 507 l (über 20 mol) HCl-Gas (Molverhältnis HCl : H_2O rund 1 : 3; Bildung einer 45 %-igen Lösung der Dichte $1.21\,g\,cm^{-3}$; 2n-HCl ist 7 %-ig). Die Neigung von HCl, sich mit H_2O zu verbinden, ist so groß, dass HCl-Gas an feuchter Luft raucht (Bildung von Nebel aus HCl-haltigen H_2O-Tröpfchen). Auch in Alkoholen und Ethern löst sich HCl sehr gut.

Erhitzt man eine wässrige HCl-Lösung, so gibt sie – während der Siedepunkt steigt – zunächst weit mehr Chlorwasserstoff als Wasserdampf ab, sodass die Lösung an Chlorwasserstoff verarmt. Mit fortschreitender Destillation nimmt der Wasserdampfgehalt des abgegebenen Dampfes zu, bis schließlich bei 108.5 °C der Dampf dieselbe Zusammensetzung erreicht wie die – inzwischen verdünnter gewordene – Lösung (20.22 Gew.-% HCl, 79.78 % H_2O; Dichte bei 25 °C $1.096\,g\,cm^{-3}$). Von hier ab geht dann ohne Änderung der Siedetemperatur dieses Gemisch konstanter Zusammensetzung (»azeotropes[5] Gemisch«) über. Zu der gleichen azeotropen Lö-

[5] azeotrop = durch Sieden nicht trennbar: a (griech.) = Negierung, zeo (griech.) = ich siede, trope (griech.) = die Umänderung.

sung gelangt man, wenn man eine verdünnte HCl-Lösung der Destillation unterwirft; in diesem Falle enthält der entstehende Dampf zunächst mehr Wasser als die Lösung.

Chemische Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten: Leitet man HCl in Wasser (Analoges gilt für HBr, HI), so erfolgt – anders als im Falle von HF – eine praktisch vollständige Dissoziation in Protonen und Halogenid:

$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

(pK_S(HCl) ca. −7; zum Vergleich: pK_S(HF) = 3.19). Die wässrige HCl-Lösung heißt »Chlorwasserstoffsäure« oder »Salzsäure« (aus dem »Salz« NaCl stammend). Aus ihr kristallisieren bei starkem Abkühlen ein Hexahydrat $HCl \cdot 6\,H_2O$ (Smp. −70 °C), Tetrahydrat $HCl \cdot 4\,H_2O$, Trihydrat $HCl \cdot 3\,H_2O$ (Smp. −24.9 °C), Dihydrat $HCl \cdot 2\,H_2O$ (Smp. −17.6 °C) und Monohydrat $HCl \cdot H_2O$ (Smp. −15.3 °C), denen ionogener Aufbau $H_{13}O_6^+Cl^-$, $H_9O_4^+Cl^-$, $H_7O_3^+Cl^-$, $H_5O_2^+Cl^-$ und $H_3O^+Cl^-$ zukommt (vgl. S. 593). Somit stellt die Auflösung von HCl in H_2O keinen physikalischen, sondern einen chemischen Vorgang dar. Salzsäure bildet als sehr starke Säure beständige Salze (»Chloride«). Unter letzteren sind CuCl, AgCl, Hg_2Cl_2, TlCl und $PbCl_2$ (entsprechendes gilt für die Bromide, Iodide, Astatide) schwer bis mäßig schwer in Wasser löslich. HCl vermag nicht nur Wasser zu protonieren (vgl. die erwähnten Hydrate), sondern reagiert auch mit vielen anderen Basen unter Dissoziation (z. B. Vereinigung mit Ammoniak unter Bildung von Salmiak-Nebeln: $HCl + NH_3 \longrightarrow NH_4^+Cl^-$) oder Addition (z. B. Vereinigung mit Cl^- unter Bildung des schwachen Addukts $[Cl \cdot\cdot H \cdot\cdot Cl]^- = HCl_2^-$; Salze mit dem H_2Cl^+-Kation sind – anders als solche mit dem H_2F^+-Kation – bisher unbekannt). Bezüglich der Chloro-Komplexe vgl. S. 499.

Redox-Verhalten. Die Reduktionswirkung von HCl ist gering; sie wächst beim Fortschreiten von HF über HCl, HBr HI zu HAt (vgl. Spannungsreihe, S. 513). So benötigt man zur Oxidation von HCl zu Cl_2 starke Oxidationsmittel (S. 481), während HI-Lösungen schon an der Luft Iod ausscheiden (S. 505). Andererseits wirken die Halogenwasserstoffe alle als gute Oxidationsmittel und vermögen zahlreiche Metalle in Halogenide überzuführen. Allerdings sind eine Reihe thermodynamisch möglicher Prozesse kinetisch gehemmt wie z. B. die Überführung von Ag in AgCl (Analoges gilt für AgBr, AgI; die AgF-Bildung verbietet sich aus thermodynamischen Gründen), von $FeCl_2$ in $FeCl_3$, von Si in $SiCl_4$, von Ti in $TiCl_4$ (in letzteren Fällen erfolgen die Oxidationen jedoch bei höheren Temperaturen).

Halogenwasserstoffe als Reaktionsmedien. Flüssiger Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoff sind wegen der kleinen Flüssigkeitsbereiche (HCl: 29.2 °C; HBr: 20.1 °C; HI: 15.4 °C) und niedrigen Dielektrizitätskonstanten (HCl: 9.28 bei −95 °C; HBr: 7.0 bei −85 °C; HI: 3.4 bei −50 °C) als Lösungsmittel und Reaktionsmedium weniger geeignet als flüssiger Fluorwasserstoff (s. oben). Die niedrigen Siedepunkte ermöglichen jedoch die Durchführung von Reaktionen bei tiefen Temperaturen und ein einfaches Abdampfen des Solvens, was gewisse Vorteile für die Präparation von Protonenaddukten sowie von Halogeniden mit sich bringen kann (z. B. im Falle der Präparation von Salzen mit den Ionen PH_4^+, HX_2^-, BX_4^-, $B_2Cl_6^{2-}$, $Al_2Cl_7^-$; X = Halogen).

Verwendung. Chlorwasserstoff kommt als solches in Stahlflaschen oder als Salzsäure (meist 38 %-ig: konzentrierte oder rauchende Salzsäure) in den Handel (Weltjahresproduktion: Millionentonnenbereich). HCl wird zur Reinigung und zum Beizen von Metallen, zur Gewinnung von Metallchloriden, für Neutralisationsreaktionen, zur Hydrolyse von Proteinen und Kohlenhydraten, zur Erzeugung von Chlordioxid (S. 534) sowie zur Säurebehandlung von Ölquellen genutzt. Auch führt man HCl zum Teil in Chlor über (vgl. HCl-Elektrolyse; modifizierter Deacon-Prozess).

Bromwasserstoff

Physiologisches. HBr wirkt wie HCl stark reizend auf die Schleimhäute und ist giftig (MAK = $6.7\,mg\,m^{-3}$; 2 ppm).

Darstellung. Bromwasserstoff kann nicht wie Chlor- und Fluorwasserstoff aus Salzen durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure dargestellt werden. Denn der dabei gebildete Bromwasserstoff, der sich wesentlich leichter als Fluor- und Chlorwasserstoff oxidieren lässt, wird von der konzentrierten Schwefelsäure – die als Oxidationsmittel wirken kann – teilweise zu Brom oxidiert:

$$2\,KBr + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,HBr;$$
$$2\,HBr + H_2SO_4 \longrightarrow Br_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Man muss daher entweder verdünnte Schwefelsäure nehmen, wobei dann aber nur verdünnte Bromwasserstofflösung, kein gasförmiger Bromwasserstoff erhalten wird, oder man muss sich einer nichtoxidierenden Säure bedienen. So kann man z. B. mit konzentrierter Phosphorsäure (H_3PO_4) aus Natrium- oder Kaliumbromid reinen Bromwasserstoff austreiben:

$$3\,KBr + H_3PO_4 \longrightarrow K_3PO_4 + 3\,HBr.$$

Meist verwendet man allerdings im Laboratorium nicht Phosphorsäure, sondern einfach Wasser als nichtoxidierende Wasserstoffionenquelle (»Säure«). Da Wasser jedoch eine sehr schwache Säure ist, muss man dann leichter zersetzliche Bromide als Ausgangsmaterial verwenden. Besonders geeignet ist hier Phosphortribromid (PBr_3). Lässt man zu Phosphortribromid Wasser tropfen, so entsteht nach

$$PBr_3 + 3\,HOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HBr$$

Bromwasserstoff, der sich wegen seiner großen Flüchtigkeit leicht von der schwerflüchtigen Phosphonsäure H_3PO_3 (s. dort) abtrennen lässt.

Da sich Phosphor und Brom lebhaft zu Phosphortribromid umsetzen ($2\,P + 3\,Br_2 \longrightarrow 2\,PBr_3$), braucht man bei dieser Darstellungsart kein fertiges Phosphortribromid anzuwenden, sondern kann von den Elementen Phosphor und Brom ausgehen. Man lässt dann Brom zu angefeuchtetem roten Phosphor tropfen und erwärmt das Gemisch vorsichtig.

Will man Bromwasserstoff entsprechend dem Chlorwasserstoff mit befriedigender Ausbeute aus den Elementen erzeugen:

$$H_2 + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\,HBr + 72.8\,kJ,$$

so darf man nicht bei allzu hohen Temperaturen arbeiten, da sonst das obige Gleichgewicht zum Unterschied vom entsprechenden HF- und HCl-Gleichgewicht merklich nach links verschoben ist. Daher verwendet man zweckmäßig einen Katalysator, der die Vereinigung der Elemente bei einer verhältnismäßig niedrigen Temperatur ermöglicht, und zwar leitet man Wasserstoffgas und Bromdampf bei 150–300 °C durch ein mit Platinasbest oder Aktivkohle beschicktes Rohr. Es ist dies zugleich die beste technische Darstellungsweise für Bromwasserstoff.

Auch durch Einwirkung von Brom auf Wasserstoffverbindungen kann Bromwasserstoff gewonnen werden. Im Laboratorium benutzt man als Wasserstoffverbindung zu diesem Zwecke gewöhnlich Schwefelwasserstoff (H_2S), Tetralin ($C_{10}H_{12}$) oder Toluol ($C_6H_5CH_3$).

Physikalische Eigenschaften. Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch (Sdp. −66.73 °C, Smp. −86.82 °C; Dichte $2.603\,g\,cm^{-3}$ bei −84 °C; HBr-Abstand 1.414 Å, HBr-Dissoziationsenergie $362.50\,kJ\,mol^{-1}$) (s. Physiologisches). In Wasser ist HBr noch löslicher als HCl (6121 ≈ 25 mol pro Liter H_2O bei 0 °C und 1 bar; Molverhältnis HBr : H_2O rund 1 : 2). HBr bildet demgemäß an feuchter Luft Nebel. Das azeotrope Gemisch von HBr und H_2O hat bei 1 bar die Zusammensetzung 47.63 Gew.-% HBr + 52.37 Gew.-% H_2O und siedet bei 124.3 °C (Dichte $1.482\,g\,cm^{-3}$ bei 25 °C).

Chemische Eigenschaften. In Wasser treten wie beim Fluor- und Chlorwasserstoff die sauren Eigenschaften in den Vordergrund. Aus der als »Bromwasserstoffsäure« bezeichneten Lösung kristallisieren die Hydrate $HBr \cdot 6\,H_2O$ (Smp. −88 °C), $HBr \cdot 4\,H_2O$ (Smp. −56 °C), $HBr \cdot 3\,H_2O$ (Smp. −48 °C), $HBr \cdot 2\,H_2O$ (Smp. −11.3 °C) und $HBr \cdot H_2O$ (Smp. −4 °C), denen ionogener Aufbau wie den entsprechenden HCl-Hydraten zukommt. Wiederum ist also die Auflösung des Halogenwasserstoffs in H_2O ein chemischer Vorgang.

Redox-Verhalten. Die Bindung zwischen Wasserstoff und Halogen ist im Bromwasserstoff weniger fest als im Chlorwasserstoff. Leitet man daher Chlor in Bromwasserstoff ein, so beobachtet man die Bildung von rotbraunen Bromdämpfen:

$$2\,HBr + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl + Br_2\,.$$

Bromwasserstoff ist also ein stärkeres Reduktionsmittel als Chlorwasserstoff, Chlor ein stärkeres Oxidationsmittel als Brom.

Die Salze des Bromwasserstoffs (»Bromide«) sind meist in Wasser löslich. Schwer löslich sind vor allem das Silberbromid (AgBr), das Quecksilber(I)-bromid (Hg_2Br_2) und das Bleibromid ($PbBr_2$). Zur Darstellung der Alkalibromide, der für den Chemiker wichtigsten Bromide, S. 522. Bezüglich der Bromokomplexe, vgl. S. 499.

Verwendung. HBr dient vor allem zur Darstellung von Bromiden wie LiBr (zur Lufttrocknung in Klimaanlagen), NaBr/KBr (zur Herstellung von AgBr für die Photographie), $CaBr_2/ZnBr_2$ (mengenmäßig wichtigste Bromide; als »packer fluid« bei der Erdölförderung).

Iodwasserstoff

i **Physiologisches.** Wie HCl und HBr ist auch HI giftig und wirkt ätzend auf die Schleimhäute.

Darstellung. Der Iodwasserstoff ist noch leichter oxidierbar als der Bromwasserstoff. Daher kommt aus den schon beim Bromwasserstoff erörterten Gründen (s. dort) eine Darstellung aus Salzen und konzentrierter Schwefelsäure nicht in Frage. In Analogie zur Bromwasserstoffgewinnung erfolgt die Iodwasserstoffdarstellung deshalb im Laboratorium durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Kaliumiodid oder besser von Wasser auf Phosphortriiodid oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Iod-Aufschlämmung:

$$PI_3 + 3\,HOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HI \quad \text{oder} \quad I_2 + H_2S \longrightarrow 2\,HI + \frac{1}{8}\,S_8\,.$$

Wie im Falle der Bromwasserstoffdarstellung ist es auch im Falle der Iodwasserstoffgewinnung nicht erforderlich, das Phosphorhalogenid als solches zu verwenden. Vielmehr genügt es, von den Elementen Phosphor und Iod auszugehen, indem man entweder ein breiiges Gemenge von rotem Phosphor und Wasser zu mit Wasser befeuchtetem Iod oder eine Lösung von Iod in wässeriger Iodwasserstoffsäure zu rotem Phosphor tropfen lässt.

Zur Darstellung aus den Elementen leitet man in der Technik Wasserstoffgas und Ioddampf über erwärmten (500 °C) Platinschwamm als Katalysator:

$$5.4\,kJ + H_2 + I_2(f) \rightleftharpoons 2\,HI; \quad H_2 + I_2(g) \rightleftharpoons 2\,HI + 9.5\,kJ\,.$$

Es ist dies auch hier wie beim Bromwasserstoff die beste Methode zur Reindarstellung des Halogenwasserstoffs. Zum Reaktionsverlauf der HI-Synthese aus den Elementen vgl. S. 416 und S. 440. Auch die Umsetzung von Iod mit Hydrazin als Wasserstoffverbindung wird in der Technik zur HI-Bildung genutzt ($N_2H_4 + 2\,I_2 \longrightarrow 4\,HI + N_2$; vgl. auch Reaktion von I_2 mit H_2S, oben).

Physikalische Eigenschaften. Iodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes, an der Luft rauchendes Gas und ist wie HBr giftig (Sdp. −35.36 °C, Smp. −50.80 °C, Dichte 2.85 g cm^{-3} bei −47 °C; HI-Abstand 1.609 Å, HI-Dissoziationsenergie 294.58 kJ mol^{-1}). Pro Liter H_2O lösen sich bei 10 °C und 1 bar 425 l ≈ 15 mol HI (Molverhältnis HI:H_2O rund 1:4). Das Azeotrop hat bei 1 bar die Zusammensetzung 56.7 Gew.-% HI +43.3 Gew.-% H_2O und siedet bei 126.7 °C (Dichte 1.708 g cm^{-3} bei 25 °C).

Chemische Eigenschaften. Redox-Verhalten. Als Gas und in wässeriger Lösung ist der Iodwasserstoff bei Ausschluss von Luftsauerstoff und bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig. Bei Einwirkung von Sauerstoff erfolgt dagegen – in Analogie zum wesentlich schwieriger ablaufenden Deacon-Prozess (HCl-Oxidation) – langsame Oxidation zu Iod:

$$4\,HI + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + 2\,I_2\,.$$

Daher färben sich Iodwasserstofflösungen, namentlich konzentrierte, an der Luft bald braun (Bildung von $HI \cdot I_2 = HI_3$ (S. 493)). Licht beschleunigt diese Iodbildung. In analoger Weise wird Iodwasserstoff sowohl als Gas wie in Lösung durch Brom oder Chlor sowie durch viele andere Oxidationsmittel (z. B. konz. Salpetersäure) in Iod übergeführt; z. B.:

$$2\,HI + Br_2 \longrightarrow 2\,HBr + I_2\,.$$

Er ist mit anderen Worten ein stärkeres Reduktionsmittel als Chlor- und Bromwasserstoff.

Charakteristisch im Vergleich zum Brom- und Chlorwasserstoff ist die beim Erwärmen leicht erfolgende Spaltung des Iodwasserstoffs in Iod und Wasserstoff. Sie hat uns Gelegenheit gegeben, auf S. 206 etwas näher auf den Begriff des chemischen Gleichgewichts einzugehen.

Säure-Base-Verhalten. Die wässerige Lösung von Iodwasserstoff hat ganz den Charakter einer Säure (»Iodwasserstoffsäure«) und entwickelt dementsprechend mit vielen Metallen M Wasserstoff unter gleichzeitiger Bildung von Salzen (»Iodiden«):

$$M + 2\,HI \longrightarrow MI_2 + H_2\,.$$

Ähnlich wie aus den Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoffsäuren kristallisieren aus Iodwasserstoffsäure Hydrate wie $HI \cdot 4\,H_2O$ (Smp. −36.5 °C), $HI \cdot 3\,H_2O$ (Smp. −48 °C) und $HI \cdot 2\,H_2O$ (Smp. ca. −42 °C), denen ionogener Aufbau zukommt, sodass also die Auflösung von HI in Wasser ein chemischer Vorgang ist.

Zur Darstellung der Alkaliiodide, der für den Chemiker wichtigsten Iodide, vgl. S. 525. Bezüglich der Iodokomplexe, vgl. S. 499.

3 Interhalogene

Die Verbindungen der Halogene untereinander (»Interhalogene«) haben im einfachsten Fall die Formel XY; doch sind auch Verbindungen bekannt, die sich um zwei, vier oder sechs Halogenatome von dieser Formel unterscheiden: XY_3, XY_5 und XY_7.

Zweiatomige Interhalogene

Darstellung. Bei den Verbindungen der Zusammensetzung XY sind alle denkbaren Kombinationen bekannt wie aus Tab. 12.1 hervorgeht, in welcher neben den einfachen Interhalogenen auch die reinen Halogene mit aufgenommen sind. Ihre Darstellung erfolgt ganz allgemein aus den Elementen:

$$X_2 + Y_2 \longrightarrow 2\,XY\,.$$

Tab. 12.1 Halogene X_2[a] und Interhalogene XY[a] (man kennt auch AtBr, AtI usw.).

FF (1886, Moissan) *Farbloses* Gas Smp. $-219.62\,^{\circ}C$ Sdp. $-188.14\,^{\circ}C$			
ClF (1928, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. $-155.6\,^{\circ}C$ Sdp. $-101.1\,^{\circ}C$ $\Delta H_f - 56.5\,kJ\,mol^{-1}$	**ClCl** (1774, Scheele) *Gelbgrünes* Gas Smp. $-101.00\,^{\circ}C$ Sdp. $-34.06\,^{\circ}C$		
BrF (1933, Ruff) *Hellrotes* Gas Smp. $\sim -33\,^{\circ}C$ Sdp. $\sim +20\,^{\circ}C$ (Dispr.) $\Delta H_f - 58.6\,kJ\,mol^{-1}$	**BrCl** (1930, Lux) *Rotbraunes* Gas Smp. $-66\,^{\circ}C$ Sdp. ca. $5\,^{\circ}C$ (Zerfall) $\Delta H_f + 14.6\,kJ\,mol^{-1}$	**BrBr** (1826, Balard) *Tiefbraune* Flüssigkeit Smp. $-7.25\,^{\circ}C$ Sdp. $+58.78\,^{\circ}C$	
IF (1960, Schmeisser) *Weißes* Pulver ($-78\,^{\circ}C$) Dispr. oberhalb $-14\,^{\circ}C$ $\Delta H_f - 95.4\,kJ\,mol^{-1}$	**α-ICl** (1814, Davy)[b] *Rubinrote* Nadeln Smp. $+27.38\,^{\circ}C$[c] Sdp. $94.4\,^{\circ}C$ (Zerfall) $\Delta H_f - 23.8\,kJ\,mol^{-1}$	**IBr** (1826, Balard) *Schwarze* Kristalle Smp. $+41\,^{\circ}C$ Sdp. $+116\,^{\circ}C$ (Zerfall) $\Delta H_f - 10.5\,kJ\,mol^{-1}$	**II** (1812, Courtois) *Grauschwarze* Schuppen Smp. $+113.60\,^{\circ}C$ Sdp. $+185.24\,^{\circ}C$

a) *Dissoziationsenergien*: F_2: 157.9; ClF: 252.5; BrF: 248.6; IF: ca. 277; Cl_2: 121.7; BrCl: 215.1; ICl: 207.7; Br_2: 193.9; IBr: 175.4; I_2: 152.5 [kJ mol^{-1}].
b) Unabhängig entdeckt von Gay-Lussac.
c) ICl kommt noch in einer zweiten, metastabilen Modifikation (β-ICl) in Form von *braunroten*, rhombischen Tafeln vom Smp. 13.9 °C vor.

So erhält man z. B. das Chlorfluorid ClF durch Vereinigung von Chlor und Fluor bei 250 °C in Anwesenheit von Kupferspänen, Bromfluorid BrF durch Sättigen von Brom mit Fluor bei 10 °C, Iodfluorid IF aus den Elementen bei −40 °C, Bromchlorid BrCl durch UV-Bestrahlung eines Br_2/Cl_2-Gemisches in Frigen (CF_nCl_{4-n}), Iodchlorid ICl durch Überleiten von Chlor über Iod und Iodbromid IBr durch Einwirken von Brom auf Iod. (Zum Reaktionsverlauf der XY-Synthese vgl. S. 440.)

Eigenschaften. Die physikalischen Eigenschaften (vgl. Tab. 12.1) der zweiatomigen, giftig wirkenden Interhalogene XY, in denen jeweils das schwerere Halogen der elektropositive, das leichtere der elektronegative Partner ist (z. B. $Cl^{\delta+}F^{\delta-}$), liegen vielfach zwischen denen der reinen Halogene. Farbe, Schmelz- und Siedepunkt nehmen bei gegebenem ersten Halogen mit der Atommasse des zweiten, d. h. in der Richtung von oben nach unten und von links nach rechts in Tab. 12.1 zu. So variiert die Farbe von Fluor bis Iod, den beiden äußersten Gliedern, von farblos bis grauschwarz, der Schmelzpunkt von −220 bis +114 °C und der Siedepunkt von −188 bis +185 °C.

Unter den chemischen Eigenschaften der zweiatomigen Interhalogene XY wächst die Disproportionierungsneigung ($3\,XY \rightleftharpoons X_2 + XY_3$; $5\,XY \rightleftharpoons 2\,X_2 + XY_5$) mit zunehmender Entfernung der Halogene im Periodensystem, also in Richtung von oben nach unten und von rechts nach links in Tab. 12.1. So ist z. B. das Chlorfluorid disproportionierungsstabil; Bromfluorid disporportioniert bereits sehr leicht ($3\,BrF \longrightarrow Br_2 + BrF_3$), sodass eine genaue Bestimmung seiner physikalischen Daten nicht möglich ist; Iodfluorid ist schließlich so zersetzlich, dass seine Darstellung nur bei tiefen Temperaturen glückt. Oberhalb −14 °C zerfällt es gemäß $5\,IF \longrightarrow 2\,I_2 + IF_5$. Die Zerfallsneigung der Interhalogene in die Elemente ($2\,XY \rightleftharpoons X_2 + Y_2$) wächst andererseits in der Reihe ClF, BrF, IF < ICl < IBr < BrCl (vgl. ΔH_f). Bei Raumtemperatur ist ICl etwas (0.4 °C), IBr merklich (ca. 8 %), BrCl stark in die Elemente zersetzt ($2\,BrCl \rightleftharpoons Br_2 + Cl_2$; $K = 0.145$). Die Interhalogene XY wirken als Halogenierungsmittel. Technische Anwendung findet insbesonderer ClF als starkes Fluorierungs- und Chlorfluorierungsmittel (z. B. $Se \longrightarrow SeF_4$; $W \longrightarrow WF_6$; $CO \longrightarrow ClCOF$; $SO_2 \longrightarrow ClSO_2F$; $SO_3 \longrightarrow ClOSO_2F$; $SF_4 \longrightarrow ClSF_5$; $NSF_3 \longrightarrow Cl_2NSF_5$; $CH_2{=}CH_2 \longrightarrow CH_2Cl{-}CH_2F$). Bezüglich der Wirkung der zweiatomigen Interhalogene als Lewis-Säuren und -Basen (Bildung von X_2Y^+, XY_2^-) und ih-

rer Verwendung als Reaktionsmedien vgl. S. 511. Die Hydrolyse der gemischten Halogene XY erfolgt wie die der reinen Halogene X_2 und Y_2 unter Bildung von Halogenwasserstoff und Hypohalogeniger Säure ($XY + HOH \rightleftharpoons HY + HOX$), wobei das elektropositive Halogen die Hypohalogenige Säure bildet. Sie stellt eine (assoziative) nucleophile Substitution von Y^- am Substitutionszentrum X durch H_2O bzw. OH^- dar ($HO^- + X{-}Y \longrightarrow HO \cdot\cdot X \cdot\cdot Y^- \longrightarrow HO{-}X + Y^-$; vgl. S. 494). Das Gleichgewicht liegt im Falle der Fluoride im Alkalischen und Sauren auf der rechten Seite, im Falle der Chloride und Bromide im Alkalischen auf der HY/HOX-Seite, im Sauren auf der XY-Seite (gebildetes HOX kann sich weiter in HX und HXO_3 disproportionieren).

Derivate. Außer den Derivaten X−OH der Interhalogene X−Y existieren noch eine Reihe anderer Sauerstoff-Derivate des Typs X−OAc (Ac = Acylrest). Unter ihnen können die Halogenfluorosulfate $X{-}OSO_2F$ (Ac = SO_2F) durch Einwirkung von SO_3 auf X−F ($X{-}F + SO_3 \longrightarrow X{-}OSO_2F$; X = F, Cl) bzw. durch Reaktion von X_2 mit $S_2O_6F_2$ ($X_2 + FO_2SO{-}OSO_2F \longrightarrow 2\,X{-}OSO_2F$; X = Cl, Br, I) gewonnen werden ($FOSO_2F$: farbloses Gas, Smp. −158.5 °C, Sdp. −31.3 °C; $ClOSO_2F$: gelbe Flüssigkeit, Sdp. 45.1 °C; $BrOSO_2F$; rotbraune Flüssigkeit, Sdp. 117.3 °C; bezüglich ($IOSO_2F_2$), Smp. 45.1 °C, vgl. S. 510). Wasserunlösliches »Cäsiumfluorsulfat« $Cs^+FOSO_3^-$ entsteht als relativ stabiles Salz durch Fluorierung von Cs_2SO_4 mit Fluor in Wasser. Bezüglich der Halogen-nitrite X−ONO vgl. S. 836. Unter den Halogen-nitraten $X{-}ONO_2$ (Ac = NO_2; vgl. auch Salpetersäure) entsteht die Fluorverbindung durch Fluorierung von Salpetersäure ($F_2 + HNO_3 \longrightarrow HF + FONO_2$: farbloses Gas, planar, Smp. −175 °C Sdp. −45.9 °C), die Chlorverbindung durch Chlorierung von Salpetersäure mit Chlorfluorid ($ClF + HNO_3 \longrightarrow HF + ClONO_2$), durch Einwirkung von ClO_2 auf NO_2 (S. 536) oder besser durch Umsetzen von N_2O_5 mit Cl_2O bei −20 °C ($N_2O_5 + Cl_2O \longrightarrow 2\,ClONO_2$: farbloses Gas, Smp. −107 °C, Sdp. 18 °C). Das Chlornitrat ist wie das Bromnitrat $BrONO_2$ (gelbe Flüssigkeit, Smp. −42 °C, Zers. ab 0 °C) bzw. Iodnitrat $IONO_2$ (gelbe, oberhalb −5 °C zersetzliche Verbindung) auch gemäß: $X_2 + AgNO_3 \longrightarrow AgX + XONO_2$ erhältlich. Unter den Halogen-perchloraten $X{-}OClO_3$ bildet sich die Fluorverbindung (auch als »Perchlorylhypofluorit« bezeichnet) durch Fluorierung von Perchlorsäure ($F_2 + HClO_4 \longrightarrow HF + FOClO_3$; farbl. Gas, Sdp. −15.9 °C), die Chlorverbindung durch Umsetzen von $CsClO_4$ mit $ClOSO_2F$ ($\longrightarrow CsSO_3F + ClOClO_3$: blassgelbe Flüssigkeit, Sdp. 44.5 °C; vgl. hierzu Chloroxide), die Bromverbindung durch Reaktion von Br_2 mit $ClOClO_3$ ($Br_2 + 2\,ClOClO_3 \longrightarrow Cl_2 + 2\,BrOClO_3$; rote, oberhalb −20 °C zersetzliche Flüssigkeit) und die Iodverbindung bei −85 °C in Ethanol gemäß $I_2 + AgClO_4 \longrightarrow AgI + IOClO_3$ (nicht rein erhältlich. Bezüglich weiterer Derivate vgl. Halogen-pseudohalogenide.)

Die Stabilität der Verbindungen XOAc (OAc = SO_3F, NO_3, ClO_4) nimmt jeweils in der Reihe FOAc > ClOAc > BrOAc > IOAc ab. $IOSO_2F_2$ disproportioniert gemäß:

$$5\,IOSO_2F \longrightarrow 2\,I_2^+ + I(OSO_2F)_3 + 2\,SO_3F^-.$$

Die entsprechende Disproportionierung von $BrOSO_2F$ erfolgt erst in der Supersäure $HSO_3F/SbF_5/3\,SO_3$ (vgl. Halogenkationen). Da in XOAc Fluor als elektronegativer, Chlor, Brom und Iod als elektropositiver Partner vorliegt, stellen die Verbindungen AcOF formal »Acyl-hypofluorite«, die Verbindungen ClOAc, BrOAc und IOAc »Halogen(I)-acylate« dar. Letztere Verbindungen reagieren deshalb mit Halogenverbindungen EY_n, deren Halogenid Y die Oxidationsstufe −I aufweist, vielfach unter Abspaltung von Halogenen bzw. Interhalogenen XY nach dem Schema:

$$E{-}\overset{\delta-}{Y} + \overset{\delta+}{X}{-}OAc \longrightarrow E{-}OAc + XY$$

und eignen sich infolgedessen zur Darstellung von Verbindungen $E(OAc)_n$, z. B.: $BrCl + ClONO_2 \longrightarrow BrONO_2 + Cl_2$; $COCl_2 + 2\,BrOSO_2F \longrightarrow CO(OSO_2F)_2 + 2\,BrCl$; $AgCl + ClOClO_3 \longrightarrow AgClO_4 + Cl_2$; $MCl_n + n\,ClNO_3 \longrightarrow M(NO_3)_n + n\,Cl_2$ (MCl_n = $TiCl_4, SnCl_4, BCl_3, AlCl_3$).

Tab. 12.2 Interhalogene XY_3, XY_5 und XY_7[a].

ClF_3 (1930, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. −76.3 °C Sdp. +11.75 °C ΔH_f −164.8 kJ mol^{-1}	**ClF_5** (1963, Smith) *Farbloses* Gas Smp. −103 °C Sdp. −13.1 °C ΔH_f −255 kJ mol^{-1}	**ClF_6^+** (1972, Christie)[b] Gegenionen z. B.: BF_4^-, PtF_6^- (ClF_7 existiert nicht)	**a)** *Bindungsenergien*: ClF_3: 174.3; BrF_3: 186.8; IF_3: ~ 276; ClF_5: 154.2; BrF_5: 186.8; IF_5: 268.4; IF_7: 231.6 [kJ mol^{-1}]. **b)** Unabhängig von Roberto entdeckt. **c)** Man kennt auch ICl_2F und $IClF_2$.
BrF_3 (1905, Lebeau) *Farblose* Flüssigkeit Smp. +8.77 °C Sdp. +125.75 °C ΔH_f −301 kJ mol^{-1}	**BrF_5** (1931, Ruff) *Farblose* Flüssigkeit Smp. −60.5 °C Sdp. +41.3 °C ΔH_f −458.6 kJ mol^{-1}	**BrF_6^+** (1974, Gillespie) Gegenionen z. B.: AsF_6^-, Sb_2F_{11} (BrF_7 existiert nicht)	
IF_3 (1960, Schmeisser) *Gelbe* Plättchen (−78 °C) Dispr. oberhalb −28 °C $\Delta H_f \approx$ −486 kJ mol^{-1}	**IF_5** (1870, Gore) *Gelbe* Flüssigkeit Smp. +9.42 °C Sdp. +104.48 °C ΔH_f −843 kJ mol^{-1}	**IF_7** (1930, Ruff) *Farbloses* Gas Smp. 6.45 °C Sblp. 4.77 °C ΔH_f −962.5 kJ mol^{-1}	**$(ICl_3)_2$** (1814, Davy)[c] *Gelbe* Nadeln Smp. 101 °C (16 bar) Zerfall > 77 °C ΔH_f −89.6 kJ mol^{-1}

Mehratomige Interhalogene

Darstellung. Bei Einwirkung von überschüssigem Halogen Y_2 auf die einfachen Verbindungen XY (oder auf das Halogen X_2) entstehen höhere Interhalogene:

$$XY + Y_2 \longrightarrow XY_3, \qquad XY_3 + Y_2 \longrightarrow XY_5, \qquad XY_5 + Y_2 \longrightarrow XY_7$$

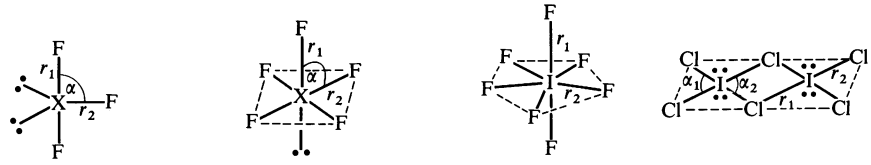
(X = schwereres (elektropositiveres), Y = leichteres (elektronegativeres) Halogen). Die Neigung zu dieser Anlagerung steigt mit zunehmender Masse von X sowie abnehmender Masse von Y (vgl. hierzu das bei den Edelgasen auf S. 463 Besprochene). So bildet Iod drei höhere Fluoride (IF_3, IF_5, IF_7), Brom und Chlor nur zwei höhere Fluoride (BrF_3, BrF_5 und ClF_3, ClF_5), während bei den Chloriden nur vom Iod ein isolierbares höheres Interhalogen (ICl_3) und bei den Bromiden kein isolierbares höheres Interhalogen bekannt ist (vgl. Tab. 12.2).

Chlortrifluorid ClF_3 erhält man durch Vereinigen von Chlor und Fluor bei 300 °C in Anwesenheit von Kupferspänen und Chlorpentafluorid ClF_5 aus ClF_3 und F_2 im Autoklaven bei 350 °C und 250 bar. Aus den Elementen bildet sich Bromtrifluorid BrF_3 bei 20 °C, Brompentafluorid BrF_5 bei etwa 200 °C, Iodtrifluorid IF_3 bei −40 °C in einem inerten Lösungsmittel (Umkristallisation aus fl. HF, das Spuren H_2O enthält), Iodpentafluorid IF_5 bei Raumtemperatur (auch gemäß $3\,I_2 + 5\,AgF \longrightarrow IF_5 + 5\,AgF$ zugänglich) und Iodheptafluorid IF_7 bei 250–270 °C. Zum Reaktionsverlauf der XY_n-Synthese vgl. S. 440.

Eigenschaften. Einige physikalische Eigenschaften der höheren, stark giftig wirkenden Interhalogene sind in Tab. 12.2 wiedergegeben, aus der u. a. folgt, dass die Flüchtigkeit der höheren Fluoride XF_3, XF_5 und XF_7 bei gegebenem Zentralatom X mit zunehmendem Fluorgehalt steigt (I_2Cl_6 lässt sich nur unter Druck verflüssigen und so als Reaktionsmedium nutzen).

Strukturen. Gemäß dem VSEPR-Modell (S. 343) besitzen die Moleküle des Typus XF_3 T-Gestalt (C_{2v}-Symmetrie; F-Atome an den 3 Ecken, Zentralatom X am Schnittpunkt des T); die Moleküle des Typus XF_5 bilden eine quadratische Pyramide (C_{4v}-Symmetrie; F-Atome an den 5 Ecken der Pyramide, Zentralatom X in der Mitte unterhalb der Basisfläche); den Molekülen des Typus XF_7 kommt die Form einer pentagonalen Bipyramide zu (D_{5h}-Symmetrie; F-Atome an den 7 Ecken, Zentralatom X im Zentrum der Bipyramide) (s. Abb. 12.11). ICl_3 existiert zum Unterschied von den monomolekularen übrigen Interhalogenen in dimerer Form und hat eine ebene Molekülstruktur (in gasförmigem ClF_3, BrF_3 und IF_3 existieren bei höheren Drücken Dimere in untergeordnetem Maße; auch erfolgt ein Fluoraustausch in gasförmiger und kondensierter Phase über Dimere als Reaktionszwischenprodukte; vgl. S. 894). In kondensierter Phase beobachtet

man im Falle von BrF_3 bzw. IF_3 – anders als im Falle von ClF_3 – schwache Bindungsbeziehungen zwischen Br bzw. I eines Moleküls und dem F-Atom anderer Moleküle, wodurch Polymere $(BrF_3)_x$ bzw. $(IF_3)_x$ entstehen, in welchen Br eine verzerrt quadratische, I eine verzerrt pentagonal-planare F-Koordination erhält (unverzerrt in BrF_4^- bzw. IF_5^{2-}).



	ClF_3	BrF_3	IF_3	ClF_5	BrF_5	IF_5	IF_5	$(ICl_3)_2$
r_1	1.698	1.81	1.98	1.62	1.689	1.844	1.786	2.68 Å
r_2	1.598	1.72	1.87	1.72	1.774	1.869	1.858	2.38 Å
α	87.5°	86.2°	80.1°	~90°	84.8°	81.9°	(fluktuierend)	94° (α_1), 84° (α_2)

Abb. 12.11

Eine charakteristische chemische Eigenschaft aller Halogenfluoride ist – neben der Hydrolyseempfindlichkeit – ihre hohe Fluorierungs- und Oxidationstendenz. Sie steigt – wenn man von ClF_5 absieht, dessen Reaktionen vielfach kinetisch gehemmt sind – bei gegebenem Zentralatom mit zunehmendem Fluorgehalt und bei gegebener Stöchiometrie mit abnehmender Masse des Zentralatoms: $IF < IF_3 < BrF < IF_5 < BrF_3 < ClF < IF_7 < BrF_5 < ClF_3$. Die Halogenfluoride ClF_3, BrF_3 und IF_5 dienen neben ClF (s. oben) in der Praxis als Fluorierungsmittel und werden in der Technik im Tonnenmaßstab hergestellt.

So reagiert »Chlortrifluorid« ClF_3, eine der reaktionsfähigsten chemischen Substanzen, mit vielen anorganischen und organischen Verbindungen wie Wasser, Ammoniak, Asbest, Holz explosionsartig (ClF_3-Gemische mit NH_3 oder N_2H_4 werden als Raketentreibstoffe genutzt). Viele Elemente entzünden sich in Anwesenheit von ClF_3 unter Bildung von Fluoriden. Selbst Xenon, aber auch Chloride und Oxide werden fluoriert (z. B. $AgCl + ClF_3 \longrightarrow AgF_2 + \frac{1}{2} Cl_2 + ClF$; $Co_3O_4 + 3\,ClF_3 \longrightarrow 3\,CoF_3 + 1\frac{1}{2} Cl_2 + 2\,O_2$). Als ClF_3-Behältermaterial kann Stahl, Nickel, Kupfer, Monel verwendet werden, deren Reaktion mit ClF_3 zu einer zusammenhängenden, das Metall schützenden Fluoridschicht auf der Oberfläche führt. ClF_3 wird (wie auch BrF_3, s. unten) zur Herstellung von UF_6 ($U + 3\,ClF_3 \longrightarrow UF_6 + 3\,ClF$) und zur Wiederaufbereitung von Kernbrennstoffen eingesetzt (Überführung in Fluoride, unter denen nur UF_6 flüchtig ist und absublimiert werden kann). »Bromtrifluorid« BrF_3 ist weniger reaktiv als ClF_3, reagiert aber gleichwohl mit Wasser explosionsartig und wirkt bezüglich vieler Elemente als starkes Fluorierungsmittel. Die quantitativ erfolgenden Umsetzungen mit Oxiden zu Fluoriden bzw. Fluoridoxiden (z. B. $B_2O_3 + 2\,BrF_3 \longrightarrow 2\,BF_3 + Br_2 + 1\frac{1}{2} O_2$; $3\,SiO_2 + 4\,BrF_3 \longrightarrow 3\,SiF_4 + 2\,Br_2 + 3\,O_2$; $3\,ClO_2 + BrF_3 \longrightarrow 3\,ClO_2F + \frac{1}{2} Br_2$; $3\,N_2O_5 + BrF_3 \longrightarrow Br(NO_3)_3 + 3\,NO_2F$) können zur analytischen Gehaltsbestimmung von Sauerstoff genutzt werden. »Iodpentafluorid« IF_5 lässt sich wegen seiner geminderten Reaktivität bereits in Glasapparaturen handhaben. Trotzdem reagiert es noch mit einer Reihe von Elementen (z. B. Alkalimetalle, B, P, As, Sb, Mo, W) unter Entflammung. Oxide werden allerdings meist nur in Fluoridoxide verwandelt (z. B. $CrO_3 \longrightarrow CrO_2F_2$; $V_2O_5 \longrightarrow VOF_3$).

Mit Ausnahme von IF_7 lassen sich alle Halogenfluoride umgekehrt auch fluorieren (vgl. Darstellung; IF_3 ist instabil gegen Disproportionierung: $5\,IF_3 \longrightarrow I_2 + 3\,IF_5$). Im Falle der Verbindungen ClF_5 und BrF_5, die eine extrem kleine Reduktionstendenz aufweisen, benötigt man allerdings besonders starke Oxidationsmittel wie PtF_6 bzw. KrF_2, eingesetzt in Form von $KrF^+AsF_6^-$:

$$2\,ClF_5 + 2\,PtF_6 \longrightarrow ClF_6^+PtF_6^- + ClF_4^+PtF_6^-;$$

$$BrF_5 + KrF^+AsF_6^- \longrightarrow BrF_6^+AsF_6^- + Kr.$$

Die Ionen ClF_6^+ und BrF_6^+ stellen bisher die einzigen bekannten Fluorverbindungen des Chlors und Broms in der Oxidationsstufe +7 dar. Beide Ionen XF_6^+ lassen sich nicht gemäß $XF_6^+ + F^- \longrightarrow XF_7$ in Chlor- bzw. Bromheptafluorid verwandeln, sondern zerfallen hierbei in Chlor- bzw. Brompentafluorid und Fluor: $XF_6^+ + F^- \longrightarrow XF_5 + F_2$. Mithin ist die Oxidationskraft von XF_6^+ so groß, dass sich sogar Fluorid chemisch oxidieren lässt.

Wasser führt die mehratomigen (zur Verhütung von Explosionen mit Inertgasen verdünnten) Halogenfluoride auf dem Wege über Halogenfluoridoxide in Halogensauerstoffsäuren über ($XY_3 + 2\,H_2O \longrightarrow HXO_2 + 3\,HY$; $XF_5 + 3\,H_2O \longrightarrow XO_2F + 4\,HF + H_2O \longrightarrow HXO_3 + 5\,HF$; $IF_7 + 6\,H_2O \longrightarrow IOF_5 + 2\,HF + 5\,H_2O \longrightarrow HIO_2F_4 + 3\,HF + 4\,H_2O \longrightarrow H_5IO_6 + 7\,HF$). Das Chlorid ICl_3 reagiert mit Wasser nach: $2\,ICl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 5\,HCl + ICl + HIO_3$. Bezüglich der Wirkung der mehratomigen Interhalogene als Lewis-Säuren und -Basen und ihrer Verwendung als Reaktionsmedien s. nachfolgend.

Derivate. Ähnlich wie von den Interhalogenen XY kennt man auch von den Interhalogenen XY_3-Derivate. Sie haben die Formel $X(OAc)_3$. Unter ihnen können die Halogen(III)-fluorosulfate $X(OSO_2F)_3$ (Ac = SO_2F, X = Br, I) durch Reaktion von X_2 mit überschüssigem $S_2O_6F_2$ gewonnen werden: $X_2 + 3\,S_2O_6F_2 \longrightarrow 2\,X(OSO_2F)_3$ ($Br(OSO_2F)_3$: gelber Festkörper, Smp. 59 °C; $I(OSO_2F)_3$: gelber Festkörper, Smp. 33.7 °C). Äquimolare Mengen I_2 und $S_2O_6F_2$ setzen sich gemäß $I_2 + S_2O_6F_2 \longrightarrow (ISO_3F)_2$ um (schwarzer Festkörper, Smp. 51.1 °C; Struktur IX_3 mit X = Iod in äquatorialer sowie 2 X = 2 SO_3F in axialer Stellung). Halogen(III)-nitrate $X(ONO_2)_3$ (Ac = NO_2; X = Br, I) bilden sich aus X_2 und überschüssigem $AgNO_3$ ($2\,X_2 + 3\,AgNO_3 \longrightarrow 3\,AgX + X(ONO_2)_3$) sowie durch Reaktion von BrF_3 mit N_2O_5 ($BrF_3 + 3\,N_2O_5 \longrightarrow 3\,NO_2F + Br(ONO_2)_3$ (hellgelbe Substanz Smp. 48 °C (Zers.)) bzw. von ICl_3 mit $ClONO_2$ ($ICl_3 + 3\,ClONO_2 \longrightarrow 3\,Cl_2 + I(ONO_2)_3$ (gelbes Pulver, Zerfall > 0 °C)). Unter den Halogen(III)-perchloraten $X(OClO_3)_3$ kennt man die Iodverbindung $I(OClO_3)_3$, die durch Zugabe von $AgClO_4$ zu I_2 in Ether bei −85 °C erhalten werden kann: $2\,I_2 + 3\,AgClO_4 \longrightarrow 3\,AgI + I(OClO_3)_3$ (farbloser Festkörper; Zers. >−45 °C). Halogen-acylate. Bekannt sind bisher das »Iod(III)-acylat« $I(OTeF_5)_3$ und das »Iod(V)-acylat« $I(OTeF_5)_5$ (möglicherweise entsteht $I(OSO_2F)_5$ neben anderen Produkten bei der Thermolyse von $I(OSO_2F)_3$). Ein »Iod(VII)-acylat« $I(OAc)_7$ ist unbekannt.

Interhalogen-Kationen und -Anionen

Darstellung. Interhalogene bilden mit geeigneten Halogenidionen-Akzeptoren bzw. -Donatoren in Gegenwart großer Gegenionen wie BF_4^-, AuF_4^-, MF_6^- (M = P, As, Sb, Bi, Nb, Ta, Pt), $Sb_2F_{11}^-$, SnF_6^{2-}, SO_3F^- bzw. K^+, Rb^+, Cs^+, ER_4^+ (E = N, P, As), PCl_4^+ nachfolgende Interhalogen-Kationen bzw. -Anionen (entsprechende Kationen und Anionen existieren von At, z. B. $AtBr_2^-$, AtI_2^-):

ClF_2^+ BrF_2^+ IF_2^+ $\quad$ ICl_2^+ IBr_2^+ $\quad$ ClF_4^+ BrF_4^+ IF_4^+ ClF_6^+ $\quad$ BrF_6^+ IF_6^+

ClF_2^- BrF_2^- IF_2^- $BrCl_2^-$ ICl_2^- IBr_2^- $\quad$ ClF_4^- BrF_4^- IF_4^- $BrCl_4^-$ ICl_4^- $\quad$ IBr_4^- BrF_6^- $\quad$ IF_6^- IF_8^-

Ersichtlicherweise kommen den aus zwei unterschiedlichen Halogensorten aufgebauten »Heteropolyhalogen-Ionen« vergleichbare Zusammensetzungen wie den auf S. 490 besprochenen »Homopolyhalogen-Ionen« $X_3^{+/-}$, $X_5^{+/-}$ zu (man kennt auch aus drei unterschiedlichen Halogensorten zusammengesetzte Heteropolyhalogen-Ionen; s. unten).

Strukturen. Wie bei den Interhalogenverbindungen XY_n ist auch bei den zugehörigen Kationen $[XY_{n-1}]^+$ und Anionen $[XY_{n+1}]^-$ das größere (elektropositivere) Halogen (X) das Zentralatom (also z. B. Cl−Cl−F^+ bzw. Br−Br−Cl^- und nicht Cl−F−Cl^+ bzw. Br−Cl−Br^-). Da in allen Verbindungen gerade Elektronenzahlen erstrebt werden, ist bei den neutralen Molekülen die Zahl der an X (ungerade Elektronenzahl) angelagerten Halogenatome Y ungerade, bei den positiv oder negativ geladenen Ionen die Zahl der an X^+ bzw. X^- (gerade Elektronenzahlen) angelagerten Halogenatome Y gerade. Die Kationen des Typs XY_2^+ (isoelektronisch mit den Dihalogeniden der Chalkogene) sind gewinkelt (C_{2v}-Symmetrie), die Anionen XY_2^- (isoelektronisch mit

den Edelgasdihalogeniden) linear, wobei die beiden XY-Abstände je nach Gegenkation teils gleich, teils unterschiedlich lang sind ($D_{\infty h}$- bzw. $C_{\infty v}$-Symmetrie). Die Kationen XY_4^+ (isoelektronisch mit den Tetrahalogeniden der Chalkogene) sind wippenförmig (C_{2v}-Symmetrie), die Anionen XY_4^- (isoelektronisch mit Xenontetrafluorid) quadratisch-planar (D_{4h}-Symmetrie). Den Kationen XY_6^+ (isoelektronisch mit Chalkogentetrafluoriden) kommt die Struktur eines Oktaeders (O_h-Symmetrie), den Anionen XY_6^- (isoelektronisch mit Xenonhexafluorid) die Struktur eines regulären (BrF_6^-) bzw. verzerrten Oktaeders (IF_6^-) zu. Einer Reihe iodhaltiger Ionen $XY_4^{+/-} = I(Cl_2I_2)^+, I(Br_2I_2)^+, I(Cl_3I)^-, I(Br_3I)^-$ kommen keine wippenförmigen bzw. quadratisch-planaren, sondern im Sinne der Formeln $X(Y_2)_2^{+/-}$ kettenförmige Strukturen $Y-Y-X-Y-Y^{+/-}$ zu mit Z-förmiger Konformation im Falle der Kationen (vgl. Br_5^+, I_5^+: S. 490) oder V-förmiger Konformation im Falle der Anionen (vgl. I_5^-, S. 494). IF_8^- ist antikubisch (D_{4d}-Symmetrie) gebaut.

Eigenschaften. Bei thermischen Zersetzungen der Interhalogen-Anionen zu Halogenid und Interhalogenen hinterbleiben erwartungsgemäß die elektronegativeren Halogene als Halogenid (z. B. $ICl_2^- \longrightarrow Cl^- + ICl$; $ICl_4^- \longrightarrow Cl^- + ICl_3$; $IBrCl^- \longrightarrow Cl^- + IBr$). Hierbei wächst die Stabilität der Anionen mit der Größe des Gegenkations und der Größe des Zentralatoms sowie der Symmetrie des Polyhalogenids (z. B. $Br_2Cl^- < BrCl_2^- < Br_3^- < I_2Br^- < ICl_2^- < IBr_2^- < I_3^-$). Unsymmetrische Interhalogenkationen gehen leicht in symmetrische über (z. B. $2\,Cl_2F^+ \longrightarrow ClF_2^+ + Cl_3^+$ in HF/SbF_5 bei −78 °C). Insbesondere die Kationen wirken wie die Interhalogene selbst als starke Oxidationsmittel (z. B. $O_2 + BrF_6^+ \longrightarrow O_2^+ + BrF_5 + \frac{1}{2}F_2$; $Xe + BrF_6^+ \longrightarrow XeF^+ + BrF_5$).

Interhalogene als Reaktionsmedien. Flüssiges Bromtrifluorid (Flüssigkeitsbereich 8.8 bis 125.8 °C) dissoziiert in geringem Umfang nach

$$2\,BrF_3 \rightleftharpoons BrF_2^+ + BrF_4^-.$$

In diesem Lösungsmittel wirken somit Stoffe, die zur Erhöhung der Konzentration von BrF_2^+ (isoster mit SeF_2) führen, als »Solvo-Säuren«, und Stoffe, welche die Konzentration von BrF_4^- (isoster mit XeF_4) steigern, als »Solvo-Basen« (vgl. S. 265), z. B.:

$$BrF_3 + AuF_3 \longrightarrow BrF_2^+ + AuF_4^-; \quad KF + BrF_3 \longrightarrow K^+ + BrF_4^-;$$
$$2\,BrF_3 + SnF_4 \longrightarrow 2\,BrF_2^+ + SnF_6^{2-}; \quad BaF_2 + 2\,BrF_3 \longrightarrow Ba^{2+} + 2\,BrF_4^-;$$
$$BrF_3 + PF_5 \longrightarrow BrF_2^+ + PF_6^-; \quad AgF + BrF_3 \longrightarrow Ag^+ + BrF_4^-.$$

In analoger Weise wie in Wasser sind auch in flüssigem BrF_3 Neutralisationstitrationen im Sinne von

$$\underset{\text{Solvo-Säure}}{BrF_2^+SbF_6^-} + \underset{\text{Solvo-Base}}{Ag^+BrF_4^-} \longrightarrow \underset{\text{Solvo-Salz}}{AgSbF_6} + \underset{\text{Solvens}}{2\,BrF_3}$$

möglich, wobei das Endprodukt konduktometrisch (Minimum der Leitfähigkeit) scharf zu bestimmen ist. Auch lassen sich in BrF_3 Redoxreaktionen wie in Wasser durchführen; sie erfolgen gegebenenfalls unter Beteiligung der Ionen BrF_2^+ und BrF_4^- (zum Vergleich Wassersystem: $2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$; $2\,OH^- \longrightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,e^-$):

$$2\,BrF_2^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons BrF_3 + BrF; \quad 2\,BrF_4^- \rightleftharpoons BrF_3 + BrF_5 + 2\,e^-.$$

So lassen sich Metalle (und zwar selbst sehr edle) und Metallhalogenide unter Oxidation in flüssigem BrF_3 auflösen, z. B. $Ag \longrightarrow AgF \longrightarrow Ag^+BrF_4^-$; $Au \longrightarrow AuF_3 \longrightarrow BrF_2^+AuF_4^-$; $Ru \longrightarrow RuF_5 \longrightarrow BrF_2^+RuF_6^-$; $PdCl_2 \longrightarrow PdF_3 \longrightarrow BrF_2^+PdF_4^-$.

Entsprechend BrF_3, aber in geringerem Umfang, sind auch die anderen Interhalogene in flüssigem Zustand gemäß $2\,XY_n \longrightarrow XY_{n-1}^+ + XY_{n+1}^-$ dissoziiert (studiert wurden insbesondere die stabilen Systeme ICl, ClF_3, BrF_3, ICl_3 (unter Druck), ClF_5, BrF_5, IF_5, IF_7). In ihnen

Tab. 12.3 Sauerstoffsäuren der Halogene (X = Cl, Br, I, At; für X = F nur HFO)

Oxidations-	Säuren		Metallsalze	
stufe	Formel	Name	Formel	Name
+I	HXO	Hypohalogenige Säuren Halogen(I)-säuren	MXO	Hypohalogenite Halogenate(I)
+III	HXO_2	Halogenige Säuren Halogen(III)-säuren	MXO_2	Halogenite Halogenate(III)
+V	HXO_3	Halogensäuren Halogen(V)-säuren	MXO_3	Halogenate Halogenate(V)
+VII	HXO_4	Perhalogensäuren Halogen(VII)-säuren	MXO_4	Perhalogenate Halogenate(VII)
	H_5IO_6	Orthoperiodsäure	$M_nH_{5-n}O_6$	Orthoperiodate[a]

a Man kennt auch Mesoperiodate M_3IO_5.

wirken Bor(III)-, Aluminium(III)-, Arsen(V)-, Antimon(V)- und Platin(V)-halogenide sowie auch SO_3 allgemein als Solvo-Säuren (z. B. $2\,ICl + AlCl_3 \longrightarrow I_2Cl^+AlCl_4^-$; $ClF_3 + BF_3 \longrightarrow ClF_2^+BF_4^-$; $ICl_3 + SbCl_5 \longrightarrow ICl_2^+SbCl_6^-$; $ClF_5 + MF_5 \longrightarrow ClF_4^+MF_6^-$; $BrF_5 + SO_3 \longrightarrow BrF_4^+SO_3F^-$, $IF_7 + MF_5 \longrightarrow IF_6^+MF_6^-$), Alkalimetallhalogenide, PCl_5 und NOF als Solvo-Basen (z. B. $PCl_5 + ICl \longrightarrow PCl_4^+ICl_2^-$; $MF + ClF_3 \longrightarrow M^+ClF_4^-$; $CsF + BrF_5 \longrightarrow Cs^+BrF_6^-$; $NOF + IF_5 \longrightarrow NO^+IF_6^-$). Als Neutralisationstitrationen seien erwähnt: $Rb^+ICl_2^- + I_2Cl^+SbCl_6^- \longrightarrow Rb^+SbCl_6^- + 3\,ICl$; $Cs^+BrF_6^- + BrF_4^+SbF_6^- \longrightarrow Cs^+SbF_6^- + 2\,BrF_5$; $IF_4^+SbF_6^- + NO^+IF_6^- \longrightarrow NO^+SbF_6^- + 2\,IF_5$.

4 Sauerstoffsäuren der Halogene

4.1 Überblick

Systematik. Man kennt vom Fluor nur eine Sauerstoffsäure der Zusammensetzung HFO und vom Chlor, Brom, Iod sowie Astat jeweils vier Sauerstoffsäuren der allgemeinen Zusammensetzung HXO_n ($n = 1,2,3,4$; vgl. Tab.12.3). Außer der Iod(VII)-Säure HIO_4 (Periodsäure) existiert zusätzlich eine wasserreichere Form H_5IO_6 (»Orthoperiodsäure«).

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass die durch Addition von H_2O-Molekülen an Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n sich ableitenden – meist nur als Salz existierenden – wasserreichsten Säureformen $H_mEO_n \cdot p\,H_2O = H_{m+2p}EO_{n+p}$ ($p = 1,2$) mit dem Präfix *ortho* gekennzeichnet werden (z. B. Borsäure $H_3BO_3 \longrightarrow$ Orthoborsäure H_5BO_4, Kohlensäure $H_2CO_3 \longrightarrow$ Orthokohlensäure H_4CO_4, Salpetersäure $HNO_3 \longrightarrow$ Orthosalpetersäure H_3NO_4, Tellursäure $H_2TeO_4 \longrightarrow$ Orthotellursäure H_6TeO_6, Periodsäure $HIO_4 \longrightarrow$ Orthoperiodsäure H_5IO_6; siehe bei den Elementen und Anh. VIII). Monowasseraddukte auf dem Wege zu Diwasseraddukten werden durch meso gekennzeichnet (z. B. Mesoperiodsäure H_3IO_5, nur Salze).

In Substanz isolierbar sind $HClO_4$, HIO_3, HIO_4, H_5IO_6 und $2\,HIO_4 \cdot H_5IO_6$ ($\widehat{=} H_7I_3O_{14}$; früher Triperiodsäure). Die übrigen Säuren HXO_n sind nur in wässerigem Milieu, HClO, HBrO, HIO_3, $HClO_4$, $HBrO_4$ und HIO_4 zudem in der Gasphase existent. Als Reaktionszwischenprodukt bilden sich auch Peroxohalogen-Sauerstoffsäuren, die sich von den in Tab. 12.3 wiedergegebenen Säuren dadurch ableiten, dass ein Sauerstoff-Ligand O (Oxo-Gruppe) durch einen Disauerstoffliganden O_2 (Peroxo-Gruppe) ersetzt ist (z. B. HOOCl: Peroxohypochlorige Säure; vgl. S. 568).

Strukturen. In den Salzen der Halogen-Sauerstoffsäuren ist das Halogenit-Ion XO_2^- im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) gewinkelt ($\sphericalangle OClO \approx \sphericalangle OBrO \approx 110°$), das Halogenat-Ion XO_3^- trigonal-pyramidal ($\sphericalangle OClO \approx \sphericalangle OBrO \approx 106°$; $\sphericalangle OIO \approx 98°$), das Perhalogenat-Ion XO_4^- tetraedrisch, das Mesoperiodat-Ion IO_5^{3-} quadratisch-pyramidal und das Orthoperiodal-Ion

IO_6^{5-} oktaedrisch aufgebaut. Die XO-Abstände verkürzen sich etwas mit wachsender O-Zahl als Folge der steigenden Ladung des Zentralatoms (zunehmende elektrostatische Anziehung von X^{n+} und O^{2-} (vgl. S. 166; ClO-Abstand in ClO^-: ~ 1.69, ClO_2^-: 1.56, ClO_3^-: 1.48 und ClO_4^-: 1.44 Å; ber. für ClO-Einfachbindung: 1.65 Å; BrO-Abstand in BrO^-: 1.81; BrO_2^-: 1.72; BrO_3^-: 1.65; BrO_4^-: 1.61 Å; ber. für BrO-Einfachbindung: 1.80 Å)). In allen Halogensauerstoffsäuren ist das Proton an den Sauerstoff gebunden. Formeln wie HOX, HOXO, $HOXO_2$ und $HOXO_3$ geben somit die Molekülkonstitution besser als die in Tab. 12.3 verwendeten Formeln wieder. Die HOX-Gruppierungen in HXO_n sind gewinkelt (∢HOX in den Hypohalogenigen Säuren 97.2° (HOF), 103° (HOCl), 110° (HOBr)).

Darstellung. Unter den Halogen-Sauerstoffsäuren sind nur die Hypofluorige Säure HFO (bei tiefen Temperaturen) sowie die Perchlorsäure $HClO_4$, die Iodsäure HIO_3 und die Periodsäuren HIO_4, H_5IO_6 sowie $H_7I_3O_{14}$ (jeweils unter Normalbedingungen) in Substanz isolierbar.

Zur Darstellung der Säuren HXO_n bzw. der Säureanionen XO_n^- geht man von den Halogenen X_2 aus, die sich in alkalischer Lösung nach

$$X_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons X^- + XO^- + H_2O \quad \text{und} \quad 3\,XO^- \rightleftharpoons 2\,X^- + XO_3^-$$

in Halogenid sowie Hypohalogenit XO^- bzw. Halogenat XO_3^- disproportionieren. Die Reduktion bzw. Oxidation des Halogenats liefert dann Halogenit XO_2^- bzw. Perhalogenat XO_4^-. Technische Produkte sind insbesondere die Säuren HOCl und $HClO_4$ als wässerige Lösungen sowie Hypochlorite, Chlorite, Chlorate, Perchlorate, Bromate und Periodate als feste Salze.

Säure-Base-Verhalten. Die Säurestärke der Halogensauerstoffsäuren ($HXO_n \rightleftharpoons H^+ + XO_n^-$) nimmt mit wachsendem *n* und in der Richtung $(HAtO_n) < HIO_n < HBrO_n < HClO_n < (HFO_n)$ zu. Die stärkste Säure ist mithin $HClO_4$, die schwächste HIO (HAtO; H_5IO_6 ist wesentlich schwächer als »hypothetische« HIO_4). In entgegengesetzter Richtung erhöht sich die Basestärke der Halogensauerstoffsäuren ($HXO_n + H^+ \rightleftharpoons H_2XO_n^+$). Allerdings ist diese insgesamt sehr klein. Doch zeigen alle reinen Säuren Eigendissoziation ($2\,HXO_n \rightleftharpoons H_2XO_n^+ + XO_n^-$). Bezüglich des – zum Teil über $H_2XO_n^+$ führenden – Sauerstoffaustausches mit dem von H_2O vgl. S. 437.

Redox-Verhalten. Thermodynamische Aspekte. In Abb. 12.12 sind die Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Fluors, Chlors, Broms, Iods und Astats bei pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Halogen-Sauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – erwartungsgemäß (S. 246) – in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkste Oxidationsmittel: $AtO_4^- \cdot aq/BrO_4^-$ gefolgt von H_5IO_6 bzw. $H_3IO_6^{2-}$, stärkste Reduktionsmittel HAtO/HIO bzw. IO^-).

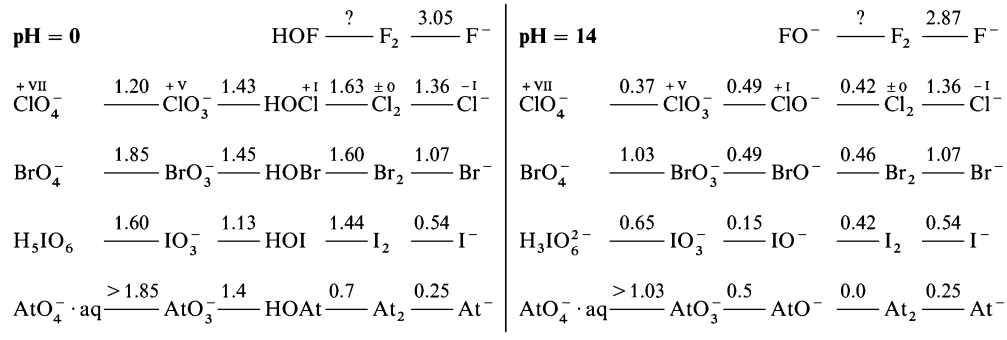


Abb. 12.12

Wie aus den Diagrammen in Abb. 12.12 zudem folgt, lassen sich Chlor, Brom, Iod und Astat nur in alkalischem, nicht dagegen in saurem Milieu in Halogen (−I) und Halogen (+I) disproportionieren (vgl. S. 250). Bei pH = 7 haben die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen $X_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + X^- + HOX$ bei 25 °C die sehr kleinen Werte $4.2 \cdot 10^{-4}$ (Cl), $7.2 \cdot 10^{-9}$ (Br), $2.0 \cdot 10^{-13}$ (I). Für pH = 14 gelten demgegenüber die großen Werte $7.5 \cdot 10^{15}$ (Cl), $2 \cdot 10^{8}$ (Br) und $3 \cdot 10^{1}$ (I). Entsprechendes gilt, abgesehen von der Hypochlorigen Säure, auch für die Disproportionierung von Halogen (+I) in Halogen (−I) und Halogen (+V) (für den Übergang HOX/X^- berechnen sich aus den oben wiedergegebenen Werten mithilfe der Regeln auf S. 250 die Potentiale: pH = 0: 1.49 (Cl), 1.34 (Br), 0.99 (I), 0.8 V (At); pH = 14 : 0.89 (Cl), 0.77 (Br), 0.48 (I), 0.1 V (At)). Die Oxidationskraft wächst für X_2 bzw. HOX (die Reduktionskraft sinkt für X^- bzw. X_2) einsinnig von leichteren zu schwereren Halogenen, während die Redoxpotentiale der Systeme $XO_4^-/{:}XO_3^-$ für X in Richtung Cl, Br, I, At zu-, ab- und wieder zunehmen. Die Potentiale bringen in letzteren Fällen die Willigkeit des s-Elektronenpaares zur Betätigung einer chemischen Bindung zum Ausdruck, die umso größer ist, je weniger dieses an den Kern des betreffenden Halogens gebunden ist. Die betreffende Elektron-Kern-Bindungsenergie wächst mit zunehmendem mittlerem Elektron-Kern-Abstand (d. h. mit zunehmender Hauptquantenzahl) und – bezüglich einer bestimmten Hauptschale – mit zunehmender Kernladung.

Beim Übergang von $:ClO_3^-$ zu $:BrO_3^-$ (Halogene der 3. und 4. Periode) bzw. von $:IO_3^-$ zu $:AtO_3^-$ (Halogene der 5. und 6. Periode) wächst die Kernladungszahl wegen der in der 4. bzw. 6. Periode zusätzlich zwischen Ca und Ga bzw. Ba und Tl eingeschobenen 10 bzw. 24 Übergangsmetalle so beachtlich mit der Folge an, dass das s-Elektronenpaar der Halogene in $:BrO_3^-$ bzw. $:AtO_3^-$ – obwohl es einer höheren Hauptschale angehört als das in $:ClO_3^-$ bzw. $:IO_3^-$ – stärker an den Atomkern als in $:ClO_3^-$ bzw. $:IO_3^-$ gebunden wird (in letzterem Falle erhöhen relativistische Effekte (S. 372) zusätzlich die Bindung des s-Elektronenpaares an den Atomkern). Damit erklärt sich die Abnahme der Reduktionskraft in Richtung $:ClO_3^- \rightarrow :BrO_3^-$ bzw. $:IO_3^- \rightarrow :AtO_3^-$ (Zunahme der Oxidationskraft in Richtung $:ClO_4^- \rightarrow BrO_4^-$ bzw. $IO_4^- \rightarrow AtO_4^-$).

Beim Übergang von $:BrO_3^-$ zu IO_3^- (jeweils Einschub von 10 Übergangsmetallen zwischen Ca und Ga bzw. Sr und In) führt der zunehmende mittlere Abstand des s-Elektronenpaares vom Atomkern in Richtung Br → I (Erhöhung der Hauptquantenzahl) zu einer Abnahme von dessen Bindungswilligkeit (Zunahme der Reduktionskraft in Richtung $:BrO_3^- \rightarrow :IO_3^-$, Abnahme der Oxidationskraft in Richtung $BrO_4^- \rightarrow IO_4^-$).

Analoges wie für das s-Elektronenpaar gilt – wenn auch abgeschwächt – für p-Elektronenpaare (vgl. Gang der Redox-Potentiale für die Systeme XO_3^-/HOX bzw. XO^-). Das kleine F-Atom in $:\ddot{F}-OH$ bindet hierbei seine s- und p-Elektronenpaare so stark an den Atomkern, dass eine Überführung der Hypofluorigen Säure in FO_2^-, FO_3^- oder gar FO_4^- unmöglich ist (letztere Teilchen wären umgekehrt extrem starke Sauerstoffdonatoren).

Das im Falle der Halogensauerstoffsäuren aufgefundene Redox-Verhalten der Einzelverbindungen gilt in entsprechender Weise auch für Chalkogensauerstoffsäuren (S. 719) und Pentelsauerstoffsäuren (S. 962).

Kinetische Aspekte. Die Disproportionierungsgeschwindigkeit von Hypohalogenit in Halogenid und Halogenat nimmt in Richtung ClO^-, BrO^-, IO^- zu. Bei und unterhalb Raumtemperatur erfolgt die Disproportionierung von ClO^- zu Cl^- und ClO_3^- nur sehr langsam, sodass bei der Reaktion von Cl_2 mit Laugen in der Kälte recht reine Lösungen von ClO^- und Cl^- entstehen. In heißen Laugen (~ 75 °C) ist die Disproportionierungsgeschwindigkeit von ClO^- demgegenüber groß. Lösungen von BrO^- sind nur unterhalb 0 °C, Lösungen von IO^- nur bei tiefen Temperaturen stabil (bei Zugabe von Iod in Lauge entsteht IO^- mithin nur als Zwischenprodukt der zu I^- und IO_3^- führenden Disproportionierung). Der Übergang $3\,XO^- \longrightarrow 2\,X^- + XO_3^-$ erfolgt hierbei jeweils in zwei Teilschritten: $XO^- + XO^- \longrightarrow X^- + XO_2^-$, $XO^- + XO_2^- \longrightarrow X^- + XO_3^-$ (zum Mechanismus vgl. S. 524). Da beide Teilreaktionen vergleichbar rasch ablaufen, bildet sich XO_2^- nur intermediär und zwar ClO_2^- in geringer (maximal 1 %-iger), BrO_2^- in mäßiger Konzentration.

Mechanistische Aspekte. Vgl. bezüglich Disproportionierungen von X_2 in H_2O S. 515, bzgl. Redoxreaktionen von HXO S. 517, HXO_2 S. 537 und HXO_3 S. 524.

4.2 Sauerstoffsäure des Fluors

Hypofluorige Säure HFO (»Hydroxylfluorid« HOF). Leitet man Fluorgas bei niedrigem Druck über Eis bei −40 °C, so enthält das gasförmige Produktgemisch außer HF, O_2, H_2O_2 und H_2O auch HOF, das nach Ausfrieren von H_2O und H_2O_2 bei −50 °C und von HF bei −78 °C in einer auf −183 °C gekühlten Falle in mg-Mengen als weißer Körper kondensiert werden kann, der bei −117 °C zu einer blaßgelben, bei ca. 10–20 °C siedenden Flüssigkeit schmilzt. Gasförmiges HOF ($\Delta H_f = -98.2\,kJ\,mol^{-1}$) zerfällt in Teflongefäßen bei 100 mbar und 25 °C – wohl auf radikalischem Wege – mit einer Halbwertszeit von ca. 30 Minuten in Fluorwasserstoff und Sauerstoff:

$$2\,HOF \longrightarrow 2\,HF + O_2\,.$$

Die gleichen Zersetzungsprodukte beobachtet man auch in schwach alkalischer wässeriger HOF-Lösung. In neutraler oder schwach saurer wässeriger Lösung reagiert HOF demgegenüber rasch unter Bildung von Fluorwasserstoff und Wasserstoffperoxid:

$$HOF + H_2O \longrightarrow HF + H_2O_2\,.$$

Offensichtlich bilden sich die Produkte hierbei im Zuge einer nucleophilen Substitution von Fluorid am Sauerstoffatom der gemäß $HO^{\delta+}{-}F^{\delta-}$ polarisierten Hypofluorigen Säure durch Wasser. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf in alkalischer Lösung könnte auf das Hypofluorit-Ion OF^- zurückgehen, welches sich gemäß $HOF + OH^- \rightleftharpoons OF^- + H_2O$ bildet und möglicherweise ebenfalls gegenüber HOF als Nucleophil wirkt: $FO^- + HO{-}F \longrightarrow FO{-}OH + F^-$ ($HOOF \longrightarrow HF + O_2$). Vgl. hierzu die Reaktion mit Sulfat, oben. Die Gasphasenzersetzung von HOF erfolgt wohl radikalisch. Fluor führt HOF in OF_2 und HF über ($HOF + F_2 \longrightarrow OF_2 + HF$). Mit wässeriger Iodidlösung setzt sich HOF zu I_3^-, OH^- und F^- um ($HOF + 3\,I^- \longrightarrow I_3^- + OH^- + F^-$), mit wässeriger Sulfatlösung zu Peroxosulfat ($HOF + SO_4^{2-} \longrightarrow HOOSO_3^- + F^- \longrightarrow SO_5^{2-} + HF$).

Strukturen. Die Abstände O−F und O−H im gewinkelten Molekül HOF entsprechen mit 1.442 bzw. 0.964 Å Einfachbindungen, der Winkel HOF beträgt 97.2°. Bezüglich des sehr kleinen Bindungswinkels am Sauerstoff (zum Vergleich: HOH-/FOF-Winkel = 104.7/103.2°) siehe das auf S. 648 Besprochene.

Von HOF abgeleitete Salze M^+OF^- sind bisher unbekannt. Es lassen sich jedoch kovalente Hypofluorite AcOF (Ac = Acylrest wie O_3Cl, O_3S^-, F_5S, O_2N) synthetisieren (vgl. S. 507). Darüber hinaus konnten durch die Reaktion $XeF^+MF_6^- + H_2O \longrightarrow H_2OF^+MF_6^- + Xe$ (M = As, Sb) in wasserfreiem Fluorwasserstoff blaßrote Salze erhalten werden, welche protonierte Säure H_2OF^+ (isoelektronisch mit H_2NF) enthalten und bei Raumtemperatur kurze Zeit, bei −40 °C unbegrenzt haltbar sind.

4.3 Sauerstoffsäuren des Chlors

Hypochlorige Säure HClO

Darstellung. Leitet man Chlor in Wasser ein, so bildet sich bis zu einem (weitgehend links liegenden) Gleichgewicht (s. oben) in einer hydrolytischen Disproportionierungsreaktion Salzsäure und »Hypochlorige Säure« (»Unterchlorige Säure«):

$$Cl_2 + HOH \rightleftharpoons HCl + HOCl\,. \qquad (12.8)$$

Will man das Gleichgewicht (12.8) nach rechts verschieben, so fällt man zweckmäßig die im Gleichgewicht befindliche Salzsäure mit Quecksilberoxid (HgO) als braunes unlösliches Quecksilberoxidchlorid $Hg_3O_2Cl_2 = HgCl_2 \cdot 2\,HgO$ (s. dort) aus: $3\,HgO + 2\,HCl \longrightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + H_2O$. Insgesamt ergibt sich damit die Gleichung

$$2\,Cl_2 + 3\,HgO + H_2O \longrightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOCl$$

gemäß der man Chlor in eine (gut gerührte) Aufschlämmung von Quecksilberoxid in Wasser einleitet. Auf diese Weise kann man (chloridhaltige) ziemlich konzentrierte (20–25 %-ige) Lösungen der Hypochlorigen Säure HOCl gewinnen, die allerdings schon bei 0 °C bald unter Abgabe von Sauerstoff und Bildung von Salzsäure zerfallen (vgl. unten). Durch HOCl-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Ketone, Ester, Nitrile) oder durch Elektrodialyse der HOCl-Lösungen lässt sich HOCl von Chlorid befreien. Chloridfreie HOCl-Lösungen erhält man in der Technik auch durch Einleiten von Cl_2O in Wasser ($Cl_2O + H_2O \longrightarrow 2\,HOCl$; s. unten).

Benutzt man starke Basen zur Verschiebung des Gleichgewichtes (12.8), leitet man also Chlor z. B. in Natronlauge oder Kalkmilch ein, so wird nicht nur die starke Salzsäure, sondern auch die schwache Hypochlorige Säure neutralisiert (s. unten):

$$Cl_2 + 2\,NaOH \longrightarrow NaCl + NaOCl + H_2O, \tag{12.9}$$

$$Cl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaCl(OCl) + H_2O. \tag{12.10}$$

Eigenschaften. Allgemeines. Die Hypochlorige Säure ist nur in wässeriger Lösung sowie als verdünntes Gas, nicht aber wasserfrei in kondensiertem Zustand bekannt (Struktur: ClO-/OH-Abstand 1.693/0.97 Å; ClOH-Winkel 103°). Konzentriert man verdünnte HOCl-Lösungen (farblos), so werden sie gelb, da die Säure – in reversibler Reaktion – gemäß (12.11) in ihr gelbes Anhydrid Cl_2O übergeht (beim Einleiten von Cl_2O in flüssiges Wasser oder durch Versetzung von Cl_2O mit gasförmigem Wasser bildet sich wieder wässerige hypochlorige Säure bzw. entsteht gasförmiges Chlorhydroxid):

$$2\,HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O, \quad K(0\,°C) = 3.55 \cdot 10^{-3}\,mol\,l^{-1} \tag{12.11}$$

Aus konzentrierten HOCl-Lösungen lässt sich durch Ausschütteln mit Tetrachlorkohlenstoff oder durch Durchleiten eines Luftstroms bzw. Destillation unter vermindertem Druck Dichloroxid abtrennen.

Die HOCl-Lösungen besitzen einen eigentümlichen, von dem des Chlors deutlich verschiedenen Geruch und zersetzen sich – langsam im Dunkeln, schneller im diffusen Tageslicht, sehr rasch im Sonnenlicht bzw. in Anwesenheit von Katalysatoren wie Cobalt-, Nickel- oder Kupferoxid – hauptsächlich nach der Gleichung (12.12)

$$2\,HClO(aq) \longrightarrow 2\,HCl(aq) + O_2 + 92.5\,kJ \tag{12.12}$$

unter Bildung von Salzsäure und Sauerstoff. Da die gebildete Salzsäure ihrerseits mit überschüssiger Hypochloriger Säure unter Umkehrung von (12.8) reagiert, enthalten sich zersetzende wässerige HClO-Lösungen immer auch Chlor. Darüber hinaus zerfällt die Hypochlorige Säure – untergeordnet im sauren, ausschließlich im alkalischen Milieu – zu Salzsäure und Chlorsäure (bzw. Chlorid und Chlorat; vgl. Darstellung von $HClO_3$ (S. 519)):

$$3\,HClO \longrightarrow 2\,HCl + HClO_3 \tag{12.13}$$

Mechanistisch wird der Zerfall (12.12) von wässeriger Hypochloriger Säure in HCl und O_2 durch die homolytische Dissoziation $HOCl \longrightarrow HO\cdot + \cdot Cl$ ausgelöst. Die gebildeten Radikale setzen sich dann mit HOCl in homolytischen Substitutionsreaktionen weiter zu den Reaktionsprodukten um. Bezüglich des Mechanismus der Disproportionierung (12.13) vgl. S. 524.

Redox-Verhalten. Die Hypochlorige Säure gehört zu den starken Oxidationsmitteln ($E°$ für $HClO/Cl^-$ = +1.49 V bei pH = 0; weniger oxidierend ist sie in alkalischer Lösung: $E°$ für ClO^-/Cl^- = +0.89 V bei pH = 14). So bleicht sie z. B. augenblicklich Lackmuspapier oder Indigolösung (oxidative Zerstörung des Lackmus- und Indigo-Farbstoffs), setzt aus Iodwasserstoff Iod frei ($2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$), bildet mit Salzsäure Chlor ($2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$), mit Ammoniak Stickstoff ($2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 6\,H^+ + 6\,e^-$) und mit Wasserstoffperoxid Sauerstoff ($H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$). Auch die bleichende und desinfizierende Wirkung von Chlor (S. 484) bzw. der fortschreitende Zerfall des Chlorwassers im Sonnenlicht in Salzsäure und Sauerstoff beruht auf intermediär nach (12.8) gebildeter Hypochloriger Säure, die oxidierend wirkt bzw. nach (12.12) zerfällt.

Die Oxidationswirkung der Hypochlorigen Säure beruht auf ihrer großen Neigung zur Sauerstoffübertragung (schematisch: $HClO \longrightarrow HCl + O$). In diesem Sinne oxidiert sie Sulfit zu Sulfat (schematisch: $O + SO_3^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$), Nitrit zu Nitrat ($O + NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$), Hypohalogenit bzw. Halogenit zu Halogenat ($O + XO^- \longrightarrow XO_2^-$; $O + XO_2^- \longrightarrow XO_3^-$), Arsenit zu Arsenat ($O + AsO_3^{3-} \longrightarrow AsO_4^{3-}$) und führt Metallsulfide (wie Bleisulfid) in Sulfate ($4\,O + MS \longrightarrow MSO_4$), Bromide in Bromate ($3\,O + Br^- \longrightarrow BrO_3^-$) und Cyanide in Cyanate ($O + CN^- \longrightarrow OCN^-$) über. In vielen Fällen wirkt HOCl auch als Donator positiven Chlors (schematisch: $ClOH \longrightarrow Cl^+ + OH^-$) und führt etwa Chlorid in Chlor (schematisch: $Cl^+ + Cl^- \longrightarrow Cl_2$; Umkehrung von (12.8)), Hypochlorit in Dichloroxid ($Cl^+ + ClO^- \longrightarrow ClOCl$; Bildung des HOCl-Anhydrids), Wasserstoffperoxid in Peroxohypochlorige Säure ($Cl^+ + HOO^- \longrightarrow HOOCl$; vgl. S. 468). Ammoniak in Chloramin ($Cl^+ + NH_3 \longrightarrow NH_2Cl + H^+$; Zwischenprodukt der N_2-Bildung; vgl. S. 793) und Cyanid in Chlorcyan ($Cl^+ + CN^- \longrightarrow ClCN$) über.

Mechanistisch wickeln sich die Oxidationsreaktionen von wässeriger Hypochloriger (wie auch Hypobromiger oder Hypoiodiger) Säure HOX in der Regel im Zuge einer Übertragung des Halogens X auf den Reaktionspartner $:Nu^-$ im Rahmen einer assoziativ aktivierten nucleophilen Substitution am Halogen von HOX bzw. von H_2OX^+ ab (XO^- ist unwirksam):

$$:Nu^- + X{-}OH(\text{bzw. } X{-}OH_2^+) \longrightarrow Nu{-}X + OH^-(\text{bzw. } H_2O)$$

(Folgereaktion gegebenenfalls: $Nu{-}X + H_2O \longrightarrow Nu{-}OH + HX$; Nu^- z. B.: Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, ClO^-, ClO_2^-, IO_3^-, SO_3^{2-}, NO_2^-, H_2O_2, NH_3). Hypochlorit ClO^- führt HOCl einerseits in reversibler Reaktion sehr rasch in das Dichloroxid ClOCl und viel langsamer in das Dichloroxid ClClO über, wobei ClClO zu Chloriger Säure HOClO hydrolysiert (vgl. S. 523). Die Oxidation von Sulfit SO_3^{2-} mit HOCl erfolgt einerseits auf dem Wege $SO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$; $SO_2 + HOCl \longrightarrow SO_3 + HCl$; $SO_3 + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2\,H^+$ (saures Milieu), andererseits auch im Zuge von $SO_3^{2-} + ClOH \longrightarrow ClSO_3^- + OH^-$; $ClSO_3^- + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + 2\,H^+$. Analog letzterer Reaktion wird Nitrit NO_2^- von HOCl oxidiert: $NO_2^- + ClOH \longrightarrow ClNO_2$; $ClNO_2 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + Cl^- + 2\,H^+$.

Säure-Base-Verhalten. Die Hypochlorige Säure ist eine sehr schwache Säure (K_S beträgt bei 25 °C $2.90 \cdot 10^{-8}$; HOBr: $K_S = 2.06 \cdot 10^{-8}$; HOI: $K_S = 2.3 \times 10^{-11}$). Dementsprechend hydrolysieren ihre Salze, die Hypochlorite ClO^-, leicht unter Bildung von freier Hypochloriger Säure:

$$OCl^- + HOH \rightleftharpoons HOCl + OH^-,$$

sodass auch die Hypochlorite in wässeriger Lösung (dagegen nicht in alkalischer Lösung) starke Oxidationsmittel sind (s. oben).

Salze. Unter den festen Alkali- und Erdalkalimetallhypochloriten sind LiOCl, $Ca(OCl)_2$, $Sr(OCl)_2$, $Ba(OCl)_2$ stabil, NaOCl leidlich stabil, KOCl und $Mg(OCl)_2$ instabil (gewinnbar sind KOCl-Lösungen und festes Mg(OH)OCl). Technisch wird LiOCl untergeordnet, NaOCl und $Ca(OCl)_2$ in größerem Maße erzeugt.

Natriumhypochlorit. Natriumhypochlorit-Lösungen (»Eau de Labarrague«, seit 1820) werden technisch praktisch ausschließlich durch (exotherme) Umsetzung von Chlor mit 15–20 %-iger Natronlauge unter Kühlung (vgl. S. 516) nach (12.9) gewonnen und zum Bleichen sowie Entfärben von Zellstoff und Textilien, zur Desinfektion von Schwimmbädern und zur Herstellung von Hydrazin (S. 766) verwendet (keine Bedeutung mehr haben heute KOCl-Lösungen (»Eau de Javel«, seit 1792)). Da bei der Chloralkali-Elektrolyse (s. dort) Chlor und Alkalilauge gerade in dem für die Hypochloritbildung erforderlichen Molverhältnis $Cl_2 : NaOH = 1 : 2$ entstehen ($446.3\,kJ + 2\,NaCl(aq) + 2\,HOH \longrightarrow Cl_2 + 2\,NaOH(aq) + H_2$), kann man die Hypochlorit-Gewinnung mit der Chloralkali-Elektrolyse verbinden, indem man das aus Solen oder Meerwasser entwickelte Chlor in diaphragmalosen Zellen gleich auf die kathodisch gebildete Natronlauge einwirken lässt: $346\,kJ + NaCl(aq) + H_2O \longrightarrow NaOCl(aq) + H_2$ (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). Beim Abkühlen der Lösung auf $-10\,°C$ werden farblose Kristalle abgeschieden, denen die Formel $NaOCl \cdot 6\,H_2O$ zukommt. Wegen seiner Instabilität wird es nicht gehandelt, ist aber in Form eines Na_3PO_4-Addukts (»chloriertes Trinatriumphosphat« $4\,Na_3PO_4 \cdot NaOCl \cdot 44\,H_2O$) Bestandteil von Haushalts- und Industriereinigungsmitteln.

Chlorkalk. Verwendet man zur Umsetzung mit Chlor statt der einsäurigen Base NaOH die zweisäurige Base $Ca(OH)_2$, indem man Chlor mit pulverigem gelöschten Kalk umsetzt, so entsteht statt des Gemisches von Natriumchlorid und Natriumhypochlorit (12.9) ein gemischtes Calciumsalz der Salz- und Hypochlorigen Säure (Calcium-hypochlorit-chlorid) nach (12.10). Es bildet den wesentlichen Bestandteil des technischen Chlorkalks, der seit 1799 außer zum Bleichen u. a. zur Desinfektion von Abwässern und Schwimmbädern, zur Beseitigung des üblen Geruchs von Fäkalien oder faulenden Kadavern und zur Vernichtung chemischer Kampfstoffe wie Lost dient. Die Wirksamkeit von Chlorkalk (technischer Chlorkalk enthält von der Darstellung her mehr oder minder große Mengen von Kalk) kann durch Einwirkung von Salzsäure (Chlorentwicklung) oder Kaliumiodidlösung (Iodausscheidung) bestimmt werden (die Menge des durch HCl entwickelbaren »wirksamen Chlors« (ca. 36 Gew. %) bedingt den Handelswert des Produkts der ungefähren Zusammensetzung $3\,CaCl(OCl) \cdot Ca(OH)_2 \cdot 5\,H_2O$; Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich):

$$CaCl(OCl) + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + Cl_2\,;$$
$$CaCl(OCl) + 2\,HI \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + I_2 \cdot$$

Chlorkalk war mehr als hundert Jahre lang die einzige Form, in der man Chlor transportieren und handhaben konnte. Erst durch die Einführung von Flüssigchlor (ab 1912) ist seine Bedeutung zurückgegangen. Calciumhypochlorit (»Perchloron«, »hochprozentiger Chlorkalk«) wird technisch durch Chlorierung einer $Ca(OH)_2$-Suspension in der Weise erzeugt, dass nur $CaCl_2$, nicht aber $Ca(OCl)_2$ in Lösung geht: $2\,Ca(OH)_2 + 2\,Cl_2 \longrightarrow Ca(OCl)_2 \cdot 2\,H_2O + CaCl_2$. Es hat gegenüber dem Chlorkalk den Vorteil eines größeren Gehaltes an wirksamem Chlor (70–80 %).

Chlorige Säure $HClO_2$

Darstellung. Die durch Umsetzung einer $Ba(ClO_2)_2$-Suspension mit Schwefelsäure gewinnbare »Chlorige Säure« $HClO_2$ ($K_S = 1.07 \cdot 10^{-2}$) zersetzt sich in saurer Lösung sehr schnell hauptsächlich gemäß

$$5\,HClO_2 \longrightarrow 4\,ClO_2 + HCl + 2\,H_2O \qquad (12.14)$$

und ist daher als Säure bedeutungslos (zum Zersetzungsmechanismus vgl. S. 535). Beständiger (bis zu 1 Jahr bei 25 °C) sind in alkalischer Lösung ihre Salze, die »Chlorite«, die man neben Chloraten gewinnt, wenn man Chlordioxid ClO_2 (s. dort) in Alkalilauge einleitet (Disproportionierung von ClO_2):

$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$$

Frei von Chloraten erhält man die Chlorite in der Technik bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 (S. 615) als Reduktionsmittel:

$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH + H_2O_2 \longrightarrow 2\,NaClO_2 + O_2 + 2\,H_2O\,.$$

Eigenschaften. Die Lösungen der Chlorite (zur ClO_2^--Struktur vgl. S. 512) wirken stark oxidierend. Dampft man Natriumchloritlösungen ein, so erhält man ein festes weißes, 90–95 % $NaClO_2$ enthaltendes Salz (unter-/oberhalb 38 °C wasserfrei/als Trihydrat). Dieses kommt – zur Erhöhung der Handhabungssicherheit mit einem Wassergehalt von 10–15 % bzw. in Gemisch mit NaCl bzw. $NaNO_3$ – für Bleichzwecke in den Handel, da das beim Versetzen von Natriumchloritlösungen mit Säuren gemäß (12.14) freiwerdende Chlordioxid (vgl. ClO_2-Darstellung) Textilien faserschonend bleicht (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich). Mit oxidierbaren Stoffen wie organischen Substanzen, Kohle-, Schwefel- oder Metallpulvern bildet festes Natriumchlorit wie Chlorat explosible Gemische. Besonders charakteristisch für die Chlorige Säure sind das gelbe Silbersalz $AgClO_2$ und das gelbe Bleisalz $Pb(ClO_2)_2$, die beide sehr schwer löslich sind und sich beim Erwärmen oder durch Schlag unter Explosion zersetzen, während das feste reine Natriumchlorit beim Erhitzen (auf über 200 °C) unter Umständen eine stürmische, aber keine explosive Zersetzung hauptsächlich gemäß $3\,NaClO_2 \longrightarrow 2\,NaClO_3 + NaCl$ erleidet.

Chlorsäure $HClO_3$

Darstellung. Zur Darstellung der Chlorsäure geht man gewöhnlich von ihren Salzen, den »Chloraten«, aus. Diese entstehen leicht bei der Einwirkung von Hypochloriger Säure auf Hypochlorit:

$$2\,HClO + ClO^- \longrightarrow 2\,HCl + ClO_3^-, \qquad (12.15)$$

indem hierbei die (im Vergleich zum ClO^--Ion oxidationskräftigere) Hypochlorige Säure HClO ihr eigenes Salz ClO^- auf dem Wege über ClO_2^- zur Stufe des Chlorats ClO_3^- oxidiert und dabei selbst in Salzsäure übergeht (Disproportionierung; zum Mechanismus vgl. S. 524). Man braucht zu diesem Zwecke Hypochloritlösungen nur wenig anzusäuern ($ClO^- + HCl \longrightarrow HClO + Cl^-$), da bei der Reaktion (12.15) immer wieder Salzsäure nachgebildet wird, welche neue Hypochlorige Säure in Freiheit setzt. Beim Erwärmen einer ClO^--Lösung (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, Verstärkung der Hydrolyse) erfolgt auch ohne Ansäuern eine Disproportionierung gemäß (12.15). So gewinnt man z. B. Natriumchlorat im Laboratorium durch Einleiten von Chlor in heiße Natronlauge, in welcher sich Cl_2 zu Cl^- und zu seinerseits gemäß (12.15) disproportionierendes ClO^- umsetzt, sodass sich insgesamt folgende Summenreaktion ergibt:

$$3\,Cl_2 + 6\,OH^- \longrightarrow ClO_3^- + 5\,Cl^- + 3\,H_2O\,.$$

In der Technik stellt man Chlorat praktisch ausschließlich durch Elektrolyse einer heißen Kochsalzlösung (ohne Trennung von Kathoden- und Anodenraum, S. 480) bei einer Zellspannung von 3.0–3.5 V dar:

$$354\,kJ + NaCl(aq) + 3\,H_2O \longrightarrow NaClO_3(aq) + 3\,H_2\,.$$

Im Einzelnen spielen sich hierbei folgende Vorgänge ab: Das an der Anode (aus Pt oder aktiviertem Ti) freigesetzte Chlor ($2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$) reagiert mit dem an der Stahlkathode neben Wasserstoff gebildeten Hydroxid-Ion ($2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$; für Einzelheiten vgl. Chloralkali-Elektrolyse, S. 478) zu Hypochlorit ab ($Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$). Dieses verwandelt sich anschließend auf chemischem Wege gemäß (12.15) (ClO-Disproportionierung) und zudem auf elektrochemischem Wege nach

$$6\,ClO^- + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,ClO_3^- + 4\,Cl^- + 6\,H^+ + 1\frac{1}{2}\,O_2 + 6\,e^-$$

(anodische ClO^--Oxidation) in Chlorat. Zur Unterdrückung der Chlorat-Bildung auf letzterem, stromverbrauchendem und deshalb unerwünschtem Wege beschleunigt man die ClO^--Disproportionierung durch Arbeiten in der Wärme (ca. 60–75 °C) in schwach saurem Milieu (pH6–7; man gibt laufend etwas Säure zum Elektrolyten) und verhindert durch geeignete Maßnahmen die rasche Diffusion von ClO^- zur Anode (die stromverbrauchende Reaktion $ClO^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow Cl^- + H_2O$ an der Kathode wird durch Zugabe geringer Mengen Chromat CrO_4^{2-} zur Lösung gehemmt). Es bilden sich Lösungen mit 280–700 g $NaClO_3$ und 80–180 g NaCl je Liter Sole, aus denen $NaClO_3$ nach Einengen in der Kälte ausfällt. Die Herstellung von $KClO_3$ erfolgt durch doppelte Umsetzung von $NaClO_3$ mit KCl ($NaClO_3 + KCl \longrightarrow KClO_3 + NaCl$).

Für die Gewinnung der freien Chlorsäure ist die Umsetzung von Bariumchlorat mit Schwefelsäure zweckmäßig, da das dabei neben Chlorsäure entstehende Bariumsulfat ($BaSO_4$) schwerlöslich ist und daher leicht durch Abfiltrieren abgetrennt werden kann:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HClO_3 + BaSO_4\,.$$

Die farblose Lösung kann im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel bis zu einem Gehalt von 40 % Chlorsäure eingedunstet werden, ohne dass sich die Säure zersetzt. Konzentriert man darüber hinaus, so tritt unter Bildung von Sauerstoff, Chlor, Chlordioxid und Perchlorsäure Zersetzung ein ($8\,HClO_3 \longrightarrow 4\,HClO_4 + 2\,H_2O + 3\,O_2 + 2\,Cl_2$; $3\,HClO_3 \longrightarrow HClO_4 + H_2O + 2\,ClO_2$).

Eigenschaften. Redox-Reaktionen. Konzentrierte Chlorsäure ist ein sehr kräftiges Oxidationsmittel (E° für $ClO_3/Cl^- = +1.450$ bei pH = 0, S. 513). Tränkt man z. B. Filterpapier mit einer 40 %-igen wässerigen Chlorsäurelösung und lässt es an der Luft liegen, so entzündet es sich bald von selbst; ein in die konzentrierte $HClO_3$-Lösung eingetauchter Holzspan entflammt. Weißer Phosphor verbrennt mit heller Lichterscheinung (Bildung von Phosphorsäure); ebenso greift $HClO_3$ Schwefel an (Bildung von Schwefelsäure). Chlorid, Bromid und Iodid X^- werden zu Halogenen oxidiert:

$$ClO_3^- + 5\,X^- + 6\,H^+ \longrightarrow XCl + 2\,X_2 + 3\,H_2O \quad \text{(Folgereaktion: } 2\,BrCl \longrightarrow Br_2 + Cl_2\text{)}$$

(Bei Br^- und I^--Überschuss bildet sich Chlorid: $XCl + X^- \longrightarrow X_2 + Cl^-$, bei $HClO_3$-Überschuss Iodat $I_2 + 2\,ClO_3^- \longrightarrow 2\,IO_3^- + Cl_2$). Besonders stark oxidierend wirkt eine Mischung von konzentrierter Chlorsäure und rauchender Salzsäure (»Euchlorin«); man benutzt sie z. B. zum Zerstören organischer Stoffe bei der Prüfung auf anorganische Bestandteile. Mit abnehmender Konzentration sowie zunehmendem pH-Wert einer $HClO_3$-Lösung erniedrigt sich die Oxidationskraft der Chlorsäure (E° für $ClO_3^-/Cl^- = +0.692$ V bei pH = 14) und darüber hinaus die Geschwindigkeit der Oxidationen mit $HClO_3$: Im Allgemeinen erfolgt die Reduktion von $HClO_3$ bis zu Chlorid Cl^-. Insbesondere in konzentrierter Lösung wird $HClO_3$ darüber hinaus zu Chlor und Chlordioxid ClO_2 reduziert (S. 534; bezüglich des Mechanismus der Oxidationsreaktionen vgl. S. 524, 535).

Säure-Base-Reaktionen. In stärkerer Verdünnung ist die Chlorsäure verhältnismäßig beständig. Als starke, einbasige Säure ($HClO_3 \rightleftharpoons H^+ + ClO_3^-$; $pK_S = -2.7$) ist sie praktisch vollkommen dissoziiert.

Salze. Die besonders wichtigen Alkalichlorate (zur Struktur des mit SO_3^{2-} isoelektronischen ClO_3^--Ions vgl. S. 512) sind farblos, in Wasser löslich und in festem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur haltbar. Ihre verdünnten wässerigen Lösungen wirken weit weniger stark oxidierend als die der Hypochlorite. Feste Gemische von Chlorat und oxidierbaren Substanzen (z. B. Phosphor, Schwefel, organische Verbindungen) explodieren demgegenüber schon beim Verreiben im Mörser; daher muss man beim Arbeiten mit Chloraten stets größte Vorsicht walten lassen. Mischungen von Chloraten mit Magnesium verpuffen beim Entzünden als »Blitzlicht«

(vgl. S. 1442). Beim Erhitzen für sich zersetzen sie sich oberhalb des Schmelzpunktes unter Disproportionierung (s. unten) bzw. in Anwesenheit von Katalysatoren wie MnO_2 unter Sauerstoffabspaltung ($2\,KClO_3 \longrightarrow 2\,KCl + 3\,O_2$). Besonders thermolabil ist NH_4ClO_3 (Zers. 50 °C). Kaliumchlorat (Smp. 368 °C, Zers. 400 °C) wird in großen Mengen (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenbereich) für Oxidationszwecke, zur Herstellung der Zündmasse von Zündhölzern (s. dort), sowie in der Feuerwerkerei und Sprengstoffindustrie gebraucht. Auch findet es in der Medizin als Antiseptikum in Form von Gurgel- und Mundwässern Verwendung, wobei man allerdings beachten muss, dass es in größeren Mengen (>1 g) wie alle Chlorate giftig ist. Natriumchlorat (Smp. 248 °C, Zers. 265 °C) wird als Oxidationsmittel, als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von anderen Chloraten, von Perchloraten sowie von Chlordioxid (s. dort), zur Oxidation von U(IV) bei der Urangewinnung, als Entlaubungsmittel für Baumwollsträucher und zur Unkrautbekämpfung verwendet (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften ist es für pyrotechnische Zwecke weniger geeignet als $KClO_3$.

Perchlorsäure $HClO_4$

Darstellung. Erhitzt man Chlorate, z. B. Kaliumchlorat, auf höhere Temperatur so disproportionieren sie unter Bildung von Chlorid und »Perchlorat«:

$$4\,KClO_3 \longrightarrow KCl + 3\,KClO_4 \quad (K=10^{29};\ \text{selbst bei } 100\,°C \text{ langsam}).$$

Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt das gebildete Perchlorat weiter in Chlorid und Sauerstoff ($ClO_4^- \longrightarrow Cl^- + 2\,O_2$).

Technisch werden Perchlorate (insbesondere $NaClO_4$) durch anodische Oxidation von Chloraten bei pH 6.5–10 hergestellt:

$$ClO_3^- + H_2O \rightleftharpoons ClO_4^- + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (E^\circ = +1.19\,V)$$

(Anode: Pt oder PbO_2 auf Graphit; Kathode: Fe; Stromdichte: 3000 A m^{-2}; Zellspannung: 6.5 V (Pt), 4.75 V (PbO_2)). Die zugrunde liegende Perchlorsäure lässt sich technisch durch anodische Oxidation von Chlor in Perchlorsäure als Elektrolyt bei 0 °C in relativ reiner Form gewinnen:

$$Cl_2 + 8\,H_2O \longrightarrow 2\,ClO_4^- + 16\,H^+ + 14\,e^- \quad (E^\circ = +1.39\,V)$$

(Anode: Pt; Kathode: Ag; Diaphragma; Stromdichte: 2500 A m^{-2}; Zellspannung: 4.4 V). $HClO_4$ entsteht auch beim Behandeln von $NaClO_4$ mit konzentrierter Salzsäure:

$$NaClO_4 + HCl \longrightarrow NaCl + HClO_4$$

und kann nach Abfiltrieren von ausgefallenem NaCl im Vakuum zusammen mit ca. 30 % Wasser abdestilliert werden (s. unten). Die wasserfreie Säure ist durch Vakuumdestillation in Gegenwart rauchender Schwefelsäure erhältlich. In den Handel kommt 60–62 %-ige bzw. 70–72 %-ige Perchlorsäure (Molverhältnis $H_2O : HClO_4 = 3.5$ bzw. 2.5).

Physikalische Eigenschaften. Die reine Perchlorsäure ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende, bei −112 °C erstarrende und bei 130 °C siedende Flüssigkeit mit der Dichte 1.761 g cm^{-3} bei 25 °C (Struktur von $HOClO_3$: Abstände HO−Cl/Cl−O = 1.635/1.408 Å; Winkel HOCl/OClO = 105.8/112.8°). Die konzentrierten wässerigen Lösungen der Perchlorsäure sind von öliger Konsistenz, ähnlich der konzentrierten Schwefelsäure. Eine 72 %-ige Perchlorsäure-Lösung siedet als azeotropes Gemisch unter Atmosphärendruck bei 203 °C. Unter den Hydraten ist das kristallisierte Monohydrat $HClO_4 \cdot H_2O$ erwähnenswert, das bei 50 °C schmilzt und die Konstitution eines Oxoniumperchlorats $(H_3O)ClO_4$ besitzt (unterhalb −30 °C sind die H_3O^+-Ionen über H-Brücken gebunden, oberhalb −30 °C rotieren sie frei auf ihren Gitterplätzen). Zwei weitere Hydrate sind: $HClO_4 \cdot 2\,H_2O = (H_5O_2)ClO_4$ (Smp. −21 °C, Sdp. = +203 °C) und $HClO_4 \cdot 3\,H_2O = (H_7O_3)ClO_4$ (Smp. −40.2 °C).

Chemische Eigenschaften. Beim Erwärmen färbt sich reine $HClO_4$ unter Zersetzung braunrot und zerfällt schließlich unter Explosion (Produkte: HCl, Cl_2, Cl_2O, ClO_2, O_2). Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht die Zersetzung langsam vor sich, wobei bisweilen ohne erkennbaren äußeren Anlass Explosion eintreten kann. Infolge der starken Oxidationswirkung werden brennbare Substanzen wie Holz, Holzkohle, Papier, organische Verbindungen explosionsartig unter heftiger Detonation oxidiert. Reduktionsmittel wie HI oder $SOCl_2$ reagieren unter Entzündung, Metalle wie Ag oder Au werden aufgelöst. Auf der Haut erzeugt Perchlorsäure schmerzhafte und schwer heilende Wunden. Die reine flüssige Säure dissoziiert in geringem Maße nach:

$$3\,HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_3O^+ + ClO_4^- \quad (K = 0.68 \cdot 10^{-6} \text{ bei } 25\,^\circ C).$$

In verdünntem Zustande ist die Perchlorsäure wesentlich beständiger und trotz ihrer hohen thermodynamischen Oxidationskraft ClO_4^-/Cl^- ($E^\circ = +1.38$ V) kinetisch von weit geringerem Oxidationsvermögen als die Chlorsäure (Oxidationspotential $ClO_3^-/Cl^- = +1.45$ V). So kann z. B. die verdünnte wässerige Lösung mit Salzsäure schwach erwärmt werden, ohne dass Chlor entwickelt wird; Schweflige Säure wird nicht zu Schwefelsäure oxidiert, Indigo auch in stark saurer Lösung nicht entfärbt. Auch HI, HNO_2, Cr^{2+}, Eu^{2+} reagieren nicht. Oxidiert werden aber z. B. Sn^{2+}, Ti^{3+}, V^{2+}, $S_2O_4^{2-}$; die Perchlorsäure geht hierbei in Chlorwasserstoff über. Alkalimetalle reduzieren andererseits die Protonen der Säure zu Wasserstoff.

Salze. Die Perchlorsäure gehört zu den stärksten Säuren, die es gibt ($K_S = 10^{10}$). Ihre Salze, die »Perchlorate«, sind die beständigsten Sauerstoffsalze des Chlors und praktisch von allen Metallen bekannt. Die meisten von ihnen sind in Wasser sehr leicht löslich (z. B. 5570 g $AgClO_4$ in 1 Liter Wasser; ähnlich löslich ist $AgClO_4$ in Toluol). Ziemlich schwerlöslich sind in kaltem Wasser Kalium-, Rubidium- und Cäsiumperchlorat. Die $KClO_4$-Bildung wird daher vielfach zur »quantitativen Bestimmung von Kalium« benutzt. In kleinen Mengen kommt es in der Caliche, dem Ausgangsprodukt für den Chilesalpeter (s. dort) vor. Da es ein starkes Pflanzengift ist, muss es bei Verwendung des Salpeters für Düngezwecke vorher entfernt werden. Es lässt sich leicht durch doppelte Umsetzung aus $NaClO_4$ und KCl gewinnen. Die Verbindung wird für Feuerwerkskörper sowie im Gemisch mit Mg für Leuchtsignalraketen genutzt. Natriumperchlorat dient als Edukt für die $HClO_4$-Gewinnung und zur Spengstoffbereitung, Magnesiumperchlorat als Elektrolyt in Trockenzellen. Ammoniumperchlorat (Gewinnung hauptsächlich nach: $NH_3 + HClO_4 \longrightarrow NH_4ClO_4$) ist ein wesentlicher Bestandteil fester Raketentreibstoffe (häufig: 75 % NH_4ClO_4 und 25 % hochmolekulare organische Substanzen oder Aluminiumpulver). Wegen des steigenden Bedarfs an NH_4ClO_4 hat die Synthese von $HClO_4$ in letzter Zeit technisches Interesse gefunden (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich). In Komplexen wirkt das tetraedrische ClO_4^--Ion als einzähniger (η^1), zweizähnig-chelatbildender (η^2) und verbrückender (μ) Ligand (vgl. [9]).

4.4 Sauerstoffsäuren des Broms

Hypobromige Säure HBrO, die schwächer als die Hypochlorige Säure ist (Dissoziationskonstante $2.06 \cdot 10^{-8}$, und ihre Metallsalze, die »Hypobromite« (MBrO), entstehen in Analogie zu den entsprechenden Verbindungen des Chlors (S. 515) durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxid bzw. durch Umsetzen von Brom mit Alkalilauge bei 0 °C:

$$2\,Br_2 + 3\,HgO + H_2O \longrightarrow HgBr_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOBr,$$
$$Br_2 + 2\,NaOH \longrightarrow NaBr + NaOBr + H_2O.$$

Wässerige Hypobromige Säure ist viel instabiler als wässerige Hypochlorige Säure und zerfällt bzw. disproportioniert rasch gemäß: $2\,HOBr \longrightarrow 2\,HBr + O_2$ bzw. $3\,HOBr \longrightarrow 2\,HBr + HBrO_3$.

Die Hypobromitlösungen sind wie die Hypochloritlösungen ausgeprägte Bleich- und Oxidationsmittel (Normalpotential $HBrO/Br^-$ in saurer Lösung = +1.34 V; mit HClO bzw. ClO^- vergleichbare Oxidationsmechanismen, S. 517). Die Hypobromite (z. B. $NaOBr \cdot x\,H_2O$ durch Kristallisation aus NaBr/NaOBr-Lösungen) sind gelb, haben einen eigentümlichen aromatischen Geruch und disproportionieren in wässeriger Lösung quantitativ unter Bildung von Bromid und Bromat:

$$3\,BrO^- \longrightarrow 2\,Br^- + BrO_3^-,$$

weshalb man Hypobromitlösungen bei 0 °C darstellen und aufbewahren muss. Durch Erhitzen des beim Eindampfen der disproportionierten Lösung hinterbleibenden Bromid-Bromat-Gemisches mit Holzkohlepulver (Reduktion des Bromat-Anteils zu Bromid) werden technisch Alkalibromide gewonnen: $2\,BrO_3^- + 3\,C \longrightarrow 2\,Br^- + CO_2$. In analoger Weise lassen sich Alkaliiodide darstellen.

Bromige Säure $HBrO_2$ entsteht in Form ihrer Salze (»Bromite«) als Zwischenprodukt der zu Bromat führenden Oxidation von Hypobromiten (bzw. Brom) mittels Hypochlorit oder Hypobromit in alkalischem Medium, wobei sich BrO_2^--haltige Lösungen durch rechtzeitiges Stoppen der Reaktionen mit NH_3, welches unverbrauchtes ClO^- bzw. BrO^- rasch zersetzt, gewinnen lassen.

$$BrO^- + ClO^- \longrightarrow BrO_2^- + Cl^- \text{ oder } 2\,BrO^- \longrightarrow BrO_2^- + Br^-.$$

Die letztgenannte Methode läuft auf eine Disproportionierung von Hypobromit hinaus, bei der neben Bromit und Bromid auch Bromat auftritt. Umgekehrt kann z. B. Lithiumbromit auch durch Komproportionierung von Lithiumbromat und -bromid bei 190–225 °C auf trockenem Wege erzeugt werden:

$$2\,BrO_3^- + Br^- \longrightarrow 3\,BrO_2^-.$$

Die Bromite besitzen sowohl im festen wie im gelösten Zustande eine gelbe Farbe. Zum Unterschied von den Chloriten sind sie nur in alkalischer Lösung beständig, während sie sich in saurer Lösung unter Bromausscheidung zersetzen. Permanganat wird durch Bromit zu Manganat(VI) reduziert:

$$2\,MnO_4^- + BrO_2^- + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,MnO_4^{2-} + BrO_3^- + H_2O,$$

was sich zur bequemen Gewinnung von Manganat(VI)-Lösungen heranziehen lässt. Mit Schwermetall-Ionen wie Pb^{2+}, Hg^{2+} und Ag^+ bilden Alkalibromite schwerlösliche, gelbe bis orangefarbene Niederschläge. Von den Alkali- und Erdalkalibromiten (in kristallisierter Form wurden z. B. isoliert: $NaBrO_2 \cdot 3\,H_2O$ und $Ba(BrO_2)_2 \cdot H_2O$) hat das »Natriumbromit« als Entschlichtungsmittel für den oxidativen Stärkeabbau bei der Textilveredlung Eingang in die Technik gefunden.

Bromsäure $HBrO_3$. Darstellung. Die »Bromsäure« lässt sich analog der Chlorsäure (S. 519) durch Umsetzung von Bariumbromat mit verdünnter Schwefelsäure gewinnen und kann bis zu einem Gehalt von ca. 50 % $HBrO_3$ angereichert werden. Konzentriert man darüber hinaus, so tritt Zersetzung ein nach

$$4\,HBrO_3 \longrightarrow 2\,Br_2 + 5\,O_2 + 2\,H_2O\,.$$

Die »Bromate« BrO_3^- entstehen ebenfalls entsprechend den Chloraten durch Disproportionierung von Brom in heißen Laugen (50–80 °C) bzw. durch Oxidation heißer alkalischer Bromidlösungen mit Chlor oder Hypochlorit:

$$3\,Br_2 + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 5\,Br^- + 3\,H_2O,$$
$$Br^- + 3\,Cl_2 + 6\,OH^- \longrightarrow BrO_3^- + 6\,Cl^- + 3\,H_2O.$$

Die Alkalibromate (zur Struktur von BrO_3^- vgl. S. 512), die in der Technik als weniger lösliche Fraktionen von den gleichzeitig gebildeten löslicheren Bromiden bzw. Chloriden abgetrennt werden, sind farblos, wasserlöslich und zerfallen thermisch sowohl gemäß $2\,BrO_3^- \longrightarrow 2\,Br^- + 3\,O_2$ wie nach $2\,BrO_3^- \longrightarrow O^{2-} + Br_2 + 2.5\,O_2$. Sie werden zur Metallbehandlung und in Haarfestigern verwendet.

Eigenschaften. Die Bromsäure ist eine starke Säure ($pK_s \sim 0$) und ein kräftiges Oxidationsmittel. Sie führt z. B. Halogenid in Halogen (s. unten), Wasserstoffperoxid in Sauerstoff, Schwefel in Schwefelsäure, Phosphor in Phosphorsäure über. Auch die wässerigen BrO_3^--Lösungen wirken – insbesondere nach Ansäuern – stark oxidierend (vgl. Potentialdiagramm S. 513) und werden für Redox-Titrationen (»Bromatometrie«) verwendet, z. B.: $NO_2^- \longrightarrow NO_3^-$, $AsO_3^{3-} \longrightarrow AsO_4^{3-}$, Sb(III) $\longrightarrow$ Sb(V), Sn(II) $\longrightarrow$ Sn(IV), $N_2H_4 \longrightarrow N_2$, Cr(III) $\longrightarrow$ Cr(VI). Die quantitativ erfolgende Komproportionierung von Bromat und Bromid zu Brom in saurer Lösung:

$$BrO_3^- + 5\,Br^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,Br_2 + 3\,H_2O, \tag{12.16}$$

wird u. a. zur Herstellung von Bromlösungen für Redox-Titrationen (»Bromometrie«) genutzt. Die Komproportionierung stellt die Umkehrung der weiter oben erwähnten, zur Bromatgewinnung genutzten Disproportionierung von Brom in Bromat und Bromid dar, welche in alkalischer Lösung (Entzug von Protonen) erfolgt. Der durch pH-Änderung hervorgerufene wechselseitige Übergang von Brom in Bromat und Bromid kann zur Reinigung von Brom genutzt werden (vgl. Darstellung von Br_2).

Der Mechanismus der Umsetzung (12.16) besteht aus einer Folge mehrerer assoziativ aktivierter, durch Protonen katalysierter Substitutionsprozesse (S_N2-Reaktionen, s. dort). Und zwar setzen sich zunächst Bromat und Bromid wie folgt zu Bromit und Brom um:

$$\underset{}{O_2Br{-}O^-} \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm\,2\,H^+}{\rightleftharpoons}} O_2Br{-}\overset{+}{O}\overset{H}{\underset{H}{<}} \underset{\text{geschwindigkeits-bestimmend}}{\overset{\pm\,:Br^-;\,\mp:OH_2}{\rightleftharpoons}} O_2Br{-}Br \underset{\text{rasch}}{\overset{\pm\,Br:^-}{\rightleftharpoons}} O_2Br:^- + Br{-}Br.$$

(a) (b) (c)

(12.17)

Anschließend reagiert das gebildete BrO_2^- mit Br^- analog (12.17) zu Hypobromit BrO^- und Br_2 und das gebildete BrO^- seinerseits auf dem Wege: $Br:^- + Br{-}OH \longrightarrow Br{-}Br + :OH^-$ (vgl. S. 522) zu Brom. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der gesamten Reaktionsfolge, die im Falle der »Hin«-Reaktion (12.16) von links nach rechts, im Falle der »Rück«-Reaktion (12.16) von rechts nach links durchlaufen wird, stellt der assoziativ aktivierte H_2O/Br^--Austausch (12.17b) am zentralen Bromatom von BrO_3^- dar; die nachfolgende nucleophile Substitution (12.17c) am äußeren Bromatom von O_2BrBr sowie die sich anschließenden Redoxprozesse von Bromit und Hypobromit verlaufen vergleichsweise rasch. Ersichtlicherweise führt eine Zunahme der Protonenkonzentration (Abnahme des pH-Werts) der Lösung zu einer Verschiebung des dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorgelagerten, sich rasch einstellenden Protonierungsgleichgewichts (12.17a) nach rechts, was insgesamt eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Ähnlich wie von Bromid wird Bromat im sauren Milieu von Chlorid bzw. Iodid reduziert. $BrO_3^- + 5\,X^- + 6\,H^+ \longrightarrow XBr + 2\,X_2 + 3\,H_2O$ (Folgereaktion: $2\,ClBr \longrightarrow Cl_2 + Br_2$; bei I^--Überschuss bildet sich Bromid: $IBr + I^- \longrightarrow I_2 + Br^-$, bei $HBrO_3$-Überschuss Iodat: $I_2 + 2\,BrO_3^- \longrightarrow 2\,IO_3 + Br_2$). Die Reaktionsgeschwindigkeit wächst hierbei in Richtung $Cl^- < Br^- < I^-$. Demgemäß wirkt Brom in $HBrO_3$ als weiches Substitutionszentrum (vgl. S. 432). Entsprechend (12.17) setzen sich darüber hinaus Chlorat ClO_3^- und Iodat IO_3^- mit Halogeniden um (bezüglich der Bildung von ClO_2 im Falle der Reduktion von ClO_3^- mit Cl^- in stark saurer Lösung vgl. S. 535). Die bevorzugte Verwendung von Bromat für Redox-Titrationen beruht dabei

auf dessen vergleichsweise hoher Oxidationskraft (z. B. höher als von IO_3^-) und Oxidationsgeschwindigkeit (z. B. höher als von ClO_3^-). Ganz allgemein laufen Reaktionen von Hypohalogeniten, Halogeniten, Halogenaten und Perhalogenaten XO_{n+1}^- ($n = 0$–3) mit Reduktionsmitteln $Nu:^-$ vielfach – wie im Falle von (12.17) – im Zuge nucleophiler Substitutionsreaktionen am Zentralatom X von HXO_{n+1} bzw. $H_2XO_{n+1}^+$ ab, z. B.: $Nu:^- + O_nX{-}OH_2^+ \longrightarrow O_nX{-}Nu + :OH_2$, gefolgt von $Nu:^- + Nu{-}XO_n \longrightarrow Nu_2 + :XO_n^-$ bzw. $H_2O: + Nu{-}XO_n \longrightarrow H_2O{-}Nu^+ + :XO_n^-$.

Perbromsäure $HBrO_4$ lässt sich in Form ihrer Salze (»Perbromate«) nicht analog der Perchlorate (s. dort) durch thermische BrO_3^--Disproportionierung, sondern nur durch Oxidation von Bromaten mittels sehr starker Oxidationsmittel wie XeF_2 in mäßiger Ausbeute gewinnen (aus den Lösungen kann man durch Zugabe von RbF das Rubidiumsalz $RbBrO_4$ auskristallisieren):

$$BrO_3^- + XeF_2 + H_2O \longrightarrow BrO_4^- + 2\,HF + Xe\,.$$

Auch anodisch lässt sich diese Oxidation durchführen (E° für BrO_3^-/BrO_4^- in saurer Lösung = +1.853 V), während z. B. Ozon, Natriumperxenat oder Natriumperoxodisulfat trotz genügend hoher Oxidationspotentiale selbst bei 100 °C, auch in Anwesenheit von Silberkatalysator, dazu – aus kinetischen Gründen – nicht in der Lage sind.

Zur Oxidation mit Fluor leitet man das Halogen so lange in eine alkalische BrO_3^--Lösung, bis diese neutral reagiert (neben der BrO_4^--Bildung erfolgt F^--Bildung: $F_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,F^- + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O$). Anschließend fällt man überschüssiges BrO_3^- als $AgBrO_3$, gebildetes F^- als CaF_2 aus und schickt die verbleibende Reaktionslösung durch eine Kationenaustauschersäule. Die austretenden verdünnten Lösungen der »Perbromsäure« $HBrO_4$ können bis zu 6 molaren Lösungen (55 %) ohne Zersetzung konzentriert werden und sind selbst bei 100 °C unbegrenzt haltbar. In verdünnter Lösung ist Perbromsäure trotz ihres hohen Oxidationspotentials (vgl. S. 513) ein träges Oxidationsmittel, das Cl^- nicht, Br^- und I^- nur langsam zu elementarem Halogen oxidiert. Dagegen oxidiert die 3-molare Säure z. B. leicht rostfreien Stahl, und die 12-molare Lösung explodiert schon bei Berührung mit Salpetersäure. $KBrO_4$ (stabil bis 275 °C) geht beim Erhitzen auf über 280 °C unter Sauerstoffabspaltung nicht analog $KClO_4$ in KBr, sondern in $KBrO_3$ über.

4.5 Sauerstoffsäuren des Iods

Hypoiodige Säure HIO. Schüttelt man eine wässerige Iodlösung mit Quecksilberoxid (vgl. S. 516), so erhält man vorübergehend die freie »Hypoiodige Säure« HIO ($2\,I_2 + 3\,HgO + H_2O \longrightarrow HgI_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HIO$), welche die schwächste der drei Hypohalogenigen Säuren darstellt (Dissoziationskonstante $2.3 \cdot 10^{-11}$). Sie ist sehr unbeständig und zersetzt sich rasch unter Disproportionierung – auf dem Wege über Iodige Säure – in Iod und Iodsäure:

$$5\,HIO \longrightarrow HIO_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O$$

(Reaktionsweg: $3\,HIO \longrightarrow 2\,HI + HIO_3$; $HIO_3 + 5\,HI \longrightarrow 3\,H_2O + 3\,I_2$). Etwas beständiger sind die »Hypoiodite« in wässeriger Lösung, die analog den Hypochloriten und -bromiten durch Einwirkung von Iod auf Alkalilaugen gewonnen werden können und die sowohl als Oxidations- als auch Reduktionsmittel wirken (vgl. Potentialdiagramm, S. 513). In kurzer Zeit gehen infolgedessen auch sie unter Disproportionierung in Iodid und Iodat über. Feste Metallhypoiodite sind bisher unbekannt.

Iodige Säure HIO_2. Über die Iodige Säure und ihre Salze, die »Iodite«, ist bisher wenig bekannt. IO_2^- stellt ein reaktives Zwischenprodukt der Disproportionierung von IO^- in Natronlauge dar (vgl. S. 513).

Iodsäure HIO_3. Darstellung. Die »Iodsäure« kann durch elektrochemische oder chemische Oxidation von Iod – in letzterem Falle mit konzentrierter Salpetersäure, Wasserstoffperoxid, Ozon oder Chlor – in wässeriger Lösung gewonnen werden, z. B.:

$$I_2 + 6\,H_2O + 5\,Cl_2 \rightleftharpoons 2\,HIO_3 + 10\,HCl\,.$$

Die im letzteren Falle gleichzeitig gebildete Salzsäure muss durch Silberoxid aus dem Gleichgewicht entfernt werden ($2\,HCl + Ag_2O \longrightarrow 2\,AgCl + H_2O$), da Iodsäure die Salzsäure in Umkehrung obiger Bildungsgleichung oxidiert (s. unten). Aus den Salzen kann die Säure durch Erwärmen mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden:

$$NaIO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons HIO_3 + NaHSO_4$$

Die Salze der Iodsäure, die »Iodate«, lassen sich ihrerseits durch Einwirkung von Iod auf heiße Alkalilaugen oder durch Oxidation von Iod mit Chloraten gewinnen:

$$3\,I_2 + 6\,OH^- \longrightarrow IO_3^- + 5\,I^- + 3\,H_2O;\quad I_2 + 2\,ClO_3^- \longrightarrow 2\,IO_3^- + Cl_2\,.$$

Auch durch Hochdruckoxidation von Iodid bei 600 °C mit Sauerstoff unter 100 bar sind sie nach $2\,I^- + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,IO_3^-$ zugänglich.

Eigenschaften. Die Iodsäure, die als einzige unter den Halogensäuren HXO_3 wasserfrei isoliert werden kann, kristallisiert in farblosen, durchsichtigen Kristallen von saurem, herbem Geschmack (Struktur: H-verbrückte (HO)IO_2-Pyramide; ∢(HO)IO = 97°, ∢OIO = 101.4°, Abstand HO–I 1.89 Å). Sie zersetzt sich thermisch bei 100 °C in HI_3O_8, bei 200 °C in I_2O_5 ($3\,HIO_3 \longrightarrow HIO_3 \cdot I_2O_5 + H_2O \longrightarrow 1.5\,I_2O_5 + 1.5\,H_2O$) und wirkt als mittelstarke Säure ($pK_S = 0.804$). Darüber hinaus ist sie ein kräftiges Oxidationsmittel ($E°$ für IO_3^-/I_2 1.19 V bei pH = 0) und verwandelt etwa Halogenid X^- in Halogene (X = Cl, Br, I):

$$IO_3^- + 5\,X^- + 6\,H^+ \longrightarrow IX + 2\,X_2 + 3\,H_2O,$$

Wasserstoffperoxid in Sauerstoff (vgl. »Bray-Liebhafsky-Reaktion«, S. 408), Arsenit in Arsenat ($IO_3^- + 3\,AsO_3^{3-} \longrightarrow I^- + 3\,AsO_4^{3-}$), Sulfit in Sulfat SO_4^{2-} ($IO_3^- + 3\,SO_4^{2-}$ bzw. $2\,IO_3^- + 5\,SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow I_2 + 5\,SO_4^{2-} + H_2O$).

Die von H. H. Landolt im Jahre 1886 entdeckte und zur Iod-Gewinnung genutzte (S. 487) Umsetzung von Iodat mit der 2.5-fachen Menge Sulfit in saurer Lösung zu Iod und Sulfat (»Landolt-Reaktion«) stellt eine »gekoppelte Reaktion« dar:

$$IO_3^- + 3\,SO_3^{2-} \longrightarrow I^- + 3\,SO_4^{2-}, \tag{12.18}$$

$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \longrightarrow 3\,I_2 + 3\,H_2O, \tag{12.19}$$

$$2\,I_2 + 2\,SO_3^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,I^- + 4\,H^+ + 2\,SO_4^{2-}. \tag{12.20}$$

Hierbei entsteht das Iod auf den Wegen (12.18) und (12.19) langsamer, als es auf dem Wege (12.20) verschwindet. Erst wenn nach einer bestimmten Zeit die zugegebene Menge Sulfit verbraucht ist und die Reaktionen (12.18) und (12.20) nicht mehr ablaufen können, liefert der Vorgang (12.19) sichtbare Mengen Iod. Führt man infolgedessen die Umsetzung in Anwesenheit von etwas Stärke durch, so färbt sich diese nach längerem (errechenbarem) Warten plötzlich blau. Man zählt die Landolt-Reaktion aus diesem Grunde zu den »Zeitreaktionen«. Die Umsetzungen (12.18), (12.19) und (12.20) sind ihrerseits aus jeweils mehreren Teilreaktionen zusammengesetzt (vgl. hierzu S. 523). So verläuft etwa die Umsetzung (12.20), die eine Teilreaktion der Folge (12.18) darstellt, auf dem Wege: $HO_3S^- + I{-}I \longrightarrow HO_3S{-}I + I^-$; $HSO_3I + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HI$. Geschwindigkeitsbestimmend ist jeweils nur die erste Teilreaktion von (12.18), (12.19) und (12.20). Ähnlich wie SO_3^{2-} reagieren die Reduktionsmittel Sn^{2+} und $S_2O_3^{2-}$ vollständig bzw. AsO_3^{3-} und $Fe(CN)_6^{4-}$ teilweise mit Iodat, bis die I^-/IO_3^--Komproportionierung zu I_2 einsetzt. Andererseits erfolgt die Reduktion von IO_3^- mit Hydroxylamin NH_2OH, Hydrazin N_2H_4 oder Hydrochinon $HO{-}C_6H_4{-}OH$ langsamer als die I^-/IO_3^--Komproportionierung, weshalb sich in diesen Fällen Iod von Reaktionsbeginn an abscheidet.

Salze. Die Alkalisalze der Iodsäure haben im Allgemeinen die Formel MIO_3 und enthalten das pyramidal gebaute »Iodat« IO_3^- (vgl. S. 512). Man kennt aber auch saure Salze der Zusammensetzung $MIO_3 \cdot HIO_3$ und $MIO_3 \cdot 2\,HIO_3$, bei denen die HIO_3-Moleküle über Wasserstoffbrücken an die IO_3^--Anionen gebunden sind. Die Iodate sind viel beständiger als die Chlorate und Bromate (KIO_3 zerfällt erst oberhalb 500 °C in KI und O_2), stellen aber immer noch ausgesprochene Oxidationsmittel dar ($E°$ für IO_3^-/I_2 in alkalischer Lösung = +0.20 V). So detonieren sie im Gemisch mit brennbaren Substanzen durch Schlag. Die Iodate der vierwertigen Metalle Ce, Zr, Hf, Th können aus 6-molarer HNO_3 ausgefällt werden, was zur Abtrennung dieser Metalle von anderen Metallen dienen kann. In Lösung addiert Iodat ein H_2O-Molekül gemäß $IO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2IO_4^-$ unter Bildung von »Dihydrogenmetaiodat« $H_2IO_4^-$ (formal Addition von OH^- an HIO_3; es lassen sich auch andere Basen wie Me_2SO an HIO_3 addieren). Beim Ansäuern zerfällt das Addukt wieder unter H_2O-Abspaltung in HIO_3 (vgl. HIO_4). Tatsächlich existiert eine »Metaiodsäure« H_3IO_4 ebensowenig wie eine »Orthoiodsäure« H_5IO_5 bzw. deren Salze M_3IO_4 (wippenförmiges »Metaiodat« IO_4^{3-}) und M_5IO_5 (quadratisch-pyramidales »Orthoiodat« IO_5^{5-}). Es lassen sich aber offensichtlich Salze kondensierter Meta- und Orthoiodsäuren gewinnen. So enthält $Cs_2I_4O_{11}$ Schichten aus quadratischen I^VO_5-Pyramiden (I^V in Pyramidenmitte) und trigonalen I^VO_3-Pyramiden (I^V an Pyramidenspitze) mit gemeinsamen O-Atomen.

Periodsäure HIO_4, Orthoperiodsäure H_5IO_6 (vgl. [9]). Darstellung. Oxidiert man Iodate (bzw. auch Iodide oder Iod) mit Chlor oder Hypochlorit in Natronlauge bei 100 °C, so entstehen »Periodate« (bezüglich der in Lösung tatsächlich vorliegenden Iod(VII)-Ionen s. unten):

$$IO_3^- + ClO^- \longrightarrow IO_4^- + Cl^-.$$

Aus der Lösung erhält man beim Abkühlen das Orthoperiodat $Na_3H_2IO_6$, das beim Umkristallisieren aus verdünnter Salpetersäure in das Periodat $NaIO_4$ übergeht. Analog den Perchloraten können Orthoperiodate darüber hinaus durch thermische Disproportionierung von Iodaten gewonnen werden, z. B.:

$$5\,Ba(IO_3)_2 \longrightarrow Ba_5(IO_6)_2 + 4\,I_2 + 9\,O_2\,.$$

In der Technik stellt man Periodate durch elektrochemische Oxidation von Iodat an PbO_2-Anoden oder durch chemische Oxidation von IO_3^- mit Chlor dar.

Die Orthoperiodsäure H_5IO_6 lässt sich durch Umsetzen des Bariumsalzes $Ba_3[H_2IO_6]_2$ mit konzentrierter Salpetersäure bzw. durch anodische Oxidation von Iodsäure HIO_3 gewinnen:

$$HIO_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons H_5IO_6 + 2\,H^+ + 2\,e^- \quad (E° = 1.60\,V).$$

Die aus wässeriger Lösung kristallisierende Säure bildet farblose, prismatische, an der Luft zerfließende Kristalle vom Smp. 128.5 °C. Sie geht beim Erhitzen im Vakuum (70 °C, 0.1–0.01 mbar) unter H_2O-Abspaltung in $2\,HIO_4 \cdot H_5IO_6$ über (früher als »Triperiodsäure« bezeichnet; farblose, pulverige, hygroskopische Substanz), die sich ihrerseits bei 100 °C im Vakuum unter weiterer H_2O-Abgabe in die Periodsäure HIO_4 (richtiger: »Polyperiodsäure« $(HIO_4)_x$) umwandelt (feinkristalline, schwach gelbliche, hygroskopische Substanz. Letztere verwandelt sich bei weiterer Erwärmung auf 150 °C im Vakuum unter H_2O- und O_2-Abspaltung über I_2O_6 in I_2O_5 (vgl. Iodoxide)). $2\,HIO_4 \cdot H_5IO_6$ bildet sich auch beim Behandeln von H_5IO_6 mit 97 %-iger H_2SO_4 bei Raumtemperatur, HIO_4 beim Behandeln von H_5IO_6 mit 100 %-iger H_2SO_4 bei 50 °C (die Iod(VII)-Säuren sind unter den angegebenen Bedingungen praktisch unlöslich in H_2SO_4). Beim Lösen in Wasser verwandeln sich beide Säuren unter H_2O-Aufnahme in die Säure H_5IO_6 – der einzigen in Wasser existenzfähigen Iod(VII)-Säure – zurück.

Strukturen. Die »Orthoperiodsäure« H_5IO_6 stellt ein Dihydrat $HIO_4 \cdot 2\,H_2O$ der Periodsäure dar (Abb. 12.13a), wobei beide H_2O-Moleküle an das Iod und nicht – wie im Falle von $HXO_4 \cdot 2\,H_2O = H_5O_2^+XO_4^-$ (X = Cl, Br) – an das Proton gebunden sind. Demgemäß ist das

Iod in H_5IO_6 sechsfach – und zwar oktaedrisch – von fünf OH-Gruppen und einem O-Atom koordiniert (Abstände HO–I/I–O = 1.89/1.78 Å). Die »Polyperiodsäure« (auch »Metaperiodsäure«) $(HIO_4)_x$, in welcher die I-Atome ebenfalls oktaedrisch von O-Atomen umgeben werden, stellt ein Polykondensat der Orthoperiodsäure dar. Die Kondensation erfolgt hierbei unter Abspaltung von jeweils zwei H_2O-Molekülen pro Kondensationsschritt auf dem Wege über »Diperiodsäure« $H_6I_2O_{10}$ (Abb. 12.13b) (nur Salze bekannt) und »Oligoperiodsäuren« $H_{6+n}I_{2+n}O_{10+4n}$ (auch Salze unbekannt), wobei Ketten aus verzerrten, untereinander *gauche*-kantenverbrückten IO_6-Oktaedern gebildet werden (Abb. 12.13c). Jede Kette ist über H-Brücken zwischen den OH^- und IO-Gruppen mit vier benachbarten, parallel verlaufenden Ketten verknüpft (Abstände I–O/I–OH und I–OI/O ·· ··O = 1.84/1.91 und 2.01/2.69 Å; Winkel IOH/OHO = 112/176°). Bezüglich der IO_4-Teilstruktur liegt Isotypie mit vielen Übergangsmetalltetrahalogeniden (z. B. UI_4) vor (S. 2077): die Oktaederlücken hexagonal-dichtest-gepackter O-Atome sind zu 1/4 mit I-Atomen in der Weise besetzt, dass Zick-Zack-Ketten von IO_6-Oktaedern mit gemeinsamen *gauche*-ständigen Kanten zustande kommen. Die Verbindung $2\,HIO_4 \cdot H_5IO_6$ liegt als Cokristallisat aus $(HIO_4)_x$ und H_5IO_6 vor.

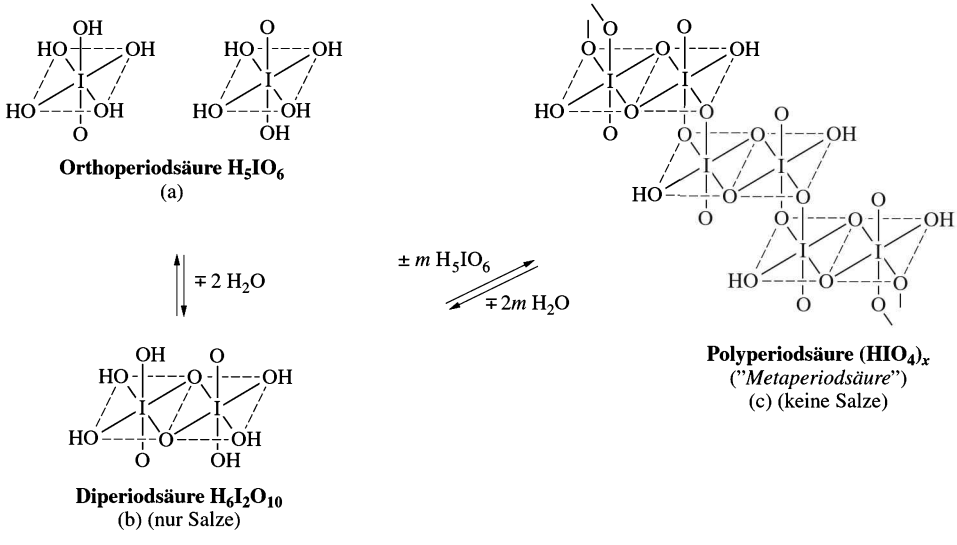


Abb. 12.13

Redox-Verhalten. Die Orthoperiodsäure H_5IO_6 wirkt – insbesondere in saurer Lösung – sehr stark oxidierend (vgl. Potentialdiagramm auf S. 513) und vermag etwa Mangan(II) in Permanganat, Sulfit in Sulfat oder organische 1,2-Diole unter CC-Spaltung in Ketone überzuführen (z. B. $HO{-}CMe_2{-}CMe_2{-}OH + H_4IO_6^- \longrightarrow 2\,Me_2C{=}O + IO_3^- + 3\,H_2O$).

Säure-Base-Verhalten. H_5IO_6 ist eine schwache mehrbasige Säure ($pK_1 = 3.29$, $pK_2 = 8.31$, $pK_3 = 11.60$; monomere Periodsäure HIO_4 wäre zum Unterschied von H_5IO_6 eine sehr starke Säure), die in saurer bis neutraler Lösung praktisch undissoziiert vorliegt. In sehr saurer Lösung (z. B. 10 M-$HClO_4$) geht sie nach $H_5IO_6 + H^+ \rightleftharpoons H_6IO_6^+$ ($K = 0.16$) in das »Orthoperiodonium-Ion« $H_6IO_6^+ = I(OH)_6^+$ (isoelektronisch mit $Te(OH)_6$, $Sb(OH)_6^-$ und $Sn(OH)_6^{2-}$; isolierbar als $(I(OH)_6)_2SO_4$) über. Außer Protonierungs- und Deprotonierungsgleichgewichten sind in wässeriger H_5IO_6-Lösung auch noch folgende zu Periodat IO_4^- bzw. Dihydrogendiperiodat $H_2I_2O_{10}^{4-}$ füh-

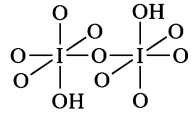
rende Dehydratisierungsgleichgewichte zu berücksichtigen:

$$H_4IO_6^- \rightleftharpoons IO_4^- + 2\,H_2O \qquad (K = 29);$$
$$2\,H_3IO_6^{2-} \rightleftharpoons H_2I_2O_{10}^{4-} + 2\,H_2O \qquad (K = 820).$$

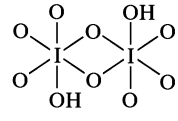
In schwach alkalischer Lösung liegen somit hauptsächlich IO_4^- neben geringen Mengen $H_4IO_6^-$, in stark alkalischer Lösung $H_2I_2O_{10}^{4-}$ neben geringen Mengen $H_3IO_6^{2-}$ vor.

Salze. Aus wässerigen Metallionen-haltigen H_5IO_6-Lösungen lassen sich in Abhängigkeit vom Metallion, vom pH-Wert, von den Konzentrationsverhältnissen und von der Temperatur unterschiedlich zusammengesetzte Salze der Iod(VII)-Säure auskristallisieren. So bildet sich etwa bei Zugabe von Cs^+-Ionen zu einer alkalischen H_5IO_6-Lösung ein Salz der Periodsäure HIO_4, nämlich Cäsium-periodat $CsIO_4$, das wie $KClO_4$ und $RbBrO_4$ in Wasser schwerlöslich ist (Verschiebung der in Lösung vorliegenden Gleichgewichte in Richtung IO_4^-). In entsprechender Weise lassen sich unter geeigneten Bedingungen Salze der Orthoperiodsäure H_5IO_6 mit den Anionen $H_4IO_6^-$, $H_3IO_6^{2-}$, $H_2IO_6^{3-}$ und IO_6^{5-} (z. B. Alkali- und Erdalkalimetallsalze, Ag_5IO_6, vgl. [9]) gewinnen. Auch von der bisher unbekannten Mesoperiodsäure H_3IO_5 (= $HIO_4 \cdot H_2O$: »halb zwischen« $HIO_4 \cdot 2\,H_2O$ und HIO_4) und den Diperiodsäuren $H_6I_2O_{10}$ und $H_4I_2O_9$ existieren Salze mit den Anionen IO_5^{3-}, $H_3I_2O_{10}^{3-}$, $H_2I_2O_{10}^{4-}$, $HI_2O_{10}^{5-}$, $I_2O_{10}^{6-}$ und $I_2O_9^{4-}$.

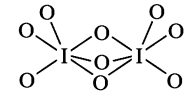
Strukturen. In den Periodaten liegen (anders als in $(HIO_4)_x$) meist IO_4^--Ionen mit der Koordinationszahl 4 des Iods (T_d-Symmetrie; tetraedrische Umgebung mit Sauerstoffatomen), in den Mesoperiodaten IO_5^{3-}-Ionen mit der Koordinationszahl 5 des Iods (C_{4v}-Symmetrie; quadratisch-pyramidale Umgebung mit Sauerstoffatomen), in allen anderen Salzen Iodat(VII)-Ionen mit der Koordinationszahl 6 des Iods vor (O_h-Symmetrie; oktaedrische Umgebung mit Sauerstoffatomen). Laut Röntgenstrukturanalyse sind in den von den hypothetischen Säuren $H_6I_2O_{10}$ (Abb. 12.14e) bzw. $H_4I_2O_9$ (Abb. 12.14f) abgeleiteten Diperiodaten jeweils zwei IO_6-Oktaeder über eine gemeinsame Kante bzw. Fläche verknüpft. Diperiodate des letzteren Typs entstehen aus Diperiodaten $M_4H_2I_2O_{10}$ durch intramolekulare H_2O-Abspaltung (z. B. $K_4H_2I_2O_{10} \cdot 8\,H_2O \longrightarrow K_4I_2O_9 + 9\,H_2O$ bei 110 °C). Interessanterweise wurden bisher keine Salze aufgefunden, die sich von einer hypothetischen Diperiodsäure $H_8I_2O_{11}$ (Abb. 12.14d) mit eckenverknüpften IO_6-Oktaedern ableiten würden.



(d) $H_2I_2O_{11}^{6-}$



(e) $H_2I_2O_{10}^{4-}$



(f) $I_2O_9^{4-}$

Abb. 12.14

Komplexe. Beim Vereinigen wässeriger Lösungen von Alkalimetall-orthoperiodat mit wässerigen Lösungen von Übergangsmetallionen M^{n+} bilden sich vielfach Orthoperiodat-Komplexe, die – selbst bei relativ hoher Oxidationsstufe des Metalls – erstaunlich stabil sind. Beispiel: $[M(IO_6)_2]^{6-}$ (M = Pd(IV), Pt(IV), Ce(IV)), $[M(IO_6)_2]^{7-}$ (M = Co(III), Fe(III), Cu(III), Ag(III), Au(III)), $[M(IO_6)_3]^{11-}$ (M = Mn(IV)). Die oktaedrischen IO_6^{5-}-Ionen wirken in den Komplexen als zweizähnige Chelatliganden.

5 Oxide und Fluoridoxide der Halogene

5.1 Überblick

Systematik. Von den vier Sauerstoffsäuren HXO_n ($n = 1,2,3,4$) des Chlors, Broms bzw. Iods leiten sich als Anhydride formal Halogenoxide der Formeln X_2O, X_2O_3, X_2O_5 und X_2O_7 ab ($2\,HXO_n \rightleftharpoons X_2O_{2n-1} + H_2O$). Darüber hinaus sind als gemischte Anhydride die Oxide X_2O_2 (Anhydride der Hypohalogenigen und Halogenigen Säuren), X_2O_4 (Anhydride der Halogenigen und Halogensäuren bzw. der Hypohalogenigen und Perhalogensäuren) und X_2O_6 (Anhydride der Halogen- und Perhalogensäuren) denkbar. Die Tab. 12.4 gibt die bisher von Chlor, Brom und Iod bekannten Oxide wieder. Analoge Summenformeln wie den Sauerstoffverbindungen des Chlors, Broms und Iods kommen auch den Sauerstoffverbindungen des Fluors zu (Tab. 12.4), in welchen das Halogen zum Unterschied von den zuerst genannten Verbindungen nicht der elektropositive, sondern der elektronegative Partner ist. Demgemäß bezeichnet man die Fluor-Sauerstoffverbindungen auch nicht als Fluoroxide, sondern – richtig – als Sauerstoff-fluoride.

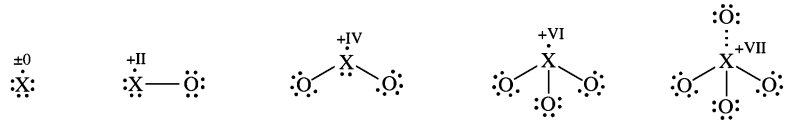
Strukturen. Das Halogenatom X (Abb. 12.15a) weist drei freie Elektronenpaare und ein freies Elektron auf, die zur Auffüllung der unvollständigen Elektronenschale von 1, 2, 3 oder 4 Sauer-

Tab. 12.4 Isolierte (Fettdruck) und nachgewiesene Halogenoxide (Smp./Sdp. [°C], ΔH_f [kJ mol^{-1}], in Klammern Zersetzungstemperatur).[a,b,c,d]

	Sauerstofffluoride	Chloroxide	Bromoxide	Iodoxide
X_2O	**OF_2** (200 °C) *Farbl.* Gas − 223.8/− 145.3 °C − 23.8 kJ mol^{-1}	**Cl_2O** (60 °C) *Gelbbraunes* Gas − 120.6/2.0 °C + 80.4 kJ mol^{-1}	**Br_2O** (− 40 °C) *Braune* Fl. Smp. − 17.5 °C ca. 110 kJ mol^{-1}	–
X_2O_2	**O_2F_2** (− 95 °C) *Orangerot*[a] − 163.5/− 57 °C + 19.8 kJ mol^{-1} | OF[b] + 126 kJ mol^{-1}	Cl_2O_2 mehrere konst.-Isom. + 130 kJ mol^{-1} | ClO[b] + 101.8 kJ mol^{-1}	– | BrO[b] + 125.8 kJ mol^{-1}	– | IO[b] + 175.1 kJ mol^{-1}
X_2O_3	(O_3F_2)[c]	**Cl_2O_3** (− 45 °C) *Dunkelbraun*[a] + 190 kJ mol^{-1}	**Br_2O_3** (− 40 °C) *Orangefarben*[a]	–
X_2O_4	**O_4F_2** (− 185 °C) *Rotbraun*[a] Smp. − 191 °C | O_2F[d]	**Cl_2O_4** (0 °C) *Gelbe* Fl. − 117/45 °C 180 kJ mol^{-1} | **ClO_2** (45 °C) *Gelbrotes* G. − 59/11 °C 102.6 kJ mol^{-1}	**Br_2O_4?** | BrO_2	**I_2O_4** (85 °C) *Gelbe* Sub. Smp. 130 °C | IO_2 **$I_2O_{4.5}$**
X_2O_5	–	(Cl_2O_5)[c]	**Br_2O_5** (− 20 °C) *Farbl.* Subst.	**I_2O_5** (300 °C) *Farbl.* Subst. − 158.2 Smp. 300 °C, kJ mol^{-1}
X_2O_6	–	**Cl_2O_6** *Rote* Fl. Smp. 3.0 °C | ClO_3 145 kJ mol^{-1}	(Br_2O_6)[c] | BrO_3	**I_2O_6** (150 °C) *Gelbe* Subst. | IO_3
X_2O_7	–	**Cl_2O_7** (expl.) *Farbl.* Fl. − 91.5/81.5 °C 272 kJ mol^{-1} | ClO_4 ≈ 270 kJ mol^{-1}	(Br_2O_7)[c]	(I_2O_7)[c]

a In kondensierter Phase.
b Dissoziationsenergie für OF/ClO/BrO/IO = 201.9/270/235/180 kJ mol^{-1}.
c Bisher unbekannt, Existenz denkbar.
d Dimerisierung < − 175 °C.

stoffatomen O dienen können (vgl. die Additionen von O an X^-, S. 164). Hierdurch kommt man zu linearen Halogenmonoxid- (Abb. 12.15b), gewinkelten Halogendioxid- (Abb. 12.15c), pyramidalen Halogentrioxid- (Abb. 12.15d) bzw. verzerrt-tetraedrischen Halogentetraoxid-Radikalen (Oxidationsstufen +II, +IV, +VI, »+VII«; eine Addition von O an O-Atome liegt im Falle der Spezies XOO (X = F, Cl) vor). Durch Delokalisierung im Sinne von [:X–O: ⟷ X=O:] verteilt sich die »Elektronenlücke« auf die Atome X und O (Erhöhung der XO-Bindungsordnung durch Mesomerie; vgl. BF_3, S. 148). Eine gleichmäßige Verteilung der 7 Bindungselektronen auf die 4 XO-Bindungen in XO_4 (Abb. 12.15e) mit der Folge eines tetraedrischen Baus des vorliegenden Chlortetraoxids (T_d-Symmetrie) unterbleibt jedoch nach neueren Ergebnissen; statt dessen beobachtet man zwei längere und zwei kürzere ClO-Bindungen (C_{2v}-Symmetrie). Die Abstände XO betragen in (Abb. 12.15b): 1.32 (F), 1.570 (Cl), 1.721 (Br), 1.867 Å (I), in (Abb. 12.15c): 1.470 (Cl), 1.644 Å (Br), in ClO_3: 1.50 Å die Winkel in (Abb. 12.15c): 117.4° (Cl), 114.3° (Br), 114° (I), in ClO_3: 113°.



(a) (b) (c) (d) (e)

Abb. 12.15

Bis auf isolierbares ClO_2 stellen die Radikale XO (X = F, Cl, Br, I), XO_2/XO_3 (X = Cl, Br, I) bzw. XO_4 (X = Cl) nur kurzlebige, in der Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturen isolierbare Spezies dar. Von (Abb. 12.15b–e) abgeleitete Kationen bzw. Anionen existieren demgegenüber in Salzen (vgl. S. 490, 544, Abb. 12.16).

$^{+III}XO^+$	$^{+V}XO_2^+$	$^{+VII}XO_3^+$	
Halogenosyl	**Halogenyl**	**Perhalogenyl**	
$^{+I}XO^-$	$^{+III}XO_2^-$	$^{+V}XO_3^-$	$^{+VII}XO_4^-$
Hypohalogenit	**Halogenit**	**Halogenat**	**Perhalogenat**

Abb. 12.16

Dimere aus Radikalen (Abb. 12.15a–e) unter- oder miteinander sind anders als die Radikale selbst in vielen Fällen isolierbar. Hierbei addieren sich X-Atome sowohl an das X- als auch an das O-Ende der Radikale XO_n unter Ausbildung von Halogen-Halogen- bzw. Halogen-Sauerstoff-Bindungen (bei XO_4 ist nur letztere Möglichkeit gegeben), wobei sich die XO_n-Radikale in der Regel unter Ausbildung von X–O–X-Gruppierungen verknüpfen (vgl. Unterkapitel 5.2–5.5). Beispiele für nachgewiesene oder isolierte Verbindungen, deren Strukturen in jedem Fall durch das VSEPR-Modell erklärt werden, sind etwa X–XO/X–XO_2/X–XO_3 (X jeweils Cl, Br, I), X–OX (X = F bis I), X–OXO (X = Cl, Br), X–OXO_2 (X = Cl, Br), Cl–$OClO_3$, O_2I–OIO, O_2X–OXO_2 (X = Br, I), O_3Cl–$OClO_3$ (ähnlich wie in den Iodsauerstoffsäuren neigt das Iod in seinen Oxiden zur Erhöhung der Koordinationszahl (s. unten). In Ausnahmefällen erfolgt die Dimensierung auch unter Ausbildung von Sauerstoff-Sauerstoff-Bindungen (z. B. XO–OX mit X = F, Cl, Br). Da F-Atome nur die Radikale OF und OOF mit Sauerstoff bilden, existieren auch nur wenige Sauerstofffluoride (vgl. nachstehend). F-Atome vereinigen sich aber mit anderen Radikalen XO_n – und zwar bevorzugt unter Ausbildung von F–X-Bindungen – zu mehr oder weniger beständigen Fluoridoxiden FXO_n ($n = 1, 2, 3$) des Chlors, Broms oder Iods (vgl. Unterkapitel 5.6).

Darstellung und Eigenschaften. Die Sauerstoffverbindungen des Fluors, Chlors, Broms und Iods sind hochreaktiv und neigen zum (teils explosiven) Zerfall in die Elemente. Wegen des endothermen Charakters aller Halogenoxide bis auf I_2O_5 (Tab. 12.4) kann deren Darstellung aus den Elementen nur unter Energiezufuhr erfolgen (elektrische Entladung von Halogen/Sauerstoff-Gemischen oder Umsetzung von Halogen mit Ozon als »chemisch aktiviertem« Sauerstoff). Eine Bildung von Halogen-Sauerstoff-Verbindungen ist darüber hinaus aus den Halogensauerstoffsäuren möglich, indem man diese durch Wasserentzug in ihre (normalen bzw. gemischten) Anhydride überführt. Schließlich lassen sich auch durch Umwandlung von Halogenoxiden auf dem Wege über ihre Spaltprodukte XO_n ($n = 1$–4) neue Halogen-Sauerstoff-Verbindungen gewinnen. Technisch werden insbesondere Cl_2O, ClO_2 und I_2O_5 erzeugt.

5.2 Sauerstoffverbindungen des Fluors

Vom Fluor sind bis jetzt mit Sicherheit drei diamagnetische Sauerstoffverbindungen (OF_2, O_2F_2 und – weniger gut untersucht – O_4F_2) sowie zwei paramagnetische Sauerstoffverbindungen (OF und O_2F) bekannt. Die Existenz weiterer Verbindungen O_nF_2 mit $n = 3, 5$ und 6 ist noch unsicher. Man kennt jedoch $F_3COOOCF_3$ und F(O)COOOC(O)F.

Sauerstoffdifluorid OF_2. Leitet man Fluor in Wasser oder eine 0.5-molare Natrium- oder Kaliumhydroxidlösung, so erhält man mit maximal 80 %-iger Ausbeute das (formale) Anhydrid OF_2 der Hypofluorigen Säure (S. 513):

$$2\,F_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,F^- + OF_2 + H_2O.$$

Das Sauerstoffdifluorid OF_2 ($\Delta H_f = +23.8\,kJ\,mol^{-1}$), das von der Lauge rasch abgetrennt werden muss (Weiterreaktion, s. unten), ist ein farbloses, sehr giftiges, die Atmungsorgane heftig angreifendes Gas, welches sich bei −145.3 °C zu einer intensiv gelben Flüssigkeit (Smp. −223.8 °C; Dichte bei −183 °C = $1.719\,g\,cm^{-3}$) verdichtet. Zum Unterschied vom Dichloroxid ist Sauerstoffdifluorid für sich nicht explosiv, sondern zerfällt erst beim Erwärmen auf 200–250 °C oder Belichten nach einem Radikalmechanismus in Fluor und Sauerstoff: $F_2O \longrightarrow F_2 + \frac{1}{2}\,O_2 + 23.8\,kJ$. In Wasser ist OF_2 etwas löslich (6.8 cm^3 in 100 cm^3 Wasser bei 0 °C). Die Lösung zeigt keine sauren, wohl aber stark oxidierende Eigenschaften (z. B. Oxidation aller Halogenwasserstoffe nach $OF_2 + 4\,HX(aq) \longrightarrow 2\,X_2 + H_2O + 2\,HF$). Bei Einwirkung des Gases auf Alkalilaugen entstehen keine »Hypofluorite« ($OF_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,OF^- + H_2O$), sondern Fluorid und Sauerstoff: $OF_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,F^- + O_2 + H_2O$.

Sauerstoffdifluorid ist ein gutes Oxidationsmittel, wenn auch weniger reaktionsfähig als Fluor. Beim Erwärmen setzt es sich mit zahlreichen Nichtmetallen (selbst mit Xenon) und Metallen unter Fluorid- und Oxidbildung um. Auch Nichtmetallverbindungen werden von OF_2 oxidiert. So explodiert ein Gemisch von H_2O-Dampf und OF_2 bei Zündung ($OF_2 + H_2O \longrightarrow O_2 + 2\,HF + 275.9\,kJ$); auch reagiert OF_2 z. B. mit OH^- ($\longrightarrow O_2$; s. oben), H_2S ($\longrightarrow S_8$, SF_n), N_3^- ($\longrightarrow N_2O, N_2$) oder COF_2 in Form seines F^--Addukts OCF_3^- ($\longrightarrow F_3COOOCF_3$) bei Raumtemperatur und darunter. Letztere Umsetzungen verlaufen wohl auf dem Wege assoziativer nucleophiler Substitutionen am O-Atom von OF_2 (vgl. HOF, S. 513), z. B.: (i) $F{-}O{-}F + OH^- \longrightarrow F^- + \{HO{-}O{-}F\} \longrightarrow FH + O_2 + F^-$. (ii) $F{-}O{-}F + 2\,N_3^- \longrightarrow 2\,F^- + \{N_3{-}O{-}N_3\} \longrightarrow 2\,F^- + 2\,N_2 + N_2O$ (das Sauerstoffdiazid-Intermediat besitzt nach ab-initio Studien C_2-Symmetrie und zerfällt unter Eliminierung von $2\,N_2$ auf dem Wege über cyclisches N_2O (C_{2v}) in lineares N_2O ($C_{\infty v}$) unter Abgabe von ca. $785\,kJ\,mol^{-1}$). (iii) $F{-}O{-}F + 2\,OCF_3^- \longrightarrow F_3CO{-}O{-}OCF_3 + 2\,F^-$. Sauerstoffdifluorid stellt demgegenüber kein Reduktionsmittel dar. Selbst Fluor in Anwesenheit von AsF_5 vermag OF_2 nicht zu oxidieren: $O^{II}F_2 + F_2 + AsF_5 \not\longrightarrow O^{IV}F_3^+AsF_6^-$ AsF_5 bewirkt statt dessen eine Zersetzung von OF_2 unter Sauerstoffreduktion: $2\,OF_2 + AsF_5 \longrightarrow O_2^+AsF_6^- + 1.5\,F_2$.

Das Molekül OF_2 ist wie das Wassermolekül H_2O gewinkelt (vgl. Tab. 10.5); der Bindungswinkel FOF beträgt 103.7°, der FO-Abstand 1.405 Å (ber. für FO-Einfachbindung: 1.41 Å). Die OF-Dissoziationsenergie beträgt 178.5 kJ mol^{-1} für die erste und 201.9 kJ mol^{-1} für die zweite OF-Bindung von OF_2.

Durch UV-Photolyse von OF_2 in einer N_2-Matrix bei 4 K kann man das Sauerstofffluorid-Radikal OF erzeugen ($OF_2 \longrightarrow OF + F$), das sich beim Erwärmen zu O_2F_2 dimerisiert. Der OF-Abstand in OF (1.32 Å) spricht wie beim isoelektronischen O_2^--Ion (S. 566) für einen Zwischenzustand zwischen einfacher (ca. 1.40 Å) und doppelter Bindung (ber. 1.20 Å).

Disauerstoffdifluorid O_2F_2. Unterwirft man ein äquimolekulares Gemisch von Fluor und Sauerstoff in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß bei 10–20 mbar der Einwirkung einer elektrischen Hochspannungs-Glimmentladung, so scheidet sich an den gekühlten Wänden eine Verbindung der Formel O_2F_2 als orangegelber fester Beschlag ab:

$$19.8\,kJ + F_2 + O_2 \rightleftharpoons O_2F_2\,.$$

Die Substanz, die in $CClF_3$ mit gelber Farbe löslich ist, schmilzt bei −163.5 °C zu einer orangeroten Flüssigkeit (Dichte bei −157 °C = 1.736 g cm^3) vom (extrapolierten) Siedepunkt −57 °C (Zers. ab −95 °C in die Elemente). Das gasförmige, schwach braune Disauerstoffdifluorid zerfällt bei −160 °C langsam (4 % pro Tag), oberhalb −100 °C rasch in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung in die Elemente (zum Zerfallsmechanismus vgl. S. 422).

O_2F_2 ist ein sehr starkes Fluorierungs- und Oxidationsmittel. So explodieren Gemische mit Alkoholen oder Kohlenwasserstoffen schon bei sehr tiefen Temperaturen. Mit elementarem Schwefel tritt selbst bei −180 °C Explosion ein. Cl_2 wird in ClF und ClF_3 übergeführt, H_2S in SF_6. Mit Fluoridionen-Akzeptoren wie BF_3 oder PF_5 (AsF_5, SbF_5) reagiert O_2F_2 unter Bildung von »Dioxygenylsalzen« ($O_2F_2 + BF_3 \longrightarrow O_2BF_4 + \frac{1}{2}F_2$; $O_2F_2 + PF_5 \longrightarrow O_2PF_6 + \frac{1}{2}F_2$). Die Salze enthalten das NO-isoelektronische Dioxygenyl-Ion O_2^+ (S. 565). Kohlenmonoxid setzt sich mit O_2F_2 in Gegenwart von Sauerstoff zu Bis(fluorformyl)trioxid um, das sich bereits unterhalb Raumtemperatur in Bis(fluorformyl)dioxid zersetzt: $F(O)C{-}O{-}O{-}O{-}C(O)F \longrightarrow F(O)C{-}O{-}O{-}C(O)F + \frac{1}{2}O_2$.

Die Molekülstruktur des O_2F_2 entspricht der des Wasserstoffperoxids (S. 597): die beiden Molekülhälften F−O in F−O−O−F sind um 87.5° gegeneinander verdreht, der FOO-Winkel beträgt 109.5° (Tetraederwinkel), der OO-Abstand ist mit 1.217 Å wesentlich kleiner als im H_2O_2 (1.475 Å) und entspricht dem im molekularen Sauerstoff (1.207 Å), was auf einen Doppelbindungsanteil im Sinne der Mesomerieformel

$$[F{-}\overset{+}{O}{=}O\ \ \bar{F} \longleftrightarrow F{-}O{-}O{-}F \longleftrightarrow \bar{F}\ \ O{=}\overset{+}{O}{-}F]$$

hindeutet (O−O-Einfachbindung ca. 1.45, O=O-Doppelbindung ca. 1.20 Å), womit auch der große FO-Abstand von 1.575 Å im Vergleich zu 1.405 Å in F_2O übereinstimmt (F-O-Einfachbindung ca. 1.40 Å). Die OO-Dissoziationsenergie beträgt 432.6 kJ mol^{-1}, die OF-Dissoziationsenergie 75 kJ mol^{-1}.

Tetrasauerstoffdifluorid O_4F_2 und Disauerstoffmonofluorid O_2F. Das durch Einwirkung einer elektrischen Entladung auf ein O_2/F_2-Gemisch (Molverhältnis 2 : 1) bei −200 °C und 10 mbar Druck gewinnbare Radikal O_2F dimerisiert bei tiefen Temperaturen (unterhalb −175 °C in zunehmenden Maße) zu O_4F_2 (dunkelrotbrauner Festkörper, Smp. −191 °C) und zersetzt sich oberhalb −185 °C in O_2 und F_2:

$$O_4F_2 \overset{-190\,°C}{\rightleftharpoons} 2\,O_2F \overset{>-185\,°C}{\longrightarrow} 2\,O_2 + F_2\,.$$

Tetrasauerstoffdifluorid O_4F_2, das sich aus zwei über eine schwache OO-Bindung verknüpften O_2F-Molekülhälften aufbaut (FOO ··OOF), sowie O_2F sind stärkere Fluorierungs- und Oxidationsmittel als O_2F_2. Wie O_2F_2 reagiert auch O_4F_2/O_2F mit Fluoridakzeptoren wie BF_3 leicht zu

Salzen mit dem Dioxygenyl-Ion: $O_2F + BF_3 \longrightarrow O_2^+BF_4^-$. In wasserfreiem HF(fl) ist Disauerstoffdifluorid O_2F_2 aufgrund geeigneter Solvatation ($O_2F + n\,HF \rightleftharpoons O_2^+ + H_nF_{n+1}^-$) bis −50 °C metastabil. Derartige Lösungen, die sich in einfacher Weise durch Zugabe von Alkalimetallfluoriden zu Lösungen von $O_2^+AsF_6^-$ in fl. HF gewinnen lassen ($O_2^+ + MF \longrightarrow O_2F + M^+$), besitzen stark oxidierende Eigenschaften und führen etwa Ag(II) in Ag(III), Au(III) in Au(V) oder Ni(II) in Ni(IV) über (Bildung von AgF_4^-, AuF_6^-, NiF_6^{2-}). Das Disauerstoff-fluorid-Radikal O_2F (isoelektronisch mit Ozonid O_3^-) ist gewinkelt gebaut und weist – analog O_2F_2 (s. oben) – eine starke, kurze OO-Bindung (Abstand: 1.217 Å, Dissoziationsenergie 463 kJ mol^{-1}) und eine schwache, lange OF-Bindung (Abstand: 1.575 Å, Dissoziationsenergie: 77 kJ mol^{-1}) auf.

5.3 Oxide des Chlors

Chlor bildet Oxide der Zusammensetzung XO_n (n = 1–4) und X_2O_n (n = 1–7), wobei allerdings Cl_2O_5 noch unbekannt ist und ClO, ClO_3, ClO_4 sowie Cl_2O_2 bisher nur in der Gasphase oder Matrix nachgewiesen wurden (vgl. Tab. 12.4). Neben Cl_2O ist insbesondere das Oxid ClO_2 von größerer Bedeutung.

Dichloroxid Cl_2O

Darstellung. Leitet man Chlor nicht in eine Aufschlämmung von Quecksilberoxid in Wasser ($2\,Cl_2 + 3\,HgO + H_2O \longrightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + 2\,HOCl$, S. 516), sondern über festes, feuchtes, frischbereitetes Quecksilberoxid bei 0 °C, oder behandelt man das Quecksilberoxid mit einer CCl_4-Lösung von Chlor, so erhält man statt der Hypochlorigen Säure HOCl ihr Anhydrid Cl_2O:

$$2\,Cl_2 + 3\,HgO \longrightarrow HgCl_2 \cdot 2\,HgO + Cl_2O.$$

Auch durch Reaktion von Cl_2 mit feuchtem Na_2CO_3 oder durch Ausschütteln des in wässeriger Lösung mit HOCl im Gleichgewicht stehenden Cl_2O ($2\,HOCl \rightleftharpoons Cl_2O + H_2O$) mit CCl_4 lässt sich Cl_2O in Technik und Laboratorium gewinnen.

Eigenschaften. Cl_2O ist ein gelbbraunes, unangenehm riechendes Gas, welches sich bei 2.0 °C (Sdp.) zu einer rotbraunen Flüssigkeit (Smp. −120.6 °C) kondensiert und in Wasser gut löslich ist. Beim Verdünnen einer gesättigten wässerigen Lösung (143.6 g Cl_2O pro 100 g Wasser) bildet sich in zunehmendem Ausmaß Hypochlorige Säure ($Cl_2O + H2O \rightleftharpoons 2\,HOCl$; vgl. S. 515). Mit Laugen ergibt das Oxid Hypochlorite. Als endotherme Verbindung (Tab. 12.4) zerfällt es beim Erhitzen oder beim Zusammenbringen mit brennbaren Substanzen (Schwefel, Phosphor, Ammoniak, organische Verbindungen) explosionsartig in seine Elemente. Nur bei Abwesenheit jeder Spur oxidierbarer Substanz lässt es sich unzersetzt destillieren. Das Chlor ist im Dichloroxid der positivere, der Sauerstoff der negativere Partner, weshalb Cl_2O mit Metallchloriden wie $SnCl_4$ (negativ polarisiertes Chlor) gemäß $SnCl_4 + Cl_2O \longrightarrow SnOCl_2 + 2\,Cl_2$ reagiert.

Das Cl_2O-Molekül ist wie das H_2O-Molekül gewinkelt (Winkel ClOCl = 110.9°; ClO-Abstand = 1.670 Å, ber. für Cl−O-Einfachbindung 1.65 Å). Die OCl-Dissoziationsenergie beträgt 144 kJ mol^{-1} für die erste und 270 kJ mol^{-1} für die zweite OCl-Bindung von Cl_2O (ΔH_f = +80.4 kJ mol^{-1}).

Man verwendet Cl_2O zur Produktion von Hypochloriten (insbesondere $Ca(OCl)_2$), als Bleichmittel für Textilien und Holzmelasse sowie zur Herstellung chlorierter organischer Lösungsmittel sowie von Chlorisocyanaten.

Chlordioxid ClO_2

Darstellung. Chlordioxid ClO_2, das in seiner Oxidationsstufe zwischen der Chlorigen Säure und Chlorsäure steht, lässt sich durch Reduktion der Chlorsäure gewinnen. Als Reduktionsmittel

kann die Chlorsäure selbst dienen, die hierbei gemäß der Disproportionierungsgleichung (12.21) in Perchlorsäure übergeht:

$$2\,HClO_3 \rightleftharpoons HClO_2 + HClO_4 \quad (12.21)$$

$$HClO_2 + HClO_3 \rightleftharpoons H_2O + 2\,ClO_2 \quad (12.22)$$

$$3\,HClO_3 \rightleftharpoons 2\,ClO_2 + HClO_4 + H_2O\,. \quad (12.23)$$

Erforderlich ist dabei, dass das bei der Anhydridbildung (12.22) entstehende Wasser aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Man verfährt daher bei der Darstellung so, dass man konzentrierte Schwefelsäure bei 0 °C auf Kaliumchlorat einwirken lässt; die dabei in Freiheit gesetzte Chlorsäure ($KClO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_3 + KHSO_4$) disproportioniert sich dann gemäß (12.21), und die konzentrierte Schwefelsäure bindet das Wasser (12.22). In der besprochenen Weise dient die Umsetzung (12.23) u. a. zum qualitativ-analytischen Nachweis von Chlorat, dessen Vorliegen indirekt aus der Bildung von ClO_2 bei der Behandlung der Analysensubstanz mit konzentrierter H_2SO_4 folgt (ClO_2 gibt sich seinerseits akustisch zu erkennen, indem es unter den Darstellungsbedingungen nach seiner Bildung explodiert).

Im Laboratorium verwendet man zur Überführung von Chlorsäure in ClO_2 allerdings zweckmäßiger feuchte Oxalsäure $H_2C_2O_4 = HO_2C{-}CO_2H$ bei 90 °C als Reduktionsmittel:

$$HClO_3 + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O + 2\,CO_2 \quad (12.24)$$

$$HClO_2 + HClO_3 \rightleftharpoons H_2O + 2\,ClO_2 \quad (12.25)$$

$$2\,HClO_3 + H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2\,ClO_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O\,. \quad (12.26)$$

Dann tritt als Oxidationsprodukt der Oxalsäure Kohlendioxid auf (12.24), welches das – in reinem Zustande explosive – gasförmige Chlordioxid verdünnt, sodass es gefahrlos zu handhaben ist. In der Praxis verfährt man dabei so, dass man auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure Schwefelsäure einwirken lässt. Sehr reines ClO_2 entsteht darüber hinaus durch Reduktion von Silberperchlorat mit Chlor bei 90 °C: $2\,AgClO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2\,ClO_2 + 2\,O_2 + 2\,AgCl$ bzw. durch Oxidation von Natriumchlorit mit Chlor: $2\,NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,ClO_2 + 2\,NaCl$.

Technisch benutzt man zur Darstellung von Chlordioxid aus Natriumchlorat Schwefeldioxid (Reaktionsmedium: 3–5 molare H_2SO_4) bzw. konzentrierte Salzsäure als Reduktionsmittel für Chlorsäure:

$$2\,HClO_3 + SO_2 \longrightarrow 2\,ClO_2 + H_2SO_4, \quad (12.27)$$

$$2\,HClO_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,ClO_2 + Cl_2 + 2\,H_2O\,. \quad (12.28)$$

Das Chlordioxid wird entweder an Ort und Stelle verwendet oder in einem Gemisch von Natronlauge und Wasserstoffperoxid absorbiert ($2\,ClO_2 + 2\,NaOH + H_2O_2 \longrightarrow 2\,NaClO_2 + 2\,H_2O + O_2$) und die Lösung auf Walzentrocknern zu festem Natriumchlorit (S. 519) eingedampft, das beim Ansäuern ($NaClO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow HClO_2 + NaHSO_4$) oder bei Einwirkung von Chlor ClO_2 freigibt:

$$5\,HClO_2 \longrightarrow 4\,ClO_2 + HCl + 2\,H_2O, \quad (12.29)$$

$$2\,NaClO_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + 2\,ClO_2\,. \quad (12.30)$$

Mechanismen. Die Reduktion von Chlorsäure in stark saurer Lösung nach (12.28) erfolgt offensichtlich auf dem Wege über eine nucleophile Substitution von H_2O in protonierter Chlorsäure $H_2OClO_2^+$ durch Chlorid, wobei sich das gebildete instabile Substitutionsprodukt »Dichlor-

dioxid« $ClClO_2$ anschließend zu Chlor und Chlordioxid zersetzt:

$$HO{-}ClO_2 + H^+ \rightleftharpoons H_2\overset{+}{O}{-}ClO_2$$

$$Cl^- + H_2\overset{+}{O}{-}ClO_2 \rightleftharpoons Cl{-}ClO_2 + H_2O$$

$$Cl{-}ClO_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + ClO_2$$

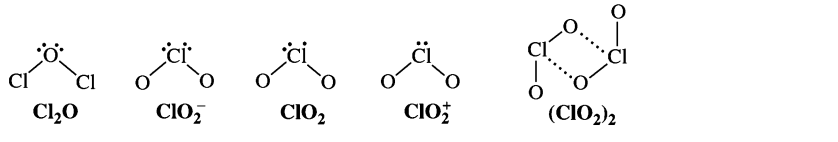
$$HOClO_2 + H^+ + Cl^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + ClO_2 + H_2O\,.$$

Dass $ClClO_2$ durch Cl^- nicht in Cl_2 und ClO_2^- übergeführt wird, geht auf die geringe Nucleophilität von Cl^- unter den Reaktionsbedingungen und die vergleichsweise hohe Bildungstendenz des Radikals ClO_2 zurück: $Cl^- + Cl{-}ClO_2 \longrightarrow Cl{-}Cl + ClO_2^-$ langsamer als $2\,Cl{-}ClO_2 \longrightarrow Cl{-}Cl + 2\,ClO_2$. Im Falle von $BrBrO_2$ und IIO_2 ist umgekehrt die Nucleophilität von Br^- und I^- hoch, die Bildungstendenz von BrO_2 und IO_2 klein, sodass Halogenid die Oxide in letzteren Fällen in Br_2/BrO_2^- und I_2/IO_2^- verwandelt.

Auch bei der Erzeugung von ClO_2 nach (12.29) stellt das Oxid $ClClO_2$ ein Reaktionszwischenprodukt dar: $HClO_2 + HClO_2 \longrightarrow HClO + HClO_3$ (geschwindigkeitsbestimmend); $HClO + HClO_2 \longrightarrow ClClO_2 + H_2O$. Analoges gilt für die Bildung von ClO_2 nach (12.30): $Cl_2 + ClO_2^- \longrightarrow ClClO_2 + Cl^-$. In beiden Fällen zersetzt sich entstandenes $ClClO_2$ anschließend wieder gemäß: $2\,ClClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$, wobei das Chlor weiterreagiert, z. B.: $Cl_2 + HClO_2 \longrightarrow HCl + ClClO_2$.

Physikalische Eigenschaften. Chlordioxid, das erste, vor knapp 200 Jahren bekannt gewordene Halogenoxid, ist ein gelbrotes, giftiges Gas (MAK = $0.28\,mg\,m^{-3}$ bzw. 0.1 ppm) von scharfem, durchdringendem Geruch, das sich durch Abkühlung leicht zu einer rotbraunen Flüssigkeit (Sdp. 11 °C) und durch noch stärkere Abkühlung zu orangeroten Kristallen (Smp. −59 °C) verdichten lässt (vgl. Tab. 12.4). Es ist in Wasser gut löslich (besser als Chlor; 20 Raumteile in 1 Raumteil Wasser bei 4 °C $\widehat{=}$ 8 g ClO_2 pro Liter H_2O). Aus der wässerigen, im Dunkeln beständigen und an Licht zersetzlichen ($\longrightarrow HClO_3$, HCl) dunkelgrünen Lösung lassen sich »Clathrate« $ClO_2 \cdot 8(\pm 2)\,H_2O$ gewinnen (S. 591).

Strukturen. Das Radikal ClO_2 ist wie das Cl_2O^-, ClO_2^-- bzw. ClO_2^+-Teilchen gewinkelt (C_{2v}-Symmetrie) und stellt eines der wenigen Moleküle mit ungerader Elektronenzahl ohne Dimerisationsneigung dar (vgl. NO, NO_2). Die Bindungslänge (s. Abb. 12.17) verringert sich in der Reihe Cl_2O (isoelektronisch mit Cl_2F^+), ClO_2^- ($\widehat{=}\,ClF_2^+$), ClO_2 ($\widehat{=}\,SO_2^-$) und ClO_2^- ($\widehat{=}\,SO_2$) und entspricht bei Cl_2O einer einfachen bei ClO_2^+ einer doppelten und bei ClO_2^- sowie ClO_2 einem Zwischenzustand zwischen einfacher und doppelter Bindung (ber. für ClO-Einfach- und -Doppelbindung 1.65 und 1.45 Å; bzgl. der ClO-Doppelbindung mit ko- und heterovalenten Bindungsanteilen vgl. S. 166) (s. Abb. 12.17).



	Cl_2O	ClO_2^-	ClO_2	ClO_2^+	$(ClO_2)_2$
d	1.696 Å	1.57 Å	1.470 Å	1.408 Å	1.471/1.476/2.708 Å
∢	110.9°	110.5°	117.4°	118.9°	115.6° (**O−Cl−O**), 101.5° (**O···Cl−O**)

Abb. 12.17

Der Bindungswinkel ist entsprechend der verschieden großen Zahl abstoßender freier Elektronen am Zentralatom (vgl. VSEPR-Modell) in Cl_2O und ClO_2^- (4 freie Elektronen) erwartungsgemäß kleiner als in ClO_2 und ClO_2^+ (3 bzw. 2 freie Elektronen). Der gewinkelte Bau der Teilchen

Cl_2O, ClO_2^-, ClO_2, ClO_2^+ mit 20, 20, 19 bzw. 18 Valenzelektronen ergibt sich auch über eine MO-Betrachtung (vgl. S. 389). Aus letzterer folgt zudem die beobachtete ClO-Abstandsverkürzung und OClO-Winkelvergrößerung (Abspaltung von Elektronen aus antibindenden MOs, Annäherung an 16-Elektronenmoleküle AB_2 mit linearem Bau).

Beim Übergang in den festen Zustand dimerisiert sich ClO_2 unter Verlust seines Paramagnetismus zu diamagnetischem $(ClO_2)_2$ (lose Verbrückung über zwei O-Brücken; C_{2h}-Symmetrie; vgl. Formelbild). Dimerisierungsgleichgewichte unter Ausbildung einer Element-Element-Bindung wurden auch für die 19 e-Systeme NF_2 und S_3^- aufgefunden; während das 19 e-Teilchen SO_2^- praktisch nur dimer, die Teilchen O_3^- und P_3^{4-} nur monomer sind. Festes ClO_2 lässt sich einerseits als Chlorosylchlorat $OCl{-}OClO_2$ (Chlor(III,V)-oxid) beschreiben, wobei ein exoständiges O-Atom des Chloratteils – bei gleichzeitiger Lockerung der $OClO{-}ClO_2$-Bindung – eine Bindungsbeziehung mit dem Cl-Atom der Chlorosylgruppe eingeht. Andererseits sprechen die schwachen Cl ··O-Bindungen in $(ClO_2)_2$ für eine $\pi^*\pi^*$-Bindung zwischen den ClO-Gruppen des ClOClO-Vierrings (vgl. hierzu $(I_2)_2^{2+}$ bzw. $(Cl_2)_2^+$, S. 394).

Chemische Eigenschaften. Thermisches und photochemisches Verhalten. Chlordioxid ist entsprechend seinem endothermen Charakter äußerst explosiv und zerfällt schon bei gelindem Erwärmen auf über 45 °C durch Schlag, am Licht oder bei Berührung mit oxidierbaren Stoffen unter »Knall« in Chlor und Sauerstoff (flüssiges ClO_2 explodiert bei −40 °C). Die ClO-Dissoziationsenergie beträgt 273 kJ mol^{-1} für die erste und 270 kJ mol^{-1} für die zweite ClO-Bindung von ClO_2 ($\Delta H_f = 102.6$ kJ mol^{-1}).

$$ClO_2 \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2 + O_2 + 102.6\,kJ$$

Der thermische und photochemische Zerfall von ClO_2 wird durch die Dissoziation: 273 kJ + ClO_2 ⟶ ClO + O unter Zwischenbildung von Chlormonoxid ClO ausgelöst. Andere Zerfallszwischenprodukte sind ClOO, Cl_2O_3, Cl_2O_4 und Cl_2O_6. Letztere Produkte lassen sich unter geeigneten Bedingungen auch in Substanz fassen (s. unten).

Redox-Verhalten. Die meisten Metalle werden von ClO_2 zu einer Mischung von Oxiden und Chloriden oxidiert. Ebenso wirken die wässerigen Lösungen stark oxidierend ($E°$ für $ClO_2/ClO_2^- = +1.19$ V, für $ClO_2/Cl^- = +1.50$ V). Eine Reduktion zu Chloriten beobachtet man etwa mit den Metallen Mg, Zn, Cd, Ni (⟶ $M(ClO_2)_2$) sowie Al (⟶ $Al(ClO_2)_3$), eine Reduktion zur Hypochloritstufe mit NO_2 (⟶ $ClONO_2$). Die Oxidation von ClO_2 ist u. a. mit Fluor F_2 (⟶ $FClO_2$), Ozon O_3 (⟶ Cl_2O_6) und rauchender Schwefelsäure $H_2SO_4 \cdot n\,SO_3$ (⟶ $[ClO_2^+]_2S_3O_{10}^{2-}$) möglich.

Säure-Base-Verhalten. In Wasser tritt allmählich (am Licht rascher) in Umkehrung der Bildungsgleichung (12.25) Umsetzung zu Chloriger Säure und Chlorsäure ein: $2\,ClO_2 + H_2O \longrightarrow HClO_2 + HClO_3$; die Chlorige Säure zersetzt sich dabei schnell weiter, sodass letzten Endes Salzsäure und Chlorsäure als Disproportionierungsprodukte auftreten: $6\,ClO_2 + 3\,H_2O \longrightarrow HCl + 5\,HClO_3$. In alkalischen Lösungen, die ClO_2 stürmisch zersetzen, bleibt die Stufe der Chlorigen Säure erhalten:

$$2\,ClO_2 + 2\,OH^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O\,,$$

da die Chlorite beständiger sind als die ihnen zugrunde liegende Säure. Auch die Einwirkung von Hydrogenperoxid O_2H^- (statt OH^-) führt zur Disproportionierung von ClO_2: $2\,ClO_2 + 2\,O_2H^- \longrightarrow ClO_2^- + ClO_4^- + H_2O_2$. Gebildetes Peroxochlorat $ClO_4^- = O_2Cl{-}O{-}O^-$ ist jedoch instabil und zerfällt unter O_2-Abgabe in Chlorit ClO_2^-. Insgesamt wird demnach ClO_2 durch alkalisches Wasserstoffperoxid in Chlorit verwandelt (vgl. S. 519). Ammoniak (eingesetzt in Form von $NaNH_2$) verwandelt ClO_2 in Tetrachlorkohlenstoff u. a. in ein Amid $ClO_2(NH_2)$ der Chlorsäure (isolierbar als Natriumsalz).

Verwendung. Chlordioxid (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) dient – gegebenenfalls in Form des stabilen Pyridinaddukts $ClO_2 \cdot py$ – in wässeriger Lösung zu Bleich-, Desinfektions- und Chlorierungszwecken. Anders als bei der Chlorbleiche bzw. der Wasserchlorierung verursacht die ClO_2-Holzmelassenbleichung bzw. ClO_2-Trinkwasserdesinfektion keine Chlorlignin- bzw. Chlorkohlenwasserstoff-Bildung.

Weitere Chloroxide

Dichlormonoxid Cl_2O. Bezüglich des isolierbaren Chloroxids ClOCl vergleiche das Unterkapitel 5.3.1. Ein Konstitutionsisomeres hiervon, das Chloroxid ClClO, bildet sich möglicherweise intermediär als Folge der Einwirkung von Chlorid auf Chlorit im sauren Milieu ($Cl^- + ClO_2^- + 2\,H^+ \longrightarrow ClClO + H_2O$; $Cl^- + ClClO \longrightarrow ClCl + ClO^-$; vgl. S. 523).

Chlormonoxid ClO. Das Radikal Chlormonoxid ($\Delta H_f = 101.8\,kJ\,mol^{-1}$; $r_{ClO} = 1.569\,Å$; $E_{Diss.}$ ca. $270\,kJ\,mol^{-1}$) bildet sich als Reaktionszwischenprodukt u. a. durch Photolyse oder Mikrowellenentladung von Cl_2/O_2-Gemischen, beim thermischen oder photochemischen Zerfall von ClO_2 (s. oben) oder Cl_2O und durch Reaktion von Chloratomen mit Cl_2O oder O_3. In der Atmosphäre entsteht ClO durch den Prozess

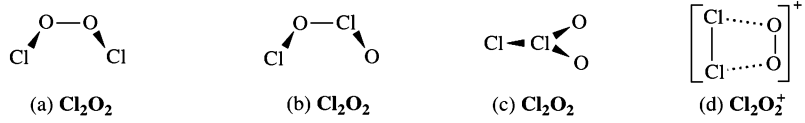
$$Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$$

in großer Menge, wobei die benötigten Cl-Atome und O_3-Moleküle ihrerseits in der Luft durch photochemische Reaktionen von Chlorfluorkohlenwasserstoffen (früher aus Spraydosen, Kühlschränken, Lösungsmitteln) mit Sauerstoff erzeugt werden (vgl. S. 575f). Die ClO-Bildung ist in der Atmosphäre unerwünscht, da das Radikal den lebensschützenden Ozonschild der Erde abzubauen vermag (vgl. S. 579).

Dichlordioxid Cl_2O_2. Erzeugtes ClO verschwindet durch Dimerisierung zu Dichlordioxid (ΔH_f ca. $130\,kJ\,mol^{-1}$):

$$2\,ClO \longrightarrow Cl_2O_2 + 73\,kJ\,,$$

welches u. a. die Struktur eines »Dichlorperoxids« besitzt (Abb. 12.18a; $r_{ClO} = 1.70\,Å$; $r_{OO} = 1.43\,Å$; $\sphericalangle ClOO = 110°$, $\sphericalangle ClOOCl = 81°$).



(a) Cl_2O_2 (b) Cl_2O_2 (c) Cl_2O_2 (d) $Cl_2O_2^+$

Abb. 12.18

Es zerfällt thermisch nach $ClOOCl + M \longrightarrow Cl_2 + O_2 + 130\,kJ$ (M = Stoßpartner) und photochemisch nach $80\,kJ + ClOOCl \longrightarrow Cl + OOCl$; $33\,kJ + OOCl \longrightarrow O_2 + Cl$. Die in der Atmosphäre auf diese Weise gebildeten Chloratome katalysieren den O_3-Zerfall; vgl. Ozonloch, S. 579). Vergleichbaren Energiegehalt wie ClOOCl hat das isomere »Chlorylchlorid« $Cl{-}ClO_2$ (Abb. 12.18c; ΔH_f ca. $135\,kJ\,mol^{-1}$; $r_{ClCl} = 2.22\,Å$, $r_{ClO} = 1.44\,Å$, $\sphericalangle ClClO/OClO = 103.5/116.0°$), höheren Energiegehalt das »Chlorchlorit« $Cl{-}OClO$ (Abb. 12.18b; ΔH_f ca. $170\,kJ\,mol^{-1}$). Letzteres Oxid bildet sich möglicherweise ebenfalls durch ClO-Dimerisierung und wandelt sich dann in das Isomer $ClClO_2$ um, welches seinerseits auch aus der Reaktion von Chlorid und Chlorat in saurem Medium hervorgeht ($Cl^- + ClO_3^- + 2\,H^+ \longrightarrow ClClO_2 + H_2O$; $Cl^- + ClClO_2 \longrightarrow ClCl + ClO_2^-$ bzw. $2\,ClClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$; vgl. S. 523) bzw. durch Reaktion von $FClO_2$ mit Elementchloriden wie BCl_3, $AlCl_3$ oder von

Chloratomen mit ClO_2 gebildet wird. Es zerfällt in der Gasphase thermisch nach 2. Reaktionsordnung (!) zu Cl_2 und ClO_2 ($2\,ClClO_2 \longrightarrow Cl_2 + 2\,ClO_2$; $\tau_{½}$ ca. 1 Min. bei 25 °C, 4 mbar; $ClClO_2$ ist also in der Stratosphäre metastabil und isomerisiert sich in der Tieftemperaturmatrix photochemisch in ClOClO und ClOOCl. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das violette Dichlordioxid-Kation $Cl_2O_2^+$. Es entsteht durch Reaktion von Cl_2 mit $O_2^+SbF_6^-$ in fl. HF bzw. HF/SbF_5 bei −78 °C neben Cl_4^+ (S. 492) und lässt sich als Salz $Cl_2O_2^+SbF_6^-$ oder $Cl_2O_2^+Sb_2F_{11}^-$ isolieren. Es ist im Sinne von Abb. 12.18d als $\pi^*\pi^*$-Addukt von Cl_2^+ und $^1O_2$ (Singulett-Sauerstoff, vgl. S. 567) deutbar (Abstände Cl−Cl/Cl−O/O−O im planar-trapezförmigen Ion $Cl_2O_2^+$ (Gegenion SbF_6^-) 1.916/2.425/1.185 Å).

Dichlortrioxid Cl_2O_3 entsteht bei der Tieftemperaturphotolyse von ClO_2 neben Cl_2O_6, Cl_2 und O_2 (siehe Cl_2O_4) auf dem Wege: $ClO + ClO_2 \rightleftharpoons Cl_2O_3 + 46\,kJ$. Die bei −78 °C metastabile Verbindung zerfällt bei −45 °C (Smp.) langsam, bei 0 °C explosionsartig in die Elemente. Das Oxid ist als Chlorchlorat Cl−$OClO_2$ (Chlor(I,V)-oxid) zu beschreiben (Abstände Cl−$OClO_2$/ClO−ClO_2/ClOClO−O = 1.75/1.84/1.42 Å; Winkel Cl−O−ClO_2/ClO−Cl−O/O−Cl−O = 108.1/96.4/114.30°; pyramidales ClO_3).

Chlordioxid ClO_2. Bezüglich des bei Raumtemperatur isolierbaren (metastabilen) Chlordioxids OClO (vgl. oben, S. 534). Ein Konstitutionsisomeres hiervon, das bei Raumtemperatur nicht isolierbare (instabile) Radikal ClOO (analog OOF gebaut; $\Delta H_f = +88\,kJ\,mol^{-1}$; ClO-Dissoziationsenergie $+33\,kJ\,mol^{-1}$) bildet sich u. a. durch Photolyse von OClO in einer Tieftemperaturmatrix sowie als kurzlebiges Zwischenprodukt des Zerfalls von Chlormonoxid ClO (s. oben).

Dichlortetraoxid Cl_2O_4 bildet sich bei niedrigen Temperaturen durch photochemische Dimerisierung von ClO_2 in rostfreien Stahlgefäßen sowie durch Chlorierung von Perchlorat mit Chlorfluorsulfonat:

$$2\,ClO_2 \xrightarrow{h\nu} Cl_2O_4, \quad CsClO_4 + ClOSO_2F \xrightarrow{(-45\,°C)} CsSO_3F + Cl_2O_4.$$

Das Oxid, das gemäß der Formulierung Cl−$OClO_3$ ein Chlorperchlorat (Chlor(I, VII)-oxid) darstellt, zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam gemäß: $2\,Cl_2O_4 \longrightarrow Cl_2 + O_2 + Cl_2O_6$ in Chlor, Sauerstoff und – weiter zerfallendes – Dichlorhexaoxid (möglicher Reaktionsweg: $ClOClO_3 \longrightarrow ClO + ClO_3$; $2\,ClO \longrightarrow Cl_2 + O_2$; $2\,ClO_3 \longrightarrow Cl_2O_6$).

Dichlorpentaoxid Cl_2O_5 ist bisher unbekannt.

Chlortrioxid ClO_3 (pyramidal) entsteht u. a. (Tab. 12.4) gemäß $ClOClO_3 \longrightarrow ClO + ClO_3$ bei der Vakuum-Blitzpyrolyse bei 400 °C, 10^{-3} mbar und lässt sich durch Abschrecken mit Inertgasen (Verdünnung 1 : 400) in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Es spaltet bei Bestrahlung ($\lambda > 420\,nm$) nach $ClO_3 \longrightarrow ClO_2 + O$ Sauerstoffatome ab, die in der Ne-Matrix gemäß $ClO_2 + O \longrightarrow OClOO \longrightarrow ClO + O_2$, in der O_2-Matrix gemäß $O_2 + O \longrightarrow O_3$ verschwinden.

Dichlorhexaoxid Cl_2O_6. Darstellung. Cl_2O_6 wird zweckmäßig durch Oxidation von Chlordioxid mit sauerstoffverdünntem Ozon (äquimolare Mengen; 2 mbar) bei 0 °C unter Nutzung eines Daniell'schen Hahns (s. dort) dargestellt:

$$2\,ClO_2 + 2\,O_3 \longrightarrow (2\,ClO_3 + 2\,O_2) \longrightarrow Cl_2O_6 + 2\,O_2.$$

Eigenschaften. Dichlorhexaoxid stellt eine schwarzrote, ölige, stark oxidierend wirkende, diamagnetische, in CCl_4 lösliche Flüssigkeit dar, die bei 3 °C zu tiefroten Kristallen erstarrt und bei 203 °C (extrapoliert) unter Bildung eines rotbraunen Dampfes siedet. Gasförmiges (und wohl

auch flüssiges) Cl_2O_6 hat die im Formelbild (e) wiedergegebene Struktur eines Chlorylperchlorats $O_2Cl{-}OClO_3$ (Chlor(V,VII)-oxid; C_s-Symmetrie) mit kovalent verknüpften ClO_2- und ClO_4-Molekülteilen:



Abb. 12.19

Es ist bei Raumtemperatur in trockener Glasapparatur kurzlebig ($\tau_{½}$ bei 1 mbar ca. 8 min) und zerfällt thermisch in Cl_2O_4, ClO_2 und O_2, photochemisch ausschließlich in ClO_2 und O_2:

$$Cl_2O_6 \longrightarrow Cl_2O_4 + O_2, \qquad Cl_2O_6 \longrightarrow 2\,ClO_2 + O_2$$

(Zerfallsweg: $O_2Cl{-}O{-}ClO_3 \longrightarrow Cl{-}O{-}ClO_3 + O_2$; $O_2Cl{-}O{-}ClO_3 \longrightarrow ClO_2 + ClO_4 \longrightarrow 2\,ClO_2 + O_2$; keine Dissoziation in $2\,ClO_3$!). Längerlebig als Cl_2O_6-Gas ist festes und flüssiges Dichlorhexaoxid, das unterhalb −30 °C gefahrlos gelagert werden kann, falls organische Stoffe (z. B. Schliffett), die Cl_2O_6 unter Explosion angreifen, ferngehalten werden. In fester Phase kommt Cl_2O_6 die in Formelbild (f) wiedergegebene Struktur mit isolierten ClO_2^+ und ClO_4^--Ionen zu (CsCl-Struktur; ClO_2^+ ist auch mit Gegenionen wie BF_4^-, GeF_5^-, $S_3O_{10}^{2-}$ isolierbar; Struktur siehe S. 536. Im Kristall verknüpfen die ClO_4^--Anionen die ClO_2^+-Kationen über schwache O ··Cl-Bindungen zu polymeren Zick-Zack-Ketten (ψ-trigonal-bipyramidaler Bau von O ··ClO_2^+ ··O).

Ozon O_3 führt Cl_2O_6 bei Raumtemperatur langsam in Cl_2O_7 über: $Cl_2O_6 + O_3 \longrightarrow Cl_2O_7 + O_2$. Mit Wasser reagiert es als gemischtes Anhydrid:

$$Cl_2O_6 + H_2O \rightleftharpoons HClO_3 + HClO_4,$$

mit Alkalilaugen unter Bildung von Chlorat und Perchlorat, mit Fluorwasserstoff teilweise gemäß: $Cl_2O_6 + HF \rightleftharpoons FClO_2 + HClO_4$. Es kann zur Darstellung von Perchloraten eingesetzt werden, z. B. $CrO_2Cl_2 + 2\,Cl_2O_6 \longrightarrow CrO_2(ClO_4)_2 + Cl_2 + 2\,ClO_2$. Stickstoffmonoxid setzt aus Cl_2O_6 Chlordioxid in Freiheit: $NO + Cl_2O_6 \longrightarrow ClO_2 + NO^+ClO_4^-$.

Dichlorheptaoxid Cl_2O_7. Darstellung. Cl_2O_7 entsteht als Anhydrid der Perchlorsäure ($2\,HClO_4 \rightleftharpoons Cl_2O_7 + H_2O$) bei der vorsichtigen Entwässerung von Perchlorsäure mit Phosphorpentaoxid ($P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HPO_3$) bei −10 °C:

$$2\,HClO_4 + P_2O_5 \longrightarrow Cl_2O_7 + 2\,HPO_3$$

und kann – sofern gewisse Vorsichtsmaßregeln wegen der explosiven Natur des Oxids ($\Delta H_f = +272\,kJ\,mol^{-1}$) beachtet werden – im Vakuum direkt von der polymeren Metaphosphorsäure abdestilliert werden.

Eigenschaften. Dichlorheptaoxid ist eine farblose, flüchtige, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 81.5 °C und Erstarrungspunkt −91.5 °C. Bei Berührung mit einer Flamme oder durch Schlag explodiert es heftig. Unter gewöhnlichen Bedingungen ist Cl_2O_7 aber beständiger (und damit weniger stark oxidierend) als die übrigen Chloroxide; so greift es z. B. Schwefel, Phosphor oder Papier in der Kälte nicht an. Mit Wasser bildet es Perchlorsäure, mit Alkalilaugen Perchlorate. Seine Struktur entspricht der Formel $O_3Cl{-}O{-}ClO_3$ (C_2-Symmetrie; äußerer ClO-Abstand = 1.42 Å, innerer ClO-Abstand = 1.72 Å; ClOCl-Winkel = 118.6°). Danach ist das Chlorylperchlorat $O_3Cl{-}OClO_3$ isoelektronisch mit dem Disulfat-Ion $S_2O_7^{2-}$. Der thermische Zerfall wird durch eine monomolekulare Dissoziation in Chlortrioxid und das Radikal Chlortetraoxid ausgelöst: $135\,kJ + Cl_2O_7 \longrightarrow ClO_3 + ClO_4$.

Chlortetraoxid ClO_4. vgl. hierzu das auf S. 531 Besprochene.

5.4 Oxide des Broms

Brom bildet die Oxide Br_2O_n ($n = 1, 3, 5$; vgl. Tab. 12.4). BrO_2 lässt sich – anders als ClO_2 (S. 534) – nicht in Substanz isolieren, sondern nur als reaktive Zwischenstufe nachweisen (vgl. Tab. 12.4).

Dibromoxid Br_2O. Darstellung. Das Oxid Br_2O entsteht analog Cl_2O (S. 534) bei der Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxid:

$$2\,Br_2 + 3\,HgO \longrightarrow HgBr_2 \cdot 2\,HgO + Br_2O\,.$$

Verfährt man hierbei so, dass man Bromdampf über erwärmtes Quecksilberoxid leitet, so erhält man ein hauptsächlich aus Brom und nur zu wenigen Prozenten aus Dibromoxid bestehendes Gasgemisch. Der Gehalt des Reaktionsprodukts an Dibromoxid lässt sich auf über 40 % des Bromgehalts steigern, wenn man die Umsetzung von Brom und Quecksilberoxid in Tetrachlorkohlenstoff vornimmt. Am besten wird Br_2O durch elektrische Durchladung eines 1 : 5 Gemischs aus Br_2/O_2, Auskondensieren der gebildeten Produkte bei −196 °C und Abpumpen der leichter flüchtigen Produkte bei −60 °C im Vakuum oder durch Hydrolyse von $BrOTeF_5$ gewonnen.

Eigenschaften. Dibromoxid ist nur bei tiefen Temperaturen beständig. Es stellt bei diesen Temperaturen einen dunkelbraunen, festen, nadelförmig kristallisierenden, im Hochvakuum sublimierbaren Stoff von stechendem, chlorkalkähnlichem Geruch dar (gewinkeltes Molekül; C_{2v}-Symmetrie; BrO-Abstand 1.838 Å, BrOBr-Winkel 112.3° im Gas). Beim Erwärmen auf über −40 °C beginnt es zu zerfallen. Beim Schmelzpunkt (−17.5 °C) ist die Zersetzung schon recht lebhaft. Sie führt zu Brom und Sauerstoff ($Br_2O \longrightarrow Br_2 + 12\,O_2 +$ ca. 110 kJ), sodass die zunächst schwarzbraune Flüssigkeit bald die rotbraune Farbe des flüssigen Broms annimmt. In reinem Tetrachlorkohlenstoff löst sich Dibromoxid mit moosgrüner Farbe. Beim Schütteln dieser Lösung mit Natronlauge entsteht Hypobromit (das sich leicht zu Br^- und BrO_3^- disproportioniert):

$$Br_2O + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaOBr + H_2O\,.$$

Br_2O ist also das Anhydrid der Hypobromigen Säure. Aus Iodiden setzt Br_2O Iod in Freiheit, welches von Br_2O seinerseits zu I_2O_5 oxidiert wird.

Dibromtrioxid Br_2O_3 und -pentaoxid Br_2O_5. Darstellung. Durch Ozonisierung einer Lösung von Brom in $CFCl_3$ bei −78 °C erhält man einen zitronengelben Feststoff, der sich durch Methylenchlorid in CH_2Cl_2-lösliches Br_2O_3 (orangefarbene Lösung) und CH_2Cl_2-unlösliches farbloses Br_2O_5 trennen lässt (entsteht bei langer Ozonisierung ausschließlich).

Eigenschaften. Aus der CH_2Cl_2-Lösung kristallisiert Br_2O_3 bei −90 °C in orangefarbenen Nadeln aus, die sich ab −40 °C (auf dem Wege über Br_2O?) in Br_2 und O_2 zersetzen. Br_2O_3 kommt die Struktur eines Brombromats $Br{-}OBrO_2$ zu (Brom(I,V)-oxid; gewinkelte BrOBr-Gruppe: 111.2°; $Br{-}OBrO_2$-Abstand 1.85 Å; pyramidale BrO_3-Gruppe mit Br an der Pyramidenspitze: BrO-Abstände 2 × 1.61, 1 × 1.85 Å; OBrO-Winkel rund 105°; *syn*-Konformation); die Moleküle bilden in fester Phase polymere Zick-Zack-Ketten $\cdot\cdot O_2BrOBr\cdot\cdot O_2BrOBr\cdot\cdot$ mit langen Br ··O-Bindungen (2.54 Å), welche über lange Br ··Br-Bindungen (2.99 Å) mit isolierten Br_2O_3-Baueinheiten verknüpft sind. Das Oxid disproportioniert sich in Laugen (auf dem Wege über BrO^- und BrO_3^-) zu Br^- und BrO_3^- und reagiert mit Fluor u. a. zu $FBrO_2$. Das CH_2Cl_2-unlösliche Oxid Br_2O_5 lässt sich aus Propionitril in farblosen Kristallen auskristallisieren, die bei ca. −20 °C unter Zersetzung schmelzen. Es hat als Anhydrid der Bromsäure $HBrO_3$ die Struktur eines Bromylbromats $O_2Br{-}OBrO_2$, dessen terminale O-Atome auf Deckung stehen (gewinkelte BrOBr-Gruppe: 121.2°; pyramidale BrO_3-Gruppe mit Br an der Pyramidenspitze: BrO-Abstände 2 × 1.61, 1 × 1.89 Å; OBrO-Winkel 94/103/109°; vgl. Formel (Abb. 12.20a) für I_2O_5 mit Br anstelle I).

5.5 Oxide des Iods

Iod bildet Oxide der Zusammensetzung IO_n ($n = 1$–3; vgl. Tab. 12.4) und X_2O_n ($n = 4$–6) sowie das Oxid I_4O_9 ($\widehat{=} I_2O_{4.5}$). Von größerer Bedeutung ist nur Diiodpentaoxid I_2O_5.

Diiodpentaoxid I_2O_5. Darstellung. Zum Unterschied von der Chlorsäure und Bromsäure lässt sich Iodsäure durch Erwärmen auf 200 °C auf dem Wege über »HI_3O_8« in ihr Anhydrid überführen, welches seinerseits mit Wasser auf dem Wege über »HI_3O_8« Iodsäure zurückbildet (handelsübliches »I_2O_5« besteht meist aus HI_3O_8, einem Cokondensat $HIO_3 \cdot I_2O_5$ aus HIO_3 und I_2O_5):

$$3\,HIO_3 \underset{+\,H_2O}{\overset{200\,^\circ C,\,-H_2O}{\rightleftharpoons}} HIO_3 \cdot I_2O_5 \underset{+\,\frac{1}{2}\,H_2O}{\overset{200\,^\circ C,\,-\frac{1}{2}\,H_2O}{\rightleftharpoons}} 1\frac{1}{2}\,I_2O_5\,. \qquad (12.31)$$

Das so entstehende »Diiodpentaoxid« I_2O_5 stellt ein weißes kristallines Pulver dar, das als exotherme Verbindung erst beim Schmelzpunkt in die Elemente zerfällt, aus denen es umgekehrt in einer Glimmentladung gewonnen werden kann:

$$158.2\,kJ + I_2O_5 \underset{\text{Glimmentladung}}{\overset{\approx 300\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} I_2 + 2\frac{1}{2}\,O_2\,.$$

Eigenschaften. Von flüssigem Schwefetrioxid wird I_2O_5 bei 100 °C unter Entzug von O^{2-} gemäß (12.32) in farbloses Iodyldisulfat $(IO_2)_2S_2O_7$ übergeführt (auch aus HIO_3 in 20 %-igem Oleum bei 195 °C zugänglich), von Iod in konzentrierter Schwefelsäure gemäß (12.33) zu farblosem Bis(iodosyl)sulfat $(IO)_2SO_4$ reduziert und in wasserfreier Phosphorsäure bei 310–330 °C in ein Produkt umgewandelt, das nach Zugabe von konz. H_2SO_4 zum Reaktionsgemisch die leuchtend gelbe Verbindung $(I_3O_6)HSO_4$ liefert (anstelle des Anhydrids I_2O_5 setzt man die Säure H_5IO_6 ein). Mit Kohlenmonoxid reagiert I_2O_5 bei 170 °C quantitativ gemäß (12.34) zu Kohlendioxid und Iod, was zur iodometrischen Bestimmung von CO durch Titration des gebildeten Iods herangezogen wird.

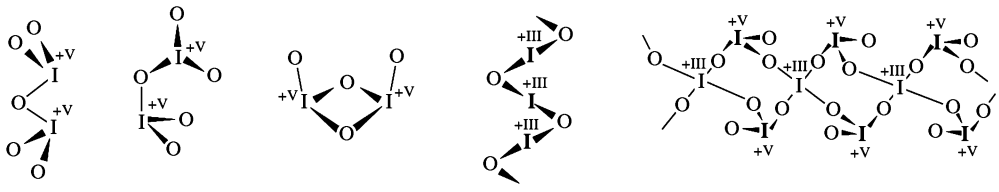
$$I_2O_5 + 2\,SO_3 \longrightarrow (IO_2)_2S_2O_7 \qquad (12.32)$$

$$3\,I_2O_5 + 2\,I_2 + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,(IO)_2SO_4 + 5\,H_2O \qquad (12.33)$$

$$I_2O_5 + 5\,CO \longrightarrow I_2 + 5\,CO_2 \qquad (12.34)$$

Strukturen. Diiodpentaoxid I_2O_5 hat in der gemäß (12.31) gebildeten Verbindung $HIO_3 \cdot I_2O_5$ die in Abb. 12.20a wiedergegebene Struktur (terminale O-Atome auf Deckung = ekliptische oder synperiplanare Konformation, vgl. S. 529; Abstände IO_{exo}/IO_{endo} = 1.78/1.95 Å; Winkel $O_{exo}IO_{exo}/O_{exo}IO_{endo}/IOI$ = 95–100°/93–102°/139°). Reines I_2O_5 weist die Struktur in Abb. 12.20b auf (terminale O-Atome auf Lücke = staggered oder synclinale Konformation; Abstände IO_{exo}/IO_{endo}= 1.80/1.96 Å; Winkel $O_{exo}IO_{exo}/O_{exo}IO_{endo}/IOI$ = 96–98°/88–97°/126°). Die IO_3-Gruppen weisen pyramidalen Bau auf (I an der Pyramidenspitze). Im Kristall sind die I_2O_5-Moleküle durch schwache I ··O-Bindungen zu einem dreidimensionalen Netzwerk so verbrückt, dass jedes I-Atom verzerrt pseudo-oktaedrisch von einem freien Elektronenpaar und fünf O-Atomen umgeben ist. In kristallinem $HIO_3 \times I_2O_5$ weisen die I-Atome von I_2O_5 eine verzerrt-oktaedrische Koordination von sechs O-Atomen auf.

Im Bis(iodosyl)disulfat $(IO_2)_2S_2O_7$ sind die Iodyl-Kationen IO_2^+ im Sinne von Abb. 12.20c zu Dimeren $I_2O_4^{2+}$ mit planaren, viergliedrigen IOIO-Ringen verbrückt, wobei die beiden terminalen O-Atome *cis*-ständig oberhalb einer Ringseite lokalisiert sind (Abstände IO_{exo}/IO_{endo} = 1.75/1.90 bzw. 2.00 Å; Winkel $O_{exo}IO_{endo}/O_{endo}IO_{endo}/IOI$ = 97–99/77/102°). Die $S_2O_7^{2-}$-Gruppen verknüpfen die $I_2O_4^{2+}$-Gruppen im Kristall zu eindimensional unendlichen Ketten, wobei die trigonal-pyramidalen IO_3-Einheiten in $I_2O_4^{2+}$ dann pseudo-trigonal-bipyramidal strukturiert vorliegen. Im Bis(iodosyl)sulfat $(IO)_2SO_4$ liegt das Iodosyl-Kation IO^+ im Sinne von Abb. 12.20d polymerisiert in Form von Spiralketten $-O-I-O-I-O-I^-$ vor (IO-Abstand 1.97 Å; Winkel



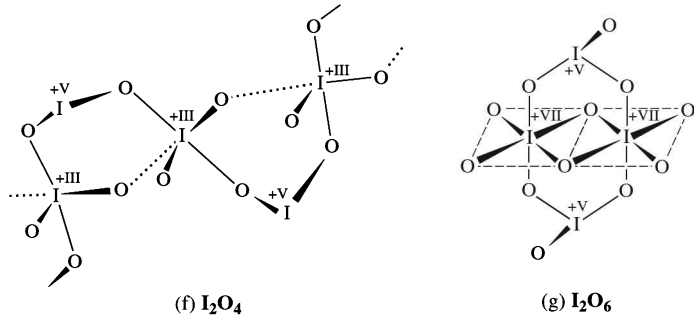
(a) I_2O_5 (b) I_2O_5 (c) $I_2O_4^{2+}$ (d) $[IO^+]_n$ (e) $[I_3O_6^+]_n$

Abb. 12.20

OIO/IOI = 95.2/127.1°). Die SO_4^{2-}-Ionen verknüpfen die $[IO^+]_x$-Ketten zu zweidimensionalen Schichten, worin die I-Atome quadratisch-planar von vier O-Atomen umgeben sind. Auch das Isopolykation $I_3O_6^+$ in der Verbindung $(I_3O_6)HSO_4$ ist im Sinne von Abb. 12.20e polymer. $[I_3O_6^+]_x$ ist hiernach an doppelt so vielen pyramidalen I^VO_3- wie quadratisch-planaren $I^{III}O_4$-Einheiten aufgebaut. Die Koordination von Iod der I^VO_3-Gruppen wird durch drei schwächere Bindungen zu O-Atomen aus den $I_3O_6^+$-Ketten bzw. HSO_4^--Ionen auf sechs erhöht (verzerrt-oktraedrische Umgebung).

Diiodtetraoxid I_2O_4. Das Oxid I_2O_4 entsteht z. B. bei mehrtägiger Einwirkung von heißer konzentrierter Schwefelsäure auf Iodsäure ($3\,HIO_3 \longrightarrow I_2O_4 + HIO_4 + H_2O$) als gelbes, körniges Pulver. Beim Erhitzen disproportioniert es oberhalb 85 °C gemäß: $5\,I_2O_4 \longrightarrow 4\,I_2O_5 + I_2$ (umgekehrt bildet es sich aus I_2O_5 und I_2 in konz. H_2SO_4 auf dem Wege über $(IO)_2SO_4$ (vgl. Gl. (12.33)) gemäß: $4\,(IO)_2SO_4 + 4\,H_2O \longrightarrow I_2O_4 + I_2 + 4\,H_2SO_4$). In heißem Wasser löst es sich unter Bildung von Iodat und Iodid. Strukturell stellt I_2O_4 ein Iodyliodit $O_2I{-}OIO$ (Iod(V,III)-oxid) dar mit gewinkelten I^VO_2-Einheiten (IO-Abstände 1.80 und 1.85 Å; OIO-Winkel 97°) und gewinkelten $I^{III}O_2$-Einheiten (IO-Abstände 1.93 Å, OIO-Winkel 95.8°). Beide Einheiten sind über I−O−I-Brücken im Sinne der Formulierung (Abb. 12.21f) zu polymeren Zick-Zack-Ketten $(I_2O_4)_x$ verknüpft mit gewinkelten I^VO_2- und tetraedischen $I^{III}O_4$-Gruppen, wobei die Koordinationszahl des I^{III}-Atoms durch einen schwachen intermolekularen Kontakt zu einem O-Atom noch um eins erhöht wird.

Diiodhexaoxid I_2O_6. Im Unterschied zu Perchlorsäure lässt sich Periodsäure nicht in ein Anhydrid (Diiodheptaoxid I_2O_7), sondern nur in Diiodhexaoxid I_2O_6 verwandeln. Letzteres wird als blassgelber Festkörper bei der – unter Zersetzung erfolgenden – Entwässerung eines Gemischs von H_5IO_6 in konz. H_2SO_4 erhalten. Auch bei der Entwässerung eines Gemischs von HIO_3 und H_5IO_6 mit 95 %-iger H_2SO_4 sowie bei der thermischen Zersetzung von HIO_4 bei 117 °C im Vakuum entsteht I_2O_6 ($HIO_3 + H_5IO_6 \longrightarrow I_2O_6 + 3\,H_2O$; $2\,HIO_4 \longrightarrow I_2O_6 + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2$). I_2O_6 ist unter Feuchtigkeitsausschluss unbegrenzt haltbar und bis über 100 °C stabil. Bei 150 °C zerfällt



(f) I_2O_4 (g) I_2O_6

Abb. 12.21

es gemäß: $I_2O_6 \longrightarrow I_2O_5 + \frac{1}{2} O_2$. In Wasser löst es sich unter Wärmeentwicklung und Bildung von HIO_3 und H_5IO_6. Struktur. I_2O_6 stellt ein Iod(V,VII)-oxid dar und liegt im Kristall als Dimer I_4O_{12} vor, welches im Sinne von Abb. 12.21g aus zwei kantenverknüpften $I^{VII}O_6$-Oktaedern aufgebaut ist, welche mit ihren axialen O-Atomen gemeinsame Ecken mit den O-Atomen von zwei I^VO_3-Einheiten bilden. Jedes I_4O_{12}-Molekül ist über schwächere I ··O-Bindungen mit jeweils vier I_4O_{12}-Molekülen so verknüpft, sodass $(I_4O_{12})_n$-Schichten entstehen.

Tetraiodnonaoxid I_4O_9. Kann durch Einwirkung von Ozon auf Iod in CCl_4 bei −78 °C in quantitativer Ausbeute als hellgelber, hygroskopischer Festkörper gewonnen werden und zerfällt beim Erhitzen auf über 75 °C gemäß $2\,I_4O_9 \longrightarrow 3\,I_2O_5 + I_2 + 1\frac{1}{2} O_2$. Die Verbindung ist ähnlich wie I_2O_4 als Iod(III,V)-oxid aufzufassen und reagiert mit Alkalilauge unter Bildung von Iodat und Iodid: $3\,I_4O_9 + 12\,OH^- \longrightarrow I^- + 11\,IO_3^- + 6\,H_2O$. Strukturell könnte I_4O_9 ein Iodat $I_3O_6^+IO_3^-$ darstellen (s. oben).

5.6 Fluoridoxide des Chlors, Broms und Iods

Systematik. Von den Halogenigen, Halogen- und Perhalogen-Säuren HOXO, $HOXO_2$ und $HOXO_3$ (X = Cl, Br, I) leiten sich durch Austausch der OH-Gruppe gegen F Fluorderivate des Typs FXO, FXO_2 und FXO_3 ab (formal Kombinationen der Radikale F mit XO, XO_2 und XO_3, vgl. S. 530). Da in ihnen F der elektronegative, XO_n der elektropositive Molekülteil darstellt, formuliert man die Verbindungen zweckmäßigerweise wie folgt:

XOF, XO_2F und XO_3F. Eine weitere Substitution von zweiwertigen O-Atomen gegen zwei einwertige F-Atome führt ausgehend von XO_2F zu Fluoridoxiden des Typs XOF_3, ausgehend von XO_3F zu Fluoridoxiden des Typs XO_2F_3 sowie XOF_5 (bei weiterem Ersatz von O gegen F erhält man die bereits auf S. 508 behandelten Halogenfluoride XF_5 und XF_7). Die bisher bekannten Fluoridoxide der Halogene sind in Tab. 12.5 zusammengestellt.

Unter den in Tab. 12.5 wiedergegebenen Verbindungen sind die Halogenosylfluoride XOF im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) gewinkelt (C_s-Symmetrie), die Halogenylfluoride XO_2F pyramidal (C_s; IO_2F ist polymer), die Perhalogenylfluoride XO_3F tetraedrisch (C_{3v}), die Halogenosyltrifluoride XOF_3 wippenförmig (C_s), die Halogenyldifluoride XO_2F_3 trigonal-bipyramidal (C_{2v}; IO_2F_3 ist über O-Brücken dimer) und die Halogenosylpentafluoride XOF_5 oktaedrisch (C_{4v})

Tab. 12.5 Fluoridoxide der Halogene[a].

	Von HXO_3 abgeleitete Fluoridoxide		Von HXO_4 abgeleitete Fluoridoxide		
X	XO_2F	XOF_3	XO_3F	XO_2F_3	XOF_5
Cl	ClO_2F Farbloses Gas Smp. −115 °C Sdp. −6 °C Zers. >250 °C	$ClOF_3$ Farbloses Fl. Smp. −42 °C Sdp. +27 °C Zers. >300 °C $\Delta H_f = -148\,kJ\,mol^{-1}$	ClO_3F[b] Farbloses Gas Smp. −146.49 °C Sdp. −46.67 °C Zers. >300 °C $\Delta H_f = -23.9\,kJ\,mol^{-1}$	ClO_2F_3 Farbloses Gas Smp. −81.2 °C Sdp. −21.6 °C	–
Br	BrO_2F Farblose Fl. Smp. −9 °C Zers. >55 °C	$BrOF_3$ Farblose Fl. Smp. −5 °C bis Zers. ca. 20 °C	BrO_3F Farbloses Gas Smp. −110 °C Zers. ca. 20 °C	–	–
I	$(IO_2F)_n$ Farblose Krist. Smp. >200 °C Zers. >200 °C	IOF_3 Farblose Nadeln Zers. >110 °C	IO_3F Farblose Krist. Zers. >100 °C	$(IO_2F_3)_n$ Gelbe Subst. Smp. 41 °C	IOF_5[b] Farblose Fl. Smp. 4.5 °C

a Man kennt auch instabile, von HXO_2 abgeleitete Fluoridoxide XOF (X = Cl, Br)[b].
b Es existieren auch Hypofluorite Cl(OF), $ClO_2(OF)$, *cis*- und *trans*-$IOF_4(OF)$.

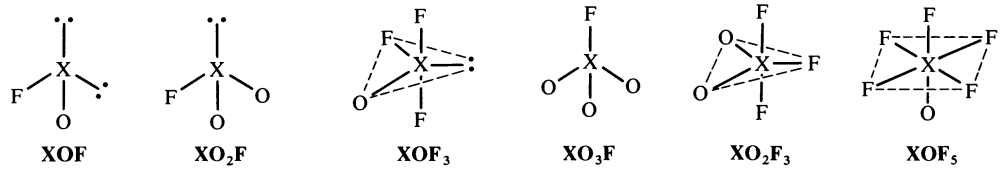


Abb. 12.22

gebaut (vgl. Abb. 12.22). Die Fluoridoxide neigen zur Abgabe eines Fluorids an Akzeptoren wie BF_3, SnF_4, AsF_5, SbF_5: Bildung von XO^+ (im Falle IO^+ polymer), XO_2^+ (gewinkelt, im Falle IO_2^+ polymer), XO_3^+ ? (planar). Andererseits vermögen die Fluoridoxide Fluorid von Donatoren wie KF oder BaF_2 aufzunehmen: Bildung von $XO_2F_2^-$ (wippenförmig), XOF_4^- (quadratisch-pyramidal), $XO_2F_4^-$ (oktaedrisch).

Chlorosylfluorid ClOF bildet sich durch teilweise Hydrolyse gemäß $ClF_3 + H_2O \longrightarrow ClOF + 2\,HF$ in verdünnter Gasphase als thermolabile, zu ClF und ClO_2F disproportionierende Verbindung ($\tau_{1/2}$ bei 100 Pa ca. 3 min). Es ist thermodynamisch stabiler als das isomere Hypofluorid Cl(OF). Bromosylfluorid BrOF ist instabiler als ClOF und ließ sich bisher nur in der Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturen nachweisen.

Chlorylfluorid ClO_2F (isoelektronisch mit PF_3 und SOF_2) kann als Derivat der Chlorsäure aus Kaliumchlorat mit ClF_3 (O/F-Austausch) sowie besonders einfach durch Fluorierung von ClO_2 mittels AgF_2 (oder BrF_3) als farbloses, hydrolyseempfindliches Gas gewonnen werden:

$$6\,KClO_3 + 4\,ClF_3 \longrightarrow 6\,ClO_2F + 6\,KF + 2\,Cl_2 + 3\,O_2 \quad \text{bzw.}$$
$$ClO_2 + AgF_2 \longrightarrow ClO_2F + AgF\,.$$

Es ist in flüssiger Phase zum Teil gemäß $2\,ClO_2F \longrightarrow ClO_2^+ + ClO_2F_2^-$ dissoziiert und lässt sich von PtF_6 oxidieren: $2\,ClO_2F + 2\,PtF_6 \longrightarrow ClO_2^+PtF_6^- + ClO_2F_2^+PtF_6^-$. Bromylfluorid BrO_2F, ein Derivat der Bromsäure, entsteht aus Kaliumbromat mit BrF_5 bei −50 °C (BrF_5 als Lösungsmittel, Spuren von HF als Katalysator) als farblose, oberhalb 55 °C in BrF_3, Br_2 und O_2 zerfallende Flüssigkeit:

$$KBrO_3 + BrF_5 \longrightarrow BrO_2F + K[BrOF_4](\xrightarrow{KBrO_3} 2\,K[BrO_2F_2])\,.$$

Iodylfluorid IO_2F lässt sich durch Auflösen des Anhydrids der Iodsäure, I_2O_5, in wasserfreier Flusssäure als polymerer Feststoff gewinnen:

$$I_2O_5 + HF \longrightarrow IO_2F + HIO_3\,.$$

Chlorosyltrifluorid $ClOF_3$ (isoelektronisch mit SF_4) kann durch Fluorierung von Cl_2O bzw. $ClONO_2$ bei −78 °C als farblose, bei Raumtemperatur flüssige, mit Glas und Quarz reagierende und stark oxidierend wirkende Substanz gewonnen werden. Bromosyltrifluorid $BrOF_3$ entsteht als Fluorokomplex $BrOF_4^-$ gemäß $KBrO_3 + KBrF_6 \longrightarrow K[BrO_2F_2] + K[BrOF_4]$ ($K[BrOF_4]$ lässt sich mit Acetonitril von $K[BrO_2F_2]$ weglösen) und lässt sich hieraus durch HF (wasserfrei) bei −78 °C in Freiheit setzen: $K[BrOF_4] + HF \longrightarrow BrOF_3 + K[HF_2]$. Iodosyltrifluorid IOF_3 entsteht bei der Umsetzung von I_2O_5 mit IF_5.

Perchlorylfluorid ClO_3F (isoelektronisch mit ClO_4^-) bildet sich u. a. durch Fluorierung von $KClO_3$ mit elementarem F_2 bei −20 °C in SbF_5 bzw. durch Fluoridierung von $KClO_4$ mit HSO_3F:

$$KClO_3 + F_2 \longrightarrow KF + ClO_3F \quad \text{bzw.} \quad KClO_4 + HSO_3F \longrightarrow ClO_3F + KHSO_4$$

als farbloses, stark oxidierend wirkendes, hydrolysebeständiges, giftiges, bis über 400 °C beständiges Gas und wird wie SF_6 als Isolator in Hochspannungsanlagen eingesetzt. Mit Ammoniak reagiert ClO_3F unter Bildung eines »Perchlorylamids« $ClO_3(NH_2)$:

$$ClO_3F + NH_3 \longrightarrow ClO_3(NH_2) + HF,$$

dessen Wasserstoffatome acid sind und sich durch Metallionen ersetzen lassen, z. B.: $K[ClO_3(NH)]$ und $K_2[ClO_3N]$ (farblose, bis 300 °C stabile, auf Stoß explodierende Substanz). Die so entstehenden Salze leiten sich von den Perchloraten ClO_4^- durch Austausch eines zweiwertigen O-Atoms gegen eine isoelektronische NH-Gruppe bzw. ein isoelektronisches N^--Anion ab. Das bei −80 °C und in der Gasphase haltbare, hydrolyseempfindliche Perbromylfluorid BrO_3F wird bei der Reaktion von $KBrO_4$ und SbF_5 in Gegenwart von HF, das beständigere Periodylfluorid IO_3F bei der Fluorierung von KIO_4 in flüssigem HF erhalten:

$$KBrO_4 + SbF_5 \longrightarrow BrO_3F + K[SbOF_4] \quad \text{bzw.} \quad KIO_4 + F_2 \longrightarrow IO_3F + KF + \frac{1}{2}O_2.$$

Letzteres zerfällt bei 100 °C in IO_2F und O_2.

Chloryltrifluorid ClO_2F_3 ist auf dem Wege $[ClO_2F_2]PtF_6^+NOF \longrightarrow ClO_2F_3 + [NO]PtF_6$ zugänglich. Iodyltrifluorid $(IO_2F_3)_2$ entsteht bei der Behandlung von $Ba_3H_4(IO_6)_2$ in SO_3-haltiger Fluorsulfonsäure als sublimierbarer Festkörper (oberhalb 100 °C monomer). IF_7 setzt sich mit Wasser bzw. mit SiO_2 (100 °C) zu farblosem, flüssigem, relativ hydrolysebeständigem Iodosylpentafluorid IOF_5 um, das mit F^- in Acetonitril den Fluorokomplex IOF_6^- (pentagonal-bipyramidal mit axialem Sauerstoff; C_{5v}-Symmetrie) bildet. Das gemäß $IO_4^- + 4\,HF \rightleftharpoons IO_2F_4^- + 2\,H_2O$ gewinnbare oktaedrische Tetrafluorodioxidoiod(VII)-Ion $IO_2F_4^-$ leitet sich von IOF_5 durch Ersatz eines zu Sauerstoff *cis*- oder *trans*-ständigen Fluorids durch Oxid ab: *cis*-$IO_2F_4^-$ (Symmetrie C_{2v}), *trans*-$IO_2F_4^-$ (D_{4h}). Mit HF lassen sich die zugrundeliegenden Säuren *cis*- und *trans*-$HOIOF_4$ in Freiheit setzen. NF_4^+ führt die Ionen in *cis*- und *trans*-$IOF_4(OF)$ (blassgelb; 2 : 1 Isomerengemisch: Smp. −33 °C, Sdp. 28 °C; Zerfall bei 120 °C in IOF_5 und $\frac{1}{2}O_2$), $Cl(OSO_2F)$ in *cis*- und *trans*-$IOF_4(OCl)$ über.

6 Verbindungen der Halogene (Überblick)

Nachfolgend werden Verbindungen E_mX_n der Elemente E mit Halogenen X zusammenfassend besprochen. Bezüglich Einzelheiten der Halogenverbindungen mit Wasserstoff, Halogenen, Sauerstoff bzw. mit anderen Elementen vgl. das vorstehend in den Unterkapiteln 2–5 bzw. das nachstehend im Zusammenhang mit den betreffenden Elementen diskutierte.

6.1 Grundlagen

6.1.1 Systematik

Abgesehen von He, Ne und Ar bilden Fluor und Chlor mit jedem Element, die übrigen Halogene mit fast allen Elementen mindestens eine, meist aber mehrere isolierbare Halogenverbindungen der in Tab. 12.6 aufgeführten Summenformeln. In den betreffenden Elementhalogeniden stellt das Halogen X in der Regel den elektronegativen, das Element E den elektropositiven Verbindungspartner dar (abnehmende Elektronegativität in Richtung F > O > N > Cl > Br > C > S, Se > I). Dabei existieren von den einzelnen Halogenen einerseits nicht alle in Tab. 12.6 aufgeführten Formelmöglichkeiten, andererseits – bei Vorliegen von Elementclustern – Halogenide E_mX_n anderer Zusammensetzung. Insgesamt kennt man einschließlich der teilhydrierten Halogenide $H_pE_mX_{n-p}$ von jedem Halogen mehr Verbindungen als vom Wasserstoff (vgl. S. 302).

Tab. 12.6 Summenformeln bisher isolierter Verbindungen E_mX_n der Haupt- bzw. Nebengruppenelemente E mit Halogenen X.

E-Gruppe	**I**	**II**	**III**	**IV**	**V**	**VI**	**VII**	**VIII**
Hauptgruppen	EX	EX_2	$EX_{1,3}$	$EX_{2,4}$	$EX_{3,5}$ [a]	$EX_{2,4,6}$ [a]	$EX_{1,3,5,7}$ [b]	$EX_{2,4,6}$ [c]
			←		E_mX_n [d]		→	
Nebengruppen (+ Lanthanoide, Actinoide)	EX_{1-5}	EX_2	EX_3 ↓ LnX_{3-4}, AnX_{2-6}	EX_{2-4}	EX_{2-5}	EX_{2-6}	EX_{2-7}	EX_{2-7}
	←				E_mX_n [d]			→

a) Stickstoff- und Sauerstoffhalogenide sind bis auf die Fluoride richtiger als Halogennitride und -oxide zu klassifizieren. – **b)** Vgl. hierzu Interhalogene. – **c)** Nur Fluoride bekannt. – **d)** Verbindungen, die Elementcluster oder – in seltenen Fällen – Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten.

Der Unterschied der Oxidationsstufen der Elemente E, in clusterfreien Halogeniden beträgt im Falle der Hauptgruppenelemente ±II, im Falle der Nebengruppenelemente ±I (Tab. 12.6). Die höchsten Oxidationsstufen der Elemente werden mit Fluor als Bindungspartner erreicht. Doch selbst dieses Halogen vermag – anders als Sauerstoff – Elemente der VIII. Gruppe nicht in die achtwertige Stufe (Octafluoride) überzuführen. So kennt man kein XeF_8 (aber XeO_4), kein OsF_8 (aber OsO_4 bzw. RuO_4), kein PuF_8 (auch kein PuO_4, sondern nur Pu_2O_7). Die Frage, ob Eka-Osmium (»Hassium«, Element 108) ein Octafluorid HsF_8 bildet (HsO_4 ist bekannt) muss noch beantwortet werden.

Bezüglich der erreichbaren Maximalwertigkeiten der Elemente in Halogeniden EX_n gilt Folgendes: (i) In Richtung Fluoride > Chloride > Bromide > Iodide sinkt die Tendenz zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen (z. B. PbF_4, $PbCl_4$ darstellbar, $PbBr_4$, PbI_4 nicht isolierbar). (ii) Innerhalb der Element-Perioden durchlaufen die mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente sowohl im Haupt- als auch im Nebensystem Maxima (z. B. TeF_6, IF_7, XeF_6; $SiCl_4$, PCl_5, SCl_4; $SbBr_3$, $TeBr_4$, IBr). (iii) Innerhalb der V.–VII. Hauptgruppe wächst, sinkt, wächst, sinkt die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente aus den auf S. 513 im Zusammenhang mit den Halogensauerstoffsäuren genannten Gründen (z. B. NX_5 nicht zugänglich; PX_5 ($X \neq I$) darstellbar; AsX_5 ($X \neq Br, I$) instabiler als PX_5; SbX_5 ($X \neq Br$, I) stabiler als AsX_5; BiX_5 nur noch für $X = F$ gewinnbar. (iv) Innerhalb der III. bzw. IV. Hauptgruppe sinkt die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren Oxidationsstufe +III bzw. +IV gegenüber der Oxidationsstufe +I bzw. +II der Elemente und vice versa (z. B. BX_3/CX_4 isolierbar, BX/CX_2 nicht isolierbar; TlI_3/PbI_4 nicht isolierbar, TlI/PbI_2 isolierbar). (v) Innerhalb der Nebengruppen wächst die Stabilität der mit Halogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufe mit steigender Ordnungszahl der Elemente (s. dort; z. B. CrF_6, MnF_7 nicht isolierbar; WF_6, ReF_7 isolierbar).

6.1.2 Strukturverhältnisse

Die Tab. 12.7 gibt die – in Übereinstimmung mit dem VSEPR-Modell stehenden – Strukturen einkerniger Halogenide EX_n der Hauptgruppenelemente in der Gasphase wieder. Sie werden je nach Anzahl der dem Zentralelement zuzuschreibenden Elektronenpaare als Verbindungen mit Elektronenoktett (»normalvalente« Halogenide), mit Elektronenunterschuss (»hypovalente« Halogenide bzw. Subhalogenide) oder mit Elektronenüberschuss (»hyperkoordinierte« Halogenide bzw. Perhalogenide; früher hypervalente Halogenide) bezeichnet.

Die mit dem Übergang von der Gas in die kondensierte Phase verbundene Zusammenlagerung der EX_n-Moleküle erfolgt im Falle der hypovalenten Halogenide in der Regel unter Ausbildung chemischer (elektro- bis kovalenter) E–X–E-Bindungen, im Falle der normalvalenten und hy-

Tab. 12.7 Strukturen einkerniger Halogenide EX_n der Hauptgruppenelemente in der Gas- bzw. kondensierten Phase, geordnet nach den Gruppennummern sowie dem Halogenierungsgrad der Elemente (in Klammern Existenzen bzw. Nichtexistenzen von EX_n; in Kreisen die Anzahl der dem Element E zuzuschreibenden Elektronen).[a,b,c,d,e,f]

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Strukturen[a]
Gas-Phase	EX (F—I)	EX_2 (F—I)	EX_3 (TlI_3)	EX_4 ($PbBr_4$, PbI_4)	$:EX_3$ (F—I)	$\ddot{E}X_2$ (F—I)	$:\ddot{E}X$ (F—I)	–	(8e) *(pseudo-) tetraedrisch*
	(2e)		:EX (Ga,In,Tl) (4e) *linear bzw. gewinkelt*[e]	$:EX_2$ (Ge,Sn,Pb) (6e) *(pseudo-) trig.-planar*	EX_5 (P—Bi)[b]	$:EX_4$ (S—Po)[c] EF_6 (S—Te)	$\ddot{E}F_3$ (Cl—I)[d] $:EF_5$ (Cl—I) EF_7 (I)	$:\ddot{E}F_2$ (Kr—Rn) $\ddot{E}F_4$ (Xe) $:EF_6$ (Xe)	(10e) *(pseudo-) trig.-bipyr.* (12e) *(pseudo-) oktaedrisch* (14e) *pent.-bipyr. verzerrt okt.*
kondensierte	*Polymere* (Ausnahmen BX_3)				*Monomere* (einige Ausnahmen)[f]				vgl. bei betreffenden Elementen

a »Fluktuierende« Strukturen (S. 893) bei $:EX_3$, $\ddot{E}X_2$, EX_5, $:EX_4$, $\ddot{E}F_3$, $:EF_5$, EF_7, $:EF_6$.
b Nicht (As, Bi)Cl_5, (P, As, Sb, Bi)Br_5, (P, As, Sb, Bi)I_5; $AsCl_5$ und PBr_5 existieren in fester Phase.
c Nicht SCl_4, SBr_4, (S, Se)I_4, SCl_4 existiert in fester Phase.
d Auch ICl_3.
e Gewinkelt: CaF_2, Sr(F, Cl)$_2$, BeX_2 (vgl. S. 354).
f Polymer: SnF_4, PbF_4, NI_3, BiF_3, BiI_3, PCl_5, PBr_5, SbF_5, BiF_5; oligomer: $SeCl_4$, $SeBr_4$, TeX_4, ICl_3.

perkoordinierten Halogenide vielfach unter Ausbildung zwischenmolekularer EX ··EX- bzw. EX ··XE-Bindungen.

In den zuerst genannten Verbindungen erstreben die EX_n-Moleküle meist eine oktaedrische (bzw. pseudooktaedrische) Umgebung des Zentralatoms (durch Zusammenlagern von EX_n erhöht sich die Koordinationszahl von E pro zwei EXE-Brücken um eins). Die Oktaeder besitzen hierbei gemeinsame Ecken (bevorzugt bei Fluoriden), gemeinsame Kanten (selten bei Fluoriden, häufig bei Chloriden, Bromiden, Iodiden) oder gemeinsame Flächen (nur bei Übergangsmetallhalogeniden). Bei großem Elektronegativitätsunterschied von E und X (ΔEN von 2 entspricht etwa 50 % Ionencharakter der EX-Bindung) bilden sich Raumstrukturen aus (z. B. $M^{I}X$, $M^{II}X_2$, AlF_3), bei zunehmend kleinerem Unterschied Schichtstrukturen (z. B. $(SnF_4)_x$ mit Eckenverknüpfung, $(AlCl_3)_x$ mit Kantenverknüpfung der EX_6-Oktaeder), Kettenstrukturen (z. B. $(BiF_5)_x$ mit Eckenverknüpfung der BiF_6-Oktaeder) oder Inselstrukturen (z. B. $(SbF_5)_x$ mit Eckenverknüpfung der EX_6-Oktaeder, $(ICl_3)_2$ mit Kantenverknüpfung der $(:)_2EX_4$-Pseudooktaeder). Kleinere Elementatome bevorzugen eine tetraedische (oder pseudotetraedische) Umgebung (z. B. $(BeF_2)_x$/$(BeCl_2)_x$ mit Raum-/Kettenstruktur und Ecken-/Kantenverknüpfung der BeX_4-Tetraeder), größere Elementatome höhere Koordinationszahlen (z. B. dreifachüberkappt-trigonal-prismatische Umgebung von E in $(BiF_3)_x$ bzw. $(:PbCl_2)_x$, kubische Umgebung von E in $(CsCl)_x$ bzw. $(CaF_2)_x$). Bezüglich Einzelheiten der Hauptgruppenelementhalogenide vgl. bei den betreffenden Elementen, bezüglich eines Überblickes über die Nebengruppenelementhalogenide S. 2074.

Die Strukturen der Halogenide EX_n in kondensierter Phase lassen sich auch über Halogenidpackungen ableiten, in deren Lücken die betreffenden Elementkationen so eingelagert sind, dass sie benachbarte Lücken innerhalb des gesamten Packungsraums oder bestimmter Schichten, Ketten bzw. Inseln einnehmen (die Schichten, Ketten, Inseln sind dann untereinander über

zwischenmolekulare X ··X-Bindungen verknüpft). Nicht bindende s- und p-Elektronenpaare der Elementatome sind häufig stereochemisch wirksam und führen zu Verzerrungen der Halogenidpackungen (z. B. in $:PbCl_2$, $:BiF_3$, $:PX_3$, aber nicht in $:BiI_3$).

6.1.3 Bindungsverhältnisse

Die EX-Bindungen der Halogenide EX_n sind mehr oder weniger kovalent bis ionogen und – anders als im Falle der Wasserstoffverbindungen – nur selten metallartig (z. B. in den niedrigwertigen Halogeniden $(Ca, Sr, Ba)X = M^{2+}(e^-)X^-$ mit X = Cl, Br, I oder in Halogeniden mit unendlicher Metallclusterausdehnung wie in Ag_2F). Meist wächst die EX-Elektrovalenz im Zuge des Übergangs von EX_n aus der Gasphase in die kondensierte Phase wegen der dadurch gewinnbaren Coulombenergie. Zum Teil erfolgt sogar eine Ionisierung im Zuge der Kondensation (z. B. $2\,PCl_5(g) \longrightarrow PCl_4^+PCl_6^-$); auch wird die Existenz von EX_n gelegentlich erst in der festen Phase durch Ausbildung eines Ionengitters ermöglicht (z. B. $PBr_3 + Br_2(g) \longrightarrow PBr_4^+Br^-$; $SCl_2 + Cl_2(g) \longrightarrow SCl_3^+Cl^-$).

6.2 Darstellung

Die Halogenverbindungen werden hauptsächlich auf drei Wegen gewonnen:

$$E \xrightarrow[+\frac{n}{2}X_2]{\text{Halogenierung}} EX_n; \quad EX_{n+m} \xrightarrow[-\frac{n}{2}X_2]{\text{Dehalogenierung}} EX_n; \quad EY_n \xrightarrow[+nX^-;\,-nY^-]{\text{Halogenidierung}} EX_n.$$

Für weitere, zu Halogeniden mit E-Clustern führende Synthesen vgl. Halogenverbindungen der Elemente.

Zur Halogenierung geht man von den Elementen, aber auch von Elementverbindungen wie Hydriden, Halogeniden, Oxiden aus und setzt sie – gegebenenfalls unter Energiezufuhr oder in Anwesenheit von Hilfsreagenzien – mit Halogenen, Halogenwasserstoffen bzw. Elementhalogeniden um (z. B. $Xe + F_2 \longrightarrow XeF_2$; $NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow NCl_3 + 3\,HCl$; $KBr + Cl_2 \longrightarrow KCl + Br_2$; $B_2O_3 + 3\,Cl_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO$; $Sn + 2\,HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2$; $As_2O_3 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O$; $I_2O_5 + 5\,SF_4 \longrightarrow 2\,IF_5 + 5\,SOF_2$). Die Dehalogenierung kann u. a. durch Nichtmetalle, Metalle oder Elementhalogenide – gegebenenfalls unter Wärmezufuhr – erfolgen (z. B. $nSCl_2 + (n-1)\,H_2 \longrightarrow S_nCl_2 + (2n-1)\,HCl$; $2\,ClF_3 + Cl_2 \longrightarrow 3\,ClF$; $SiCl_4 + Si \rightleftharpoons 2\,SiCl_2$; $AlCl_3 + 2\,Al \rightleftharpoons 3\,AlCl$). Häufig genügt Erhitzen der betreffenden Halogenide (z. B. $SeCl_4 \rightleftharpoons SeCl_2 + Cl_2$; $PCl_5 \rightleftharpoons PCl_3 + Cl_2$; $5\,IF_3 \longrightarrow I_2 + 3\,IF_5$). Zu einer Halogenidierung führt u. a. die Einwirkung von Halogenwasserstoffen oder Elementhalogeniden auf Halogenide, Oxide, Carbonate usw. (z. B. $2\,PCl_3 + 3\,ZnF_2 \longrightarrow 2\,PF_3 + 3\,ZnCl_2$; $SiO_2 + 4\,HF \longrightarrow SiF_4 + 2\,H_2O$; $CaCO_3 + 2\,NaCl \longrightarrow CaCl_2 + Na_2CO_3$; $4\,K_2CO_3 + Fe_3Br_8 \longrightarrow 8\,KBr + Fe_3O_4 + 4\,CO_2$).

6.3 Eigenschaften und Verwendung

Physikalisches Verhalten. Farbe. Die Fluoride EX_n (X = F) der Hauptgruppenelemente zeigen in der Regel keine Farbe, wogegen die übrigen Halogenide (X = Cl, Br, I) farbig sein können. Hierbei vertieft sich die Farbe von EX_n (i) in Richtung Chloride, Bromide, Iodide (z. B. farbloses $SeCl_4$, rotes $SeBr_4$; gelbes $TeBr_4$, schwarzes TeI_4; gelbes NCl_3/NBr_3, rotes NI_3; farbloses $BiCl_3$, gelbes $BiBr_3$, schwarzrotes BiI_3), (ii) in Richtung abnehmender Oxidationsstufe des Zentralelements (z. B. gelbes ICl_3, rotes ICl; farbloses SCl_4, rotes SCl_2; farbloses GeX_4, gelbes GeX_2) sowie (iii) in Richtung Clusterhalogenide E_mX_n. Die Halogenide EX_n und E_mX_n der Nebengruppenelemente sind vielfach farbig (s. dort).

Aggregatzustand, Flüchtigkeit. Über zwischenmolekulare X ··X-Bindungen verknüpfte Inseln E_mX_n (m = klein) sind – entsprechend ihrer Massen – mehr oder weniger flüchtig und unter Normalbedingungen gasförmig (z. B. ClF_n, SF_n, PF_n, CF_4, SiF_4, BF_3), flüssig (z. B. BrF_3, IF_5, SCl_2, NCl_3, PCl_3, $AsCl_3$, $SbCl_5$, CCl_4, $SiCl_4$, $SnCl_4$, BCl_3) oder fest (z. B. XeF_n, $(ICl_3)_2$, $(TeX_4)_4$, PCl_5, CBr_4). Über chemische Bindungen verknüpfte Halogenide EX_n mit Ketten-, Schicht- oder Raumstruktur existieren unter Normalbedingungen nur als feste Stoffe und sind – insbesondere bei Vorliegen von Salzstrukturen – vergleichsweise wenig flüchtig.

Thermisches Verhalten. Wärmeeinwirkung kann zu folgenden – gegebenenfalls mehrfach hintereinander ablaufenden – Reaktionen der Hauptgruppenelementhalogenide EX_n unter Wechsel der Oxidationsstufe von E um ±II Einheiten (bei Übergangselementhalogeniden: ±I Einheiten) führen:

$$EX_n \xrightarrow{\text{Zerfall}} EX_{n-2} + X_2; \quad 2\,EX_n \xrightarrow{\text{Disproportionierung}} EX_{n-2} + EX_{n+2}.$$

Im Falle höchster Oxidationsstufen ist natürlich nur ein Zerfall möglich, wobei sich die Zerfallstemperaturen der Halogenide nach deren thermodynamischer und kinetischer Stabilität richtet. Erstere wächst bei Hauptgruppenelementhalogeniden – wie oben erwähnt – für ein bestimmtes Element in Richtung $EI_n \rightarrow EBr_n \rightarrow ECl_n \rightarrow EF_n$ und für ein bestimmtes Halogen innerhalb der Perioden von rechts nach links (z. B. $BX_3 \leftarrow CX_4$; $AlX_3 \leftarrow SiX_4 \leftarrow PX_5 \leftarrow SX_6$) sowie innerhalb der Gruppen von unten nach oben (I.–IV. Gruppe; z. B. $PbX_4 \rightarrow SnX_4 \rightarrow GeX_4 \rightarrow SiX_4$) bzw. in Richtung der 3. sowie 5. Periode (V.–VIII. Gruppe; z. B. $PX_5 \leftarrow AsX_5 \rightarrow SbX_5 \leftarrow BiX_5$). – Zweit- oder dritthöchste Oxidationsstufen disproportionieren, falls die doppelte Bildungsenthalpie ΔH_f in kJ mol^{-1} (richtiger: freie Bildungsenthalpie ΔG_f) von EX_n weniger negativ ist als die Summe der Bildungsenthaplien von EX_{n-2} und EX_{n+2}, z. B.: $2\,IF_3$ (−296) ⟶ IF (−190) + IF_5 (−357); $2\,SF_2$ (−298) ⟶ S_2F_2 (−385) + SF_4 (−762); $2\,SF_4$ (−762) ⟶ SF_2 (−298) + SF_6 (−1220). Anderenfalls zerfallen die betreffenden Halogenide, z. B.: $2\,XeF_4$ (−120) ⟶ XeF_2 (−164) + XeF_6 (−77); $2\,ClF_3$ (−165) ⟶ ClF (−57) + ClF_5 (−255).

Redox-Verhalten. Edelgas- und Halogenfluoride wirken als starke Fluorierungs- bzw. Oxidationsmittel (z. B. KrF_2: Fluorierung von BrF_5 zu BrF_6^+, von Xe zu XeF_6; ClF: Fluorierung von W zu WF_6, von Se zu SeF_4; ClF_3: Fluorierung von Xe zu XeF_2, von W zu WF_6, von AgF zu AgF_2; BrF_3: Fluorierung von Au zu AuF_3). Die Oxidationskraft endothermer Fluoride wie KrF_2, ClF_6^+ oder BrF_6^+ übertrifft naturgemäß die von elementarem Fluor. Demgemäß lässt sich etwa Fluorid mit ClF_6^+ chemisch(!) oxidieren: $ClF_6^+ + F^- \longrightarrow ClF_5 + F_2$. Niedrigwertige Tetrel- und Trielhalogenide stellen andererseits Dehalogenierungs- bzw. Reduktionsmittel dar (z. B. $SnCl_2$: Reduktion von Fe^{3+} zu Fe^{2+}, von AsO_4^{3-} zu AsO_3^{3-}, von MnO_4^- zu Mn^{2+}, von SO_2 zu H_2S).

Säure-Base-Verhalten. Elementhalogenide EX_n wirken in vielen Fällen wie folgt als Lewis-Säuren und/oder -Basen:

$$EX_{n+m}^{m-} \xleftarrow[+m\,X^-]{\text{+ Halogenid-Donator}} EX_n \xrightarrow[-m\,X^-]{\text{+ Halogenid-Akzeptor}} EX_{n-m}^{m+}.$$

Man vergleiche hierzu etwa die Bildung der Ionen XeF^+, XeF_3^+, XeF_5^+, XeF_5^-, XeF_7^-, XeF_8^{2-} aus Xenonfluoriden, der Ionen $HalX_2^+$, $HalX_4^+$, $HalX_6^+$, $HalX_2^-$, $HalX_4^-$, $HalX_6^-$, $HalX_8^-$, aus Halogenhalogeniden, der Ionen EX_3^+, EX_4^-, EX_5^-, EX_6^{2-} aus Chalkogenhalogeniden, der Ionen EX_4^+, EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-}, EX_6^- aus Pentelhalogeniden, der Ionen EX_5^-, EX_6^{2-} aus Tetrelhalogeniden und der Ionen EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-} aus Trielhalogeniden.

Substitutions-Verhalten. Vielfach kann Halogenid der Elementhalogenide EX_n nucleophil durch andere Gruppen substituiert werden:

$$EX_n + m\,Nu^- \longrightarrow EX_{n-m}Nu_m + m\,X^-.$$

So lassen sich die Fluoride XeF_n mit HOAc (Ac = Acylrest) in $Xe(OAc)_n$, ClF mit H_2O in Cl_2O, ClF_3 mit B_2O_3 in – seinerseits zerfallendes – Cl_2O_3, IF_5 mit CrO_3 in OIF_3 oder SF_4 mit EO-gruppenhaltigen Verbindungen wie R_2CO, R_3PO, SeO_2, TeO_2, I_2O_5 in OSF_2 bei gleichzeitiger Bildung von R_2CF_2, R_3PF_2, SeF_4, TeF_4, IF_5 umwandeln.

Verwendung. Die Hauptgruppenelementhalogenide dienen u. a. als Lösungsmittel (z. B. CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4; die Nutzung von CH_3Cl, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw. als Sprays sollte vermieden werden, vgl. Ozonloch), als Oxidationsmittel (z. B. XeF_2, ClF_3, BrF_3, IF_5), als Reduktionsmittel (z. B. $SnCl_2$), als Halogenidierungsmittel (z. B. SF_4, PCl_5), zur Wasserdesinfektion (z. B. Cl_2O, NH_2Cl), als Bleichmittel (z. B. NCl_3 für CaF_2), als Lewis-Säuren für katalytische Prozesse (z. B. BF_3, BCl_3, $AlCl_3$), zum Halogenidentzug (z. B. AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$), als Produktvorstufen (z. B. S_2Cl_2, SCl_2 zur Vulkanisation, PCl_3 für Öladditive, Weichmacher, Flammschutzmittel, Insektizide, AlF_3 zur Herstellung von Kryolith Na_3AlF_6, $CHCl_3$ zur Herstellung von Teflon, PCl_5 zur Herstellung von $(NPCl_2)_x$ und daraus gewinnbarer Kunststoffe, $SiCl_4$ zur Herstellung von Silicagel und Kieselsäureestern).

Literatur zu Kapitel XII

Die Elemente Fluor, Chlor, Brom, Iod und Astat

[1] V. Gutmann (Hrsg.): »Halogen Chemistry«, 3 Bände, Academic Press, New York 1967; T. A. O'Donnell: »Fluorine« und A. J. Downs, C. J. Adams: »Chlorine, Bromine, Iodine, Astatine« in »Comprehensive Inorg. Chem.« **2** (1973) 1009–1106 und 1107–1594; J. H. Canterford und R. Colton: »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley, London 1969; »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley, London 1968; A. J. Downs und C. J. Adams: »The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine«, Pergamon, Oxford, 1975. vgl. auch Anm. 3, 6, 13, 16, 19, 21, 27, 28, 29.

[2] **Das Fluor**

G. Bayer, H.-G. Wiedemann: »Fluorrohstoffe – Vorkommen, Verwendung und Probleme«, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 33–41; H. J. Emeléus: »The Chemistry of Fluorine and its Compounds«, Academic Press, New York 1969; R. D. W. Kemmitt, D. W. A. Sharp: »Fluorides of the Main Group Elements«, Adv. Fluorine Chem. **4** (1965) 142–252; H. R. Neumarkt: »The Chemistry and Chemical Technology of Fluorine«, Wiley, New York 1967; R. J. Lagow, J. L. Margrave: »Direct Fluorination: A ›New‹ Approach to Fluorine Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. **26** (1979) 161–210; D. Naumann: »Fluor- und Fluorverbindungen«, Spezielle Anorganische Chemie, Band **2**. Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980; Gmelin: »Fluorine«, System-Nr. **5**, »Perfluorohalogenoorgano Compounds of Main Group Elements«; Ullmann (5. Aufl.): »Fluorine, Fluorine Compounds, Fluoropolymeres« **A 11** (1988) 293–429.

[3] **Das Chlor**

Gmelin: »Chlorine«, System-Nr. **6**, bisher 4 Bände; Ullmann (5. Aufl.) »Chlorine«, »Chlorine Oxides and Chlorine Oxygen Acids«, **A 6** (1986) 399–525; »Hydrochloric Acid«, **A 13** (1989) 283–296; J. S. Sconce (Hrsg.): »Chlorine. Its Manufacture, Properties and Uses«, Reinhold, New York 1962; verschiedene Autoren: »Chlorine«, Pure Appl. Chem. **68** (1996) 1683–1824.

[4] **Das Brom**

Z. E. Jolles (Hrsg.): »Bromine and its Compounds«, Academic Press, New York 1966; Gmelin: »Bromine«, System-Nr. **7**, bisher 4 Bände; Ullmann (5. Aufl.): »Bromine and Bromine Compounds«, **A 4** (1985) 405–429.

[5] **Das Iod**

Gmelin: »Iodine«, System-Nr. **8**, bisher 2 Bände; Ullmann (5. Aufl.): »Iodine and Iodine Compounds«, **A 14** (1989) 381–391.

[6] **Das Astat**

A. H. W. Aten, jr.: »The Chemistry of Astatine«, Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 207–223. I. Brown: »Astatine: Its Organonuclear Chemistry and Biomedical Applications«, Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 43–88.

[7] **Halogen-Ionen sowie Assoziate**

R. J. Gillespie, J. Passmore: »Homopolyatomic Cations of the Elements«, Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 49–87; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom: »Recent advances in understanding of the syntheses, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of groups 16 and 17«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000), 397–481; H. Bürger: »Gasphasenkomplexe – mögliche präreaktive Vorstufen in Reaktionen von Halogenen mit NH_3, H_2O und H_2S«, Angew. Chem. **109** (1997) 743–746; Int. Ed. **36** (1997) 718; P. H. Svensson, L. Kloos: »Synthesis, Structure, and Bonding in Polyiodide and Metal Iodine-Iodine Systems«, Chem. Rev. **103** (2003) 1649–1684.

Interhalogene

[8] W. K. R. Musgrave: »The Halogen Fluorides; their Preparation and Uses in Organic Chemistry«, Adv. Fluorine Chem. **1** (1960) 1–28; E. H. Wiebenga, E. E. Havinga, K. H. Boswijk: »Structures of Interhalogen Compounds and Polyhalides«, Adv. Inorg. Radiochem. **3** (1961) 133–169; D. Naumann: »Fluor und Fluorverbindungen«, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1980, 18–32; A. J. Edwards: »Halogenium Species and Noble Gases«, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 311–322; P. J. Stang, W. V. Zhdankin: »Organic Polyvalent Iodine Compounds«, Chem. Rev. **95** (1995) 1123–1179.

Sauerstoffsäuren der Halogene

[9] B. J. Hathaway: »Oxyanions«, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; J. C. Schumacher: »Perchlorates«, Reinhold, New York 1960; N. M. Gowda, S. B. Naikar, G. K. N. Reddy: »Perchlorate Ion Complexes«, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 255–299; W. Levason: »The coordination chemistry of periodate and tellurate Ligands«, Coord. Chem. Rev. **161** (1997) 33–80.

Oxide und Fluoridoxide der Halogene

[10] M. Jansen, T. Kraft: »The Structural Chemistry of the Halogene Oxides in the Solid State«, Chem. Ber. **130** (1997) 307–315; R. P. Wayne et al.: »Halogene Oxides: Radical Sources and Reservoirs in the Laboratory and the Atmosphere«, Atmospheric Environments **29** (1995) 2677–2881; K. Seppelt: »Bromine Oxides«, Acc. Chem. Res. **30** (1997) 111–113; J. J. Turner: »Oxygenfluorides«, Endeavour **27** (1968) 42–47; De Marco, J. M. Shreeve: »Fluorinated Peroxides«, Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 109–176; D. Naumann: »Fluor und Fluorverbindungen«, Steinkopff, Darmstadt (1980), 27–30 bzw. 42–50; J. J. Renard, H. I. Bolker: »The Chemistry of Chlorine Monoxide (Dichlorine Monoxide)«, Chem. Rev. **76** (1976) 487–508; G. Gordon, R. G. Kieffer, D. H. Rosenblatt: »The Chemistry of Chlorine Dioxide«, Progr. Inorg. Chem. **15** (1972) 201–286.

Kapitel XIII

Die Gruppe der Chalkogene

Zur Gruppe der Chalkogene (16. Gruppe bzw. VI. Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente) gehören die Elemente Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te) und Polonium (Po)[1]. Am Aufbau der Erdrinde beteiligen sich die Chalkogene mit 48.9 (O), $3 \cdot 10^{-2}$ (S), $5 \cdot 10^{-6}$ (Se), $1 \cdot 10^{-6}$ (Te) und $2 \cdot 10^{-14}$ Gew.-% (Po), entsprechend einem Gewichtsverhältnis von ca. 50 000 000 : 30 000 : 5 : 1 : 10^{-8}. Bezüglich Livermorium (Lv) vgl. S. 2349.

1 Der Sauerstoff

Der elementare Sauerstoff existiert in zwei isolierbaren Formen als Disauerstoff (Dioxygen; exakter: Triplett-Disauerstoff; Trivialname Sauerstoff) sowie als Trisauerstoff (Trioxygen; Trivialname: Ozon) und darüber hinaus in nicht isolierbaren Formen als Monosauerstoff (Monooxygen, atomarer Sauerstoff), Singulett-Disauerstoff (kurz: Singulett-Sauerstoff) und Tetrasauerstoff. Nachfolgend seien im Zusammenhang mit elementarem Sauerstoff zunächst die langlebigen allotropen Modifikationen, Sauerstoff und Ozon, dann hieraus sich bildende Sauerstoff-Ionen und schließlich die kurzlebigen Sauerstoffspezies, Singulett-Sauerstoff, atomarer Sauerstoff sowie Tetrasauerstoff beschrieben. Weitere Kapitel befassen sich mit der Erdatmosphäre, deren Bestandteile Sauerstoff und Ozon für die unbelebte und belebte Natur bedeutungsvoll sind, sowie mit den Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs. Über Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen wird bei letzteren berichtet.

1.1 Das Element Sauerstoff

1.1.1 Sauerstoff (Dioxygen)

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Dass Luft aus mehreren Bestandteilen zusammengesetzt ist, von denen einer (Sauerstoff) die Verbrennung unterhält, erkannte erstmals Leonardo da Vinci im 15. Jahrhundert. Entdeckt wurde der Sauerstoff 1772 von Carl Scheele als Feuerluft bzw. Vitriolluft und – unabhängig davon – 1774 von Joseph Priestley als dephlogistierte Luft, und zwar gewann Scheele Sauerstoff durch Erhitzen von Stoffen wie KNO_3, Ag_2CO_3, HgO bzw. durch Zugabe von Braunstein MnO_2 zu Vitriolöl H_2SO_4, Priestley durch Erhitzen des zuvor aus Luft und Quecksilber gewonnenen Oxids HgO. (Priestley schreibt: Meine Leser werden sich nicht wundern, dass ich nach Prüfung der Güte der neuen Luft durch Mäuse Neugier empfand, sie selbst zu kosten. Die neue Luft vermittelte meinen Lungen kein wesentlich anderes Gefühl als normale Luft, aber ich bildete mir ein, dass meine Brust besonders leicht würde. Wer weiß, ob diese neue Luft nicht eines Tages ein moderner Luxusartikel wird? Das Privileg, sie einzuatmen, hatten bisher nur 2 Mäuse und ich). Antoine Lavoisier erkannte die Elementnatur des neuen Gases und führte die Phlogiston-Theorie damit ad absurdum. Dem neuen, zunächst als Lebensluft bezeichneten Element, gab er 1877 den Namen Oxygen, da er glaubte,

[1] Den Namen Chalkogen = Erzbildner tragen die Elemente, weil sie – namentlich mit den beiden ersten Gliedern in Form von Oxiden und Sulfiden – maßgeblich am Aufbau der natürlichen Erze beteiligt sind: chalkos (griech.) = Erz; gennan (griech.) = erzeugen.

es sei ein essentieller Bestandteil aller Säuren: oxys (griech.) = scharf, sauer; geinomai (griech.) = ich stelle her (es wird empfohlen, auch in Deutschland anstelle von Sauerstoff den Namen Oxygen, von dem sich das Elementsymbol O ableitet, zu gebrauchen). In der Folgezeit erkannte M. Faraday 1848 den paramagnetischen Charakter von Sauerstoff, verflüssigten L. Cailletet und R. Picet (unabhängig) 1877 erstmals Sauerstoff (Verflüssigung in der Technik durch C. von Linde ab 1896), entdeckten W. H. J. Childe und R. Mecke 1931 sowie G. Herzberg 1934 Formen von Singulett-Sauerstoff (Einführung als chemisches Reagenz durch H. Kautzky ab 1931), stellte L. Vaska 1963 erstmals einen O_2-Komplex dar und bewiesen F. Cacace et al. 2001 die Existenz von Tetrasauerstoff.

i **Physiologisches.** Sauerstoff ist – abgesehen von einigen Bakterienarten (Anaerobier) – für alle Organismen lebensnotwendig. Der Mensch veratmet täglich 900 g O_2 (0.3 Tonnen pro Jahr). Atem-Gasgemische mit O_2-Partialdrücken < 0.08 bar führen bei ihm zur Bewusstlosigkeit und schließlich zur Erstickung. O_2-Partialdrücke > 0.6 bar wirken für ihn toxisch (Bildung von schädlichem Hyperoxid O_2^-, das nicht rasch genug durch das Enzym Hyperoxid-Dismutase abgebaut werden kann).

Vorkommen

In elementarem Zustande kommt der Sauerstoff in der Natur als Bestandteil der Luft vor, welche getrocknet 20.95 Vol.-% oder 23.16 Gew.-% Sauerstoff enthält (S. 573). In gebundenem Zustande finden wir ihn in Form von Oxiden und Oxosalzen (Carbonaten, Silicaten usw.), so etwa im Wasser, welches gereinigt zu 88.81, als Meerwasser zu etwa 86 Gew.-% aus Sauerstoff besteht. Weiterhin bildet er einen wichtigen Bestandteil der Biosphäre, wie etwa den Zuckern, Fetten, Eiweißstoffen der Organismen. Insgesamt ist er in Form von anorganischen Verbindungen, organischen Verbindungen und molekularem Sauerstoff zu 48.9 % am Aufbau von Erdrinde, Meer, Biosphäre und Luft beteiligt. Der Sauerstoff ist somit das am weitesten verbreitete Element und kommt in seiner Gewichtsmenge der Gewichtsmenge sämtlicher übrigen Elemente – zusammengenommen – gleich.

Isotope (vgl. Anhang III). Der natürlich vorkommende Sauerstoff besteht aus den Isotopen $^{16}_{8}O$ (99.762 %), $^{17}_{8}O$ (0.038 %) und $^{18}_{8}O$ (0.200 %). $^{18}_{8}O$ dient bei reaktionsmechanistischen Untersuchungen zum Markieren von Sauerstoffverbindungen, $^{17}_{8}O$ in Sauerstoffverbindungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen. Unter den künstlichen Isotopen hat $^{15}_{8}O$ mit 2.03 min (β^--Strahler) die längste Halbwertszeit.

Darstellung

Zur technischen Darstellung von Sauerstoff dient die Luft, untergeordnet das Wasser sowie andere Sauerstoffverbindungen. Die Abtrennung des in der Luft neben Sauerstoff enthaltenen Stickstoffs kann hierbei auf physikalischem oder chemischem Wege erfolgen, die aus den Sauerstoffverbindungen naturgemäß nur auf chemischem Wege.

Sauerstoffgewinnung auf chemischem Wege. Zur chemischen Zerlegung von Luft erhitzt man diese z. B. mit Bariumoxid (BaO) auf etwa 500 °C. Hierbei nimmt BaO Sauerstoff unter Bildung von Bariumperoxid (BaO_2) auf (vgl. S. 603):

$$2\,BaO + O_2 \underset{700\,°C}{\overset{500\,°C}{\rightleftharpoons}} 2\,BaO_2\,.$$

Bei Temperaturerhöhung auf 700 °C (oder bei Druckverminderung) gibt das so gebildete Bariumperoxid in Umkehrung dieser Reaktion unter Rückbildung von Bariumoxid den gebundenen Sauerstoff wieder ab. Dieses Verfahren der Sauerstoffgewinnung aus Luft (Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren) war früher die einzige technische Methode der Sauerstoffgewinnung und machte den Sauerstoff ab 1886 als erstes technisches Gas verfügbar.

Auch die Natur bedient sich der dem Brin'schen Verfahren zugrundeliegenden Methode der Sauerstoffgewinnung über eine Sauerstoffverbindung, die sich aus einem geeigneten chemi-

schen Stoff in Anwesenheit von Luft bildet und den gebundenen Sauerstoff leicht wieder abzugeben imstande ist. Einen derartigen Stoff stellt in der belebten Natur etwa der dunkelrote Blutfarbstoff (Hämoglobin Hb) – ein Komplex des zweiwertigen Eisens Fe^{2+} – dar, der im Zuge der Atmung gemäß

$$Hb(Fe^{II}) + O_2 \underset{\text{niedrigerer } O_2\text{-Druck}}{\overset{\text{höherer } O_2\text{-Druck}}{\rightleftharpoons}} Hb(Fe \cdot O_2)$$

den Sauerstoff der Luft unter Normalbedingungen (Atmosphärendruck) in den menschlichen bzw. tierischen Lungen bindet (Bildung von hellrotem Oxyhämoglobin) und bei niedrigerem Druck in den Gewebszellen wieder abgibt (vgl. S. 1965, 2093).

Statt durch Luftzerlegung lässt sich der Sauerstoff auch durch Zerlegung des Wassers in seine Bestandteile gewinnen. Er fällt hierbei in der Technik als Nebenprodukt der – in Ländern mit billigem Strom betriebenen – elektrochemischen Darstellung des Wasserstoffs aus Wasser an (vgl. S. 283). Die H_2O-Elektrolyse ist insbesondere auch für die Gewinnung von $^{18}O_2$ aus $H_2{}^{18}O$-angereichertem Wasser bedeutungsvoll (durch fraktionierende H_2O-Destillation lässt sich $H_2{}^{18}O$ bis zu einem Gehalt von 97 Mol-% anreichern).

Analog dem Wasser können auch andere Sauerstoffverbindungen durch Zufuhr von Energie unter Bildung von Sauerstoff gespalten werden. So geben z. B. die Oxide der Edelmetalle schon bei verhältnismäßig schwachem Erwärmen ihren Sauerstoff ab, z. B. Ag_2O und Au_2O_3 oberhalb 160 °C. Ein weiteres Beispiel für diese Spaltung von Metalloxiden – die auch zur Entdeckung des Sauerstoffs führte (S. 13) – stellt die Zersetzung des Quecksilberoxids ($2\,HgO \longrightarrow 2\,Hg + O_2$) dar. Statt der teuren Edelmetalloxide lassen sich darüber hinaus eine Reihe wohlfeilerer Sauerstoffverbindungen der Nichtmetalle wie Kaliumchlorat $KClO_3$ (s. dort), Bariumperoxid BaO_2 (s. oben) oder Chlorkalk $CaOCl_2$ (s. dort) unter O_2-Entwicklung thermisch zersetzen. Die zweckmäßigste Laboratoriumsmethode zur raschen Gewinnung von sehr reinem Sauerstoff ist (neben der Elektrolyse von Wassser) die katalytische Zersetzung von Perhydrol H_2O_2 (vgl. S. 597), soweit nicht der in Stahlflaschen erhältliche Sauerstoff genügt.

In den grünen Pflanzen werden in der Natur durch Assimilation (vgl. S. 558, S. 1449) Wasser und Kohlendioxid in Gegenwart von Sonnenlicht in Sauerstoff und Kohlenhydrate verwandelt (beide O-Atome vom gebildeten Sauerstoff O_2 stammen hierbei – wie Studien mit $H_2{}^{18}O$ ergaben – aus dem Wasser). Tatsächlich geht der gesamte atmosphärische Sauerstoff auf die Assimilation zurück (S. 575).

Sauerstoffgewinnung auf physikalischem Wege. Sauerstoff (sowie Stickstoff und die Edelgase) werden heute in der Technik durch fraktionierende Destillation flüssiger Luft nach dem Linde-Verfahren erzeugt, welches zum Ende des 19. Jahrhunderts von C. v. Linde (Deutschland) sowie – unabhängig – von W. Hampson (England) aufgefunden und später durch G. Claude (Frankreich) verbessert wurde (s. unten).

Erzeugung flüssiger Luft. Zur Luftverflüssigung, die wegen des niedrigen Tripelpunkts von Sauerstoff (−128.4 °C) und Stickstoff (−147.0 °C) nicht durch Druck allein erfolgen kann, bedient man sich des Joule-Thomson-Effekts: J. P. Joule und W. Thomson beobachteten 1852, dass sich komprimierte reale Gase unterhalb der so genannten Joule-Thomson-Temperatur T_{JT} bei einer Entspannung von $p_{Anfang} - p_{Ende} = \Delta p$ bar um $T_{Anfang} - T_{Ende} = \Delta T$ °C gemäß der Faustregel $\Delta T = \mu \Delta p[273/(273 + T_{Anfang})]^2$ abkühlen (Joule-Thomson-Koeffizient μ = positiv unterhalb und negativ oberhalb T_{JT}; für Gase ist – abgesehen von H_2 und He – μ bei Raumtemperatur positiv: μ = 16 K (He), 193 K (H_2), 850 K (N_2), 1040 K (O_2), 2000 K (CO_2). Auch bei sehr hohen Druckdifferenzen ist die Luftverflüssigung nicht durch ein einmaliges Expandieren zu erreichen (ca. 1/4 °C pro bar Δp). Man vereinigt daher nach Carl von Linde (1842–1934) durch Anwendung des Gegenstromprinzips die Wirkung beliebig vieler Expansionen mithilfe einer Linde-Maschine (Abb. 13.1) wie folgt: Die auf ca. 200 bar komprimierte und mittels Kühlwasser von Kompressionswärme befreite Luft wird über ein Drosselventil wieder auf den ursprünglichen Druck entspannt, wobei eine Abkühlung von etwa 45 °C auf −30 °C eintritt. Die abgekühlte Luft

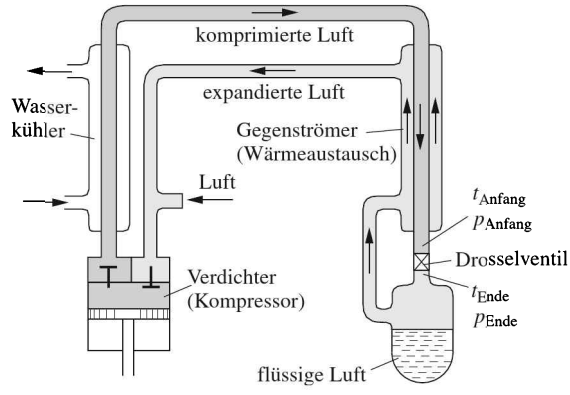


Abb. 13.1 Schematische Darstellung der Luftverflüssigung nach Linde.

wird dann in einem Wärmeaustauscher zur Vorkühlung nachströmender Luft genutzt, die nach Kompression, Wasserkühlung und Entspannung auf eine tiefere Temperatur abgekühlt wird usw. Der Luftabkühlungseffekt lässt sich nach G. Claude dadurch deutlich verbessern, dass das Gas unter Arbeitsleistung expandiert wird.

Eigenschaften flüssiger Luft. Flüssige Luft wird zur Verhinderung zu raschen Verdampfens in doppelwandigen Dewar-Gefäßen aufbewahrt (Zwischenräume evakuiert und metallisiert (z. B. versilbert), vgl. Thermosflaschen bzw. nicht metallisierte Weinholdgefäße). Sie ist in frischem Zustand praktisch farblos und nimmt im Laufe der Zeit – wegen Absiedens des flüchtigeren farblosen Stickstoffs – mehr und mehr die blaue Farbe flüssigen Sauerstoffs an. Bringt man Stoffe mit flüssiger Luft zusammen, so ändern sich deren Eigenschaften deutlich, z. B. die Farbe (Aufhellung; gelber Schwefel wird kreideweiß), die Elastizität (ein aufschlagender Gummiball zersplittert; Glockentöne werden heller), die Leitfähigkeit (Kupfer wird stromleitender, vgl. Supraleitfähigkeit, S. 1675), die Oxidierbarkeit (glimmende Holzspäne verbrennen in fl. Luft mit heller Flamme). Trotz ihrer tiefen Temperatur kann man fl. Luft gefahrlos über die Hände gießen, da sich zwischen der warmen Hand und der kalten Flüssigkeit sofort eine schützende Dampfhaut bildet, welche die Kälte nur schlecht leitet (Leidenfrost'sches Phänomen).

Fraktionierende Destillation flüssiger Luft. Der Verlauf der Fraktionierung flüssiger Luft geht aus dem in Abb. 13.2 wiedergegebenen Siedediagramm (Abszisse: Volumenprozente O_2/N_2; Ordinate: Temperatur) hervor, in welchem die Siedepunkte aller flüssigen O_2/N_2-Mischungen als Siedekurve und die Kondensationspunkte (Taupunkte) aller dampfförmigen O_2/N_2-Mischungen als Taukurve eingetragen sind. Ersichtlicherweise besitzt bei einer bestimmten Temperatur der Dampf nicht die gleiche Zusammensetzung wie die Ausgangsflüssigkeit, sondern ist stets reicher an flüchtigerem, tiefer siedendem Stickstoff. So sieden etwa 60 % O_2/40 % N_2 bei −190 °C (Punkt A_2 des Diagramms) unter Bildung eines Dampfes aus 30 % O_2/70 % N_2 (B_2). Damit wird die Flüssigkeit sauerstoffreicher, womit sich ihr Siedepunkt erhöht. Im Zuge der Destillation bewegt man sich also auf der Siedekurve in Richtung A_3 aufwärts. Würde die gesamte Flüssigkeit verdampfen, so besäße der Dampf letztendlich die Zusammensetzung 60 % O_2/40 % N_2 (B_4) (der letzte verdampfende Flüssigkeitstropfen hätte die Zusammensetzung A_4). Man muss daher die Destillation schon dann unterbrechen (fraktionierende Destillation), wenn der Dampf (die Flüssigkeit) eine Zusammensetzung zwischen B_2 und B_4 (zwischen A_2 und A_4) aufweist (vgl. B_3 bzw. A_4). Kondensiert man den Dampf B_3 völlig, so erhält man eine Flüssigkeit A_1, welche beim Sieden schon einen sehr stickstoffreichen Dampf B_1 (20 % O_2/80 % N_2) ergibt. Beim völligen Verdampfen des flüssigen Anteils A_3 entsteht andererseits ein Dampf B_3, welcher beim Kondensieren zu einer sehr sauerstoffreichen Flüssigkeit A_5 führt (90 % O_2/10 % N_2).

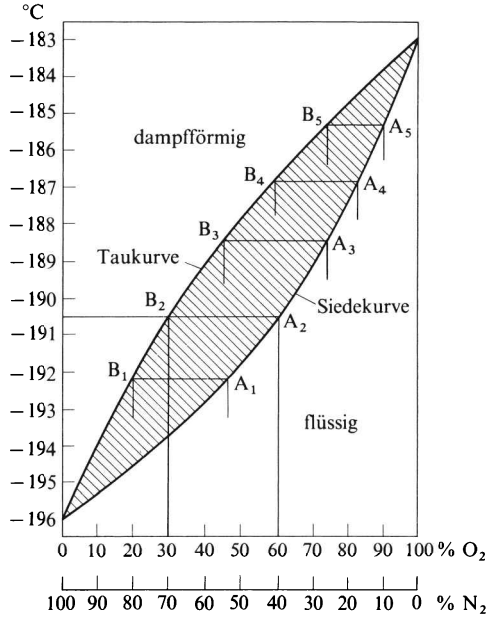


Abb. 13.2 Fraktionierende Destillation und Kondensation von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen.

Durch wiederholte Destillation und Kondensation gelingt es schließlich, reinen Sauerstoff im Destillationsrückstand und reinen Stickstoff im Destillat zu gewinnen.

In der Technik wird diese Rektifikation der flüssigen Luft in großem Maßstabe unter Verwendung selbsttätig wirkender Rektifikationsapparate durchgeführt. Die größten Anlagen haben heute eine Kapazität bis zu 200 000 m^3 pro Stunde. Hierbei erfolgt die Verflüssigung der Luft (nach Abtrennung von Wasser, Kohlendioxid und Kohlenwasserstoffen, z. B. durch Molekularsiebe) beim Niederdruck-/Mitteldruck-/Hochdruck-Verfahren (letzteres veraltet) um 40/60/< 100 bar. Heute haben auch Verfahren an Bedeutung gewonnen, welche zur Trennung der Luft die unterschiedliche Adsorptionsstärke oder -geschwindigkeit von O_2 und N_2 an (Zeolith- bzw. Kohlenstoff-) Molekularsieben ausnutzen.

In den Handel kommt der Sauerstoff in (blau gestrichenen) Stahlflaschen (Bomben) mit Rechtsgewinde unter einem Druck von 200 bar. Der Transport kann auch als Flüssigkeit in kälteisolierten Kesselwagen (bis 20 m^3) erfolgen und die Flüssigkeit von dort in Standtanks (bis 100 m^3) übergepumpt werden.

Physikalische Eigenschaften

Sauerstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter normalem Luftdruck ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas (in sehr dicker Schicht bläulich). Durch starke Abkühlung lässt er sich zu einer hellblauen Flüssigkeit verdichten, welche bei −182.97 °C (90.18 K) siedet und bei −218.75 °C (54.40 K) zu hellblauen, kubischen Kristallen (γ-O_2) erstarrt (unterhalb −249.26 °C und −229.35 °C existieren noch eine monokline (α-O_2) und eine rhomboedrische (β-O_2) Modifikation sowie Hochdruck-Modifikationen (z. B. ε-O_2 bei 0.6 Mbar). Bei Drücken von 2 Mbar soll Sauerstoff in eine metallische Form übergehen. Der Tripelpunkt liegt bei −128.4 °C).

Die Dichte des gasförmigen Sauerstoffs (0 °C, 1 atm, 45° geographischer Breite) beträgt 0.001 429, die des flüssigen Sauerstoffs (beim Siedepunkt) 1.140 und die des festen Sauerstoffs (bei −252 °C) 1.426 g cm^{-3}. Fester Sauerstoff ist also rund 1000 mal schwerer als gasförmiger. In 100 Volumina Wasser lösen sich bei 0 °C 4.91, bei 20 °C 3.05, bei 25 °C 2.75 und bei 100 °C 1.70 Raumteile Sauerstoffgas, was für die Atmung der Meerestiere ausreicht. In organischen Medien

ist die O_2-Löslichkeit ca. 10-mal höher (z. B. in 100 Volumina Benzol/Aceton/Tetrachlorkohlenstoff/Diethylether 22.3/28.0/30.2/45.0 Raumteile O_2-Gas.

Struktur. Der Sauerstoff O_2 ist im gasförmigen, flüssigen und festen Zustand paramagnetisch (Triplett-Zustand) und weist eine für eine Doppelbindung sprechende hohe OO-Dissoziationsenergie von 498.34 kJ mol^{-1} (Einfachbindung: ca. 200 kJ mol^{-1}, cf. [2]) bzw. kurze OO-Bindungslänge von 1.207 41 Å auf (Einfachbindung: 1.48 Å). Sauerstoff sollte demgemäß durch die Valenzstichformel (a), nicht jedoch durch die für angeregten Singulett-Sauerstoff (S. 567) zutreffende Formel (b) charakterisiert werden:

(a) $\ddot{O}\div\ddot{O}$ (b) $\ddot{O}=\ddot{O}$

Bezüglich weiterer physikalischer Daten vgl. Tafel III, bezüglich der elektronischen Struktur Farbe, Anregung und Dissoziation von Sauerstoff S. 567, 569, 571.

Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten. Sauerstoff (exakter: Triplett-Sauerstoff $^3O_2$) stellt einen thermisch stabilen Stoff dar, der erst bei relativ hohen Temperaturen in O-Atome dissoziiert und sich in geringem Ausmaße in O_3-Moleküle (Ozon) umwandelt:

$$498.3\,\text{kJ} + O_2 \rightleftharpoons 2\,O; \quad O_2 + O \rightleftharpoons O_3 + 106.5\,\text{kJ}.$$

So beträgt die O_2-Dissoziation bei 2100/3900/4700/5750 K und 1 bar $< 1\,\%/50\,\%/< 90\,\%/ > 99\,\%$ und die um 3500 K erreichbare Maximalausbeute an O_3 weniger als 1 %. Der thermisch vergleichsweise leicht erfolgende Austausch von O-Atomen in O_2-Moleküle gemäß $OO + O^*O^* \longrightarrow 2\,OO^*$ (E_a ca. 170 kJ mol^{-1}) wickelt sich offenbar nicht in Stufen über O-Atome, sondern konzertiert ab (S. 441). Die – wohl geringfügig exotherme – Assoziation von O_2- zu O_4-Molekülen erfolgt in geringem Ausmaße erst bei tiefen Temperaturen in flüssigem bzw. festem Sauerstoff (vgl. S. 572).

Redox-Verhalten. Allgemeines. Wie auf S. 48 bereits angedeutet wurde, verbindet sich gasförmiger Sauerstoff O_2, der einen thermisch sehr stabilen, erst bei relativ hohen Temperaturen in O-Atome zerfallenden Stoff darstellt (vgl. S. 421, [2]), mit allen Elementen außer He, Ne, Ar und Kr zu (isolierbaren) Sauerstoffverbindungen. Vielfach verlaufen diese Redox-Reaktionen sogar unter erheblicher Energieabgabe (häufig: Wärmeentwicklung und Feuererscheinung). Als Beispiele derartiger Verbrennungsvorgänge wurden bereits die Umsetzungen von Sauerstoff mit Wasserstoff (Knallgasreaktion, vgl. S. 291 und S. 427), Kohlenstoff, Schwefel, Phosphor, Eisen und Magnesium behandelt (vgl. S. 48). Das Bestreben zu Wasserstoff ist dabei so groß, dass sich auch viele Elementwasserstoffe mit Sauerstoff zu Wasser unter gleichzeitiger Bildung von Elementen bzw. Elementoxiden umsetzen (S. 321). So verbrennen etwa Kohlenwasserstoffe bzw. Kohlenwasserstoffgemische (z. B. Benzin) bei Sauerstoffzufuhr zu Wasser und Kohlendioxid, Ammoniak zu Wasser und Stickstoff (vgl. Ammoniakverbrennung, S. 830) oder Chlorwasserstoff zu Wasser und Chlor (vgl. Deacon-Verfahren, S. 481). Noch stärker oxidierend als gasförmiger wirkt flüssiger Sauerstoff (s. oben).

Wichtige sauerstoffverbrauchende Prozesse sind in der Umwelt neben der – u. a. zur Wärmeerzeugung sowie zum Antrieb von Motoren in Technik und Haushalt genutzten – Verbrennung von Kohle bzw. Kohlenwasserstoffen (Erdöl, Erdgas) vor allem die – zur Aufrechterhaltung der Körpertemperatur und der Lebensvorgänge von Organismen in der Natur genutzte – Verbrennung von Nahrungsmitteln (z. B. Kohlenhydrate $C_m(H_2O)_n$ wie Zucker, Stärke, Zellulose). Auch die Verwesung bzw. Vermoderung stellt einen wichtigen, sauerstoffverbrauchenden Prozess dar. Es müsste demnach infolge dieser Verbrennungsvorgänge eine dauernde Abnahme des Sauerstoff- und Zunahme des Kohlendioxid- und Wassergehaltes der Atmosphäre zu beobachten

sein, wenn nicht ein entgegenwirkender sauerstofffliefernder Prozess stattfände, der in Umkehrung der Verbrennungsvorgänge unter Aufnahme von Energie Kohlendioxid und Wasser wieder in Kohlenhydrate (bzw. andere Kohlenstoffverbindungen) und Sauerstoff verwandelt. Dieser regulierend wirkende Vorgang ist die Assimilation der Pflanzen, bei welcher unter der Einwirkung des vom Blattgrün (Chlorophyll) absorbierten Sonnenlichtes das in der Luft oder im Wasser enthaltene Kohlendioxid u. a. in die Kohlenhydrate Zucker und Stärke verwandelt wird, die sich als Reservestoffe in den Pflanzen ablagern (vgl. S. 1449):

$$\text{Kohlenhydrate} + \text{Sauerstoff} \underset{\text{Assimilation(Pflanzen)}}{\overset{\text{Dissimilation(Tiere)}}{\rightleftharpoons}} \text{Kohlendioxid} + \text{Wasser} + \text{Energie}.$$

Die Pflanzen dienen dann wieder Menschen und Tieren zur Nahrung, werden erneut mittels des durch den Blutfarbstoff (Hämoglobin) herangeführten Sauerstoffs veratmet (Dissimilation), und so beginnt der Kreislauf des Sauerstoffs von neuem. Dieser ist in seinen Teilen so ausgeglichen, dass – soweit unsere Messgenauigkeit und Erfahrung bisher reichen – der Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (vgl. S. 575) konstant bleibt. Je höher beispielsweise infolge der Verbrennungsprozesse der Kohlendioxid- und Wasserdampfgehalt der Luft ansteigt, um so größer wird auch unter sonst gleichen Bedingungen die Assimilationstätigkeit der Pflanzen. Hinzu kommt, dass die jährlich in der geschilderten Weise im Kreislauf befindliche Sauerstoffmenge (10^{11} t) verhältnismäßig gering ist im Vergleich zu der in der Atmosphäre vorhandenen (10^{15} t). Allerdings nimmt Sauerstoff nicht nur an dem erwähnten Zyklus, sondern zusätzlich an einem Ozon-Kreislauf teil (S. 575), wodurch die jährlich umgesetzte O_2-Menge größer ist. Tatsächlich wird jedes Sauerstoffmolekül etwa alle 2000 Jahre durch ein anderes ersetzt.

Kinetische Aspekte. Reaktionen mit gasförmigem Sauerstoff wie die vorstehend beschriebenen Verbrennungsvorgänge verlaufen im Allgemeinen erst bei erhöhter Temperatur mit ausreichender Geschwindigkeit und müssen infolgedessen durch Zündung in Gang gebracht (Anzünden von Holz, Kohle, Benzin, Schwefel usw.) oder durch Katalysatoren beschleunigt werden (vgl. die durch Platin katalysierte Knallgasreaktion, S. 291). Bei normaler Temperatur verhält sich der Sauerstoff (genauer: Triplett-Sauerstoff, S. 386) jedoch gegen viele oxidable Stoffe ausgesprochen reaktionsträge. So behält etwa das sehr starke Reduktionsmittel Natrium in wasserfreier Luft bei Raumtemperatur tagelang seinen metallischen Glanz. Das Alkalimetall kann sogar in trockenem Sauerstoff geschmolzen werden (Smp. 97.82 °C), ohne sich zu entzünden. Die beachtliche Reaktionsträgheit des normalen Sauerstoffs bei nicht allzu hohen Temperaturen ist für die Existenz der brennbaren Lebewesen in der Erdatmosphäre von großer Bedeutung (vgl. hierzu den reaktionsfähigen, für Lebewesen äußerst giftigen, angeregten Sauerstoff (Singulett-Sauerstoff, S. 386 und S. 567) oder das ebenfalls giftige Ozon (S. 561)).

Tatsächlich setzt sich allerdings auch gasförmiger Sauerstoff in vielen Fällen bereits unter Normalbedingungen langsam mit oxidablen Stoffen um. Man nennt diese Erscheinung stille Verbrennung (Autoxidation). Hierzu gehören z. B. das Rosten und Anlaufen von Metallen, der stille Abbrand von Kohlehalden (das Vermodern von Holz und die Verwesungserscheinungen werden allerdings wesentlich durch Mikroorganismen verursacht). Setzt man die zu oxidierenden Stoffe in feinverteilter, oberflächenreicher Form bzw. den Sauerstoff in konzentriertem (flüssigem) Zustande ein, so wird die Geschwindigkeit von stillen Verbrennungen vielfach so erhöht, dass die nunmehr vermehrte zeitliche Wärmeabgabe zu einer Temperatursteigerung des Reaktionsgemischs führt, die ihrerseits wieder eine Reaktionsbeschleunigung bedingt usw. So kann es schließlich zur Explosion kommen (z. B. Mehlstaubexplosion, Kohlenstaubexplosion, Explosion beim Vereinigen von flüssigem Sauerstoff mit vielen organischen Stoffen wie etwa Kohlenwasserstoffen).

Thermodynamische Aspekte. Zum Unterschied von Umsetzungen des gasförmigen Sauerstoffs verlaufen viele Oxidationsreaktionen von in Wasser (bzw. anderen polaren Medien) gelöstem Sauerstoff mehr oder minder ungehemmt. So oxidiert in luftgesättigtem Wasser Iodid zu Iod,

Bromid zu Brom, Sulfid zu Schwefel, Eisen(II) zu Eisen(III), Chrom(II) zu Chrom(III). Der Sauerstoff wird hierbei zu Wasser reduziert (vgl. S. 255):

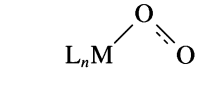
$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O.$$

Die Reduktion erfolgt dabei in vielen Fällen stufenweise in Einelektronenschritten, wobei im Sinne der auf S. 585 wiedergegebenen Potentialdiagramme als erstes Reaktionszwischenprodukt das Hyperoxid-Ion O_2^- (s. unten) bzw. dessen Protonenaddukt entsteht ($O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$ bzw. $O_2 + H^+ + e^- \longrightarrow HO_2$; $pK_S(HO_2)$ ca. 2). Das stark oxidierend wirkende O_2^--Ion, das auch bei vielen biologischen O_2-Oxidationsreaktionen entsteht, wird dann weiter zum ein- bzw. zweifach protonierten Peroxid-Ion O_2^{2-} reduziert ($O_2^- + H^+ + e^- \rightleftharpoons HO_2^-$ bzw. $HO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons H_2O_2$; $pK_S(H_2O_2) = 11.65$), welches – gegebenenfalls auf dem Wege über das Hydroxyl-Radikal OH – schließlich in Wasser übergeht (vgl. Anhang VI):

Säure-Base-Verhalten. Verhältnismäßig reaktionsfähig ist der Sauerstoff auch gegenüber einer Reihe von Verbindungen L_nM niederwertiger Übergangsmetalle M, mit welchen er, falls L ein geeigneter Ligand ist, Säure-Base-Reaktionen eingeht. Einen Stoff dieses Typs haben wir bereits bei der Darstellung des Sauerstoffs (S. 585) im Blutfarbstoff (Hämoglobin), einem Eisenkomplex, kennengelernt, der Sauerstoff sehr rasch zu binden (und umgekehrt auch wieder abzugeben) vermag. In analoger Weise nehmen andere Verbindungen L_nM Sauerstoff gemäß

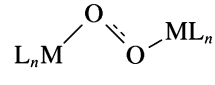
$$L_nM + O_2 \rightleftharpoons L_nM \cdot O_2$$

mehr oder minder reversibel unter Bildung von Sauerstoffkomplexen $L_nM \cdot O_2$ auf, die entsprechend (a) oder (b) endständig (end-on) oder entsprechend (c) seitlich (side-on, edge-on) gebundenen Sauerstoff enthalten (in ersteren beiden Fällen liegen gewinkelte MOO-Gruppierungen vor, in letzterem Fall ein dreigliedriger MO_2-Ring) (Näheres vgl. S. 2093).



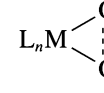
(z. B. Hämoglobin · O_2)

(a)



(z. B. $(H_3N)_5Co{-}O{=}O{-}Co(NH_3)_5^{5+}$)

(b)



(z. B. $(R_3P)_4Ir \cdot O_2^+$)

(c)

Abb. 13.3

Verwendung

Sauerstoff (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) dient in der Technik hauptsächlich zur Erzeugung höherer Temperaturen durch Verbrennungsprozesse. Dabei hat die Verwendung von reinem Sauerstoff – anstatt der kostenlosen Luft – u. a. den Vorteil der besseren Wärmenutzung (der Stickstoffballast muss nicht miterhitzt werden), der Vermeidung unerwünschter Bildung von Stickoxiden sowie des Erreichens höherer Temperaturen (z. B. für das Schmelzen von Glas oder Quarz, das Herstellen von Rubinen und Saphiren, das Schneiden und Schweißen). Der größte Sauerstoffverbraucher ist gegenwärtig die Stahlindustrie (vgl. Eisen- und Stahlgewinnung, S. 1936). Darüber hinaus wird gasförmiger Sauerstoff benötigt z. B. bei der Kohlevergasung (S. 285), zur Erzeugung von Wasserstoff durch partielle Oxidation von Schwerölen (S. 287), zur Erzeugung von Acetylen aus Kohlenwasserstoffen, zur Produktion von Titandioxid nach dem Chlorid-Prozess (S. 1800), zur Herstellung von Schwefelsäure (Überführung von Sulfiden in Schwefel, von Schwefel in Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid; S. 641) und

von Salpetersäure (katalytische Ammoniak-Oxidation; S. 830), zur Olefinoxidation (z. B. Gewinnung von Ethylenoxid), zur Verhüttung von Cu-, Zn- sowie Pb-Erzen. Erwähnenswert ist des Weiteren die Verwendung von reinem Sauerstoff in der Raketentechnik als Oxidationsmittel für Antriebsstoffe (z. B. H_2), in der Elektrotechnik zur Erzeugung elektrischer Energie in Brennstoffzellen (S. 294) sowie in der Medizin und Biologie zur Verstärkung und Anregung von Lebens- und Wachstumsprozessen, in Technik und Haushalt zum Bleichen, Desodorieren, Abwasserbehandeln usw. Der hohen Oxidationskraft von flüssigem Sauerstoff bedient man sich bei den Oxyliquit-Sprengstoffen (Mischungen voluminöser Kohle oder anderer brennbarer Stoffe mit fl. O_2 oder fl. Luft).

1.1.2 Ozon (Trisauerstoff)

Geschichtliches. Bei der Funkenentladung dephlogistierter Luft (Sauerstoff) bemerkte M. van Marum 1785 einen starken eigentümlichen Geruch, den er der Bildung eines neuen Gases zuschrieb. 1840 wird das merkwürdig riechende Gas durch Ch. F. Schönbein als Elektrolyseprodukt verdünnter Schwefelsäure wiederentdeckt. Er gibt ihm den Namen Ozon = ozein (griech.) = duften, stinken, riechen. 1864 ermittelt J. L. Soret die Formel O_3 für das Ozon. Die Entdeckung des Ozonlochs über der Antarktis durch J. C. Farman im Jahre 1985 brachte die Bedeutung des Ozons für Lebewesen ins allgemeine Bewusstsein.

Physiologisches. Ozon stellt ein starkes Gift für Lebewesen dar. Es vernichtet niedere Organismen wie Viren, Bakterien, Pilze und greift das Blattgrün der Pflanzen an. Auch verursacht es Schädigungen der Atemwege und führt beim Menschen zu Schwindel, Nasenbluten, Brustschmerzen, Bronchitis, Lungenödemen (MAK $= 0.2\,\mathrm{mg\,m^{-3}} \mathrel{\widehat{=}} 0.1\,\mathrm{ppm}$).

Darstellung

Ozon wird ganz allgemein durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Sauerstoffmoleküle dargestellt: $O + O_2 \longrightarrow O_3$. Die verschiedenen Bildungsweisen unterscheiden sich dabei in der Art und Weise der Erzeugung von Sauerstoffatomen.

Aus Sauerstoff. Am gebräuchlichsten ist die Bildung von Sauerstoffatomen aus molekularem Sauerstoff O_2. Die in diesem Falle zur Aufspaltung der Sauerstoffmoleküle erforderliche Energie beträgt $249.3\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ O-Atome, sodass sich für das Ozon in summa eine aufzuwendende Bildungswärme von $142.8\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ergibt:

$$249.3\,\mathrm{kJ} + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons O, \tag{13.1}$$

$$O + O_2 \rightleftharpoons O_3 + 106.5\,\mathrm{kJ}, \tag{13.2}$$

$$142.8\,\mathrm{kJ} + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons O_3. \tag{13.3}$$

Die Spaltung der Sauerstoffmoleküle nach (13.1) kann z. B. durch Zufuhr thermischer, elektrischer, photochemischer oder chemischer Energie erzwungen werden.

Die thermische Methode führt nur zu sehr geringen Ozonausbeuten, da erhöhte Temperatur gleichzeitig den endothermen Zerfall des Ozons nach Gleichung (13.2) begünstigt. Demgemäß bilden sich beim Erhitzen von Sauerstoff auf hohe Temperaturen praktisch nur Sauerstoffatome. Die Gleichgewichtskonzentration an Ozon nimmt zwar mit steigender Temperatur etwas zu, um oberhalb 3500 K wieder abzunehmen, ist aber selbst bei 3500 K noch verschwindend klein ($\ll 1\,\%$). Es ist daher zweckmäßiger, die Sauerstoffatome bei niedriger Temperatur durch Zufuhr elektrischer oder optischer oder chemischer Energie nach Gleichung (13.1) zu erzeugen und nach (13.2) weiterreagieren zu lassen, da sich bei niedrigen Temperaturen das – an und für sich

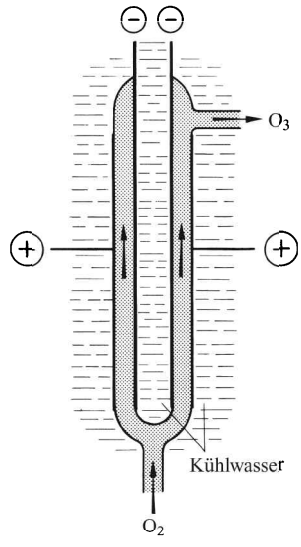


Abb. 13.4 Siemens-Ozonisator.

ganz auf der Seite des Sauerstoffs liegende – Zerfallsgleichgewicht (13.3) bei Abwesenheit von Katalysatoren nur äußerst langsam einstellt, sodass das einmal gebildete Ozon als metastabile Verbindung erhalten bleibt, sofern man es rasch aus der Reaktionszone entfernt, in welcher es nach

$$O + O_3 \longrightarrow 2\,O_2 + 392.1\,kJ \qquad (13.4)$$

laufend wieder abgebaut wird.

Die Zufuhr von elektrischer Energie erfolgt besonders bequem im Siemens-Ozonisator (vgl. Abb. 13.4). Dieser besteht im Prinzip aus zwei ineinander gestellten (koaxialen), metallbeschichteten Glasrohren, deren Außen- bzw. Innenwand mit Wasser gekühlt und mit den Enden eines Induktoriums – bei Großanlagen mit den Hochspannungsklemmen eines Transformators – leitend verbunden ist. In dem engen Ringraum zwischen den Glasrohren treten bei Anlegen einer niederfrequenten Spannung (50–500 Hz; 10–20 kV) stille oder dunkle elektrische Entladungen auf, durch welche ein trockener Sauerstoff- oder Luftstrom (1–2 bar) geleitet wird. Das den Ozonisator verlassende Gasgemisch besteht, wenn von reinem Sauerstoff ausgegangen wird, im besten Falle zu 15 % aus Ozon, das durch fraktionierende Verflüssigung aus dem O_2/O_3-Gemisch abgetrennt werden kann.

Bessere Ausbeuten erhält man, wenn man die schädliche Folgereaktion (13.4) dadurch unterdrückt, dass man das durch Plasmalyse von O_2 in einer Hochfrequenz- oder Mikrowellenentladung gewonnene Gas einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger umströmen lässt, an dessen Oberfläche das in hoher Ausbeute gemäß (13.3) gebildete O_3 sofort eingefroren und so dem weiteren Angriff der O-Atome (13.4) entzogen wird (bzgl. des Begriffs Plasma vgl. S. 297). Tatsächlich führen die Entladungen nicht nur zu Monosauerstoff, sondern auch zu angeregtem Disauerstoff O_2^* sowie zu Disauerstoff-Ionen O_2^+ und O_2^-, welche ebenfalls zur Ozonbildung beitragen: $O_2 + O_2^* \longrightarrow O_3 + O$; $O_2^+ + O_2^- \longrightarrow O_3 + O$.

Bei Zufuhr von Lichtenergie ist die Spaltung des Sauerstoffmoleküls ($498.67\,kJ + O_2 \longrightarrow 2\,O$) nur mit kurzwelligem Ultraviolett der Wellenlänge < 242 nm (Energiewert des Lichtäquivalents: > 499 kJ) möglich. So bildet sich Ozon z. B. bei Bestrahlung von Sauerstoff mit Licht der Wellenlänge 209.0 nm (Zinkfunken), welches von Sauerstoff absorbiert wird. In analoger Weise erklärt sich der kleine Ozongehalt (10^{-6}–10^{-5} Vol.-%) in der Luft und die zunehmende Ozonkonzentration in den höheren, der intensiven ultravioletten Strahlung des Sonnenlichtes

ausgesetzten Schichten der Atmosphäre (Maximalkonzentration in 20–25 km Höhe, vgl. S. 576) sowie der in der Umgebung einer brennenden künstlichen Höhensonne (s. dort) oder in der Nähe eines radioaktiven Präparats stets wahrnehmbare Ozongeruch.

Auch Zufuhr chemischer Energie kann zur Erzeugung der für die Ozonbildung erforderlichen Sauerstoffatome dienen ($A + O_2 \longrightarrow AO + O$). So entsteht z. B. Ozon bei der langsamen Oxidation von feuchtem, weißem Phosphor an der Luft.

Aus Sauerstoffverbindungen. Außer dem molekularen Sauerstoff können auch andere sauerstoffhaltige Stoffe zur Gewinnung der für die Ozonbildung nach (13.2) notwendigen Sauerstoffatome benutzt werden, z. B. das Wasser. Elektrolysiert man etwa wässerige Lösungen ($2\,OH^- \longrightarrow H_2O + O + 2\,e^-$) oder lässt man Fluor auf Wasser einwirken ($F_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HF + O$), so bildet sich auch atomarer Sauerstoff. Daher ist der so entwickelte Sauerstoff – bei Abwesenheit oxidierbarer Substanzen – stets ozonhaltig. Gleiches gilt von dem bei der Zersetzung leicht zerfallender höherer Sauerstoffverbindungen (z. B. Wasserstoffperoxid H_2O_2, Permangansäure $HMnO_4$ usw.) entstehenden Sauerstoff.

Physikalische Eigenschaften

Reines Ozon – das aus Ozon-Sauerstoff-Gemischen durch Verflüssigung mit flüssiger Luft und anschließende fraktionierende Destillation gewonnen werden kann – ist im Gaszustand deutlich blau, im flüssigen Zustand (Sdp. −110.51 °C; $d = 1.46\,g\,cm^{-3}$) violettblau und im festen Zustand (Smp. −192.5 °C; $d = 1.73\,g\,cm^{-3}$) schwarzviolett ($\lambda_{max} = 255\,nm$; die Farbe des Ozons bedingt den blauen Abendhimmel, die Rayleigh-Streuung an Luft den blauen Tageshimmel). In Wasser löst es sich besser als O_2: bei 0 °C 0.494 Volumina in 1 Raumteil Wasser; mit flüssigem Sauerstoff (oder Stickstoff, Argon) ist flüssiges Ozon – anders als mit CH_4, CO, NF_3, OF_2, F_2 – nicht in jedem Verhältnis mischbar. Charakteristisch ist der Geruch des Ozons, der noch bei einer Konzentration von 1 Teil Ozon in 50 000 000 Teilen Luft (0.02 ppm = 0.02 parts per million) wahrnehmbar ist.

Struktur. Das O_3-Molekül (Dipolmoment 0.54 D) ist zum Unterschied vom paramagnetischen O_2-Molekül diamagnetisch und besitzt wie isoelektronisches ClO_2^+ (S. 548) eine gewinkelte, symmetrische Gestalt (C_{2v}-Symmetrie; ∢OOO= 116.8°, OO-Abstand = 1.278 Å). Bezüglich der elektronischen Struktur des durch folgende Mesomerieformeln wiederzugebenden Ozons mit 1.5 fach-Bindungen vgl. S. 1025 und S. 404:



Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten. Als stark endotherme und daher thermodynamisch instabile (kinetisch metastabile) Verbindung hat Ozon große Neigung, unter Bildung von Sauerstoff zu zerfallen:

$$2\,O_3 \rightleftharpoons 3\,O_2 + 285.6\,kJ.$$

So kommt es, dass flüssiges Ozon selbst bei −120 °C sehr explosiv ist. In verdünntem Zustand erfolgt der Zerfall bei gewöhnlicher Temperatur nur allmählich ($\tau_{1/2}(1\,atm) = 3\,d$ (20 °C), 8 d (−15 °C), 18 d (−25 °C), 60 d (−50 °C)). Beschleunigt wird die Zersetzung durch Katalysatoren wie Mangandioxid, Bleidioxid, Aktivkohle. Ebenso wird die Zerfallsgeschwindigkeit durch Bestrahlen mit längerwelligem Ultraviolett (s. oben) und durch Erwärmen erhöht. Der unter Volumenzunahme erfolgende kontrollierte Zerfall von O_3 zu O_2 kann zur volumetrischen Bestimmung von O_3 in O_2/O_3-Gemischen dienen.

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft des Ozons ist sein starkes Oxidationsvermögen: $O_3 \longrightarrow O_2 + O$. Es wirkt dabei nur mit einem der drei O-Atome oxidierend und ist damit gewissermaßen ein Träger von atomarem O (wenn allerdings eine Oxidation auch mit molekularem O_2 erfolgt, reagiert O_3 naturgemäß mit allen drei O-Atomen, z. B. $3\,SnCl_2 + 6\,HCl + O_3 \longrightarrow 3\,SnCl_4 + 3\,H_2O$). So verwandelt es z. B. bereits bei Zimmertemperatur schwarzves Bleisulfid in weißes Bleisulfat ($PbS + 4\,O \longrightarrow PbSO_4$), weißes Blei(II)-hydroxid in braunes Bleidioxid ($PbO + O \longrightarrow PbO_2$), farbloses Mangan(II)-Salz in Braunstein ($MnO + O \longrightarrow MnO_2$), blankes Silber in schwarzes Silberperoxid ($2\,Ag + 2\,O \longrightarrow Ag_2O_2$), braunes Stickstoffdioxid in farbloses Distickstoffpentaoxid ($2\,NO_2 + O \longrightarrow N_2O_5$), Phosphor, Schwefel und Arsen in Phosphorpentaoxid ($2\,P + 5\,O \longrightarrow P_2O_5$) bzw. Schwefeltrioxid ($S + 3\,O \longrightarrow SO_3$) bzw. Arsenpentaoxid ($2\,As + 5\,O \longrightarrow As_2O_5$). Quecksilber, das Glas nicht benetzt, verliert in ozonhaltigem Sauerstoff infolge Oxidation der Oberfläche seine Beweglichkeit und haftet dann am Glas als Spiegel. Beim Einleiten in eine neutrale Kaliumiodidlösung wird – unter gleichzeitigem Auftreten einer (bei anderen Oxidationsmitteln wie Cl_2 nicht eintretenden) alkalischen Reaktion – Iod ausgeschieden:

$$2\,I^- + O_3 + H_2O \longrightarrow I_2 + 2\,OH^- + O_2,$$

was zur Bestimmung von Ozon dienen kann (Titration des Iods mit Thiosulfat nach Ansäuern der Lösung). Auch Bromide und Chloride werden von Ozon zu elementarem Halogen oxidiert. Die im Vergleich zum Sauerstoff wesentlich größere Oxidationskraft des Ozons, die schon fast die Oxidationskraft des atomaren Sauerstoffs erreicht, kommt in den Normalpotentialen von O, O_2 und O_3 in wässeriger Lösung zum Ausdruck:

	saure Lösung	alkalische Lösung
$O + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O$	$E^\circ = +2.422\,V$	$+1.594\,V$,
$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$	$E^\circ = +1.229\,V$	$+0.401\,V$,
$O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O + O_2$	$E^\circ = +2.075\,V$	$+1.246\,V$.

In saurer Lösung wird hiernach das Ozon O_3 in der Oxidationskraft nur noch von wenigen Stoffen wie F_2O (+2.15 V), H_4XeO_6 (+2.18 V), O (+2.42 V), OH (+2.85 V) und F_2 (+3.05 V) übertroffen. Die Geschwindigkeit der nach $2\,O_3 \longrightarrow 3\,O_2$ in Wasser erfolgenden Zersetzung ($2\,O_3 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,O_2$; $2\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H^+ + O_2 + 4\,e^-$) nimmt mit wachsendem pH-Wert der Lösung ab ($\tau_{1/2}$ bei 25 °C in 1n-/5n-/20n-NaOH gleich 2 min/40 min/83 h). Bezüglich der zu Ozoniden MO_3 (M = Alkalimetall) führenden Reaktion von O_3 mit sehr konzentrierter MOH oder pulverisiertem Hydroxid MOH vgl. S. 567 und S. 1514.

Auch organische Stoffe werden von Ozon kräftig oxidiert. Man darf daher z. B. Ozon nicht durch Gummischläuche leiten, da diese in wenigen Augenblicken zerfressen werden. Ebenso werden organische Farbstoffe (z. B. Indigo und Lackmus) gebleicht (auf der Oxidation von blauem Indigo zu gelbem Isatin beruht der O_3-Nachweis im Dräger-Prüfröhrchen). Ein mit Terpentinöl getränkter Wattebausch entflammt beim Einbringen in ozonreichen Sauerstoff heftig von selbst. Bei vorsichtiger Behandlung ungesättigter organischer Stoffe mit Ozon erhält man häufig auf dem Wege über primäre Ozonide (nur bei tiefen Temperaturen nachweisbar) sekundäre Ozonide, bei denen das Ozon an der Stelle eingelagert ist, an der sich vorher die Doppelbindung befand, was man zur Konstitutionsermittlung (Ermittlung der Stellung von Doppelbindungen) heranziehen kann (Vgl. Abb. 13.5).

Verwendung

Ozon wird technisch z. B. zur Luftverbesserung und -desinfektion (Theater, Schulen, Hospitäler, Kühlräume, Schlachthäuser, Brauereien), zur Sterilisation von Lebensmitteln (O_3-Bildung durch Bestrahlung) und zur Entkeimung von Trinkwasser und Schwimmbadwasser verwendet.

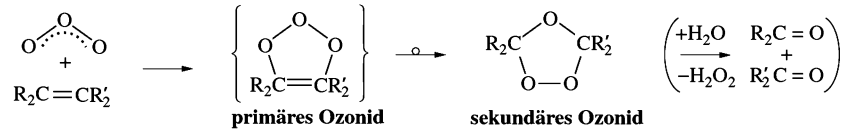


Abb. 13.5

Die Wasserentkeimung durch Ozon ist allerdings nach Einführung des viel einfacheren und billigeren Verfahrens der Sterilisation durch Chlor stark zurückgegangen.

1.1.3 Sauerstoff-Ionen. Oxide

Sauerstoff-Kationen

Wie bereits angedeutet (S. 463) lässt sich Sauerstoff durch Platinhexafluorid zum farblosen Dioxygen-Monokation O_2^+ (Dioxygenyl) oxidieren:

$$O_2 + PtF_6 \longrightarrow O_2^+PtF_6^-.$$

O_2^+-Salze entstehen darüber hinaus bei der Reaktion von O_2F_2 bzw. O_2F mit Lewissauren Elementfluoriden (vgl. S. 532). Eine besonders bequeme Darstellungsmethode ist schließlich die photochemische bzw. thermische Fluorierung von Sauerstoff in Anwesenheit eines Lewis-sauren Fluorids, z. B.:

$$O_2 + \frac{1}{2}F_2 + BF_3(AsF_5) \xrightarrow{h\nu} O_2^+BF_4^-(O_2^+AsF_6^-); \quad O_2 + \frac{1}{2}F_2 + PtF_5 \xrightarrow{280\,°C} O_2^+PtF_6^-.$$

Die auf den beschriebenen Wegen erhaltenen, stark oxidierend wirkenden und zum Teil in wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff löslichen Dioxygenyl-Salze O_2MF_4 (M z. B. B), O_2MF_5 (M z. B. Ge), O_2MF_6 (M z. B. P, As, Sb, Bi, V, Rh, Pt) oder $(O_2)_2MF_6$ (M z. B. Sn) sind thermisch mehr oder minder instabil (z. B. O_2PF_6: Zers. ab −80 °C, O_2BF_4; Zers. ab 0 °C, O_2AsF_6: Zers. ab 130 °C, O_2SbF_6: Zers. ab 280 °C), wobei der Zerfall auf dem Wege $O_2MF_n \longrightarrow MF_{n-1} + O_2F \longrightarrow O_2 + \frac{1}{2}F_2$ erfolgt. Zur elektronischen Struktur des O_2^+-Ions s. weiter unten. Versuche zur Überführung von Ozon in das Trioxygen-Monokation O_3^+ (Trioxygenyl) z. B. gemäß $O_3 + PtF_6 \longrightarrow O_3^+PtF_6^-$ führten bisher zu keinem Erfolg, obwohl die Ionisierungsenergie von O_3 (12.43 eV) fast der von O_2 (12.07 eV) entspricht. Das Kation O_3^+ lässt sich aber im Massenspektrometer durch Elektronenstoß aus O_3 ebenso erzeugen wie die Kationen O^+, O_2^+ und O_4^+ aus O_2 ($O_2 + e^- \longrightarrow O_2^+ + 2e^- \longrightarrow O^+ + O + 2e^-$; $O_2^+ + O_2 \longrightarrow O_4^+ +$ Energie; bzgl. der Neutralisation von O_4^+ zu Tetraoxygen O_4 vgl. S. 572).

Sauerstoff-Anionen. Oxide.

Die Sauerstoffverbindungen der Metalle (s. dort) enthalten das – mehr oder weniger stark polarisierte – Oxid O^{2-} (Rauchquarz enthält neben Oxid-Dianionen O^{2-} auch das Oxid-Monoanion O^- in kleiner Konzentration, S. 191). Das Dianion O^{2-} ist in Wasser instabil ($O^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,OH^-$), existiert aber in Schmelzen von Metalloxiden sowie von Salzen der Elementsauerstoffsäuren und spielt in diesen oxidionenaktiven Medien als Base eine ähnliche Rolle wie das Kation H^+ als Säure in protonenaktiven Lösungsmitteln.

Hierbei ist der Zusammenhang von Säuren und Basen im Protosystem (J. N. Brønsted 1923, T. M. Lowry 1923) durch die Gleichung (a) (Säuren = Protonendonatoren; Basen = Protonenakzeptoren), im Oxosystem (H. Lux 1939, H. Flood 1947) durch die Gleichung (b) definiert (Basen = Oxidionendonatoren, Säuren (Antibasen) = Oxidionenakzeptoren). Lux-Flood-Basen

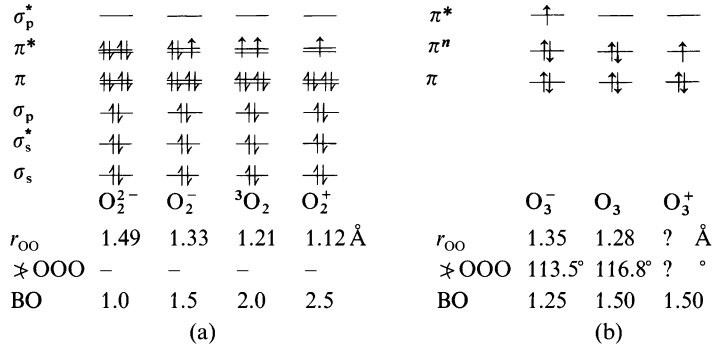


Abb. 13.6 Energieniveauschemata (a) der Molekülorbitale von Peroxid O_2^{2-}, Hyperoxid O_2^-, Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ und Dioxygenyl O_2^+; (b) der π-Molekülorbitale von Ozonid O_3^-, Ozon O_3 und Trioxygenyl O_3^+ (vgl. hierzu S. 386 und S. 404; BO = Bindungsordnung).

sind z. B. Baseanhydride wie CaO ($Ca(OH)_2 \rightleftharpoons CaO + H_2O$), Lux-Flood-Säuren Säureanhydride wie SiO_2 ($H_4SiO_4 \rightleftharpoons SiO_2 + 2\,H_2O$).

$$\text{(a) Säure} \underset{H^+\text{-Aufnahme}}{\overset{H^+\text{-Abgabe}}{\rightleftharpoons}} \text{Base} + H^+;\ \text{(b) Base} \underset{O^{2-}\text{-Aufnahme}}{\overset{O^{2-}\text{-Abgabe}}{\rightleftharpoons}} \text{Säure} + O^{2-}.$$

Ähnlich wie im Protosystem lässt sich auch im Oxosystem eine Spannungsreihe aufstellen, aus dem das Bestreben der Abgabe bzw. Aufnahme von Oxid-Ionen hervorgeht. Starke Basen, sind etwa die Alkalimetalloxide, mittelstarke Basen Oxide wie ZnO oder CuO, mittelstarke Säuren Oxide wie SiO_2 oder B_2O_3 und starke Säuren Nichtmetalloxide (stärkste Base: Cs_2O; stärkste Säure: Cl_2O_7; amphoteren Charakter haben Al_2O_3 oder Fe_2O_3). Die Potentiale zweier korrespondierender Säure-Base-Paare (Säure-Base-Halbreaktionen) ermöglichen Vorhersagen über Reaktionen zwischen oxidhaltigen Spezies. So ergibt sich etwa, dass $Fe_2(CO_3)_3$ nicht existiert, da die Übertragung von Oxidionen des Eisen(III)-oxids auf CO_2 gemäß $Fe_2O_3 + 3\,CO_2 \rightleftharpoons Fe_2(CO_3)_3$ ein endergonischer Prozess ist (vgl. S. 53). Andererseits wirkt amphoteres Al_2O_3 hinsichtlich $S_2O_7^{2-}$ als O^{2-}-Donator ($Al_2O_3 + 3\,S_2O_7^{2-} \rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 6\,SO_4^{2-}$) und hinsichtlich CO_3^{2-} als O^{2-}-Akzeptor ($Al_2O_3 + CO_3^{2-} \rightleftharpoons 2\,AlO_2^- + CO_2$), sodass sich Al_2O_3 sowohl durch Schmelzen mit $Na_2S_2O_7$ als auch mit Na_2CO_3 sauer bzw alkalisch aufschließen lässt (vgl. S. 1330).

Das gelbe Hyperoxid O_2^- (früher auch: Superoxid) liegt in den gelben bis orangefarbenen, ionisch aufgebauten Alkali- und Erdalkalimetallsalzen NaO_2, KO_2, RbO_2, CsO_2, $Mg(O_2)_2$, $Ca(O_2)_2$, $Sr(O_2)_2$, $Ba(O_2)_2$ vor (Darstellung u. a. aus den Elementen; vgl. S. 599, 1373). Beim Lösen der Hyperoxide in Wasser zersetzen sich diese unter Abgabe von Sauerstoff: $2\,O_2^- + 2\,H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O_2 + 2\,OH^-$ (die Reaktion erfolgt wohl über – seinerseits disproportionierendes – Perhydroxyl: $O_2^- + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + OH^-$; demgemäß ist O_2^- in stark alkalischem Milieu bzw. aprotischen Lösungsmitteln metastabil). In analoger Weise zerfallen die Hyperoxide beim Erhitzen unter Sauerstoffentwicklung. Es entstehen hierbei Salze $M^I_2O_2$ und $M^{II}O_2$, (man kennt auch Li_2O_2; vgl. S. 599, 1514), die das farblose Peroxidanion O_2^{2-} enthalten.

Mit dem Übergang des Sauerstoffmoleküls in das Hyperoxid- sowie Peroxid-Ion vergrößert sich der OO-Abstand jeweils um über 0.1 Å (vgl. Abb. 13.6a). Diese Abstandsvergrößerung entspricht einer von der MO-Theorie geforderten Erniedrigung der OO-Bindungsordnung; denn der Übergang $O_2 \longrightarrow O_2^- \longrightarrow O_2^{2-}$ ist gemäß Abb. 13.6a jeweils mit der Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons in das antibindende π^*-Molekülorbital verbunden, wodurch die OO-Bindungsordnung von 2 beim Sauerstoff über 1.5 beim Hyperoxid bis 1 beim Peroxid vermindert wird (vgl. S. 386). Umgekehrt erhöht sich beim Übergang vom Sauerstoff O_2 zum Disauerstoff-Kation O_2^+ die Bindungsordnung um 0.5 auf 2.5, da der Übergang mit der Abspaltung eines antibindenden π^*-Elektrons verknüpft ist. Demgemäß ist der OO-Abstand im Disauerstoff-Ion

O_2^+ (zur Bildung s. weiter oben) kleiner als im Sauerstoffmolekül (vgl. Abb. 13.6a). Analog den in der Reihe O_2^+, O_2, O_2^-, O_2^{2-} wachsenden Bindungslängen fallen in gleicher Richtung die Kraftkonstanten (16.0, 11.4, 6.2, 2.8 N cm^{-1}), Schwingungsfrequenzen (1860, 1555, 1145, 770 cm^{-1}) und Dissoziationsenergien (628, 499, 398, 126 kJ mol^{-1}). Aus Abb. 13.6a folgt darüber hinaus, dass bis auf O_2^{2-} alle genannten Teilchen paramagnetisch sind.

In elektrovalenten Verbindungen M_nO_p oder Komplexen $(L_mM)_nO_p$ weist O^{2-} die Koordinationszahlen eins bis acht auf (vgl. S. 572, 1354), während O_2^{2-} zwei bis sechs Partner koordiniert (vgl. S. 2093).

Neben den Anionen O^{2-}, O_2^- und O_2^{2-} existiert von Sauerstoff auch noch rotes Ozonid O_3^-, das den intensiv roten Salzen MO_3 (M =Na, K, Rb, Cs, NMe_4) zugrunde liegt (Darstellung u. a. aus MO_2 und O_3; vgl. S. 1373). Die Ozonide werden von Wasser äußerst heftig unter Sauerstoffentwicklung zersetzt ($2\,O_3^- + H_2O \longrightarrow 2\,\frac{1}{2}\,O_2 + 2\,OH^-$) und gehen beim gelinden Erwärmen in Hyperoxide MO_2 über ($2\,O_3^- \longrightarrow 2\,O_2^- + O_2$).

Das mit ClO_2 isoelektronische, paramagnetische Ozonid-Ion ist gewinkelt gebaut (C_{2v}-Symmetrie; vgl. S. 536). Der OOO-Winkel beträgt 113.5° (KO_3) (zum Vergleich: OOO-Winkel in O_3 = 116.8°). Der OO-Abstand (Bindungsordnung: 1.25) ist mit 1.346 Å (KO_3) größer als der OO-Abstand in Ozon (1.278 Å; Bindungsordnung = 1.5). Ein gewinkelter Bau der Teilchen O_3^-, O_3 und O_3^+ (bisher keine Verbindungsbeispiele) mit 19, 18 und 17 Elektronen ergibt sich auch über eine MO-Betrachtung (vgl. Tab. 10.5; der Übersichtlichkeit halber sind in Abb. 13.6b nur die π-MOs des Molekülorbital-Energieniveau-Schemas (vgl. S. 404) wiedergegeben). Aus Abb. 13.6b folgt zudem die OO-Bindungsverkürzung und OOO-Winkelvergrößerung beim Übergang von O_3^- zu O_3 (Abspaltung eines π^*-Elektrons; Annäherung an 16-Elektronenmoleküle AB_2 mit linearem Bau).

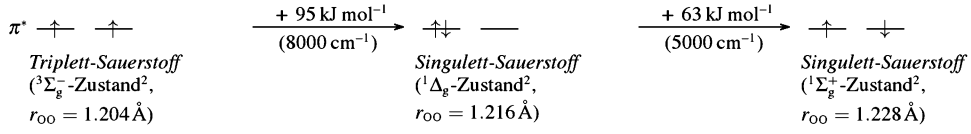
1.1.4 Kurzlebige Sauerstoffspezies

Nachfolgend sei zunächst auf den Singulett-Sauerstoff, eine vergleichsweise langlebige Form des angeregten Triplett-Sauerstoffs, dann auf die durch Lichtabsorption und -streuung bedingte blaue Farbe von O_2 und schließlich auf den – u. a. photolytisch aus O_2 erzeugbaren – atomaren Sauerstoff (Monosauerstoff) sowie den – durch Ionisation und Neutralisation im Massenspektrometer erzeugbaren – Tetrasauerstoff eingegangen.

Singulett-Sauerstoff

Während der atmosphärische Sauerstoff unter normalen Bedingungen reaktionsträge ist und die chemischen Stoffe der lebenden und nichtlebenden Umwelt nur sehr langsam oxidiert (s. S. 558), wandelt er sich im Sonnenlicht bei Anwesenheit geeigneter Farbstoffmoleküle in eine aggressive Form um, die etwa Farben bleicht, Kunststoffe vergilbt und Lacküberzüge zum Abblättern bringt. Das eigentliche Agens bei diesen Vorgängen ist der Singulett-Sauerstoff $^1O_2$ (früher auch: Orthosauerstoff), der sich vom normalerweise vorliegenden Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ (früher auch: Parasauerstoff) dadurch unterscheidet, dass die beiden antibindenden π^*-Elektronen nicht wie im Falle von $^3O_2$ den gleichen, sondern einen entgegengesetzten Spin aufweisen (vgl. Abb. 13.6a auf der vorherigen Seite). Dabei existiert der Singulett-Sauerstoff seinerseits in zwei energetisch unterschiedlichen Formen. Im energieärmeren Zustand besetzen die beiden entgegengesetzt gerichteten π^*-Elektronen als Paar ein π^*-Molekülorbital (das zweite π^*-Molekülorbital ist elektronenleer), im energiereicheren Zustand dagegen einzeln jedes der beiden π^*-Molekülorbitale.

Erstere $^1O_2$-Form ist um 94.72 kJ mol^{-1}, letztere um 157.85 kJ mol^{-1} energiereicher als die $^3O_2$-Form[2]



(im vorstehenden Schema sind nur die Elektronenanordnungen in den π-Molekülorbitalen veranschaulicht; bezüglich der Anordnungen in den übrigen O_2-Orbitalen vgl. Abb. 13.6a). Der energiereichere Singulett-Sauerstoff ($^1\Sigma_g^+$-O_2) ist sehr kurzlebig ($< 10^{-9}$ s) und verwandelt sich unter Energieabgabe hauptsächlich in den vergleichsweise langlebigen und infolgedessen chemisch wirksamen, energieärmeren Singulett-Sauerstoff ($^1\Delta_g$-O_2; $\tau_{1/2}$ ca. $1 \cdot 10^{-4}$ s).

Erzeugung. Singulett-Sauerstoff kann auf photochemischem oder chemischem Wege gewonnen werden. Wegen der äußerst geringen Lichtabsorption von Triplett-Sauerstoff im geforderten Wellenzahlenbereich entsteht er allerdings durch direkte Bestrahlung mit Sonnenlicht nur in verschwindendem Ausmaße (s. u.). Die Absorption von Tageslicht lässt sich jedoch durch geeignete ($^1O_2$-stabile) organische Farbstoffe wie Methylenblau, Acridinorange, Eosin, Fluorescein oder Rose Bengale sensibilisieren (vgl. S. 1725). Hierbei erfolgt die Lichtübertragung in der Weise, dass der Farbstoff-Sensibilisator S durch das eingestrahlte Licht zunächst in einen angeregten Singulett-Zustand $^1S^*$ übergeführt wird. Das angeregte Singulett-Molekül $^1S^*$ verwandelt sich dann rasch unter Spinumkehr eines Elektrons (Interkombination, vgl. S. 413) in ein angeregtes Triplett-Molekül $^3S^*$, welches seinerseits mit Triplett-Sauerstoff nach

$$^3S^*(\uparrow\uparrow) + {}^3O_2(\downarrow\downarrow) \longrightarrow {}^1S(\uparrow\downarrow) + {}^1O_2(\uparrow\downarrow)$$

unter Bildung von Singulett-Sauerstoff weiterreagiert. Wesentlich für den raschen Ablauf letzterer Reaktion ist dabei, dass die Umsetzung – wie gefordert (S. 439) – ohne Elektronenspinumkehr erfolgt (es wird nur jeweils ein Elektron des Sensibilisators und ein Elektron des Sauerstoffs vertauscht). Auf chemischem Wege entsteht Singulett-Sauerstoff häufig bei der thermischen – unter Erhalt des Gesamtspins erfolgenden (S. 439) – O_2-Eliminierung aus Molekülen MO_2, die Sauerstoff in Form von Peroxogruppen (O-O-Gruppen) vorgebildet enthalten:

$$MO_2 \longrightarrow M + {}^1O_2.$$

So erhält man $^1O_2$ bei der Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid, die über die zersetzliche, unter O_2-Abspaltung zerfallende Peroxohypochlorige Säure HOOCl führt:

$$H{-}O{-}O{-}H \xrightarrow[-\,HO^-]{+\,ClO^-} H{-}O{-}O{-}Cl \xrightarrow[-\,HCl]{\text{rasch}} {}^1O{=}O,$$

oder durch Thermolyse von $(PhO)_3PO_3$ ($\longrightarrow (PhO)_3PO + {}^1O_2$; S. 424) bzw. $K_3Cr^V(O_2)_4$ ($\longrightarrow K_3Cr^VO_4 + 2\,{}^1O_2$). Besonders bequem lässt sich $^1O_2$ – unter Vermeidung des Arbeitens in der Lösungsphase oder mit gefährlichen Ausgangsstoffen – durch Überleiten von HCl- oder HBr-Gas über käufliches Natriumperoxid erzeugen: $2\,Na_2O_2 + 4\,HCl \longrightarrow 2\,H_2O + 4\,NaCl + {}^1O_2$.

[2] Die Charakterisierung des Elektronenzustandes zweiatomiger Moleküle erfolgt nach ähnlichen Regeln wie jene der Atome (vgl. S. 102). Statt der großen lateinischen Buchstaben S, P, D ... für die Bahndrehimpulsquantenzahlen werden große griechische Buchstaben Σ, Π, Δ ... als Symbole verwendet. Bezüglich der am Symbol oben links angebrachten Spinmultiplizität vgl. S. 104. Die am Symbol rechts oben und unten stehenden Zeichen betreffen die Symmetrie der Gesamtwellenfunktion, welche den betrachteten Elektronenzustand des Moleküls beschreibt, und zwar hinsichtlich einer vertikalen Spiegelebene (+, −) bzw. des Inversionszentrums (g, u).

Eigenschaften. Singulett-Sauerstoff $^1O_2$, der zum Unterschied vom paramagnetischen Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ diamagnetisch ist, stellt nur ein kurzlebiges Teilchen dar, welches in Abwesenheit geeigneter Reaktionspartner rasch (in durchschnittlich $1 \cdot 10^{-4}$ s) in Triplett-Sauerstoff übergeht, wobei die gleichzeitig freigesetzte Energie u. a. in Form von Licht in Erscheinung tritt. Demzufolge ist etwa die Umsetzung von Hypochlorit mit Wasserstoffperoxid von einer Emission begleitet, die man mit dunkel adaptiertem Auge als roten Schimmer wahrnehmen kann.

Tatsächlich sind zwei Emissionen bei $\lambda = 633.4$ und 759.6 nm zu beobachten. Die Emission kleinerer Wellenlänge geht auf den Übergang eines Paars von $^1O_2$-Molekülen (jeweils $^1\Delta_g$-Zustand, s. oben) in zwei $^3O_2$-Moleküle zurück:

$$^1O_2(\uparrow\downarrow) + {}^1O_2(\uparrow\downarrow) \longrightarrow {}^3O_2(\uparrow\uparrow) + {}^3O_2(\downarrow\downarrow) + 190\,\text{kJ}.$$

Der rasche Ablauf dieser Desaktivierungsreaktion beruht wieder darauf (vgl. photochemische $^1O_2$-Erzeugung, oben), dass die Umsetzung ohne Elektronenspinumkehr erfolgt (S. 439). Die zusätzlich beobachtete Emission bei 759.6 nm geht auf den Übergang eines $^1O_2$-Moleküls aus dem $^1\Sigma_g^+$-Zustand (s. oben) in den O_2-Grundzustand zurück (Freisetzung von 158 kJ mol^{-1} $^1O_2$). Das beim Übergang eines $^1O_2$-Moleküls aus dem $^1\Delta_g$- in den O_2-Grundzustand emittierte Licht liegt im nicht sichtbaren ultraroten Bereich (Freisetzung von 95 kJ mol^{-1} $^1O_2$ B Emission bei 1263 nm).

Singulett-Sauerstoff stellt ein sehr wirkungsvolles Oxidationsmittel dar und addiert sich wie in Abb. 13.7 dargestellt zum Unterschied vom Triplett-Sauerstoff z. B. an viele organische Doppelbindungssysteme unter [2 + 2]- oder [2 + 4]-Cycloaddition (a, b) sowie unter En-Reaktion (c) (vgl. S. 441 und Lehrbücher der organischen Chemie):

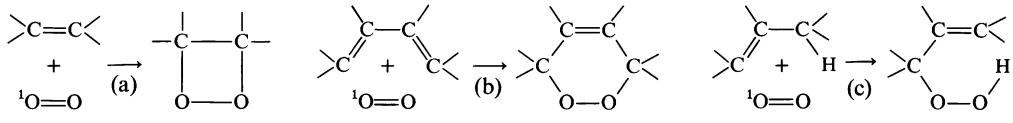


Abb. 13.7

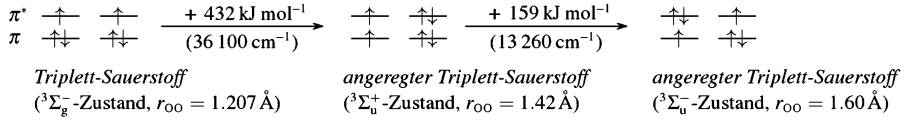
Photochemisch erzeugter Singulett-Sauerstoff wird in der chemischen Industrie (z. B. Riechstoffindustrie) im Tonnenmaßstab zur selektiven Oxidation genutzt. Auch in der lebenden Natur spielt er als Oxidationsmittel eine Rolle. So produziert etwa das Blattgrün (Chlorophyll) der Pflanzen im Sonnenlicht nicht nur Triplett-Sauerstoff durch Assimilation (vgl. S. 558), sondern es sensibilisiert auch den lichtinduzierten Übergang des erzeugten Sauerstoffs vom Triplett- in den Singulettzustand. Da Singulett-Sauerstoff das Blattgrün und andere Zellbestandteile oxidativ zerstört, stellt er ein Gift für die Pflanzen dar und muss mittels eines besonderen, von der Pflanze bereitgestellten Schutzstoffes (β-Carotin) laufend desaktiviert werden. Als Folge der im Herbst nachlassenden Desaktivierung von $^1O_2$ und der nunmehr möglichen oxidativen Zerstörung des Blattgrüns durch den Singulett-Sauerstoff werden uns dann alljährlich die herrlichen Herbstfarben der Blätter beschert.

Farbe des Sauerstoffs

Flüssiger und fester Sauerstoff erscheinen blau (s. oben). O_2 entzieht hiernach dem weißen Licht rote bis grüne Farbanteile. Die noch verbleibenden Lichtanteile sieht man dann als charakteristische (blaue) Komplementärfarbe (vgl. S. 187). Die Ursache der farbbedingten Absorptionen ist offenbar nicht eine elektronische Anregung des Triplett-Sauerstoffs vom Grundzu-

stand ($^3\Sigma_g^-$) aus in einen der oben besprochenen Singulett-Zustände ($^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$), cf. [5], denn die betreffenen Übergänge ($\pi^*\rightarrow\pi^*$-Übergänge) sind mit einer Umkehr des Elektronenspins verbunden und deshalb streng verboten (vgl. Spinerhaltungssatz; S. 439). Dies bedingt eine äußerst geringe Wahrscheinlichkeit für die Vorgänge $O_2(^3\Sigma_g^-) + h\nu \longrightarrow O_2(^1\Delta_g, ^1\Sigma_g^+)$, d. h. sehr kleine molare Extinktionen der zugehörigen Absorptionslinien. Auch liegen die als atmosphärische O_2-Banden (langwellige Fraunhofer Linien) im Elektronenspektrum registrierbaren Übergänge (zwischen nicht schwingungsangeregten Zuständen) bei 1263 nm ($^1\Delta_g$) und 759.6 nm ($^1\Sigma_g$), also im unsichtbaren infraroten bzw. an der Grenze zum sichtbaren Bereich.

Energiereicher als $\pi^*\rightarrow\pi^*$-Übergänge sind Vorgänge, bei welchen ein π-Elektron des molekularen Sauerstoffs in ein π^*-Molekülorbital übergeht ($\pi\rightarrow\pi^*$-Übergänge):



(im vorstehenden Schema sind nur die Elektronenanordnungen in den π- und π^*-MOs veranschaulicht; bezüglich der Anordnungen in den übrigen O_2-Orbitalen vgl. Abb. 13.6a auf Seite 566). Allerdings liegen die im Elektronenspektrum registrierbaren Übergänge vom Triplett-Sauerstoff-Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) u. a. in den angeregten Triplett-Zustand $^3\Sigma_u^+$ (Herzberg-O_2-Banden; verbotene Übergänge) bzw. $^3\Sigma_u^-$ (Schumann-Runge-O_2-Banden; erlaubte Übergänge) mit 277 nm bzw. 203 nm im unsichtbaren ultravioletten Bereich und sind folglich ebenfalls nicht die Ursache für die blaue Farbe von flüssigem oder festem Sauerstoff. Tatsächlich geht letztere auf erlaubte Elektronenübergänge zurück, bei denen zwei kollidierende O_2-Moleküle simultan vom Triplett-Grundzustand ($^3\Sigma_u^-$) wie folgt in angeregte Singulett-Zustände übergehen:

$$2\,O_2(^3\Sigma_g^+) + h\nu \xrightarrow[(15\,840\,cm^{-1})]{+190\,kJ\,mol^{-1}} 2\,O_2(^1\Delta_g);$$

$$2\,O_2(^3\Sigma_g^+) + h\nu \xrightarrow[(21\,110\,cm^{-1})]{+253\,kJ\,mol^{-1}} O_2(^1\Delta_g) + O_2(^1\Sigma_g^+).$$

Durch ersteren Vorgang werden weißem Licht rote, gelbe und grüne Anteile entzogen (ca. 630, 580, 540, 500 nm; es erfolgt zugleich eine Aufnahme von null, ein, zwei oder drei Schwingungsquanten), was zur charakteristischen blauen Farbe von flüssigem und festem Sauerstoff führt. Die Banden des zweiten Vorgangs (ca. 470, 450 nm usw.) sind von kleiner Intensität und deshalb von geringer Bedeutung für die O_2-Farbe.

Gasförmiger Sauerstoff absorbiert praktisch kein sichtbares Licht (im sichtbaren Bereich liegen nur die extrem intensitätsschwachen Lichtabsorptionen, die einen Übergang zu schwingungsangeregtem $O_2(^1\Sigma_g^+)$ führen (s. o.); die Bildung von $O_2(^1\Delta_g)$-Paaren ist wegen der Seltenheit eines Dreierstoßes von zwei O_2-Molekülen mit einem Photon in der Gasphase unwahrscheinlich). Die blaue Farbe der O_2-haltigen Atmosphäre kann hiernach also nicht auf der Bildung elektronisch angeregter Sauerstoffmoleküle beruhen. Der blaue Himmel geht vielmehr darauf zurück, dass Licht beim Durchstrahlen von Stoffen an den Elektronenhüllen der Stoffteilchen teilweise seitlich gestreut wird (Tyndall-Effekt im Falle von kolloiden Lösungen, Rayleigh-Streuung im Falle von Gasen, echten Lösungen, reinen Flüssigkeiten), wobei das gestreute Licht die Wellenlänge des einfallenden Lichts besitzt. Die Intensität der unver-

schobenen Streustrahlung[3] in Gasen wächst sehr stark mit abnehmender Wellenlänge des Lichts (rot < gelb < grün < blau). Dementsprechend leuchten die Teile des Himmels, von denen wir nur gestreutes Licht sehen, blau (das Licht der Abendsonne, dem wegen des langen Weges durch die Atmosphäre alle Blauanteile durch Streuung entzogen sind, erscheint in der Komplementärfarbe rot). Die Streuintensität wächst zudem mit der Polarisierbarkeit der Gasmoleküle.

Atomarer Sauerstoff

Die energieärmeren Formen des Sauerstoffatoms (zwei fehlende Elektronen in der *p*-Außenschale) sind wie die des Kohlenstoffatoms (zwei Elektronen in der *p*-Außenschale) der ^{3}P-Grundzustand sowie die angeregten ^{1}D- und ^{1}S-Zustände (vgl. hierzu S. 102):

$$O(^3P) \xrightarrow[(15\,870\,cm^{-1})]{+\,190\,kJ\,mol^{-1}} O(^1D) \xrightarrow[(17\,910\,cm^{-1})]{+\,214\,kJ\,mol^{-1}} O(^1S).$$

Erzeugung. Gemäß Abb. 13.8, welche Potentialkurven von O_2 in verschiedenen Zuständen ($^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^-$; s. oben) wiedergibt, lässt sich Sauerstoff im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$) durch Zufuhr bestimmter Energiequanten in höhere Schwingungszustände, charakterisiert durch waagrechte Striche, überführen (z. B. werden 18.6 kJ mol^{-1} für die 1. Schwingungsanregung benötigt). Schließlich, nach Zufuhr von insgesamt 498 kJ mol^{-1} und Erreichung eines entsprechend hohen Schwingungszustandes, dissoziert O_2 in zwei Sauerstoffatome O im Grundzustand (^{3}P). Die Anregung kann z. B. durch Einwirkung von Wärme, Mikrowellen oder elektrischen Entladungen erfolgen. Lichtenergie kann nur wirksam werden, falls diese vom O_2-Molekül aufgenommen wird. Tatsächlich ist aber die optische Schwingungsanregung verboten. Entsprechendes gilt für die optische Elektronen- und zugleich Schwingungsanregung der – ebenfalls in O(^{3}P) zerfallenden – Zustände $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$ und $^3\Sigma_u^+$ (vgl. Abb. 13.8). Erlaubt ist demgegenüber die optische Anregung des – zugleich in O(^{3}P) und O(^{1}D) zerfallenden – Zustandes $^3\Sigma_u^-$ (vgl. Abb. 13.8), sodass sich also atomarer aus molekularem Sauerstoff außer durch Einwirkung von Mikrowellen und elektrischen Entladungen auch durch Bestrahlung mit kurzwelligem Ultraviolett ($\lambda < 242$ nm) erzeugen lässt. Die Quantenausbeute der lichtinduzierten O_2-Spaltung ist sogar vergleichsweise hoch, da bei vertikaler Anregung (Franck-Condon-Prinzip, vgl. S. 411) von O_2 im Grundzustand gemäß Abb. 13.8 hochschwingungsangeregter Sauerstoff O_2 ($^3\Sigma_u^-$) entstehen muss (vgl. dünne senkrechte Linie). In analoger Weise wie aus molekularem Sauerstoff O_2 entstehen Sauerstoffatome auch photolytisch aus Ozon O_3, Distickstoffoxid N_2O, Stickstoffdioxid NO_2, Kohlendioxid CO_2 und einigen anderen sauerstoffhaltigen Stoffen (vgl. S. 580).

Eigenschaften. Atomarer Sauerstoff wirkt als äußerst starkes Oxidationsmittel (E° für $O + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2O$ gleich +2.422 V bei pH = 0 und +1.59 V bei pH = 14) sowie als äußerst starke Lewis-Säure (Elektronensextett) und reagiert mit Wasserstoffverbindungen leicht unter H-Abstraktion (z. B. H_2, CH_4, $H_2O + O \longrightarrow H, CH_3, OH + OH$), mit Lewis-Basen unter Addition (z. B. O_2, CO, Cl^-, $S^{2-} + O \longrightarrow O_3, CO_2, ClO_3^-, SO_4^{2-}$). Die Konzentration der erzeugten O-Atome lässt sich durch Titration mit NO_2, das mit O unter Leuchten reagiert, bestimmen

[3] Bei Durchstrahlung von Stoffen mit monochromatischem Licht erscheinen, wie der Physiker C. V. Raman 1928 entdeckte, neben der unverschobenen Streustrahlung noch zusätzliche Spektralbanden (verschobene Streustrahlung, Raman-Streuung), die bevorzugt zu kleineren Frequenzen (größeren Wellenlängen) hin verschoben sind und unabhängig von der Frequenz der Lichtquelle die gleichen Frequenzabstände von der Erregerlinie besitzen (Raman-Spektrum). Der Raman-Effekt, der 1923 vom deutschen Physiker A. Smekal vorausgesagt wurde, beruht darauf, dass die Photonen $h\nu_{einf.}$ des einfallenden Lichts beim Zusammenstoß mit Molekülen nicht nur reflektiert werden (Rayleigh-Linie), sondern unter Schwingungsanregung auch einen Teil ihrer Energie an Moleküle abgeben können, sodass das gestreute Photon $h\nu_{gestr.}$ (Raman-Linie) eine kleinere Energie besitzt als das einfallende: $h\nu_{einf.} - h\nu_{gestr.} = h(\nu_{einf.} - \nu_{gestr.}) = h\nu_{absorb.}$. Die Raman-Frequenzen $\nu_{absorb.}$ der absorbierten Energiemengen $h\nu_{absorb.}$ entsprechen den zur Anregung von Molekülschwingungen dienenden Energiequanten bei Bestrahlung mit infrarotem Licht. Da manche Linien, die im IR-Spektrum nicht auftreten (optisch inaktive Linien), im Raman-Spektrum vorkommen (ramanaktiv, ramanerlaubt) und umgekehrt manche ramaninaktive (ramanverbotene) Linien im IR-Spektrum zu finden (optisch aktiv) sind, ergänzen sich IR- und Raman-Spektrum in vollkommener Weise. So ist etwa die Valenzschwingung des molekularen Sauerstoffs bei 1555 cm^{-1} optisch inaktiv aber ramanerlaubt und lässt sich über das Raman-Streuspektrum bestimmen.

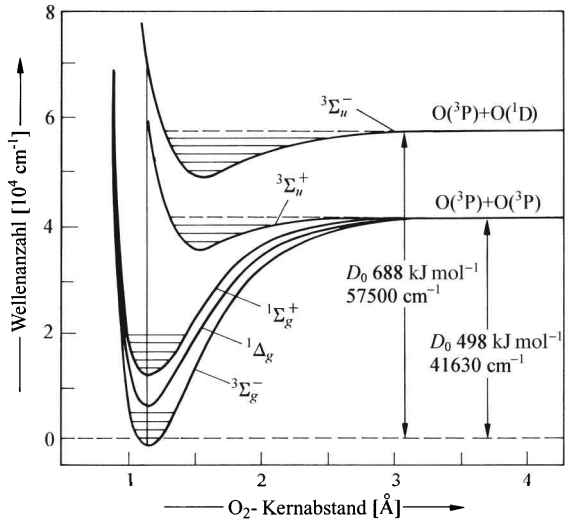


Abb. 13.8 Potentialkurven der Zustände $^3\Sigma_g^-$, $^1\Delta_g$, $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$ und $^3\Sigma_u^-$ des molekularen Sauerstoffs. Ersichtlicherweise wächst der durchschnittliche (und zugleich wahrscheinlichste) Kernabstand mit steigender Energie des Elektronenzustandes von O_2.

($NO_2 + O \longrightarrow NO + O_2$; $NO + O \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$). Atomarer Sauerstoff bildet sich in der sonnenbestrahlten Atmosphäre aus O_2 und O_3 in großem Ausmaß und ist für die Chemie in der Atmosphäre von hoher Bedeutung (vgl. hierzu S. 580).

Tetrasauerstoff

Tetrasauerstoff O_4 lässt sich aus Disauerstoff im Massenspektrometer durch Anwendung der Neutralisations-Reionisations-Technik (S. 73) als kurzlebige, im Mikrosekundenbereich existierende Spezies gewinnen. Die Barriere des Zerfalls von O_4, dessen Struktur bisher unbekannt, aber als Aggregat $(O_2)_2$ zweier O_2-Moleküle zu beschreiben ist, in zwei $^3O_2$-Moleküle beträgt etwa 25 kJ mol^{-1}. O_4-Moleküle treten offensichtlich in kleiner Konzentration neben $^3O_2$-Molekülen in flüssigem Sauerstoff auf (Dissoziationsenergie ca. 0.5 kJ mol^{-1}). Sie sollen – laut IR-Studien – der bei 0.6 Mbar entstehenden ε-Hochdruckmodifikation von festem Sauerstoff zugrunde liegen.

1.1.5 Sauerstoff in Verbindungen

Der Sauerstoff ist in fast allen Verbindungen der elektronegative Partner und betätigt hauptsächlich die Oxidationsstufe −II (z. B. Na_2O, H_2O), seltener die Oxidationsstufe −I (z. B. Na_2O_2, H_2O_2) oder $-\frac{1}{2}$ (z. B. NaO_2) und in Ausnahmefällen andere negative Oxidationsstufen wie etwa $-\frac{2}{3}$ (z. B. H_2O_3) oder $-\frac{1}{3}$ (z. B. KO_3). Nur gegenüber Fluor als elektronegativstem Element bzw. gegenüber äußerst stark oxidierend wirkenden Elementverbindungen (z. B. PtF_6) vermag Sauerstoff auch als elektropositiver Partner aufzutreten und die Oxidationsstufen ±0 (z. B. HOF; vgl. S. 515), $+\frac{1}{2}$ (z. B. $O_2^+PtF_6^-$), +I (z. B. O_2F_2) und +II (z. B. OF_2) zu betätigen. In seinen Verbindungen mit Nichtmetallen liegt der Sauerstoff als kovalent einfach bzw. mehrfach gebundener Partner vor (z. B. H−O−H, O=C=O, C≡O), wobei er die Koordinationszahlen eins, zwei und drei aufweist (z. B. CO, CO_2, Cl_3PO, H_2O, Cl_2O, H_3O^+). In elektrovalenten Verbindungen mit Metallen betätigt er neben den Koordinationszahlen eins (z. B. OsO_4, MO_n^{m-}), zwei (z. B. linear in $Cl_5Ru-O-RuCl_5^{4-}$, gewinkelt in $(Cl_3P-O-)_2TiCl_2$) und drei (planar in TiO_2, pyramidal in $M(OH_2)_6^{m+}$) auch die Koordinationszahlen vier (z. B. quadratisch-planar in NbO, tetraedrisch in

BeO, ZnO, CuO, ZrO_2, CeO_2), sechs (oktaedrisch in MgO, CaO) und acht (kubisch in Li_2O, Na_2O). Die ROR-Bindungswinkel in Verbindungen R_2O bzw. R_3O^+ (R = anorganischer bzw. organischer Rest) liegen im Bereich 100–115°, falls der Elektronegativitätsunterschied zwischen O und R nicht zu groß ist (z. B. ∢HOH in H_2O 104.5°, in H_3O^+ ca. 113°; ∢COC in $(CH_3)_2O$ 111°). Andernfalls beobachtet man ROR-Winkel > 115° (z. B. ∢SiOSi in $(H_3Si)_2O$ 144.1°, in $(R_3Si)_2O$ mit $R = C(CH_3)_3$ 180°; ∢HgOHg in $(ClHg)_3O^+$ 120°, d. h. planares Hg_3O-Gerüst). Die Tendenz des Sauerstoffs zur Ausbildung von π-Bindungen ist sehr groß, die zur Bildung von Elementketten klein (s. S. 584).

1.2 Die Atmosphäre

Im Unterschied zu den gasförmigen Hüllen der Sonnenplaneten Venus, Mars, Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun (Merkur und Pluto haben keine Gashüllen) enthält die Atmosphäre[4] der Erde nennenswerte Mengen an Sauerstoff. Letzterer ist nicht nur für den charakteristischen blauen Himmel der Erde mitverantwortlich (vgl. S. 569), sondern er spielt auch bei geo- und biochemischen Kreisläufen, bei Verbrennungsprozessen und als Filter der tödlich wirkenden harten Sonnenstrahlung eine wichtige Rolle für die unbelebte und belebte Natur unseres blauen Planeten. Im Folgenden wollen wir uns etwas eingehender mit der Erdatmosphäre beschäftigen und zunächst auf die Bestandteile der Atmosphäre, dann auf den Kreislauf des Ozons und schließlich auf die – für die Natur zum Teil recht folgenschwere – Chemie in der Atmosphäre eingehen (man vgl. hierzu auch die Kreisläufe des Sauerstoffs, Schwefels, Stickstoffs, Kohlenstoffs, Wassers und Kohlendioxids).

1.2.1 Bestandteile der Atmosphäre. Evolution der Erde

Die trockene Erdatmosphäre besteht seit einigen hundertmillionen Jahren aus den Hauptgasen Stickstoff (78.09 Vol.-%), Sauerstoff (20.95 %), Argon (0.93 %) und Kohlendioxid (0.03 %), die – zusammen genommen – praktisch 100 Vol.-% wasserfreier Luft ausmachen. Ferner enthält die von Produkten menschlicher Aktivitäten (anthropogenen Stoffen) unbelastete Luft gemäß Tab. 13.1 eine Reihe weiterer anorganischer und organischer Spurengase (Quellgase) in sehr kleinen Anteilen (im Wesentlichen: He, Ne, Kr, Xe, H_2, O_3, H_2S, SO_2, NH_3, N_2O, NO, NO_2, CH_4, CCl_4, CH_3Cl, CH_3Br, CH_3I, CO, COS, CS_2). Unter ihnen weist insbesondere Ozon O_3 einen mit dem Standort, der Jahreszeit und der Höhe stark wechselnden Anteil auf (s. unten). Entsprechendes gilt für das in der Luft enthaltene Wasser H_2O, das in der unteren Atmosphäre bis maximal 4 Vol.-% enthalten ist.

Evolution der Erde und ihrer Atmosphäre. Im Zuge der Bildung des Sonnensystems (Sonne, Planeten, Planetoide bzw. Asteroide, Monde) vor 4.6 Milliarden Jahren (vgl. S. 2276) ballten sich gashaltige feste Teilchen (Planetesimalen) des Urnebels u. a. zur Erde zusammen, wobei sie sich als Folge der adiabatischen Materieverdichtung sowie ablaufender radioaktiver Prozesse (u. a. Zerfall von ^{40}K, ^{26}Al) auf einige tausend Grad unter Schmelzen erwärmte und einen Teil leichter sowie – in Verbindungsform – leichtflüchtiger Elemente (Uratmosphäre, Primordialatmosphäre) durch Abdampfen in den Weltraum verlor. Hierdurch verminderten sich Wasserstoff, Edelgase, Kohlenstoff und Stickstoff in der Urmaterie um das 10^3- bis 10^{14}-fache. Daß sich der Sauerstoff nicht abreicherte und das Argon heute in der Atmosphäre häufiger als die übrigen Edelgase vertreten ist, beruht darauf, dass Sauerstoff mit vielen Elementen (z. B. Si, Al, Fe) schwerflüchtige Verbindungen bilden konnte und dass $^{40}_{18}Ar$ durch β^+-Zerfall von $^{40}_{19}K$ nachgeliefert wurde. Während der langsamen, auf das Nachlassen der radioaktiven Prozesse sowie auf

[4] Der Name geht zurück auf atmos (griech.) = Dampf, Dunst; sphaira (griech.) = Kugel.

die starke Wärmeabstrahlung zurückzuführenden und vor etwa 4 Milliarden Jahren abgeschlossenen Abkühlung der Erde erfolgte zudem ein Entmischen und Ausgasen der Erdmaterie, wobei sich der Erdkern, der Erdmantel, die Erdkruste, das Erdmeer sowie die sauerstofffreie erste Atmosphäre bildete. Letztere bestand wohl zunächst hauptsächlich aus dem reduzierend wirkenden Gas Methan CH_4 (Methanatmosphäre) mit Beimengungen von H_2, H_2O, NH_3. Im Laufe der Zeit verwandelte sie sich durch geänderten Vulkanismus sowie durch Blitz- und Strahlentätigkeit ($CH_4 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O + h\nu \longrightarrow CO_2 + N_2 +$ abdiffundierendes H_2) in Kohlendioxid CO_2 und Stickstoff N_2. Da CO_2 im Meer gelöst und dort zudem in Form von Calcium- und Magnesiumcarbonat-Sedimenten abgelagert wurde, bestand – vor ca. 3.5 Milliarden Jahren – die weder reduzierend, noch oxidierend wirkende zweite Atmosphäre vornehmlich aus Stickstoff N_2 (Stickstoffatmosphäre) mit Beimengungen von H_2, H_2O, CO_2, CO[5].

Der in unserer oxidierend wirkenden dritten Atmosphäre vorliegende Sauerstoff O_2 (Sauerstoffatmosphäre) ist eines der Produkte der Photosynthese, die vor etwa 3 Milliarden Jahren von primitiven, im Meer lebenden Einzellern entwickelt und zur Umwandlung von Kohlendioxid und Wasser in Kohlenhydrate und Sauerstoff genutzt wurde (vgl. S. 558)[6]. Die gebildeten Kohlenhydrate dienten den Einzellern als Energiespeicher für ihre Lebensvorgänge, Sauerstoff wurde an die Atmosphäre abgegeben. Der Anstieg des Sauerstoffgehalts der Atmosphäre vollzog sich allerdings zunächst – bis vor etwa 2 Milliarden Jahren – äußerst langsam, da der durch Photosynthese freigesetzte Sauerstoff für die Oxidation reduzierender Bestandteile der Erdkruste verbraucht wurde (u. a. $Fe^{2+} \longrightarrow Fe_2O_3$; $S^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$, $Mn^{2+} \longrightarrow MnO_2$), dann zunehmend rascher bis auf den heute beobachteten Wert von 21 %, der vor ca. 350 Millionen Jahren erreicht war. Die Bildung einer sauerstoffhaltigen und deshalb stark UV-Strahlung – absorbierenden Atmosphäre ermöglichte vor 1 Milliarde Jahren zudem eine explosionsartige biologische Evolution nach einer langen Zeit ohne nennenswerte biologische Fortschritte (Blaualgenzeit): nämlich die Besiedlung des Landes und die Entwicklung sauerstoffverbrauchenden Lebens wie das der noch einfach gebauten Eukaryonten und – später – der hochorganisierten Pflanzen, Tiere und – seit über 1 Million Jahren – des Menschen. Es entstand unsere varietätenreiche Flora und Fauna der Länder und Meere.

Wäre die gesamte photosynthetisch produzierte Biomasse durch Atmung lebender und Verwesung toter Organismen wieder verbrannt, so ergäbe sich insgesamt kein Gewinn an molekularem Sauerstoff. Tatsächlich wurde aber im Laufe der Zeit eine große Menge der Biomasse unter Luftabschluss konserviert (Bildung von Kohle, Erdöl, Erdgas). Ihr entspricht eine freigesetzte Sauerstoffmenge, die 20-mal so hoch ist wie die Menge an Atmosphärensauerstoff. Somit sind 95 % des photosynthetisch erzeugten Sauerstoffs für Oxidationsprozesse in der Erdkruste verbraucht worden, während 5 % hiervon zur Bildung der dritten Erdatmosphäre beigetragen und

---

[5] Hinsichtlich der Atmosphären anderer Sonnenplaneten, für die einige kosmische Daten in Anh. I zusammengestellt sind, ist folgendes bekannt: Wegen der kleinen Masse hat Merkur bzw. Pluto seine Atmosphäre vollständig, Mars (venusanaloge Luft; 0.007 bar; 225 K) größtenteils verloren. Aus der Atmosphäre der mittelgroßen Planeten Venus und Erde konnten die leichteren Gase H_2 und He entweichen (die Venus hat zudem den größten Teil des Wassers u. a. nach $H_2O + h\nu \longrightarrow$ gesteinsbildendes O_2 + abdiffundierendes H_2 verloren), während die Gashüllen der großen Planeten Jupiter, Saturn, Uranus und Neptun wie deren Inneres hauptsächlich aus H_2 und He bestehen (Beimengungen insbesondere CH_4, NH_3; hoher Druck; niedrige Temperatur). Die Atmosphäre der Venus (90 bar; 740 K) enthält neben Gasen in kleinen Mengen (insbesondere Ar, H_2O) hauptsächlich CO_2 darüber hinaus N_2 (3.5 %; die N_2-Masse entspricht insgesamt etwa der der Erdatmosphäre), Schwefel und Schwefelsäure. Da die Venus wegen ihrer höheren Oberflächentemperatur keine Hydrosphäre ausbilden konnte, erfolgte auch keine, durch ein Meer vermittelbare CO_2-Ablagerung in Form von Carbonaten, sondern der Aufbau einer CO_2-Atmosphäre mit hohem Druck und hoher Temperatur (Treibhauseffekt). Der Merkur ist von außen gesehen rot (Grund: Oberflächeneisenoxid), die Venus blendend weiß (reflektierende Wolkendecke), die Erde – an wolkenfreien Stellen – blau (Lichtstreuung der Luft, Lichtabsorption der Meere), der Jupiter, Saturn, Uranus bzw. Neptun grünstichig (Lichtabsorption von Methan und Ammoniak).

[6] Wegen der von der sauerstofffreien Atmosphäre nicht zurückgehaltenen harten UV-Strahlung konnte sich Leben nur im Schutze des Meeres entwickeln, in welchem sich zudem die für die Evolution des Lebens wesentlichen Grundstoffe – gebildet durch Blitztätigkeit aus atmosphärischem CH_4, NH_3 und H_2O und der Tätigkeit von Vulkanen (schwarze Schlote, black smokers) im Meer – anreicherten (Ursuppe). Den oben erwähnten photosynthetisierenden, zu den Autotrophen zu zählenden Einzellern (insbesondere Blaualgen) gingen die – seit ca. 3.8–3.5 Milliarden Jahren existierenden – Heterotrophen voraus.

Tab. 13.1 Zusammensetzung der Erdatmosphäre[a].

Bestandteile Art	Hauptquellen[b]	Volumenprozente[c]	Gesamtmasse [t]
N_2	Vulkanismus	78.085	$3.866 \cdot 10^{15}$
O_2	Photosynthese	20.948	$1.185 \cdot 10^{15}$
Ar	β-Zerfall von $^{40}_{19}K$	0.934	$6.59 \cdot 10^{13}$
H_2O	Meer	variabel	$\approx 1.17 \cdot 10^{13}$
CO_2	Verbr., Atmg., Meer	$\sim 3 \cdot 10^{-2}$	$\approx 2.45 \cdot 10^{12}$
Ne	Vulkanismus	$1.818 \cdot 10^{-3}$	$6.48 \cdot 10^{10}$
He	α-Zerfall von U, Th	$5.24 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{9}$
CH_4	Sumpfmikroben	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$	$\sim 4.3 \cdot 10^{9}$
Kr	Vulkanismus	$1.14 \cdot 10^{-4}$	$1.69 \cdot 10^{10}$
H_2	Sumpfmikr., Verbr.	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 1.9 \cdot 10^{8}$
O_3	Bestrahlg. von O_2	variabel	$\sim 3.3 \cdot 10^{9}$
N_2O	Mikroben, Verbr.	$\sim 3 \cdot 10^{-5}$	$\sim 2.3 \cdot 10^{9}$
CO	CH_4-Oxidat., Autos	$\sim 2 \cdot 10^{-5}$	$\sim 5.9 \cdot 10^{8}$
Xe	Vulkanismus	$8.7 \cdot 10^{-6}$	$2.02 \cdot 10^{9}$
NH_3	Mikroben	$\sim 2 \cdot 10^{-6}$	$\sim 3 \cdot 10^{7}$
NO, NO_2	Mikr., Autos	$\sim 1 \cdot 10^{-7}$	$\sim 8 \cdot 10^{6}$
SO_2	Verbrennung	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	$\sim 2 \cdot 10^{6}$
H_2S	Sumpfmikr., Meer	$\sim 2 \cdot 10^{-8}$	$\sim 1 \cdot 10^{6}$
CH_3Cl	Meeresalgen	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 5 \cdot 10^{6}$
COS	Photolyse?	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	$\sim 5 \cdot 10^{6}$
CS_2	Meer	$< 10^{-9}$	$< 10^{6}$
FCKW	menschl. Aktiv.[a]		$> 10^{6}$
CCl_4	Mikr., Industrie	Spuren	
CH_3Br	Meeresalgen	Spuren	
CH_3I	Meeresalgen	Spuren	
Atmosphäre		100	$5.136 \cdot 10^{15}$

a Nicht aufgeführt sind – mit Ausnahme der u. a. aus Kühlmaschinen und Spraydosen stammenden Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW wie CCl_3F, CCl_2F_2) – anthropogene Verunreinigungen der Luft, insbesondere Chlor, Benzol, Phenole, Kresole, einfache Aldehyde und Ketone, Mercaptane, Amine, Ruß, Zement- und Asbeststäube, Stäube metallhaltiger Verbindungen wie Metalloxidrauch, Zigarettenrauch, Flugasche.
b Verbr. = Verbrennung fossiler Stoffe; Mikr. = Mikroben; Atmg. = Atmung.
c Erdoberfläche; bezogen auf trockene Luft.

Kreisläufe wie die des Sauerstoffs (S. 558), Schwefels (S. 612), Stickstoffs (S. 742), Kohlenstoffs (S. 1014) ausgelöst haben.

1.2.2 Der Kreislauf des Ozons

Sauerstoff ist nicht nur in seiner diatomaren Form (vgl. S. 558), sondern auch in seiner triatomaren Modifikation (Ozon) in einen natürlichen Kreislauf eingebunden, der in einem wechselseitigen, über photochemische, chemische und katalytische Teilreaktionen ablaufenden reversiblen Übergang von atmosphärischem Di- in Trisauerstoff besteht:

$$3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,O_3.$$

Wie im Einzelnen zunächst erläutert sei, erfolgt hierbei die Bildung und der Zerfall von Ozon in einer Höhe oberhalb 10 km (mittlere und obere Atmosphäre) nach anderen Mechanismen als unterhalb 10 km (untere Atmosphäre).

Bildung und Zerfall von Ozon in der mittleren und oberen Atmosphäre

Das unter Wärmeabgabe aus Sauerstoffatomen O – erzeugt durch Photolyse von O_2 mit kurzwelligem Ultraviolett ($< 242\,nm \mathrel{\hat{=}} 498\,kJ\,mol^{-1}$; vgl. S. 581) – und Sauerstoffmolekülen O_2

gebildete Ozon O_3 der Erdatmosphäre absorbiert seinerseits längerwelliges Ultraviolett unter Zerfall des Ozons in Sauerstoffmoleküle und – ihrerseits unter Wärmeabgabe mit Ozon reagierenden – Sauerstoffatomen (Chapman-Mechanismus; vgl. nachfolgende Reaktionsschemata sowie Gleichungen (13.1)–(13.3) auf Seite 561). Hierbei führt die Photolyse von O_3 mit Strahlen der Wellenlänge $> 310\,nm$ zu O-Atomen im Grundzustand ^3P, mit Strahlen der Wellenlänge $< 310\,nm$ zu O-Atomen im angeregten Zustand ^1D ($310\,nm \mathrel{\widehat{=}} 392\,kJ\,mol^{-1}$; bezüglich der Termsymbole ^3P und ^1D vgl. S. 104).

$$O_2 \xrightarrow[(\lambda < 242\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} 2\,O(^3P/^1D) \qquad O_3 \xrightarrow[(\lambda < 310\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} O_2 + O(^3P/^1D)$$

$$\times 2 \,|\, O + O_2 \xrightarrow[\text{(Stoßpartner)}]{\text{Wärmeabgabe}} O_3 \qquad O + O_3 \xrightarrow[\text{(Stoßpartner)}]{\text{Wärmeabgabe}} 2\,O_2$$

$$3\,O_2 \xrightarrow{\text{Ozonbildung}} 2\,O_3 \qquad 2\,O_3 \xrightarrow{\text{Ozonzerfall}} 3\,O_2$$

Die aus O_3 hervorgehenden energiereichen Atome $O(^1D)$ sind für die Chemie der Atmosphäre von größter Bedeutung, da sie nicht nur mit Ozon, sondern auch mit anderen atmosphärischen Quellgasen reagieren und diese dadurch abbauen (s. weiter unten). Allerdings werden sie durch Stoßreaktion rasch desaktiviert. Die auf direktem Wege oder über $O(^1D)$ aus Ozon gebildeten energieärmeren Atome $O(^3P)$ setzen sich ebenfalls nicht ausschließlich mit Ozon unter Sauerstoffbildung, sondern zusätzlich mit Sauerstoff unter Ozonbildung um (siehe Reaktionsgleichungen).

Auf dem Wege der Bildung und des Zerfalls von Ozon im Zuge einer Wechselwirkung des Sonnenlichts mit Luftsauerstoff wird energiereiche Sonnenstrahlung in Wärme umgewandelt Hierbei ist der Licht/Wärme-Umsatz, dessen Geschwindigkeit naturgemäß mit der Konzentration von Sauerstoff sowie geeigneten Photonen wächst, in einer Höhe von ca. 50 km über der Erde besonders hoch. Von dort aus sinkt er gemäß Abb. 13.9 sowohl mit zunehmender Höhe (Verringerung der Sauerstoffkonzentration infolge der Luftdruckabnahme) als auch mit abnehmender Höhe (Verringerung der Konzentration geeigneter Photonen infolge ihrer Absorption). Dem Umsatzmaximum entspricht ein – durch die Stratopause markiertes – Temperaturmaximum der Atmosphäre von 20–30 °C in ca. 50 km Höhe (Abb. 13.9). Unterhalb der Stratopause nimmt die Temperatur im Bereich 50 bis 15 km Höhe (Stratosphäre)[7] auf ca. –60 °C ab, um nach

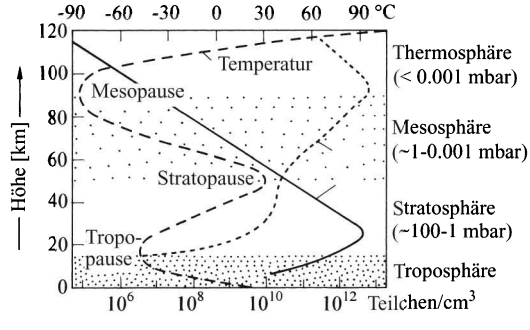


Abb. 13.9 Ozon-, Sauerstoffatom- und Temperaturprofil der Erdatmosphäre am Äquator während des Tags[7].

[7] Man bezeichnet die Trophosphäre, die am Äquator, in mittleren Breiten bzw. der Polarregion ca. 18, 15 bzw. 8 km hoch reicht, auch als untere, die Strato- und Mesosphäre als mittlere und die Thermosphäre als obere Atmosphäre bzw. die ionenarme Tropo-, Strato- und Mesosphäre als Neutrosphäre und die ionenreiche Thermosphäre als Ionosphäre bzw. die durch Luftzirkulation gekennzeichnete Gasdurchmischungszone unterhalb 60 km Höhe als Homosphäre, die durch gravitative Auftrennung der Molekülmassen markierte Gasentmischungszone darüber als Heterosphäre. Auch hat sich für das Gebiet oberhalb 100 km Höhe, in welchem das Erdmagnetfeld die Vorgänge mitbestimmt, der Name Magnetosphäre eingebürgert, für das Gebiet oberhalb 700 km Höhe, aus dem Moleküle mit großer Geschwindigkeit in den interstellaren Raum entweichen können, als Exosphäre (in der Exosphäre herrschen vergleichsweise hohe Temperaturen, s. oben).

diesem – durch die Tropopause markierten – Temperaturminimum im Bereich 15 bis 0 km Höhe (Troposphäre) als Folge der von der Erde ausgehenden Wärmestrahlung wieder bis auf durchschnittlich 20–30 °C anzusteigen. Oberhalb der Stratopause verringert sich die Temperatur in 50 bis 90 km Höhe (Mesosphäre) ebenfalls, um dann nach einem Temperaturminimum von etwa −80 °C (Mesopause) im Bereich > 90 km Höhe (Thermosphäre) wieder bis auf über 1500 °C in 700 km Höhe anzusteigen (Abb. 13.9).

Das Maximum der Ozonkonzentration (d. h. die Stelle des größten Geschwindigkeitsverhältnisses von O_3-Bildung zum O_3-Zerfall) befindet sich gemäß Abb. 13.9 in der mittleren Stratosphäre in 20 bis 25 km Höhe (die genaue Lage hängt von der geographischen Breite und von der Jahreszeit ab). Das Maximum der Sauerstoffatomkonzentration (d. h. die Stelle des größten Geschwindigkeitsverhältnisses von Bildung und Weiterreaktion der O-Atome) liegt andererseits bei der Mesopause in 90 km Höhe (Abb. 13.9). Unterhalb der Stratopause in ca. 50 km Höhe ist die Konzentration an O_3 größer, darüber kleiner als die an Sauerstoffatomen.

Ohne UV-Bestrahlung, also in der Nacht, entstehen in der Atmosphäre weder O_3 noch O. Während aber bereits gebildetes Ozon erhalten bleibt, verschwinden die Sauerstoffatome durch rasche Folgereaktionen (s. oben und unten). Unter UV-Bestrahlung, also am Tag, stellt sich eine Gleichgewichtskonzentration an Trisauerstoff O_3 und Monosauerstoff O in Disauerstoff O_2 ein (vgl. Abb. 13.9), wobei die zur Gleichgewichtseinstellung benötigte Zeit (Relaxationszeit) mit zunehmender Höhe abnimmt und in der Troposphäre bis zu einem Jahr, in der Stratosphäre Monate bis Stunden, in der Mesosphäre nur Sekunden bis Bruchteile von Sekunden beträgt. Oberhalb ca. 35 km Höhe (ab mittlerer Stratosphäre) liegen bei Bestrahlung folglich Gleichgewichtsbedingungen vor, wobei die O_3-Gleichgewichtskonzentration beim Gang vom Äquator zum Pol hin sinkt, da sich in gleicher Richtung die Dichte der Sonnenstrahlen erniedrigt. Unterhalb 35 km Höhe herrscht andererseits photochemisches Ungleichgewicht, das sich in Richtung Erde verstärkt. Die O_3-Verteilung wird in diesem Bereich mehr und mehr durch Prozesse der Luftzirkulation bestimmt, die ein Anwachsen der O_3-Konzentration in Richtung hoher Breitengrade bedingt. Würde man alle Ozonmoleküle der Luft an der Erdoberfläche auf 1 Atmosphäre verdichten, so hätte die resultierende Ozonschicht am Äquator eine Dicke von ca. 2.5 mm (250 Dobson Units, D.U.) und in hohen nördlichen Breiten je nach Jahreszeit eine Dicke von 4.5 bis 5.5 mm (450–550 D.U.). Auf der Südhalbkugel durchläuft die O_3-Dicke ein Maximum in 55° südlicher Breite.

Durch die Bildung und den Zerfall des Ozons sowie durch einige weitere atmosphärische Prozesse wird die harte Ultraviolettstrahlung im Wellenlängenbereich < 175 nm bis zur Mesopause sowie die Strahlung im Bereich 175–290 nm bis zur Tropopause vollständig und die Strahlung im Bereich 290–340 nm bis zur Erdoberfläche teilweise absorbiert, während der überwiegende Anteil der weichen UV-Strahlung (340–400 nm) und des gesamten sichtbaren Lichts (400–800 nm) ungehindert durch die Erdatmosphäre wandern. Die Infrarotstrahlung (Wärmestrahlung, Bereich > 800 nm) wird andererseits größtenteils durch den Wasserdampf, das Kohlendioxid und einige andere natürliche und anthropogene Quellgase absorbiert (vgl. hierzu Treibhauseffekt, S. 583).

Bildung und Zerfall von Ozon in der unteren Atmosphäre

Da kurzwellige, zur Dissoziation von O_2 führende UV-Strahlung (< 242 nm) nicht bis in die untere Atmosphäre vordringt, ist dort keine O_3-Bildung wie in der mittleren Atmosphäre möglich. Der O_3-Zerfall kann demgegenüber nach den gleichen Prozessen wie in den höheren Regionen erfolgen, da Strahlen der Wellenlängen um 310 nm auch in der Troposphäre ausreichend zur Verfügung stehen. Der Ursprung des troposphärischen Ozons, das 5–10 % des atmosphärischen Ozons ausmacht, stellt einerseits die Stratosphäre dar, aus der es durch Luftzirkulation heruntergebracht wird. Demzufolge sinkt die Ozonkonzentration in Richtung Erdoberfläche; auch ist sie in Bereichen effektiver Mischungsprozesse zwischen Strato- und Troposphäre vergleichsweise

hoch (z. B. während des Sommers in mittleren nördlichen Breiten). Andererseits entsteht das Ozon in der unteren Atmosphäre auch durch photochemische Prozesse aus molekularem Sauerstoff und Stickstoffdioxid NO_2 (untere Troposphäre) bzw. Stickstofftrioxid NO_3 (obere Tropo-, untere Stratosphäre), falls das Quellgas Stickstoffmonoxid NO, aus welchem NO_2 und NO_3 in der Atmosphäre gebildet werden (s. u.), in ausreichender Menge zur Verfügung steht (Näheres S. 579):

$$NO_2 \xrightarrow[(\lambda<420\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} NO + O$$

$$O + O_2 \xrightarrow[(\text{Stoßpartner})]{\text{Wärmeabgabe}} O_3$$

$$O_2 + NO_2 \xrightarrow{\text{Ozonbildung}} O_3 + NO$$

$$NO_3 \xrightarrow[(\lambda<670\,nm)]{\text{Photonenaufnahme}} NO_2 + O$$

$$O + O_2 \xrightarrow[(\text{Stoßpartner})]{\text{Wärmeabgabe}} O_3$$

$$O_2 + NO_3 \xrightarrow{\text{Ozonbildung}} O_3 + NO_2$$

Auch Kohlenwasserstoffe bewirken in der unteren Troposphäre eine Erhöhung der Ozonkonzentration (s. weiter unten).

Katalytischer Abbau von Ozon in der Atmosphäre

Eine Reihe von Radikalen (im Wesentlichen H, OH, O_2H, NO, Cl, Br), die – mit Ausnahme des langlebigen Stickstoffmonoxids – wegen ihrer kurzen Lebenszeit in der Atmosphäre durch photochemische und chemische Prozesse aus natürlichen und anthropogenen Quellgasen (im Wesentlichen H_2, H_2O, CH_4, N_2O, CH_3Cl, CH_3Br, $CFCl_3$, CF_2Cl_2, CO; vgl. Tab. 13.1) laufend nachproduziert werden müssen, katalysieren die Ozonzersetzung. Sie wirken damit auf die O_3-Konzentration ein. Insgesamt wickeln sich unter normalen Bedingungen etwa 30 % des gesamten O_3-Abbaus in der Luft über solche Katalysator-gesteuerten und ca. 70 % über die auf S. 575 erwähnten Licht-induzierten Reaktionen ab. Ohne katalytischen O_3-Abbau müsste die Atmosphäre ca. 30 % mehr Ozon enthalten.

Die Bildung der Radikale geht letztendlich auf eine Bestrahlung der Erdatmosphäre zurück. Und zwar bilden sich durch Einwirkung von Sonnenstrahlen auf O_3 ($\lambda < 1200$ nm), O_2 ($\lambda < 242$ nm; > 20 km Höhe), NO_2 ($\lambda < 420$ nm) bzw. N_2O ($\lambda < 240$ nm; > 20 km Höhe) angeregte Sauerstoffatome $O(^1D)$ neben $O(^3P)$ (S. 579) und durch Photolyse von Halogenkohlenwasserstoffen (CH_3Cl, CH_3Br, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw.) in der Stratosphäre Chlor- und Bromatome. Die Atome $O(^1D)$ reagieren dann mit H_2, H_2O, CH_4 zu Wasserstoffatomen H und Hydroxylradikalen OH (H und OH entstehen oberhalb 40 km zudem gemäß: $H_2O + h\nu$ ($\lambda < 185$ nm) $\longrightarrow$ H + OH), mit N_2O zu Stickstoffmonoxid NO, mit CH_3Cl, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 zu Chloratomen Cl. Die H-Atome bilden ihrerseits mit O_2 Perhydroxyl O_2H, die OH-Radikale mit O_3/CO/ R_3CCl die Radikale O_2H/H/Cl. Darüber hinaus entstehen durch Einwirkung der kosmischen Höhenstrahlung (S. 2257) oder der solaren Protonen- und Elektronenstrahlung auf H_2O, N_2 und O_2 in der Strato- und Mesosphäre H-, OH- und NO-Radikale. Letztere Reaktionen erfolgen bevorzugt in der Polregion, in welcher der Einfall polarer Teilchen weniger durch den Erdmagnetismus behindert ist (die Hauptquelle für NO in der Troposphäre stellt die Blitztätigkeit, der Mikrobenstoffwechsel sowie die Verbrennung von Kohle und Erdöl dar; s. u.).

Für die Wirkung der Radikale als Katalysatoren des atmosphärischen O_3-Abbaus ist ein Durchlaufen folgender Reaktionsteilschritte, bei welchen die Radikale R immer wieder zurückgebildet werden, verantwortlich (aus O_3 und NO gebildetes NO_2 wandelt sich mit weiterem O_3 in der unteren Stratosphäre gemäß $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$ und $NO_3 + h\nu \longrightarrow NO + O_2$ in NO und O_2 um).

R = OH, NO	R = H, OH, NO, Cl, Br	R = O_2H
$O_3 + R \longrightarrow O_2 + OR$	$O_3 + R \longrightarrow O_2 + OR$	$O + O_2H \longrightarrow O_2 + OH$
$OR + O_3 \longrightarrow R + 2\,O_2$	$OR + O \longrightarrow R + O_2$	$OH + O \xrightarrow[O_2 + H)]{\text{(über}} O_2H$
$O_3 + O_3 \longrightarrow 3\,O_2$	$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2$	$O + O \longrightarrow O_2$
(untere Atmosphäre, $c_{O_3} > c_O$)	(mittlere, höhere Atmosphäre, $c_{O_3} \leq c_O$)	

Der relative Beitrag der katalytischen O_3-Abbaureaktionen zum Gesamtabbau des Ozons nimmt mit wachsender Höhe der Atmosphäre ab. Die NO-Katalyse dominiert in der unteren und mittleren Stratosphäre (Maximum in ca. 25 km Höhe; unterhalb 20 km wirkt NO zunehmend O_3-bildend, s. o.), die O_nH-Katalyse ($n = 0, 1, 2$) in der Troposphäre und der oberen Stratosphäre sowie der Mesosphäre (Minimum in ca. 35 km Höhe). Der Beitrag der Cl- und Br-Katalyse zum katalytischen O_3-Abbau ist in der mittleren Stratosphäre besonders hoch, aber insgesamt noch geringer als der der anderen Radikale zusammengenommen.

Der Abbau der Radikale erfolgt in der Luft sowohl durch Reaktion der Radikale untereinander als auch durch Reaktion der Radikale mit Quellgasen. Wichtige Zwischenstufen des Abbaus sind die (längerlebigen) Radikale O_2H und NO_2 die u. a. wie folgt entstehen und weiter in Reservoirgase umgewandelt werden (M = Stoßpartner, s. Abb. 13.10).

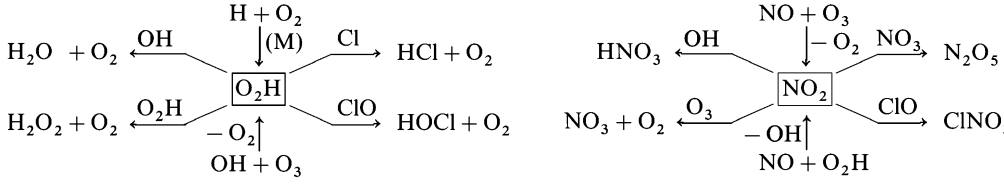


Abb. 13.10

OH- und Cl-Radikale verschwinden zudem durch Reaktion mit wasserstoffhaltigen Quellgasen wie CH_4 oder H_2S (Bildung von H_2O, HCl, Oxidationsprodukten wie CO, H_2SO_4; vgl. S. 583). Die erzeugten Reservoirgase werden zum Teil mit dem Regen aus der Atmosphäre gewaschen (z. B.: H_2O_2, HNO_3, HCl, H_2SO_4; s. u.), zum Teil durch Bestrahlung in Radikale zurückverwandelt (z. B. $HNO_3 + h\nu \longrightarrow NO_2 + OH$; $N_2O_5 + h\nu \longrightarrow NO_2 + NO_3$; $NO_3 + h\nu \longrightarrow NO + O_2$; $ClNO_3 + h\nu \longrightarrow NO_2 + ClO$). Infolgedessen sind am Tage die Konzentrationen der Reservoirgase niedrig und die der Radikale hoch, während für die Nacht des Umgekehrte gilt.

1.2.3 Chemie der Atmosphäre und ihre Umweltfolgen

Durch Verdunstung, Vulkanismus, Mikrobentätigkeit, Aktivitäten von Tieren und insbesondere der Menschen gelangen aus den Ozeanen, Böden, Fabriken, Haushalten, Großfeuerungs- und Müllverbrennungsanlagen, Autos, Flugzeugen usw. laufend große Mengen natürlicher und anthropogener, meist reduzierend wirkender Quellgase in die Atmosphäre (vgl. Tab. 13.1). Diese verweilen dort – entsprechend ihrer Lebensdauer (vgl. S. 408) – mehr oder weniger lang (z. B. N_2 mehrere zig Millionen Jahre, OH ca. 1 Sekunde), wobei sie einerseits durch den Wind lokal bis global verteilt werden (die lokale, regionale, hemisphärische bzw. interhemisphärische Durchmischungszeit beträgt Stunden, Tage, Monate bzw. Jahre) und sich andererseits infolge der Sonnenbestrahlung in Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser chemisch umwandeln (meist oxidieren; s. u.). Schließlich werden sie – unverändert oder chemisch verändert – mit dem Regen als sogenannte Senkengase ausgewaschen (u. a. CO_2, HNO_3, H_2SO_4, HCl). Somit spielt das Wet-

ter[8] und die Chemie in der Atmosphäre eine entscheidende Rolle für das dynamische Gleichgewicht zwischen Quell- und Senkengasen, d. h. für die stoffliche Zusammensetzung unseres atmosphärischen Lebensraumes.

Aufgrund der wirksamen Stoffkreisläufe können sich somit die Quellgase in der Atmosphäre nicht dauerhaft anreichern. Zwar bedingen die beachtlichen Emissionen einiger Gase anthropogenen Ursprungs – wie etwa die von NO,NO_2 CO, CO_2, SO_2, CH_4, $CFCl_3$, CF_2Cl_2 usw. – in jüngerer Zeit eine Konzentrationssteigerung der betreffenden Stoffe in der Atmosphäre, doch würden sich die erhöhten Quellgasmengen bei Ausschalten der Verursachung nach und nach wieder auf das normale Maß reduzieren (Atmosphärenreinigung). Da die betreffenden Quellgase teils direkt, teils nach chemischer Umwandlung für Organismen mehr oder weniger lebensschädlich sind, indem sie u. a. Ozon ab- oder aufbauen, chemischen (SO_2-haltigen) und photochemischen O_3-haltigen) Smog (vgl. Geschichtliches) bilden bzw. zu saurem Regen führen, sollte eine weitere Erhöhung dieser Schadstoffe in der Atmosphäre tunlichst vermieden werden (vgl. hierzu u. a. Erdölentschwefelung (S. 606), Rauchgasentschwefelung (S. 638), Autoabgasreinigung mit geregeltem Dreiwege-Katalysator (S. 808), Rauchgasentstickung (S. 808).

i **Geschichtliches.** Der Begriff Smog (von smoke (engl.) = Rauch und fog (engl.) = Nebel) wurde um die Jahrhundertwende für den in London infolge intensiver Kohleverbrennung im Winter gebildeten gelben, SO_2- und rußhaltigen Nebel geprägt (London-Smog). Er entsteht gerne in Ballungsgebieten bei Inversionswetterlagen. Von ihm unterschieden wird der in Los Angeles und anderen Städten als Folge intensiven Autoverkehrs im Sommer durch Bestrahlung der Abgase gebildete O_3-haltige Smog (Los Angeles-Smog).

Sauerstoff. Die Absorption des kurzwelligen Sonnenlichts durch die obere und mittlere Atmosphäre im Zuge der auf S. 575 besprochenen wechselseitigen Umwandlung $3\,O_2 \rightleftharpoons 2\,O_3$ von Disauerstoff O_2 (Lebensdauer τ ca. 2000 Jahre) in Trisauerstoff O_3 (τ ca. 1 Monat) ist wegen der Krebs erregenden und mutationsauslösenden Wirkung energiereicher Strahlung für das Leben auf der Erde von hoher Bedeutung. Eine drastische Abnahme der O_3-Gleichgewichtskonzentration in diesem Bereich aufgrund stark erhöhter Konzentrationen an Radikalen, welche den O_3-Abbau katalysieren (S. 578), wäre mit erheblichen Gefahren für die Lebewesen verbunden; u. a. wäre die stabile Erbfolge in Frage gestellt. Besonders drastisch wirkt sich zur Zeit die gestiegene Konzentration von Chlorfluorkohlenwasserstoffen und damit von Chloratomen in der Südpol-Region über dem antarktischen Kontinent aus, wo das Ozon seit einigen Jahren während des Oktobers (australischer Frühling) in 10 bis 25 km Höhe praktisch vollständig durch chlorkatalysierten Abbau verschwindet (Ozonloch)[9]. Der entsprechende Ozonabbau in der Nordpol-Region über der Arktis ist weniger ausgeprägt.

---

[8] Das Wetter ist eng mit dem Wasserkreislauf (Verdunstung, Wolkenbildung, Niederschlag) und der Luftzirkulation verbunden. Der Sättigungsdampfdruck des Wassers, d. h. der für die Nebel- und Wolkenbildung maßgebende H_2O-Partialdruck nimmt mit der Temperatur, also mit der Höhe ab und erreicht beim Temperaturminimum der Tropopause (–60 °C) einen sehr kleinen Wert. Infolgedessen spielt sich das Wetter fast ausschließlich in der Troposphäre ab (insbesondere über den Polregionen bilden sich auch stratosphärische Eiswolken). Die Luftzirkulation erfolgt in der Troposphäre unter normalen Temperaturbedingungen (Temperaturabnahme mit der Höhe) sowohl horizontal wie vertikal. Nimmt andererseits die Temperatur – wie im Falle von Inversionswetterlagen oder in der Stratosphäre – mit der Höhe zu, so findet im wesentlichen nur noch ein Horizontalaustausch der Luftmassen statt.

[9] Der erhöhte Ozonabbau über dem Südpol geht nach bisherigen Erkenntnissen auf stratosphärische, bis 25 km hoch reichende Wolken aus Eis- und Salpeter-Trihydrat-Partikeln zurück (H_2O und $HNO_3 \cdot 3\,H_2O = H_7O_3^+NO_3^-$; Kondensation unter den vorliegenden Verhältnissen bei 185 bis ca. 200 K), die während der sonnenarmen, kalten Monate – abgeschlossen vom Rest der Atmosphäre – über der Antarktis liegt. An den Oberflächen der $HNO_3 \cdot {}_3H_2O$-Partikel vermögen Cl-Atome – gebildet nach $HONO_2 + HCl + h\nu \longrightarrow HOONO + HCl \longrightarrow HO^\bullet + NO_2 + HCl \longrightarrow H_2O + NO_2 + Cl$ (S. 838) – den O_3-Abbau möglicherweise wie folgt zu katalysieren: $2\,Cl + 2\,O_3 \longrightarrow (ClO)_2 + 2\,O_2$; $(ClO)_2 + h\nu \longrightarrow 2\,Cl + O_2$ (der normale Katalysezyklus $Cl + O_3 \longrightarrow ClO + O_2$; $ClO + O \longrightarrow Cl + O_2$ in Abwesenheit von Eis erfolgt erst in über 30 km Höhe, da ClO in niedrigeren Höhen wegen Fehlens von O-Atomen nicht in Cl und O_2, aber durch Reaktion mit NO_2 das anstelle von O vorhanden ist in das dort photostabile Reservoirgas $ClONO_2$ übergeht; bzgl. $BrNO_2$ und seiner O_3-vernichtenden Wirkung vgl. S. 837). Mit zunehmender Sonneneinstrahlung verschwindet der Zyklon ab November, wodurch ozonreiche Luft von niederen Breiten in die Südpol-Region einströmen kann (Rückbildung der normalen Ozonsphäre). Über dem Nordpol liegt im Winter kein Zyklon ähnlichen Ausmaßes, sodass dort die Ozonreduktion weniger einschneidend ist.

In der unteren Atmosphäre würde sich eine Ozonabnahme nicht nur aus den besprochenen Gründen, sondern auch deshalb schädlich auf Organismen auswirken, da O_3 in diesem Bereich gemäß

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O(^1D/^3P), \qquad O(^1D) + H_2O \longrightarrow 2\,OH$$

als Lieferant für Hydroxyl-Radikale OH (τ ca. 1 Sekunde) wirkt, welche als solche oder nach ihrer Umwandlung in Perhydroxyl-Radikale O_2H (τ ca. 1 Minute):

$$OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H, \qquad H + O_2 \xrightarrow[M]{} O_2H$$

(M = Stoßpartner) die Reinigungsmechanismen in der Troposphäre auslösen. Da in der unteren Atmosphäre ausschließlich langwelliges, für eine O_2-Spaltung ungeeignetes Ultraviolett einfällt, verbietet sich hier die in höheren Bereichen zusätzlich ablaufende Reaktionsfolge $O_2 + h\nu \longrightarrow 2\,O$; $O + H_2O \longrightarrow 2\,OH$ als OH-Quelle, sodass in einer ozonlosen Troposphäre alle chemischen Reaktionen zum Stillstand kämen ($^3O_2$ ist reaktionsträge und reagiert mit den Quellgasen praktisch nicht). Andererseits wirkt das Ozon als Gift für das Blattgrün der Pflanzen und die Atemwege der Tiere und Menschen (S. 561), weshalb eine dratische Zunahme des O_3-Pegels am Grunde der Troposphäre als Folge einer erhöhten NO_2 oder Kohlenwasserstoff-Konzentration für Lebewesen gefährlich werden kann (siehe unten, Stickstoffoxide). Über eine weitere, lebensvernichtende Form des Sauerstoffs, Singulett-Sauerstoff $^1O_2$ (τ ca. 10^{-4} Sekunden), wurde bereits auf S. 567 berichtet (Triplett-Sauerstoff $^3O_2$ ist demgegenüber lebenserhaltend).

Wasserstoff. Etwa gleich ergiebige Quellen für H_2 sind die unvollständige Verbrennung fossiler Stoffe in Motoren und Öfen, die unvollständige Oxidation von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen in der Atmosphäre sowie die Tätigkeit von Mikroorganismen in Böden und Ozeanen. Eine Senke für H_2 (τ ca. 2 Jahre) stellt die Reaktion von H_2 mit OH-Radikalen in der Troposphäre bzw. O-Atomen in der Stratosphäre dar:

$$H_2 + OH \longrightarrow H + H_2O; \qquad H_2 + O(^1D) \longrightarrow H + OH\,.$$

Darüber hinaus verbrauchen eine Reihe von Mikroben Wasserstoff für Reduktionszwecke (Hauptsenke).

Stickstoffoxide. Distickstoffoxid N_2O, ein durch Bodenbakterien aus NH_4^+ (Nitrifikation) bzw. NO_3^- (Denitrifikation) und zudem durch Verbrennung fossiler Stoffe gebildetes, global verteiltes Quellgas (τ ca. 100 Jahre), verhält sich in der Troposphäre chemisch inert und entwickelt erst in der an geeigneten Photonen sowie O-Atomen reicheren Stratosphäre chemische Aktivitäten:

$$N_2O \xrightarrow[(\lambda < 240\,nm)]{h\nu} N_2 + O; \quad N_2O + O(^1D) \longrightarrow N_2 + O_2; \quad N_2O + O(^1D) \longrightarrow 2\,NO\,.$$

Letztere Reaktion stellt eine wichtige Quelle für Stickstoffmonoxid NO in der Stratosphäre dar, das sich zudem aus Luft in Düsen von Überschallflugzeugen sowie bei der Einwirkung solarer Protonen bildet. Wegen seiner langen stratosphärischen Lebensdauer (τ = 2 bis 3 Jahre) verteilt sich NO in diesem Bereich global. Troposphärisches NO entsteht demgegenüber durch Mikrobentätigkeit aus N_2, NH_4^+, NO_2^-, NO_3^-, bei Gewittern in der Luft sowie als Begleiterscheinung der Verbrennung in Automotoren (Hauptquelle) und Feuerungsanlagen. Es verteilt sich in der unteren Atmosphäre nur lokal (τ ca. 1 Tag) und verschwindet insbesondere durch Oxidation zu Stickstoffdioxid NO_2 mit Ozon oder dem Perhydroxyl-Radikal (s. u.; $^3O_2$ oxidiert NO in der vorliegenden kleinen Konzentration extrem langsam; vgl. S. 806). NO_2 (τ = einige Tage) verwandelt sich durch Aufnahme eines OH-Radikals weiter in Salpetersäure HNO_3 (τ = einige Tage), die einerseits mit dem Regen ausgewaschen wird und andererseits mit OH zu kurzlebigem Stickstofftrioxid NO_3 abreagieren kann (vgl. Abb. 13.11).

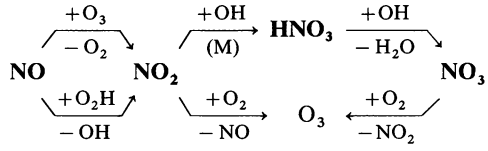


Abb. 13.11

Die erwähnten Stickstoffoxide stellen Komponenten des photochemischen Smogs (Los-Angeles-Smog) dar, der während windarmer Schönwetterperioden in Ballungsgebieten mit hoher Fahrzeugdichte, d. h. hohem NO-Ausstoß, entsteht. NO_2 bewirkt dann eine Bildung von Ozon und Peroxyacylnitraten (PAN), die typische Atemgifte des Smogs darstellen (die O_3-Konzentration erhöht sich nicht nur direkt auf den im Schema wiedergegebenen Wegen, sondern auch dadurch indirekt, dass OH-Radikale, welche den Ozonzerfall katalysieren, durch Reaktion mit NO_2, HNO_3 sowie PAN verschwinden).

Schwefeloxide. Schwefeldioxid SO_2 gelangt in die Troposphäre durch Verbrennung fossiler Stoffe in Großfeuerungsanlagen (Hauptquelle), Haushalten und Automotoren. Auch entsteht es in der Atmosphäre durch Oxidation schwefelhaltiger Verbindungen (z. B. H_2S, CS_2) bio- oder geologischen Ursprungs. SO_2 verteilt sich aufgrund seiner Lebensdauer von einigen zig Tagen regional im Umkreis bis zu mehreren tausend Kilometern und stellt eine wichtige Komponente des chemischen Smogs dar. Der SO_2-Verlustmechanismus besteht in der Oxidation von gasförmigem sowie wassergelöstem SO_2 mit OH, O_3, H_2O_2 zu Schwefelsäure H_2SO_4, die zusammen mit der Säure HNO_3 (s. o.) und anderen Säuren in geringeren Konzentrationen (u. a. HCl, CO_2, H_2O_2) aus der Atmosphäre gewaschen wird (saurer Regen). Die laufende Erhöhung des SO_2- und NO-Ausstoßes hat in jüngerer Zeit zu einem beachtlichen Anstieg der Säureeinträge in die Gewässer und Böden geführt (Erniedrigung des pH-Werts des Regens von normalerweise 5.0 bis 5.6 auf 4.0 bis 4.5 in vielen Erdregionen). Typische Folgen sind die verstärkte Erosion von Gebäudefassaden, der Rückgang von Seeplankton, die Schädigung von Amphibien- und Fischpopulationen, das Auswaschen einiger für das Pflanzenwachstum lebenswichtiger Ionen (u. a. K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) aus den Böden, das Freisetzen einiger Schwermetallionen (u. a. Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}). Letztere vergiften dann Böden, das Grundwasser, Flüsse, Seen und damit die Flora und Fauna. Die Säuren sind darüber hinaus – neben Produkten des photochemischen Smogs O_3 Aldehyde, PAN) – Mitverursacher des weltweit seit einigen Jahren zu beobachtenden Waldsterbens (Einwirkung des sauren Nebels auf die Blattorgane; Einwirkung der im Boden freigesetzten Schwermetallionen auf das Feinwurzelwerk).

Kohlenstoffoxide. Ca. 1/3 des giftigen Kohlenmonoxids CO (S. 1034) bildet sich in der Atmosphäre durch OH-initiierte Oxidation von CH_4 (s. u.) und anderen Kohlenwasserstoffen, ca. 2/3 entstehen als Folge der unvollständigen Verbrennung fossiler Stoffe insbesondere auf der – fahrzeugreichen – Nordhalbkugel der Erde. Seine Lebensdauer von ca. 2 Monaten bedingt eine hemisphärische Verteilung. Mit wachsender Höhe nimmt die CO-Konzentration bis ca. 20 km ab, dann – als Folge der in größeren Höhen rasch erfolgenden Oxidation von CH_4 und der Photolyse von CO_2 – wieder zu. Kohlenmonoxid verschwindet insbesondere durch Reaktion mit dem Hydroxyl-Radikal OH, das durch Folgereaktionen des gleichzeitig gebildeten Wasserstoff-Atoms wieder zurückgebildet wird (vgl. S. 579):

$$CO + OH \longrightarrow CO_2 + H\left(\xrightarrow[(M)]{O_2} O_2H\right) \qquad CO + OH \longrightarrow CO_2 + H\left(\xrightarrow[(M)]{O_2} O_2H\right)$$

$$O_2H + NO \longrightarrow OH + NO_2\left(\xrightarrow[h\nu]{O_2} O_3 + NO\right) \qquad O_2H + O_3 \longrightarrow OH + 2\,O_2$$

$$CO + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + O_3 \qquad CO + O_3 \longrightarrow CO_2 + O_2.$$

Bei vergleichsweise hohen (z. B. durch starken Verkehr verursachten) NO-Konzentrationen wird gemäß der ersten Reaktionsfolge pro reagierendes CO-Molekül ein Molekül Ozon gebildet, wobei Stickstoffmonoxid NO und das Hydroxyl-Radikal OH (erzeugt nach $O_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow O_2 + 2\,OH$; s. o.) als Katalysator wirken. Bei vergleichsweise niedrigen NO-Konzentrationen wird andererseits gemäß der zweiten Reaktionsfolge pro reagierendes CO-Molekül ein Molekül Ozon verbraucht.

Die Oxidation von CO stellt nur eine bescheidene Quelle für atmosphärisches Kohlendioxid CO_2 dar, dessen Menge sich seit der Industrialisierung (um 1750) laufend global erhöht und derzeit ca. 10^{12} Tonnen beträgt. Zwar werden der Atmosphäre durch Ausgasen des Meers (das 60mal soviel CO_2 enthält wie die Luft), durch Atmung der Tiere und durch Vulkanismus etwa die gleichen Mengen an CO_2 zugeführt, wie ihr durch Auflösen im Meer (ca. 10^{11} Tonnen pro Jahr), Assimilation der grünen Pflanzen (ca. 10^{11} Tonnen pro Jahr) und Verwitterung von Urgestein (ca. 10^8 Tonnen pro Jahr vgl. hierzu S. 1455) wieder entzogen werden (Kreislauf des Kohlendioxids, τ ca. 30 Jahre). Die Verbrennung von Kohle, Erdöl und Erdgas liefert jedoch zusätzlich CO_2; auch vermindert die Rodung tropischer Regenwälder den Anteil der durch Photosynthese verbrauchten CO_2-Menge.

Der CO_2-Konzentrationsanstieg ist aus folgenden Gründen für den Wärmehaushalt der Erdatmosphäre bedeutsam: Kohlendioxid sowie einige andere farblose, für sichtbares Licht durchlässige Atmosphärengase (insbesondere Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Distickstoffoxid, Wasser) vermögen das von der Erde ausgehende infrarote Licht (> 800 nm) zu absorbieren und in Wärme umzuwandeln (Treibhauseffekt; die IR-Strahlung bildet sich an der Erdoberfläche durch Umwandlung einfallender sichtbarer und UV-Strahlung (340–800 nm)). Ohne diesen Effekt wäre die Erde kalt und unbewohnbar. Der steigende Gehalt an CO_2 ist dementsprechend mitverantwortlich für die beobachtete Verstärkung des Treibhauseffekts (zunehmende Erwärmung der Erdoberfläche).

Kohlenwasserstoffe. Methan und einige andere Kohlenwasserstoffe bilden sich bei der unvollständigen Verbrennung fossiler Stoffe sowie der anaeroben Vergärung organischer Materie durch Mikroben (Sumpfgas) und gelangen auch durch Verdunstung von Benzin (aus Tanks, während des Umfüllens), in die Atmosphäre. CH_4 verteilt sich global (τ ca. 7 Jahre). Der letztendlich zu CO führende Methanabbau wird im wesentlichen durch OH-Radikale in der Troposphäre und durch O-Atome in der Stratosphäre initiiert:

$$CH_4 + OH \longrightarrow CH_3 + H_2O, \qquad CH_4 + O(^1D) \longrightarrow CH_3 + OH\,.$$

Oxidationszwischenprodukte sind u. a. Aldehyde und (bei NO_2-Anwesenheit) Peroxyacylnitrate, die giftige Bestandteile des photochemischen Smogs darstellen (s. o.).

Halogenkohlenwasserstoffe. Unter den atmosphärischen Halogenkohlenwasserstoffen sind Chlor- Brom- und Iodmethan CH_3Hal (Hal = Cl, Br, I) sowie Tetrachlormethan CCl_4 auch natürlichen Ursprungs, Chlormethane wie CH_3CCl_3 oder Chlorfluorkohlenwasserstoffe (FCKW; CFKW) wie CCl_3F, CCl_2F_2, $CHClF_2$ ausschließlich anthropogenen Ursprungs. Wegen ihrer langen Lebensdauer (bis über 100 Jahre) verteilen sich die – für Spraydosen, Kühlaggregate, Feuerlöscher, Lösungsmittel, Trockenreiniger, Schäume usw. früher genutzten und von dort in die Atmosphäre abgelassenen – Chlorfluorkohlenwasserstoffe (jährlicher Ausstoß ca. $2 \cdot 10^6$ Tonnen) global. Die wasserstofffreien Verbindungen sind in der Troposphäre stabil und werden erst in der Stratosphäre abgebaut (Cl-Atombildung durch UV-Bestrahlung oder O-Atomeinwirkung), die wasserstoffhaltigen Verbindungen setzen sich zudem mit OH-Radikalen um (u. a. Bildung von H_2O und Cl) und können demzufolge auch in der Troposphäre abgebaut werden. Die gebildeten Chloratome katalysieren den Ozonzerfall (S. 578) und tragen wesentlich zur Verminderung der Ozonsphäre bei (vgl. Ozonloch). Darüber hinaus verstärken die Halogenkohlenwasserstoffe den Treibhauseffekt (s. o.) deutlich, indem sie infrarotes Licht (Wellenlängenbereich um 10 000 nm) absorbieren. Somit stellen diese Verbindungen in doppelter Sicht ein schwerwiegendes Umwelt-

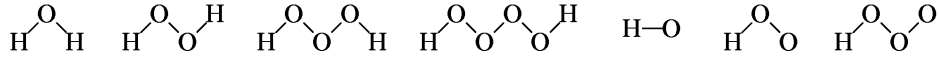
problem dar. Wegen ihrer hohen Lebenserwartung wäre die Atmosphäre allerdings auch nach weltweitem Emissionsstop noch mehrere hundert Jahre mit diesen Verbindungen belastet.

1.3 Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs

1.3.1 Überblick

Systematik. Außer dem Wasser (Dihydrogenoxid) H_2O (a) ($\Delta H_f = -286.02\,kJ\,mol^{-1}$) mit der weltweit wohl bekanntesten chemischen Formel gibt es noch eine zweite unter Normalbedingungen isolierbare, weniger stark exotherme ($\Delta H_f = -187.9\,kJ\,mol^{-1}$), sauerstoffreichere Wasserstoffverbindung des Sauerstoffs, das Wasserstoffperoxid (Dihydrogendioxid; Dioxidan) H_2O_2 (b). Die ebenfalls nur aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden, noch sauerstoffreicheren Neutralmoleküle Dihydrogentrioxid (Trioxidan) H_2O_3 (c) und Dihydrogentetraoxid (Tetraoxidan) H_2O_4 (d) sowie die Radikale Hydroxyl (Hydrogenoxid) HO (e), Perhydroxyl (Hydrogendioxid) HO_2 (f) und Hydrogenozonid (Hydrogentrioxid) HO_3 (g) sind unter Normalbedingungen instabil; sie konnten aber mithilfe der Matrixtechnik[10] bei tiefen Temperaturen isoliert und spektroskopisch nachgewiesen werden (die Gruppierungen HOH, HOO, OOO sind gewinkelt gebaut, die Gruppierungen HOOH, HOOO gauche-konformiert).

Von HO_2 und HO_3 existieren isolierbare Salze M^IO_2 (S. 1514) und M^IO_3 (S. 1514), nicht aber von HO; auch lässt sich H_2O_3 in Form von Derivaten wie $F_3COOOCF_3$ und F(O)COOOC(O)F isolieren (vgl. Sauerstofffluoroxiden, S. 532).



(a) **H_2O** (b) **H_2O_2** (c) **H_2O_3** (d) **H_2O_4** (e) **HO** (f) **HO_2** (g) **HO_3**

Abb. 13.12

Darstellung. Die Moleküle H_2O_n ($n = 2, 3, 4$) und Radikale HO_n ($n = 1, 2, 3$) entstehen als reaktive Zwischenprodukte bei der Vereinigung von H_2 und O_2 zu H_2O (Knallgasreaktion) oder durch Einwirkung (thermischer, elektrischer, elektromagnetischer usw.) Energie auf weltweit zugängliches Wasser, darüber hinaus bei einigen Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids. Demgemäß spielen die betreffenden Teilchen bei Verbrennungen und Explosionen sowie für die Wasser- und Atmosphärenchemie eine wichtige Rolle. H_2O_2 und H_2O_3 lassen sich zudem durch Hydrierung von Sauerstoff bzw. Ozon in organischen Medien mit wasserstoffliefernden Reagenzien RH_2 wie 2-Ethylanthrachinon (vgl. Formel auf S. 597) gemäß

$$O_2 + RH_2 \longrightarrow H_2O_2 + R \quad \text{bzw.} \quad O_3 + RH_2 \longrightarrow H_2O_3 + R$$

gewinnen. Ersterer Prozess wird technisch zur H_2O_2-Darstellung genutzt (S. 596), letztere Umsetzung muss wegen der Labilität von H_2O_3 bei −78 °C durchgeführt werden ($\tau_{1/2}$ für $H_2O_3 \longrightarrow H_2O + O_2$ in wässeriger $HClO_4$ vom pH = 2 beträgt bei Raumtemperatur 0.2 Sekunden). Metastabile Lösungen von H_2O_3 in Aceton oder Tetrahydrofuran, die neben H_2O_3 nur noch H_2O_2 enthalten, lassen sich durch Ozonierung eines unlöslichen Harzes bei −78 °C erzeugen, das 1,2-Diphenylhydrazin-Reste $-O-C_6H_4-NH-NH-C_6H_5$ gebunden enthält. Hydrierend wirkt hinsichtlich O_3 auch Wasserstoffperoxid: $O_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O_3 + O_2$ (s. u.). Tatsächlich wirken Gemische von O_3 und H_2O_2 rascher und durchgreifender oxidierend als O_3 bzw. H_2O_2 für sich

[10] Unter der – zur Isolierung instabiler Verbindungen dienenden – Matrix-Technik (matrix (lat.) = Mutterboden) versteht man die Einbettung des zu untersuchenden Stoffs in großer Verdünnung in eine feste Matrix aus einem inerten Material bei tiefen Temperaturen (z. B. in festes Argon oder in festen Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Heliums (Sdp. −268.9 °C).). Auf diese Weise werden Wechselwirkungen der zu untersuchenden Spezies (z. B. Dimerisierungen) verhindert (cf. [6]).

alleine; sie werden als Peroxon (von Wasserstoffperoxid und Ozon) zur oxidativen Reinigung von Böden oder Wasser, die mit organischen Stoffen verseucht sind, genutzt.

Des Weiteren bilden sich H_2O_3 bzw. H_2O_4 durch Hydratisierung von Singulett-Sauerstoff bzw. Ozon als kurzlebige Reaktionszwischenprodukte in Nischen von Antikörpern und T-Zellrezeptoren des Immunsystems von Organismen bei Abwesenheit überschüssigen Wassers: $^1O_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_3$; $O_3 + H_2O \longrightarrow H_2O_4$ (s. u.). Die Reaktionen dienen zur $^1O_2$-Entgiftung; darüber hinaus zerstört H_2O_3 alle von Antikörpern erkannten Fremdspezies – ohne Beteiligung anderer Bestandteile des Immunsystems – oxidativ.

Bezüglich der Erzeugung der Radikale HO und HO_2 vgl. S. 580. HO_3 konnte durch Neutralisations-Reionisationstechnik im Massenspektrometer (S. 73) aus HO_3^+ (gewinnbar aus H_3^+ und O_3) erzeugt und als lebensfähige, in HO und O_2 zerfallende Spezies ($\tau_{½} > 10^{-6}$ s), nachgewiesen werden.

Redox-Verhalten. Thermodynamische Aspekte. In Abb. 13.13 sind die Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Sauerstoffs für pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der betreffenden Spezies in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkstes Oxidationsmittel HO, stärkstes Reduktionsmittel O_2).

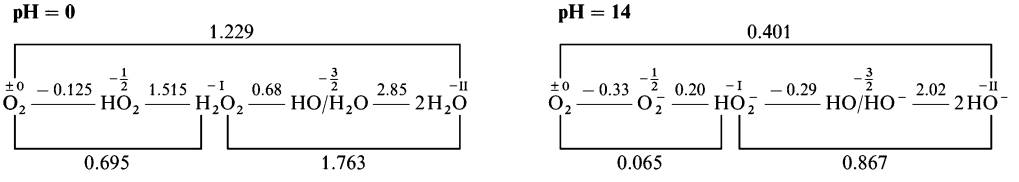
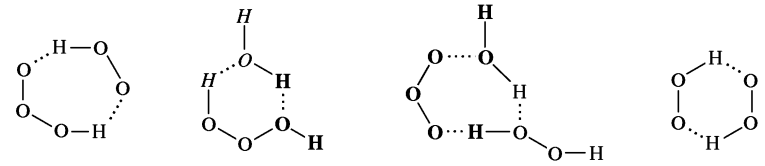


Abb. 13.13

Ersichtlicherweise erfolgen die Disproportionierungen $H_2O_2 \longrightarrow O_2/H_2O$ bzw. $HO_2 \longrightarrow O_2/H_2O$ bzw. $HO \longrightarrow H_2O_2/H_2O$ freiwillig. Sie sind jedoch zum Teil kinetisch gehemmt (S. 598, 428).

Kinetische, mechanistische Aspekte. Bezüglich der Geschwindigkeiten und der Reaktionswege von Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids vgl. S. 599. Bildung und Zerfall von Dihydrogentri- und -tetraoxid erfolgen – nach bisherigen, auf ab-initio-Studien beruhenden Kenntnissen – über Wasserstoffbrückenaddukte von O_n, H_2O_n, HO_n. So spielt im Falle der exothermen Hydrierung $O_3 + H_2O_2 \longrightarrow H_2O_3 + {}^3O_2$ (bzw. $^1O_2$) das sich leicht bildende Addukt (Abb. 13.14h) eine tragende Rolle (ΔH_r ca. −64 kJ mol^{-1}; E_a klein). Es verwandelt sich thermisch direkt in H_2O_3 und $^3O_2$ oder $^1O_2$ (ΔH_r ca. −71 bzw. +13 kJ mol^{-1}; $^{18}O_3$ liefert $H^{18}O^{18}O^{18}OH$), photochemisch indirekt unter O_2-Eliminierung auf dem Wege über den Komplex OH ··OOH in H_2O_3 ($^{18}O_3$ liefert $H^{18}OOOH$). Die endotherme Addition $^1O_2 + H_2O \longrightarrow H_2O_3$ wird andererseits durch ein H_2O-Molekül katalysiert, das zusammen mit den Edukten $^1O_2/H_2O$ den – in H_2O_3 und H_2O übergehenden – Komplex (i) bildet (E_a ca. 139 kJ mol^{-1}; ohne H_2O-Katalyse: 256 kJ mol^{-1}; die ursprünglichen H_2O-Moleküle sind in (i) durch Fett- und Kursivdruck hervorgehoben). Umgekehrt katalysiert H_2O naturgemäß den exothermen Zerfall von H_2O_3 in H_2O und O_2 auf dem Wege über (i), sodass H_2O_3 nur in Abwesenheit von H_2O einigermaßen metastabil ist (E_a in Anwesenheit von 0, 1, 2 H_2O-Molekülen 189, 53, 1 kJ mol^{-1}). Allerdings katalysiert auch H_2O_3 seinen eigenen Zerfall $2\,H_2O_3 \longrightarrow 2\,H_2O_2 + O_2$, wobei sich $(H_2O_3)_2$ zunächst in den aus O_3, H_2O und H_2O_2 zusammengesetzten Komplex (k) umlagert, der in Wasserstoffperoxid H_2O_2 sowie Dihydrogentetraoxid H_2O_4 übergeht (Fettdruck in (k)). H_2O_4 zersetzt sich seinerseits über das (HO_2)-Dimere (l) in Wasserstoffperoxid und Sauerstoff.



(h) $HO_2 \cdot HO_3$ (i) $H_2O_3 \cdot H_2O$ (k) $O_3 \cdot H_2O_2 \cdot H_2O$ (l) $HO_2 \cdot HO_2$

Abb. 13.14

1.3.2 Wasser und die Hydrosphäre

Geschichtliches. Die Menschheitsgeschichte ist in jeder Hinsicht eng mit dem Wasser (griech.: hydro; lat.: aqua) verknüpft. So konnte Leben nur im Medium Wasser entstehen. In vielen Mythen und Religionen spielt es eine wichtige Rolle. Thales von Milet sah ca. 585 v. Chr. im Wasser ein fundamentales Prinzip der Natur. Die in China ca. 600 v. Chr. entwickelte Vorstellung, Wasser sei ein Element, hielt sich bis in Mittelalter. Erst H. Cavendish erkannte 1784 den Verbindungscharakter des Wassers und seinen Aufbau aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff.

Vorkommen

Das Wasser bedeckt in Form der Ozeane 71 % der Erdoberfläche. Der Rest ist von Wasserläufen durchzogen und enthält Seen sowie Grundwasser. Auch am Aufbau der Pflanzen- und Tierwelt ist das Wasser in bedeutendem Maße beteiligt. So besteht z. B. der menschliche Körper zu über 50 % aus Wasser, manche Gemüse und Früchte, z. B. Blumenkohl, Radieschen, Spargel, Kürbis, enthalten mehr als 90 %, einige wirbellose Meerestiere über 95 % Wasser. Die Atmosphäre kann bis zu 4 Vol.-% Wasser in Dampfform aufnehmen und gibt es bei Druck- und Temperaturänderungen in flüssiger (Nebel, Wolken, Regen) oder fester Form (Reif, Schnee, Hagel) wieder ab. Schließlich enthalten auch zahlreiche Mineralien chemisch gebundenes Wasser (z. B. als Kristallwasser).

Die Gewichtsverteilung der als Hydrosphäre bezeichneten (nicht-zusammenhängenden) Wasserhülle der Erde auf die unterschiedlichen Wasservorkommen beträgt (Gesamtmasse der Hydrosphäre ca. $1.7 \cdot 10^{18}$ Tonnen; 10^9 t $H_2O \approx 1\,km^3$):

Ozeane	$14\,100 \cdot 10^{14}$ t	Grundwasser	$84 \cdot 10^{14}$ t	Eis	$290 \cdot 10^{14}$ t
Salzseen, Binnenmeere	$1 \cdot 10^{14}$ t	Seen	$1.3 \cdot 10^{14}$ t	Luft	$0.12 \cdot 10^{14}$ t
		Flüsse	$0.013 \cdot 10^{14}$ t	Gesteine	$2600.0 \cdot 10^{14}$ t.

Abzüglich des chemisch in Gesteinen gebundenen Wassers besteht die Hydrosphäre zu ca. 97 Gew.-% aus Salzwasser (Ozeane: 97.4 %; Rest: 0.007 %) und zu ca. 3 Gew.-% aus Süßwasser (Grundwasser: 0.6 %; Seen: 0.009 %, Flüsse: 0.0001 %; Polareis und Gletscher: 2.0 %; Wasserdampf: 0.0008 %). Durch Verdunstung werden der Atmosphäre ca. $3.5 \cdot 10^{14}$ Tonnen Wasser pro Jahr zugeführt; 90 % hiervon kehren als Niederschlag ins Meer zurück, 10 % schlagen sich auf dem Land nieder oder werden von Pflanzen aufgenommen (Kreislauf des Wassers).

Reinigung

Wegen der weiten Verbreitung erübrigt sich eine chemische Darstellung des Wassers. Die Gewinnung reinen Wassers läuft stets auf die Reinigung natürlicher Wässer hinaus.

Unter den natürlichen Süßwässern ist das Regenwasser relativ rein, da es einen natürlichen Destillationsprozess durchgemacht hat. Es enthält jedoch Staubteilchen und Senkengase aus der Luft (u. a. N_2, O_2, CO_2, H_2SO_4, HNO_3, HCl; vgl. S. 579). Grund-, Quell-, Fluss-, und Seewasser (pH meist 6–8) enthalten 0.01 bis 0.2 % gelöste Stoffe, und zwar insbesondere Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, HCO_3^- (meist Hauptanteil), SO_4^{2-}, Cl^-. Sind weniger Calcium- und Magnesiumverbindungen

vorhanden, so nennt man das Wasser weich, anderenfalls hart (S. 1469). Quellwässer (juvenile Wässer), die größere Mengen Mineralien (über 1 g pro kg Wasser) enthalten, nennt man Mineralwässer. Ihnen kommt häufig eine besondere Heilwirkung zu. Je nach den gelösten Stoffen unterscheidet man Solwässer (mit Kochsalz), Bitterwässer (mit Magnesiumsalzen), Schwefelwässer (mit Schwefelwasserstoff), Säuerlinge (mit Kohlensäure), Eisenwässer (mit Eisensalzen) usw. In entsprechender Weise charakterisiert man Flusswässer (analoges gilt für Seewässer) nach seinen Hauptmineralbestandteilen und spricht etwa von Flüssen des Calciumcarbonat-Typs (z. B. Amazonas, Missisippi), des Calciumsulfat-Typs (z. B. Colorado), Natriumchlorid-Typs (z. B. Jordan). Allerdings sind heute viele Flüsse durch Stoffe menschlicher Aktivitäten mehr oder weniger verschmutzt.

Unter den natürlichen Salzwässern enthält das Meerwasser (pH meist 8.1–8.3) neben Gasen durchschnittlich 3.0 Gew.-% Alkalihalogenid und insgesamt ca. 3.5 Gew.-% Salze (Gesamtgehalt: ca. $5 \cdot 10^{16}$ Tonnen). Darunter finden sich – wenn auch teilweise nur in äußerst geringen Mengen – Verbindungen bzw. Ionen von etwa 80 verschiedenen Elementen (vgl. hierzu Tafel II). Hauptbestandteile sind O_2, N_2, CO_2, Ar, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, F^-, Cl^-, Br^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, H_3BO_3, H_4SiO_4. (Man gibt die Menge gelöster Gase in Milliliter Gas (1 atm) pro Liter Wasser, die Menge gelöster Ionen (Chlorinität, Salinität) in Gramm Ionen pro Kilogramm Wasser (‰) an. 1 l (kg) Meerwasser enthält 0–9 ml O_2, 8.4–14.5 ml N_2, 34–56 ml CO_2, 0.2–0.4 ml Ar, 0–22 ml H_2S, 10.56 g Na^+, 0.38 g K^+, 1.27 g Mg^{2+}, 0.40 g Ca^{2+}, 18.98 g Cl^-, 0.07 g Br^-, 2.65 g SO_4^{2-}, 0.14 g HCO_3^-, 0.03 g H_3BO_3.)

Trinkwasser. Aus Wasser, das getrunken werden soll, entfernt man nicht alle gelösten Stoffe, da völlig reines Wasser fade schmeckt. Die erwünschten (bzw. maximal zugelassenen) Konzentrationen betragen für Mg^{2+} 30 mg l^{-1} (150 mg l^{-1}), für Ca^{2+} 75 mg l^{-1} (200 mg l^{-1}), für Cl^- 20 mg l^{-1} (60 mg l^{-1}), für SO_4^{2-} 200 mg l^{-1} (400 mg l^{-1}), für NO_3^- 25 mg l^{-1} (50 mg l^{-1}) und für die Salze insgesamt 500 mg l^{-1} (1500 mg l^{-1}). Am besten geeignet als Trinkwasser ist im allgemeinen Quellwasser, dessen erfrischender Geschmack von etwas gelöster Kohlensäure und Luft herrührt. In Ermangelung dessen nimmt man Grund- , Fluss- oder Seewasser. Insbesondere in letzteren beiden Fällen ist eine sorgfältige Reinigung notwendig.

Die Wasserreinigung kann folgende Schritte umfassen: (i) Ausflockung kolloidal verteilter Stoffe (organische Verbindungen, Tonminerale) durch deren Adsorption an $M(OH)_3$-Flocken (M = Al, Fe), die sich nach Zugabe von $M_2(SO_4)_3$ bzw. $FeCl(SO_4)$ zum Wasser bei pH 6.5–7.5 (M = Al) bzw. 8.5 (M = Fe) bilden. Das so vorbehandelte Wasser wird filtriert. (ii) Oxidation unerwünschter Stoffe wie pathogener Keime, Fe^{2+}- sowie Mn^{2+}-Ionen, Ammoniak mit Chlor (Durchbruchschlorung), Ozon (Ozonisierung) oder Chlordioxid (vgl. S. 534). In ersterem Falle werden unerwünschterweise auch gelöste organische Stoffe wie Phenol, Kohlenwasserstoffe chloriert. Gebildetes Fe(III)- und Mn(IV)oxid-Hydrat wird abfiltriert. (iii) Entfernung gelöster organischer Stoffe durch Behandlung des Wassers mit Aktivkohle in gekörnter oder pulverisierter Form. Die Operation führt zugleich zur Zersetzung der Oxidationsmittel Cl_2 oder O_3, zur Oxidation von Ammoniak sowie zur Ausflockung der Eisen- und Manganoxid-Hydrate. Um eine Reinfektion des Wassers zu verhindern, erfolgt anschließend eine Sicherheitschlorung mit 0.1–0.2 mg Cl_2 pro Liter Wasser.

Wachsende Bedeutung erlangt in trockenen Gebieten wie der Arabischen Halbinsel zudem die Nutzbarmachung von Meerwasser als Trinkwasser. Hierzu wird dieses durch Destillation (vielstufige Entspannungs-Verdampfung, s. u.) bzw. durch umgekehrte Osmose entsalzt (bezüglich Osmose vgl. S. 38). In letzterem Falle drückt man das Meerwasser bei 40–70 bar durch semipermeable, nur Wasser durchlassende Membranen u. a. aus Acetylcellulose oder Polyamid.

Brauchwasser. In Haushalten, Laboratorien und technischen Geräten benötigt man – etwa für Waschmaschinen, analytische Operationen, Dampfkessel – vielfach HCO_3^--freies (teilenthärtetes, teilentsalztes) oder ionenarmes bzw. sehr reines (vollentsalztes) Wasser, das durch Austrei-

ben von CO_2, durch Ionenfällung, durch Ionenkomplexbildung, durch Wasserdestillation oder durch Einsatz von Ionenaustauschern erhältlich ist.

Teilentsalzung. Die Entfernung des im Süßwasser als $Ca(HCO_3)_2$ gelösten Hydrogencarbonats HCO_3^-, das unter anderem die Bildung von Kesselstein $CaCO_3$ verursacht (S. 1469), kann nach Zuatz von Schwefelsäure durch Austreiben von CO_2 oder nach Zusatz von Calciumhydroxid durch Ausfällen von festem Calciumcarbonat erfolgen (hierbei gebildetes $CaSO_4$ ist vergleichsweise löslich):

$$Ca(HCO_3)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,H_2O + 2\,CO_2,$$
$$Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O.$$

Die Reinigung des Wassers von Ca^{2+}-Ionen kann auch durch Komplexbildung mit Polyphosphaten (S. 921) erfolgen.

Vollentsalzung. Das u. a. für Hochleistungsdampfkessel oder in der Elektronikindustrie benötigte Wasser sehr hoher Reinheit erhält man aus natürlichem Süß- bzw. Salzwasser, indem man es der Destillation unterwirft, wobei die gasförmigen Stoffe entweichen und die festen Stoffe im Destilliergefäß zurückbleiben. Soll das Wasser vollkommen rein gewonnen werden, so ist eine mehrmalige Destillation (vielstufige Entspannung-Verdampfung) in Edelmetallapparaturen erforderlich, wobei jeweils nur die mittleren, reinsten Fraktionen in einer Edelmetall-Vorlage gesondert aufgefangen werden.

Ionenarmes Wasser mit Restgehalten von höchstens 0.02 mg Salz pro Liter H_2O erhält man aus Süßwasser andererseits durch chemische Bindung der Kationen und Anionen in anorganischen (Zeolith A, Permutit, Sasil, S. 1124) oder organischen (Wolfatit, Amberlit, Levatit, Dowex) Ionenaustauschern[11]. Namentlich die organischen Kunstharzaustauscher werden zur Enthärtung von Wasser verwendet, da sie eine Vollentsalzung harten Wassers ermöglichen. Man leitet zu diesem Zweck das Wasser durch zwei Säulen, deren erste Polymerisate mit sauren Gruppen enthält (z. B. sulfonsäuregruppenhaltiges Polystyrol $R-SO_3H$), welche die Kationen des harten Wassers gegen Wasserstoff-Ionen austauschen, während die zweite solche mit basischen Gruppen (z. B. ammoniumgruppenhaltiges Polystyrol $R-NMe_3^+OH^-$) aufweist, welche die Anionen binden und dafür Hydroxid-Ionen abgeben:

$$R-SO_3H + M^+ \rightleftharpoons R-SO_3M + H^+$$

bzw. $$R-NMe_3^+OH^- + A^- \rightleftharpoons R-NMe_3^+A^- + OH^-$$

(M^+= Metalläquivalent, z. B. $\frac{1}{2}\,Ca^{2+}$; $\frac{1}{2}\,Mg^{2+}$; A^-= Anionenäquivalent, z. B. $\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}$, Cl^-). Die H^+-Ionen werden durch die OH^--Ionen neutralisiert, sodass salzfreies (deionisiertes) Wasser hinterbleibt, dessen Reinheit in der Regel allen Ansprüchen genügt. Die Regenerierung der Filter erfolgt durch Umsetzen mit Säuren bzw. Laugen (Umkehrung obiger Vorgänge). Man verwendet auch Austauschermischbette, in denen nebeneinander die Austauscher in der Protonen- und Hydroxid-Form vorliegen. Zu ihrer Regenerierung trennt man die Mischung durch einen starken Wasserstrom von unten in eine leichtere obere Zone mit Kationen- und schwerere untere Zone mit Anionenaustauscher, die unabhängig voneinander weiterbehandelt werden.

[11] Ionenaustauscher sind feste, wasserunlösliche (aber hydratisierte) Salze, Säuren oder Basen, welche als Kationen- bzw. Anionenaustauscher Kationen (einschließlich des Protons) oder Anionen (einschließlich des Hydroxids) gegen andere Elektrolyte austauschen. Sie sind teils natürlichen (Zeolithe, Montmorillonite, Bentonite und andere Alumosilicate), teils künstlichen Ursprungs. Zu letzterer Gruppe gehören alle organischen Ionenaustauscher. Sie bestehen aus einem hochmolekularen organischen Gerüst (Matrix; z. B. Polystyrol), an das geladene und ungeladene Ankergruppen ($-SO_3^-$, $-SO_3H$, $-CO_2^-$, $-CO_2H$, $-\ddot{N}Me_2$, $-NMe_3^+$) mit austauschbaren Metall-Kationen, Protonen bzw. Hydroxid-Anionen geknüpft sind. Man nutzt sie zur Ionenabtrennung aus der Lösung (z. B. $-SO_3Na + 0.5\,Ca^{2+} \longrightarrow -SO_3Ca_{0.5} + Na^+$; 1 Liter Polystyrolsulfonsäure nimmt etwa 40 g CaO auf), zur Ionentrennung (wachsende Ionenaffinität in der Reihe $Li^+ < H^+ < Na^+ < Cs^+ < Mg^{2+} < Al^{3+} < Ce^{4+}$ und in der Reihe $F^- < Cl^- < Br^- < NO_2^- < HSO_4^- < I^-$). Mit dem Hauptteil der synthetisierten Ionenaustauscher wird Wasser aufbereitet (s. o.); der geringere Teil dient zur Nahrungsmittelreinigung, zur Reinigung und Isolierung von Pharmaka, als Depot für $SrSO_4$, $BaSO_4$ und $RaSO_4$ (treten zum Unterschied von $CaSO_4$ stets wasserfrei auf). Analoges gilt für die Nitrate der Erdalkalimetalle (cf. [8]).

Reinheitsprüfung von Wasser. Ein ausgezeichnetes Merkmal für die Reinheit des Wassers liefert die Messung des elektrischen Leitvermögens, das mit zunehmender Reinheit abnimmt. Vollkommen reines Wasser besitzt bei 18 °C eine spezifische Leitfähigkeit von nur $4 \cdot 10^{-8}$ reziproken Ohm (Siemens) pro cm. Demgegenüber beträgt z. B. das spezifische Leitvermögen des Kupfers bei der gleichen Temperatur $6 \cdot 10^5$ reziproke Ohm/cm. 1 Kubikmillimeter reinstes Wasser besitzt also bei Raumtemperatur den gleichen elektrischen Widerstand wie ein Kupferdraht von 1 mm^2 Querschnitt und $(6 \cdot 10^5) : (4 \cdot 10^{-8}) = 1.5 \cdot 10^{13}$ mm = 15 Millionen Kilometer Länge. Diese Drahtlänge entspricht der 40fachen Entfernung zwischen Erde und Mond Die geringsten Spuren von Salzen oder die Aufnahme von Kohlendioxid aus der Luft steigern das Leitvermögen des Wassers erheblich. So besitzt z. B. das für Leitfähigkeitsmessungen Verwendung findende besonders reine Leitfähigkeitswasser schon eine spezifische Leitfähigkeit von 10^{-6} reziproken Ohm/cm, entsprechend dem 25fachen Wert von völlig reinem Wasser.

Physikalische Eigenschaften

Reines Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine geruch- und geschmacklose, durchsichtige, in dünner Schicht farblose, in dicker Schicht bläulich schimmernde, den elektrischen Strom nichtleitende (s. o.) Flüssigkeit, welche definitionsgemäß bei 0 °C zu Eis erstarrt und bei 100 °C unter Bildung von Wasserdampf siedet (vgl. hierzu das Zustandsdiagramm auf S. 36). Seine kritische Temperatur beträgt 373.98 °C, der kritische Druck 220.5 bar, die kritische Dichte 0.322 g cm^{-3} (vgl. hierzu S. 288), die Schmelzenthalpie 6.010 kJ mol^{-1} bei 0 °C, die Verdampfungsenthalpie 40.651 kJ mol^{-1} bei 100 °C (vgl. hierzu auch Tab. 13.3)[12]. Die Abgabe und Aufnahme der Erstarrungs- bzw. Schmelzwärme durch die im Winter unter Wärmeentwicklung gefrierenden und im Frühling unter Wärmeverbrauch wieder auftauenden Wassermassen trägt wesentlich zum Temperaturausgleich unserer Erdoberfläche bei. Außer der unterhalb 0 °C existierenden, in dünner/dicker Schicht ebenfalls farblosen/blauen hexagonalen Normaleismodifikation (Eis I_h), existiert unterhalb −120 °C eine kubische Tieftemperatureismodifikation (Eis I_c) mit vergleichbarer Dichte wie Eis I_h, darüber hinaus kennt man 11 weitere dichtere Hochdruckeismodifikationen (Eis II–XII) sowie zwei durch Abschrecken bei Atmosphären- oder hohem Druck erhältliche amorphe Eisformen (unter den Hochdruckformen sind zwei – Eis VI und VII – bei Raumtemperatur und darüber stabil).

Beim Übergang vom flüssigen in den festen Zustand dehnt sich das Wasser zum Unterschied von den meisten anderen Flüssigkeiten unter Abnahme der Dichte um 9 % aus (Dichte von Eis/Wasser bei 0 °C = 0.9168/0.9999 g cm^{-3}), was geologisch insofern von Bedeutung ist, als im Winter das in die Risse und Spalten von Gesteinen eingedrungene Wasser beim Erstarren die Felsmassen sprengt und so durch Schaffung neuer Oberflächen die Verwitterung fördert und eine Neubildung des für die Vegetation erforderlichen Erdbodens ermöglicht. Mit steigender Temperatur nimmt die Dichte des flüssigen Wassers – ebenfalls zum Unterschied von fast allen anderen Flüssigkeiten – zunächst bis 4 °C (exakt: 3.98 °C) zu, um erst dann wie bei den meisten sonstigen Flüssigkeiten abzunehmen (0 °C: 0.9999, 4 °C: 1.0000, 10 °C: 0.9997, 15 °C: 0.9991, 20 °C: 0.9982, 25 °C: 0.9971, 100 °C: 0.9584 g cm^{-3}). Alles Wasser von höherer und tieferer Temperatur als 4 °C ist somit leichter als Wasser von 4 °C. Auch diese Tatsache ist in der Natur von Bedeutung. So kühlt sich das Wasser von Seen bei Frostperioden zunächst nur bis 4 °C ab, da das 4 °C kalte, schwerere Wasser nach unten sinkt und dafür das leichtere, wärmere Wasser an die Oberfläche kommt und dort auf 4 °C abgekühlt wird. Bei Abkühlung unter 4 °C bleibt das kältere Wasser auf der Oberfläche und erstarrt dort zu spezifisch leichtem und daher

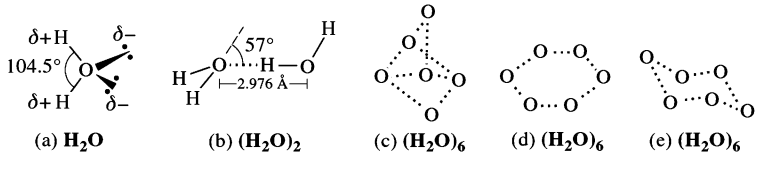
[12] Das Wasser diente früher häufig zur Definition von Maßeinheiten. So wurde z. B. die Masse eines Kubikzentimeters Wasser von 4 °C als 1 Gramm (g) – tausendfacher Wert: 1 Kilogramm (kg) –, bezeichnet. Die Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser von 14.5 auf 15.5 °C zu erwärmen, diente unter dem Namen Kalorie ($cal_{15°C}$) – tausendfacher Wert: Kilokalorie ($kcal_{15°C}$) – als Wärmeeinheit (1 cal = 4.18680 J). Auch die Definition der Celsiustemperatur (°C) gründet sich auf das Wasser.

ebenfalls an der Oberfläche bleibendem Eis (Eisberge tauchen im Meerwasser nur zu etwa 9/10 ein). Dementsprechend kann die Kälte nur langsam in größere Tiefen vordringen, sodass tiefere Gewässer nie bis zum Grunde gefrieren, was für das Fortbestehen der Lebewesen im Wasser naturgemäß von Bedeutung ist.

Das Verhalten von flüssigem Wasser weicht in fast jeder Hinsicht von den gewöhnlichen Flüssigkeiten ab. Alle Anomalien sind dabei für die belebte und unbelebte Natur von großer Bedeutung. Genannt seien außer dem erwähnten Gang der Dichte und den – für ein kleines Molekül wie H_2O – erstaunlich hohen Schmelz- und Siedepunkten sowie Schmelz- und Verdampfungsenthalpien (s. oben) u. a. die Oberflächenspannung, die Viskosität, die Wärmekapazität, die Protonen- und Hydroxidionen-Mobilität, das Lösungsvermögen, die ebenfalls unerwarteten Abhängigkeiten der betreffenden Wassereigenschaften von Druck und Temperatur. Tatsächlich bedingen die für flüssiges Wasser strukturbestimmenden Wasserstoffbrücken (s. unten) die anomalen Eigenschaften.

Strukturverhältnisse

Gasförmiges Wasser weist eine weit größere Strukturvielfalt auf als gasförmiger Fluorwasserstoff (S. 497). Neben isolierten H_2O-Molekülen ließen sich bisher – in H_2O-Gas bei tiefen Temperaturen – dimere bis dekamere H_2O-Spezies nachweisen. Das Wassermonomer ist gewinkelt gebaut (vgl. Formelbild Abb. 13.15a, C_{2v}-Symmetrie; $d_{OH} = 0.957$ Å; $\sphericalangle HOH = 104.5°$) und besitzt ein Dipolmoment von 1.85 D, was darauf zurückgeht, dass die positiven Bereiche der tetraedrisch lokalisierten Molekülladungen gemäß (a) bei den Wasserstoffatomen, die negativen Bereiche beim Sauerstoffatom liegen. Das Wasserdimer (b) weist eine lineare, asymmetrische Wasserstoffbrücke auf (S. 173) (C_s-Molekülsymmetrie; der O ··O-Abstand ist mit 2.98 Å wesentlich länger als in flüssigem/festem Wasser: 2.85/2.76 Å). Die Wassertrimeren, -tetrameren und -pentameren sind cyclisch und quasiplanar gebaut (bzgl. $(H_2O)_5$ vgl. S. 177; in Richtung $(H_2O)_2$, $(H_2O)_3$, $(H_2O)_4$, $(H_2O)_5$ abnehmende O ··O-Abstände als Folge kooperativer Effekte, S. 177). Die energetisch stabilste Form des Wasserhexameren ist der Cluster (c), der im H_2O-Gas vorliegt (in (c) wie (d) und (e) bedeuten O ··O=O−H ··O). Die etwas energiereicheren quasiplanaren Hexameren (d) werden in flüssigen He-Tröpfchen gebildet, die sesselförmigen Hexameren (Abb 13.15e) liegen in Kanälen gewisser organischer Wirte vor. Die Wasserheptameren, -nonameren und -dekameren leiten sich vom Wasseroktameren mit Sauerstoff an den Ecken eines Würfels dadurch ab, dass ein H_2O-Molekül fehlt oder ein bzw. zwei H_2O-Moleküle in Würfelkanten eingelagert sind.



(a) $\mathbf{H_2O}$ (b) $\mathbf{(H_2O)_2}$ (c) $\mathbf{(H_2O)_6}$ (d) $\mathbf{(H_2O)_6}$ (e) $\mathbf{(H_2O)_6}$

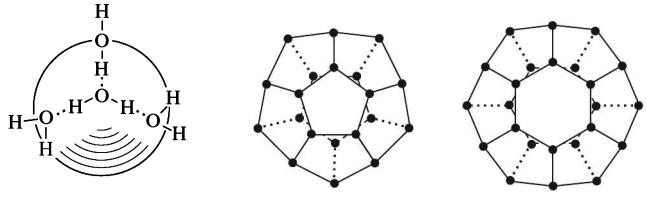
Abb. 13.15

Festes Wasser (Eis). In Normaleis I_h bzw. Tieftemperatureis I_c nehmen die O-Atome die Position der C-Atome in hexagonalem bzw. kubischem Diamant ein (vgl. S. 1002), wobei die H-Atome ungeordnet zwischen den O ··O-Gruppen lokalisiert sind. Die Modifikationen Eis I_h bzw. I_c lassen sich auch von der Tridymit- bzw. Cristobalitmodifikation des Siliciumdioxids SiO_2 herleiten (vgl. S. 1101), worin die Si-Atome durch O-Atome und die O-Atome durch H-Atome ersetzt sind. Jedes O-Atom in Eis I_h bzw. I_c ist tetraedrisch von vier anderen O-Atomen koordiniert ($\sphericalangle O ··O ··O = 104.5°$; $d_{O\,...\,O} = 2.765$ Å (3×) und 2.752 Å), wobei die Verknüpfung der O-Atome über nichtlineare Wasserstoffbrücken O−H ··O erfolgt (d_{OH} ca. 1 Å, $d_{H\,...\,O}$ ca. 1.8 Å,

∢HOH ca. 105°). Charakteristisch für die I_h und I_c-Strukturen des Eises sind – ihrerseits untereinander über H-Brücken verknüpfte – zu Schichten kondensierte sesselförmige Wasserhexamere (vgl. Abb. 13.15e). Die Hochdruckmodifikationen II–XII leiten sich zum Teil ebenfalls von den SiO_2-Strukturen bzw. von SiO-Gerüsten in Silicaten (s. dort) ab. Z. b. existieren dichtere Cristobalitformen des festen Wassers mit ungeordneten (Eis VII) oder geordneten H-Lagen (Eis VIII). Entsprechendes gilt für die beiden Keatitformen (s. dort) des festen Wassers (Eis III, IX), wobei in den geordneten Modifikationen Eis II bzw. IX die Winkel H−O−H wiederum ca. 105°, einige Winkel O ··O ··O demgegenüber nur 88 bzw. 99° betragen.

Flüssiges Wasser. Die Wasserstruktur ist in Einzelheiten noch ungeklärt. Beim Schmelzen des Eises mit seinen weitmaschigen, von Hohlräumen durchsetzten Kristallstrukturen (s. oben) brechen etwa 15 % der bestehenden H-Brücken auf, und es bilden sich aus dem dreidimensional-unendlichen Wassermolekülverband unter Umorientierung der H_2O-Moleküle dichter gepackte dreidimensional-endliche Wassermolekül-Aggregate, die nebeneinander existieren (Mischungsmodelle) oder miteinander über Wasserstoffbrücken zu dreidimensional-unendlichen Netzwerken (Kontinuumsmodelle) verknüpft sind (wegen der kurzen, im Picosekundenbereich unter Brechen und Schließen von H-Brücken erfolgenden Aggregat-Umorientierungszeit liegen stets über 95 % intakte H-Brücken vor). Dem Verdichtungsvorgang im Zuge einer Wassererwärmung über 0 °C wirkt die Volumenzunahme infolge Erhöhung der Molekülbewegungen mit der Folge eines Dichtemaximums von Wasser bei ca. 4 °C entgegen. Ein aufregendes Strukturmodell des Wassers stellte im Jahre 1999 M. F. Chaplin vor. Hiernach baut sich Wasser aus Wasserpentameren und -hexameren auf, die miteinander zu einem aus 280 Molekülen H_2O bestehenden Aggregat verknüpft sind, das zwischen einer ausgedehnteren Form mit idealer Ikosaedersymmetrie (Dichte 0.94 g cm^{-3}) und einer kollabierten Form mit nahezu Ikosaedersymmetrie (Dichte 1.00 g cm^{-3}) ohne Umorientierung der H-Brücken fluktuieren kann[13]. Das Modell erklärt nicht nur den Dichte- und Viskositätsverlauf mit der Temperatur, sondern auch die experimentell bestimmte radiale Verteilung (Maxima der O ··O-Abstände) und die mittlere Zahl nächster Nachbarn (4.4) der H_2O-Moleküle sowie durch wassergelöste Neonatome ermittelte Abstände von Hohlräumen in $(H_2O)_{280}$.

Clathrathydrate.[14] In Wasser gelöste kleine unpolare Moleküle wie Ar, Kr, Xe, Cl_2, Br_2, CH_4 bewirken eine Umstrukturierung des Wassers in der Weise, dass das H-Brückennetzwerk nunmehr statt vieler kleiner Hohlräume wenige große aufweist. Hierbei schmiegen sich im Sinne des Formelbildes (Abb 13.16f) die O−H ··O-Brücken tangential an das betreffende Teilchen an, welches seinerseits durch van-der-Waals-Beziehungen mit dem vorliegenden H_2O-Verband das Clusternetzwerk stabilisiert. Beim Abkühlen der betreffenden Lösungen entstehen feste Einschlussverbindungen (Clathrathydrate, Gashydrate, Eishydrate). In ihnen liegen



H_2O-Netzwerk um Gastmoleküle (f) | Pentagon-dodekaeder (g) | Tetrakai-dodekaeder (h)

Abb. 13.16

[13] Platon ordnete den vier im Altertum diskutierten Elementen regelmäßige Körper zu, nämlich dem Feuer das Tetraeder, der Erde den Würfel, der Luft das Oktaeder und – auffallenderweise – dem Wasser das Ikosaeder.

[14] clatratus (lat.) = vergittert.

gefüllte Hohlräume von H_2O-Aggregaten vor, die ihrerseits miteinander zu dreidimensional-unendlichen H_2O-Verbänden kondensiert sind. Clathrathydrate u. a. der Edelgase oder Halogene bauen sich etwa aus kleineren $(H_2O)_{20}$-Pentagondodekaedern (g) und größeren $(H_2O)_{24}$-Tetrakaidodekaedern (h) im Verhältnis 1 : 3 auf. Die kubische Elementarzelle enthält hierbei 46 H_2O-Moleküle, die 2 Käfige des Typs (g) vom Durchmesser 5.2 Å und 6 Käfige des Typus (h) vom Durchmesser 5.9 Å bilden. Bei Besetzung aller 8 Hohlräume mit Edelgasmolekülen (selten erreichbar) ergibt sich so eine Zusammensetzung $8\,Eg \cdot 46\,H_2O = Eg(H_2O)_{5.75}$. Ein analoges Clathrathydrat $8\,Cl_2 \cdot 46\,H_2O$ bildet sich auch mit Chlormolekülen, während von den größeren Brommolekülen nur die 6 größeren Hohlräume eingenommen werden, wobei sich dann bei vollständiger Besetzung die Zusammensetzung $6\,Br_2 \cdot 46\,H_2O = Br_2(H_2O)_{7.66}$ ergibt.

Die Clathrathydrate, die in Anwesenheit anderer Gäste zum Teil auch andere Strukturen aufweisen, sind von allgemeinem Interesse. So können sich in arktischen Regionen Gasleitungen durch Bildung von Gashydraten in unerwünschter Weise verstopfen, was verhütet werden muss. Andererseits sind am Boden der Ozeane riesige Mengen an Gashydraten des Methans in erwünschter Weise entstanden, die es auszubeuten gilt. Außer Wasser vermögen auch geeignete andere anorganische oder organische Stoffe (z. B. Hydrochinon) Clathrate u. a. mit Ar, Kr, Xe, HCl, HBr, H_2S, SO_2, NO, CH_4, CO, CO_2, HCN zu bilden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass auch Wassermoleküle als Gäste in geeigneten Wirten (z. B. Zeolithen, Salzen) eingelagert sein können (zeolithisches Wasser (vgl. S. 1123), Gitterwasser z. B. in $KF \cdot 2\,H_2O$, $NaCl \cdot 2\,H_2O$, $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 29\,H_2O$).

Chemische Eigenschaften

Thermisches Verhalten. Wegen der hohen Bildungsenthalpie und Bindungsdissoziationsenergien des Wassers ($H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O(g) + 242\,kJ$; $499\,kJ + H_2O \longrightarrow H + HO$; $428\,kJ + HO \longrightarrow H + O$) gelingt dessen thermische Spaltung in seine elementaren Bestandteile nur bei sehr hohen Temperaturen: bei 1000/1500/2000/2500/3000/3500 K sind rund 10^{-5}/10^{-2}/0.58/4.21/14.4/30.9 % des H_2O-Dampfes bei 1 atm in H_2 und O_2 gespalten (tatsächlich werden neben den Molekülen H_2 und O_2 auch Radikale H, HO und O gebildet, sodass der wahre Dissoziationsgrad erheblich größer ist, z. B. bei 2000/3000 K gleich 0.87/29.2 %).

Säure-Base-Verhalten. Flüssiges Wasser weist sowohl saure als auch basische Eigenschaften auf, wie u. a. im Autoprotolysegleichgewicht

$$2\,H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad \text{(Ionenprodukt} = 10^{-14}\text{; vgl. S. 221)}$$

zum Ausdruck kommt, wonach Wasser in sehr geringem Ausmaße neben H_2O-Molekülen auch – unerwartet bewegliche (S. 414), hydratisierte (s. u.) – Ionen H_3O^+ sowie OH^- enthält. Durch Zusatz von Stoffen, welche H^+-Ionen liefern oder OH^--Ionen binden (Säuren) bzw. welche H^+-Ionen binden oder OH^--Ionen liefern (Basen) lässt sich die H_3O^+- bzw. OH^--Ionenkonzentration steigern (vgl. S. 264).

Für die Löslichkeit heterovalenter Verbindungen (Salze) bzw. für die unter Ionisierung verlaufende Hydrolyse kovalenter Verbindungen (z. B. Säuren, Halogenide, Anhydride) ist die Hydratisierung der gebildeten Ionen von entscheidender Bedeutung, z. B.:

$$\begin{aligned}
NaCl + x\,H_2O &\longrightarrow Na(H_2O)_n^+ + Cl^-(aq)\,,\\
HCl + x\,H_2O &\longrightarrow H(H_2O)_n^+ + Cl^-(aq)\,,\\
AlCl_3 + x\,H_2O &\longrightarrow Al(H_2O)_6^+ + 3\,Cl^-(aq)\,,\\
P_4O_{10} + x\,H_2O &\longrightarrow H(H_2O)_n^+ + H_2PO_4^-(aq)\,.
\end{aligned}$$

Die Auflösung von Salzen bzw. heterolytische Bindungsspaltung in Verbindungen ist naturgemäß nur dann möglich, wenn bei der Hydratisierung der Kationen und Anionen insgesamt ein

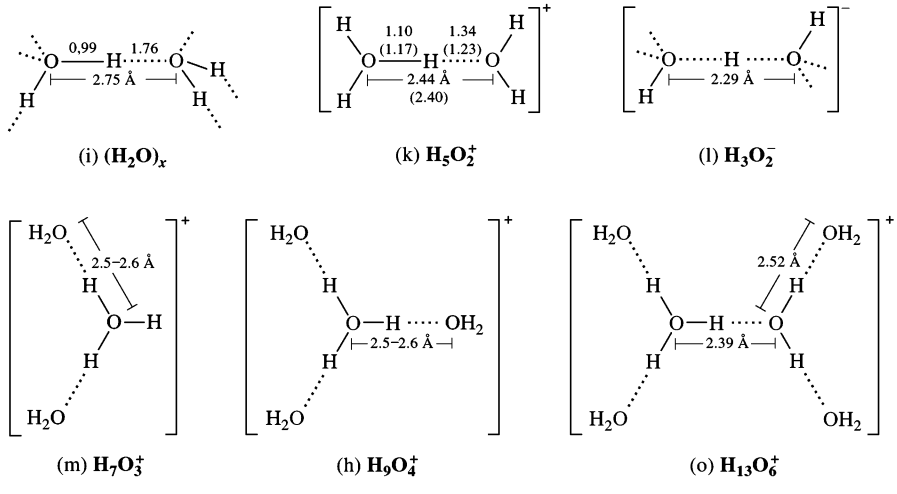
Tab. 13.2 Hydratationsenergien [kJ mol^{-1}] einiger Ionen.

Kationen									
H^+	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ba^{++}	Sc^{+++}
−1168	−521	−406	−322	−301	−277	−304	−1922	−1361	−2643
Anionen									
F^-	Cl^-	Br^-	I^-	OH^-	ClO_4^-	e^-			
−458	−384	−351	−307	−511	−238	−160			

noch größerer Betrag an Hydratisierungsenergie (vgl. Tab. 13.2) gewonnen wird, als Gitterenergie zur Spaltung der Salze bzw. Bindungsenergie zur Spaltung von Säuren, Halogeniden usw. in freie Ionen aufgebracht werden muss. Hierbei versteht man unter Hydratisierungsenergie die beim Einfangen gasförmiger Ionen in Wasser freiwerdende, auf unendliche Verdünnung extrapolierte Reaktionsenthalpie (genau genommen muss die freie Hydratationsenthalpie größer sein als die freie Gitter- bzw. Bindungsenthalpie; bzgl. der Salzlöslichkeiten vgl. S. 222).

Die in Wasser – ihrerseits hydratisierten – Hydrate $[M(H_2O)_n]^{m+/m}$, die ihr gebundenes Wasser meist sehr rasch mit ungebundenen H_2O-Molekülen des Lösungsmittels Wasser austauschen (S. 415), weisen unterschiedliche – u. a. vom Ionenradius, von der Ionenkonzentration, von der Ionenladung (meist 2+/3+) abhängige – Koordinationszahlen n auf. Als typische Beispiele für Hydrate seien genannt: $[H(H_2O)_2]^+$, $[Li(H_2O)_6]^+$ (stark verdünnt), $[Li(H_2O)_4]^+$ (konzentriert), $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$, $[Sr(H_2O)_8]^{2+}$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[SO_4(H_2O)]^{2-}$, $[OH(H_2O)]^-$.

Die hydratisierten H^+-Kationen bzw. OH^--Anionen sind für die sauren bzw. basischen Eigenschaften wässeriger Lösungen von Säuren bzw. Basen verantwortlich. Die betreffenden Lösungen enthalten – streng genommen – nicht die Ionen H_3O^+ oder OH^-, sondern deren Wasseraddukte $H_9O_4^+$ (zum Teil wohl auch $H_7O_3^+$ und $H_5O_2^+$) sowie $H_3O_2^-$, wobei diese Ionen ihrerseits mit weiteren Wassermolekülen solvatisiert sind. Dies geht u. a. daraus hervor, dass beim Auflösen von H^+ bzw. OH^- in Wasser die Hydratationsenergien 1168 bzw. 511 kJ mol^{-1} frei werden, wogegen die Reaktion von H^+ bzw. OH^- mit einem H_2O-Molekül weit weniger Energie liefert (z. B. beträgt ΔH_f für die Bildung von $H_3O^+/H_5O_2^+/H_7O_3^+/H_9O_4^+$ aus H^+ und $n\,H_2O$ 611/749/837/904 kJ mol^{-1}). Aus den wässerigen Säure- bzw. Baselösungen konnten Salze mit den erwähnten und anderen Hydraten von H^+ bzw. OH^- isoliert werden (z. B. $H_5O_2^+Cl^-$, $H_9O_4^+Br^-$), welche übrigens auch in der Ionosphäre der Erde angetroffen werden. Abbildung 13.17 gibt die Strukturen einiger dieser Hydrate wieder. Zentraler Baustein der Kationen ist das pyramidal gebaute



(i) $(H_2O)_x$ (k) $H_5O_2^+$ (l) $H_3O_2^-$

(m) $H_7O_3^+$ (h) $H_9O_4^+$ (o) $H_{13}O_6^+$

Abb. 13.17

Oxonium-Ion H_3O^+ (variabler, vom Gegenion abhängiger HOH-Winkel im Bereich $115 \pm 15°$; d_{OH} ca. 1 Å), welches Basen über Wasserstoffbrücken bindet (auch H_2O-Moleküle haben – in vermindertem Ausmaße – diese Eigenschaft, welche für die Löslichkeit vieler kovalenter Verbindungen in Ethanol, Essigsäure usw. verantwortlich ist). So vermag H_3O^+ über asymmetrische H-Brücken ein, zwei oder drei H_2O-Moleküle unter Bildung der Hydroniumionen (k), (m) und (h) zu addieren. Wie ein Vergleich lehrt, ist der O ··O-Abstand in Eis (Abb. 13.17i), in welchem jedes H_2O-Molekül mit jeweils 4 H_2O-Molekülen in Wasserstoffbrückenkontakt steht (s. o.), mit 2.75 Å noch relativ groß (van-der-Waals-Abstand zweier O-Atome ca. 2.80 Å). Kleiner ist er demgegenüber in den Kationen $H_9O_4^+$, $H_7O_3^+$ und insbesondere $H_5O_2^+$ (die für $H_5O_2^+$ wiedergegebenen Abstände beziehen sich auf das Sulfosalicylat bzw. – in Klammern – auf das Bromid). Der kleinste, bisher für ein H_2O_5-Ion aufgefundene O ··O-Abstand liegt in dem Tetrawasseraddukt $H_{13}O_6^+$ (o) vor (im noch wasserreicheren Protonenaddukt $H_{41}O_{20}^+$ wandert H^+ auf der Innenseite eines $(H_2O)_{20}$-Pentagondodekaeders von O- zu O-Atom). Besonders kurze O ··O-Abstände beobachtet man im Falle der hydratisierten Hydroxidionen OH^-, deren zentraler Baustein das Anion $H_3O_2^-$ (l) ist. Es stellt das Addukt von OH^- mit einem Molekül H_2O dar und weist – ähnlich wie HF_2^- (s. dort) – eine symmetrische H-Brücke auf.

Die Ionen H_3O^+ sowie $H_5O_2^+$ lassen sich auch als Monohydrat $H(H_2O)^+$ sowie Dihydrat $H(H_2O)_2^+$ des Protons beschreiben. Sie entstehen aus diesen unter Abgabe von 611 sowie 749 kJ mol^{-1} (s. o.). Den letzten Solvationstyp des Protons findet man auch in den Ionen HF_2^-, HCl_2^-, HBr_2^-, $H(OH)_2^-$, $H(CO_3)_2^{3-}$, $H(NO_3)_2^-$, wobei in jedem Falle der Brückenwasserstoff näherungsweise symmetrisch zwischen den digonal angeordneten Solvatmolekülen liegt.

Redox-Verhalten. Wasser weist – wie besprochen (S. 253) – sowohl oxidierende als auch reduzierende Eigenschaften auf und wird von Oxidationsmitteln mit einem Redoxpotential bei pH = 0/7/14 von $> 1.23/ > 0.82/ > 0.40$ V (z. B. F_2, Cl_2) in Sauerstoff, von Reduktionsmitteln mit einem Redoxpotential bei pH = 0/7/14 von $< 0.00/ < -0.41/ < -0.83$ V (z. B. Alkali-, Erdalkalimetalle) in Wasserstoff umgewandelt (vgl. hierzu die Potentialdiagramme auf S. 585, die zugleich über Zwischenstufen der H_2O-Oxidation informieren). Wasser kann also nur dann als Medium für Redoxreaktionen dienen, wenn die elektrochemischen Potentiale der Redox-Teilreaktion der betreffenden Redoxpartner die für H_2O zutreffenden Redoxpotentiale nicht über- bzw. unterschreiten. Wegen kinetischer Reaktionshemmungen können die erwähnten Potentialgrenzen aber meist etwas über- bzw. unterschritten werden.

Die Geschwindigkeiten der unter H_2-Entwicklung erfolgenden Reaktion mit Wasser sind – in Abhängigkeit von Reduktonsmitteln – sehr unterschiedlich (Entsprechendes gilt für die unter O_2-Entwicklung verlaufenden Reaktionen). So nimmt die Reaktionsfähigkeit der Metalle der I.–III. Hauptgruppe gegen neutrales Wasser innerhalb der Elementgruppen von unten nach oben und innerhalb der Elementperioden von links nach rechts ab, da das nach

$$M + n\,H_2O \longrightarrow M(OH)_n + \frac{n}{2}\,H_2 \quad (n = 1,2,3)$$

gebildete Metallhydroxid in gleicher Richtung unlöslicher wird und das Metall somit zunehmend vor einem weiteren Wasserangriff schützt (z. B. Reaktion von H_2O mit K, Rb, Cs unter Flammenerscheinung und Schmelzen der Metalle, mit Na ohne Flammenerscheinung, aber Schmelzen des Metalls, mit Ca, Sr, Ba ohne Flammenerscheinung und ohne Schmelzen der Metalle, mit Mg erst bei erhöhter Temperatur). Wässerige Säuren, in denen die Hydroxide aller Erdalkalimetalle gut löslich sind, setzen sich auch mit Mg sowie Be bei Raumtemperatur unter H_2-Entwicklung um. Analog lassen sich die Metalle der III. und IV. Hauptgruppe (Al, In, Tl, Ge, Sn, Pb), die mit neutralem Wasser unter Normalbedingungen langsam bzw. nicht zu Hydroxiden abreagieren, in nicht-oxidierenden Säuren lösen (Tl löst sich wegen der Bildung von schwerlöslichem TlCl nicht in Salzsäure, Pb wegen der Bildung von schwerlöslichem $PbCl_2$ bzw. $PbSO_4$ nicht in Salz- bzw. Schwefelsäure). Wegen der Bildung säureunlöslicher Oxidschichten reagieren die Halbmetalle der IV. Hauptgruppe (Si, Ge) nicht mehr mit Säuren. Sie können aber – wie

auch B, Al, Ga, Sn, Pb oder P – in starken Basen (z. B. NaOH, KOH) unter H_2-Entwicklung gelöst werden. Kohlenstoff kann wegen seines zu hohen Redoxpotentials nicht mit Wasser unter Normalbedingungen reagieren. Die Reaktion muss durch Wärmeeinwirkung erzwungen werden (vgl. Kohlevergasung, S. 285).

Auf einer Redoxreaktion beruht auch die quantitative Bestimmung kleiner H_2O-Mengen in Lösungsmitteln, Komplexen, Mischphasen usw.: man titriert mit einem Gemisch aus I_2 in Methanol/SO_2 in Pyridin (Karl-Fischer-Lösung) bis zum Auftreten der braunen Farbe von Iod ($H_2O + SO_2 + I_2 + MeOH + 3\,py \longrightarrow 3\,pyH^+ + 2\,I^- + MeSO_4^-$; pro H_2O-Molekül wird ein Molekül I_2 verbraucht).

Schweres und Superschweres Wasser

i **Geschichtliches.** H. C. Urey und E. W. Washburn fanden 1932, dass sich bei der Wasserelektrolyse D_2O im zurückbleibenden Wasser anreichert. 1933 konnten G. N. Lewis und R. T. MacDonald durch fortgesetzte Elektrolyse einige ml D_2O gewinnen.

i **Physiologisches.** Auf höhere Organismen wirken deuterierte Verbindungen giftig. Erhalten Mäuse volldeuterierte Nahrung, so sterben sie, wenn etwa $\frac{1}{3}$ ihres Körperwasserstoffs durch Deuterium ersetzt ist. Demgegenüber konnten Algenstämme in reinem D_2O gezüchtet werden. Bei ihrer späteren Aufarbeitung ließen sich zahlreiche volldeuterierte Verbindungen wie Chlorophyll isolieren.

Die Gewinnung von schwerem Wasser D_2O erfolgt in einfacher Weise durch stufenweise Elektrolyse von Wasser, wobei sich vorzugsweise der leichte Wasserstoff entwickelt (Verhältnis H : D im Gas – in Abhängigkeit vom Elektrolysematerial – 6-mal bis 16-mal größer als im Elektrolyserückstand; aus 20 l H_2O/D_2O (Verhältnis 6000 : 1) lassen sich 0.1 cm^3 99.99 %-iges D_2O isolieren). Zur industriellen Darstellung geht man dabei zweckmäßig von technischen Elektrolytlaugen aus, die nach längerem Gebrauch einen bis aufs fünffache angereicherten D_2O-Gehalt besitzen. Superschweres Wasser T_2O kann durch Pd-katalysierte Oxidation von T_2 oder durch Reaktion von CuO mit T_2 gewonnen werden (wegen seiner hohen Radioaktivität benutzt man T_2O praktisch nicht).

Die Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften von H_2O, D_2O und T_2O geht aus Tab. 13.3 hervor. Hinsichtlich seiner chemischen Eigenschaften ist das leichtere Wasser reaktionsfähiger als das schwere. Man nutzt D_2O u. a. zur Synthese volldeuterierter Verbindungen, von denen viele als Produkte im Handel sind. So liefern Metalloxide Metalldeuterohydroxide (z. B. NaOD/$Ca(OD)_2$ aus Na_2O/CaO), Nichtmetalloxide Deuterosäuren (z. B. D_2SO_4/D_3PO_4 aus SO_3/P_4O_{10}), Salze die zugrunde liegenden Elementwasserstoffe (z. B. Mg_3N_2 Deuteroammoniak ND_3 (Smp./Sdp. −73.5/−30.9 °C), Al_4C_3 Deuteromethan CD_4 (Smp. −183.37 °C), Al_2S_3 Deuteroschwefelwasserstoff D_2S (Smp. −86.02 °C), $M^I_2S_2O_8$ Deuterowasserstoffperoxid D_2O_2

Tab. 13.3 Einige Kenndaten von leichtem, schwerem und superschwerem Wasser.

Eigenschaften	H_2O	D_2O	T_2O
Rel. Molekülmasse	18.0151	20.0276	22.0315
Dichte bei 25 °C [g cm^{-3}]	0.997 01	1.1044	1.2138
Maximale Dichte [g cm^{-3}] des flüssigen Wassers	1.0000	1.1059	1.2150
Temperatur des Dichtemaximums [°C]	3.98	11.23	13.4
Schmelzpunkt [°C]	0.00	3.81	4.48
Siedepunkt [°C]	100.00	101.42	101.51
Molare Schmelzwärme beim Gefrierpunkt [kJ mol^{-1}]	6.010	6.343	
Molare Verdampfungswärme beim Siedepunkt [kJ mol^{-1}]	40.651	41.701	
Dielektrizitätskonstante [20 °C]	78.39	78.06	
pK_W-Wert [26 °C]	14.000	14.869	15.215

(Smp. +1.5 °C), AlP Deuterophosphan PD_3 (krit. Temp. 50.4 °C), hydrolyseempfindliche Halogenide Deuterohalogenwasserstoffe (Smp./Sdp. = --/18.65 °C (DF), −114.72/−84.4 °C (DCl), −87.54/−66.9 °C (DBr), −51.93/−36.2 °C (DI)). Darüber hinaus wird D_2O zum Studium der Mechanismen von Reaktionen genutzt, an denen Wasserstoffkationen beteiligt sind. So tauschen etwa Kohlenwasserstoffe C_mH_n oder Phosphonat- bzw. Phosphinat-Ionen HPO_3^{2-} bzw. $H_2PO_2^-$ – anders als Hydroxid OH^-, Ammoniak NH_3 oder Ammonium NH_4^+ – ihre H-Atome nicht mit dem D-Atom von D_2O aus, was anzeigt, dass ihnen hinsichtlich Wasser keine saure Funktion zukommt.

1.3.3 Wasserstoffperoxid

Geschichtliches. Aus Bariumperoxid und Säure hat L. J. Thenard 1818 erstmals Wasserstoffperoxid erhalten. Das zur H_2O_2-Gewinnung heute genutzte Anthrachinon-Verfahren wurde von der Firma BASF in den Jahren 1935–1945 entwickelt.

Physiologisches. H_2O_2 wirkt als Dampf stark ätzend auf die Haut (insbesondere Schleimhäute der Atemwege und Augen); MAK-Wert = 1.4 mg m^{-3} $\widehat{=}$ 1 ppm, sodass heute von Munddesinfektionen mit 3 %-iger H_2O_2-Lösung Abstand genommen wird. Eingenommen, führt H_2O_2 zu inneren Blutungen.

Darstellung

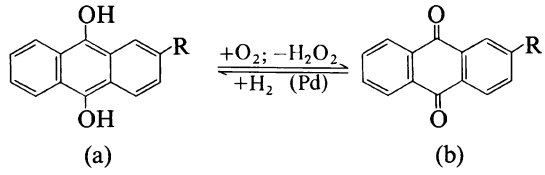
Alle Darstellungsmethoden von Wasserstoffperoxid (Oxidationsstufe von O: −I), einem vielseitig technisch genutzten Produkt (s. unten), laufen letzten Endes auf eine (endotherme) Dehydrierung von Wasser (Oxidationsstufe von O: −II) bzw. (exotherme) Hydrierung von Sauerstoff (Oxidationsstufe von O: ±0) hinaus:

$$384.1\,kJ + 2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2; \quad H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + 187.9\,kJ\,.$$

Früher kombinierte man die beiden Reaktionen (Komproportionierung von Wasser und Sauerstoff ($192.3\,kJ + 2\,H_2O + O_2 \longrightarrow 2\,H_2O_2$) und setzte etwa Bariumoxid an der Luft zum Peroxid um ($2\,BaO + O_2 \longrightarrow 2\,BaO_2$; vgl. S. 554), welches anschließend durch Eintragen in gekühlte 20 %-ige H_2SO_4 in Wasserstoffperoxid und schwerlösliches Bariumsulfat übergeführt wurde: $BaO_2 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_2O_2$. Das Verfahren spielt heute in der Technik keine Rolle mehr. Eine Möglichkeit der Gewinnung von H_2O_2 durch Komproportionierung bildet in der Zukunft vielleicht die Umsetzung von H_2O und O_2 in Gegenwart von CO und geeigneten Pd-Komplexen L_2PdX_2 (L z. B. 1,10-Phenanthrolin, X = CF_3COO): $O_2 + H_2O + CO \longrightarrow H_2O_2 + CO_2 + 185.5\,kJ$.

Auch die Dehydrierung von Wasser, die früher (bis 1945) fast ausschließlich zur H_2O_2-Gewinnung diente, wird heute praktisch nicht mehr praktiziert. Statt Wasser benutzte man hierbei als Ausgangsverbindung Schwefelsäure $HO_3S{-}OH$, welche sich durch anodische Oxidation unter gleichzeitiger H_2-Entwicklung in Peroxodischwefelsäure $HO_3S{-}O{-}O{-}SO_3H$ überführen lässt (vgl. S. 674). Die Hydrolyse letzterer Säure führt dann zu Wasserstoffperoxid und Schwefelsäure (S. 675), die somit zurückgewonnen wird: $2\,H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_8 + H_2$; $H_2S_2O_8 + 2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2 + 2\,H_2SO_4$ (in summa: $2\,H_2O \longrightarrow H_2O_2 + H_2$).

Die Gewinnung von H_2O_2 erfolgt in der Technik heute im Wesentlichen durch Hydrierung von Sauerstoff der Luft bei 30–80 °C und 5 bar unter Verwendung von Anthrahydrochinon (a) in der organischen Phase als Hydrierungsmittel (Anthrachinon-Verfahren der BASF). Das hierbei gebildete Anthrachinon (b) wird wieder katalytisch (Pd) mit H_2 bei 40 °C und 5 bar (Pd) zu Anthrahydrochinon (a) zurückhydriert, sodass letzten Endes die Reaktion $H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$ resultiert (R in nachstehenden Formeln meist Ethyl C_2H_5), vgl. Abb. 13.18.



(a) (b)

Abb. 13.18

Man erhält nach Extraktion von H_2O_2 aus der organischen Phase mit Wasser verdünnte wässerige H_2O_2-Lösungen, die durch fraktionierende Destillation (Abdestillation von H_2O) leicht in verhältnismäßig konzentrierte H_2O_2-Lösungen verwandelt werden können. In den Handel kommt H_2O_2 – meist stabilisiert mit Diphosphaten, organischen Komplexbildnern oder Zinnverbindungen – als 3-, 35-, 50- oder 70-prozentige Lösung, die 35-prozentige unter dem Namen Perhydrol. Aus den hochprozentigen Mischungen kann reine H_2O_2 durch fraktionierende Kristallisation erhalten werden.

Auf dem selben Prinzip wie das Anthrachinon-Verfahren beruht die Gewinnung von H_2O_2 durch Hydrierung von Sauerstoff mit Isopropanol in der Lösungsphase (Isopropanol-Verfahren; nur in Rußland): $(CH_3)_2CH{-}OH + O_2 \longrightarrow (CH_3)_2C{=}O + H_2O_2$ (eine Rückführung des Acetons $(CH_3)_2C{=}O$ in Isopropanol durch katalytische Hydrierung ist möglich, wird aber in der Praxis nicht durchgeführt).

Auch in der Biosphäre wird H_2O_2 durch (enzymatische) Hydrierung von Sauerstoff mit Alkoholen (Galactose) gemäß $R_2CH{-}OH + O_2 \longrightarrow R_2C{=}O + H_2O_2$ gewonnen. Wasserstoffperoxid stellt für die Organismen einerseits ein willkommenes Oxidationsmittel dar, wirkt aber andererseits als Gift für die Zellen, wo es durch Autooxidationsprozesse oder Einelektron-Reduktionen auf dem Wege über HO_2-Radikale entsteht und an Ort und Stelle enzymatisch (z. B. durch Catalase) in O_2 und H_2O umgewandelt wird.

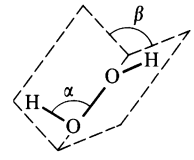
Wegen der hohen Kosten der H_2O_2-Gewinnung nach dem Anthrachinon-Verfahren (s. o.) sucht man für die Zukunft nach kostengünstigeren und zugleich gefahrloseren, mit hohen Ausbeuten verlaufenden Methoden der Hydrierung von Sauerstoff gemäß $H_2 + O_2 \longrightarrow H_2O_2$. Nicht bewährt haben sich etwa stille elektrische Entladungen in H_2/O_2-Gemischen oder die kathodische Reduktion von O_2. Eine Möglichkeit bietet aber offenbar ein Verfahren, bei welchem Wasserstoff durch eine mit reinem Pd-Metall sowie einer zusätzlichen Pd/Ag-Legierung beschichtete Al_2O_3-Membran Sauerstoff in 0.02 n H_2SO_4entgegengeleitet wird. Nur H-Atome, die in Pd aus H_2-Molekülen gebildet werden (S. 598), vermögen durch die Membran zu diffundieren. Sie reagieren praktisch quantitativ mit den O_2-Molekülen zu Wasserstoffperoxid: $2\,H + O_2 \longrightarrow H_2O_2$.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

In reinem, wasserfreiem Zustande bildet Wasserstoffperoxid eine praktisch farblose, in sehr dicker Schicht jedoch blaue, sirupöse (starke Vernetzung durch H-Brücken) Flüssigkeit (Sdp. 150.2 °C; Dichte bei 20 °C 1.448 g cm^{-3}), welche bei Abkühlung zu nadelförmigen, farblosen Kristallen vom Smp. −0.43 °C erstarrt und in vielen physikalischen Eigenschaften dem Wasser ähnelt. Unter vermindertem Druck kann es unzersetzt destilliert werden (Sdp. bei 28 mbar: 69.7 °C). Es ist in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar und bildet mit H_2O das Hydrat $H_2O_2 \cdot H_2O$ (Smp. −52 °C).

Struktur. Das H_2O_2-Molekül ist gauche-konfiguriert, also nicht eben (C_2-Symmetrie, vgl. Abb. 13.19).

Der OO-Abstand beträgt im Gaszustand 1.475 Å, der OOH-Winkel α 94.8°. Die beiden O−H-Hälften des Moleküls (OH-Abstand 0.95 Å) sind um den Winkel β 111.5° gegeneinan-



α = Bindungswinkel
β = Diederwinkel

Abb. 13.19

der verdreht (vgl. hierzu innere Rotation, S. 770). Auch beim F_2O_2-Molekül (S. 533) beobachtet man diese Verdrehung, nur ist sie dort etwas kleiner (87.5°); auch ist dort der OO-Abstand mit 1.217 Å wesentlich kleiner als hier, was auf einen Doppelbindungsanteil im F_2O_2 zum Unterschied vom Grundkörper H_2O_2 schließen lässt. In Tieftemperaturphasen von H_2O_2 treten β-Winkel zwischen 90 bis 180° auf (in letzterem Falle ist H_2O_2 *trans*-konfiguriert eben).

Chemische Eigenschaften

Zerfall. Wasserstoffperoxid zeigt ein starkes Bestreben, unter großer Wärmeentwicklung in Wasser und Sauerstoff zu zerfallen:

$$2\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,H_2O + O_2 + 196.2\,kJ. \qquad (13.5)$$

Bei Zimmertemperatur ist die Zerfallsgeschwindigkeit allerdings unmessbar klein, sodass Wasserstoffperoxid sowohl in reinem wie in gelöstem Zustande praktisch beständig (metastabil) ist, und sich erst beim Erwärmen auf höhere Temperaturen – unter Umständen explosionsartig – zersetzt. Die große Zerfallshemmung von H_2O_2 beruht hierbei darauf, dass der erste Schritt der H_2O_2-Thermolyse in einer energieaufwendigen Molekülspaltung in zwei HO-Radikale besteht (211 kJ + HOOH $\longrightarrow$ 2 HO). Letztere setzen sich dann weiter mit H_2O_2 zu H_2O_4 und O_2 um (vgl. S. 428).

Durch Katalysatoren (z. B. fein verteiltes Silber, Gold, Platin, Braunstein, Staubteilchen, Stoffe mit rauhen Oberflächen als heterogene Katalysatoren und Nichtmetallionen wie I^-, IO_3^-, OH^- bzw. Metallionen wie Fe^{3+}, Cu^{2+}, Peroxidasen als homogene Katalysatoren) lässt sich die Zersetzungsgeschwindigkeit des Wasserstoffperoxids stark erhöhen, sodass gegebenenfalls bereits bei Raumtemperatur stürmische Sauerstoffentwicklung und bei hochkonzentrierten Lösungen wegen der starken – durch die H_2O_2-Thermolyse bedingten – Temperatursteigerung sogar explosionsartiger Zerfall eintritt. Man nutzt diesen katalytischen Zerfall von H_2O_2 zur Darstellung von Sauerstoff im Laboratorium (z. B. durch Eintauchen eines platinierten Nickelblechs in 30 %-iges H_2O_2 oder durch Einbringen von Fe(III)-Salzen in die H_2O_2-Lösung) sowie zur raschen Beseitigung von Wasserstoffperoxid (z. B. durch Erhitzen mit Alkalilauge). Auch die Natur bedient sich eines Katalysators (z. B. des Fe^{3+}-haltigen Enzyms Catalase) zum raschen Abbau des im lebenden Organismus durch eine Reihe von Prozessen erzeugten Wasserstoffperoxids (s. unten und Lehrbücher der Biochemie).

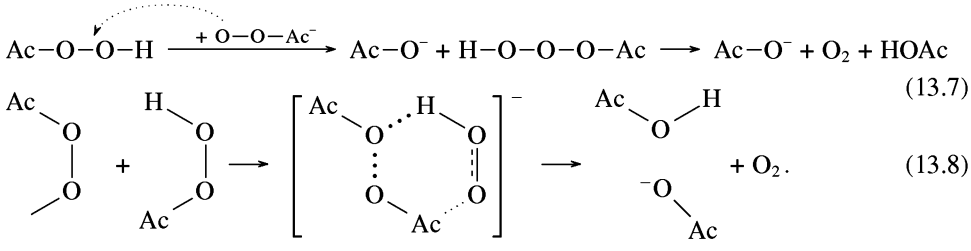
Mechanistische Aspekte. Bezüglich der Wirkungsweise von Iodat als homogenem Katalysator der H_2O_2-Zersetzung vgl. S. 408, bezüglich der katalytischen Wirkung von Hydroxid weiter unten. Eisen(III)-Ionen beschleunigen den Zerfall wässeriger H_2O_2-Lösungen offensichtlich auf dem Wege (13.6) (Kremer-Stein-Mechanismus; in nachfolgender Gleichung ist koordiniertes H_2O übersichtlichkeitshalber nicht berücksichtigt, also Fe^{3+} anstelle $Fe(H_2O)_6^{3+}$:

$$Fe^{3+} \underset{-H_2O_2}{\overset{+H_2O_2}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(O_2H_2)^{3+} \underset{+H_2O}{\overset{-H_2O}{\rightleftharpoons}} Fe^{V}O^{3+} \underset{-H_2O_2}{\overset{+H_2O_2}{\rightleftharpoons}} Fe^{III}(O_3H_2)^{3+} \xrightarrow[-H_2O_2]{-O_2} Fe^{3+}. \qquad (13.6)$$

Die katalytische Wirksamkeit der Eisenionen besteht hiernach auf einem wechselseitigen Redoxübergang Fe(III) $\rightleftharpoons$ Fe(V). Der wechselseitige Übergang Fe(III) $\rightleftharpoons$ Fe(II) (Haber-

Weiss-Mechanismus), der ebenfalls als Auslöser für die H_2O_2-Zersetzung (13.5) diskutiert wird, ist nach neueren Untersuchungen weniger wahrscheinlich.

Hydroxid-Ionen beschleunigen ganz allgemein dadurch den Zerfall von Peroxoverbindungen AcOOH gemäß $2\,AcOOH \longrightarrow 2\,AcOH + O_2$ (Ac z. B. H, CH_3CO, Me_3CCO, HO_3S), dass sie AcOOH in $AcOO^-$ überführen. ($AcOOH + OH^- \rightleftharpoons AcOO^- + H_2O$), wobei AcOOH und $AcOO^-$ anschließend unter O_2-Freisetzung weiterreagieren ($AcOOH + AcOO^- \longrightarrow AcO^- + O_2 + AcOH$). Sind die Konzentrationen von AcOOH und $AcOO^-$ gleich groß, was der Fall ist, wenn der pH-Wert der Lösung den pK_S-Wert der Säure aufweist, dann verläuft die Zersetzung naturgemäß mit maximaler Geschwindigkeit. Die O_2-Bildung erfolgt hierbei zugleich nach einem Stufenmechanismus (13.7) und einem Synchronmechanismus (13.8):



(13.7)

(13.8)

Mit wachsender Sperrigkeit von Ac nimmt das Ausmaß der Reaktion (13.7) auf Kosten der Reaktion (13.8) zu (z. B. Ac = CMe_3: 76 % (13.7)/24 % (13.8); Ac = CH_3: 9 % (13.7)/91 % (13.8); Ac = SO_3^-: 17 % (13.7)/83 % (13.8); Ac = H: wohl hauptsächlich (13.8)). Das Fe(III)-haltige Enzym Catalase, das sowohl die zersetzende Wirkung von Fe(III)-Ionen als auch die von Basen nutzt, katalysiert die H_2O_2-Zersetzung 10^8-mal rascher als $Fe(H_2O)_6^{3+}$.

Die Wirkung der Zersetzungskatalystoren kann mehr oder minder weitgehend durch Phosphorsäure, Natriumdiphosphat, Natriumstannat und verschiedene organische Säuren – vor allem Barbitursäure und Harnsäure – aufgehoben werden. Daher stabilisiert man Wasserstoffperoxidlösungen durch Zusatz geringer Mengen derartiger Anti-Katalysatoren (Inhibitoren). Will man reine Wasserstoffperoxidlösungen zusatzfrei aufbewahren, so muss man paraffinierte Glasgefäße oder Flaschen aus Polyethylen oder reinem Aluminium (> 99.6 % Al) verwenden, um eine Abgabe von Alkali zu verhindern.

Redox-Verhalten. Die charakteristische Eigenschaft des Wasserstoffperoxids ist seine oxidierende Wirkung: $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + O$ bzw. $H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$ ($E°$ in sauer Lösung +1.763, in alkalischer +0.867 V). So oxidiert es – ähnlich wie Ozon – z. B. Bleisulfid zu Bleisulfat ($PbS + 4\,O \longrightarrow PbSO_4$), Eisen(II)-Salze zu Eisen(III)-Salzen ($Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$), Schweflige, Salpetrige und Arsenige Säure zu Schwefelsäure ($H_2SO_3 + O \longrightarrow H_2SO_4$) bzw. Salpetersäure ($HNO_2 + O \longrightarrow HNO_3$) bzw. Arsensäure ($H_3AsO_3 + O \longrightarrow H_3AsO_4$), Chrom(III)-Salze zu Chromat ($Cr^{3+} + 4\,H_2O \longrightarrow CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\,e^-$), Mangan(II)-oxid zu Braunstein ($MnO + O \longrightarrow MnO_2$), Iodwasserstoff zu Iod ($2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$), Schwefelwasserstoff zu Schwefel ($S^{2-} \longrightarrow \frac{1}{8}\,S_8 + 2\,e^-$). Da das Wasserstoffperoxid bei seiner Oxidationswirkung nur in Wasser übergeht, also keine störenden Nebenprodukte liefert, ist es im chemischen Laboratorium als sauberes Oxidationsmittel beliebt.

Weniger ausgeprägt ist die reduzierende Wirkung des Wasserstoffperoxids: $H_2O_2 \longrightarrow 2\,H + O_2$ bzw. $H_2O_2 \longrightarrow 2\,H^+ + O_2 + 2\,e^-$ ($E°$ in saurer Lösung +0.682, in alkalischer −0.076 V). Sie tritt nur gegenüber ausgesprochenen Oxidationsmitteln auf. So wird z. B. die violette Permangansäure $HMnO_4$ in saurer Lösung zu fast farblosem Mangan(II)-Salz reduziert ($MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$; zur Bestimmung des H_2O_2-Gehalts einer Lösung), Chlorkalk zu Calciumchlorid ($CaCl(OCl) + 2\,H \longrightarrow CaCl_2 + H_2O$), Silberoxid zu Silber ($Ag_2O + 2\,H \longrightarrow 2\,Ag + H_2O$), Quecksilberoxid zu Quecksilber ($HgO + 2\,H \longrightarrow Hg + H_2O$), Bleidioxid zu Blei(II)-Salz ($PbO_2 + 2\,H \longrightarrow PbO + H_2O$), Chlor zu Salzsäure ($Cl_2 + 2\,H \longrightarrow 2\,HCl$), Ozon zu Sauerstoff ($O_3 + 2\,H \longrightarrow O_2 + H_2O$).

Mechanistische Aspekte. Die Übertragung von O-Atomen des Wasserstoffperoxids erfolgt in vielen Fällen gemäß (13.9) durch nucleophile Substitution von OH^- durch die zu oxidierenden Spezies (z. B. Halogenid, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Rhodanid, Amine, Nitrit; nachfolgend durch Nu^- symbolisiert):

$$HO-OH + Nu^- \rightarrow HO-Nu + OH^- . \tag{13.9}$$

Die Nucleophile reagieren in Richtung wachsender Weichheit des zu oxidierenden Zentrums zunehmend rascher ($NO_2^-, Cl^- < Br^- < R_3N, SCN^- < CN^- < S_2O_3^{2-} < SO_3^{2-} < I^-$; vgl. S. 435)[15]. Säuren katalysieren die betreffenden Redox-Reaktionen: $HO-OH + H^+ \rightleftharpoons HO-OH_2^+$; $HO-OH_2^+ + Nu^- \longrightarrow HO-Nu + H_2O$ (die Substitution von H_2O in $H_3O_2^+$ erfolgt im Mittel 100-mal rascher als die Substitution von OH^- in H_2O_2).

Vielfach setzt sich jedoch H_2O_2 mit seinen Redoxpartnern AcOH (Ac = Acylrest sowie Cl, ClO_2, SO_3H, NO_2, PO_3H_2) gemäß (13.10a) unter Bildung von Peroxo-Derivaten AcOOH um (elektrophile Substituition von H^+ in H_2O_2 durch Ac^+)[15]. Letztere sind isolierbar, falls Ac keine ausgeprägte Redoxneigung besitzt (z. B. Bildung von H_2SO_5 aus H_2SO_4, von H_3PO_5 aus H_3PO_4, von orangefarbenem $Ti(O_2)SO_4$ aus farblosem $Ti(O)SO_4$, von blauem $CrO(O_2)_2 \cdot H_2O$ aus gelbem CrO_4^{2-} (letztere Reaktionen werden zum Nachweis von H_2O_2 genutzt). Weist andererseits das Zentrum von Ac stark oxidierende bzw. stark reduzierende Eigenschaften auf, so verwandelt sich die gebildete Peroxoverbindung unter Sauerstoffabgabe (13.10b) bzw. intramolekularer Umlagerung (13.10c) in AcH bzw. Ac(O)OH:

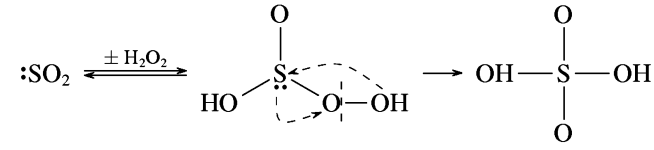
$$\begin{array}{ccccc} & & AcOH & & \\ & & \downarrow (a) + H_2O_2;\ -H_2O & & \\ AcH & \xleftarrow[\text{Reduktion}]{(b)} & AcOOH & \xrightarrow[\text{Oxidation}]{(c)} & Ac(O)OH . \end{array} \tag{13.10}$$

Als Beispiel für (13.10b) wurde auf S. 568 bereits die Umsetzung von Hypochloriger Säure ClOH mit H_2O_2 besprochen, die über Peroxohypochlorige Säure ClOOH zu HCl und Singulett-O_2 führt, welcher unter roter Chemoluminiszenz in Triplett-O_2 übergeht. Weitere Beispiele sind die unter O_2-Bildung erfolgenden Reaktionen von H_2O_2 mit Hypobromiger Säure BrOH, Chlorsäure $HClO_3$, Orthoperiodsäure H_5IO_6, Selensäure H_2SeO_4und Salpetersäure HNO_3. Die Umsetzung von alkalischer H_2O_2-Lösung ($H_2O_2 + OH^- \longrightarrow O_2H^- + H_2O$) dient zur technischen Gewinnung von $NaClO_2$ aus Chlordioxid ClO_2 ($2\,ClO_2 + NaOOH \longrightarrow NaClO_2 + O_2ClOOH$; $O_2ClOOH + NaOH \longrightarrow O_2 + NaClO_2 + H_2O$). Der jeweils freigesetzte Sauerstoff stammt ausschließlich aus H_2O_2.

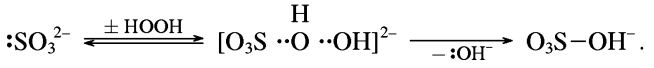
Ein Beispiel für (13.10c) ist die zu Schwefelsäure führende Umsetzung von Schwefeldioxid SO_2 in saurer Lösung (13.11a). In alkalischer Lösung, in welcher SO_2 in Form von Sulfit SO_3^{2-} vorliegt, erfolgt die Oxidation nicht über eine peroxogruppenhaltige Zwischenstufe, sondern nach (13.9) im Zuge einer nucleophilen Substitutionsreaktion (13.11a). In entsprechender Weise wickelt sich die Oxidation von Nitrit NO_2^- mit H_2O_2 in saurer Lösung gemäß (13.10c), in

[15] **Substitutionstypen von H_2O_2**: Die häufig zu beobachtenden Vorgänge (13.9) sind als S_N2-Reaktionen zu klassifizieren (S. 432). Ein (seltenes) Beispiel einer S_N1-Reaktion bieten die zentralen Reaktionsschritte der durch Fe(III)-Salze katalysierten H_2O_2-Zersetzung (13.6), welche sich auch wie folgt formulieren lässt: $(H_2O)_5FeO-OH^{2+} + O_2H^- \rightleftharpoons (H_2O)_5FeO^{3+} + OH^- + O_2H^- \longrightarrow (H_2O)_5FeO-O_2H^{2+} + OH^-$. S_H-Reaktionen geht H_2O_2 in Anwesenheit von Radikalen wie XO_2 (gewinnbar aus HXO_2 und HXO_3; X = Br, I) oder Fe^{2+} (vier ungepaarte Elektronen) ein: $HOOH + XO_2 \longrightarrow HOXO_2 + OH$;$HOOH + Fe^{2+} \longrightarrow FeOH^{2+} + OH$ (vgl. unten, Fentons Reagenz). S_E-Reaktionen führen zur Substitution eines Protons in H_2O_2 (vgl. Umsetzung von H_2O_2 mit HOCl (S. 568) oder mit $Fe(OH_2)_6^{3+}$ (Gl. (13.6))).

alkalischer gemäß (13.9) ab.



(13.11a)



(13.11b)

Bei den bisher besprochenen Redoxreaktionen des Wasserstoffperoxids änderte sich die Oxidationsstufe der Eduktpartner jeweils gleich um zwei Einheiten. Es sind jedoch auch Redoxprozesse bekannt, die mit einem Oxidationsstufenwechsel von nur einer Einheit verbunden sind. So erfolgt etwa mit Fe^{2+}-Ionen eine stufenweise Reduktion von Wasserstoffperoxid zur Oxidationsstufe des Wassers $H_2O_2 + e^- \longrightarrow HO^- + HO$; $HO + e^- \longrightarrow HO^-$ (k = Geschwindigkeitskonstante, τ = Halbwertszeit; an Eisen koordiniertes Wasser blieb unberücksichtigt):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO \quad k = 76 \quad 1\,mol^{-1}\,s^{-1} \quad \tau_c = 1 = 1.3 \cdot 10^{-2}\,s,$$

$$Fe^{2+} + HO \longrightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad k = 3 \cdot 10^8 \quad 1\,mol^{-1}\,s^{-1} \quad \tau_c = 1 = 3.3 \cdot 10^{-9}\,s.$$

In Anwesenheit überschüssigen Wasserstoffperoxids setzen sich die intermediär gebildeten HO-Radikale zusätzlich mit diesem zu HO_2-Radikalen um ($HO + H_2O_2 \longrightarrow H_2O + HO_2$), welche ihrerseits von den entstandenen Fe^{3+}-Ionen zu O_2 oxidiert werden. HO und Fe^{3+} bewirken mithin eine stufenweise Oxidation von Wasserstoffperoxid zu Sauerstoff: $H_2O_2 \longrightarrow H^+ + HO_2 + e^-$; $HO_2 \longrightarrow H^+ + O_2 + e^-$ (es wird allerdings auch eine Oxidation von Fe^{2+} im Sinne von (13.6) gemäß $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{II}(O_2H_2)^{2+} \longrightarrow Fe^{IV}O^{2+} + H_2O$ diskutiert. Führt man die Fe^{2+}/H_2O_2-Umsetzungen in Anwesenheit gesättigter organischer Verbindungen HR durch, so reagieren die HO-Radikale auch mit diesen unter H-Abstraktion ($HO\bullet + HR \longrightarrow HOH + \bullet R$). Darüber hinaus vermögen sich die HO-Radikale an Mehrfachbindungen ungesättigter organischer Verbindungen zu addieren. Man verwendet deshalb Gemische von Eisen(II)-Salzen und Wasserstoffperoxid (Fenton'sches Reagenz) in der organischen Chemie zu Oxidationszwecken, wobei man zweckmäßig Wasserstoffperoxid langsam zu einer Fe^{2+}-haltigen Lösung der betreffenden organischen Verbindung tropft, um die Konzentration des – ebenfalls mit HO-Radikalen reagierenden – Wasserstoffperoxids klein zu halten.

Säure-Base-Verhalten. Als Säure ($H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO_2^-$) ist Wasserstoffperoxid etwas stärker als Wasser. Die Dissoziationskonstante beträgt bei 20 °C $2.4 \cdot 10^{-12}$ (Wasser $K = 1.8 \cdot 10^{-16}$), entsprechend einer Wasserstoffionen-Konzentration von rund 10^{-6} in 1-molarer Lösung. Wasserstoffperoxid ist also eine sehr schwache Säure, deren Salze (Peroxide) dementsprechend in Wasser stark hydrolysiert sind. Als Base ($H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O_2^+ + OH^-$) ist Wasserstoffperoxid wesentlich schwächer als Wasser. Es lassen sich jedoch Protonenaddukte wie $H_3O_2^+SbF_6^-$ mit starken Säuren (z. B. $HSbF_6$) als farblose Feststoffe isolieren. Das mit H_2N-OH isoelektronische Kation H_2O-OH^+ zerfällt bei leicht erhöhter Temperatur (um 50 °C) unter O_2-Abgabe ($2\,H_3O_2^+ \longrightarrow 2\,H_3O^+ + O_2$). Ähnlich wie H_3O^+, das H_2O-Moleküle über H-Brücken zu binden vermag (vgl. S. 593), existiert auch ein Addukt von $H_3O_2^+$ mit H_2O_2 der Konstitution $HOOH-H\cdot\cdot O_2H_2$.

Verwendung

Wasserstoffperoxid (Weltjahresproduktion: Millionentonnenmaßstab) findet u. a. als Bleichmittel zum Bleichen von Haaren (Blondfärben), Stroh, Federn, Schwämmen, Elfenbein, Stärke, Leim, Leder, Pelzwerk, Wolle, Baumwolle, Seide, Kunstfaserstoffen, Fetten, Papier, Ölen usw. Verwendung. Der mengenmäßig größte Anteil entfällt auf die Papierherstellung. H_2O_2 wird entweder als solches in wässeriger Lösung oder – z. B. im Persil und allen neueren Wasch- und

Bleichmitteln – gebunden in Natriumperborat $NaB(OH)_2(O_2) \cdot 3\,H_2O$ oder in Natriumcarbonat-Perhydrat $Na_2CO_3 \cdot 1.5\,H_2O_2$ (s. dort) eingesetzt. Außerdem wird es wegen seiner desinfizierenden Wirkung in Form einer 3 %-igen Lösung oder an organische Stoffe gebunden für medizinische und kosmetische Zwecke gebraucht; so ist z. B. das Ortizon eine feste Additionsverbindung von Wasserstoffperoxid und Harnstoff. Als Sauerstoffüberträger nutzt man H_2O_2 zur Reinigung von Haushalts- und Industrieabwässern, zur Gewinnung von Peroxoverbindungen und insbesondere zur Epoxidierung ungesättigter organischer Verbindungen.

Salze von H_2O_2

Wichtige Salze des Wasserstoffperoxids sind das Natriumperoxid Na_2O_2 und das Bariumperoxid BaO_2.

Natriumperoxid. Darstellung. Natriumperoxid wird technisch durch Verbrennen von Natrium an der Luft dargestellt:

$$2\,Na + O_2 \rightleftharpoons Na_2O_2 + 504.9\,kJ\,.$$

Und zwar führt man zwecks Vermeidung einer zu großen lokalen Wärmeentwicklung (Wiederzerfall des gebildeten Peroxids) das Natrium bei 300–700 °C in Aluminiumgefäßen einem trockenen, kohlendioxidfreien Luftstrom entgegen, sodass nach Einsetzen des Prozesses das noch frische Natrium zuerst in sauerstoffarmer, verbrauchter Luft zu Na_2O verbrennt und sich erst später mit sauerstoffreicher Luft bei ca. 350 °C vollends zu Na_2O_2 umsetzt (Gegenstromprinzip). Auch Drehtrommeln werden zur technischen Darstellung verwendet, wobei das Natrium bei 150–200 °C zuerst in Na_2O und dann bei 350 °C weiter zu Na_2O_2 oxidiert wird. Einwirkung von O_2 bei 150 bar und 450 °C führt Na_2O_2 (diamagnetisch) in Natriumhyperoxid NaO_2 (paramagnetisch) über (vgl. hierzu S. 1514).

Eigenschaften. Natriumperoxid ist ein farbloses (wegen anwesendem gelbem NaO_2 meist blassgelbes), fast unzersetzt schmelzbares (Smp. 675 °C), sehr hygroskopisches, thermisch bis 500 °C stabiles Pulver von stark oxidierenden Eigenschaften. So reagiert es z. B. explosionsartig mit oxidierbaren Stoffen wie Schwefel, Kohlenstoff oder Aluminiumpulver und ist beim Zusammenbringen mit organischen Substanzen (z. B. Sägemehl, Eisessig) sehr feuergefährlich. Löst man Natriumperoxid unter intensiver Kühlung in Wasser, so erhält man eine Lösung, die infolge hydrolytischer Spaltung wie ein Gemisch aus Natronlauge und Wasserstoffperoxid wirkt (s. oben):

$$Na_2O_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_2O_2 + 2\,NaOH\,.$$

Ohne Kühlung löst sich das Natriumperoxid unter lebhafter Sauerstoffentwicklung, da infolge der durch die starke Lösungswärme (exotherme Bildung des Hydrats $Na_2O_2 \cdot 8\,H_2O$) bedingten Temperatursteigerung das Wasserstoffperoxid unter der katalytischen Wirkung des hydrolytisch gebildeten Alkalihydroxids rasch in Wasser und Sauerstoff zerfällt:

$$Na_2O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2\,.$$

Verwendung. Wegen seiner starken oxidierenden und damit auch bleichenden Wirkung findet Natriumperoxid in ausgedehntem Maße Verwendung zur Papier- und Textilbleiche. Die in der wässerigen Lösung vorhandene Natronlauge wird dabei durch Schwefelsäure ($OH^- + H^+ \longrightarrow H_2O$) oder durch Magnesiumsulfat ($2\,OH^- + Mg^{2+} \longrightarrow Mg(OH)_2$) unschädlich gemacht. Zeitweilig war Natriumperoxid ein Bestandteil von Waschmitteln; seit 1939 dürfen aber natriumperoxidhaltige Waschmittel wegen ihrer Feuergefährlichkeit bei uns nicht mehr hergestellt werden. Wichtig ist das Natriumperoxid noch als Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Peroxoverbindungen. Auf die Freisetzung von O_2 gemäß $Na_2O_2 + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + \frac{1}{2}\,O_2$ gründet sich die Anwendung von Na_2O_2 in Atemgeräten (für Taucher, Feuerwehrleute, in Unterseebooten; in Raumkapseln wird das leichtere Lithiumperoxid Li_2O_2 eingesetzt).

Bariumperoxid. Bariumperoxid wird technisch durch Erhitzen von lockerem, porösem Bariumoxid im Luftstrom bei 500–600 °C und 2 bar Druck gewonnen:

$$2\,BaO + O_2 \rightleftharpoons 2\,BaO_2 + 143\,kJ\,.$$

Da die Bildungsreaktion mit Wärmeabgabe und Volumenverminderung verbunden ist, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach links. Man kann daher den Sauerstoff der Luft bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck binden und bei höherer Temperatur und erniedrigtem Druck wieder entbinden (bei 795 °C erreicht der O_2-Druck von BaO_2 den Wert einer Atmosphäre). Hiervon hat man früher einmal (ab 1886) zur technischen Darstellung von Sauerstoff aus Luft Gebrauch gemacht, bevor dieses Brin-Verfahren durch die Wasserelektrolyse und dann durch die Luftverflüssigung und -zerlegung (ab 1895) ersetzt wurde. Bariumperoxid wird u. a. als Sauerstoffträger zur Entzündung von Zündsätzen – z. B. Thermitgemischen (s. dort) – verwendet.

2 Der Schwefel

Nachfolgend wird zunächst der elementare Schwefel, der in mehreren unterschiedlichen Formen S_n existiert, behandelt, und zwar erst der Octaschwefel S_8 (Trivialname: Schwefel), dann andere Schwefel-Allotrope S_n, schließlich Schwefel-Ionen $S_n^{m+/m-}$. Es folgt die Besprechung der Wasserstoff-, Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Schwefels.

2.1 Das Element Schwefel

i **Geschichtliches** (vgl.Tafel II). Schwefel war wegen seines elementaren Vorkommens bereits in prähistorischen Zeiten bekannt. Er ist neben Kohlenstoff das einzige in der Antike genutzte Nichtmetall (Verwendung als Räuchermittel, bei religiösen Zeremonien, Baumwollbleichern, Zündholzmachern, Apothekern, zur Schwarzpulverherstellung). Der Name Schwefel leitet sich wohl von zu sweban (althochdeutsch) = einschlafen ab, der Name Sulfur von skulbari (sanskrit) = Feind des Kupfers. Im Mittelalter war Sulfur oder Sulphur (lat.) ein Synonym für die Eigenschaft der Brennbarkeit.

i **Physiologisches.** Der Mensch enthält ca. 2.5 g des essentiellen Elements Schwefel pro kg Gewebe in gebundener Form (z. B. in Aminosäuren wie Cystein, Methionin sowie Coenzymen, Enzymen und Vitaminen wie Thiamin, Biotin, Ferredoxin und anderen Eisenproteiden; schwefelreich sind insbesondere die Haare und Nägel). Schwefel wirkt nicht als solcher, sondern nur nach Umwandlung in H_2S oder SO_2 in Berührung mit lebenden Substanzen giftig und kann aus letzterem Grunde zur Bekämpfung von Rebenmehltau, Spinnmilben, Pilzkrankheiten, Krätze usw. (jeweils Überführung in H_2S) eingesetzt werden (bezüglich der schädigenden Wirkung von Schwefel in oxidierter Form vgl. den sauren Regen, S. 582).

2.1.1 Vorkommen

Schwefel kommt wie der homologe Sauerstoff in der Natur sowohl in freiem wie gebundenem Zustande vor, ist aber rund 1000-mal seltener als dieser. Mächtige Lager des Elements finden sich vor allem in Italien (Sizilien), Nordamerika (Louisiana und Texas), Mittelamerika (Mexiko), Südamerika (Peru, Chile), Japan (Hokkaido) und Polen. Anorganisch gebundener Schwefel findet sich vorwiegend in Form von Sulfiden und Sulfaten. Die Sulfide bezeichnet man je nach ihrem Aussehen als Kiese, Glanze und Blenden; die meistverbreiteten unter ihnen sind der Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit) FeS_2, der Kupferkies (Chalkopyrit) $CuFeS_2$, der Arsenkies (Giftkies, Arsenopyrit) FeAsS, der Bleiglanz PbS, der Kupferglanz Cu_2S, der Molybdänglanz MoS_2,

die Zinkblende ZnS, der Zinnober HgS, der Realgar As_4S_4, das Auripigment As_2S_3. Die wichtigsten Sulfate der Natur sind Calciumsulfat (Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und Anhydrit $CaSO_4$), Magnesiumsulfat (Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ und Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$), Bariumsulfat (Schwerspat $BaSO_4$), Strontiumsulfat (Cölestin $SrSO_4$) und Natriumsulfat (Glaubersalz $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$).

Als Bestandteil der Eiweißstoffe findet sich der Schwefel in der Biosphäre (Pflanzen- und Tierreich) auch organisch gebunden. Der bei der Verwesung von Tierleichen oder beim Faulen von Eiern auftretende üble Geruch rührt beispielsweise hauptsächlich von Schwefelverbindungen (Schwefelwasserstoff H_2S, Mercaptanen RSH) her, die sich bei der Eiweißfäulnis bilden. Steinkohlen – die ja pflanzlichen Ursprungs sind – weisen bis zu 8 % Schwefel, teils in organischer Bindung, teils in Form von Schwefelkies auf. Erdöl enthält ebenfalls organisch gebundenen Schwefel, Erdgas Schwefelwasserstoff (vgl. auch S. 605). Erwähnenswert ist das Vorkommen von Schwefel neben Schwefelsäure in der Venusatmosphäre sowie der Schwefelvulkanismus auf dem Jupitermond Io (überwiegend SO_2 mit 3–10 mol-% SO).

Isotope (vgl. Anh. III). Der natürlich vorkommende Schwefel besteht aus den vier Isotopen $^{32}_{16}S$ (95.02 %), $^{33}_{16}S$ (0.75 %), $^{34}_{16}S$ (4.21 %) und $^{36}_{16}S$ (0.02 %). $^{33}_{16}S$ kann in Schwefelverbindungen für NMR-spektroskopische Untersuchungen genutzt werden. Das künstlich erhältliche radioaktive Nuklid $^{35}_{16}S$ (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 87.9$ Tage) dient bei mechanistischen Untersuchungen zum Markieren von Schwefelverbindungen und kann in der Photographie zur Konturierung unterbelichteter Bilder dienen, indem man auf letztere nach Behandlung mit einer alkalischen $^{35}_{16}S$-Thioharnstoff-Lösung einen unterbelichteten Film legt.

2.1.2 Gewinnung

Die technische Gewinnung von Schwefel (S_8) erfolgt teils aus elementarem Vorkommen, teils durch Oxidation von Schwefelwasserstoff oder durch Reduktion von Schwefeldioxid, teils durch Zersetzung von Disulfid:

$$H_2S \xrightarrow{\text{Oxidation}} S \xleftarrow{\text{Reduktion}} SO_2; \quad S_2^{2-} \xrightarrow{\text{Zersetzung}} S + S^{2-}.$$

Etwa 40 % der Weltproduktion an Schwefel (über 40 Millionen Tonnen pro Jahr) basiert auf Lagerstätten von Elementarschwefel (geschätzter Weltvorrat über 600 Millionen Tonnen), der Rest insbesondere auf H_2S-haltigen Stoffen (Erdöl, Erdgas; geschätzter Weltvorrat an H_2S-Schwefel etwa 1 Milliarde Tonnen), auf Schwefeldioxid sowie auf Pyrit FeS_2 (geschätzter Weltvorrat an FeS_2-Schwefel 1.5 Milliarden Tonnen; Weltreserven an Schwefel ca. 25 Megatonnen). Etwa 90 % der gesamten Schwefelproduktion (aus S, H_2S, SO_2) wird zur Schwefelsäure verarbeitet.

Bezüglich der Darstellung anderer allotroper Modifikationen des Schwefels (S_6, S_7, S_9, S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{15}, S_{18}, S_{20}, S_∞) im Laboratorium vgl. S. 614.

Aus natürlichen Vorkommen. In Louisiana und Texas, wo der Schwefel mit einer Mächtigkeit von 60 bis 100 m in Tiefen von 400 bis 800 m unter einer Gesteinsschicht vorkommt, wird der Schwefel nach einem von dem deutsch-amerikanischen Chemiker H. Frasch (1851–1914) im Jahre 1900 entwickelten Verfahren durch Ausschmelzen unter Tage mit überhitztem Wasser gewonnen. Diesem Verfahren, das in neuerer Zeit auch in Mexiko (Salzdome im Golf von Mexiko) angewandt wird, ist die außerordentliche Steigerung der amerikanischen Schwefelerzeugung zu verdanken.

Das **Frasch-Verfahren** beruht darauf, dass in das Schwefellager in Bohrabständen von etwa 100 m ein etwa 25 cm weites Eisenrohr eingetrieben wird, welches innen koaxial zwei weitere Rohre von 15 bzw. $7\frac{1}{2}$ cm lichter Weite trägt. Durch das äußere Rohr wird überhitztes Wasser von 155–157 °C unter einem Druck von 25 bar eingepreßt, welches unten (Abb. 13.20) den umgebenden Schwefel (Smp. 119 °C) schmilzt (je t Schwefel werden 10–15 t überhitztes Wasser benötigt; da die Viskosität des Schwefels ab 157 °C stark zunimmt darf das Wasser 157 °C nicht

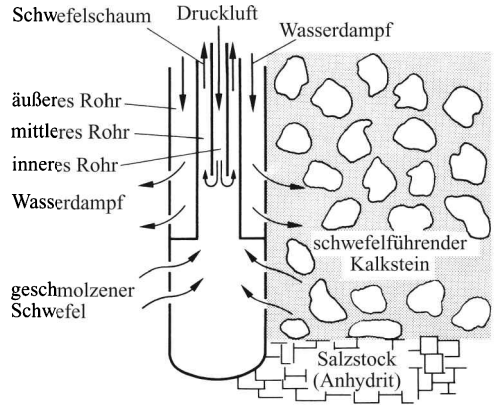


Abb. 13.20 Fußkörper der Schwefelpumpe von H. Frasch.

übersteigen, um Rohrverstopfungen zu vermeiden). Durch das innere Rohr tritt heiße Preßluft von 40 bar ein, durch welche der geschmolzene Schwefel im mittleren Rohr hochgepreßt wird. Der oben flüssig auslaufende Schwefel erstarrt in Bretterverschlägen zu riesigen Schwefelklötzen von mehr als 1000 t oder wird flüssig weiterbefördert. Die Reinigung des so gewonnenen Rohschwefels (98–99.9 %-ig) erfolgt durch Destillation. In Sizilien, das bis 1914 der Hauptproduzent von Schwefel war, findet sich der Schwefel in Form eines von gediegenem Schwefel durchsetzten Gesteins wenig unterhalb der Erdoberfläche. Aus diesem Schwefelgestein wurde der Schwefel durch Ausschmelzen gewonnen. Die hierfür erforderliche Wärme erzeugte man in etwas primitiver Weise durch Verbrennen eines Teils des Schwefels ($\frac{1}{8}\,S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297\,kJ$) in Meilern oder Ringöfen.

Aus Schwefelwasserstoff. Große Bedeutung besitzt in neuerer Zeit die Darstellung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff, der in den bei der Gewinnung oder Aufbereitung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl) anfallenden Gasen (Heizgas, Koksofengas, Wassergas, Synthesegas usw.) oder in Erdgasen enthalten ist bzw. bei der Entschwefelung von Erdöl (s. u.) anfällt. Die Umwandlung dieses Schwefelwasserstoffs in Schwefel erfolgt ganz allgemein durch Verbrennen mit Sauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren in zwei Stufen:

$$H_2S + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_2 + H_2O + 518.37\,kJ \tag{13.12}$$

$$SO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow \frac{3}{8}\,S_8 + 2\,H_2O + 145.66\,kJ \tag{13.13}$$

$$3\,H_2S + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow \frac{3}{8}\,S_8 + 3\,H_2O + 664.03\,kJ. \tag{13.14}$$

da bei direkter Oxidation zu Schwefel gemäß (13.14) die gesamte Verbrennungsenthalpie im Kontakt frei wird, wo sie nur schwierig zu beherrschen ist (bei zu hoher Temperatur entsteht SO_2 statt S). Die Zerlegung des Vorgangs in die beiden Stufen (13.12) und (13.13), von denen nur die zweite – schwächer exotherme – eines Katalysators bedarf, beseitigt diese Schwierigkeit. Der gebildete Schwefel ist sehr rein (durchschnittlich 99.5 %-ig).

Bei diesem als Claus-Verfahren bezeichneten Prozess wird das H_2S-haltige Gas im Gemisch mit der gemäß (13.14) benötigten Menge Sauerstoff zunächst in einer Brennkammer zur Reaktion gebracht (60–70 % Umsatz zu Schwefel; Rest H_2S und SO_2) und anschließend in einem ersten Reaktor bei 300 °C an einem Co/Mo-Katalysator (fein verteilt auf Al_2O_3) sowie in einem zweiten Reaktor bei 170 °C an einem oberflächenreichen Al_2O_3-Katalysator praktisch vollständig in Schwefel verwandelt. Das im Claus-Ofen eingesetzte H_2S-haltige Sauergas trennt man

aus dem Heiz-, Koksofen-, Wasser-, Synthese-, Erdgas durch chemische oder physikalische Absorption ab (vgl. S. 624) und regeneriert es anschließend aus den Absorptionsflüssigkeiten oder -stoffen. Die Abtrennung des organisch gebundenen Erdöl-Schwefels in Form von H_2S (Erdöl-Entschwefelung), die zur Gewinnung umweltfreundlicher, bei ihrer Verbrennung nur wenig SO_2 emittierender Brennstoffe durchgeführt wird, erfolgt durch Hydrierung an Co-haltigen MoS_2- oder WS_2-Katalysatoren (fein verteilt auf Al_2O_3) bei ca. 400 °C und erhöhtem Druck (Hydrodesulfurierung). Zugleich wird im Erdöl gebundener Stickstoff als NH_3 (Hydrodenitrifizierung) und gebundener Sauerstoff als H_2O (Hydrodeoxygenierung) herausgespalten.

Aus Schwefeldioxid. Auch das in manchen technischen Gasen, z. B. Konvertergasen (S. 1689) und Röstgasen (S. 655), enthaltene Schwefeldioxid kann zur Schwefelgewinnung nutzbar gemacht werden, indem man das Schwefeldioxid in einen mit Koks beschickten heißen Generator einbläst, wobei Reduktion zu Schwefeldampf erfolgt:

$$SO_2 + C \rightleftharpoons CO_2 + S\,.$$

Das Verfahren hat technisch keine Bedeutung, da SO_2 in der Regel zu H_2SO_4 weiter verarbeitet wird.

Aus Pyrit. Erhitzen von Pyrit auf 1200 °C unter Luftabschluss führt zu einer Spaltung gemäß $83\,kJ + FeS_2 \longrightarrow FeS + \frac{1}{8}\,S_8$ in Schwefel und Eisen(II)-sulfid (Outokumpu-Verfahren).

2.1.3 Physikalische Eigenschaften

Schwefel kommt in mehreren festen, flüssigen und gasförmigen Zustandsformen vor, von denen im Folgenden nur die wichtigsten angeführt seien:

$$[S_\alpha \underset{\text{Ump.}}{\overset{95.6\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} S_\beta] \underset{\text{Smp.}}{\overset{119.6\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} [S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi \rightleftharpoons S_\mu] \underset{\text{Sdp.}}{\overset{444.6\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} [S_8 \rightleftharpoons S_7 \rightleftharpoons S_6 \rightleftharpoons S_5 \rightleftharpoons S_4 \rightleftharpoons S_3 \rightleftharpoons S_2 \rightleftharpoons S]$$

rhombisch monoklin — dünn-/zäh-/dünnflüssig — (445–2200 °C)

hellgelb hellgelb — *gelb dunkelrotbraun* — *dunkelrotbraun*

temperaturabhängiges Gleichgew. — temperaturabhängiges Gleichgew.

fester Schwefel $\rightleftharpoons$ **flüssiger Schwefel** $\rightleftharpoons$ **gasförmiger Schwefel**

(abgeschreckt: plastischer Schwefel)

Nachfolgend sollen zunächst die drei Aggregatzustände des Schwefels, dann im Zusammenhang mit dem Zustandsdiagramm des Schwefels Gesetzmäßigkeiten der Phasenübergänge besprochen werden.

Aggregatzustände des Schwefels

Fester Schwefel (vgl. Taf. III). Die bei gewöhnlicher Temperatur thermodynamisch allein beständige feste Modifikation des Schwefels ist der sogenannte rhombische Schwefel oder α-Schwefel α-S_8 (Smp. 112.8 °C bei raschem Erhitzen; Dichte = 2.06 g cm^{-3}). Die spröden Kristalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sowie Ether, wenig löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Aceton sowie Benzol, leicht löslich in Kohlenstoffdisulfid, Iodoform. Reinster α-Schwefel erscheint bei 20 °C gelb mit Grünstich, unterhalb −80 °C schneeweiß, wogegen handelsüblicher, durch Spuren S_6 und S_7 verunreinigter S_8-Schwefel die charakteristisch schwefelgelbe Farbe besitzt, die sich beim Erwärmen etwas vertieft, beim Abkühlen aufhellt. Bei 95.6 °C verwandelt sich der α-Schwefel unter geringem Wärmeverbrauch (3.2 kJ mol^{-1} S_8) und Volumenvergrößerung langsam in eine zweite, fast farblose, etwas weniger dichte feste Modifikation, den so genannten monoklinen Schwefel oder β-Schwefel β-S_8 (Smp. 119.6 °C bei raschem Erhitzen; Dichte = 2.00 g cm^{-3}), der ebenfalls in Kohlenstoffdisulfid leicht löslich ist und dessen Dampfdruck bei 100 °C bereits so groß ist, dass er im Hochvakuum sublimiert werden kann. Oberhalb der Umwandlungstemperatur (Umwandlungspunkt) ist nur der monokline, unterhalb

nur der rhombische Schwefel beständig); die Umwandlungsgeschwindigkeit ist allerdings unter normalen Bedingungen so klein, dass beispielsweise Nadeln des bei höherer Temperatur gewonnenen monoklinen Schwefels bei Zimmertemperatur erst im Laufe einiger Tage unter Bildung kleiner rhombischer Kriställchen zerfallen. Eine dritte Modifikation des S_8-Schwefels stellt perlmuttfarbener, monokliner γ-Schwefel γ-S_8 dar (Smp. 108.6 °C bei raschem Erhitzen: Dichte um 2.03 g cm^{-3}). Er wird u. a. durch langsames Abkühlen einer konzentrierten Lösung von Schwefel in EtOH sowie CS_2 sowie durch Zersetzung von EtOCSSCu mit Pyridin erhalten und geht oberhalb (unterhalb) 95.6 °C in β-Schwefel (α-Schwefel) über.

Die Lösungen des α-, β- und γ-Schwefels in CS_2 sind identisch und zeigen die gleiche, einer Molekülgröße S_8 entsprechende Gefrierpunktserniedrigung. Auch die Kristalle des α-, β- und γ-Schwefels sind aus solchen S_8-Molekülen – nur in verschiedener Anordnung – aufgebaut. Letztere haben die Gestalt eines gewellten Achtrings (Kronenform; Näheres S. 615).

Neben S_8 existieren viele weitere Normaldruck-Modifikationen des Schwefels, die Schwefelringe enthalten ($n = 5$ bis weit über 30; bisher über 20 Modifikationen in reiner Form bekannt) bzw. aus Schwefelketten aufgebaut sind ($n = 2$ bis 4, unter 10^2 bis zu 10^6). Auf sie wird weiter unten näher eingegangen (vgl. allotrope Modifikationen des Schwefels). Darüber hinaus kennt man Hochdruck-Modifikationen des Schwefels: Und zwar verwandelt sich S_8-Schwefel bei Drücken oberhalb 120 kbar in eine dichtere S_6-Nichtmetall-Modifikation ($d = 2.21$ g cm^{-3} bei Raumtemperatur), oberhalb 330 kbar in eine Halbmetall-Modifikation (Halbleiter; Struktur unbekannt), oberhalb von 830 kbar bzw. oberhalb 1620 kbar in Metall-Modifikationen mit Schichtstruktur (orthorhombisch, Koordinationszahl des Schwefels gleich 4) bzw. mit Raumstruktur (rhomboedrische Struktur des β-Poloniums, Koordinationszahl des Schwefels gleich 6; $d = 6.6$ g cm^{-3} bei 2050 kbar). Die beiden metallischen Modifikationen werden bei 10 bzw. 17 K supraleitend.

Flüssiger Schwefel weist viele, bei keiner anderen Flüssigkeit beobachtete Eigenschaften auf, wie etwa das Studium des Erwärmens und Abkühlens von Schwefelschmelzen lehrt.

Erwärmen von Schwefelschmelzen. Der monokline β-Schwefel schmilzt bei 119.6 °C (idealer Smp. des Schwefels) zu einer dünnen, durchsichtigen, hellgelben Flüssigkeit, dem so genannten λ-Schwefel. Kühlt man diese Flüssigkeit unmittelbar nach dem Schmelzen ab, so erstarrt sie wieder bei 119.6 °C und löst sich nach dem Erstarren vollständig in Kohlenstoffdisulfid auf. Aus der CS_2-Lösung kristallisiert α-Schwefel aus. Somit sind in der Lösung und damit auch in der Schmelze unveränderte S_8-Ringe enthalten ($S_\lambda = S_8$). Läßt man jedoch die Schmelze einige Stunden oberhalb des Schmelzpunktes stehen, so tritt mit ihr eine Veränderung ein, indem bis zu einem Gleichgewicht andere, in der S_8-Schmelze gelöste Schwefelmoleküle entstehen, nämlich niedermolekulare Schwefelringe S_n (π-Schwefel) mit von 8 verschiedener Ringgröße ($n = 5$ bis über 30, insbesondere 6, 7, 9, 12; vgl. Abb. 13.21a) sowie hochmolekulare Schwefelketten S_x (μ-Schwefel; $x =$ unter 10^2 bis 10^6). Kühlt man eine Schmelze, die längere Zeit (12 Stunden) bei 120 °C getempert wurde, ab, so erstarrt sie bei niedrigerer Temperatur konstant bei 114.5 °C (realer Smp. des Schwefels), weil der gebildete π- und μ-Schwefel wie ein Fremdstoff den Erstarrungspunkt des λ-Schwefels herabsetzt (der Schmelzpunkterniedrigung von ca. 5 °C entspricht ein Fremdmolekülgehalt von etwa 5 Mol-%). Schreckt man die betreffende Schmelze durch Eingießen in kaltes Wasser ab und versucht sie in Schwefelkohlenstoff zu lösen, so bleibt der aus dem λ-Schwefel entstandene Anteil an hochmolekularem μ-Schwefel als gelbes, in CS_2 unlösliches Pulver zurück.

Bei weiterer Steigerung der Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht $S_\lambda \rightleftharpoons S_\pi \rightleftharpoons S_\mu$ nach der Seite der hochmolekularen S_μ-Modifikation hin (Abb. 13.21a). Gleichzeitig wird die oberhalb des Schmelzpunktes strohgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit zunehmend dunkelrotbraun und zähflüssig. Die Viskosität steigt bei 159 °C an (um etwa das Tausendfache), erreicht bei 243 °C ein Maximum und nimmt bei hohen Temperaturen wieder ziemlich rasch ab. Die Viskositätserhöhung oberhalb von 159 °C ist hierbei in erster Linie auf eine drastische

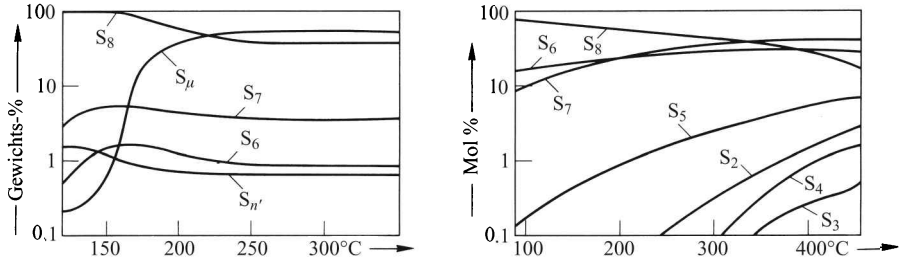


Abb. 13.21 Molekulare Zusammensetzung (logarithmischer Maßstab) von (a) flüssigem Schwefel ($S_{n'}=S_\pi$ ohne S_6, S_7), (b) von gesättigtem Schwefeldampf über flüssigem Schwefel in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zunahme des S_μ-Gehaltes, die Viskositätserniedrigung im Bereich oberhalb von 243 °C auf eine Abnahme der mittleren Kettenlänge des μ-Schwefels zurückzuführen. Bei 400 °C ist die dunkelrotbraune Schmelze, die neben S_λ-, S_π- und S_μ-Schwefel zusätzlich in äußerst geringer Konzentration auch Schwefelmoleküle $S_{<6}$ enthält, welche u. a. die Farbe der Schmelze mitbestimmen, wieder vollkommen dünnflüssig, und bei 444.6 °C siedet schließlich die Flüssigkeit.

Abkühlen von Schwefelschmelzen. Bei langsamem Abkühlen treten alle genannten Zustände des Schwefels in umgekehrter Reihenfolge auf. Kühlt man etwa flüssigen Schwefel in einem großen Tiegel ab, bis sich eine Kruste über der Schmelze gebildet hat, durchstößt die Kruste und gießt den restlichen flüssigen Schwefel aus, so findet man die Wände des Tiegels mit langen, glashellen, fast farblosen Nadeln des monoklinen β-Schwefels bedeckt. Diese werden nach Ablauf mehrerer Stunden matt und zerbrechlich, da sie unterhalb des Umwandlungspunktes zu rhombischem Schwefel zerfallen. Schreckt man dagegen die Schmelze von einer Temperatur oberhalb des Viskositätsmaximums ab, indem man sie in dünnem Strahl in kaltes Wasser gießt, so erhält man die Flüssigkeit als unterkühlte Schmelze. Die gebildete, in Pyridin lösliche, metastabile Masse ist braungelb, plastisch und zäh-elastisch und wird daher plastischer Schwefel genannt. Die Bestandteile des plastischen Schwefels (hauptsächlich λ- und μ-Schwefel, etwas π-Schwefel) lassen sich mithilfe von Schwefelkohlenstoff in CS_2-unlöslichen gelben μ- und CS_2-löslichen λ- und π-Schwefel trennen (s. unten). Die beim Ziehen des plastischen Schwefels entstehenden Fäden haben für kurze Zeit eine erhebliche Zugfestigkeit. Plastischer Schwefel erhärtet infolge Auskristallisierens des als Weichmacher dienenden λ-Schwefels mit der Zeit zu einem festen Gemisch von λ- und μ-Schwefel. Der nach Extraktion von λ-Schwefel mit CS_2 verbleibende μ-Schwefel wandelt sich langsam in stabileren λ-Schwefel um ($\tau_{½}$ bei 76 °C 50 h, bei 92 °C 1 h). Somit ist Schwefel die einzige anorganische Substanz, die beim Erhitzen polymerisiert und beim langsamen Abkühlen depolymerisiert. μ-Schwefel, dessen Depolymerisation durch beigemengte Stabilisatoren unterdrückt wird, kommt als Crystex in den Handel.

Der Anteil des μ-Schwefels ist in sehr rasch bzw. sehr langsam von 122 °C auf Raumtemperatur abgekühlten Schmelzen klein (um 0.2 %) in mittelschnell abgekühlten Schmelzen (Abkühlzeit ca. 2 h) vergleichsweise hoch (2.0–3.5 %). Dies zeigt, dass π-Schwefel auf dem Wege über μ-Schwefel in λ-Schwefel übergeht, wobei μ-Schwefel rascher entsteht als verschwindet (die Schwefelschmelzen enthalten bei 122 °C praktisch keinen μ-Schwefel, sondern neben λ- nur π-Schwefel). Für die Zusammensetzung des technisch meist über die flüssige Phase gewonnenen festen Schwefels spielt mithin die Verfestigungsdauer eine wesentlich Rolle. Wird etwa die Schmelze ab 122 °C in ca. 150 h auf 35 °C abgekühlt, so besteht das feste Schwefelprodukt aus S_8 mit Spuren S_7- und μ-Schwefel, wird sie in ca. 2 h abgekühlt, so enthält es 0.2–0.5 % S_6, 0.7–1.7 % S_7, 0.2–0.3 % S_9, 0.4–0.5 % S_{12} und 2.0–3.5 % μ-Schwefel.

Unter geeigneten Bedingungen lässt sich Schwefel für kurze Zeit bei Raumtemperatur in flüssiger Form halten. Gießt man nämlich gesättigte Lösungen von Schwefel in Aceton oder Alkohol rasch und mit nur leichtem Rühren in ein großes Wasservolumen (50 ml pro ml Lösung), so erhält man so genannte Schwefelsole, d. h. – genau genommen – Emulsionen winziger Schwefeltröpfchen (Durchmesser $\leq 1\,\mu m$), die nur langsam (in Tagen) kristallisieren. Schwefelsole können industrielle Anlagen (z. B. zur Schwefelgewinnung durch H_2S-Oxidation) gefährlich stören. Oxidierende Schwefelbakterien nutzen andererseits die Metastabilität der reaktiven Schwefelsole für ihren Stoffwechsel. Ihre Bildung erfolgt hierbei durch Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen (z. B. H_2S oder endständiges S-Atom in Thiosulfat SSO_3^{2-}), ihr Verbrauch u. a. durch energieliefernde Oxidation zu Sulfat SO_4^{2-} (vgl. hierzu Schwefelkreislauf, S. 612).

Gasförmiger Schwefel. Der Dampf über flüssigem Schwefel, der bei 444.6 °C (dem Siedepunkt des Schwefels) 1.013 bar erreicht, besteht zu mindestens 90 % aus S_8, S_7 sowie S_6 und nur untergeordnet aus den kleinen Molekülen S_5, S_4, S_3 und S_2 (vgl. Abb. 13.21). Letztere zeichnen sich durch charakteristische Farben aus:

S_5 *orangerot* S_4 *rot* S_3 *blau* S_2 *violett*

Mit steigender Temperatur bilden sich $S_{2\text{-}5}$ aus $S_{>5}$ in temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichten in zunehmendem Maße. Bei 700 °C und 1 mbar besteht der Schwefeldampf überwiegend aus S_2-Molekülen. Oberhalb 1800 °C beginnen auch die S_2-Moleküle in S-Atome zu dissoziieren, die dann oberhalb von 2200 °C bei Drücken $< 10^{-5}$ mbar dominieren.

Zustandsdiagramm des Schwefels. Phasenübergänge

Die Erscheinungen, dass ein Stoff je nach den Zustandsbedingungen (Temperatur, Druck) in verschiedenen festen Zustandsformen (Modifikationen) existiert, findet sich nicht nur beim Schwefel, sondern auch bei vielen anderen Stoffen, z. B. beim Eisen, Phosphor, Zinn, Kohlenstoff, Ammoniumnitrat, Quecksilbersulfid. Man nennt sie Polymorphie[16] und spricht von polymorphen Modifikationen. Die – bereits beim Sauerstoff beobachtete – Erscheinung, dass Elemente zudem in verschiedenen Molekülgrößen existieren (z. B. S_6, S_7, S_8, S_9) bezeichnet man als Allotropie und spricht von allotropen Modifikationen.

Man unterscheidet zwischen enantiotropen (= wechselseitig umwandelbaren) Modifikationen (z. B. $S_\alpha \rightleftharpoons S_\beta$) und monotropen (= einseitig umwandelbaren) Modifikationen (z. B. $S_\gamma \longrightarrow S_\alpha$ bzw. S_β). Verständlich wird dieses Verhalten aufgrund der Dampfdruckkurven, deren Schnittpunkte nicht nur – wie besprochen (S. 35) – den Schmelzpunkt eines Stoffs, sondern auch den Umwandlungspunkt fester Modifikationen A und B eines Stoffs unter dem eigenen Dampfdruck wiedergibt (Abb. 13.22a, Punkt 1). Unterhalb der Umwandlungstemperatur ist die Form A, oberhalb die Form B die beständigere, da in ersterem Falle A, in letzterem B den geringen Dampfdruck besitzt. Nur beim Umwandlungspunkt selbst können beide feste Modifikationen dauernd nebeneinander bestehen, da sie hier genau den gleichen Dampfdruck aufweisen. Schneidet nun die Dampfdruckkurve der Schmelze die Dampfdruckkurven der beiden festen Modifikationen A und B oberhalb des Umwandlungspunktes 1 (Abb. 13.22a), so wandelt sich beim Erwärmen der Stoff A beim Umwandlungspunkt 1 in die Modifikation B und die Modifikation B beim Schmelzpunkt 2 in die Schmelze um, da stets die Zustandsform mit dem kleinsten Dampfdruck (ausgezogene Kurventeile) die beständigste ist. Schneiden sich die Kurven dagegen unterhalb des Umwandlungspunktes 1 (Abb. 13.22b), so schmilzt der Stoff A beim Erwärmen am Punkt 3, bevor der Umwandlungspunkt 1 erreicht ist; eine Umwandlung von A in B ist daher in diesem

[16] polys (griech.) = viel; morphe (griech.) = Gestalt; Polymorphie = Vielgestaltigkeit; allos (griech.) = ein anderes; trope (griech.) = Umwandlung; Allotropie = Umwandlung in etwas anderes; enantios (griech.) = entgegengesetzt; monos (griech.) = allein.

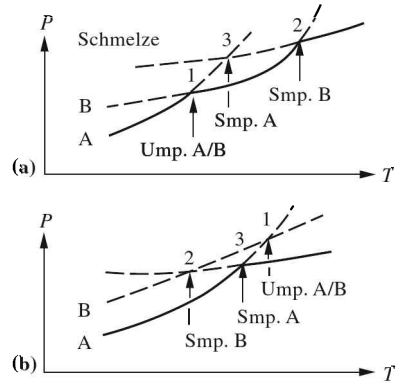


Abb. 13.22 Dampfdruckkurven enantiotroper (a) und monotroper (b) Modifikationen.

Fall nicht möglich. Der Punkt 3 in Abb. 13.22a, der den Schmelzpunkt der bei dieser Temperatur nicht beständigen festen Form A darstellt, kann häufig durch vorsichtige Unterkühlung der Schmelze erreicht werden. Denn wenn man dafür sorgt, dass keine Kristallkeime des Stoffs B zugegen sind, so gelingt es, beim Abkühlen der Schmelze ein Auskristallisieren des Stoffes B beim Punkt 2 zu vermeiden und auf den gestrichelten (metastabilen) Teil der Dampfdruckkurve der Schmelze zu gelangen, bis beim Punkt 3 ein Auskristallisieren des Stoffs A erfolgt. In analoger Weise kann bei monotropen Modifikationen (Abb. 13.22b) durch vorsichtige Unterkühlung der Schmelze bis zum Punkt 2 der Erstarrungspunkt von B erreicht und so die – unter diesen Temperaturbedingungen lediglich metastabile – Modifikation B erhalten werden, die sich dann allerdings von selbst – mehr oder weniger schnell – in die stabile Form A umwandelt.

Die Erscheinung, dass ein in mehreren Modifikationen verschiedenen Energiegehalts existierender Stoff beim Abkühlen nicht gleich in den energieärmsten Zustand, sondern zunächst in eine Zustandsform mittleren Energiegehalts übergeht, ist ein Spezialfall einer als Ostwald'sche Stufenregel bekannten Regel: Ein in mehreren Energiezuständen vorkommendes chemische System geht beim Entzug von Energie nicht direkt, sondern stufenweise in den energieärmsten Zustand über. Die Ostwald'sche Stufenregel wird allerdings besser durch die Ostwald-Vollmer-Regel ersetzt, welche besagt, dass sich zuerst die weniger dichte Modifikation bildet. Da die instabilere Form meist auch die weniger dichte ist, besagen beide Regeln im allgemeinen dasselbe. In Fällen aber, in denen die instabilere Form die dichtere ist (z. B. Diamant im Vergleich zum Graphit) trifft nur die Fassung von Ostwald-Vollmer zu.

Wie aus dem in Abb. 13.23 – vereinfacht – wiedergegebenen Zustandsdiagramm hervorgeht, ist die Druck-Temperatur-Ebene dieses Diagramms durch mehrere Kurvenzüge in vier (verschieden gerasterte) Felder eingeteilt, deren jedes dem Existenzbereich einer der vier wichtigsten Zustandsformen des Schwefels (rhombischer, monokliner, flüssiger, gasförmiger Schwefel) entspricht. Längs der Kurven, in denen je zwei Felder aneinander grenzen, sind je zwei Zustandsformen des Schwefels, in den Punkten 1, 2, 3 und 4 (Tripelpunkte), in denen je drei Felder aneinander stoßen, je drei Zustandsformen des Schwefels miteinander im Gleichgewicht (Punkt 1: 95.6 °C bei 0.0038 mbar; Punkt 2: 119.6 °C bei 0.018 mbar; Punkt 3: 112.8 °C bei 0.013 mbar; Punkt 4: 154 °C bei ca. 1400 bar). Innerhalb der Felder in Abb. 13.23 kann man Druck und Temperatur variieren, ohne den Existenzbereich der betreffenden Schwefelform zu überschreiten (zwei Wahlfreiheiten). Längs der Kurven lässt sich nur Druck bzw. Temperatur festlegen, dann ist die Temperatur bzw. der Druck durch die Kurve zwangsläufig gegeben (eine Wahlfreiheit). Für das Gleichgewicht zwischen 3 Formen des Schwefels (Punkte 1, 2, 3, 4) ist schließlich sowohl Druck wie Temperatur vorgegeben (keine Wahlfreiheit). Der amerikanische Physiker Josiah Willard Gibbs (1839–1903) hat 1878 die vorgenannten, auch beim Wasser (S. 39) bereits beobachteten Beziehungen für heterogene Gleichgewichtssysteme verallgemeinert und quanti-

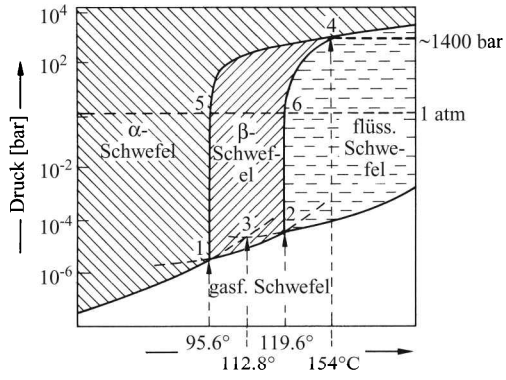


Abb. 13.23 Zustandsdiagramm (vereinfacht) des Schwefels (Smp. γ-Schwefel = 108.6 °C).

tativ zu einer als Gibbs'sches Phasengesetz bekannten Gleichung zusammengefasst:

$$\text{Zahl der Phasen} + \text{Zahl der Freiheitsgrade} = \text{Zahl der Bestandteile} + 2$$

(Phasen = Zustandsformen; Freiheitsgrade = Wahlfreiheiten für Druck und Temperatur; Bestandteile = phasenbildende Molekülsorten des Schwefels (im Falle des Schwefels = 1)).

Da die Kurven, welche benachbarte fest/feste oder fest/flüssige Stoffphasen trennen sehr steil im Druck-Temperatur-Diagramm ansteigen (Ump. 0.04 °C je Bar, Smp. 0.025 °C je Bar), liegen die Tripelpunkte 1 und 2 sehr nahe dem Umwandlungspunkt 5 bzw. Schmelzpunkt 6 des Schwefels bei 1 atm = 1.013 bar. Die Dampfdruckkurve des flüssigen Schwefels erreicht bei 444.6 °C einen Wert von 1 atm und endet bei 1040 °C (kritische Temperatur) und 118 bar (kritischer Druck).

2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Schwefel ist thermisch weniger stabil als Sauerstoff. Die Dissoziationsenergie der S-S-Bindung in S_8 (150 kJ mol^{-1}) ist etwa mit der in I_2 (151 kJ mol^{-1}) vergleichbar (in O_2 498 kJ mol^{-1}). Hiernach sollte bei einer Temperatur von 200 °C und 1 bar, bei welcher 4 % aller I_2-Moleküle in I-Atome gespalten sind (S. 420), $8 \times 4 = 32$ % der *cyclo*-S_8-Moleküle in Form von *catena*-S_8-Diradikalen vorliegen. Tatsächlich ist die Radikalkonzentration in Schwefelschmelzen bei 200 °C noch extrem klein, weil die zugeführte Wärmeenergie zur Umwandlung von S_8 in energiereichere S_n-Modifikation ($n \neq 8$) genutzt wird, wie ausführlich besprochen wurde (vgl. physikalische Eigenschaften). Oberhalb 1000 °C besteht der Schwefeldampf ausschließlich aus O_2-analogen S_2-Molekülen (Dissoziationsenergie O_2/S_2 gleich 498/425 kJ mol^{-1}), die dann ab 2000 °C zunehmend in S-Atome aufspalten.

Redox-Verhalten. S_8-Schwefel verbindet sich schon bei mäßig erhöhter Temperatur mit fast allen Metallen und Nichtmetallen (ausgenommen Gold, Platin, Iridium, Stickstoff, Tellur, Iod und Edelgase). Vielfach verlaufen diese Redox-Reaktionen des Schwefels, bei denen er meist reduziert, seltener oxidiert wird, unter großer Wärmeabgabe. So entzündet er sich z. B. beim Erhitzen an der Luft ab 250 °C und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid ($\frac{1}{8}\,S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297.03\,kJ$). Ebenso vereinigt er sich mit Wasserstoff ($\frac{1}{8}\,S_8 + H_2 \longrightarrow H_2S + 20.6\,kJ$) bei erhöhter, mit den Halogenen Fluor, Chlor und Brom (z B. $\frac{2}{8}\,S_8 + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + 59.4\,kJ$) bei Raumtemperatur. Beim Erhitzen mit Eisenfeile erfolgt Reaktion mit heftiger Wärmeentwicklung ($Fe + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow \alpha\text{-}FeS + 95.12\,kJ$). Kupfer verbrennt im Schwefeldampf unter Lichterscheinung ($Cu + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow CuS + 53.2\,kJ$). Beim Verreiben von Quecksilber mit Schwefelblumen in einem Mörser entsteht schwarzes Quecksilbersulfid ($Hg + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow HgS + 54.01\,kJ$). Auch von oxidierenden Säuren wie Salpetersäure (Oxidation zu Schwefelsäure H_2SO_4), von wässerigen Al-

kalien (Disproportionierung zu Polysulfiden S_n^{2-} und Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (S. 432) sowie flüssigem Ammoniak (Disproportionierung zu Polysulfiden S_n^{2-} und dem Anion des Schwefelimids S_7NH (S. 685) wird Schwefel angegriffen. Gegen Wasser und nicht oxidierende Säuren wie Salzsäure ist er demgegenüber inert.

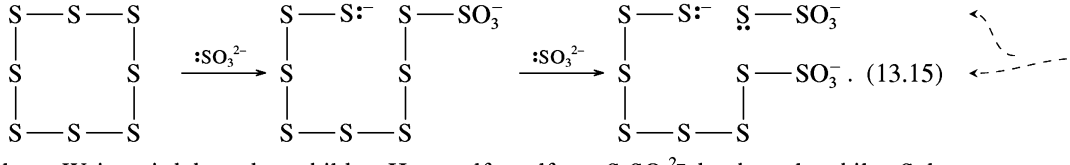
Redox-Prozesse sind auch für den Kreislauf des Schwefels wesentlich, der in einer wechselseitigen Überführung von reduziertem in oxidierten Schwefel besteht: S(−II) ⇌ S(+VI). So wird der in Biomasse gebundene Schwefel durch Verwesung in H_2S, durch Verbrennung in SO_2 übergeführt. Die Oxidation beider Gase führt in der Atmosphäre zu Schwefelsäure (S. 582), die mit dem sauren Regen in Böden und Meere gelangt (teils reversible Ablagerung als $CaSO_4$). Pflanzen und Mikroben reduzieren den Sulfat-Schwefel zu Schwefelwasserstoff (teils reversible Ablagerung als FeS_2) und verwenden ihn zum Aufbau ihrer Biomasse usf. Die enzymatische Reduktion von SO_4^{2-} mit H_2 (aus der Umgebung) wird von Schwefelbakterien ebenso wie die enzymatische Oxidation von H_2S mit O_2 zudem zur Energieversorgung genutzt. Wichtiges Reaktionszwischenprodukt ist Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$, das teils enzymatisch zu SO_4^{2-} oxidiert oder zu H_2S reduziert, teils durch Disproportionierung in H_2S/SO_4^{2-} (Hauptreaktion) übergeführt wird. Hierbei erfolgt eine Isotopenfraktionierung in der Weise, dass gebildetes und sedimentiertes SO_4^{2-} reicher, gebildetes und sedimentiertes S^{2-} ärmer an $^{34}_{16}S$ ist. Auf die von einigen Schwefelbakterien ausgelöste Umwandlung von H_2S bzw. dem endständigen S-Atom von $S_2O_3^{2-}$ in elementaren Schwefel (vgl. Schwefelsole, S. 608) gehen wohl die gewaltigen Schwefelablagerungen (z. B. in Texas) zurück.

Besonders charakteristisch für Schwefel ist auch seine Eigenschaft, mit vielen Verbindungen $R_nE{:}$ (R = anorganischer oder organischer Rest) gemäß

$$R_nE{:} + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow R_nES$$

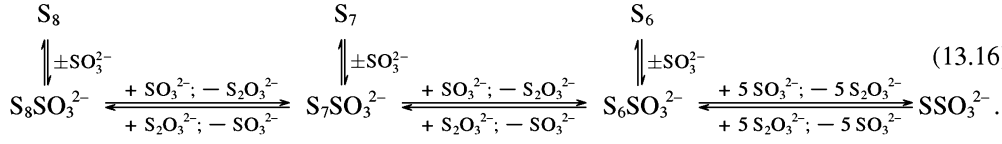
unter Sulfurierung zu reagieren (im speziellen Falle der Umwandlung von R_nEH in R_nESH bzw. von R_nEH in R_nESO_3H spricht man auch von Sulfidierung bzw. Sulfonierung). So lassen sich etwa Sulfit in Thiosulfat ($:SO_3^{2-} + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow SSO_3^{2-}$), Sulfid in Polysulfid ($S^{2-} + \frac{n}{8}S_8 \longrightarrow S_{n+1}^{2-}$), Phosphane, Arsane bzw. Stibane $R_nE{:}$ (E = P, As, Sb) in Phosphan-, Arsan- bzw. Stibansulfide R_nES, Arsenit in Thioarsenat ($:AsO_3^{3-} + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow SAsO_3^{3-}$), Cyanid in Thiocyanat ($:CN^- + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow SCN^-$) überführen (vgl. hierzu auch Umwandlung von S-Modifikationen, unten).

Mechanistisch stellen derartige Sulfurierungsreaktionen meist assoziative nucleophile Substitutionsreaktionen (S_N2-Reaktionen) des zu sulfurierenden Partners am S_8-Schwefel dar. Als Beispiel sei etwa die Umsetzung des Schwefels mit Sulfit zu Thiosulfat ($S_8 + 8\,SO_3^{2-} \longrightarrow 8\,S_2O_3^{2-}$) herausgegriffen. Hier führt der nucleophile Angriff von Sulfit auf S_8 unter Ringöffnung zunächst zu einem Octasulfansulfonat $S_8SO_3^{2-}$, aus welchem anschließend durch nucleophilen Sulfitangriff am β-Atom der Schwefelkette Thiosulfat verdrängt wird:



(13.15)

In analoger Weise wird dann das gebildete Heptasulfansulfonat $S_7SO_3^{2-}$ durch nucleophilen Sulfitangriff am β-Schwefelatom in Hexasulfansulfonat $S_6SO_3^{2-}$ und dieses weiter über Penta-, Tetra-, Tri- und Disulfansulfonat schließlich in Monosulfansulfonat (= Thiosulfat) übergeführt. Insgesamt erfolgt also ein schrittweiser Schwefelkettenabbau nach:



(13.16)

Da die Ringöffnung der nach $S_8 + 8\,SO_3^{2-} \rightleftharpoons 8\,S_2O_3^{2-}$ verlaufenden Umsetzung (13.16) von Schwefel mit Sulfit der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, stellen die – auf anderen Wegen (S. 671) zugänglichen – Polysulfansulfonate $S_nSO_3^{2-}$ nur rasch weiterreagierende, nicht isolierbare Zwischenprodukte dar. In analoger Weise wie durch $:SO_3^{2-}$ wird S_8 auch durch andere Nucleophile wie $:S^{2-}$, $:PR_3$, $:AsR_3$, $:AsO_3^{3-}$, SbR_3, $:CN^-$ abgebaut, wobei wieder jeweils die Ringöffnung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt ist. Entsprechend dem S_8-Schwefel reagieren aber auch andere Schwefelhomocyclen S_n (*n* z. B. 6, 7, 9–12) mit den erwähnten Nucleophilen :Nu gemäß $S_n + n\,{:}Nu \rightleftharpoons n\,SNu$ unter Spaltung der SS-Bindungen. Wegen der erhöhten Spannung der betreffenden Schwefelringe (S. 617) erfolgt hier die Ringöffnung – und damit die gesamte Sulfurierungsreaktion – sogar rascher als im Falle von S_8.

Thiosulfat bildet sich aus S_8 und SO_3^{2-} in einer Gleichgewichtsreaktion. Das Gleichgewicht liegt in alkalischer Lösung praktisch vollständig auf der Thiosulfatseite (S. 668). In saurer Lösung lässt es sich jedoch auf die Seite des elementaren Schwefels verschieben, weil das gleichzeitig entstehende Sulfit-Ion unter diesen Bedingungen (pH < 7) instabil ist (S. 669) und gemäß $SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow SO_2 + H_2O$ in Form von Schwefeldioxid laufend dem Gleichgewicht entzogen wird. Beim Ansäuern wässeriger Thiosulfat-Lösungen erfolgt mithin in Umkehrung von (13.16) ein Schwefelkettenaufbau, indem Thiosulfat-Ionen unter Übergang in Sulfit-Ionen Schwefelatome auf andere Thiosulfat-Ionen übertragen, deren Schwefelkette hierdurch schrittweise verlängert wird. Hat sich auf diese Weise schließlich $S_6SO_3^{2-}$, das in saurer Lösung als Hexasulfansulfonat $HS_6SO_3^-$ vorliegt, so entsteht unter Abspaltung von HSO_3^- *cyclo*-Hexaschwefel S_6 (vgl. (13.16)); eine Abspaltung von S_5 aus $HS_5SO_3^-$ unterbleibt aus Ringspannungsgründen). In analoger Weise können die Ionen $HS_7SO_3^-$ bzw. $HS_8SO_3^-$, die sich durch weitere Schwefelung von $HS_6SO_3^-$ mit $S_2O_3^{2-}$ bilden, in HSO_3^- und *cyclo*-Hepta- bzw. -Octaschwefel S_7 bzw. S_8 zerfallen (13.16), sodass insgesamt ein Gemisch von S_6, S_7 und S_8 entsteht (Molverhältnis ca. 6 : 2 : 1). Eine Bildung von S_9 wird nicht beobachtet, weil die S_8-Eliminierung aus $HS_8SO_3^-$ so rasch erfolgt, dass dessen Weitersulfurierung zu $HS_9SO_3^-$ unterbleibt. Neben den zu S_6, S_7 und S_8 führenden Reaktionen laufen in untergeordnetem Maße auch Umsetzungen des Typus $HS_nSO_3^- + HS_mSO_3^- \longrightarrow H_2S_x + {}^-O_3S{-}S_y{-}SO_3^-$ ab ($n+m=x+y$; vgl. S. 672).

Säure-Base-Verhalten. Ein Beispiel für eine Säure-Base-Reaktion des elementaren Schwefels stellt die Umsetzung von S_8 mit $AgAl(OR)_4$ ($R = C(CF_3)_3$) zu Salzen $Ag(S_8)^+[Al(OR)_4^-]$ und $Ag(S_8)_2^+[Al(OR)_4^-]$ dar, in welchem S_8 hinsichtlich Ag^+ formal als Lewis-Base wirkt und als mehrzähniger Ligand fungiert (Abb. 13.24a). In analoger Weise bilden wohl Schwefelringe mit mehr als 8 S-Atomen derartige Schwefelkomplexe. Als Beispiel eines Komplexes mit einem Schwefelring, der weniger als 8 S-Atome enthält, ist in Abb. 13.24b das Addukt von S_7 mit Br^+ wiedergegeben (vgl. S. 636). In seiner sauerstoffanalogen diatomaren Form bildet Schwefel mit L_nM entsprechend Abb. 13.24f Komplexe mit doppelt end-on oder entsprechend Abb. 13.24g, h

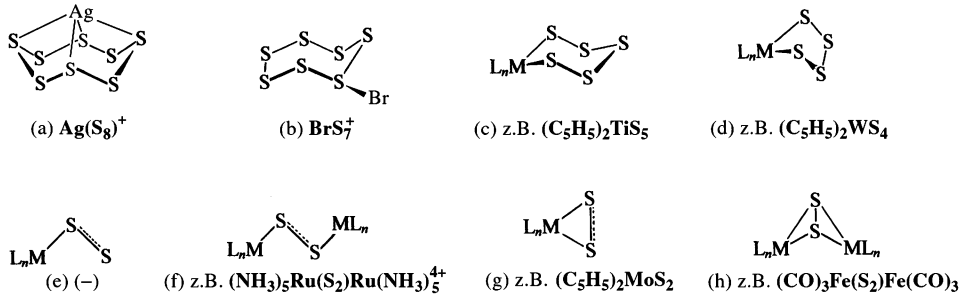


Abb. 13.24 Schwefelkomplexe.

mit einfach oder doppelt side-on verknüpften S_2-Gruppen (Verbindungen mit einfach end-on komplexierten Dischwefel (Abb. 13.24e) sind noch unbekannt.

Da der SS-Abstand im Falle der S_2-Komplexe mit 2.0–2.1 Å im Einfachbindungsbereich liegt ($r_{S-S} \approx 2.08$; $r_{S=S} = 1.89$ Å), beschreibt man letztere Verbindungen vorteilhafter als Addukte aus L_nM^{2+} und S_2^{2-}. Dementsprechend lassen sie sich in einfacher Weise aus Komplexfragmenten und Disulfid synthetisieren. In analoger Weise entstehen Komplexe L_nMS_m (vgl. z. B. Abb. 13.24c, d) durch Komplexierung von Polysulfiden S_m^{2-} ($m = 3$–7, 9) und die zahlreichen Komplexe MS_n^{m-} mit Schwefelatomen aus $M^{(2n-m)+}$ und $n\,S^{2-}$ (vgl. Polysulfane, Übergangsmetalle und [14]).

Darüber hinaus kennt man Charge-Transfer-Komplexe (S. 179). So kristallisiert aus Iodoform-Lösung die Verbindung $CHI_3 \cdot 3\,S_8$ in Nadeln aus, in welchen jedes I-Atom mit einem – formal als Lewis-Säure wirkenden – S-Atom eines S_8-Rings verbunden ist. Weitere CT-Komplexe sind etwa: $SbI_3 \cdot 3\,S_8$ und $SnI_4 \cdot 2\,S_8$.

Verwendung. Elementarer Schwefel (Weltjahresproduktion um 50 Megatonnen) wird hauptsächlich (85–90 %) zur Herstellung von Schwefelsäure und deren Folgeprodukte (s. dort), darüber hinaus zur Erzeugung anorganischer und organischer Schwefelverbindungen (z. B. SO_2 und Folgeprodukte (s. dort), CS_2, P_2S_5, Malerfarben wie As_2S_3, Ultramarin, Insektizide, Pharmazeutika), in der Zündholzindustrie, zur Herstellung von Schwarzpulver, Feuerwerkskörpern, zur Bekämpfung von Schädlingen u. a. m. verwendet. Auch kann er im Straßenbau genutzt werden (bis zu 50 %-iger Asphaltersatz). μ-Schwefel (Crystex, S. 609) findet ausgedehnte Anwendung bei der Vulkanisation von Kautschuk (Bildung von S-Ketten zwischen den C-Ketten des Kautschuks).

2.1.5 Schwefel-Allotrope

Darstellung

Außer *catena*-Polyschwefel S_μ und *cyclo*-Octaschwefel S_8 lassen sich aus abgeschreckten Schwefelschmelzen auch *cyclo*-Heptaschwefel S_7, *cyclo*-Dodecaschwefel S_{12}, *cyclo*-Octadecaschwefel S_{18} sowie *cyclo*-Icosaschwefel S_{20} isolieren.

Hierzu gießt man eine Schwefelschmelze in dünnem Strahl in flüssigen Stickstoff und löst das erhaltene gelbe Schwefelpulver sofort bei 25 °C in Kohlenstoffdisulfid, trennt unlöslichen μ-Schwefel ab und kühlt dann die Lösung mit Trockeneis (–78 °C), wodurch der größte Teil des λ-Schwefels zusammen mit S_{12} auskristallisiert (S_{12} lässt sich von S_8 durch Flotation des Niederschlags in CS_2 abtrennen). Aus der CS_2-Lösung des π-Schwefels kann nach Zugabe von Glaspulver und Pentan eine plastische, orangefarbene Substanz abgeschieden werden. Hieraus erhält man durch Extraktion mit Toluol S_7 und anschließend nach Auflösen in CS_2 und Stehenlassen der Lösung bei 20 °C S_{18} und S_{20} als Niederschlag. Insgesamt können aus 400 g Schwefel auf diese Weise ca. 3 g S_7, 0.8 g S_{12}, 0.08 g α-S_{18} und 0.04 g S_{20} rein isoliert werden.

Gemische von Schwefelhomocyclen entstehen auch bei einer Reihe von chemischen Reaktionen, die wie etwa die Zersetzung von Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$ in salzsaurer Lösung (vgl. S. 613) oder die Umsetzung von Dichloridsulfan S_2Cl_2 (gelöst in CS_2) mit einer wässerigen KI-Lösung (vgl. S. 636) unter Schwefelbildung erfolgen:

$$Na_2S_2O_3 \xrightarrow[-\,2\,NaCl]{+\,2\,HCl} (H_2S_2O_3) \xrightarrow{-\,H_2SO_3} \frac{1}{n}\,S_n; \quad S_2Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,KCl]{+\,2\,KI} (S_2I_2) \xrightarrow{-\,I_2} \frac{2}{n}\,S_n.$$

Durch Extraktion mit Chloroform $CHCl_3$ bzw. Toluol lässt sich aus den nach letzteren beiden Methoden dargestellten Schwefelgemischen leicht *cyclo*-Hexaschwefel S_6 (Aten'scher bzw. Engel'scher Schwefel; früher auch ε-Schwefel) gewinnen.

Es existieren auch Synthesemethoden, die gezielt zu bestimmten allotropen Schwefelmodifikationen führen. So lassen sich etwa durch Kondensation von Polysulfanen H_2S_x mit Dichlorpo-

lysulfanen S_yCl_2 im Molverhältnis 1 : 1 in trockener, verdünnter etherischer Lösung gemäß

$$H_2S_x + S_yCl_2 \longrightarrow S_{x+y} + 2\,HCl$$

die bereits erwähnten Schwefelringe mit $n = x+y = 6, 8, 12, 18, 20$ darstellen. Anstelle von H_2S_5 oder H_2S_6 kann auch Cp_2TiS_5 (Cp = C_5H_5) bzw. (tmeda) ZnS_6 (tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) als Lieferant einer S_5- bzw. S_6-Schwefelkette, anstelle von S_yCl_2 auch $S_y(SCN)_2$ dienen (z. B. $Cp_2TiS_5 + S_4(SCN)_2 \longrightarrow S_9 + Cp_2Ti(SCN)_2$; die Reaktion von Cp_2TiCl_2 mit SO_2Cl_2 führt nicht zu S_5, sondern verläuft gemäß: $2\,Cp_2TiS_5 + SO_2Cl_2 \longrightarrow S_{10} + Cp_2TiCl_2 + SO_2$). Letztere Methoden ermöglichten die Gewinnung und erstmalige Isolierung von *cyclo*-Nona-, -Deca-, -Undeca-, -Trideca-, -Tetradeca- und -Pentadecaschwefel S_9, S_{10}, S_{11}, S_{13}, S_{14}, S_{15}. Bezüglich der Bildung von *cyclo*-Pentaschwefel S_5 und *catena*-Tetra- und -Trischwefel S_4, S_3 in Schwefelschmelzen und -Dämpfen s. oben.

Die wichtigste Komponente des Schwefeldampfes oberhalb 720 °C sowie des Dampfes über Pyrit FeS_2 bei 850 °C ist Dischwefel S_2. Beim Abschrecken dieses Dampfes auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs erhält man blauen bis schwarzen, sich oberhalb −80 °C zersetzenden Schwefel, der wohl u. a. auch S_2 enthält. S_2 lässt sich durch Abschrecken des Dampfes auf 20 K in Anwesenheit von inerten Gasen in den metastabilen Zustand überführen (Matrixisolierung von S_2). Dischwefel entsteht darüber hinaus u. a. in schwefelreichen Flammen (s. u.), bei der elektrischen Durchladung sowie Photolyse von Schwefelverbindungen wie H_2S, S_2Cl_2, S_2Br_2, COS, CS_2 und thermolytisch nach RSe−SS−SeR $\longrightarrow$ RSeSeR + S_2 (RR = $-CH_2CMe_2CH_2-$) bei 100 °C in Chlorbenzol als kurzlebige Reaktionszwischenstufe. In letzterem Falle bildet sich Singulett-Dischwefel $^1S_2$ (s. u.) der sich wie Singulett-Sauerstoff $^1O_2$ durch Cycloadditionsreaktionen nachweisen lässt und unter Energieabgabe in – seinerseits polymerisierenden – Triplett-Dischwefel $^3S_2$ übergeht. $^1S_2$ ($^1\Delta_g$) ist um 60 kJ mol^{-1} ≙ 5000 cm^{-1} energiereicher als $^3S_2$ ($^3\Sigma_g^-$). Weitere S_2-Zustände sind wie im Falle von O_2 (S. 567): $^1\Sigma_g^+$ (+108 kJ mol^{-1} ≙ 9000 cm^{-1}), $^3\Sigma_u^+$ (+269 kJ mol^{-1} ≙ 22500 cm^{-1}), $^3\Sigma_u^-$ (+379 kJ mol^{-1} ≙ 31690 cm^{-1}); Ursache für die violette Farbe von S_2). Der auf S_2 zurückgehende Triplett-Triplett-Übergang $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ wird beim Verbrennen von Schwefelverbindungen in einer reduzierenden Flamme als Emissionsbande beobachtet und zur quantitativen Gehaltsbestimmung von gebundenem Schwefel genutzt. – Die höchsten Konzentrationen (ca. 20 %) an Trischwefel S_3 bzw. Tetraschwefel S_4 liegen im Schwefeldampf bei 10 mbar/400 °C bzw. 20 mbar/450 °C vor. – Atomarer Schwefel entsteht im Triplett-Grundzustand (^{3}P) durch Hg-photosensibilisierte Bestrahlung (253.7 nm) von COS und durch Photolyse (< 210 nm) von CS_2 oder Ethylensulfid, im angeregten Singulett-Zustand (^{3}P + 110.52 kJ → ^{1}D) durch Photolyse (210–230 nm) von COS oder PSF_3. Singulett-Schwefel reagiert mit Paraffinen und anderen Elementwasserstoffen unter Einschiebung in EH-Bindungen, mit Olefinen unter Addition.

In Tab. 13.4 sind einige Kenndaten der orangefarbenen bis hellgelben, mehr oder minder thermolyse- und lichtempfindlichen, allotropen Schwefelmodifikationen S_n (n = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 18, 20, ∞) zusammengestellt. Vgl. hierzu auch das auf S. 606 Besprochene sowie Tafel III.

Strukturen

Konformation und Geometrie. Analog S_8 (gewellter Achtring, Kronenform, vgl. Abb. 13.25) hat S_6 die Gestalt eines gewellten Rings (Sesselform, vgl. Abb. 13.25). Die kompakte Anordnung der S-Atome (sehr kleines Loch in der Ringmitte) hat dabei zur Folge, dass kristallines S_6 die dichteste aller bisher isolierten Schwefelmodifikationen ist und deshalb unter Druck aus festem S_8 entsteht (s. oben). S_7 (Sesselform) lässt sich strukturell aus S_8 herleiten, indem man ein S_8-Schwefelatom entfernt und die ungesättigten Schwefelenden miteinander verbindet. Letztere Bindung (links in der S_7-Struktur der Abb. 13.25) ist ungewöhnlich lang (2.18 Å; s. unten). Die sich an diese Bindung des S_7-Moleküls anschließenden Bindungen sind alternierend kurz

Tab. 13.4 Einige Eigenschaften und Strukturparameter allotroper Schwefelmodifikationen (SS-Abstände im Mittel 2.04–2.08 Å; längster Abstand 1.18 Å in S_7 im Zentrum der planaren SS-SS-Baueinheit; SSS-Winkel im Mittel 103–108°).

S_n[a]	Farbe	Kristallsystem (Punktgruppe)		Smp. [°C][b] (Stabilität)[c]		Dichte [g cm^{-3}]	>SSSS[d] [Grad]	
S_2	violett	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	(instabil)		–	–	
S_3	blau	nicht isoliert	(C_{2v})	(instabil)		–	–	
S_4	rot	nicht isoliert	(C_{2v}?)	(instabil)		–	–	
S_5	(orangerot)	nicht isoliert	(C_s?)	(instabil)		–	–	
S_6	orangegelb	rhomboedrisch	(D_{3d})	ca. 100	(d)	2.21	73.8	(74)
δ-S_7	intensiv gelb	orthorhombisch	(C_s)	39	(h)	2.18	0.3–108.9	(76)
α-S_8	hellgelb	orthorhombisch	(D_{4d})	120	(∞)	2.06	98.5	(99)
α-S_9	intensiv gelb	monoklin	(C_2)	65	(d)	2.11	(59.7–115.6)	(93)
S_{10}	gelb	monoklin	(D_2)	> 80	(d)	2.10	75.4–123.7	(96)
S_{11}	gelb	orthorhombisch	(C_2)	74	(d)	2.08	69.0–140	(97)
S_{12}	gelb	orthorhombisch	(D_{3d})	148	(∞)	2.04	86.0–89.4	(88)
S_{13}	gelb	hexagonal	(C_2)	114	(d)	2.09	29.5–116.3	(85)
S_{14}	tiefgelb	triklin	(C_s)	117	(d)	2.04	72.5–107.1	(93)
S_{15}	zitronengelb	?	(?)		(h)	–	(30–140)	(85)
α-S_{18}	intensiv gelb	orthorhombisch	(C_{2h})	126	(∞)	2.09	79.5–89.0	(84)
β-S_{18}	gelb	monoklin	(C_i)		(∞)	–	66.5–87.8	(80)
S_{20}	hellgelb	orthorhombisch	(D_4)	121	(∞)	2.02	66.3–89.9	(84)
S_μ	gelb	monoklin	–			2.01	85.3	(85)

a Es existieren von den allotropen Schwefelmodifikationen S_7, S_8, S_9 und S_{18} polymorphe Modifikationen: α-, β-, γ-, δ-S_7; α-, β-, γ-S_8; α-, β-S_9; α-, β-S_{18}. Die polymorphen Modifikationen von S_7, S_8 und S_9 enthalten gleich-konformierte, die Modifikationen von S_{18} jeweils ungleich-konformierte Schwefelringe.

b Unter Zersetzung. Die unter 115 °C schmelzenden Modifikationen S_6, S_7, S_9, S_{10}, S_{11} zersetzen sich unter Bildung einer S_k-haltigen viskosen Schmelze und werden bei 115 °C in die normale dünnflüssige Schwefelschmelze übergeführt, die höher schmelzenden Modifikationen gehen direkt in die normale dünnflüssige Schmelze über (Zusammensetzung entsprechend Smp.; z. B. 95 % S_8, 5 % S_n bei 120 °C).

c Zeitdauer, während der die Modifikation bei 20 °C unzersetzt haltbar ist (h = Stunden; d = Tage; ∞ = sehr lange). Stabilitätsreihenfolge: $S_8 > S_{12,18,20} > S_{6,9,10,11,13,15} > S_7$. CS_2 wirkt stabilisierend auf S_n (z. B. ist S_6 in CS_2 bei 20 °C recht stabil).

d Diederwinkel z. B. in S_7 0.3°, 84°, 108°, 75° und in S_{10} 77°, 123°.

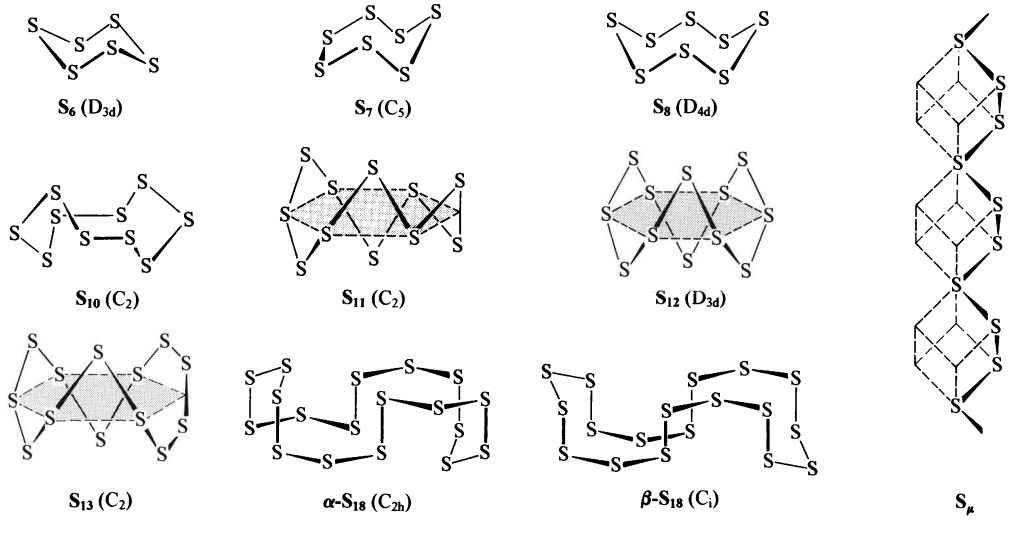


Abb. 13.25 Strukturen einiger Schwefelmoleküle (in Klammern jeweilige Symmetrie).

(ca. 2.00 Å), lang (ca. 2.10 Å) und wieder kurz (ca. 2.04 Å). Im Falle des gewellt-ringförmigen Moleküls S_{12} sind 6 der 12 Schwefelatome an den Ecken eines planaren, gleichseitigen Sechsecks angeordnet und jeweils über ein Schwefelatom (abwechselnd oberhalb und unterhalb der Sechsringebene liegend) miteinander verknüpft (Abb. 13.25). Im S_{10} liegen ebenfalls 6 Schwefelatome in einer Ebene. Zwei gegenüberliegende Paare benachbarter Schwefelatome sind dabei direkt miteinander verknüpft, während die restlichen Paare über jeweils ein Schwefelatom (abwechselnd ober- und unterhalb der Sechsringebene liegend) miteinander verbunden sind (Abb. 13.25). S_9 resultiert aus dem S_{10}-Molekül durch Eliminierung eines S-Atoms (aus dem in Abb. 13.25 waagrecht angeordneten S_2-Gruppen), S_{11} aus dem S_{12}-Molekül durch Ersatz einer S_3-Gruppe (rechte äußere Gruppe in Abb. 13.25), S_{13} durch Ersatz eines S-Atoms (rechtes äußeres Atom in Abb. 13.25) durch eine S_2-Gruppe, S_{14} durch Insertion einer S_2-Gruppe in eine der S-S-Bindungen. Unter den Schwefelringen existiert nur S_{18} in zwei unterschiedlichen Konformationen (Abb. 13.25). Das symmetrischere α-S_{18} (C_{2h}-Symmetrie) besteht formal aus zwei miteinander verknüpften, von S_{12} abgeleiteten S_9-Fragmenten (Herausnahme des rechten äußeren und der beiden vorausgehenden S-Atome aus S_{12} in Abb. 13.25). Weniger symmetrisches β-S_{18} (C_i) unterscheidet sich von α-S_{18} u. a. dadurch, dass die äußere S_3-Gruppe der linken und rechten Molekülseite in Abb. 13.25 nicht endo/endo-, sondern exo/exo-konformiert ist. S_{20} bildet einen großen gewellten Ring, wobei die wenig kompakte Anordnung der S-Atome (größeres Loch in der Ringmitte) dazu führt, dass kristallines S_{20} die am wenigsten dichte aller bisher isolierten Schwefelmodifikationen ist. Im Unterschied zu den besprochenen S-Molekülen besitzt $S_\infty = S_\mu$ keinen ring-, sondern einen kettenförmigen Bau. Und zwar enthalten die beim Ziehen des plastischen S-Schwefels entstehenden Fäden (S. 608) schraubenförmig angeordnete Ketten von Schwefelatomen (Abb. 13.25), wobei genau 10 S-Atome auf drei Cyclen der Helix (griech. von Spirale) entfallen (die Helix lässt sich näherungsweise aus eckenverknüpften Würfeln in der in Abb. 13.25, rechte Seite, zum Ausdruck gebrachten Weise ableiten). Es liegen enantiomere rechts- und linksgängige, unterschiedlich angeordnete Schwefelspiralen parallel nebeneinander (man kennt drei verschiedene S_μ-Phasen). Die bei S_k zu beobachtende Erscheinung der Chiralität beobachtet man auch bei den Schwefelringen S_{10}, S_{11}, S_{13} und S_{20}, denen – anders als den übrigen S_n-Ringen – keine Drehspiegelachsen zukommen (S. 198; in den Kristallen liegen wiederum jeweils beide Enantiomere zu gleichen Teilen vor). Das nur in der Gasphase und Lösung existierende Molekül S_5 ist wohl wie S_8, S_7 und S_6 ringförmig gebaut. S_4 und S_3 kommen demgegenüber kettenförmige Strukturen zu (gewinkelte S=S ··S=S-Kette wie in S_2O_2, O_4; gewinkelte S⋯S⋯S-Kette wie in O_3, SO_2, S_2O; vgl. S. 639). Das Molekül S_2 ist im Grundzustand ($^3\Sigma_g^-$-Zustand) wie molekularer Sauerstoff (vgl. S. 567) als einzige der Schwefelmodifikationen paramagnetisch (diradikalischer Triplett-Dischwefel; SS-Dissoziationsenergie 425.01 kJ mol^{-1}; gefunden für SS-Einfachbindung: ca. 150 kJ mol^{-1}; SS-Abstand 1.887 Å; bzgl. Singulett-Dischwefel s. oben).

Bindungswinkel und Ringspannung. Wie auf S. 399 besprochen wurde, verwendet der mit zwei einfach gebundenen Resten R verknüpfte Schwefel in Monosulfanen RSR p-Atomorbitale für die chemischen Bindungen (vgl. Abb. 13.26a; ∢HSH in H_2S = 92.3°, in Me_2S 99°). Disulfane RSSR bevorzugen die in Abb. 13.26b veranschaulichte Konformation mit einem Diederwinkel von etwa 90° (so genannte *gauche*-Konformation, vgl. S. 770), in welcher die Abstoßung der in p-Atomorbitalen untergebrachten freien Elektronenpaare der benachbarten Schwefelatome weit geringer ist als etwa in der in Abb. 13.26c wiedergegebenen *cis*-Konformation (Diederwinkel 0°; analoges gilt für die *trans*-Konformation mit einem Diederwinkel von 180°; in letzterem Falle weisen die SR-Bindungen in entgegengesetzte Richtungen). Im Falle von HSSH beträgt der Diederwinkel etwa 90.3° (∢SSH = 97.9°), im Falle von H_3CSSCH_3 84° (∢SSC = 103°[28]). In Trisulfanen RSSSR sind die Konformationen Abb. 13.26d (*cis*-Anordnung) sowie 13.26e (*trans*-Anordnung; es existiert ein Spiegelbildisomeres) energetisch begünstigt. Die Abstoßung der in p-Atomorbitalen lokalisierten freien Elektronenpaare der äußeren Schwefelato-

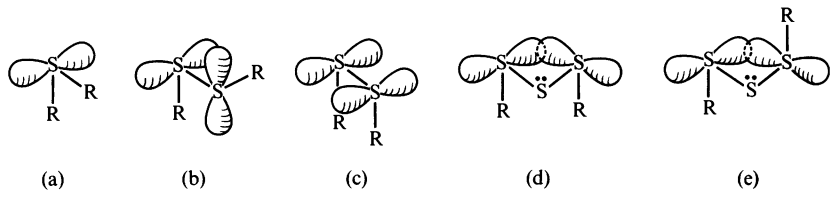


Abb. 13.26 Veranschaulichung der Konformation von Verbindungen R_2S_n mit Schwefelketten. (Übersichtlichkeitshalber wurde das weitere, in einem s-Atomorbital jedes Schwefelatoms lokalisierte freie Elektronenpaar nicht berücksichtigt.)

me der S_3-Kette führt hierbei zu einer Aufweitung des SSS-Winkels sowie zu einer Verdrillung des SSSR-Diederwinkels zu kleineren bzw. größeren Werten. Stellt R eine Schwefelkette dar, so ergibt sich ein optimaler SSS-Winkel von ca. 106° und ein optimaler SSSS-Diederwinkel um ca. 85° bzw. ca. 100°. In derartigen Schwefelketten bzw. -ringen kann die Anordnung der Schwefelatome entweder entsprechend Abb. 13.26d all-*cis* (z. B. S_6, S_7, S_8) oder entsprechend Abb. 13.26e all-*trans* (z. B. S_μ) oder entsprechend Abb. 13.26d–e teils *cis*, teils *trans* sein (z. B. S_{10}, S_{11}, S_{12}, S_{13}, S_{14}, S_{18}, S_{20}).

Dabei wächst die Spannung in Schwefelringen mit zunehmender Abweichung des SSS-Bindungs- sowie des SSSS-Diederwinkels vom optimalen Wert (s. oben). Gemäß Tab. 13.4 stellen somit S_6, S_7, S_{10}, S_{11} und S_{13} gespannte Schwefelringe dar (aus Spannungsgründen ist bei Schwefel der S_8-Ring stabiler als der S_6-Ring, bei Kohlenstoff umgekehrt der C_6-Ring stabiler als der C_8-Ring). Eine weit höhere Ringspannung als für S_6 ist für das S_5-Molekül zu erwarten, das – wohl aus diesem Grunde – trotz vieler Versuche bisher nicht in Substanz isoliert werden konnte. Auch liegt S_6 in der Sesselkonformation und S_{10} in der in Abb. 13.25 wiedergegebenen Anordnung vor, da S_6 in der Bootkonformation (C_{2v}-Symmetrie) und S_{10} in der symmetrischen Kronenkonformation (D_{5d}) gespanntere Ringformen darstellen (weniger optimale SSSS-Torsionswinkel). Die (ausschließliche) Verkleinerung eines optimalen SSSS-Diederwinkels auf 0° durch Drehen um die mittlere SS-Bindung (vgl. Abb. 13.26b und c; R = Schwefelkette) erfordert nur ca. 20 kJ mol^{-1}. Noch kleiner ist der Betrag für die Vergrößerung des optimalen Torsionswinkels auf 180°. Demgemäß ist etwa S_7 kein starres, sondern ein flexibles Molekül. Wesentlich weniger flexibel sind S_6 und S_8, weil bei S_6 die Torsions-Pseudorotation mit einer zusätzlich energieverbrauchenden Änderung der SSS-Bindungswinkel in Richtung weniger optimaler Werte verbunden ist (die Barriere für den Übergang von sesselkonformiertem S_6 in 16 kJ mol^{-1} energiereicheres bootkonformiertes S_6 beträgt 90 kJ mol^{-1}) und bei S_8 zwei Diederwinkel nahezu gleichzeitig den Wert von 0° durchlaufen.

Bindungsabstand und Dissoziationsenergie. Im Zuge der Verkleinerung oder Vergrößerung des optimalen SSSS-Diederwinkels wächst der SS-Bindungsabstand z. B. im Falle der linken äußeren Bindung von S_7 in Abb. 13.25 auf 2.18 Å. Zugleich verkleinern sich die benachbarten SS-Bindungen von S_7 bis unter 2.00 Å, während sich die übernächsten SS-Bindungen wiederum verlängern usf. Ganz allgemein beobachtet man in gespannten Schwefelringen alternierende Bindungslängen und – als Folge hiervon – alternierende Bindungsdissoziationsenergien. Die Dissoziationsenergie von SS-Einfachbindungen in RS–SR beträgt etwa 270 kJ mol^{-1} (z. B. HS–SH: 272 kJ mol^{-1}). Unter allen homonuklearen Einfachbindungen ist die S-S-Bindung nach der H-H- und C-C-Bindung somit die drittstärkste. Für S_n-Ringe liegt die SS-Dissoziationsenergie beachtlich unterhalb dieses Werts von 270 kJ mol^{-1}, nämlich bei ca. 150 kJ mol^{-1}, da die ungesättigten radikalischen Endschwefelatome eines gespaltenen S-Rings durch die freien Elektronenpaare des benachbarten Schwefelatoms mesomer stabilisiert werden. Aus dem gleichen Grunde beträgt etwa die Dissoziationsenergie von $CH_3SS–SSCH_3$ nur 151 kJ mol^{-1}. Die Enthalpie ΔH_f für die Bildung der gasförmigen Moleküle S_n(g) aus festem rhombischen α-Schwefel S_8(f) oder

gasförmigem Schwefel $S_8(g)$ haben folgende Werte: Ersichtlicherweise ist mithin die Reaktion $4\,S_2(g) \longrightarrow S_8(g)$ ($\Delta H = -408\,kJ$) stark exotherm, während die analoge (hypothetische) Reaktion $4\,O_2 \longrightarrow O_8$ (ΔH ca. $+888\,kJ$) eine stark endotherme Umsetzung darstellt. Bei der Überführung einer Doppelbindung X=X in zwei Einfachbindungen −X−X− ist mit anderen Worten im Falle des Sauerstoffs (X = O) Energie aufzuwenden, während im Falle des Schwefels (X = S) dabei Energie gewonnen wird. Die Formeln der unter Normalbedingungen stabilen Modifikationen des Sauerstoffs und Schwefels lauten deshalb O_2 und S_8.

Tab. 13.5

S_n	S_8	S_7	S_6	S_5	S_4	S_3	S_2	S	
ΔH_f ($S_8(f) \longrightarrow S_n(g)$)	106	114	103	124	137	133	128.5	278.99 kJ mol^{-1}	S_n
($S_8(g) \longrightarrow S_n(g)$)	0	21	24	58	84	93	102	265 kJ mol^{-1}	S_n

Mechanistische Aspekte der S_{nn}-Modifikationsumwandlungen

Einen Sonderfall der Sulfurierung und Desulfurierung stellt die gegenseitige Umwandlung von Schwefelmodifikationen dar. Die Schwefelring-Verkleinerung oder -Vergrößerung ist ein wichtiger Vorgang in Schwefelschmelzen und erwärmten Schwefellösungen ($m \gtrless n$): $m\,S_n \rightleftharpoons n\,S_m$.

Analog verändern sich viele Verbindungen RS_nR (R = anorganischer oder organischer Rest) bei erhöhter Temperatur unter Schwefelketten-Verkürzung oder -Verlängerung (vgl. Abb. 13.27). Die Umwandlungen könnten über monomolekulare Ringspaltungen bzw. -isomerisierungen mit sich anschließenden intra- oder intermolekularen Radikalsubstitutionen bzw. intermolekularen Übertragungen von S-Atomen oder S=S-Molekülen ablaufen (bezüglich der Bildung von S_2 aus RSeSSSeR vgl. allotrope S-Modifikationen, oben), vgl. Abb. 13.27.

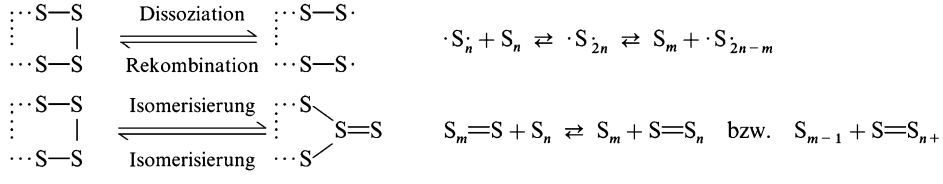


Abb. 13.27

Beide Vorgänge erfolgen als stark endotherme Reaktionen (E_a des ersten Reaktionsschritts um $150\,kJ\,mol^{-1}$) wohl erst bei vergleichsweise hohen Temperaturen (tatsächlich konnte in flüssigem Schwefel bei 170 °C noch kein Schwefelradikal nachgewiesen werden). Die bei 150 °C und darunter erfolgenden Umlagerungen (cf. [30]) wickeln sich möglicherweise auf dem Wege einer α-Addition unter Ringdimerisierung mit sich anschließender α-Eliminierung des intermediär gebildeten hypervalenten Spirosystems unter Bildung zweier kleinerer oder eines größeren Schwefelrings ab (vgl. Abb. 13.28).

Mit letzterem Mechanismus ließe sich der Befund, dass man statt des gespannten Moleküls S_5 immer S_{10} erhält, zwanglos erklären. Entsprechendes gilt für den leicht erfolgenden Übergang

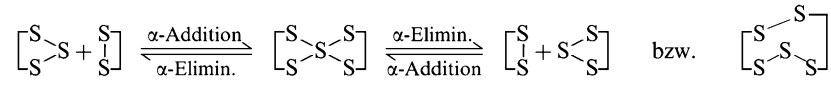


Abb. 13.28

von S_7 in S_6 und S_8 (Lösungen von S_8 bzw. S_7 bzw. S_6 in CS_2 liefern bei 150 °C ein Gleichgewichtsgemisch der drei Schwefelmodifikationen; $\tau_{1/2} = 64$ min für S_8, 31 min für S_7). Darüber hinaus könnten auch in Spuren als Verunreinigung anwesende Nucleophile die Ringveränderungen katalysieren, z. B.:

$$Nu^- + S_7 + S_7 \rightleftharpoons Nu{-}S_7^- + S_7 \rightleftharpoons Nu{-}S_{14}^- \rightleftharpoons Nu{-}S_6^- + S_8 \rightleftharpoons Nu^- + S_6 + S_8.$$

2.1.6 Schwefel-Ionen, Sulfide

Schwefel-Kationen

Vereinigt man Schwefel mit SO_3-haltiger Schwefelsäure (Oleum), so erhält man in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen (Molverhältnis $SO_3 : H_2SO_4$, Umsetzungsdauer) rote, gelbe bzw. blaue Lösungen. Die Farbe geht nach Untersuchungen von R. J. Gillespie auf das rote Nonadecaschwefel-Dikation S_{19}^{2+}, das blaue Octaschwefel-Dikation S_8^{2+} sowie das blaßgelbe Tetraschwefel-Dikation S_4^{2+} zurück (bzgl. der blauen Farbe sowie der Anwesenheit von S_6^{2+} sowie S_n^+ ($n = 4 - 7$) in Lösung s. unten). In 5 %-igem Oleum entsteht hauptsächlich S_{19}^{2+}, in 10–15 %-igem S_{19}^{2+} und S_8^{2+}, in 45–65 %-igem S_8^{2+} und S_4^{2+}. In SO_3-freier konz. H_2SO_4 löst sich Schwefel beim Erwärmen in molekularer Form. Die durch Oxidation von Schwefel mit Schwefeltrioxid ($2\,SO_3 + 2\,e^- \longrightarrow SO_2 + SO_4^{2-}$) gebildeten Schwefel-Kationen S_n^{2+} sind in Oleum (ähnlich wie Iod-Kationen, S. 490) nicht stabil und werden langsam zu SO_2 weiter oxidiert. Das blaue, durch Reaktion von Schwefel und SO_3 erhältliche und früher als Dischwefeltrioxid S_2O_3 angesehene Produkt ist offenbar ein Gemisch u. a. von $S_8^{2+}\,2\,HS_3O_{10}^-$ und $S_4^{2+}S_4O_{13}^{2-}$.

Auch bei der Oxidation von Schwefel mit Peroxodisulfuryldifluorid $S_2O_6F_2$ ($S_2O_6F_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_3F^-$) in Fluoroschwefelsäure HSO_3F bzw. in flüssigem Schwefeldioxid SO_2 entstehen die Schwefel-Kationen S_{19}^{2+}, S_8^{2+}, bzw. S_4^{2+}:

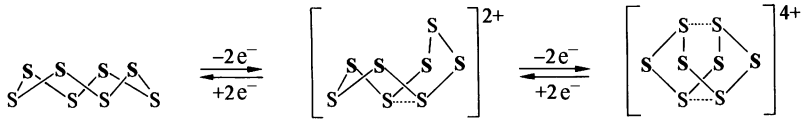
$$\frac{19}{8}\,S_8 \xrightarrow{+\,S_2O_6F_2} S_{19}^{2+}[SO_3F^-]_2; \quad S_8 \xrightarrow{+\,S_2O_6F_2} S_8^{2+}[SO_3F^-]_2; \quad \frac{1}{2}\,S_8 \xrightarrow{+\,S_2O_6F_2} S_4^{2+}[SO_3F^-]_2.$$

rot *blau* *blassgelb*

Die Kationen zersetzen sich in der Lösung langsam (wohl als Folge einer Reaktion mit SO_3F^-; vgl. $I_2^+\,SO_3F^-$, S. 490) u. a. unter Schwefelausscheidung. Schließlich lässt sich Schwefel durch Arsenpentafluorid AsF_5 bzw. Antimonpentafluorid SbF_5 in flüssigem Fluorwasserstoff bzw. Schwefeldioxid zu den Kationen S_{19}^{2+} bzw. S_8^{2+} und durch Antimonpentafluorid bei 140 °C zum Kation S_4^{2+} oxidieren ($3\,AsF_5 + 2\,e^- \longrightarrow AsF_3 + 2\,AsF_6^-$; $5\,SbF_5 + 2\,e^- \longrightarrow SbF_3 + 2\,Sb_2F_{11}^-$). Die Salze $S_{19}(AsF_6)_2$, $S_{19}(SbF_6)_2$, $S_8(Sb_2F_{11})_2$ und $S_4(SbF_6)_2$ können nach Abtrennung von HF bzw. SO_2 in Form roter, tiefblauer bzw. blaßgelber, bei Raumtemperatur stabiler mit EF_3, HF bzw. SO_2 solvatisierten Kristalle isoliert werden.

Feste Phase. Im S_{19}^{2+}-Kation sind zwei gewellte S_7-Ringe teils in Sessel-, teils in Bootkonformation (vgl. Abb. 13.24) über eine gewinkelte S_5-Schwefelkette miteinander verbunden: $S_7{-}S{-}S{-}S{-}S{-}S{-}S_7^{2+}$. Die beiden dreibindigen Schwefelatome (Verknüpfungsstellen von Schwefelring und -kette) tragen die positiven Ladungen. Das S_8^{2+}-Kation ist analog S_8 ringförmig gebaut, wobei die positiven Ladungen über den S_8-Ring delokalisiert sind. Allerdings ändert sich die Ringkonformation im Zuge der Oxidation von S_8 zu S_8^{2+} dadurch, dass ein Schwefelatom von der exo- in die endo-Stellung umklappt (C_{2v}-Symmetrie), wie in Abb. 13.29 dargestellt.

Der S_8^{2+}-Ring weist einen vergleichsweise kurzen transannularen Schwefel/Schwefel-Abstand von 2.832 Å auf, der für eine schwache SS-Wechselwirkung spricht (SS-Einfachbindungsabstand 2.08 Å; SS-van-der-Waals-Abstand ca. 3.7 Å; auch die beiden anderen transanularen SS-Abstände sind mit ca. 2.98 Å noch verhältnismäßig klein). Das Dikation S_8^{2+} nimmt strukturell eine Mittelstellung zwischen der Struktur des neutralen Schwefels S_8 und der Struktur des mit



S_8 (D_{4d}) S_8^{2+} (C_s) S_8^{4+} (unbekannt)

Abb. 13.29

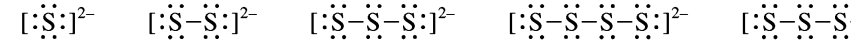
dem Tetrakation S_8^{4+} isovalenzelektronischen Schwefelnitrids S_4N_4 ein, das sich von der S_8-Kronenform durch exo/endo-Umwandlung zweier gegenüberliegender S-Atome ableitet (Ersatz der fettgedruckten S-Atome durch N-Atome). Tatsächlich existiert S_8^{4+} nur depolymerisiert in Form des S_4^{2+}-Kations, das quadratisch-planar mit kurzen SS-Bindungen von 1.98 Å gebaut ist (D_{4h}-Symmetrie; 6 π-Aromat; das mit S_4^{2+} isovalenzelektronische S_2N_2 neigt umgekehrt zur Dimerisation zu S_4N_4). S_4^{2+} stellt das dem O_2^+ beim Schwefel entsprechende Kation dar. Ein Salz mit dem in Lösung existierenden S_6^{2+}-Kation ließ sich bisher nicht gewinnen (s. unten).

Lösungsphase. Löst man die Kationen S_{19}^{2+}, S_8^{2+} oder S_4^{2+} (in letzterem Falle in Anwesenheit von Hal_2 in Spuren), so entstehen – und zwar mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels (HF, H_2SO_4, HSO_3F > fl. SO_2, SO_2ClF) in wachsendem Ausmaße – Radikalkationen S_n^+ (n = 5–7) und das Dikation S_6^{2+}, z. B.: $2\,S_8^{2+} \rightleftharpoons S_6^{2+} + 2\,S_5^+$ (Hauptgleichgewicht) bzw. $3\,S_8^{2+} \rightleftharpoons 2\,S_6^{2+} + S_5^+ + S_7^+$ bzw. $3\,S_8^{2+} \rightleftharpoons 2\,S_6^{2+} + {}_2S_6^+$ (die Oxidation von S_8^{2+} zu S_4^{2+} erfolgt wohl auf dem Wege über S_4^+). Das Gleichgewicht $2\,S_8^{2+} \rightleftharpoons S_6^{2+} + 2\,S_5^+$ liegt in SO_2-Lösungen des S_8^{2+}-Kations praktisch vollständig auf der rechten Seite, während sich das in Lösung rechts liegende Gleichgewicht S_8^{2+}(solv.) + S_4^{2+}(solv.) $\rightleftharpoons$ $2\,S_6^{2+}$(solv.) im Zuge des Auskristallisierens von Salzen mit den betreffenden solvatisierten Kationen nach links verschiebt. Nach ab-initio Berechnungen bilden die betreffenden Kationen S_n-Ringe mit halbsesselförmigem (S_5^+; C_s-Symmetrie), sesselförmigem (S_6^+, S_6^{2+}; D_{3d}-Symmetrie) bzw. gewelltem Bau (S_7^+; C_2-Symmetrie). Das fast planare Dikation S_6^{2+} (10π-Aromat; SS-Abstand ca. 2.03 Å) ist wohl für die intensive blaue Farbe der S_8^{2+}-Lösungen verantwortlich ($\pi^* \rightarrow n^*$-Übergang; $\lambda_{max} = 585$ nm).

Gasphase. Durch Elektronenstoß lässt sich gasförmiger Schwefel im Massenspektrometer in Radikalkationen S_n^+ (n = 2–8) überführen. S_2^+ weist einen kurzen, für eine 2.5 fache Bindung sprechenden SS-Abstand auf (1.825 Å; vgl. homologes O_2^+), S_3^+ bildet eine gewinkelte Kette (SS-Abstand 1.911 Å; SSS-Winkel 101.4°) , die Kationen S_4^+ bis S_8^+ sind ringförmig gebaut. Dikationen S_n^{2+} zerfallen in der Gasphase als Folge der Abstoßung der zwei positiven Ladungen in einfach-geladene Radikalkationen (Coulomb-Explosion).

Schwefel-Anionen. Sulfide

Analog Sauerstoff bildet auch Schwefel ein farbloses Anion S^{2-} (Monosulfid(2−) oder kurz Sulfid). Es liegt in den aus den Elementen in flüssigem Ammoniak leicht erhältlichen Alkalimetallsulfiden M_2S bzw. schwereren Erdalkalimetallsulfiden MS vor (vgl. S. 625; andere Metallsulfide weisen mehr oder minder große MS-Kovalenzanteile auf). Darüber hinaus existieren eine Reihe hell- bis dunkelgelber Dianionen S_n^{2-} (Polysulfide(2−) mit n = 2, 3, 4, 5, 6 usw.), die sich von Sulfid durch Anlagerung weiterer Schwefelatome an freie Sulfidelektronenpaare ableiten:



Sulfid(2−) **Disulfid**(2−) **Trisulfid**(2−) **Tetrasulfid**(2−) **Pentasulfid**(2−)

Feste Phase. Die Polysulfide (z. B. Na_2S_2, BaS_3, Na_2S_4, Cs_2S_5, Cs_2S_6, $(PPh_4)_2S_7$) bilden ab S_3^{2-} gewinkelte Ketten, die näherungsweise Molekülausschnitte aus den ungeladenen ring- und kettenförmigen Schwefelmodifikationen darstellen (vgl. Abb. 13.30).

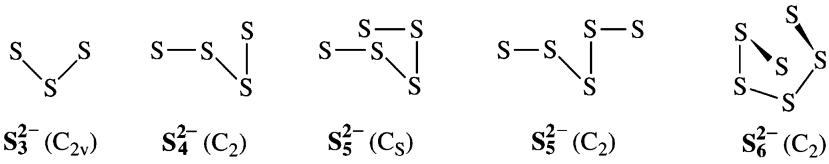


Abb. 13.30

Die SS-Abstände entsprechen Einfachbindungen (Bereich 2.01–2.15 Å) die SSS-Winkel betragen wie in den ungeladenen Schwefelmodifikationen 105–115°, die Diederwinkel ca. 76° in BaS_4, 110° (Mittelwert) in Cs_2S_6). Die Polysulfide entstehen beim Zusammenschmelzen von Alkalimetallen bzw. Alkalimetallsulfiden mit Schwefel unter Luftausschluss bei erhöhter Temperatur oder beim Vereinigen von Schwefel mit heißen wässerigen S^{2-}-haltigen Lösungen (zum Mechanismus der Polysulfidbildung aus Sulfid und Schwefel vgl. S. 626). Die exotherme Bildung von Na_2S_n aus Natrium und Schwefel wird in der Natrium-Schwefel-Batterie zur Erzeugung von Strom genutzt (vgl. S. 1503).

Lösungsphase. Vereinigt man Alkalimetallpolysulfide mit polaren Medien wie Aceton, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid oder mit Alkalimetallhalogenid-Schmelzen, so entstehen farbige Lösungen. Die Farbe geht auf die Anwesenheit von Polysulfiden(1−) zurück, nämlich auf das gelbgrüne Disulfid(1−) S_2^- (entspricht O_2^- beim Sauerstoff), das blaue Trisulfid(1−) S_3^- (entspricht dem Ozonid O_3^- beim Sauerstoff) sowie das rote Tetrasulfid(1−) S_4^- (Stabilität $S_3^- > S_2^- > S_4^-$). Das orangerote Hexasulfid(1−) S_6^- entsteht in Form des Salzes $Ph_4P^+S_6^-$ durch Oxidation von H_2S mit $Ph_4P^+H(N_3)_2^-$ (aus $Ph_4P^+N_3^-$, Me_3SiN_3, H_2S) an der Salzoberfläche, das Pentasulfid(1−) S_5^- ist noch unbekannt:

$$S_4^{2-} \rightleftharpoons 2\,S_2^- \qquad S_6^{2-} \rightleftharpoons 2\,S_3^- \qquad S_8^{2-} \rightleftharpoons 2\,S_4^- \qquad S_5^- \qquad S_6^-$$

gelbgrün blau rot ? orangerot.

Die Schwefel-Monoanionen sind für die Farbe einiger schwefelhaltiger Mineralien verantwortlich. So verdankt etwa Ultramarin-Blau (Lapis lazuli, s. dort) seine blaue Farbe den in Hohlräumen eines Alumosilicats eingelagerten S_3^--Ionen (analog enthalten Ultramarin-Grün bzw. -Rot S_2^-- bzw. S_4^--Ionen).

Mit dem Übergang des Schwefelmoleküls S_2 in das Mono- und Dianion S_2^- und S_2^{2-} vergrößert sich der Abstand von 1.892 über 2.00 bis 2.13 Å (vgl. hierzu das bei O_2^+, O_2, O_2^- und O_2^{2-} auf S. 566 Besprochene; statt eines S_2^+-Salzes konnten bisher nur S_4^{2+}-Salze isoliert werden). Der Übergang $S_3 \longrightarrow S_3^- \longrightarrow S_3^{2-}$ ist mit einer SS-Abstandsverlängerung bzw. SSS-Winkelverkleinerung von ca. 1.9 über 2.0 auf 2.1 Å bzw. 118 über 115 auf 108° verbunden. S_4^- bildet wohl wie S_4^{2-} eine Kette, S_6^- einen sesselförmigen Ring, worin zwei gewinkelte S_3-Einheiten (SS-Abstände 2.06 Å) über vergleichsweise lange S-S-Bindungen (2.633 Å) miteinander verknüpft sind.

2.1.7 Schwefel in Verbindungen

In seinen Verbindungen mit elektropositiven Partnern hat Schwefel im Allgemeinen die Oxidationsstufe −II und liegt als ionischer bzw. kovalent gebundener Bestandteil vor (z. B. $Ba^{2+}S^{2-}$, H_2S). Es lassen sich jedoch auch andere negative Oxidationsstufen $\frac{-2}{n}$ verwirklichen (z. B. Na_2S_n, H_2S_n; $n > 1$). Bezüglich elektronegativen Partnern (F, Cl, Br, O, N, C) vermag Schwefel als kovalent gebundener Verbindungsbestandteil in den Oxidationsstufen 0 bis +I (z. B. S_nF_2, S_nCl_2, S_nO; $n > 1$), +II (SF_2, SCl_2, $S_2O_3^{2-}$), +III (z. B. $S_2O_4^{2-}$), +IV (z. B. SF_4, SO_2), +V (z. B. S_2F_{10}, $S_2O_6^{2-}$) und +VI (z. B. SF_6, SO_3) aufzutreten. Nur Partner besonders geringer Lewis-Basizität (Anionen der Supersäuren) stabilisieren Schwefel in kationischer Form (s. weiter unten). Koordinationszahlen: Eins (z. B. CS_2), zwei (z. B. gewinkeltes S in H_2S; lineares S in M_2S mit

M = $Cr(CO)_2(C_5H_5)$), drei (z. B. pyramidales S in $SOCl_2$, SO_3^{2-}; planares S in SO_3, vier (z. B. tetraedrisches S in SO_2Cl_2, SO_4^{2-}; wippenförmiges S in SF_4, pyramidales S in $S_2Co_4(CO)_{10}$), fünf (z. B. quadratisch-pyramidales S in SF_5^-; SOF_4), sechs (z. B. oktaedrisches S in SF_6, PbS; trigonal-prismatisches S in FeS), sieben (z. B. einfach-überkappt-trigonal-prismatisches S in Ti_2S), acht (z. B. kubisches S in Na_2S).

Vergleich von Schwefel mit Sauerstoff. Die Chemie des Schwefels und seiner Verbindungen unterscheidet sich in charakteristischer Weise von der seines leichteren Homologen Sauerstoff. Es seien nur vier Punkte herausgegriffen (Näheres S. 340). Das schwerere Homologe weist eine geringere Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen auf. So entspricht der Molekülformel O_2 des Sauerstoffs etwa eine Molekülformel S_8 des Schwefels, und Kohlendisulfid S=C=S ist zum Unterschied von Kohlendioxid O=C=O bezüglich Polymerisation thermodynamisch (dagegen nicht kinetisch) instabil. Beim Schwefel besteht – anders als beim Sauerstoff – die Möglichkeit, mehr als drei Partner kovalent zu binden und große Koordinationszahlen auszubilden (SF_6 gegenüber OF_2).

Der Schwefel weist zum Unterschied vom Sauerstoff eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von Elementketten auf. So bildet Sauerstoff in der Regel nur Verbindungen mit Element-Zweierketten (H−O−O−H und Derivate) und in Ausnahmefällen instabile Verbindungen mit Dreier- und Viererketten (z B. H−O−O−O−H, F−O−O−O−O−F). Demgegenüber tritt die ausgesprochene Fähigkeit des Schwefels zur Kettenbildung außer in seinen allotropen Elementmodifikationen S_n (s. unten) bei einer Reihe von Verbindungen in Erscheinung wie z. B. den Polysulfanen R_2S_n (R = H, organischer Rest; S. 627), den Polysulfiden S_n^{2-} (s. unten), den Halogen- und Cyanopolysulfanen S_nX_2 (X = F, Cl, Br, I, CN; S. 634), den Aminopolysulfanen $S_n(NR_2)_2$ (S. 679), den niederen Schwefeloxiden S_nO und S_nO_2 (S. 641), den Polysulfanmono- und -disulfonsäuren bzw. -disulfonaten HS_nSO_3M und $S_n(SO_3M)_2$ (M = H, Alkalimetall; S. 671) sowie den Polysulfan-diphosphonsäuren $S_n(PO_3H)_2$ (S. 635). Die Schwefel-Schwefel-Bindungen sind dabei außergewöhnlich flexibel: die SS-Kernabstände variieren zwischen 1.8 und 3.0 Å (z. B. SS-Abstand in SSF_2 1.860 Å, $S_2O_3^{2-}$ 1.95 Å, H_2S_2 2.055 Å, $S_2O_6^{2-}$ 2.15 Å, $S_2O_4^{2-}$ 2.39 Å, S_8^{2+} (s. unten) 2.823 Å), der SSS-Valenzwinkel zwischen 90 und 180° (z. B. S_4^{2+} 90°, S_8 108°, Thiothiophthen 180 °C), der SSSS Diederwinkel zwischen 0 und 180° (vgl. Schwefelmodifikationen) und die SS-Bindungsenergie zwischen < 50 und 430 kJ mol^{-1} (= Dissoziationsenergie von S_2).

2.2 Wasserstoffverbindungen des Schwefels

i **Physiologisches.** Der Geruch ist noch in einer Verdünnung von 1 : 100000 wahrzunehmen: Die Geruchsempfindlichkeit sinkt mit der Zeit. Die Giftigkeit von H_2S (MAK = 15 mg m^{-3} ≙ 10 ppm) entspricht der von HCN. Einatmen kleinerer Mengen Schwefelwasserstoffs führt zu Schwindel, Atemnot, nervösen Erregungszuständen, Lähmung des Atemzentrums im Gehirn (H_2S bildet wie HCN ein Addukt mit dem Blutfarbstoff; Gegenmaßnahmen: künstliche Beatmung, Analeptica). Längeres Einatmen von Luft, die um 0.035 % H_2S enthält, wirkt bereits lebensgefährlich, Luft mit H_2S im Prozentbereich führt in Sekunden zum Tod.

2.2.1 Schwefelwasserstoff (Sulfan) H_2S

Vorkommen.

Schwefelwasserstoff kommt in größeren Mengen im Erdöl und insbesondere im Erdgas vor. Auch entströmt er in vulkanischen Gegenden vielfach der Erde. Weiter stellt er den wichtigsten Bestandteil der Schwefelquellen (z. B. in Aachen und Bad Wiessee) dar. Schließlich bildet er sich bei der Fäulnis schwefelhaltiger organischer Stoffe (Eiweiß); so rührt z. B. der üble Geruch fauler Eier größtenteils vom Schwefelwasserstoff her.

Darstellung. Wie das Wasser kann auch der Schwefelwasserstoff aus den Elementen synthetisiert werden (S. 311)

$$H_2 + \frac{1}{8} S_8 \longrightarrow H_2S + 20.6\,kJ. \qquad (13.17)$$

Man verfährt in der Technik dabei am besten so, dass man ein Gemisch von Schwefeldampf und Wasserstoff durch ein auf 350 °C erhitztes Glasrohr bei Gegenwart von Katalysatoren (z. B. MoS_2, Co/Mo-Oxid auf γ-Al_2O_3) leitet. Die Energieentwicklung ist bei diesem Verfahren, wonach H_2S größtenteils dargestellt wird, wesentlich kleiner als bei der homologen Wasserbildung (vgl. Knallgasreaktion).

Bequemer erhält man den Schwefelwasserstoff im Laboratorium dadurch, dass man ihn aus seinen Salzen (Sulfiden) im Kipp-Apparat mit Salzsäure in Freiheit setzt:

$$FeS + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2S\,.$$

Als Sulfid dient gewöhnlich Eisensulfid, das technisch durch Zusammenschmelzen von Eisen und Schwefel gewonnen wird. Da es meist noch etwas metallisches Eisen enthält, ist dem so bereiteten Gas etwas Wasserstoff beigemengt, was aber bei den meisten Verwendungen nicht stört. Zur Darstellung reinen Schwefelwasserstoffs verwendet man zweckmäßig Calcium-, Barium- oder Aluminiumsulfid.

Technisch fällt H_2S in riesigen Mengen bei der Erdölentschwefelung (S. 606) sowie bei der Förderung gewisser saurer Erdgase an; darüber hinaus kann Schwefelwasserstoff aus Heizgas, Kokereigas und anderen, aus Kohle hergestellten Gasen (Wassergas, Synthesegas) gewonnen werden, welche mehrere Zehntel Volumenprozente Schwefelwasserstoff enthalten. Die Abtrennung erfolgt zweckmäßig durch Lösungen schwacher Basen B, welche den Schwefelwasserstoff in der Kälte absorbieren und ihn beim Erhitzen (Umkehrung der Absorptionsreaktion) unter Regenerierung des Absorptionsmittels B wieder abgeben:

$$B + H_2S \underset{\text{Abgabe}}{\overset{\text{Absorption}}{\rightleftharpoons}} BH^+ + HS^-.$$

So arbeitet z. B. das Girbotol-Verfahren mit Alkanolaminen und das Alkazid-Verfahren mit Lösungen aminosaurer Salze. Verwendet wird so gewonnener Schwefelwasserstoff hauptsächlich zur Synthese von elementarem Schwefel (Claus-Prozess, s. dort), darüber hinaus zur Erzeugung von anorganischen Sulfiden (s. u.) und organischen Schwefelverbindungen (z. B. Thiophene, Thiole).

Physikalische Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes, stark giftiges Gas (siehe Physiologisches), das sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren lässt, welche bei −60.33 °C siedet und bei −85.60 °C erstarrt ($d = 1.12\,g\,cm^{-3}$ beim Smp., $0.993\,g\,cm^{-3}$ beim Sdp.; kritische Daten: $T = 100.4$ °C, $p = 85.09$ bar; $d = 0.349\,g\,cm^{-3}$). 1 Liter Wasser löst bei 0 °C 4.65 und bei 20 °C 2.61 Liter H_2S; die bei Raumtemperatur und normalem Druck entstehende Lösung (~ 0.1 m) heißt Schwefelwasserstoffwasser. Flüssiger Schwefelwasserstoff H_2S ist wie flüssiges Wasser H_2O ein Lösungsmittel für zahlreiche Stoffe.

Struktur. Im gasförmigen H_2S (gewinkelt, C_{2v}-Symmetrie) beträgt der SH-Abstand 1.336 Å, der HSH-Winkel 92.3° (vgl. S. 617).

Chemische Eigenschaften. Thermolyse. Bei hoher Temperatur zerfällt Schwefelwasserstoff in Umkehrung seiner Bildung aus den Elementen (13.17) wieder weitgehend (bei 1000 °C/1 bar zu etwa $\frac{1}{4}$, bei 1500 °C zu etwa $\frac{2}{3}$, bei 1700 °C zu etwa $\frac{3}{4}$) in Schwefel und Wasserstoff.

Redox-Verhalten. An der Luft entzündet, verbrennt er je nach der Luftzufuhr mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxid oder zu Wasser und Schwefel:

$$H_2S + 1\frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2 \quad H_2S + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{8} S_8\,.$$

Die wässerige Lösung zersetzt sich an der Luft und am Licht schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in dieser Weise unter Schwefelabscheidung. Will man sich daher Schwefelwasserstoff unzersetzt erhalten, so muss man es in völlig gefüllten und gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahren.

Schwefelwasserstoff ist sowohl im gasförmigen wie im gelösten Zustande ein mittelstarkes Reduktionsmittel (E° +0.144 in saurer, –0.476 V in basischer Lösung):

$$H_2S \longrightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2H \quad \text{bzw.} \quad S^{2-} \longrightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2e^-$$

So reagiert er außer mit Sauerstoff (s. u.) auch lebhaft mit Fluor, Chlor und Brom, weniger energisch mit Iod (Bildung von Halogenwasserstoffen), setzt sich leicht mit Kaliumpermanganatlösung, besonders energisch mit rauchender Salpetersäure und mit Bleidioxid um und reduziert verschiedene Schwefel-Sauerstoff-Verbindungen, z. B. Schwefeldioxid (bei Gegenwart von Wasser; vgl. S. 606) oder konzentrierte Schwefelsäure (s. dort), sodass man Schwefelwasserstoff nicht mit konzentrierter Schwefelsäure trocknen kann.

Säure-Base-Verhalten. Der Schwefelwasserstoff hat in wässeriger Lösung den Charakter einer sehr schwachen zweibasigen Säure:

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}.$$

Die erste Dissoziationskonstante $K_1 = c_{H^+}c_{HS^-}/c_{H_2S}$ hat den Wert $1.02 \cdot 10^{-7}$, die zweite $K_2 = c_{H^+}c_{S_2^-}/c_{HS^-}$ den Wert $1.3 \cdot 10^{-13}$ (25 °C). Die Gesamtdissoziation wird demnach durch die Konstante $K = c_{H^+}^2 c_{S_2^-}/c_{H_2S} = K_1K_2 = 1.3 \cdot 10^{-20}$ wiedergegeben. Aus den Konstanten geht hervor, dass der Schwefelwasserstoff in 0.1-molarer Lösung zu etwa 0.1 % in $H^+ + HS^-$ dissoziiert ist, während der Dissoziationsgrad der Spaltung nach $H_2S \rightleftharpoons 2H^+ + S^{2-}$ wegen des pH-Wertes 4 einer 0.1-molaren H_2S-Lösung (s. oben) in der Größenordnung von nur 10^{-10} % liegt (entsprechend einer Konzentration von rund 10^{-13} mol $S^{2-} \approx 11$ S^{2-}-Ionen je Liter).

Die Brönsted-Basizität von H_2S ist überaus klein; nur in stark saurer, nicht-wässeriger Lösung bilden sich Salze mit dem farblosen Sulfonium-Ion H_3S^+ (pyramidaler Bau, C_{3v}-Symmetrie; z. B. $H_2S + HF/SbF_5 \longrightarrow H_3S^+SbF_6^-$). Stärker ausgeprägt ist die Lewis-Basizität; doch kennt man von Schwefelwasserstoff wegen seiner leicht erfolgenden Oxidation zu Schwefel und Deprotonierung zu SH^- bzw. S^{2-} – anders als vom homologen Wasser – nur wenige Komplexe. Beispiele sind $[AlBr_3(SH_2)]$, $[W(CO)_5(SH_2)]$, $[Ru(NH_3)_5(SH_2)]^{2+}$. Letzterer Komplex (blaßgelb) wandelt sich in Abwesenheit von Reduktionsmitteln unter H_2-Entzug in orangefarbenes $[Ru(NH_3)_5(SH)]^{2+}$ um (weitere Beispiele für SH^--Komplexe: $[Cr(OH_2)_5(SH)]^{2+}$, *trans*-$[Pt(PR_3)_2(SH)_2]$; zur Bildung von S^{2-}-Komplexen aus Mn^+ und H_2S s. unten bei Anwendung von H_2S in der Analyse sowie [14]).

Salze. Als zweibasige Säure bildet der Schwefelwasserstoff zwei Reihen von Salzen: Hydrogensulfide (saure Sulfide) der Formel M^IHS und Sulfide (normale Sulfide) der Zusammensetzung M_2^IS. Die Hydrogensulfide sind in Wasser alle sehr leicht löslich. Von den normalen Sulfiden lösen sich die Alkalisulfide gleichfalls leicht in Wasser; dabei erleiden sie als Salze einer schwachen Säure (s. oben) starke (in 1-molarer Lösung 24 %-ige) Hydrolyse gemäß

$$S^{2-} + HOH \rightleftharpoons HS^- + OH^-. \qquad (13.18)$$

Der gleichen hydrolytischen Spaltung unterliegen die Erdalkalisulfide, Aluminiumsulfid (Al_2S_3) und Chromsulfid (Cr_2S_3). Die meisten anderen Metallsulfide (praktisch alle Metalle bilden Sulfide) sind in Wasser so wenig löslich (vgl. weiter unten), dass die hydrolytische Zersetzung ausbleibt, weil infolge der geringen Sulfidionen-Konzentration das Hydrolysegleichgewicht (13.18) ganz nach links verschoben ist.

Das wasserfreie Natriumsulfid Na_2S (Antifluorit-Struktur; Smp. 1180 °C) wird technisch durch Reduktion von Natriumsulfat mit Kohle bei 700–1000 °C dargestellt:

$$Na_2SO_4 + 4\,C \longrightarrow Na_2S + 4\,CO \quad \text{bzw} \cdot \quad Na_2SO_4 + 2\,C \longrightarrow Na_2S + 2\,CO_2$$

(analog wird BaS aus $BaSO_4$ als Ausgangsstoff für die Darstellung von Ba-Verbindungen erzeugt.) Untergeordnet stellt man Na_2S auch durch Reduktion von Natriumpolysulfiden mit Natriumamalgam (z. B. $Na_2S_4 + 6\,NaHg_x \longrightarrow 4\,Na_2S + 6x\,Hg$) oder durch Neutralisation von Schwefelwasserstoff dar, indem man Natronlauge mit H_2S sättigt und das so gewonnene Natriumhydrogensulfid NaHS mit einer äquivalenten Menge Natronlauge vermischt:

$$H_2S + NaOH \longrightarrow NaHS + H_2O, \quad NaHS + NaOH \rightleftharpoons Na_2S + H_2O\,.$$

Na_2S ist in Wasser mit stark alkalischer Reaktion (13.18) löslich und kristallisiert aus der Lösung mit 5 oder 9 mol Kristallwasser. Die Hydrate $Na_2S \cdot 5\,H_2O$, $Na_2S \cdot 9\,H_2O$, $K_2S \cdot 5\,H_2O$ können nur unter teilweiser Zersetzung entwässert werden. Im Laboratorium erhält man wasserfreies Na_2S und K_2S am besten durch Vereinigung von Schwefel mit der äquivalenten Menge Alkalimetall (gelöst in fl. NH_3). Die Ausbeute ist dabei quantitativ, da das Metallsulfid M_2S aus dem fl. NH_3 ausfällt. Na_2S und NaHS finden Verwendung als Enthaarungsmittel in der Lederindustrie, beim Färben in der Textilindustrie und zur Erzflotation, Erzeugung von Schwefelverbindungen sowie Fällung von Schwermetallionen in der chemischen Industrie.

Das Kaliumsulfid K_2S kann ähnlich wie Na_2S durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff und Vermischen der so gewonnenen Kaliumhydrogensulfidlösung mit einer äquivalenten Menge Kalilauge gewonnen werden. Es ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert aus der Lösung mit 5 mol Kristallwasser. An der Luft geht es wie das Natriumsulfid leicht in Thiosulfat über:

$$2\,K_2S + 2\,O_2 + H_2O \longrightarrow K_2S_2O_3 + 2\,KOH\,.$$

Das Kaliumsulfid des Handels wird durch Zusammenschmelzen von Pottasche und Schwefel gewonnen. Es enthält Kaliumpolysulfide, Kaliumthiosulfat und Kaliumsulfat und heißt wegen seiner leberbraunen Farbe auch Schwefelleber.

Beim Sättigen einer verdünnten wässerigen Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff entsteht Ammoniumhydrogensulfid NH_4HS:

$$NH_3 + H_2S \longrightarrow NH_4^+ + SH^-\,.$$

Da Ammoniak eine sehr schwache Base ist, liegt in einer H_2S-Lösung auch nach Zugabe einer zur $(NH_4)_2S$-Bildung ausreichenden NH_3-Menge ($NH_3 : H_2S = 2 : 1$) nur eine geringe Gleichgewichtskonzentration an Sulfid-Ionen S^{2-} vor. Die im Laboratorium für analytische Zwecke (s. unten) viel benutzte, aus 2 mol Ammoniak und 1 mol Schwefelwasserstoff gewonnene Ammoniumsulfid-Lösung (farbloses Schwefelammon) enthält also ganz überwiegend ein äquimolekulares Gemisch von NH_4HS und NH_3. Beim Stehen an der Luft färbt sich die farblose Lösung infolge Bildung von Ammoniumpolysulfiden bald gelb (gelbes Schwefelammon):

$$S^{2-} + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H^+ \longrightarrow \frac{1}{8}\,S_8 + H_2O; \quad S^{2-} + \frac{n}{8}\,S_8 \longrightarrow S_{n+1}^{2-}\,.$$

Rascher erhält man diese Lösung durch unmittelbares Auflösen von Schwefel in farblosem Schwefelammon. Festes Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ lässt sich durch Vermischen von 2 mol Ammoniak und 1 mol Schwefelwasserstoff bei −18 °C unter Ausschluss von Wasser als weiße Kristallmasse erhalten: $2\,NH_3 + H_2S \longrightarrow (NH_4)_2S$. Es zerfällt bereits bei Zimmertemperatur in Ammoniak und Ammoniumhydrogensulfid, welches seinerseits leicht in Ammoniak und Schwefelwasserstoff dissoziiert (Dissoziationsdruck bei 20 °C 360 mbar):

$$(NH_4)_2S \xrightarrow{-NH_3} NH_4HS \xrightarrow{-NH_3} H_2S\,.$$

Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse. Man benutzt die Schwerlöslichkeit der Metallsulfide in der analytischen Chemie dazu, um Metalle aus wässeriger Lösung gruppenweise zu fällen. Denn je nach der Größe des Löslichkeitsproduktes (s. dort) eines Sulfids fällt letzteres bereits in saurer Lösung oder erst in basischer (ammoniakalischer) Lösung aus.

Aus der Dissoziationskonstante

$$K = \frac{c_{H^+}^2 \cdot c_{S_2^-}}{c_{H_2S}} \approx 10^{-20}$$

des Schwefelwasserstoffs (s. oben) geht hervor, dass die S^{2-}-Konzentration einer gesättigten Schwefelwasserstofflösung ($c_{H_2S} \sim 0.1$) in Gegenwart einer 1-molaren starken Säure ($c_{H^+} = 1$) rund 10^{-21} (entsprechend 1 S^{2-}-Ion je ml) beträgt. Daher lassen sich aus einer sauren Lösung vom pH-Wert 0 nur solche Metallsulfide quantitativ ausfällen, deren Löslichlichkeitsprodukt so klein ist, dass es trotz dieser minimalen S^{2-}-Konzentration noch erheblich überschritten wird. Das ist der Fall bei Arsensulfid As_2S_3 (gelb), Antimonsulfid Sb_2S_3 (orangerot), Zinnsulfid SnS (braun), Quecksilbersulfid HgS (schwarz), Bleisulfid PbS (schwarz), Bismutsulfid Bi_2S_3 (braunschwarz), Kupfersulfid CuS (schwarz) und Cadmiumsulfid CdS (gelb) (Schwefelwasserstoffgruppe). So besitzt z. B. das Bleisulfid das Löslichkeitsprodukt $c_{Pb^{2+}} \cdot c_{S^{2-}} \approx 10^{-28}$; es fällt daher beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung aus, sobald die Konzentration der Blei-Ionen den Wert $c_{Pb^{2+}} = 10^{-28} : 10^{-21} = 10^{-7}$ – d. h. $^1/_{10000000}$ mol Blei-Ionen je Liter – überschreitet.

Sind die Löslichkeitsprodukte relativ groß, so fallen die betreffenden Sulfide erst in basischer (ammoniakalischer) Lösung quantitativ aus, in welcher die S^{2-}-Konzentration größer ist. Das ist z. B. der Fall bei Nickelsulfid NiS (schwarz), Cobaltsulfid CoS (schwarz), Eisensulfid FeS (schwarz), Mangansulfid MnS (fleischfarben) und Zinksulfid ZnS (weiß) (Schwefelammongruppe). So weist z. B. das Eisensulfid FeS das Löslichkeitsprodukt $c_{Fe^{2+}} \cdot c_{S^{2-}} \approx 10^{-19}$ auf. Es könnte daher in saurer Lösung erst bei einer – experimentell nicht erreichbaren – Eisenionen-Konzentration von $c_{Fe^{2+}} = 10^{-19} : 10^{-21} = 10^2$, also von 100 mol Eisen-Ionen je Liter, ausfallen. Setzt man aber die Wasserstoffionen-Konzentration durch Zugabe von Ammoniak $H^+ + NH_3 \longrightarrow NH_4^+$ herab, benutzt man also Ammoniumsulfid statt Schwefelwasserstoff als Fällungsmittel, so erfolgt z. B. bei einer Wasserstoffionen-Konzentration von 10^{-8} (schwach alkalische Lösung) die Ausfällung des Eisensulfids schon bei einer Eisenionen-Konzentration von $10^{-19} : 10^{-5} = 10^{-14}$, weil dann $c_{S^{2-}} = 10^{-21} : (10^{-8})^2 = 10^{-5}$ ist.

Die Löslichkeitsprodukte der Erdalkali- und Alkalimetallsulfide sind so groß, dass sie selbst in ammoniakalischer Lösung nicht mehr erreicht werden. Hier muss man andere Fällungsmittel zur Ausfällung verwenden (Erdalkaligruppe; Alkaligruppe).

2.2.2 Höhere Schwefelwasserstoffe (Polysulfane) H_2S_n

Darstellung. Säuert man Lösungen von Alkalimetallpolysulfiden an, so erhält man nicht die zugrunde liegenden Polyschwefelwasserstoffe H_2S_n (Polysulfane), sondern nur deren Zerfallsprodukte Schwefelwasserstoff und Schwefel (s. auch unten):

$$Na_2S_n + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NaCl + H_2S + \frac{n-1}{8}\,S_8\,.$$

Lässt man aber umgekehrt die Lösung des Polysulfids unter Kühlung zu überschüssiger konzentrierter Salzsäure fließen oder zersetzt man die festen Polysulfide mit wasserfreier Ameisensäure, vermeidet man also örtliche alkalische Reaktion (infolge Hydrolyse von Na_2S_n), so scheidet sich ein gelbes Rohöl H_2S_n (nachgewiesen H_2S_4, H_2S_5 ... bis H_2S_{35}) ab, das durch Hochvakuumdestillation unter milden Bedingungen (bzw. durch selektive Extraktion) teilweise in seine Bestandteile zerlegt werden kann, während bei Crackdestillation (Zersetzungsdestillation) die schwefelärmeren Glieder H_2S_2 und H_2S_3 entstehen. Einen weiteren Zugang zu Polysulfanen bietet die Umsetzung von Dichlorpolysulfanen mit der doppelt stöchiometrischen Menge Mono-

bzw. Polysulfanen ($n+2m = 6$ bis 18):

$$S_nCl_2 + 2\,H_2S_m \longrightarrow 2\,HCl + H_2S_{n+2m}.$$

Physikalische Eigenschaften. In reinem Zustand wurden so bis jetzt u. a. gewonnen: der Dischwefelwasserstoff H_2S_2, eine fast farblose, bewegliche, Augen und Schleimhäute stark reizende, bei 70.7 °C siedende und bei −89.6 °C erstarrende Flüssigkeit von der Dichte 1.376 g cm^{-3} ($\Delta H_f = -18.1$ kJ mol^{-1}), der Trischwefelwasserstoff H_2S_3, eine hellgelbe, bei tiefer Temperatur farblose, kampferähnlich riechende, bei −53 °C schmelzende und sich vor Erreichen des Siedepunktes (~ 90 °C) zersetzende Flüssigkeit der Dichte 1.491 g cm^{-3} ($\Delta H_f = 14.9$ kJ mol^{-1}), der Tetraschwefelwasserstoff H_2S_4, eine kräftig hellgelbe, stechend riechende, glasig erstarrende (Smp. ~ −85 °C), in Benzol unbeschränkt lösliche Flüssgkeit von der Konsistenz des Olivenöls und der Dichte 1.588 g cm^{-3} ($\Delta H_f = -12.5$ kJ mol^{-1}), der Pentaschwefelwasserstoff H_2S_5, ein gelbes, sich schon bei 40 °C zersetzendes Öl der Dichte 1.660 g cm^{-3} ($\Delta H_f = -10.4$ kJ mol^{-1}) und der Hexaschwefelwasserstoff H_2S_6, ein kräftig gelbes, viskoses, etwas stechend riechendes und wie H_2S_5 glasig erstarrendes Öl der Dichte 1.699 g cm^{-3} ($\Delta H_f = -8.33$ kJ mol^{-1}). Alle Polysulfane lösen sich leicht in CS_2.

Strukturen. Die Polysulfane H_2S_n enthalten gewinkelte Schwefelketten (vgl. μ-Schwefel, S. 615). H_2S_2 ist wie H_2O_2 gauche-konformiert (Abstände SS/SH 2.056/1.342 Å, Winkel SSH/HSSH 97.88/90.34°).

Chemische Eigenschaften. Alle Polysulfane sind bezüglich eines Zerfalls in Monosulfan und Schwefel thermodynamisch instabil (vgl. ΔH_f-Werte, oben):

$$H_2S_n \rightleftharpoons H_2S + \frac{n-1}{8}\,S_8. \qquad (13.19)$$

Bei den zugehörigen Anionen ist umgekehrt die Bildung der Polysulfide aus Sulfid und Schwefel thermodynamisch begünstigt, sodass das Gleichgewicht (13.19) demnach in alkalischer Lösung (Vorliegen von HS_n^-, HS^- bzw. S_n^{2-}, S^{2-}) links, in saurer Lösung rechts liegt. Wegen des nur schwachen exothermen Charakters der Reaktion (13.19) lässt sich letztere aber durch Energiezufuhr umkehren und infolgedessen H_2S beim Auflösen in flüssigem Schwefel zu Polysulfanen aufschwefeln. Der Zerfall (13.19) ist jedoch gehemmt; infolgedessen lassen sich die Polysulfane als metastabile Verbindungen isolieren. Basen wirken als Zersetzungskatalysatoren, weshalb alle Polysulfane durch Alkalilaugen heftig zersetzt werden. Die Empfindlichkeit der Verbindungen gegenüber Alkali ist dabei so groß, dass sie nur in Polyethylenflaschen oder in Glasgefäßen gewonnen und aufbewahrt werden können, deren Innenwände zuvor durch Behandlung mit Säure auch von Spuren Alkalihydroxid befreit worden sind.

Mechanistisch erfolgt die Bildung von Polysulfiden und der Zerfall von Polysulfanen in wässerigem Milieu analog dem auf S. 613 diskutierten Schwefelkettenauf- und -abbau im Zuge nucleophiler Substitutionen des Typs: $HS^- + S_8 \rightleftharpoons HS_9^-$; $HS_9^- + S_8 \rightleftharpoons HS_{17}^-$; $HS_9^- + HS_9^-(H_2S_9) \rightleftharpoons HS_n^- + HS_m^-(H_2S_m)$ ($n+m = 18$); $HS_n^- + S_8 \rightleftharpoons HS_{8+n}^-$ usw. (analog den Monoanionen wirken die zugehörigen Dianionen). Auf dem Wege von links nach rechts bilden sich die Polysulfide, während auf dem umgekehrten Wege Polysulfane – nach Überführung katalytischer Mengen in Hydrogenpolysulfide – zerfallen (nach vollständiger Deprotonierung werden die Polysulfane thermodynamisch stabil, s. oben).

Auch Basen wie Sulfit SO_3^{2-} oder Cyanid CN^- zersetzen Polysulfane: $(n-1)\,SO_3^{2-} + H_2S_n \longrightarrow (n-1)\,S_2O_3^{2-} + H_2S$; $(n-1)\,CN^- + H_2S_n \longrightarrow (n-1)\,SCN^- + H_2S$. Erstere Reaktion lässt sich zur quantitativen Bestimmung von H_2S_n nutzen (gravimetrische Bestimmung von gefälltem CdS, iodometrische Bestimmung von Thiosulfat). Der Kettenabbau erfolgt durch nucleophilen Angriff von SO_3^{2-} bzw. CN^- am Polysulfanschwefel im Sinne des auf S. 613 Besprochenen.

Polysulfane verhalten sich wie Monosulfan als Reduktionsmittel (formal: $H_2S_n \longrightarrow {}^n/_8\,S_8 + 2\,H$), zudem als Oxidationsmittel (Sulfurierungsmittel; vgl. z. B. Reaktion von SO_3^{2-} bzw. CN^- mit H_2S_n). Abgesehen von ihrem Verhalten als Säuren (s. oben) wirken Polysulfane in stark saurer, nicht wässeriger Lösung auch als Basen. So bilden sich in HF/MF_5 (M = As, Sb) die farblosen Salze $H_3S_2^+MF_6^-$ mit dem Monomercaptosulfonium-Ion $H_2S{-}SH^+$ (H−S−H/H−S−S/S−S−H-Winkel ca. 96/100/92°). Man kennt auch das pyramidal gebaute Trimercaptosulfonium-Ion $S(SH)_3^+$ und das davon abgeleitete Derivat $S(SCl)_3^+$ (Bildung aus $H_3S^+MF_6^-$ in HF/MF_5 mit überschüssigem H_2S bzw. mit MeSCl). Oberhalb ca. −45 °C zerfallen die Salze $H_3S_2^+MF_6^-$ unter Schwefelausscheidung in $H_3S^+MF_6^-$ (vgl. das analoge Verhalten von $H_3O_2^+$-Salzen, S. 601). Bezüglich der Kondensation von Sulfanen H_2S_n mit Chlorsulfanen S_mCl_2 siehe bei letzteren.

Salze. Zur Bildung der hydrolyseempfindlichen Alkali- und Erdalkalimetallpolysulfiden (Smp. von $Na_2S_2/K_2S_3/BaS_3/Na_2S_4/K_2S_4/Na_2S_5/K_2S_5/K_2S_6$ = 484/292/554/294/255/211/196 °C) sowie zur Struktur der Polysulfid-Ionen S_n^{2-} in derartigen Salzen vgl. S. 615, zur Hydrolyse der Polysulfide s. oben. Die Reduktionswirkung der Polysulfide S_n^{2-} ist etwas kleiner als die des Sulfid-Ions S^{2-} in Wasser ($E°$ für S^{2-} −0.48, für S_2^{2-} −0.43, für S_3^{2-} −0.39, für S_4^{2-} −0.36, für S_5^{2-} −0.34 V; vgl. Natrium-Schwefel-Batterie, S. 1503).

Komplexe. Polysulfid-Anionen S_n^{2-} können als Chelatbildner auftreten. Erwähnt sei hier etwa der schon seit 1903 bekannte Komplex $(NH_4)_2\,PtS_{15}$, dessen Anion PtS_{15}^{2-} – wie 64 Jahre später festgelegt werden konnte – gemäß $Pt^{IV}(S_5)_3^{2-}$ aus drei PtS_5-Sechsringen (Sesselkonformation) mit gemeinsamem, oktaedrisch von sechs S-Atomen umgebenem Pt-Atom aufgebaut ist und der durch Cyanid bei 60 °C zu $Pt^{II}(S_5)_2^{2-}$ reduziert werden kann. In entsprechender Weise enthalten Cp_2MoS_2 (Cp = C_5H_5), $[Mo_2(S_2)_6]^{2-}$ dreigliederige MS_2-Ringe, Cp'_2TiS_3 (Cp′ = C_5Me_5) einen nicht ebenen viergliederigen MS_3-Ring, Cp_2MS_4 (M = Mo, W), $[M(S_4)_2]^{2-}$ (M = Ni, Pd, Zn, Hg), $[Sn(S_4)_3]^{2-}$ nicht ebene fünfgliederige MS_4-Ringe, Cp_2MS_5 (M = Ti, V) $[Rh(S_5)_3]^{3-}$ sesselkonformierte sechsgliederige MS_5-Ringe, $[M(S_6)_2]^{2-}$ (M = Zn, Cd, Hg) siebengliederige MS_6-Ringe, $(Me_3P)_2MS_7$ (M = Ru, Os) achtgliederige MS_7-Ringe und $[MS_9]^-$ (M = Ag, Au) zehngliederige MS_9-Ringe (Chelatbildner: S_n^{2-} mit n = 2–7, 9; vgl. Abb. 13.24).

2.3 Halogenverbindungen des Schwefels

2.3.1 Überblick

Wie aus Tab. 13.6 hervorgeht, bildet Schwefel Halogenide der Formeln SX_n (n = 2, 4, 6). Außerdem kennt man noch Verbindungen S_2X_n (n = 2, 4, 10) mit einer Dischwefelgruppe sowie Verbindungen S_nX_2 ($n > 2$) und S_3F_m (m = 4, 6) mit längeren Schwefelketten. Die Darstellung der Schwefelhalogenide (Strukturen s. unten) erfolgt durch Halogenierung von S_8 ($\longrightarrow S_2X_2$ bis SX_6), Dehalogenierung von S_2Cl_2 ($\longrightarrow S_nCl_2$) sowie Halogenidierung von S_nCl_2 ($\longrightarrow S_nX_2$), S_8 ($\longrightarrow S_nF_2$) bzw. SCl_4 ($\longrightarrow S_nF_4$). Von technischer Bedeutung sind S_2Cl_2, SCl_2, SF_4 und SF_6.

Stabilität. Die Affinität des Schwefels zu den Halogenen sowie die Bildungstendenz höherer Oxidationsstufen nimmt mit steigender Masse des Halogens ab. Demgemäß sind selbst hohe Fluoride exotherme und niedrige Iodide endotherme Verbindungen (Tab. 13.6); auch sinkt der maximale Halogengehalt der bei Raumtemperatur isolierbaren Halogenide in Richtung der Iodide: SF_6, SCl_2, S_2Br_2, SI_0 (bei tiefen Temperaturen sind zusätzlich SCl_4, SBr_2, S_2I_2, aber nicht SCl_6, SBr_4, SI_2 isolierbar). Die Halogenide S_2X_2 haben hinsichtlich benachbarter Oxidationsstufen eine etwas erhöhte Stabilität (Tab. 13.6), weshalb sich die Halogenide S_nX_2 in S_8 sowie S_2X_2, die Halogenide SX_2 in S_2X_2 und X_2 (bzw. SF_4) umwandeln. Die Schwefelhalogenide vermögen sowohl als Reduktionsmittel (niedrige Halogenide) und Oxidationsmittel (höhere Halogenide) als auch als Säuren (Halogenidakzeptoren) und Basen (Halogeniddonatoren) zu wirken.

Schwefel bildet darüber hinaus Halogenidoxide der Formel SOX_2 (Thionylhalogenide, isoliert mit X = F, Cl, Br, I) sowie SO_2X_2 (Sulfurylhalogenide, X = F, Cl, Br). Sie werden als Deriva-

Tab. 13.6 Schwefelhalogenide (ΔH_f in kJ mol^{-1}).

[a]	Verbindungstypus		Fluoride		Chloride	Bromide	Iodide
$\leq +I$	–	S_nX_2 ($n > 2$) Polyschwefeldihalogenide (Dihalogenpolysulfane)	S_nF_2 Hellgelbe Öle (bisher nur S_3F_2/S_4F_2-Gemische)		S_nCl_2 Gelbe bis orangerote Öle (isoliert bis $n = 8$)	S_nBr_2 Tiefrote Öle (isoliert bis $n = 8$)	S_nI_2 Nur in Lösung; zersetzlich ΔH pos.
+I		S_2X_2 Dischwefeldihalogenide (Dihalogendisulfane)	FSSF $\xrightarrow[(\text{Kat.})]{> -50\,^\circ\text{C}}$ SSF_2		ClSSCl[b] Gelbe Fl. Smp. −76.5 °C Sdp. +137.1 °C ΔH_f = −58.2 kJ	BrSSBr[b] Tiefrote Fl. Smp. −46 °C Sdp. +57 °C (0.22 torr)	ISSI Dunkelbraune Substanz Zers. > −31 °C
	Farbl. Gas Smp. −133 °C Sdp. +15 °C $\Delta H_f \approx -370$ kJ		Farbl. Gas −164.6 °C −10.6 °C −385 kJ				
+II	SX_2 Schwefeldihalogenide (Dihalogensulfane)	S_2X_4 Dischwefeltetrahalogenide	SF_2[c] $\overset{\times 2}{\rightleftharpoons}$ $FSSF_3$[d,e]		SCl_2 Rote Fl. Smp. −122 °C Sdp. +59.6 °C ΔH_f = −49.4 kJ	SBr_2[c] Instabil (intermediär aus SCl_2 + 2 HBr) ΔH um 0	–
	Farbl. Gas sehr zersetzlich $\Delta H_f = -298$ kJ		Farblose Fl. Smp. −98 °C Sdp. +39 °C −663 kJ				
+III	–	S_2X_6 Dischwefelhexahalogenide		– [f]	–	–	–
+IV	SX_4 Schwefeltetrahalogenide (Tetrahalogensulfurane)	S_2X_8 Dischwefeloctahalogenide	SF_4 Farbloses Gas Smp. −121.0 °C Sdp. −40.4 °C ΔH_f ca. −762 kJ	– [g]	SCl_4[h] Farblose Subst. Zers. > −30 °C	SBr_3^+ Gegenionen: AsF_6^-, SbF_6^-	–
+V	–	S_2X_{10} Dischwefeldecahalogenide		F_5SSF_5 Farblose Fl. Smp. −52.7 °C Sdp. −26.7 °C	–	–	– –
+VI	SX_6 Schwefelhexahalogenide (Hexahalogenpersulfurane)	–	SF_6 Farbloses Gas Smp. −50.8 °C Sblp. −63.8 °C $\Delta H_f = -1220$ kJ	(u. Druck)	SF_5Cl Farbloses Gas Smp. −64 °C Sdp. −19.1 °C $\Delta H_f = -1049$ kJ	SF_5Br Farbloses Gas Smp. −79 °C Sdp. +3.1 °C	–

a Oxidationsstufen.
b Es existieren auch ClSSF (farblose Flüssigkeit; Smp. −96 °C, Sdp. 96 °C) und ClSSBr.
c Es existieren auch Thiohypofluorige Säure HSF (fest bei −60 °C, instabil bei Raumtemperatur; erzeugbar bei −60 °C gemäß: $H_2S + XeF^+ + SbF_6^- \longrightarrow H_2SF^+SbF_6^- + Xe \longrightarrow HSF + HF + SbF_5 + Xe$) und Thiohypobromige Säure HSBr (erzeugbar in $HCCl_3$ gemäß: $Br_2 + H_2S \longrightarrow HBr + HSBr$; isoliert als Salz $NH_4^+SBr^-$).
d Es existieren auch ein Trischwefelhexafluorid S_3F_6 (s. dort) und ein Trischwefeltetrafluorid $S_3F_4 = FSSSF_3$ (Smp. −62 °C; Sdp. 94 °C, extrap.).
e Es existiert $ClSSF_3$.
f In Form von $FSSF_5$ oder F_3SSF_3 denkbar.
g In Form von F_3SSF_5 denkbar.
h Es existieren auch SCl_3F, SCl_2F_2 und $SClF_3$.

te der Schwefligen und Schwefelsäure $SO(OH)_2$ und $SO_2(OH)_2$ (Ersatz von OH durch X) bei diesen Säuren (S. 652 und S. 662) zusammen mit anderen Sauerstoff/Halogen-Verbindungen des Schwefels (z. B. SOF_4) besprochen. Bezüglich der Verbindungen SO_3X_2 (Konstitution $X-O-SO_2X'$, isoliert mit $X' = F$ und $X = F$, Cl, Br, I) vgl. S. 507.

2.3.2 Schwefelfluoride

Dischwefeldifluorid S_2F_2 (Tab. 13.6) kommt in zwei verschiedenen, isomeren, gasförmigen Formen vor: als ein dem Thionylfluorid OSF_2 entsprechendes, thermodynamisch beständiges



(a) (b)

Abb. 13.31

Tab. 13.7 Strukturparameter von Di- und Monoschwefeldihalogeniden.

S_2X_2	d_{SS} [Å]	d_{SX} [Å]	∢SSX	∢XSSX	SX_2	d_{SX} [Å]	∢XSX
S_2F_2 (g)[a]	1.888	1.635	108.3°	87.9°	SF_2 (g)	1.59	98.2°
S_2Cl_2 (g)	1.931	2.057	108.2°	84.8°	SCl_2 (f)	2.00	103°
S_2Br_2 (g)	1.98	2.24	105°	83.5°			

a FSSF. Für SSF_2 wurde gefunden: $d_{SS} = 1.860$ Å, $d_{SF} = 1.598$ Å, ∢SSF = 107.5°, ∢FSF = 92.5°.

Thiothionylfluorid SSF_2 (a) (C_s-Symmetrie) und als ein dem Disauerstoffdifluorid FOOF entsprechendes, thermodynamisch in Bezug auf SSF_2 unbeständiges Difluordisulfan FSSF (b) (C_2-Symmetrie, vgl. Abb 13.31).

Der SS-Abstand (vgl. Tab. 13.7) spricht in beiden Fällen für das Vorliegen einer Doppelbindung (z. B. SS-Abstand in S_2: 1.887 Å, ber. für die SS-Einfachbindung: 2.08 Å). Die hohe SS-Bindungsverstärkung in FSSF lässt sich u. a. durch Wechselbeziehungen im Sinne von $[F^-\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}=\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}F^+ \longleftrightarrow F\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}-\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}F \longleftrightarrow F\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}=\dot{\underset{\cdot\cdot}{\dot{S}}}F^-]$ erklären. Der SF-Abstand (Tab. 13.7) entspricht in beiden Fällen einer Einfachbindung (ber. für Einfachbindung: 1.68 Å).

Thiothionylfluorid SSF_2 entsteht durch Umsetzung von verdünnt gasförmigem S_2Cl_2 mit KF bei 140–145 °C bzw. HgF_2 bei 20 °C und reagiert entsprechend seiner Konstitution mit HF gemäß $SSF_2 + 2\,HF \longrightarrow H_2S + SF_4$, bei der Oxidation mit NO_2 gemäß $SSF_2 + 3\,O \longrightarrow SO_2 + OSF_2$. Difluordisulfan FSSF lässt sich durch Eintragen von AgF in geschmolzenen Schwefel bei 125 °C, sofortiges Abschrecken des entstehenden Gasgemisches in flüssiger Luft und Fraktionierung im Hochvakuum oder durch Überleiten von verdünnt gasförmigem S_2Cl_2 über AgF bei Raumtemperatur gewinnen. Es reagiert zum Unterschied von SSF_2 mit NO_2 unter Bildung von Nitrosyl-fluorosulfat $NO^+SO_3F^-$. Beide Verbindungen werden von Natronlauge zu F^- und $S_2O_3^{2-}$ zersetzt (mit Wasser Bildung von S_8, HF, $H_2S_nO_6$).

Im gefrorenen Zustande ist FSSF in Glasgefäßen tagelang haltbar; bei −60 bis −50 °C bildet sich in Anwesenheit von NaF gemäß $FSSF + F^- \rightleftharpoons FSSF_2^- \rightleftharpoons F^- + SSF_2$ ein Isomerengemisch ungefähr gleich großer Mengen von FSSF und SSF_2, welches sich oberhalb −50 °C unter reversibler Einstellung eines temperaturabhängigen Gleichgewichts zunehmend in SSF_2 verwandelt (oberhalb 0 °C nur SSF_2). In Ni-, Au- und Pt-Gefäßen ist reines, HF-freies FSSF auch bei Raumtemperatur lange Zeit beständig; bei Anwesenheit von SSF_2 erfolgt jedoch beschleunigte Umwandlung in das thermodynamisch stabilere SSF_2, ebenso bei Erwärmung. SSF_2 ist seinerseits bezüglich SF_4 thermodynamisch instabil; die Disproportionierung $2\,SSF_2 \longrightarrow \frac{3}{8}\,S_8 + SF_4$ erfolgt jedoch aus kinetischen Gründen selbst bei 250 °C nicht, in Anwesenheit von Katalysatoren wie BF_3 jedoch rasch.

Im Falle des erwähnten Gemischs FSSF/SSF_2 könnte es sich um Tetraschwefeltetrafluorid $FSSSSF_3$ handeln, gebildet durch β-Addition von FSSF an SSF_2. Für die Möglichkeit einer derartigen Addition spricht die Verbindung Trischwefeltetrafluorid $FSSSF_3$, die sich durch Cokondensation von SF_2 und SSF_2 bei tiefen Temperaturen bildet (bei höheren Temperaturen Zerfall nach 1. Reaktionsordnung gemäß: $3\,S_3F_4 \longrightarrow SF_4 + 4\,SSF_2$; $\tau_{½} = 4.5$ h bei Raumtemperatur).

Durch die Einwirkung von gasförmigem Schwefel auf AgF lassen sich höhere Homologe von FSSF – nämlich Difluortrisulfan S_3F_2 und Difluortetrasulfan S_4F_2 – im Gemisch als hellgelbes, schwerflüchtiges Öl gewinnen, das sich thermisch leicht zersetzt (⟶ Schwefel, SSF_2, FSSF).

Schwefeldifluorid SF_2 (Tab. 13.6, Tab. 13.7) existiert entsprechend seiner Formel als Monomeres (Monoschwefeldifluorid), darüber hinaus als Dimeres $(SF_2)_2 = S_2F_4$ (Dischwefeltetrafluorid) und Trimeres $(SF_2)_3 = S_3F_6$ (Trischwefelhexafluorid). Schwefeldifluorid SF_2 (Difluorsulfan) entsteht durch Halogenaustausch beim Überleiten von SCl_2-Dampf bei Drücken < 25 mbar über KF (170 °C), HgF_2 (150 °C) bzw. AgF (Raumtemperatur) neben anderen Schwefelhalogeniden (S_2F_2, SF_4, S_2ClF, S_2ClF_3), von denen es abgetrennt werden muss. Eine weitere gute Darstellungsmöglichkeit besteht in der Fluorierung von COS mit F_2. Gasförmiges SF_2 (gewinkelt, C_{2v}-Symmetrie) ist nur in verdünntem Zustand und nur in Abwesenheit von Zersetzungskatalysatoren (z. B. HF, BF_3, PF_5, Metallfluoride) kurzzeitig beständig (Zerfallshalbwertszeit in Edelstahlgefäßen bei einem Druck von 13 mbar etwa 4 Stdn.). Die summarisch nach Gleichung (13.23) erfolgende Zersetzung verläuft dabei über das Di- und Trimere von SF_2 auf folgendem Wege:

$$2\,SF_2 \rightleftharpoons S_2F_4 + 67\,kJ, \tag{13.20}$$

$$S_2F_4 + SF_2 \rightleftharpoons S_3F_6, \tag{13.21}$$

$$S_3F_6 \longrightarrow SSF_2 + SF_4, \tag{13.22}$$

$$3\,SF_2 \longrightarrow SSF_2 + SF_4 + 253\,kJ. \tag{13.23}$$

Dischwefeltetrafluorid S_2F_4 bildet sich in einer temperatur- und druckabhängigen Gleichgewichtsreaktion (13.20) durch SF_2-Dimerisierung (ber. Gleichgewichtszusammensetzung bei 25 °C und einem Gesamtdruck von 13 mbar: 35 Mol-% SF_2, 65 Mol-% S_2F_4). Die Gleichgewichtseinstellung wird allerdings durch die vergleichbar rasch erfolgenden, zu den SF_2-Zersetzungsprodukten SSF_2 und SF_4 führenden Umsetzungen (13.21) und (13.22) gestört. Das sich von SF_4 (s. unten) strukturell durch Austausch eines äquatorialen Fluoratoms durch eine SF-Gruppe ableitende $S_2F_4 = F_3S{-}SF$ (C_1-Symmetrie; Tab. 13.6) entsteht außer nach (13.20) auch bei der schonenden Fluorierung von Schwefel mit F_2 neben SSF_2, SF_4 und SF_6 und verbleibt nach Abdestillieren letzterer Schwefelfluoride bei −78 °C in reiner Form als farblose Flüssigkeit. S_2F_4 zersetzt sich auf dem Wege über das Spaltprodukt SF_2 nach $3\,S_2F_4 \longrightarrow 2\,SSF_2 + 2\,SF_4$.

Die Dimerisierung von Schwefeldifluorid (13.20) stellt eine α-Additionsreaktion von SF_2 an SF_2, die Spaltung von S_2F_4 in zwei Moleküle SF_2 eine α-Eliminierung dar, wobei beide Reaktionen als Orbitalsymmetrie erlaubte Vorgänge (S. 439) konzertiert (synchron) verlaufen können (in den Formeln blieb das stereochemisch wenig wirksame s-Elektronenpaar unberücksichtigt, vgl. S. 398):

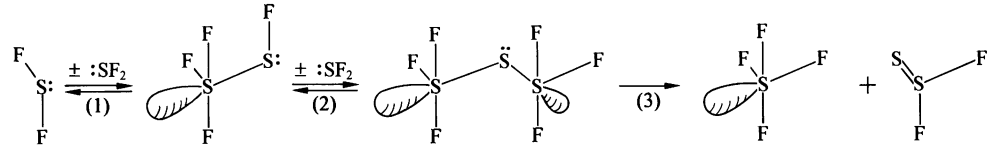


Abb. 13.32

In analoger Weise wie SF_2 vermag sich auch ClSF (Zwischenprodukt der Fluoridierung von SCl_2) an SF_2 unter α-Addition zu lagern (⟶ $ClSSF_3$).

Trischwefelhexafluorid S_3F_6 (mögliche Konstitution $F_3S{-}S{-}SF_3$) bildet sich im Zuge der Zersetzung von SF_2 (13.23) nur als Reaktionszwischenstufe, da die bei tiefen Temperaturen durch Cokondensation von SF_2 und S_2F_4 auf dem Wege (13.21) im Zuge einer α-Addition erhältlichen Verbindung leicht auf dem Wege (13.22) unter β-Eliminierung zerfällt. Letztere Reaktion ist nicht reversibel, d. h. eine β-Addition von SF_4 an SSF_2 erfolgt – anders als die β-Addition von SF_2 an SSF_2 (s. oben) – nicht.

Schwefeltetrafluorid SF_4 (Tab. 13.6). Darstellung. SF_4, ein farbloses, erstickend riechendes, sehr toxisches Gas, wird im Laboratorium zweckmäßig durch Umsetzung von Schwefeldichlorid mit Chlor und Natriumfluorid in Acetonitril bei 70–80 °C ($SCl_2 + Cl_2 + 4\,NaF \longrightarrow SF_4 + 4\,NaCl$; in Cl_2- Abwesenheit: $3\,SCl_2 + 4\,NaF \longrightarrow S_2Cl_2 + SF_4 + 4\,NaCl$) und in der Technik durch Fluorierung von Schwefel oder geeigneten niederwertigen Schwefelverbindungen (z. B. S_nCl_2) gewonnen.

Eigenschaften. Die in Stahlflaschen erhältliche Verbindung ist sehr hydrolyseempfindlich ($SF_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_2 + 4\,HF$). Sie wirkt als schwache Lewis-Säure und bildet z. B. 1:1-Addukte mit organischen Basen wie Triethylamin oder Pyridin und mit Alkalifluoriden MF (Bildung von Komplexen $M[SF_5]$ mit dem SF_5^--Ion). Darüber hinaus wirkt SF_4 als F^--Donor gegenüber starken Lewis-Säuren wie PF_5, AsF_5, SbF_5, BF_3 (Bildung von $[SF_3]^+[EF_{n+1}]^-$ mit dem SF_3^+-Ion). Schließlich lässt sich SF_4 zu Schwefel(VI)-Derivaten oxidieren (z. B. $+ F_2 \longrightarrow SF_6$; $+ ClF \longrightarrow SF_5Cl$; $+ O_2$ in Anwesenheit von $NO_2 \longrightarrow OSF_4$).

Strukturen. Die 4 Fluoratome des wippenförmigen Tetrafluorids SF_4 besetzen im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) zwei axiale und zwei äquatoriale Plätze des pseudo-trigonal-bipyramidalen Schwefels (C_{2v}-Symmetrie; vgl. Tab. 10.5). Die SF-Abstände betragen im gasförmigen SF_4 1.643 (axial) bzw. 1.542 Å (äquatorial), die FSF-Winkel 173.1° (axial) bzw. 101.6° (äquatorial). In flüssigem Schwefeltetrafluorid liegen über Fluorbrücken assoziierte SF_4-Moleküle vor. Bei gewöhnlichen Temperaturen unterliegen die Fluoratome des SF_4 schnellen intramolekularen Austauschprozessen (vgl. Pseudorotation, S. 893). Die mit ClF_5 bzw. $:PF_3$ isoelektronischen Ionen SF_5^- bzw. $:SF_3^+$ sind quadratisch-pyramidal mit S in der Basisfläche bzw. pyramidal mit S an der Pyramidenspitze gebaut. $:SF_3^+$ stellt formal ein Lewis-Säure-Base-Addukt von F^+ an $\ddot{S}F_2$ ließ sich bisher nicht erzeugen). Das Addukt SF_4^{2+} von $2\,F^+$ an $\ddot{S}F_2$ existiert bisher nur als Derivat in Form von R_4S^{2+} mit R_2 = 2,2'-Biphenylen.

SF_4 hat in neuerer Zeit als Fluoridierungsmittel Verwendung erlangt, z. B. zur Fluoridierung der Ketogruppe: $\diagup\!\!>C{=}O + SF_4 \longrightarrow \diagup\!\!>CF_2 + O{=}SF_2$, oder zur Fluoridierung anorganischer Oxide, Sulfide oder Carbonyle (z. B. $I_2O_5 + 5\,SF_4 \longrightarrow 2\,IF_5 + 5\,SOF_2$).

Schwefelhexafluorid SF_6 (Tab. 13.6) das wie die isoelektronischen Ionen PF_6^- und AlF_6^{3-} oktaedrisch gebaut ist (O_h-Symmetrie; SF-Abstand = 1.561 Å), bildet sich unter starker Wärmeentwicklung durch unmittelbare Vereinigung der Elemente: $\frac{1}{8}\,S_8 + 3\,F_2 \longrightarrow SF_6 + 1220\,kJ$. Zur Abtrennung von gleichzeitig gebildeten anderen Schwefelfluoriden wird das Reaktionsgas im Zuge der Darstellung in der Technik zunächst auf 400 °C erhitzt ($S_2F_{10} \longrightarrow SF_4 + SF_6$) und dann mit Laugen gewaschen ($SF_4 + 6\,OH^- \longrightarrow SO_3^{2-} + 4\,F^- + 3\,H_2O$). Es erfolgt schließlich eine Druckdestillation.

Eigenschaften. SF_6 ist ein farbloses und geruchloses, nicht entzündbares ungiftiges und wasserunlösliches Gas hoher Dichte (5.1 mal dichter als Luft), das auffallenderweise chemisch fast so indifferent wie Stickstoff ist. So kann es z. B. mit Wasserstoff erhitzt werden, ohne dass Fluorwasserstoff entsteht. Schmelzende Alkalihydroxide, heißer Chlorwasserstoff, überhitzter Wasserdampf von 500 °C und selbst Sauerstoff in einer elektrischen Entladung zersetzen es nicht. Natrium kann in SF_6-Gas geschmolzen werden, ohne dass seine Oberfläche infolge NaF-Bildung blind wird; erst beim Siedepunkt (881.3 °C) wird es von SF_6 angegriffen. SF_6 ist hierbei kinetisch, nicht thermodynamisch stabil und sollte etwa mit Wasser unter beträchtlicher Energieabgabe zu H_2SO_4 und HF hydrolysieren. Angegriffen wird SF_6 jedoch von Natrium in fl. NH_3 ($\longrightarrow Na_2S$, NaF) sowie von Schwefelwasserstoff ($\longrightarrow S_8 + HF$). Bezüglich der Photolyse von SF_6 s. unten.

Verwendung. SF_6 wird aufgrund seines inerten Verhaltens und seiner hervorragenden thermischen wie elektrischen Isolatoreigenschaften als Löschmittel, als Dielektrikum in Hochspannungsanlagen, als Lichtbogenlöschmittel in elektrischen Geräten, Transformatoren, Schaltanla-

gen usw. (hier genügen N_2/SF_6-Gemische), als Schutzgas über Metallschmelzen, zur Wärmedämmung und Geräuschdämpfung usw. genutzt. Da SF_6 einen zig-tausendfach stärkeren Treibhauseffekt aufweist als CO_2 (S. 583), finden Umweltbedenken hinsichtlich des Langzeitgebrauches von SF_6 zunehmend Beachtung (es wurden steigende SF_6-Konzentrationen in der Atmosphäre nachgewiesen).

Schwefelhexachlorid SCl_6 und -hexabromid SBr_6 gibt es nicht, wohl aber Schwefelchloridpentafluorid SF_5Cl (Tab. 13.6) und Schwefelbromidpentafluorid SF_5Br (Tab. 13.6). Die Halogenide (C_{4v}-Symmetrie) entstehen bei der Umsetzung äquimolekularer Mengen SF_4 und ClF bei 375 °C im Druckgefäß bzw. BrF bei 100 °C. Beide Reaktionen werden durch CsF katalysiert (Umsetzung bereits bei Raumtemperatur bzw. 90 °C). Als Zwischenstufe tritt dabei wohl die Verbindung $CsSF_5$ auf ($CsF + SF_4 \longrightarrow CsSF_5$), die mit ClF (man verwendet auch Cl_2) bzw. BrF gemäß $CsSF_5 + XF \longrightarrow SF_5X + CsF$ weiterreagiert. Die Verbindungen SF_5X (X = Cl, Br) sind wesentlich reaktiver als SF_6 und werden von Alkalien (SF_5Br bereits durch Wasser) schnell hydrolysiert: $SF_5X + 8\,OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 5\,F^- + X^- + 4\,H_2O$, weil der die Hydrolyse einleitende nucleophile Angriff von OH^- gemäß $SF_5X + OH^- \longrightarrow SF_5^- + XOH$ an X = Cl, Br um vieles rascher als an X = F erfolgt. Beim Erwärmen auf 400 °C (X = Cl) bzw. auf 150 °C (X = Br) oder beim Bestrahlen mit UV-Licht zerfallen diese Schwefelhalogenide über SF_5-Radikale gemäß $2\,SF_5X \longrightarrow SF_4 + SF_6 + X_2$. Mit Sauerstoff reagieren sie wie auch SF_6 bei Bestrahlung zu $F_5S{-}O{-}SF_5$ (Smp./Sdp. −118/31 °C), $F_5S{-}O{-}O{-}SF_5$ (Smp./Sdp. −95/49 °C; Reaktion mit SF_4 zu $F_5S{-}O{-}SF_4{-}O{-}SF_5$) und $F_5S{-}O{-}O{-}O{-}SF_5$ (bei niedrigen Temperaturen metastabil) auf folgenden Wegen: $SF_5X + h\nu \longrightarrow SF_5^{\bullet} + X^{\bullet}$ (X = F, Cl, Br); $2\,SF_5^{\bullet} + O_2 \rightleftharpoons F_5SOO^{\bullet} + SF_5^{\bullet} \longrightarrow F_5SOOSF_5 \rightleftharpoons 2\,F_5SO^{\bullet}$; $F_5SO^{\bullet} + O_2$ bzw. $SF_5^{\bullet}$ bzw. $F_5SOO^{\bullet} \rightleftharpoons F_5SOOO^{\bullet}$, F_5SOSF_5 bzw. $F_5SOOOSF_5$. Die Radikale $SF_5^{\bullet}$ (C_{4v}-Symmetrie), $F_5SO^{\bullet}$ (C_{2v}-Symmetrie), $F_5SOO^{\bullet}$ (C_s-Symmetrie) und $F_5SOOO^{\bullet}$ ($\approx C_s$-Symmetrie) ließen sich zusammen mit viel Argongas in Ab- und Anwesenheit von O_2-Gas in einer Tieftemperaturmatrix isolieren (d_{SF} ca. 1.59 Å; d_{SO} ca. 1.60 Å bzw. 1.80 Å in $F_5SOO^{\bullet}$; d_{OO} ca. 1.28 ($F_5SOO^{\bullet}$) sowie 2.36 und 1.19 ($F_5SOOO^{\bullet}$; ∢FSF/FSO um 90°; ∢SOO in $F_3SOO^{\bullet}/F_3SOOO^{\bullet}$ 114.5/120.4°; ∢OOO 107.4°). Ein weiteres Sauerstoffderivat von SF_6, $F_5S{-}OF$ (Smp./Sdp. −86.0/−35.1°), entsteht durch Fluorierung von F_4SO bzw. F_2SO. Man kennt auch die Säuren F_5SOH und F_3SOOH sowie die Stickstoffderivate F_5SNR_2 (anders als SF_6 lässt sich F_5SNMe_2 mit AsF_5 in fl. SO_2 in das Kation $F_4SNMe_2^+$ mit trigonal-bipyramidalem Schwefel und NMe_2 in äquatorialer Stellung überführen), $N(SF_5)_3$, F_5SNO_2 (aus $SClF_5 + NO_2$).

Dischwefeldecafluorid S_2F_{10} (Tab. 13.6). Als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Fluor auf Schwefel entsteht ein Fluorid S_2F_{10}, dessen Darstellung am besten durch die photochemische Reaktion von SF_5Cl (s. oben) mit H_2 gemäß $2\,SF_5Cl + H_2 \longrightarrow S_2F_{10} + 2\,HCl$ erfolgt. S_2F_{10}, ein sehr giftiges Gas (MAK-Wert = 0.25 mg m^{-3} ≙ 0.025 ppm), ist im Sinne von $F_5S{-}SF_5$ aus zwei quadratisch-pyramidalen SF_5-Gruppen mit Schwefel in der Basisfläche aufgebaut; die über eine lange S−S-Bindung (2.21 Å; ber. für Einfachbindung 2.08 Å) miteinander verknüpften Pyramiden sind gegeneinander um 45° verdreht (D_{4d}-Symmetrie). S_2F_{10} (hydrolysestabil) ist reaktionsfähiger als SF_6. Entsprechend der langen SS-Bindung zerfällt es leicht in zwei SF_5-Radikale und reagiert deshalb mit Cl_2, Br_2 bzw. N_2F_4 zu SF_5Cl, SF_5Br bzw. $SF_5{-}NF_2$. Bei 150 °C zerfällt es in $SF_4 + SF_6$.

2.3.3 Schwefelchloride, -bromide, -iodide

Polyschwefeldihalogenide S_nX_2 (Dihalogenpolysulfane; Tab. 13.6) leiten sich von den Polysulfanen H_2S_n (s. dort) durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Halogenatome ab und besitzen die Struktur gewinkelter Ketten (höchstwahrscheinlich spiralig gewunden wie in μ-Schwefel; vgl. hierzu S. 609 und S. 615). Man erhält die Polyschwefeldichloride S_nCl_2, wenn man S_2Cl_2 bei hoher Temperatur (400 bis 900 °C) mit H_2 im Abschreckrohr behandelt. Dichlorpolysulfane

bestimmter Kettenlänge lassen sich durch Kondensation von Polysulfanen mit Dichlorpolysulfanen im Molverhältnis 1 : > 2 gemäß dem Schema

$$ClS_y\boxed{Cl + H}S_x\boxed{H + Cl} \longrightarrow S_{x+2y}Cl_2 + 2\,HCl$$

gewinnen ($x = 1$–4; $y = 1, 2$; $x + 2y = n = 3$–8).

Die Dichlorpolysulfane S_nCl_2 (einzeln isoliert bis $n = 8$) stellen gelbe bis orangerote, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeiten von beißendem, aufdringlichem Geruch dar, welche zum Zerfall in Schwefel und S_2Cl_2 neigen und von Wasser zu HCl, Schwefel und einem Gemisch verschiedener Schwefelsauerstoffsäuren hydrolysiert werden (Bildungsenthalpien bzw. Dichten von $S_3Cl_2/S_4Cl_2/S_5Cl_2/S_6Cl_2/S_7Cl_2/S_8Cl_2 = -51.9/-42.7/-36.8/-29.3/-22.2/-14.7\,kJ\,mol^{-1}$ bzw. $1.744/1.777/1.802/1.822/1.84/1.85\,g\,cm^{-3}$). Durch Kondensation von S_nCl_2 mit Polysulfanen im Molverhältnis 1 : 1 lassen sich in sehr verdünnter etherischer Lösung gezielt allotrope Schwefelmodifikationen darstellen (S. 614). Die Kondensation mit Polysulfanen im Molverhältnis > 2 : 1 führt zu höheren Polysulfanen. Als weitere Kondensationsreaktionen seien etwa genannt: die zu Bis(amino)polysulfanen $S_n(NR_2)_2$ führende Umsetzung von S_nCl_2 mit R_2NH, die zum Schwefelimid S_7NH führende Umsetzung von S_7Cl_2 mit NH_3 (vgl. Schwefelnitride), die zu Nonathionsäure ($H_2S_9O_6 = HO_3S{-}S_7{-}SO_3H$ führende Umsetzung von $HS{-}SO_3H$ mit S_5Cl_2 (vgl. Schwefelsauerstoffsäuren) sowie die zu Polysulfandiphosphonsäuren $H_2O_3P{-}S_n{-}PO_3H_2$ führende Umsetzung von Monothiophosphorsäure H_3PO_3S mit S_nCl_2 ($n = 5$–10). Erwähnt sei schließlich auch die Umsetzung von Polyschwefeldichloriden mit Quecksilberdithiocyanat $Hg(SCN)_2$ in $HCCl_3$ bzw. CS_2, die zu farblos bis grüngelben Polyschwefeldicyaniden $S_n(CN)_2$ führt: $S_nCl_2 + Hg(SCN)_2 \longrightarrow S_{n+2}(CN)_2 + HgCl_2$.

Bei der Behandlung definierter Polyschwefeldichloride mit HBr bei Raumtemperatur entstehen die Polyschwefeldibromide S_nBr_2 (isoliert bis $n = 8$) als zersetzliche ($\longrightarrow$ Schwefel + S_2Br_2), dunkel- bis himbeerrote, ölige Flüssigkeiten, bei der Umsetzung von S_nCl_2 mit KI die sehr instabilen ($\longrightarrow$ Schwefel + I_2), bisher nur in Lösung erhaltenen Polyschwefeldiiodide S_nI_2 (vgl. Tab. 13.6).

Schwefelhalogenide S_2X_2 und SX_2 (Tab. 13.6). Dischwefeldichlorid S_2Cl_2 (Dichlordisulfan, Chlorschwefel; gauche-Struktur analog FSSF mit C_2-Symmetrie) entsteht als orangegelbe, an feuchter Luft rauchende, toxische Flüssigkeit von widerlichem, stechendem und zu Tränen reizendem Geruch, wenn man trockenes Chlor in geschmolzenen Schwefel bei ca. 240 °C leitet; (MAK-Wert von $S_2Cl_2 = 6\,mg\,m^{-3} \mathrel{\widehat{=}} 1\,ppm$). Durch Blitzlichtphotolyse lässt sich ClSSCl in einer Tieftemperaturmatrix zu $SSCl_2$ isomerisieren (analog SSF_2 gebaut; ΔH_f ca. $10\,kJ\,mol^{-1}$). Die weitere Einwirkung von Chlor verwandelt S_2Cl_2 bei Raumtemperatur langsam (in Tagen), in Anwesenheit von katalytischen Mengen $FeCl_3$ oder I_2 rasch in Schwefeldichlorid SCl_2 (Dichlorsulfan; gewinkelte Struktur analog SF_2 mit C_{2v}-Symmetrie), eine rote, ebenfalls an Luft rauchende, toxische und nach Chlor riechende Flüssigkeit (Weltjahresproduktion von SCl_2/S_2Cl_2 in der Technik: zig Kilotonnenmaßstab)

$$\frac{1}{4}\,S_8 + Cl_2 \longrightarrow S_2Cl_2 + 58.2\,kJ; \quad S_2Cl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2\,SCl_2 + 40.6\,kJ.$$

Unter normalen Bedingungen enthält SCl_2 immer etwas Chlor, das sich zusammen mit S_2Cl_2 im Gleichgewicht mit SCl_2 befindet. Durch Entfernung von Cl_2 (z. B. durch Abziehen bei vermindertem Druck) lässt sich das Gleichgewicht auf die linke Seite verschieben und somit SCl_2 in S_2Cl_2 überführen. Spuren von PCl_5 hemmen die Gleichgewichtseinstellung, sodass SCl_2 in Anwesenheit von 0.1 % PCl_5 bei Atmosphärendruck destillierbar wird. In der Gasphase ist SCl_2 in Abwesenheit von Licht selbst bei 80 °C hinsichtlich S_2Cl_2 und Cl_2 metastabil.

Die reversible Chlorierung von S_2Cl_2 erfolgt wahrscheinlich auf dem Wege einer α-Addition von Cl_2 an S_2Cl_2 mit sich anschließender α-Eliminierung von SCl_2 aus dem gebildeten Zwischenprodukt: $ClS{-}SCl + Cl_2 \rightleftharpoons Cl_3S{-}SCl \rightleftharpoons 2\,SCl_2$ (vgl. S. 442). In analoger Wei-

se entsteht wohl S_2Cl_2 aus Schwefel und Chlor durch eine Folge von α-Additionen und α-Eliminierungen des Typus $-S-S-S-S- + Cl_2 \rightleftharpoons -S-SCl_2-S-S \rightleftharpoons -S-SCl + ClS-S-$ (Schwefel-Schwefel-Bindungen werden von Chlor bereits bei Raumtemperatur angegriffen; demgemäß lässt sich S_2Cl_2 durch Reaktion von Chlor mit Schwefel, gelöst in S_2Cl_2, bereits bei Raumtemperatur gewinnen). SCl_2 bzw. S_2Cl_2 werden von Sulfanen zu Polyschwefeldichloriden reduziert (s. oben), von Sauerstoff oder Fluor zu $SOCl_2$ bzw. SO_2Cl_2 oder SF_4 bzw. SF_6 oxidiert. Der Schwefel beider Chloride verhält sich hinsichtlich Nucleophilen als saures Zentrum. So werden die Verbindungen in Natronlauge unter Bildung von Chlorid und Thiosulfat zersetzt ($2\,SCl_2(2\,S_2Cl_2) + 6\,OH^- \longrightarrow 4\,Cl^- + S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O(+ \frac{2}{8}\,S_8)$; mit Wasser Bildung von S_8, HCl, $H_2S_nO_6$; vgl. S. 664), von Ammoniak in Schwefelnitride (S. 675) übergeführt. Als basisches Zentrum wirkt der Schwefel von SCl_2 in Komplexen wie *trans*-$PdCl_2(SCl_2)_2$ (gelb) oder *trans*-$PtCl_4(SCl_2)_2$ (rot).

Dischwefeldichlorid vermag große Mengen Schwefel zu lösen, wobei in geringem Ausmaß Polyschwefeldichloride S_nCl_2 entstehen, und findet daher beim Vulkanisieren des Kautschuks Verwendung. Darüber hinaus wird S_2Cl_2 wie auch SCl_2 zur Herstellung von anorganischen Schwefelverbindungen (z. B. $SOCl_2$, SF_4) sowie für Sulfidierungs- und Chlorierungsreaktionen genutzt. Schwefeldichlorid addiert sich leicht an organischen Doppelbindungen und bildet etwa mit $CH_2{=}CH_2$ das früher als Kampfstoff genutzte Senfgas $S(CH_2CH_2Cl)_2$.

Analog S_2Cl_2 bildet sich Dischwefeldibromid S_2Br_2 (vgl. Tab. 13.6, Tab. 13.7) aus Brom und Schwefel als granatrote, ölige, Glas nicht benetzende Flüssigkeit. Auch bei der Umsetzung von S_2Cl_2 sowie SCl_2 mit HBr entsteht S_2Br_2. Letztere Reaktion verläuft über Schwefeldibromid SBr_2 (Tab. 13.6) als instabiles Zwischenprodukt, das sich gemäß $2\,SBr_2 \rightleftharpoons S_2Br_2 + Br_2$ rasch in Brom und Dischwefeldibromid zersetzt. Dischwefeldiiodid S_2I_2 (Tab. 13.6) lässt sich durch Umsetzung von S_2Cl_2 mit HI in CCl_4 bei Raumtemperatur oder besser durch Umsetzen von HI mit S_2Cl_2 in Freon bei −78 °C als oberhalb −30 °C langsam in Schwefel (insbesondere S_6, S_7, S_8; vgl. S. 614) und Iod zerfallender Festkörper gewinnen. Ein Schwefeldiiodid SI_2 konnte bisher nur in einer Tieftemperaturmatrix bei 6 K nachgewiesen werden; beständig sind jedoch Derivate RSI mit sperrigen Gruppen R wie Ph_3C.

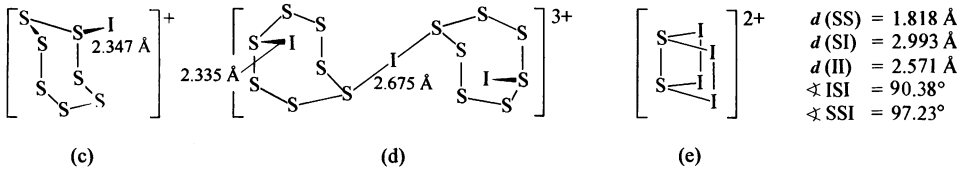


Abb. 13.33

Während sich Iod mit Schwefel nicht umsetzt, bilden beide Partner in SbF_5-, SbF_5/AsF_3- bzw. AsF_5/SO_2-Lösungen die Verbindungen $[S_7I]^+[SbF_6^-]$, $[S_{14}I_3]^{3+}[SbF_6^-]_3 \cdot 2\,AsF_3$ bzw. $[S_2I_4]^{2+}[AsF_6^-]_2$, welche die Schwefel-Iod-Kationen S_7I^+ (c) (es existiert auch S_7Br^+, vgl. S. 613), $S_{14}I_3^{3+}$ (d) bzw. $S_2I_4^{2+}$ (e) enthalten. Letzteres Ion (SbF_6^--Salz; C_{2v}-Symmetrie) stellt formal ein Addukt von Triplett-S_2 ($d_{SS} = 1.887$ Å) mit zwei Radikalkationen I_2^+ ($d_{I\text{-}I} = 2.56$ Å) dar, wobei offensichtlich unter Betätigung der mit je einem Elektron besetzten π^*-Orbitale von I_2^+ sowie von S_2 (π_x^* und π_y^*) Zweielektronen-Vierzentrenbindungen geknüpft werden (vgl. I_4^{2+}, S. 394, 491).

Schwefeltetrahalogenide (Tab. 13.6). Das sich beim Einwirken von flüssigem Chlor auf Schwefeldichlorid bei −78 °C nach $SCl_2 + Cl_2 \rightleftharpoons SCl_4$ bildende Schwefeltetrachlorid SCl_4 ist nur bei tiefen Temperaturen beständig und zerfällt beim Erwärmen wieder in Schwefeldichlorid und Chlor. Die Verbindung liegt im Festzustand wohl in ionogener Form als $SCl_3^+Cl^-$ vor (pyramidales SCl_3^+-Ion, isoelektronisch mit PCl_3). Die hydrolyseempfindliche Verbindung

($SCl_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SO_2 + 4\,HCl$) bildet mit Lewis-Säuren MX_n-Salze mit dem pyramidalen SCl_3^+-Ion (z. B. $SCl_4 + AlCl_3 \longrightarrow [SCl_3]^+[AlCl_4]^-$). Das Ion $S(SCl)_3^+$ (S. 629) stellt ein Derivat von SCl_3^+ dar. Ein Schwefeltetrabromid SBr_4 und -iodid SI_4 existieren nicht. Zugänglich sind aber Salze mit dem pyramidalen SBr_3^+-Ion, die etwa bei der Einwirkung von Brom auf Schwefel in MF_5/SO_2-Lösung (M=As, Sb) entstehen: $\frac{1}{4}\,S_8 + 3\,Br_2 + 3\,MF_5 \longrightarrow 2\,SBr_3^+2\,MF_6^- + MF_3$ (in analoger Weise bilden sich Salze $SCl_3^+MF_6^-$), während im Falle der $I_2/S_8/MF_5$-Reaktion keine Salze mit dem SI_3^+-Ion entstehen (Derivate Me_2SI^+ sind isolierbar), sondern nur die Kationen (c), (d) und (e) erhalten werden; die Reaktion $2\,SI_3^+ \longrightarrow S_2I_4^{2+} + I_2$ ist also exotherm). Darüber hinaus existiert ein aus S_8, Br_2 und AsF_5 in flüssigem SO_2 gewinnbares Kation $S_3Br_3^+$, das im Sinne von $SBr_2(S_2Br)^+$ ein Derivat von SBr_3^+ darstellt (Ersatz eines Br-Atoms durch die SSBr-Gruppe; vgl. $S(SCl_3)_3^+$, oben).

2.4 Oxide des Schwefels

2.4.1 Überblick

Schwefel bildet niedermolekulare Oxide der Zusammensetzung SO_m ($m = 1, 2, 3, 4$), S_nO ($n = 2$, 5–10) und S_nO_2 ($n = 2, 7$) sowie hochmolekulare Oxide der Formel $(S_nO)_x$ und $(SO_{3-4})_x$, wie aus Tab. 13.8 hervorgeht, in der die Oxide nach steigender Oxidationsstufe des Schwefels angeordnet sind. Unter ihnen sind Schwefeldioxid SO_2 (Gewinnung durch Verbrennen von Schwefel, Rösten von Sulfiden) und Schwefeltrioxid SO_3 (gewinnbar durch katalytische Oxidation von SO_2 mit O_2) seit langem bekannt und technisch sehr wichtig (z. B. als Edukte zur Erzeugung von Schwefeliger und Schwefelsäure). Nachfolgend sei zunächst auf diese beiden Oxide eingegangen, dann auf niedere Schwefeloxide mit Schwefel in Oxidationsstufen <IV.

Monomeres Schwefeltetraoxid SO_4 unbekannter Konstitution bildet sich bei der Reaktion von SO_3 mit atomarem Sauerstoff (z. B. photolytisch aus O_3 bei 15–78 K in inerter Matrix (Konstitution wahrscheinlich $SO_2(O_2)$ mit pyramidalem S). Die in allen Farben schimmernden, oberhalb 15 °C in SO_3 und O_2 zerfallenden, O-O-Gruppenhaltigen Polymerengemische $(SO_{3-4})_x$ entstehen als Produkte der Einwirkung einer stillen elektrischen Entladung auf SO_2/O_2- bzw. SO_3/O_2-Gemische. Ihre Hydrolyse führt zu H_2SO_4, H_2SO_5, H_2O_2 und O_2. Das früher als S_2O_3 angesprochene, z. B. aus S_8 und SO_3 zugängliche Schwefeloxid ist tatsächlich ein Ge-

Tab. 13.8 Schwefeloxide.

Oxidationsstufe	Monoschwefeloxide SO_m Formel	Name	Di- und Polyschwefeloxide S_nO_m Formel	Name
<+1	–	–	S_nO^a $S_nO_2^a$	Polyschwefelmonoxide Polyschwefeldioxide
+I	–	–	S_2O	Dischwefelmonoxid Dischwefel(I)-oxid
+II	SO	Schwefelmonoxid Schwefel(II)-oxid	S_2O_2	Dischwefeldioxid Dischwefel(II)-oxid
+IV	SO_2	Schwefeldioxid Schwefel(IV)-oxid	–	–
+VI	SO_3	Schwefeltrioxid Schwefel(VI)-oxid	S_3O_9	Trischwefelnonaoxid Trimeres Schwefel(VI)-oxid$(SO_3)_3$
+VI[b]	SO_4	Schwefeltetraoxid Peroxoschwefel(VI)-oxid	$(SO_{3-4})_n$	Polyschwefelperoxide Peroxopolyschwefel(VI)-oxide

a Man kennt bisher: S_3O, S_5O, S_6O, S_7O, S_8O, S_9O, $S_{10}O$, S_7O_2 sowie $(S_nO)_x$ (n und x variabel).

b DieVerbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe –I (statt wie sonst –II) des Sauerstoffs.

misch aus Schwefel-Sulfaten (u. a. $S_8^{2+}2\,HS_3O_{10}^-$, $S_4^{2+}S_4O_{13}^{2-}$; vgl. S. 620; bzgl. kurzlebiger S_2O_3-Gasmoleküle vgl. S. 646). S_2O_4 existiert nicht. Auch S_2O_5 ist bis jetzt unbekannt; ein Oxid dieses Typs lässt sich aber bei den höheren Homologen des Schwefels, dem Selen (s. dort) und Tellur (s. dort), gewinnen. Bezüglich der Schwefelhalogenidoxide vgl. S. 652, 662.

2.4.2 Schwefeldioxid

Physiologisches. SO_2 wirkt stark toxisch (MAK-Wert $5\,mg\,m^{-3} \mathrel{\hat{=}} 2\,ppm$) und führt selbst in kleinen Konzentrationen (0.04 Vol.-% in Luft, 0.3 Vol.-% in Wasser) zu Vergiftungserscheinungen wie Atemorganentzündung, Atemnot, Hornhauttrübung, Magenverätzung. Größere Mengen wirken tödlich (vgl. desinfizierende Wirkung). Noch anfälliger bezüglich SO sind die Pflanzen (vgl. auch sauren Regen, S. 582).

Darstellung. Technisch wird Schwefeldioxid in großen Mengen durch Verbrennen von Schwefel bzw. Schwefelwasserstoff sowie durch Erhitzen schwefelhaltiger Erze wie z. B. Kupfer-, Zink-, Bleisulfid CuS, ZnS, PbS oder Pyrit FeS_2 im Luft- oder Sauerstoffstrom dargestellt (bzgl. weiterer technischer Verfahren vgl. bei Schwefelsäure):

$$\frac{1}{8}S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297.03\,kJ, \quad 2\,FeS_2 + 5\,\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2 + 1655\,kJ.$$

Die Wärmeentwicklung ist beim Röstprozess (s. dort) so groß, dass einmal brennende Sulfide von selbst weiterbrennen. Auch durch Reduktion von Schwefeltrioxid mit Schwefel in An- oder Abwesenheit von konzentrierter Schwefelsäure bildet sich SO_2: $2\,SO_3 + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow 3\,SO_2$ (zur Erzeugung sehr reinen Schwefeldioxids).

Bei der Verbrennung von Kohle und Heizöl, die stets geringe Mengen (bis einige Prozente) Schwefel in Form von Verbindungen enthalten, entsteht giftiges SO_2, das so – unerwünschterweise (S. 582) – in großen Mengen in die Luft gelangt, wobei in Städten Konzentrationen von 0.1 ppm erreicht werden können. Die Entfernung von SO_2 aus Verbrennungsgasen der Feuerungsanlagen (Rauchgas-Entschwefelung) kann (i) durch SO_2-Absorption in Wasser, Ammoniak, organischen Aminen, Lösungen von Alkali- und Erdalkalihydroxiden sowie von Salzen schwacher Säuren (z. B. $CaCO_3$, Na_2CO_3, Na_2SO_3, Na-citrat), (ii) durch SO_2-Umwandlung in Schwefelsäure an Aktivkohle, (iii) durch SO_2-Druckkondensation (5 bar) bei der Temperatur des flüssigen Ammoniaks erfolgen. In der Regel leitet man dem nach oben strömenden Rauchgas eine Suspension fein gemahlenen Kalkes entgegen und oxidiert das gebildete Calciumsulfit ($CaCO_3 + SO_2 \longrightarrow CaSO_3 + CO_2$) an gleicher oder anderer Stelle mit Luft bei pH-Werten von 4.8–5.3 zu Gips ($CaSO_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaSO_4$), der – suspendiert in Wasser – abfließt und nach seiner Aufbereitung in der Bauindustrie verwendet wird. Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Rauchgas-Reinigung vgl. S. 808.

Im Laboratorium gewinnt man Schwefeldioxid als Anhydrid der Schwefligen Säure H_2SO_3 am bequemsten durch Entwässern der letzteren:

$$H_2SO_3 \longrightarrow H_2O + SO_2,$$

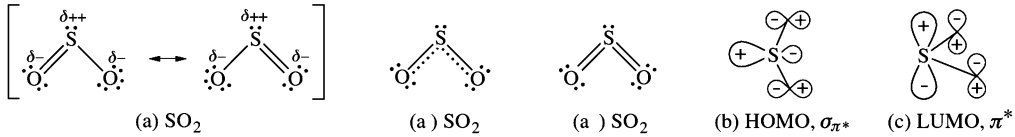
indem man in käufliche, 40- bis 50 %-ige konzentrierte Natriumhydrogensulfitlösung ($NaHSO_3$) konzentrierte Schwefelsäure ($NaHSO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2SO_3 + NaHSO_4$) als wasserentziehendes Mittel eintropfen lässt.

Statt von Schwefliger Säure kann man auch von Schwefelsäure ausgehen, indem man konzentrierte Schwefelsäure durch Erhitzen mit Kupfer zur Schwefligen Säure reduziert:

$$H_2SO_4 + Cu \longrightarrow CuO + SO_2 + H_2O.$$

Physikalische Eigenschaften. Schwefeldioxid ist ein farbloses, stechend riechendes, giftiges, nicht brennbares und die Verbrennung nicht unterhaltendes, korrodierendes Gas. Es lässt sich leicht zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei −10.02 °C siedet und bei −75.48 °C zu weißen Kristallen erstarrt ($d = 1.46\,g\,cm^{-3}$ beim Smp.; kritische Temperatur: 157.2 °C, kritischer Druck: 78.7 bar). Die Verdampfungsenthalpie ist sehr hoch und beträgt beim Siedepunkt $25.0\,kJ\,mol^{-1} = 389\,kJ\,kg^{-1}$ SO_2; daher tritt beim Verdunsten von flüssigem Schwefeldioxid eine bedeutende Temperaturerniedrigung ein, wovon man früher in Kältemaschinen Gebrauch gemacht hat. In Wasser ist Schwefeldioxid leicht löslich: 1 Volumen Wasser löst bei 0 °C rund 80, bei 20 °C rund 40 Volumina SO_2. Es bildet bei 0 °C ein Clathrat $SO_2 \cdot 5.75\,H_2O$, das sich bei 7 °C zersetzt. Flüssiges Schwefeldioxid ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele anorganische und organische Stoffe und kann daher für solche Umsetzungen angewandt werden, die im wässerigen System wegen Hydrolysezersetzung nicht durchführbar sind. Viele anorganische Salze leiten in SO_2-Lösung den elektrischen Strom ähnlich gut wie in Wasser, sind also wie in diesem elektrolytisch dissoziiert.

Struktur. Das SO_2-Molekül (isoelektronisch mit ClO_2^-) ist wie das O_3-, S_2O- und S_3-Molekül im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) gewinkelt gebaut (a) (C_{2v}-Symmetrie). Der OSO-Winkel entspricht mit 119.5° einem sp^2-hybridisierten S-Atom (zum Vergleich: O_3 116.8°, S_2O 118.0°), der SO-Abstand mit 1.432 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) sowie die hohe Dissoziationsenergie mit $552\,kJ\,mol^{-1}$ einer Doppelbindung. Der gewinkelte Bau von SO_2 folgt sowohl aus einer VB-Betrachtung (vgl. Mesomerieformel (a); in kurzer Schreibweise (a)) als auch aus einer MO-Studie (18 Valenzelektronen, vgl. S. 389). Der kurze SO-Abstand geht auf kovalente und elektrovalente (ionische) Bindungsanteile zurück (Ordnung 1.5 der Kovalenz; deutliche – im Falle von O_3 nicht relevante – Elektrovalenz aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds zwischen O und S: $\Delta EN = 3.50 - 2.44 = 1.06$). Vielfach bringt man die Bindungssituation in SO_2 durch die Valenzstrichformel (a) zum Ausdruck, wobei man sich aber dessen bewusst sein muss, dass die Doppelbindungsstriche neben Kovalenzen (Hauptanteil) auch Elektrovalenzen symbolisieren (S. 166). In entsprechender Weise formuliert man SO_2-Derivate, z. B. $R_2S{=}O$ (S. 652), $RN{=}S{=}O/RN{=}S{=}NR$ (s. u.; R = anorganischer, organischer Rest), wobei allerdings für Thionylverbindungen R_2SO, in welchen das S-Atom vier $(\sigma + n)$-Bindungen betätigt, sinnvollerweise keine SO-Doppel-, sondern SO-Einfachbindungsstriche verwendet werden: $R_2\ddot{S} - \ddot{O}$. Die für die Reaktivität des SO_2-Moleküls maßgebenden Grenzorbitale (S. 439) sind das σ_π^*-MO (b) und π^*-MO (c) (vgl. hierzu auch S. 389).



(a) SO_2 (a) SO_2 (a) SO_2 (b) HOMO, $\sigma_{\pi*}$ (c) LUMO, π^*

Abb. 13.34

Chemische Eigenschaften. Redox-Verhalten. Das Schwefeldioxid ist durch seine reduzierende Wirkung ausgezeichnet, die auf seinem Bestreben beruht, sich zur Oxidationsstufe der Schwefelsäure zu oxidieren. Zwar ist die zu SO_3 führende Reaktion mit Sauerstoff gehemmt und erfolgt nur in Anwesenheit von Katalysatoren (S. 653) oder mit atomarem Sauerstoff. Leitet man jedoch einen Schwefeldioxidstrom über feinverteiltes, braunes Bleidioxid PbO_2, so verwandelt sich dieses unter Aufglühen in weißes Bleisulfat $PbSO_4$:

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons SO_3 + 99.0\,kJ; \quad PbO_2 + SO_2 \longrightarrow PbSO_4.$$

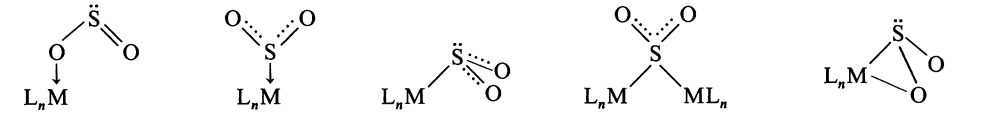
Mit F_2 und Cl_2 reagiert SO_2 zu den entsprechenden Sulfurylhalogeniden SO_2X_2 (S. 653). Viele organische Farbstoffe werden reduktiv entfärbt, worauf die Bleichwirkung des Schwefeldioxids

beruht. Auch der wässerigen Lösung des Schwefeldioxids kommt diese reduzierende Wirkung zu (Näheres S. 651).

Die oxidierende Wirkung des Schwefeldioxids (Übergang von SO_2 in S(0) oder S(-II) unter Abgabe von O-Atomen) zeigt sich nur beim Erhitzen mit besonders kräftigen Reduktionsmitteln (Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium), da die Sauerstoffatome des SO_2-Moleküls, wie die hohe Bildungsenthalpie ($297\,kJ\,mol^{-1}$) zeigt, sehr fest gebunden sind. Dementsprechend unterhält auch Schwefeldioxid die Verbrennung nicht. Man kann daher z. B. Brände im Innern von Schornsteinen dadurch löschen, dass man unten Schwefel abbrennt; der Schwefel bindet dann allen Sauerstoff, sodass der Ruß nicht weiterbrennen kann. Leichter lässt sich SO_2 gemäß $2\,SO_2 + 2\,e^- \longrightarrow S_2O_4^{2-}$ zu Dithionit $S_2O_4^{2-}$ (S. 667) reduzieren (Übergang in S(III) ohne Abgabe von O-Atomen). Demgemäß vermag SO_2 in Medien wie $HCO(NMe_2)$, $PO(NMe_2)_3$ viele Metalle, z. B. solche der ersten Übergangsreihe, unter Bildung von Dithioniten (z. B. $M^{II}S_2O_4$) aufzulösen. Interessanterweise werden die bereffenden Moleküle von SO_2 in Me_2SO unter gleichzeitiger Oxidation von SO_2 oxidierend aufgelöst ($Me_2SO \longrightarrow Me_2S + O$; Bildung von Disulfaten der Kationen $Ti(OSMe_2)_4^{4+}$, $V(OSMe_2)_6^{3+}$, $M(OSMe_2)_6^{3+}$ mit M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Zur Reaktion von SO_2 mit H_2S vgl. S. 666.

Säure-Base-Verhalten. Die wässerige Lösung von SO_2 reagiert sauer und verhält sich auch sonst wie eine Brönsted-Säure-Lösung (Näheres S. 649). Demgegenüber wirkt Schwefeldioxid allenfalls hinsichtlich Supersäuren als Brönsted-Base (z. B. $H_2F^+SbF_6^- + SO_2(-25\,°C) \longrightarrow FS(OH)_2^+SbF_6^-$), wogegen es sowohl gute Lewis-saure wie -basische Eigenschaften besitzt.

In den mit L_nM (L = geeigneter Ligand, M = Metall) gebildeten Schwefeldioxid-Komplexen ist SO_2 mit harten Metallzentren über Sauerstoff (d), mit weichen über Schwefel gebunden, wobei der Schwefel einfach (e, f), verbrückend (g) oder – zusammen mit Sauerstoff – side on (h) gebunden vorliegt (L = Ph_3P; Cp = C_5H_5)[17], wie in Abb. 13.35 dargestellt.



(d) z.B. $\mathbf{SO_2 \cdot SbF_5}$ (e) z.B. $\mathbf{L_3NiSO_2}$ (f) z.B. $\mathbf{L_3PtSO_2}$ (g) z.B. $\mathbf{[Cp(CO)_2Fe]_2SO_2}$ (h) z.B. $\mathbf{L_2(NO)RhSO_2}$

Abb. 13.35

In den Komplexen L_nMSO_2 mit einer koordinativen MS-Bindung kann der Schwefel sowohl planar (e) wie pyramidal (f) konformiert sein. In ersterem Falle wirkt Schwefeldioxid formal als Lewis-Base (Betätigung des HOMO, vgl. (b)), in letzterem Falle als Lewis-Säure (Betätigung des LUMO, vgl. (c)). Die SO_2-Komplexe mit pyramidalem Schwefel (f) lassen sich häufig mit molekularem Sauerstoff zu Sulfatokomplexen $L_nM(SO_4^{2-})$ oxidieren (freies Schwefelelektronenpaar). Auch neigen sie zur reversiblen SO_2-Abgabe. Sie entstehen auch mit Nichtmetall-Basen D wie Fluorid, Hydroxid, Oxid, Sulfit, organischen Aminen (Bildung von $D \longrightarrow SO_2$). Die stärkere SO_2-Koordination in Komplexen mit planarem Schwefel (e) beruht auf einer Rückkoordination freier Metallelektronen in das elektronenleere π^*-Orbital von SO_2 (vgl. c). Komplexe des Typs (e) stellen somit im Sinne von $L_nM{=}SO_2$ formal Derivate des Schwefeltrioxids dar

[17] Weitere Beispiele für SO_2-Komplexe: (e) η^1-Schwefel (planar): $[MnCp(CO)_2(SO_2)]$, $[RuCl(NH_3)_4(SO_2)]^+$, $[CoL_2(NO)(SO_2)]$; (f) η^1-Schwefel (pyramidal): $[RhCl(CO)L_2(SO_2)]$, $[IrCl(CO)L_2(SO_2)]$; (g) η^1-Schwefel (verbrückend): $[(IrH(CO)_2L)_2SO_2]$, $[(IrL_2(CO)L_2)_2SO_2]$; beide M-Atome können auch wie in $[Fe_2(CO)_8(SO_2)]$, $[Fe_2Cp_2(CO)_3(SO_2)]$, $[Pd_2Cl_2(dppm)_2(SO_2)]$, $[Pt_3L_3(SO_2)_3]$ durch eine Metallbindung verknüpft sein; (h) η^2-Schwefel-Sauerstoff (side-on): $[Mo(CO)_3(phen)_3(SO_2)]$, $[RuCl(NO)L(SO_2)]$. In den Komplexen (f) und (h) kann Sauerstoff seinerseits ein weiteres Fragment L_nM binden.

(Komplexe mit verbrücktem Schwefel (g) sind als Derivate von Cl_2SO_2 aufzufassen). In analoger Weise erfolgt eine Stabilisierung von Komplexen des Typs (f) dadurch, dass SO_2 zusätzlich über Sauerstoff an L_nM gebunden ist (side-on-Komplexe (h)). Ein Beispiel eines isolierbaren SO_2-Komplexes mit koordiniertem Sauerstoff (d) ist $SO_2 \cdot SbF_5$ (Smp. 66 °C). In der Regel führt die Komplexierung gemäß (d) zu solvolytischen Folgereaktionen, z. B. $NbCl_5$, WCl_6, $UCl_5 + n\,SO_2 \longrightarrow NbOCl_3$, $WOCl_4$, $UO_2Cl_2 + n\,SOCl_2$.

Nachweis. Der Nachweis kleiner Mengen SO_2 in der Atmosphäre erfolgt u. a. durch Absorption der Luft in H_2O_2 ($SO_2 + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$; Titration von H_2SO_4), durch Umsatz der Luft mit Na_2HgCl_4 ($2\,SO_2 + HgCl_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow Hg(SO_3)_2^{2-} + 4\,HCl$; Kolorimetrie von $Hg(SO_3)_2^{2-}$), durch Einbringung der Luft in eine reduzierende Flamme ($2\,SO_2 + 4\,H_2 \longrightarrow S_2 + 4\,H_2O$; Messung der Lichtemission von angeregtem S_2), durch Analyse der SO_2-Fluoreszenz bei 241 nm.

Derivate. Ersetzt man in Schwefeldioxid ein Sauerstoffatom O durch die gleichfalls zweiwertige Imidgruppe NH, so gelangt man zum Thionylimid O=S=NH, das man bei der Umsetzung von Thionylchlorid $SOCl_2$ mit 3 mol Ammoniak in der Gasphase erhält: $OSCl_2 + 3\,NH_3 \longrightarrow OSNH + 2\,NH_4Cl$. Thionylimid O=S=NH (das auch in einer isomeren Form als Thiazylhydroxid HO−S=N vorkommt) stellt bei Zimmertemperatur ein farbloses, bei Drücken unterhalb 20 mbar beständiges Gas dar, das zu einer farblosen, bei −85 °C gefrierenden, sich nach kurzer Zeit zu festem dunkelbraunem Polythionylimid [−NH−SO−NH−SO−NH−SO−] polymerisierenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. (Bezüglich tetramerem $(OSNH)_4$ vgl. S. 679). Man kennt auch organische und anorganische Derivate des Thionylimids wie O=S=NR, O=S=NCl, O=S=NK, wobei die Alkalimetall-thionylimide M^INSO zur Einführung der NSO-Gruppe in Elementhalogenide dienen können, z. B. Bildung von $Y(NSO)_2$ mit Y = S, Se, Te (vgl. S. 686). Ein Schwefeldiimid HN=S=NH ist nur in Form von Derivaten RN=S=NR (R z. B. organischer Rest, Silylgruppe, Kalium) bekannt.

Verwendung. Schwefeldioxid (mehrere hundertmillionen Jahrestonnen), das verflüssigt in Stahlflaschen oder Kesselwagen in den Handel kommt, dient u. a. zum Raffinieren von Erdöl. Die fäulnis- und gärungsverhindernde Wirkung von SO_2 benutzt man zum Desinfizieren von Wein- und Bierfässern (Ausschwefeln), Früchten und Säften (Schwefeln) und zur Vertilgung von Ungeziefer (Ausräuchern) usw., die reduzierende Wirkung zum Bleichen von Stroh, Seide, Wolle und anderen Stoffen, welche die Chlorbleiche nicht vertragen. Hauptverwendung findet SO_2 zur Schwefelsäuredarstellung (s. dort). Darüber hinaus wird es zur Erzeugung schwefelhaltiger Chemikalien (Sulfite, Thiosulfate, Dithionite, Hydroxyalkansulfinate, Alkansulfinate) sowie zur Sulfochlorierung und Sulfoxidation von Kohlenwasserstoffen genutzt; auch findet es als Kühl- und nichtwässeriges Lösungsmittel Verwendung.

2.4.3 Schwefeltrioxid SO_3

Darstellung. Schwefeltrioxid kann nicht durch direktes Verbrennen von Schwefel an der Luft oder in Sauerstoffatmosphäre gewonnen werden $\frac{1}{8}\,S_8 + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO_3(g) + 396.0\,kJ$, da die bei der Verbrennung des Schwefels zu Schwefeldioxid freiwerdende bedeutende Wärmemenge (13.24) die Bildung des bei höheren Temperaturen endotherm in Schwefeldioxid und Sauerstoff zerfallenden Schwefeltrioxids verhindert:

$$\frac{1}{8}\,S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297.0\,kJ, \tag{13.24}$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons SO_3(g) + 99.0\,kJ. \tag{13.25}$$

Die Vereinigung von Schwefeldioxid und Sauerstoff nach (13.25) gelingt nur bei nicht allzuhohen Temperaturen (400–600 °C). Wegen der in diesem Temperaturgebiet zu geringen Umsetzungsgeschwindigkeit müssen zur Reaktionsbeschleunigung Katalysatoren (z. B. Vanadium-

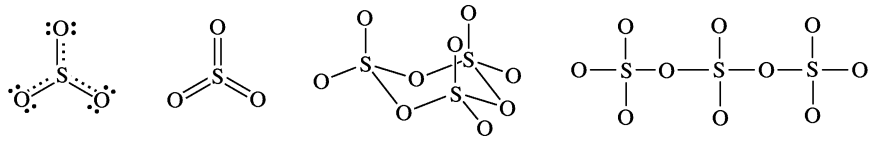
oxide, Stickstoffoxide, Eisenoxide, Platinschwamm) angewandt werden. Das Verfahren wird technisch mit V_2O_5-Katalysatoren in großem Maßstab bei der Schwefelsäurefabrikation durchgeführt (S. 654). Aus der hierbei zunächst gebildeten rauchenden Schwefelsäure (Oleum) wird SO_3 durch Destillation und Verflüssigung der Dämpfe gewonnen.

Im Laboratorium gewinnt man Schwefeltrioxid als Anhydrid der Schwefelsäure durch Entwässern von Schwefelsäure (Erwärmen von konzentrierter Schwefelsäure mit Phosphorpentaoxid als wasserentziehendem Mittel $H_2SO_4 \longrightarrow H_2O + SO_3$), durch Destillation von rauchender Schwefelsäure oder durch Erhitzen von Hydrogensulfaten (z. B. Natriumhydrogensulfat $NaHSO_4$), Disulfaten (z. B. Natriumdisulfat $Na_2S_2O_7$) oder Sulfaten (z. B. Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$):

$$2\,MHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} M_2S_2O_7 \longrightarrow SO_3 + M_2SO_4 \longrightarrow 2\,SO_3 + M_2O\,.$$

Physikalische Eigenschaften. Schwefeltrioxid kommt in drei Modifikationen, einer eisartigen und zwei asbestartigen Formen, vor. Kühlt man Schwefeltrioxiddampf auf −80 °C oder noch tiefer ab, so kondensiert er sich zu einer eisartig durchscheinenden, bei 16.86 °C schmelzenden und bei 44.45 °C siedenden Masse (γ-SO_3; $d = 1.903\,g\,cm^{-3}$ bei 25 °C), welche im festen Zustand hauptsächlich aus $(SO_3)_3$-Molekülen, im flüssigen Zustand aus $(SO_3)_3$- und SO_3-Molekülen und im Dampfzustand hauptsächlich aus SO_3-Molekülen besteht ($126\,kJ + (SO_3)_3 \rightleftharpoons 3\,SO_3$). Bewahrt man das Schwefeltrioxid längere Zeit unterhalb Raumtemperatur auf, so wandelt es sich – verursacht durch geringste Wasserspuren – in die beständigeren asbestartigen Formen (β-SO_3, α-SO_3) um, weiße seidenglänzende, verfilzte Nadeln der Molekulargröße $(SO_3)_n$ und $(SO_3)_p$ ($p > n > 3$), die bei der Destillation wieder in die niedriger schmelzende eisartige γ-Modifikation übergehen. Das feste Schwefeltrioxid des Handels ist ein Gemisch von α- und β-SO_3. Es schmilzt bei 32–40 °C (β-SO_3; Smp. 32.5 °C, α-SO_3: Smp. 62.2 °C; in beiden Fällen unter Depolymerisation zu $(SO_3)_3$ und SO_3). Dem flüssigen Schwefeltrioxid des Handels (γ-SO_3) sind zum Schutz vor Polymerisation Stabilisatoren (z. B. Borsäure, Thionylchlorid) zugefügt. Die Bildungsenthalpien betragen −396 (gasf. SO_3), −437.9 (flüssiges SO_3), −447.4 (γ-SO_3), −449.6 (β-SO_3), −462.4 $kJ\,mol^{-1}$ (α-SO_3).

Struktur. Das monomere Gasmolekül SO_3 ist im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) trigonal-planar gebaut (a) (D_{3h}-Symmetrie; OSO-Winkel 120°) . Der SO-Abstand entspricht mit 1.43 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) sowie die SO-Dissoziationsenergie mit ca. 350 $kJ\,mol^{-1}$ einer Doppelbindung. Der Bau des SO_3-Moleküls folgt sowohl aus einer VB-Betrachtung (vgl. Mesomerieformel auf S. 166 mit sp^2-hybridisiertem S-Atom, in kurzer Schreibweise (a)), als auch aus einer MO-Studie (24 Valenzelektronen, vgl. S. 389). Der kurze SO-Abstand geht wie bei SO_2 (S. 639) auf kovalente und elektrovalente Bindungsanteile zurück (Ordnung 1.33 der Kovalenz; deutliche Elektrovalenz aufgrund des Elektronegativitätsunterschieds zwischen O und S: $\Delta EN = 1.06$). Wie im Falle von SO_2 bringt man die Bindungssituation in SO_3 vielfach durch die Valenzstrichformel (a) zum Ausdruck (vgl. hierzu das bei SO_2 Besprochene). Analog formuliert man SO_3-Derivate, z. B. $R_2S(=O)_2$ (S. 652) sowie $RN{=}S(=O)_2$/$(RN{=})_2S{=}O$/$(RN{=})_3S$ (s. u.; R = anorganischer, organischer Rest), wobei allerdings für Sulfurylverbindungen R_2SO_2, in welchen das S-Atom vier σ-Bindungen betätigt, sinnvollerweise – wie in (b) und (c) praktiziert – keine SO-Doppel-, sondern SO-Einfachbindungsstriche verwendet werden. Im trimeren $(SO_3)_3$-Molekül liegt ein gewellter Sechsring der Formel (b), im polymeren β-SO_3 eine gewinkelte Kette des Typus (c) vor, beide mit (verzerrt-) tetraedrischer Anordnung der 4 Sauerstoffatome um das Schwefelatom (in α-SO_3 liegen anders als in β-SO_3 auch Quervernetzungen vor). Der SO-Abstand innerhalb des Rings von $(SO_3)_3$ (b) beträgt 1.626 Å, der SO-Abstand außerhalb des Rings 1.430 Å. Für die Kette $(SO_3)_x$ (c) gilt Analoges für den SO-Abstand innerhalb und außerhalb der Kette. Die Ketten (c) sind durch H und OH abgesättigt. Somit sind α- und β-SO_3 eigentlich keine wahren Modifikationen von Schwefeltrioxid, sondern Polyschwefelsäuren der allgemeinen Formel $H(OSO_2)_xOH$ (vgl. Abb. 13.36).



(a) SO_3 (a') SO_3 (b) $(SO_3)_3$ (c) $(SO_3)_x$

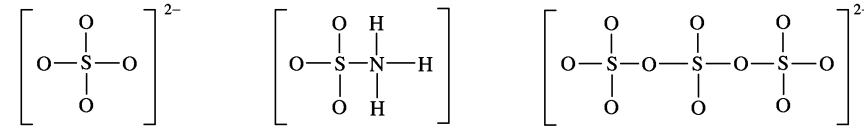
Abb. 13.36

Chemische Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Festes Schwefeltrioxid vereinigt sich unter starker Wärmeentwicklung und heftigem Zischen mit Wasser zu Schwefelsäure (vgl. S. 656):

$$\beta\text{-}SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4(fl) + 75.9\,kJ. \qquad (13.26)$$

An feuchter Luft raucht es stark, da es ziemlich flüchtig ist und daher mit der Feuchtigkeit der Luft Schwefelsäure bildet, die sich sofort zu kleinen Tröpfchen kondensiert.

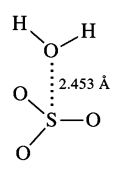
Als starke Lewis-Säure bildet SO_3 nicht nur mit Wasser (vgl. (13.26) und unten), sondern auch anderen Lewis-Basen wie Oxid (z. B. als BaO), Ammoniak, Pyridin, Tetrahydrofuran, Fluorid (z. B. als KF), Sulfat (z. B. als Na_2SO_4), Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff Addukte des Typus SO_4^{2-} (Abb. 13.37d), $SO_3 \cdot NH_3$ (Abb. 13.37e), $SO_3 \cdot py$, $SO_3 \cdot THF$, SO_3F^- (s. u.), $S_2O_7^{2-}$ (s. u.), $S_3O_{10}^{2-}$ (Abb. 13.37f), $SO_3 \cdot HCl$?, HSO_3Cl (S. 661), $SO_3 \cdot H_2S$ (S. 668). Auch vermag SO_3 als starke Ansolvosäure aus Salzen von Elementsauerstoffsäuren die zugrundeliegende Ansolvosäure wie SeO_3 im Falle von K_2SeO_4, Cl_2O_7 im Falle von $KClO_4$, CO_2 im Falle von K_2SO_4 durch Aufnahme von Oxid ($SO_3 + O^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-}$) in Freiheit zu setzen.



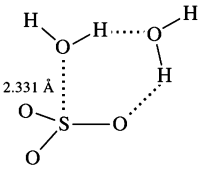
(d) $SO_3 \cdot O^{2-} = \mathbf{SO_4^{2-}}$ (e) $\mathbf{SO_3 \cdot NH_3}$ (f) $2\,SO_3 \cdot SO_4^{2-} = \mathbf{S_3O_{10}^{2-}}$

Abb. 13.37

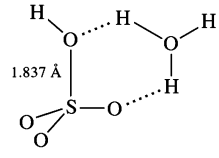
Im Addukt (Abb. 13.37g) von Wasser mit Schwefeltrioxid ist – laut Schwingungsspektrum einer Tieftemperaturmatrix bzw. Rotationsspektrum eines Dampfes von $SO_3 \cdot H_2O$ – ein H_2O-Molekül mit normaler Geometrie (S. 590) über eine lange S-O-Bindung (2.453 Å) an ein leicht pyramidalisiertes SO_3-Molekül (Winkelsumme an S 334°) gebunden. Hierbei sind die H-Atome des H_2O-Moleküls überraschenderweise von den O-Atomen des SO_3-Moleküls abgewandt, was eine Übertragung eines Protons unter Bildung von Schwefelsäure H_2SO_4 erschwert. Tatsächlich kann letztere gar nicht erfolgen, da E_a für diesen Prozess (ca. 114 kJ mol^{-1}) größer ist als ΔH_f für die Adduktbildung (ca. −33 kJ mol^{-1}), womit eine Energiezufuhr zur Adduktspaltung in SO_3 und H_2O führen muss. Erst nach Anlagerung eines weiteren H_2O-Moleküls an $SO_3 \cdot H_2O$ (Abb. 13.38g) unter Bildung von $SO_3 \cdot (H_2O)_2$ (Abb. 13.38h) ist eine energiegünstige Verschiebung zweier Protonen unter Bildung von hydratisierter Schwefelsäure $H_2SO_4 \cdot H_2O = H_3O^+HSO_4^-$ auf dem Wege über den Zwischenzustand (i) möglich (ΔH für die Bildung von (i) aus SO_3 und $(H_2O)_2$ (vgl. S. 590) beträgt ca. −110 kJ mol^{-1}, E_a für die Umlagerung von (i) in $H_2SO_4 \cdot H_2O$ ca. 96 kJ mol^{-1}). Tatsächlich reagieren H_2O- mit SO_3-Molekülen in der Gasphase bei Raumtemperatur und darunter (Bedingungen in der Atmosphäre, S. 582) auf dem Wege einer H_2O-Dimerisierung mit sich anschließender Addition von $(H_2O)_2$ an SO_3 zu Schwefelsäure, deren Bildung aus SO_3 somit unerwartet komplex verläuft.



(g) $SO_3 \cdot HO_2$



(h) $SO_3 \cdot (H_2O)_2$

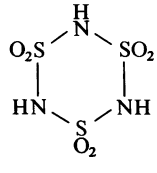


(i) Übergangszustand $HSO_4^- \cdot H_3O^+$ für (h) → $H_2SO_4 \cdot H_2O$

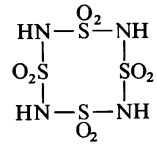
Abb. 13.38

Redox-Verhalten. SO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel und führt z. B. S_8 in SO_2, SCl_2 in $SOCl_2$ und SO_2Cl_2, PCl_3 in $POCl_3$, P_4 in P_4O_{10}, HI in I_2, H_2S in S_8 über (vgl. auch Kationen der Halogene und Chalkogene). Die Reduktion mit Metalloxiden (insbesondere Fe_3O_4) wird in der Technik zur Entfernung von SO_3 aus Rauchgasen genutzt (vgl. S. 808).

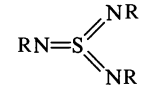
Derivate. Ersetzt man in Schwefeltrioxid ein Sauerstoffatom O durch die gleichfalls zweiwertige Imidgruppe NH, so gelangt man zum Sulfurylimid (Sulfimid) O_2SNH, das bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf Sulfurylchlorid bzw. Schwefeltrioxid ($O_2SCl_2 + 3\,NH_3 \longrightarrow O_2SNH + 2\,NH_4Cl$; $SO_3 + NH_3 \longrightarrow SO_2NH + H_2O$) neben Sulfurylamid (Sulfamid) $O_2S(NH_2)_2$ in trimerer (Abb. 13.39k) sowie tetramerer (Abb. 13.39l) Form entsteht (vgl. trimeres SO_3). Die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome zeigen sauren Charakter (z. B. $pK_{1/2/3}$ für $(O_2SNH)_3 = 1.7/2.1/4.4$). So bildet das (trimere bzw. tetramere) Sulfurylimid Salze wie $(SO_2NNa)_n$ und $(SO_2NAg)_n$ ($n = 3, 4$; aus $(SO_2NAg)_3$ lässt sich über $(SO_2NSiMe_3)_3$ reines, farbloses $(SO_2NH)_3$ gewinnen). Bei Gegenwart von Schwefelsäure polymerisiert sich das cyclische Sulfurylimid zu kettenförmiger Sulfurylimidsulfonsäure $HO_3S{-}(SO_2NH)_x{-}OH$. Thionyldiimid $OS(NH)_2$ und Schwefeltriimid $S(NH)_3$ sind nur in Form von Derivaten wie Abb. 13.39m bekannt (z. B. entsteht farbloses $S(NtBu)_3$ (tBu = CMe_3) auf dem Wege über $S(NtBu)_3^{2-}$, das aus $S(NtBu)_2$ und $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) gewonnen wird und durch Oxidation mit I_2 oder Br_2 über das blaue Radikalanion $S(NtBu)_3^-$ in das Schwefeltriimid überführbar ist (bzgl. der Bindungsverhältnisse vgl. SO_3).



(k) $(O_2SNH)_3$



(l) $(O_2SNH)_4$



(R z.B. CMe_3, $SiMe_3$)
(m) $S(NR)_3$

Abb. 13.39

Verwendung. SO_3 dient zur Herstellung von Schwefelsäure und anderen Schwefelverbindungen (Chlorsulfonsäure, Thionylchlorid, Aminosulfonsäure, Dimethylsulfat usw.) und zur Sulfonierung organischer Substanzen (insbesondere in der Waschmittelindustrie).

2.4.4 Niedere Schwefeloxide

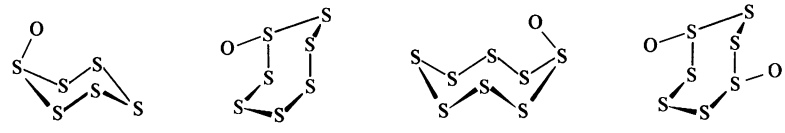
Polyschwefelmonoxide S_nO und -dioxide S_nO_2. Gelbes S_5O liegt in einer bei −50 °C haltbaren, durch Einleiten von S_2O/SO erhaltenen Lösung vor (S_2O/SO entsteht beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoff bei 15 mbar). Bei der Einwirkung von Trifluorperoxoessigsäure

CF_3CO_3H auf Schwefel S_n ($n = 6$–10) in Kohlendisulfid bzw. Methylenchlorid bei niedrigen Temperaturen (−10 bis −40 °C) entstehen gemäß

$$S_n + CF_3CO(OOH) \longrightarrow S_nO + CF_3CO(OH)$$

kristalline Oligoschwefelmonoxide S_nO in kleinen Ausbeuten: orangefarbenes α-S_6O: Smp. 39 °C (Zers.); dunkelorangefarbenes β-S_6O: Smp. 34 °C (Zers.); orangefarbenes S_7O: Smp. 55 °C (Zers.); orangegelbes S_8O: Smp. 78 °C (Zers.); dunkelgelbes S_9O: (Zers. 33–34 °C); orangefarbenes $S_{10}O$: Zers. 51 °C). S_7O lässt sich durch weitere Einwirkung von CF_3CO_3H in Heptaschwefeldioxid S_7O_2 umwandeln (dunkelorangefarbene Kristalle: Zers. 60–62 °C; auch aus S_8 und $CF_3CO(OOH)$ erhältlich). Bei der Umsetzung von S_6 mit $CF_3CO(OOH)$ entsteht – wohl über S_6O_2 – letztendlich S_{10} und SO_2. Erwähnt sei hier noch der Wackenroder Schwefel $(S_nO)_x$ (goldgelb), der als Polyschwefelpolyoxid ($n > 2$) zu klassifizieren ist (vgl. S. 671).

Die erwähnten Schwefeloxide S_nO und S_nO_2 leiten sich strukturell von den entsprechenden Schwefelringen S_n durch Hinzufügen eines oder zweier exocyclischer Sauerstoffatome ab und haben im Falle von S_6O, S_7O, S_8O und S_7O_2 die in Abb. 13.40 dargestellten Strukturen (n)–(r).



(n) S_6O (o) S_7O (p) S_8O (r) S_7O_2

Abb. 13.40

Die bei tiefen Temperaturen haltbaren, lichtempfindlichen Oxide S_nO zersetzen sich bei Raumtemperatur langsam (im Falle von S_5O rasch) auf dem Wege über S_mO ($m > n$) und SO_2 letztendlich unter Bildung von polymerem sowie cyclischem Schwefel und SO_2. Durch Iodwasserstoff werden die Schwefeloxide zu Schwefel reduziert (z. B. $S_8O + 2\,HI \longrightarrow S_8 + I_2 + H_2O$), was sich zur quantitativen Bestimmung der Verbindungen nutzen lässt. Mit $SbCl_5$ liefern S_8O und S_6O in CS_2 bei −50 °C die Addukte $S_8O \cdot SbCl_5$ und $S_{12}O_2 \cdot 2\,SbCl_5 \cdot 3\,CS_2$ (beide Addukte orangefarben mit $SbCl_5$-Koordination am Sauerstoff; bei Raumtemperatur zerfällt $S_8O \cdot SbCl_5$ rasch in S_8, $SbCl_3$ und $SOCl_2$).

Dischwefelmonoxid S_2O und Trischwefelmonoxid S_3O. 96–100 % reines, gasförmiges S_2O wird (neben 4–0 % SO_2) beim Überleiten von Thionylchloriddampf (Druck: 0.1–0.5 mbar) über trockenes gepulvertes Silbersulfid bei 160 °C erhalten:

$$Ag_2S + SOCl_2 \longrightarrow 2\,AgCl + S_2O\,.$$

Bei der partiellen Verbrennung von Schwefel in reinem, strömendem O_2 (5–15 mbar) entsteht S_2O neben SO_2 in maximal 32-iger, bei der Umsetzung von Schwefel mit CuO bei 250–400 °C im Vakuum in maximal 40-iger Ausbeute. S_3O ließ sich durch Neutralisations-Reionisations-Technik im Massenspektrometer als kurzlebige Spezies ($\tau_{1/2} \gg 1\,\mu s$) nachweisen (Bildung: $O_3^+ + COS \longrightarrow SO^+ + O_2 + CO$; $SO^+ + 2\,COS \longrightarrow S_3O^+ + 2\,CO$; $S_3O^+ + Xe \longrightarrow S_3O + Xe^+$).

Strukturen. Das S_2O-Molekül (s) ist wie O_3 (S. 563), SO_2 (S. 639) und S_3 (S. 614) gewinkelt, das S_3O-Molekül (t) wie S_4 (S. 569), S_2O_2 (s. u.) und wohl auch O_4 (S. 572) kettenförmig mit endständigem Sauerstoff gebaut (*cis*- oder *trans*-Form, vgl. Abb. 13.41). Der SS-Abstand in S_2O (s) entspricht einer Doppelbindung (gef. 1.884, ber. 1.88 Å), ebenso der SO-Abstand (gef. 1.465, ber. 1.50 Å). Der SSO-Winkel beträgt 118.0°.

Das farblose Dischwefeloxid S_2O ist nur in der Gasphase bei Drücken < 1 mbar einige Tage haltbar und polymerisiert bei höheren Drücken bzw. beim Abschrecken an kalten Flächen

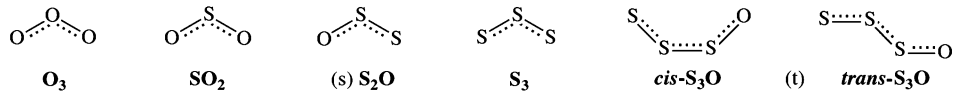


Abb. 13.41

bzw. beim Einleiten in ein Lösungsmittel bzw. bei höheren Temperaturen rasch unter Herausspalten von SO_2 zu gelben bis orangefarbenen Polyschwefeloxiden $(S_nO)_x$ ($n = 2$ bis sehr groß, vgl. Abb. 13.42), die ihrerseits oberhalb 150 °C weiter in SO_2 und Schwefel zerfallen. Mit Wasser reagiert S_2O unter Bildung von Schwefel, Schwefelwasserstoff und SO_2. Mit Laugen entsteht Sulfit, Sulfid und Thiosulfat. Mit Halogenen wird nach $S_2O + 2\,Cl_2 \longrightarrow SOCl_2 + SCl_2$ Thionylchlorid und Schwefeldichlorid gebildet.[18]

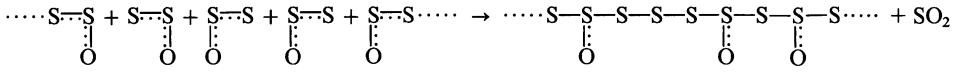
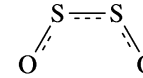


Abb. 13.42

Schwefelmonoxid SO, Dischwefeldioxid S_2O_2 und Dischwefeltrioxid S_2O_3. Die Oxide SO und S_2O_2 entstehen neben S_2O, wenn man strömendes Schwefeldioxid bei niedrigen Drücken (0.1–0.2 mbar) der Mikrowellenentladung aussetzt (Molverhältnis der gebildeten Oxide SO : S_2O_2 : S_2O ca. 5 : 1 : 1). Darüber hinaus bildet sich gasförmiges SO neben anderen Schwefeloxiden durch Verbrennen von Schwefel in reinem Sauerstoff bei vermindertem Druck ($\frac{1}{8}\,S_8 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SO + 64\,kJ$), gelöstes SO bei der Thermolyse einiger cyclischer organischer Sulfoxide. Das farblose Oxid SO, das in der Atmosphäre des Jupitermondes Io vorkommt, ist in der Gasphase bei Drücken von 0.01 mbar nur weniger als 1 s haltbar (Nachweis gemäß $PhN_3 + SO \longrightarrow PhNSO + N_2$) und disproportioniert nach $2\,SO \longrightarrow SO_2 + S$ wahrscheinlich auf dem Wege: $2\,SO \longrightarrow S_2O_2$; $S_2O_2 + SO \longrightarrow S_2O + SO_2$; $2\,S_2O \longrightarrow SO_2 + S_3$ (gasförmiges S_2O_2 ist bei 0.1 mbar mehrere Stunden haltbar). Das im Massenspektrometer durch Elektronenbeschuss aus SO erzeugbare Kation SO^+ reagiert mit SO_2 zum Kation $S_2O_3^+$, das sich zu S_2O_3 neutralisieren lässt ($\tau_{1/2} \ll 1\,\mu s$: $S_2O_3 \longrightarrow SO + SO_2 + 70\,kJ$; E_a ca. 25 kJ mol^{-1}).

Strukturen. Das Molekül SO ist wie O_2 und S_2 paramagnetisch (Triplett-Grundzustand) und weist eine für eine Doppelbindung sprechende Dissoziationsenergie und Bindungslänge auf (zur elektronischen Struktur vgl. S. 386). Das Molekül S_2O_2 bildet eine gewinkelte planare Kette OSSO (C_{2v}-Symmetrie); die Abstände sprechen für das Vorliegen von SO-Doppelbindungen sowie SS-Bindungen mit partiellem Doppelbindungscharakter. S_2O_3 (Triplett-Zustand) ist gewinkelt-kettenförmig gebaut: O–S–O–S–O.

O_2	SO	S_2	
$d_{OO} = 1.207$	$d_{SO} = 1.481$	$d_{SS} = 1.887$ Å	$d_{SO} = 1.458$ $d_{SS} = 2.025$ Å
$DE_{OO} = 499$	$DE_{SO} = 552$	$DE_{SS} = 429\,kJ\,mol^{-1}$	$\sphericalangle OSS = 112.7°$

[18] Von den instabilen Schwefeloxiden sind Komplexe[17] bekannt. Schwefelmonoxid kann hierbei mit einer, zwei oder drei Einheiten L_nM verknüpft sein: Bildung von L_nMSO (formal SO_2-Derivat mit gewinkeltem Schwefel, z. B. in $(R_3P)_2ClMSO$ mit M = Rh, Ir), von $(L_nM)_2SO$ (formal Cl_2SO-Derivat mit pyramidalem Schwefel wie in $[Ph_2PCH_2PPh_2(CO)Rh]_2SO$ oder auch SO_3-Derivat mit planarem Schwefel wie in $[Cp(CO)_2Mn]_2SO$), von $(L_nM)_3SO$ (formal Cl_2SO_2-Derivat mit tetraedrischem Schwefel, z. B. in $Fe_3(CO)_9S(SO)$). Beispiele für Komplexe des Dischwefelmonoxids und -dioxids sind die durch Oxidation von $(dppe)_2IrS_2$ (side-on gebundes S_2) mit Periodat erhältlichen sauerstoffreicheren Produkte $(dppe)_2IrS_2O$ und $(dppe)_2IrS_2O_2$ (es sind jeweils die beiden S-Atome mit Ir verknüpft; dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$).

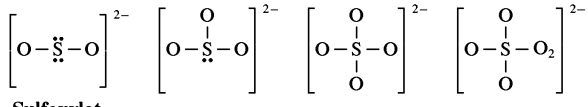
2.5 Sauerstoffsäuren des Schwefels

2.5.1 Überblick

Systematik. Schwefel bildet drei Sauerstoffsäuren der allgemeinen Formel H_2SO_n ($n = 3$, 4 und 5), sechs Sauerstoffsäuren der Zusammensetzung $H_2S_2O_n$ ($n = 3$, 4, 5, 6, 7 und 8) und mehrere Säuren der Stöchiometrie $H_2S_nO_3$, $H_2S_nO_6$ sowie $H_2S_nO_{3n+1}$ mit drei und mehr Schwefelatomen pro Molekül (H_2SO_n und $H_2S_2O_n$ mit $n = 1$, 2 treten nur als Reaktionszwischenprodukte auf, existieren aber in Form organischer Derivate). Ihre Namen und die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 13.9 hervor, in der die einzelnen Schwefelsäuren nach steigender Oxidationsstufe des Schwefels geordnet sind. Mit Ausnahme der einbasigen Peroxoschwefelsäure sind sie alle zweibasig. Ihre Stärke wächst innerhalb der Mono- bzw. Dischwefelsäuren mit zunehmendem n; bei gleicher Oxidationsstufe von S wirken Dischwefelsäuren saurer als Monoschwefelsäuren.

Als zweibasige Säuren bilden Schwefelsäuren $H_2S_mO_n$ Salze des Typs $M^IHS_mO_n$ und $M^I{}_2S_mO_n$ (bei Ausschluss von Wasser ist auch das zweite Wasserstoffatom von H_2SO_5 z. B. bei der Einwirkung von Na oder NaH durch Metall ersetzbar). Die den Salzen zugrundeliegenden Sulfat-Anionen $S_mO_n^{2-}$ vermögen ihrerseits als Liganden in Komplexen zu fungieren (vgl. S. 660, 669).

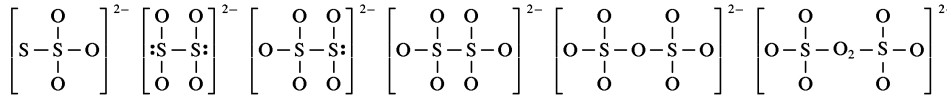
Strukturen. Die Konstitution der Säuren H_2SO_n ($n = 2$–5) und $H_2S_2O_n$ ($n = 3$–8) bzw. ihrer Salze kann durch die folgenden Komplexformeln wiedergegeben werden (vgl. hierzu das auf S. 164 Besprochene und bezüglich der Strukturen der Säuren bei diesen):



Tab. 13.9 Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Oxid.-stufe	Säuren des Typus H_2SO_n Formel	Name	Salze	Säuren des Typus $H_2S_2O_n$ Formel	Name	Salze
+II	H_2SO_2	Sulfoxylsäure[a] Schwefel(II)-säure	Sulfoxylate[a] Sulfate(II)	$H_2S_2O_3$[b]	Thioschwefel-säure Dischwefel(II)-säure	Thiosulfate Disulfate(II)
+III				$H_2S_2O_4$	Dithionige Säure Dischwefel(III)-säure	Dithionite Disulfate(III)
+IV	H_2SO_3	Schweflige Säure Schwefel(IV)-säure	Sulfite Sulfate(IV)	$H_2S_2O_5$	Dischweflige Säure Dischwefel(IV)-säure	Disulfite Disulfate(IV)
+V				$H_2S_2O_6$[b]	Dithionsäure Dischwefel(V)-säure	Dithionate Disulfate(V)
+VI	H_2SO_4	Schwefelsäure Schwefel(VI)-säure	Sulfate Sulfate(VI)	$H_2S_2O_7$[c]	Dischwefelsäure Dischwefel(VI)-säure	Disulfate Disulfate(VI)
+VI[d]	H_2SO_5	Peroxo-schwefel(VI)-säure	Peroxo-sulfate(VI)	$H_2S_2O_8$	Peroxodischwefel(VI)-säure	Peroxodi-sulfate(VI)

a H_2SO_2 könnte auch als Hyposchweflige Säure (Salze: Hyposulfite) bezeichnet werden.
b Man kennt darüber hinaus schwefelreiche Säuren (Polysulfanmonosulfonsäuren und -disulfonsäuren) der Zusammensetzung $H_2S_nO_3$ und $H_2S_nO_6$ (vgl. S. 671).
c Man kennt darüber hinaus höhere Schwefelsäuren (Polyschwefelsäuren) wie Trischwefelsäure $H_2S_3O_{10}$, Tetraschwefelsäure $H_2S_4O_{13}$.
d DieVerbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O— mit der Oxidationsstufe —I (statt sonst —II) des Sauerstoffs.



Thiosulfat **Dithionit** **Disulfit** **Dithionat** **Disulfat** **Peroxodisulfat**

Ersichtlicherweise enthalten unter den Dischwefelsäuren $H_2S_2O_n$ bis auf die beiden höchsten Glieder ($n = 7,8$) alle S−S-Bindungen. (Bezüglich der Struktur der Schwefelsäuren mit gewinkeltem, pyramidalem bzw. tetraedrischem Schwefelatom vgl. bei den betreffenden Säuren.) Mehr als vier O-Atome vermag das S^{2-}-Ion nicht anzulagern (S. 165), da es nur vier freie Elektronenpaare besitzt. Beim Übergang vom Sulfat SO_4^{2-} zum Peroxosulfat SO_5^{2-} wird daher der Sauerstoff nicht an den Schwefel, sondern an den Sauerstoff des Sulfat-Ions angelagert: $[O_3S{-}O{-}O]^{2-}$. Die so entstehende O−O-Gruppierung wird Peroxo-Gruppe genannt. Man muss demnach zwischen O−O-freien Per-Verbindungen (z. B. Perchlorat ClO_4^-) und O−O-haltigen Peroxo-Verbindungen (z. B. Peroxosulfat SO_5^{2-}) unterscheiden. In entsprechender Weise vermag das S_2^{2-}-Ion nicht mehr als sechs O-Atome anzulagern. Beim Übergang von $S_2O_6^{2-}$ zu $S_2O_7^{2-}$ und $S_2O_8^{2-}$ wird daher in die S-S-Bindung eine Oxo- bzw. Peroxo-Gruppe eingelagert.

Von einzelnen der oben wiedergegebenen Schwefelsäuren leiten sich weitere Säuren dadurch ab, dass ein Sauerstoffatom des Moleküls durch ein Schwefelatom ersetzt ist. Auf diese Weise kommt man z. B. vom Sulfat SO_4^{2-} zum Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (s. oben) und vom Disulfat $S_2O_7^{2-}$ zum Trithionat $[O_3SSSO_3]^{2-}$. Die beiden letzteren Säuren $H_2S_2O_3$ und $H_2S_3O_6$ vermögen noch weiteren Schwefel an- bzw. einzulagern, wobei die Polysulfan-monosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ (S. 671) sowie die Polysulfan-disulfonsäuren (Polythionsäuren) (S. 671) entstehen.

Darstellung. Nur fünf der genannten Sauerstoffsäuren, nämlich Schwefelsäure, Dischwefelsäure, Peroxoschwefelsäure, Peroxodischwefelsäure und Thioschwefelsäure sowie die Polythionsäuren sind in freiem Zustande isolierbar; die übrigen kennt man nur in wässeriger Lösung oder in Form von Salzen. Besonders wichtig sind die Schweflige Säure sowie die Schwefelsäure, die aus ihren Anhydriden SO_2 sowie SO_3 dargestellt werden:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3; \quad SO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4.$$

Von diesen Säuren ausgehend, ist die nächstniedere Oxidationsstufe (Thionige Säure sowie Thionsäure) durch Reduktion, die nächsthöhere Oxidationsstufe (Thionsäure sowie Peroxodischwefelsäure bzw. hieraus durch Hydrolyse die Peroxomonoschwefelsäure) durch Oxidation und die Disäuren gleicher Oxidationsstufe (Dischweflige Säure sowie Dischwefelsäure) durch Kondensation (Wasserentzug) gewinnbar.

Reduktion:	Kondensation:	Oxidation:
$2\,SO_2 + 2\,e^- \longrightarrow S_2O_4^{2-}$,	$2\,HSO_3^- \longrightarrow S_2O_5^{2-} + H_2O$,	$2\,SO_3^{2-} \longrightarrow S_2O_6^{2-} + 2\,e^-$,
$2\,SO_3 + 2\,e^- \longrightarrow S_2O_6^{2-}$,	$2\,HSO_4^- \longrightarrow S_2O_7^{2-} + H_2O$,	$2\,SO_4^{2-} \longrightarrow S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$.

Die Sulfoxylsäure H_2SO_2 lässt sich nicht analog den Monoschwefelsäuren H_2SO_3 und H_2SO_4 aus dem Oxid gleicher Oxidationsstufe (SO) und Wasser darstellen. Entsprechend wirkt S_2O – wie SO und zum Unterschied von SO_2 und SO_3 – nicht das Anhydrid der Thioschwefligen Säure $H_2S_2O_2$ (zur Darstellung von $H_2S_2O_2$ vgl. S. 666).

In Abb. 13.43 sind Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Schwefels für pH = 0 und 14 wiedergegeben (vgl. Anh. VI), denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Schwefelsauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – wie erwartet – in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkstes Oxidationsmittel: Peroxodisulfat, gefolgt von Dithionit; stärkstes Reduktionsmittel: Dithionit gefolgt von Sulfit):

Wie aus dem Diagramm zudem folgt, lässt sich Schwefel ähnlich wie die Halogene (S. 513) nur in alkalischer, nicht dagegen in saurer Lösung in Schwefel(−II) und Schwefel(+II) bzw. Schwefel(+IV) bzw. Schwefel(+VI) disproportionieren (S. 250). Tatsächlich entsteht beim

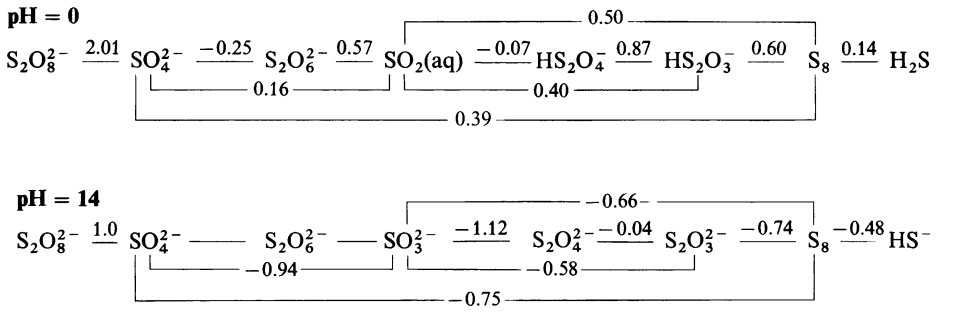


Abb. 13.43

Kochen von Schwefel in Alkalilauge Thiosulfat und Polysulfid: $2\,S_8 + 4\,OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O + 2\,S_7H^-$ (→ Polysulfidgemisch). Die Disproportionierung von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ (Oxidationsstufe +II) in die Oxidationsstufen +IV und 0 erfolgt umgekehrt nur in saurem, nicht dagegen in alkalischem Medium (in letzterem Falle Komproportionierung von S_8 und SO_3^{2-}; vgl. S. 613). Dithionit, Sulfit und wohl auch Dithionat vermögen sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung zu disproportionieren, während Sulfat unter jeder Bedingung disproportionierungsstabil ist.

2.5.2 Schweflige Säure H_2SO_3 und Dischweflige Säure $H_2S_2O_5$

Löst man Schwefeldioxid in Wasser auf, so erhält man eine ausgesprochen sauer reagierende, den elektrischen Strom leitende Lösung:

$$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3.$$

Die sauren Eigenschaften sind dabei auf gebildete Schweflige Säure H_2SO_3 zurückzuführen. Allerdings liegt das Gleichgewicht im Gegensatz zum analogen SO_3/H_2O-Gleichgewicht (s. u.) ganz auf der linken Seite, sodass fast alles gelöste Schwefeldioxid als unverändertes SO_2 bzw. hydratisiertes SO_2 vorliegt ($SO_2 \cdot H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3$; $K \ll 10^{-9}$) und nur geringe Mengen in Form der (infolge der Verdünnung weitgehend dissoziierten) Säure H_2SO_3 vorhanden sind. Beim Erwärmen (Einengen) der Lösung entweicht das im Gleichgewicht befindliche Schwefeldioxid, worauf sich das gestörte Gleichgewicht immer wieder neu einstellt. Beim Abkühlen kristallisiert das Gashydrat (s. dort) $SO_2 \cdot 5\,\frac{3}{4}\,H_2O$ aus. Daher gelingt es nicht, aus der wässerigen Lösung die wasserfreie Säure H_2SO_3 zu isolieren.

Saure Eigenschaften. Als zweibasige Säure dissoziiert die Schweflige Säure in 2 Stufen: $H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons 2\,H^+ + SO_3^{2-}$. Die Dissoziationskonstanten betragen bei 18 °C:

$$K_1 = \frac{c_{H^+} c_{HSO_3^-}}{c_{H_2SO_3}} = 1.54 \cdot 10^{-2}, \quad K_2 = \frac{c_{H^+} c_{SO_3^{2-}}}{c_{HSO_3^-}} = 1.02 \cdot 10^{-7}.$$

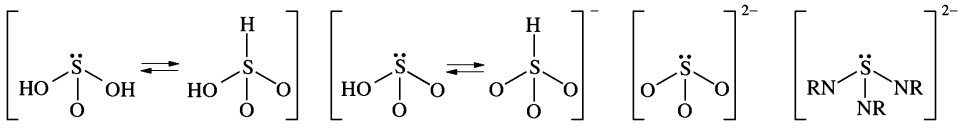
Als undissoziierter Anteil ($c_{H_2SO_3}$) wird dabei die Gesamtkonzentration an Schwefeldioxid (Anhydrid) und undissoziierter Schwefliger Säure ($c_{SO_2} + c_{H_2SO_3}$) verstanden; die eigentliche Schweflige Säure H_2SO_3 ist also wesentlich stärker, als aus dem Zahlenwert für K_1 hervorgeht (vgl. die analogen Verhältnisse bei der Kohlensäure H_2CO_3).

Die Salze der Schwefligen Säure besitzen die Zusammensetzung $M^I_2SO_3$ (Sulfite; sekundäre Sulfite) bzw. M^IHSO_3 (Hydrogensulfite; Bisulfite; saure Sulfite; primäre Sulfite). Man gewinnt sie durch Einleiten von Schwefeldioxid in wässerige Lösungen oder Suspensionen von Hydroxiden (z. B. $2\,KOH + SO_2 \longrightarrow K_2SO_3 + H_2O$) oder Carbonaten (z. B. $Na_2CO_3 + SO_2 \longrightarrow Na_2SO_3 + CO_2$). Die Hydrogensulfite sind in Wasser alle leicht, die Sulfite mit Ausnahme der

Alkalisulfite (einschließlich des Ammoniumsulfits) schwer löslich. Beim Erhitzen disproportionieren die trockenen Sulfite zu Sulfiden und Sulfaten: $4\,SO_3^{2-} \longrightarrow S^{2-} + 3\,SO_4^{2-}$.

Bei der Isolierung aus wässeriger Lösung gehen die Hydrogensulfite meist in Disulfite (Pyrosulfite) über: $2\,HSO_3^- \longrightarrow H_2O + S_2O_5^{2-}$, die sich auch gemäß $SO_3^{2-} + SO_2 \longrightarrow S_2O_5^{2-}$ darstellen lassen (Anlagerung der Lewis-Säure SO_2 an die Lewis-Base SO_3^{2-}). Hydrogensulfite sind nur mit großen Kationen wie Rb^+, Cs^+, NR_4^+ isolierbar. Wegen der zwischen ihnen bestehenden Gleichgewichte verhalten sich die Sulfite, Hydrogensulfite und Disulfite in wässeriger Lösung sehr ähnlich. Die Dischweflige Säure existiert ebensowenig wie die Schweflige Säure in wasserfreiem Zustand.

Strukturen. Die Sulfit-Ionen SO_3^{2-} (isoelektronisch: ClO_3^-, PO_3^-; s. dort) sind im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343), des VB-Modells (sp^3-Hybridisierung (S. 398)) sowie MO-Modells (26 Elektronen, S. 389) pyramidal gebaut (e) (C_{3v}-Symmetrie; S an der Pyramidenspitze; OSO-Winkel 107.4°). Der für eine kovalente Bindung vergleichsweise kurze SO-Abstand von 1.53 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å) geht auf zusätzliche elektrovalente Bindungsanteile zurück (vgl. S. 166). Die – in freier undissoziierter Form nicht existierende – Säure H_2SO_3 lässt sich durch zwei tautomere Formen beschreiben, in welchen die H-Atome entweder nur an Sauerstoff (a) oder an Sauerstoff und Schwefel (b) gebunden sind. Erstere Form wird als Schweflige Säure (pyramidaler Bau), letztere Form als Sulfonsäure (tetraedrischer Bau) bezeichnet. Sie lassen sich als Schwefligsäureester $SO(OR)_2$ sowie als Sulfonsäuren $RSO_2(OH)$ bzw. Sulfonsäure-ester $RSO_2(OR)$ getrennt erhalten (R = meist organischer Rest). In analoger Weise kann das H-Atom in HSO_3^- mit dem Sauerstoff (Hydrogensulfit-Form (c); pyramidal) oder mit dem Schwefel (Sulfonat-Form (d); tetraedrisch) verknüpft werden. Tatsächlich liegt in wässerigen HSO_3^--Lösungen ein Gleichgewicht von (c) und (d) vor, während etwa den Anionen in festem $RbHSO_3$ und $CsHSO_3$ ausschließlich die Konstitution (d) zukommt (vgl. Abb. 13.44).



Schweflige Säure (a) **Sulfonsäure** (b) **Hydrogensulfit** (c) **Sulfonat** (d) **Sulfit** (e) **Triimidosulfit** (f)

Abb. 13.44

Das SO_3^{2-}-Ion (e) leitet sich durch Anlagerung von drei Sauerstoffatomen, welche nur ein Elektronensextett besitzen, an drei der vier Elektronenpaare des Sulfids ab (vgl. S. 166). Auch eine Anlagerung von drei Iminogruppen NR anstelle der isoelektronischen O-Atome an das S^{2-}-Ion unter Bildung von SO_3^{2-} -isoelektronischen pyramidalem Triimidosulfit $S(NR)_3^{2-}$ (f) ist möglich. Ein derartiges Anion entsteht etwa durch Reaktion einer Toluollösung des Schwefelbis(imins) $S(NtBu)_2$ (S. 641; tBu = CMe_3) mit $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) in Form von farblosem, durch I_2 oder Br_2 über das blaue Radikalanion $S(NtBu)_3^-$ in farbloses $S(NtBu)_3$ umwandelbares $Li_2S(NtBu)_3$ (im dimeren Molekül sind die Ecken eines hexagonalen Prismas durch zwei S-Atome und zwei Li-Kationen in raumdigonalen Positionen sowie durch vier N-Atome besetzt, wobei jedes N-Atom als Nachbarn ein S- und zwei Li-Kationen hat). Es lässt sich in SO_3^{2-} auch ein O-Atom gegen ein Schwefelatom ersetzen (Bildung von Thiosulfit SSO_2^{2-}, S. 666). Eine Substitution mehrerer O- gegen S-Atome ist nicht möglich, weswegen etwa das Salz Na_2S_4 kein Trithiosulfit SS_3^{2-}, sondern ein Oligosulfid $^-S-S-S-S^-$ darstellt. Die Disulfit-Ionen $S_2O_5^{2-} = [O_2S-SO_3]^{2-}$ enthalten eine ungewöhnlich lange SS-Bindung von 2.205 Å (ber. für Einfachbindung 2.08 Å) und vergleichsweise kurze SO-Bindungen (SO-Abstände der SO_2-/SO_3-Gruppen 1.50/1.45 Å; zur Konformation von SO_5^{2-} mit C_s-Symmetrie vgl. Abb. 13.47). Ent-

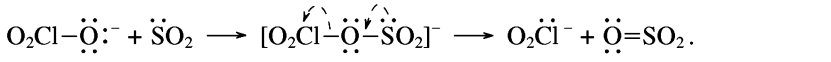
sprechend der schwachen SS-Bindung spaltet sich z. B. $Na_2S_2O_5$ bereits bei 400 °C in Na_2SO_3 und SO_2.

Reduzierende Eigenschaften. Die wichtigste Eigenschaft der Schwefligen Säure und ihrer Salze ist ihre reduzierende Wirkung. Sie beruht auf dem Bestreben der Schwefligen Säure, in die höhere Oxidationsstufe der Schwefelsäure überzugehen; schematisch:

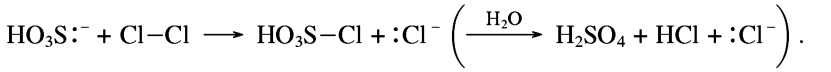
$$SO_2 + O \longrightarrow SO_3 \quad \text{bzw.} \quad SO_3^{2-} \longrightarrow SO_3 + 2\,e^-$$

und ist in alkalischer Lösung ($SO_3^{2-} + 2\,OH^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + H_2O + 2\,e^-$; $E^\circ = -0.936\,V$) stärker als in saurer ($SO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.158\,V$). So wandeln sich z. B. die Sulfite und die Schweflige Säure in wässeriger Lösung schon beim Stehen an der Luft langsam in Sulfate bzw. Schwefelsäure um. Wässerige Lösungen von Halogenen werden von Schwefliger Säure zu Halogenwasserstoffen reduziert ($Hal_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hal^-$), sodass man z. B. H_2SO_3 mit Iod iodometrisch bestimmen kann; aus Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen fällt beim Einleiten von SO_2 zuerst weißes unlösliches Quecksilber(I)-chlorid ($Hg^{2+} + e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,Hg_2^{2+}$, dann metalllisches Quecksilber ($\frac{1}{2}\,Hg_2^{2+} + e^- \longrightarrow Hg$) aus; Gold(III)chlorid wird in Gold ($Au^{3+} + 3\,e^- \longrightarrow Au$), Eisen(III) in Eisen(II) übergeführt ($Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$), Kaliumpermanganat wird zu Mangan(II)-Salz ($MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$), Dichromat zu Chrom(III)-Salz ($Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O$), Iodat zu Iodid reduziert ($IO_3^- + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow I^- + 3\,H_2O$) usw. Die Oxidation der Schwefligen Säure lässt sich bei Verwendung geeigneter Oxidationsmittel (z. B. Mn(IV), Fe(III)) bei der Stufe der Dithionsäure $H_2S_2O_6$ unterbrechen ($2\,SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow S_2O_6^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^-$; $E^\circ = 0.57\,V$).

Mechanistisch erfolgen die Reduktionsreaktionen der Schwefligen Säure vielfach in der Weise, dass sich Schwefeldioxid SO_2 an den zu reduzierenden Stoff (Lewis-Base) als Lewis-Säure anlagert, um diesen dann unter Elektronenzufuhr in eine niedrigere Oxidationsstufe überzuführen. So läuft etwa die Reduktion von Chlorat ClO_3^- zu Chlorit ClO_2^- auf folgendem Wege ab:



In analoger Weise wird anschließend gebildetes Chlorit über Hypochlorit zu Chlorid reduziert bzw. werden andere Elementsauerstoffsäure-Anionen in niedrigere Oxidationsstufen übergeführt. Darüber hinaus verlaufen Reduktionsreaktionen der Schwefligen Säure in vielen Fällen auch so, dass Sulfit SO_3^{2-} bzw. Hydrogensulfit SO_3H^- als Lewis-Base den zu reduzierenden Stoff (Lewis-Säure), z. B. Chlor, nucleophil angreift, um ihn – wie auf S. 494 besprochen – unter Elektronenzufuhr in eine niedrigere Oxidationsstufe überzuführen:

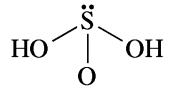


Bezüglich des Mechanismus der Umsetzung von Schwefliger Säure mit H_2O_2 vgl. S. 599.

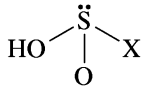
Oxidierende Eigenschaften. Umgekehrt kann Schweflige Säure gegenüber starken Reduktionsmitteln auch als Oxidationsmittel wirken, indem sie z. B. in Schwefel ($SO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow \frac{1}{8}\,S_8 + 2\,H_2O$; $E^\circ = +0.500\,V$), in Schwefelwasserstoff ($SO_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow H_2S + 2\,H_2O$; $E^\circ = +0.38\,V$), in Thioschwefelsäure ($2\,SO_2 + 2\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + H_2O$; $E^\circ = +0.40\,V$) oder in Dithionige Säure ($2\,SO_2 + H^+ + 2\,e^- \longrightarrow HS_2O_4^-$; $E^\circ = -0.07\,V$) übergeht (vgl. Potentialdiagramm, S. 649). So wird sie etwa durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Salzsäure) und durch Zinn(II)-chlorid zu Schwefelwasserstoff, durch Eisen(II) zu Schwefel, durch Formiat oder Schwefel zu Thioschwefelsäure, durch Zink und durch Natrium zu Dithioniger Säure und durch Schwefelwasserstoff u. a. zu Polythionsäuren (Näheres vgl. S. 671) reduziert.

Verwendung. In der Technik nutzt man wässerige Lösungen von Natrium- und Calciumhydrogensulfit $NaHSO_3$ und $Ca(HSO_3)_2$ (aus SO_2 und NaOH, Na_2CO_3, $CaCO_3$ in Wasser) bei der Zellstoffgewinnung aus Holz (Sulfitcellulose), da sie aus dem Holz die inkrustierenden Ligninstoffe herauslösen, sodass Cellulose zurückbleibt. Natriumsulfit und -disulfit Na_2SO_3 bzw. $Na_2S_2O_5$ dienen als Reduktionsmittel, zur Herstellung von Natriumthiosulfat, als Oxidationsschutz für Entwicklerlösungen in der Fototechnik, als Antichlor in der Papier-, Textil- und Lederindustrie, zur Konservierung von Lebensmitteln, zur Abwasser- und Kanalwasservorbehandlung. Festes, wasserfreies Na_2SO_3 entsteht als Suspension durch Begasung einer NaOH-haltigen, 60–80 °C heißen, gesättigten $NaHSO_3$-Lösung mit SO_2 (unterhalb 33.4 °C kristalliert $Na_2SO_3 \cdot 7\,H_2O$ aus), festes $Na_2S_2O_5$ durch weitere Begasung der Na_2SO_3-Suspension mit SO_2.

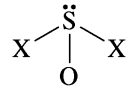
Derivate. Ersetzt man in der Schwefeligen Säure (a) Hydroxylgruppen durch einwertige Reste X, so kommt man zu Sulfinsäuren (b) bzw. Thionylverbindungen (c) (X = anorganische oder organische Gruppen; bzgl. des Ersetzens von O in SO_3^{2-} durch S bzw. NR vgl. S. 650, bzgl. der Namen Anhang VIII):



Schweflige Säure (a)



Sulfinsäuren (b)



Thionylverbindungen (c)

Die Thionylverbindungen, welche als Charakteristikum die Thionylgruppe R_2SO enthalten, stellen eine vielseitige Substanzklasse dar, zu der naturgemäß auch die Schwefelige Säure (X/X = OH/OH) sowie die Sulfinsäure und deren Ester (X/X = OH oder OR/ anorg. oder org. Rest) zählen, darüber hinaus Verbindungen wie die Sulfoxide R_2SO (R = organischer Rest, z. B. Methyl), die Oligoschwefeloxide (S. 671), die Schwefeloxiddihalogenide (s. u.), die Sulfinsäureamide $SO(OH)(NR_2)$, die Thionyldiamide $SO(NR_2)_2$.

Die Thionylverbindungen sind pyramidal gebaut mit Schwefel an der Pyramidenspitze (c). Sie leiten sich formal von Sulfanen SX_2 durch Anlagerung eines O-Atoms an ein freies Elektronenpaar des Schwefels ab und haben vergleichsweise kurze SO-Bindungen von < 1.50 Å (ber. für Einfach/Doppelbindungen 1.70/1.50 Å), verursacht durch das Zusammenwirken kovalenter und elektrovalenter Bindungsanteile (vgl. das bei SO_2 Besprochene, S. 639).

Nachfolgend sei auf Thionylhalogenide SOX_2 (exakter Thionyldihalogenide X = Halogen in (c) isoelektronisch mit PX_3) näher eingegangen (Halogensulfinsäuren (b) sind unbekannt), für die einige Kenndaten in Tab. 13.10 zusammengefasst sind. Sie lassen sich z. B. durch Halogenidierung von SO_2 (etwa gemäß: $SO_2 + PCl_5 \longrightarrow SOCl_2 + POCl_3$) oder durch Halogenaustausch in $SOCl_2$ gewinnen (etwa gemäß: $3\,SOCl_2 + 2\,SbF_3 \longrightarrow 3\,SOF_2 + 2\,SbCl_3$ oder $SOCl_2 + 2\,HBr \longrightarrow SOBr_2 + 2\,HCl$). Die technische Darstellung von Thionylchlorid $SOCl_2$ (Weltjahresproduktion: hundert Kilotonnenmaßstab) erfolgt durch Gasphasenreaktion von SO_2 bzw. SO_3 mit Chlor in Anwesenheit von SCl_2 oder S_2Cl_2 ($S_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,SCl_2$) am Aktiv-

Tab. 13.10 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Thionylhalogenide.[a]

Verbindungen		Smp. [°C]	Sdp. [°C]	d_{SO} [Å]	d_{SX} [Å]	∢OSX	∢XSX
SOF_2	farbloses Gas	−129.5	−43.8	1.420	1.583	106.2°	92.8°
$SOCl_2$	farblose Flüssigkeit	−99.5	+75.7	1.444	2.076	107.3°	96.2°
$SOBr_2$	rotgelbe Flüssigkeit	−49.5	+138	1.45	2.27	108°	96°
SOI_2	dunkelbrauner Feststoff	Zers. > −30 °C[b]		–	–	–	–

a Es existieren auch SOClF, SOBrF und SOBrCl (nur Lösung).
b Nicht in Reinsubstanz isoliert.

kohlekontakt:

$$SO_2 + SCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,SOCl_2, \quad SO_3 + 2\,SCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 3\,SOCl_2$$

(Reinigung durch Destillation bei niedrigen Temperaturen; oberhalb 76 °C zerfällt $SOCl_2$ nach: $4\,SOCl_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + S_2Cl_2 + 3\,Cl_2$).

Eigenschaften. Die Thionylhalogenide stellen sowohl schwache Lewis-Basen (freie Elektronenpaare am Sauerstoff) als auch schwache Lewis-Säuren dar (energiearmes LUMO am Schwefel). Demgemäß bildet SOF_2 mit F^- (eingesetzt als $NMe_4^+F^-$) das Addukt SOF_3^- (pseudo-trigonal-bipyramidal; zwei F-Atome axial, 1 F- und ein O-Atom äquatorial). Durch Wasser werden die Thionylhalogenide in SO_2 und HX gespalten $SOX_2 + H_2O \longrightarrow SO_2 + 2\,HX$, weshalb man Thionylchlorid in der anorganischen Chemie zur Darstellung wasserfreier Metallhalogenide aus hydratisierten Halogeniden und in der organischen Chemie zur Wasserabspaltung bei Synthesen verwenden kann. Außerdem dient $SOCl_2$ in der organischen Chemie zur Einführung der Thionylgruppe SO in Kohlenstoffverbindungen (Bildung von Sulfoxiden R_2SO). Des Weiteren findet $SOCl_2$ bei der Synthese von Zwischenprodukten vieler organischer Stoffe (Pflanzenschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel, Pharmazeutika, Farbstoffe), zur Chloridierung von Metalloxiden und in galvanischen Elementen Anwendung.

2.5.3 Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$

i **Geschichtliches.** Bereits im Jahre 1450 beschrieb Basilius Valentinus die Erzeugung von H_2SO_4 durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter. Die Darstellung der Schwefelsäure (»Vitriolöl«) erfolgte dann ab dem 16. Jahrhundert zunächst durch kostspielige thermische Zersetzung von wasserhaltigen Sulfaten (»Vitrolen«; großtechnisch ab 1793 in USA aus $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ für die Sodaherstellung), dann – billiger – durch Verbrennen von Schwefel mit Salpeter erst in Glasgefäßen, später (ab 1746) in Bleikammern (eingeführt durch J. Roebuch, England) zunächst ohne, schließlich unter Luftzufuhr (N. Clement und C. B. Désormes, 1793; Verfahrensbesserung in der Folgezeit durch Einsatz von Gay-Lussac- und Glovertürmen zur Wiedergewinnung und Austreibung der nitrosen Gase). Die heute – noch billiger arbeitende – Oxidation von SO_2 mit Luft zunächst am Pt-Kontakt (P. Phillips, 1831), dann am V_2O_5-Kontakt erlangte erst durch die grundlegenden Arbeiten von C. Winkler (1873) und später von R. Knietsch praktische Bedeutung. Es hat heute das Bleikammerverfahren verdrängt und H_2SO_4 zur billigsten, in großer Menge beziehbaren Säure gemacht. Die Namen Vitriolöl, Vitriole, Vitriolluft (aus MnO_2 und H_2SO_4) leiten sich ab von vitrium (lat.) = Glas, da Vitriole (z. B. grünes $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$) entfernte Ähnlichkeit mit Glas haben.

i **Physiologisches.** Schwefelsäure und rauchende Schwefelsäure zerstören organisches Gewebe (MAK-Wert $1\,mg\,m^{-3}$) und verursachen auf der Haut schmerzende, schwer heilende Wunden, im Magen Verätzungen (Gegenmaßnahme: Einnahme von Milch, Fett, MgO/H_2O-Brei).

Darstellung

Zur technischen Darstellung der Schwefelsäure dient heute praktisch ausschließlich das Kontaktverfahren, während das früher führende Bleikammerverfahren nur noch vereinzelt angewandt wird (vgl. Geschichtliches). Beide Verfahren gehen vom Schwefeldioxid aus, das durch Verbrennen von Schwefel (13.27), Metallsulfiden, Schwefelwasserstoff sowie Thermolyse von Sulfaten oder Schwefelsäure erhalten wird (s. unten), und oxidieren dieses bei Gegenwart von Katalysatoren mit Luft zu Schwefeltrioxid, dem Anhydrid der Schwefelsäure:

$$\frac{1}{8}\,S_8(f) + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297.03\,kJ, \tag{13.27}$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons SO_3(g) + 98.98\,kJ. \tag{13.28}$$

Beim Kontaktverfahren (heterogene Katalyse) dienen dabei feste Vanadiumverbindungen, beim Bleikammerverfahren (homogene Katalyse) dienten gasförmige Stickstoffoxide als Sauerstoff-überträger. Gebildetes Schwefeltrioxid wird dann in Schwefelsäure H_2SO_4 verwandelt (vgl. hierzu S. 656):

$$SO_3(g) + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 176.6\,kJ, \qquad (13.29)$$

die sich mit SO_3 ihrerseits in Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ ($H_2SO_4 + SO_3 \longrightarrow H_2S_2O_7$) oder ein Gemisch überführen lässt, das neben Dischwefelsäure noch höherkondensierte Schwefelsäuren (Trischwefelsäure $H_2S_3O_{10}$, Tetraschwefelsäure $H_2S_4O_{13}$ usw.) enthält. Der größte Teil der im Zuge der H_2SO_4-Bildung aus S_8 erzeugten Wärme (pro Tonne H_2SO_4 $5.4 \cdot 10^6$ kJ) wird zur Erzeugung von Hochdruckdampf genutzt (wichtiger kostenmindernder Faktor). Die Bildung von H_2SO_4 in der Natur erfolgt auf anderem Wege (s. unten).

Kontaktverfahren (vgl. Geschichtliches). Bei der Vereinigung von Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Schwefeltrioxid – vgl. (13.28) – wird Wärme frei. Daher verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur zugunsten der linken Seite, d. h. Schwefeltrioxid zerfällt beim Erhitzen in Schwefeldioxid und Sauerstoff. So sind z. B. bei 400 °C 2 %, bei 600 °C 24 % des Schwefeltrioxids zersetzt (vgl. Abb. 13.45a). Will man daher Schwefeldioxid möglichst quantitativ zu Schwefeltrioxid oxidieren, so muss man bei möglichst tiefer Temperatur arbeiten. Zweckmäßig wäre nach Lage des Gleichgewichts eine Reaktionstemperatur von < 400 °C. Hier ist aber die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering. Selbst bei 400 bis 600 °C verläuft die Reaktion noch viel zu langsam. Glücklicherweise gibt es aber feste Katalysatoren (Kontakte), die in diesem Temperaturbereich die obige Reaktion (13.28) beschleunigen. So erfolgt z. B. die Umsetzung bei Gegenwart von Platin schon bei 400 °C, bei Gegenwart von Eisenoxid bei 600 °C mit ausreichender Geschwindigkeit. Heute benutzt man als Katalysator nur Vanadiumpentaoxid V_2O_5, vermischt mit Kaliumpyrosulfat $K_2S_2O_7$ als Aktivator auf porösem SiO_2 (Kieselgur, Diatomeen-Erde) als Träger. Die ab ca. 420 °C wirksame (und oberhalb 620 °C sich inaktivierende) Katalysatormasse liegt unter den Reaktionsbedingungen als Vanadiumsulfathaltige Schmelze vor, wobei die Wertigkeitsänderung V(V) $\rightleftharpoons$ V(IV) entscheidend für die Sauerstoff-übertragende, formal durch die Gleichungen (13.30) und (13.31) zum Ausdruck kom-

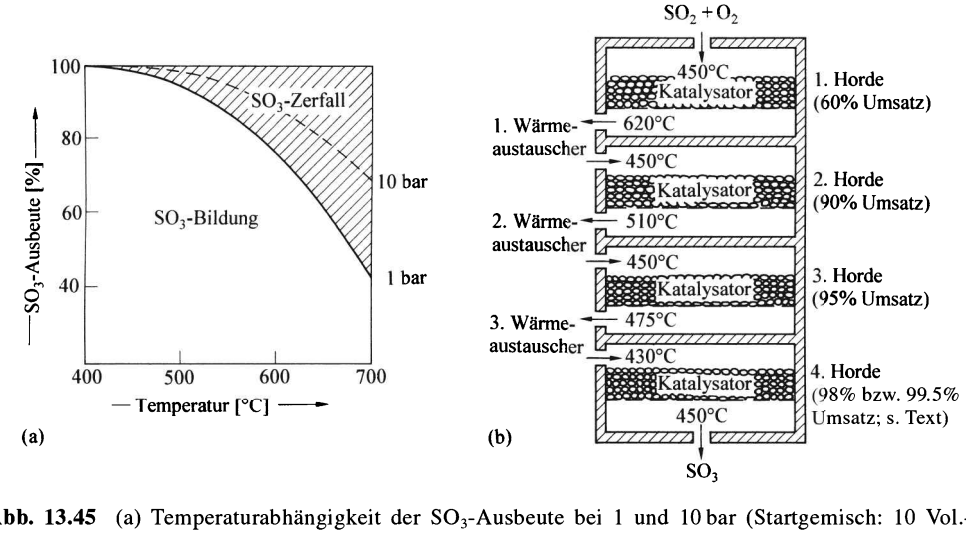


Abb. 13.45 (a) Temperaturabhängigkeit der SO_3-Ausbeute bei 1 und 10 bar (Startgemisch: 10 Vol.-% SO_2, 10 Vol.-% O_2, 80 Vol.-% N_2). (b) Kontaktkessel (13 m Höhe, 10 m Durchmesser, 80 t Katalysator) zur Gewinnung von SO_3 aus SO_2.

mende Wirkung ist:

$$V_2O_5 + SO_2 \longrightarrow V_2O_4 + SO_3, \tag{13.30}$$

$$V_2O_4 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow V_2O_5, \tag{13.31}$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3. \tag{13.32}$$

Die Geschwindigkeiten der Teilreaktionen (13.30) und (13.31) sind dabei in summa größer als die Geschwindigkeit der direkt verlaufenden Reaktion (13.32).

Im Einzelnen kann man bei der technischen Durchführung des Kontaktverfahrens vier Stufen unterscheiden: 1. Darstellung eines Gemischs von Schwefeldioxid und Luft; 2. Reinigung des Gasgemischs; 3. Umsetzung des Gasgemischs am Kontakt; 4. Vereinigung des gebildeten Schwefeltrioxids mit Wasser zu Schwefelsäure.

1. Das SO_2/Luft-Gemisch wird (i) in der Hauptsache durch Verbrennung von Schwefel erzeugt: $\frac{1}{8}S_8 + O_2 \longrightarrow SO_2$. Hierzu setzt man flüssigen, auf 140–150 °C erhitzten und in Druckzerstäubern, Zweistoffbrennern oder Rotationszerstäubern fein verteilten Schwefel in Brennkammern mit trockener Luft um (flüssiger Schwefel hat bei 150 °C ein Viskositätsminimum). Daneben sind in Gebrauch: (ii) Abrösten von Sulfiden, d. h. Erhitzen von Sulfiden wie Pyrit FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$, Bleiglanz PbS oder Zinkblende ZnS unter Luftzutritt auf 700–900 °C in Etagen-Drehrohr- oder Wirbelschichtöfen[19], z. B. $2\,FeS_2 + 5\,\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2$ (vgl. S. 638; Verhältnis der SO_2-Produktion durch Verbrennen von Schwefel bzw. Rösten von Sulfiden in der Welt ca. 2 : 1). – (iii) Verbrennung von Schwefelwasserstoff insbesondere aus dem Kokereiprozess: $H_2S + 1\,\frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + SO_2$ (vgl. S. 624). – (iv) Spalten von Sulfaten wie Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ aus der H_3PO_4-Gewinnung bzw. Rauchgasentschwefelung (S. 638) oder wie Eisenvitriol $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ aus der TiO_2-Herstellung (s. jeweils dort): $CaSO_4 \longrightarrow CaO + SO_2 + \frac{1}{2}O_2$ bzw. $2\,FeSO_4 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + \frac{1}{2}O_2$. Hierzu wird $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ nach Überführen in Anhydrit $CaSO_4$ in Anwesenheit von Koks und tonigen Zuschlägen auf 700–1200 °C (Müller-Kühne-Verfahren, S. 1471), $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ nach Überführen in $FeSO_4 \cdot H_2O$ in 200 °C heißen Wirbelschichttrocknern[19] bei hohen Temperaturen in Etagen-, Drehrohr- oder Wirbelschichtöfen[19] zersetzt. – (v) Spalten von Abfallschwefelsäure aus Prozessen der Metall-, Petro- und organischen Chemie: $H_2SO_4 \longrightarrow SO_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O$. Hierzu wird die durch organische Stoffe verunreinigte Schwefelsäure nach ihrer Konzentrierung (mindestens 60 Massen-% H_2SO_4) in reduzierender Rauchatmosphäre im Drehrohrofen (Bildung von Koks) oder in oxidierender Sauerstoffatmosphäre im gemauerten Ofen (Bildung von CO_2) bei ca. 1000 °C zersetzt. Zur energieaufwendigen, kostspieligen Konzentrierung von Abfallschwefelsäuren durch Venturi-Aufstärker, Tauchbrenner, Umlaufverdampfer, Plinke-Destillationskolonnen, Drum-Konzentratoren, Bayer-Bertrams-Fallfilmverdampfer und ihre Rückführung (nach Reinigung oder Spaltung) in die jeweiligen Produktionsprozesse zwingen in steigendem Maße ökologische Überlegungen.

2. Eine Reinigung des SO_2/Luft-Gemischs ist im Falle der durch Schwefelverbrennung erhaltenen Gase nicht notwendig. In den übrigen Fällen können die Röstgase nicht direkt über den Kontakt geleitet werden, da sie Verunreinigungen enthalten, welche teils mechanisch (Flugstaub,

[19] In Wirbelschichtverfahren, die heute vielfach bevorzugt werden, wird ein auf durchlöcherten, horizontal angeordneten Böden (Wirbelbett, Schwebebett, Fließbett) liegendes feinkörniges Stückgut durch einen von unten kommenden Gasstrom in der Schwebe gehalten. Derartige Wirbelschichten können wie Flüssigkeiten durch Öffnungen und Rohre strömen, auf Unterlagen fließen oder – bei höheren Teilchengeschwindigkeiten – als Flugstaub aus Behältern austreten. Letzterer Flugstaub kann über einen nachgeschalteten Zyklon[20] wieder in den Reaktor zurückgeführt werden (zirkulierende Wirbelschicht). Die große Oberfläche des Wirbelgutes gewährleistet einen innigen Kontakt reagierender gasförmiger mit festen Phasen (z. B. Abrösten von FeS_2), ermöglicht die Umsetzung von Gasen an feinkörnigen Katalysatoren (z. B. katalytische SO_2-Verbrennung) und erleichtert das Trocknen von feinkörnigem Material (z. B. Entwässern von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ vor seiner Spaltung in Fe_2O_3 und SO_2).

der die Kontaktmasse bedeckt), teils chemisch (Kontaktgifte wie Arsenverbindungen, welche den Kontakt vergiften) die Wirksamkeit des Katalysators herabsetzen oder lähmen. Sie müssen daher vor der Umsetzung noch einer sorgfältigen Reinigung unterzogen werden. Zur Befreiung von Flugstaub bedient man sich meist der elektrischen Gasreinigung (Elektrofiltration), indem man das im Zyklon[20] von grobem Staub befreite Gas durch ein starkes elektrisches Feld (50 000 bis 80 000 V) leitet, wobei sich die Staubteilchen durch Aufnahme der von der negativen Kathode (Sprühelektrode) ausgesandten Elektronen negativ aufladen und an der positiv geladenen Anode (Niederschlagselektrode) niederschlagen, die zum Abschütteln des Staubes mechanisch geklopft wird. Das Arsen wird bei dieser Entstaubung nur dann vollständig entfernt, wenn die Röstgase – die die elektrische Entstaubungsanlage mit 300–400 °C verlassen – auf 60–80 °C gekühlt und einer nochmaligen Gasreinigung unterworfen werden.

3. Umsetzung des SO_2/Luft-Gemisches zu SO_3. Das gereinigte Schwefeldioxid-Luft-Gasgemisch tritt nun in den Kontaktkessel ein, wo sich unter Wärmeentwicklung die Umsetzung von Schwefeldioxid und Sauerstoff zu Schwefeltrioxid – vgl. (13.28) – abspielt. Zur Verschiebung des Gleichgewichts (13.28) arbeitet man hierbei mit einem zwei- bis dreifachen Überschuß an Luftsauerstoff (1 bis 1.5 statt 0.5 mol O_2 je mol SO_2, d. h. Luft : $SO_2 = 5 : 1$ bis $8 : 1$) und – da die Umsetzung unter Volumenminderung abläuft – gegebenenfalls bei erhöhtem Druck (5 bar im Falle des Ugine-Kuhlmann-Verfahrens). Besonders wichtig ist aber die Aufrechterhaltung einer sowohl hinsichtlich der Schwefeltrioxid-Ausbeute als auch hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit günstigen Temperatur. Es muss also bei der Umsetzung freiwerdende Wärme dauernd abgeführt werden, da sonst die Temperatur des Kontaktes steigt und die Schwefeltrioxid-Ausbeute damit sinkt (vgl. Abb. 13.45a). Als Reaktoren benutzt man Hordenkontaktöfen (Abb. 13.45b), in denen die Katalysatormasse auf Rosten (Horden) schichtweise übereinander angeordnet ist. Bei neueren Anlagen haben die Öfen meist vier Kontaktschichten und drei dazwischen geschaltete Kühlzonen, in denen die Reaktionsgase teils durch Wärmeaustauscher, teils durch Zumischung kalter Luft gekühlt werden. Mit derartigen Anlagen sind Ausbeuten um 98 % erzielbar.

Vorteilhafterweise werden die Reaktionsgase nach dem Durchgang durch die ersten drei Horden erst nach dem Auswaschen des gebildeten SO_3 mit konz. H_2SO_4 (s. unten) durch die vierte Katalysatorschicht gegeben (Doppelkontaktverfahren). Diese Variante gewährleistet einen SO_2-Umsatz von mehr als 99.5 % und trägt damit zugleich zur Reinhaltung der Luft bei.

Besonders effektvoll wird neuerdings SO_2 und O_2 in einem Wirbelschichtreaktor[19] an einer Katalysator-Wirbelschicht umgesetzt (Abführung der Wärme mit Rohrkühlern im Reaktor).

4. Umsatz des SO_3-Gases mit Wasser. Die Endgase des Kontaktverfahrens werden zur Erniedrigung des SO_2-Gehalts mit Ammoniak ($\longrightarrow NH_4SO_4H$) bzw. Na_2SO_3-Lösungen ($\longrightarrow NaHSO_3$) gewaschen (Wellmann-Lord-Verfahren); auch eine oxidative Adsorption von SO_2 an Aktivkohle (Sulfacid-Verfahren) bzw. eine SO_2-Oxidation mit H_2O_2 oder H_2SO_5 (Peracidox-Verfahren) ist möglich. Die Endgase des Doppelkontakt-Verfahrens müssen nicht gereinigt werden. Die Vereinigung des katalytisch gebildeten Schwefeltrioxids mit Wasser zu Schwefelsäure ($SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$) kann nicht einfach so erfolgen, dass man das den Kontaktkessel verlassende Gasgemisch durch Wasser leitet, weil SO_3 von H_2O nur langsam aufgenommen wird, sodass ein großer Teil des Schwefeltrioxids unumgesetzt entweicht. Dagegen nimmt konzentrierte (98 %-ige) Schwefelsäure das Schwefeltrioxid vollständig und momentan unter Bildung von Dischwefelsäure(Pyroschwefelsäure) $H_2S_2O_7$ auf (s. oben). Man verfährt daher so, dass man das Schwefeltrioxid in Füllkörperkolonnen durch 98 %-ige Schwefelsäure absorbiert (13.33) und durch Zufließenlassen von Wasser (Hydrolyse der gebildeten Dischwefelsäure und höheren Polyschwefelsäuren) die Schwefelsäurekonzentration konstant hält (13.34). Insgesamt ergibt sich

[20] Zyklone werden zur Entstaubung eingesetzt und bilden eine wichtige Komponente der zirkulierenden Wirbelschichtanlagen[19]. Zur Staubabscheidung lässt man den Flugstaubstrom tangential in ein zylindrisches Gefäß mit konisch zulaufendem Boden strömen, wobei die Flugteilchen durch die Zentrifugalkraft in der induzierten Wirbelströmung an die Zylinderwand geschleudert werden und dort durch die Schwerkraft zu Boden sinken, wo sie ausgetragen werden können. Der kreisende, von der Hauptstaubmenge befreite Gaswirbel kann den Zylinder durch ein bis zum Boden reichendes Austrittsrohr verlassen.

damit die gewünschte Schwefelsäurebildung (13.29).

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7 \quad (13.33)$$

$$H_2S_2O_7 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (13.34)$$

$$SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4. \quad (13.29)$$

In den Handel gelangt die Kontaktsäure als konzentrierte Schwefelsäure (98 %-ige Schwefelsäure) oder als rauchende Schwefelsäure (Oleum; Vitriolöl), d. h. eine Schwefelsäure mit einem Überschuss an Schwefeltrioxid (13.33). Aus der rauchenden Schwefelsäure erhält man durch Destillation reines SO_3.

Bleikammerverfahren (siehe Geschichtliches). Statt durch Vanadiumoxide bei 500 °C in der Gasphase (Kontaktverfahren) wurde die Oxidation von SO_2 mit Luft zu SO_3 früher durch Stickstoffoxide bei 80 °C in Schwefelsäure katalysiert (Bleikammerverfahren). Die sauerstoffübertragende Wirkung von NO_x kann dabei schematisch wie folgt wiedergegeben werden: $N_2O_3 + SO_2 \longrightarrow 2\,NO + SO_3$; $2\,NO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow N_2O_3$. Tatsächlich verläuft die Katalyse in H_2SO_4 über NO^+-Kationen: $N_2O_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons 2\,NO^+ + H_2O$; $NO^+ + SO_2 + H_2O \longrightarrow ON{-}SO_3^- + 2\,H^+$; $NO^+ + ON{-}SO_3^- \longrightarrow SO_3 + 2\,NO$; $2\,NO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow N_2O_3$ (unerwünschterweise kann es hierbei auch zur Ablagerung von blauer (violetter) Säure $N_2O_2^+HSO_4^-$ sowie von Bleikammerkristallen $NO^+HSO_4^-$ kommen). Als Nachteil des Verfahrens erwies sich insbesondere die erzielbare Säurekonzentration von maximal 78 %, sodass H_2SO_4 nachträglich unter Energieaufwand konzentriert werden musste.

SO_3-Bildung in der Erdatmosphäre (vgl. S. 582). Die Oxidation von SO_2 der Atmosphäre anthropogenen Ursprungs zu SO_3 erfolgt zur einen Hälfte durch OH-Radikale (bzgl. ihrer Bildung vgl. S. 580) in Anwesenheit eines Stoßpartners: $HO + SO_2 + M \longrightarrow HOSO_2 + M^*$ (geschwindigkeitsbestimmend); $HOSO_2 + O_2 \longrightarrow SO_3 + HO_2$ (gebildetes SO_3 verwandelt sich mit H_2O-Molekülen – wie besprochen (S. 643) – in Schwefelsäure, die Bestandteil des sauren Regens ist). Zur anderen Hälfte wird atmosphärisches SO_2, gelöst in Wassertropfen der Wolken, durch Oxidationsmittel wie O_3, H_2O_2, $CH_3CO(OOH)$ zu H_2SO_4 oxidiert.

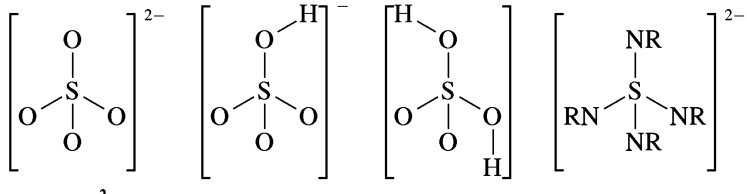
Physikalische Eigenschaften

Wasserfreie Schwefelsäure H_2SO_4 (100 %-ige H_2SO_4) ist eine ölig dicke (durch H-Brücken vernetzte), ätzend wirkende (vgl. Physiologisches), farblose Flüssigkeit (Smp. 10.37 °C, Sdp. 279.6 °C, Dichte 1.8269 g cm^{-3}). Beim Erwärmen über den Siedepunkt hinaus gibt reine H_2SO_4 einen SO_3-haltigen H_2SO_4-Dampf ab, bis schließlich bei einem konstanten Siedepunkt von 338 °C eine 98.33 %-ige Schwefelsäure als azeotropes, auch durch Destillation verdünnter Schwefelsäure erreichbares, Gemisch übergeht (100 %-ige H_2SO_4 lässt sich nur durch Auflösen der berechneten SO_3-Menge in konzentrierter H_2SO_4 gewinnen). Erhitzt man den Dampf von H_2SO_4 über 338 °C hinaus, so erfolgt Spaltung in Wasserdampf und Schwefeltrioxid: $176.6\,kJ + H_2SO_4 \rightleftharpoons SO_3(g) + H_2O(g)$ (Abrauchen von Schwefelsäure). Bei 450 °C ist die Dissoziation praktisch vollständig. Bei tiefen Temperaturen hat umgekehrt SO_3 ein außerordentliches Bestreben, sich mit Wasser unter Bildung von H_2SO_4 und deren Hydraten zu vereinigen (s. unten). Wegen ihrer hohen Dielektrizitätskonstanten (100 bei 25 °C) löst wasserfreie Schwefelsäure viele Elektrolyte.

Die wasserfreie Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$, die aus rauchender H_2SO_4 bestimmten SO_3-Gehalts (18–62 %) beim Abkühlen auskristallisiert, bildet eine durchsichtige, kristalline Masse (Smp. 36 °C. Tetraschwefelsäure $H_2S_4O_{13}$ schmilzt bei 4 °C).

Strukturen

Die mittlere Länge der SO-Bindung im tetraedrisch gebauten (sp^3-Hybridisierung), durch die (räumliche) Valenzstrichformel (a) wiedergegebenen, Sulfat-Ion SO_4^{2-} liegt mit einem Wert von 1.51 Å zwischen der einer Einfach- und Doppelbindung (ber. 1.50/1.70 Å; Analoges gilt für die isoelektronischen Ionen SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, ClO_4^-; s. dort). Der für eine kovalente SO-Bindung zu kurze SO-Abstand geht auf zusätzliche elekrovalente Bindungsanteile zurück (vgl. S. 166); der noch kürzere SO-Abstand in SO_2 (S. 639) bzw. SO_3 (S. 642) von rund 1.43 Å wird durch darüber hinaus existierende SO-π-Bindungen verursacht. Das Hydrogensulfat-Ion HSO_4^- (b) weist in Salzen S-OH-/S-O-Abstände von 1.56/1.47 Å, die Schwefelsäure H_2SO_4 (c) in der Gasphase (C_2-Symmetrie) von 1.574/1.422 Å auf. In letzterem Falle betragen die Winkel O–S–O/O–S–OH/HO–S–OH/S–O–H 123.3/142.2/101.1/108.5°, wobei die H-Atome eine anti-Stellung zueinander einnehmen. Im kristallisierten Zustand kommt der Schwefelsäure eine gewellte Schichtstruktur zu, bei welcher jedes SO_4-Tetraeder über H-Brücken mit 4 anderen SO_4-Tetraedern verknüpft ist (jedes H_2SO_4-Molekül liefert und empfängt jeweils 2 H-Brückenatome; vgl. hierzu die Bindungsverhältnisse in H_2O, S. 590).



(a) SO_4^{2-} (b) HSO_4^- (c) H_2SO_4 (d) $S(NR)_4^{2-}$

Das SO_4^{2-}-Ion (a) leitet sich formal vom S^{2-} -Ion durch Anlagerung von vier Sauerstoffatomen, denen nur ein Elektronensextett zukommt, an die vier Elektronenpaare des Sulfids ab (vgl. S. 166). Auch eine Anlagerung von vier Iminogruppen NR anstelle der isoelektronischen O-Atome an das S^{2-}-Ion unter Bildung von SO_4^{2-}-isoelektronischem, tetraedrischem Tetraimidosulfat $S(NR)_4^{2-}$ (d) ist möglich. Es leitet sich von der hypothetischen Tetraimidoschwefelsäure $S(NH)_2(NH_2)_2$ ab, welche gemäß folgender Gleichung analog Schwefelsäure deprotonierbar, aber auch protonierbar sein sollte:

$$S(NH)_4^{2-} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} S(NH)_3(NH_2)^- \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} S(NH)_2(NH_2)_2 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} S(NH)(NH_2)_3^+ \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} S(NH_2)_4^{2+}.$$

Ein Derivat des Dianions $S(NH)_4^{2-}$, nämlich das zu SO_4^{2-} isoelektronische Tetraimidosulfat $S(NtBu)_4^{2-}$ ($tBu = CMe_3$), entsteht durch Reaktion des in Tetrahydrofuran gelösten Schwefeltriimids $S(NtBu)_3$ (S. 644) mit $NtBu^{2-}$ (eingesetzt als Li_2NtBu) in Form des Salzes $Li_2S(NtBu)_4 \cdot 4\,THF$, welches im Kristall als diskretes Molekül mit tetraedrischer SN_4-Baueinheit vorliegt (zwei gegenüberliegende SN_4-Kanten sind durch die beiden $Li(THF)_2^+$-Kationen verbrückt). Die SN-Abstände betragen im Mittel 1.60 Å und sind somit um ca. 0.1 Å länger als die SO-Abstände im SO_4^{2-}-Ion (Analoges gilt für die SO/SN-Abstände in $SO_2/S(NtBu)_2$ (1.43/1.53 Å), $SO_3/S(NtBu)_3$ (1.42/1.52 Å), $SO_3^{2-}/S(NtBu)_3^{2-}$ (1.51/1.65 Å)). Ein Derivat des Tetraaminosulfonium-Dikations $S(NR_2)_4^{2+}$ (tetraedrische SN_4-Baueinheit, isoelektronisch mit $P(NH_2)_2^+$), nämlich $[S(NPMe_3)_4]Cl_2 \cdot 4\,CH_3CN$, erhält man aus S_2Cl_2 und $Me_3SiNPMe_3$ in Acetonitril bei gleichzeitiger Bildung von Schwefel und Me_3SiCl.

Es lässt sich in SO_4^{2-} auch ein O-Atom gegen ein Schwefelatom ersetzen (Bildung von Thiosulfat SSO_3^{2-}; S. 668). Eine Substitution mehrerer O- gegen S-Atome ist nicht möglich, weswegen das Salz Na_2S_5 kein Tetrathiosulfat SS_4^{2-}, sondern ein Oligosulfid $^-S–S–S–S–S^-$ darstellt.

In dem durch thermische Dehydratisierung von Hydrogensulfaten zugänglichen Disulfat-Ion $S_2O_7^{2-}$ ($2\,HSO_4^- \longrightarrow S_2O_7^{2-} + H_2O$) sind im Sinne von $^-O_3S–O–SO_3^-$ zwei SO_4-Tetraeder über

ein gemeinsames Sauerstoffatom verknüpft (SO-Abstände: 1.645 Å (Brücke) und 1.44 Å; SOS-Winkel: um 124°). In den Polysulfat-Ionen $S_nO_{3n+1}^{2-}$ ($n = 3$–5) liegen O−S−O ··S−O-Zick-Zack-Ketten mit alternierend kürzeren und längeren SO-Bindungen vor (jeder Schwefel ist noch mit zwei endständigen O-Atomen verknüpft).

Chemische Eigenschaften

Saure Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine starke, zweibasige Säure. Ihre elektrolytische Dissoziation erfolgt in Wasser deutlich in zwei Stufen:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \rightleftharpoons 2\,H^+ + SO_4^{2-}.$$

Das erste Wasserstoff-Ion ist in Lösungen mittlerer Konzentration, z. B. einer 1-molaren Lösung, zu praktisch 100 % abgespalten. Die Dissoziation in zweiter Stufe beträgt demgegenüber in einer solchen Lösung nur 1.3 %, wie aus dem Zahlenwert der zweiten Dissoziationskonstante $K_2 = c_{H^+}c_{SO_4^{2-}}/c_{HSO_4^-} = 1.3 \cdot 10^{-2}$ für c_{H^+} und $c_{HSO_4^-}$ gleich 1 hervorgeht. Die Protonenaktivität a_{H^+} der Schwefelsäure steigt mit der Säurekonzentration an, sodass reine Schwefelsäure ein hochacides Medium ist (H_0-Wert −11.9; vgl. S. 272), in welchem die meisten darin aufgelösten Stoffe (z. B. Elementwasserstoffe wie H_2S, PH_3, Elementsauerstoffsäuren wie H_5IO_6, HNO_3, H_3PO_4, aber auch Carbonyle, Nitrile usw.) als Basen, d. h. Protonen aufnehmend wirken (z. B. $H_3PO_4 + H_2SO_4 \rightleftharpoons P(OH)_4^+ + HSO_4^-$; $Me_2CO + H_2SO_4 \rightleftharpoons Me_2COH^+ + HSO_4^-$; vgl. hierzu S. 273). Noch saurer als reine H_2SO_4 ist reine $H_2S_2O_7$ (H_0-Wert −14.8).

Die hohe Protonenabgabetendenz der Schwefelsäure bedingt auch ihre außerordentlich große Affinität zum Wasser. Mischt man Schwefelsäure mit Wasser, so bilden sich unter bedeutender Wärmeentwicklung (95.33 kJ pro Mol H_2SO_4 bei Vermischen mit sehr viel Wasser bei 20 °C) folgende Hydrate der Schwefelsäure: $H_2SO_4 \cdot H_2O = [H_3O]^+[HSO_4]^-$ (Smp. 8.59 °C), $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O = [H_3O]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. −39.47 °C), $H_2SO_4 \cdot 3\,H_2O = [H_3O]^+[H_5O_2]^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. −36.39 °C), $H_2SO_4 \cdot 4\,H_2O = [H_5O_2]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. −28.27 °C), $H_2SO_4 \cdot 6\,H_2O = [H_7O_3]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. −54 °C), $H_2SO_4 \cdot 8\,H_2O = [H_9O_4]_2^+[SO_4]^{2-}$ (Smp. −62 °C) (vgl. hierzu S. 310). Das Vermischen muss wegen der beträchtlichen Wärmeentwicklung stets mit Vorsicht in der Weise geschehen, dass man die Säure in dünnem Strahl und unter Umrühren in das Wasser einträgt; gießt man umgekehrt das Wasser in die Schwefelsäure, so kann die intensive Wärmeentwicklung zum Herausspritzen der aggressiven Flüssigkeit und zum Springen des Glasgefäßes führen.

Man nutzt die starke wasserentziehende der konzentrierten Schwefelsäure im Laboratorium z. B. zum Trocknen von chemischen Substanzen in Exsiccatoren oder Waschflaschen sowie zur Entfernung von Wasser aus chemischen Gleichgewichten. Beispielsweise geht Salpetersäure HNO_3 beim Eintragen in konzentrierte Schwefelsäure unter Wasserabspaltung quantitativ in das Nitryl-Kation über: $HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow NO_2^+ + H_3O^+ + 2\,HSO_4^-$. Das Bestreben von reiner H_2SO_4 zum Wasserentzug ist so groß, dass sich die Säure in geringem Ausmaße sogar selbst entwässert:

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + HS_2O_7^- \quad K = 5.1 \cdot 10^{-5}. \tag{13.35}$$

Auf viele organische Stoffe (Zucker, Papier, Leinwand, Kleiderstoffe) wirkt konzentrierte Schwefelsäure verkohlend und zerfressend ein, indem sie die Elemente des Wassers daraus abspaltet ($C_mH_{2n}O_n \longrightarrow m\,C + n\,H_2O$) und zugleich oxidativ (s. unten) zerstörend wirkt. Daher sieht rohe konzentrierte Schwefelsäure wegen hineingeratener Teilchen des Verpackungsmaterials gewöhnlich mehr oder weniger braun aus. Eine konzentrierte Zuckerlösung bläht sich bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung voluminöser Kohle auf. Filtrierpapier lässt sich in einem Gemisch von 30 %-igem H_2O_2 und Oleum auflösen.

Als zweibasige Säure bildet die Schwefelsäure zwei Reihen von Salzen: Hydrogensulfate (Bisulfate; saure Sulfate; primäre Sulfate) M^IHSO_4 und Sulfate (normale Sulfate; neutrale Sulfate;

sekundäre Sulfate) $M^I_2SO_4$. Sulfate sind die beständigsten Sauerstoff-Schwefel-Salze und stellen die wichtigsten mineralischen Verbindungen vieler Metalle dar. Ihre Darstellung kann durch Säure-Base-Reaktionen (Neutralisation von Metalloxiden und -hydroxiden mit H_2SO_4, Verdrängung flüchtiger Säuren in Salzen mit H_2SO_4), Redox-Reaktionen (Auflösen von Metallen in H_2SO_4, Oxidation von Metallsulfiden und -sulfiten) und doppelte Umsetzungen (Umwandlung löslicher in unlösliche Metallsulfate) erfolgen. Die normalen Sulfate sind in Wasser meist leicht löslich. Praktisch unlöslich sind Barium-, Strontium- und Bleisulfat; Calciumsulfat ist etwas löslich. Die Alkali- und Erdalkalisulfate sind thermisch sehr beständig. Die Sulfate dreiwertiger Metalle zerfallen leichter; so kann man durch Erhitzen von Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ oder Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ Schwefeltrioxid darstellen, z. B.: $Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,SO_3$ (vgl. S. 641). Die Hydrogensulfate kennt man vor allem von den Alkalimetallen. Sie sind in Wasser sehr leicht löslich und gehen beim Erhitzen auf 150–200 °C unter H_2O-Abspaltung zunächst in Disulfate (Pyrosulfate) und bei höherem Erhitzen unter SO_3-Abspaltung dann in normale Sulfate über:

$$2\,NaHSO_4 \xrightarrow{-H_2O} Na_2S_2O_7 \xrightarrow{-SO_3} Na_2SO_4.$$

Die Salze der Dischwefelsäure (Disulfate $S_2O_7^{2-}$) entstehen – in Umkehrung ihrer thermischen Zersetzung – durch Einwirkung von SO_3 auf Sulfate, wobei auch Tri-, Tetra- und Pentasulfate gebildet werden können:

$$SO_4^{2-} \underset{}{\overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons}} S_2O_7^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_3O_{10}^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_4O_{13}^{2-} \overset{\pm SO_3}{\rightleftharpoons} S_5O_{16}^{2-}.$$

In Wasser werden alle Polysulfate und Polyschwefelsäuren (deren Acidität mit steigender Kettenlänge wächst) rasch zu SO_4^{2-} bzw. H_2SO_4 hydrolysiert. Auch beim Erhitzen gehen die Polysulfate und Polyschwefelsäuren in SO_4^{2-} bzw. H_2SO_4 über.

Basische Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist eine extrem schwache Base:

$$SO_2(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons SO(OH)_3^+ + H^+ \not\rightleftharpoons S(OH)_4^{2+}.$$

Dementsprechend wirken nur extrem starke Supersäuren (S. 272) wie HF, $H_2S_2O_7$, HSO_3F, $H[B(HSO_4)_4]$, $H_2[Sn(HSO_4)_6]$ und $H_2[Pb(HSO_4)_6]$ in reiner H_2SO_4 als Säuren, also Protonenabgebend (z. B. $H_2SO_4 + H_2S_2O_7 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HS_2O_7^-$; $K = 1.4 \cdot 10^{-2}$). Und auch sie vermögen Schwefelsäure nur einmal, also nicht unter Bildung von $S(OH)_4^{2+}$ (isoelektronisch mit den zugänglichen Spezies $P(OH)_4^+$, $Si(OH)_4$, $B(OH)_4^-$ zu protonieren. In der magischen Säure HF/SbF_5 lässt sich der Schwefelsäuresilylester $(Me_3SiO)_2SO_2$ in das kristalline, isolierbare Salz $H_3SO_4^+SbF_6^-$ umwandeln (SO-Abstände im $(HO)_3SO^+$ mit verzerrt tetraedrischer SO_4-Baueinheit 1.413 (3×)/ca. 1.55 Å). Auch 100 %-ige Schwefelsäure ist wegen ihrer hohen Acidität (s. oben) etwas nach

$$2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3SO_4^+ + HSO_4^- \quad K = 2.7 \cdot 10^{-4} \tag{13.36}$$

dissoziiert; sie leitet deshalb den elektrischen Strom und weist eine hohe Protonenbeweglichkeit auf. Reine Schwefelsäure besteht also nicht ausschließlich aus H_2SO_4, sondern sie enthält noch zusätzlich – vgl. (13.35), (13.36) – Kationen, Anionen und Neutralmoleküle in kleiner Konzentration (insgesamt ca. 0.1 mol-%; insbesondere $H_3SO_4^+$, H_3O^+, HSO_4^-, $HS_2O_7^-$, $H_2S_2O_7$ im Molverhältnis von ca. 3 : 2 : 4 : 1 : 1). Gemäß der Autoprotolyse (13.36) wirken in Schwefelsäure als Stoffe die $H_3SO_4^+$-Ionen (Sulfatacidium-Ionen) bilden, als Säuren, Stoffe die HSO_4^--Ionen (Hydrogensulfat-Ionen) erzeugen, als Basen.

Basischer als Schwefelsäure ist naturgemäß das Hydrogensulfat- und insbesondere das Sulfat-Ion. Von letzterem sind demgemäß Komplexe bekannt, in welchen das tetraedrische SO_4^{2-}-Ion wie das ClO_4^--Ion als einzähniger (η^1), zweizähnig-chelatbildender (η^2) und verbrückender (μ) Ligand wirkt, z. B. $[Co(NH_3)_5(\eta^1\text{-}SO_4)]^+$, $[Coen_2(\eta^2\text{-}SO_4)]^+$, $[(en_2Co)_2(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}SO_4)]$ mit $en = H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2$.

Oxidierende Eigenschaften. Als Säure entwickelt die Schwefelsäure bei der Einwirkung auf alle in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs stehenden Metalle Wasserstoff ($M \longrightarrow M^{2+} + 2\,e^-$; $2\,e^- + 2\,H^+ \longrightarrow H_2$):

$$M^{II} + H_2SO_4 \longrightarrow M^{II}SO_4 + H_2\,.$$

Hiervon macht man im Laboratorium zur Darstellung von Wasserstoff Gebrauch. Die Schwefelsäure muss dabei verdünnt sein, da konzentrierte Schwefelsäure wegen ihres Oxidationsvermögens (s. unten) von dem naszierenden Wasserstoff teilweise zu Schwefelwasserstoff reduziert wird ($H_2SO_4 + 8\,H \longrightarrow H_2S + 4\,H_2O$), sodass der entwickelte Wasserstoff Schwefelwasserstoff enthält. Auch darf das Metall nicht wie im Falle des Bleis ein unlösliches Sulfat bilden, welches als schützende Deckschicht den weiteren Angriff der Säure verhindert (vgl. S. 254).

Die in der Spannungsreihe unterhalb des Wasserstoffs stehenden, weniger stark reduzierend wirkenden Metalle (z. B. Kupfer, Quecksilber, Silber) lösen sich nicht in verdünnter, wohl aber beim Erhitzen in konzentrierter Schwefelsäure, da diese stärkere Oxidationswirkung besitzt als erstere und das Bestreben hat, in Schweflige Säure überzugehen. Die Auflösung der erwähnten Metalle erfolgt infolgedessen nicht unter Wasserstoff-, sondern unter Schwefeldioxid-Entwicklung, dem Reduktionsprodukt der Schwefelsäure ($M \longrightarrow M^{2+} + 2\,e^-$; $H_2SO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow SO_2 + 2\,H_2O$):

$$M^{II} + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow M^{II}SO_4 + SO_2 + 2\,H_2O\,.$$

Platin und Gold, die nur sehr geringe reduzierende Wirkung aufweisen, werden selbst von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen. Andererseits werden Nichtmetalle wie Kohlenstoff oder Schwefel von heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Schwefeldioxid-Entwicklung oxidativ gelöst. HI und H_2S werden in I_2 bzw. S_8 übergeführt.

In verdünnter wässeriger Lösung ist die auf dem Übergang in Schweflige Säure beruhende Oxidationswirkung nicht sehr stark (Oxidationspotential E° des Vorgangs $SO_4^{2-} + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons SO_2 + 2\,H_2O$: +0.158 V, vgl. S. 649) und zudem gehemmt. Mit zunehmender Konzentrierung der Schwefelsäure wächst aber das Oxidationsvermögen (Verschiebung des Potentials nach positiveren Werten infolge Abnahme der Wasserkonzentration) sowie auch die Oxidationsgeschwindigkeit.

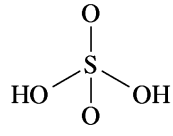
Reduzierende Eigenschaften. Die Schwefelsäure ist ein sehr schwaches Reduktionsmittel. Ihre Oxidation führt gemäß $2\,SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2\,e^-$ ($E^\circ = 2.01\,V$) unter Übergang eines Oxo-Sauerstoffs (Oxidationsstufe −II) in einen Peroxo-Sauerstoff (Oxidationsstufe −I) zur Peroxodischwefelsäure (Näheres S. 674).

Verwendung

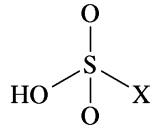
Nach der Chlorproduktion stellt die Herstellung von Schwefelsäure (mehrere hundertmillionen Jahrestonnen) ein Indikator für den Leistungsstand der chemischen Industrie eines Landes dar. Die H_2SO_4-Hauptmenge wird zur Darstellung von Kunstdünger – Superphosphat (S. 913), Ammoniumsulfat (S. 761) – verbraucht. Weiter dient sie zur Darstellung der meisten anderen Mineralsäuren (z. B. Salzsäure, Phosphorsäure, Chromsäure) sowie in der anorganischen Industrie u. a. zur Gewinnung von Sulfaten (z. B. Aluminiumsulfat), zur Herstellung von Titandioxid, zur Uran- und Kupferaufbereitung, in der organischen Industrie zur Einführung von Sulfonsäuregruppen SO_3H an Stelle von Wasserstoff (Sulfonierung) und im Gemisch mit Salpetersäure als Nitriersäure (vgl. S. 838) zum Ersatz von Wasserstoffatomen durch Nitrogruppen NO_2 (Nitrierung) in Cellulose, Glycerin, Benzol u. a. (Darstellung von Schießbaumwolle, Celluloid, Nitroglycerin, Pikrinsäure, Nitrotoluol, Nitrofarbstoffen usw.). Auch als Akkumulatorensäure werden beträchtliche Mengen Schwefelsäure verbraucht. Im chemischen Laboratorium schließlich ist sie eines der besonders häufig gebrauchten Reagentien.

Derivate

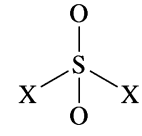
Ersetzt man in der Schwefelsäure (a) eine oder beide Hydroxylgruppen durch einwertige Reste X, so kommt man zu Sulfonsäuren (b) bzw. Sulfurylverbindungen (c) (X = anorganische, organische Gruppen; bzgl. des Ersatzes von O in SO_4^{2-} durch S bzw. NR vgl. S. 658, bzgl. der Namen Anhang VIII):



(a) **Schwefelsäure**



(b) **Sulfonsäuren**



(c) **Sulfurylverbindungen**

Die Sulfurylverbindungen, welche als Charakteristikum die Sulfurylgruppe R_2SO_2 enthalten, stellen wie die Thionylverbindungen R_2SO (S. 652) eine vielseitige Substanzklasse dar, zu der naturgemäß auch die Schwefelsäure (X/X = OH/OH) sowie die Sulfonsäure und die Ester (X/X = OH oder OR/anorg. bzw. org. Rest) zählen, darüber hinaus Verbindungen wie die Sulfone R_2SO_2 (R = organischer Rest), die Schwefeldioxiddihalogenide (s. u.), die Sulfansulfonsäure $HSSO_2OH$ (Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$, S. 668) die Sulfonsäureamide $SO_2(OH)(NR_2)$ (S. 843), die Sulfuryldiamide $SO_2(NR_2)_2$.

Die Sulfurylverbindungen sind (verzerrt) tetraedrisch gebaut mit Schwefel in der Tetraedermitte (c). Sie leiten sich formal vom Sulfan SX_2 durch Anlagerung zweier O-Atome an die freien Elektronenpaare des Schwefels ab und haben vergleichsweise kurze SO-Bindungen von < 1.50 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å), verursacht durch das Zusammenwirken kovalenter und elektrovalenter Bindungsanteile (vgl. das bei SO_3 Besprochene, S. 166).

Nachfolgend sei auf Halogensulfonsäuren HSO_3X und Sulfurylhalogenide (exakter: Sulfuryldihalogenide; X = Halogen in (c) isoelektronisch mit SiX_4) näher eingegangen, für die einige Kenndaten in Tab. 13.11 zusammengefasst sind. Es schließt sich ein kurzer Überblick über Imidoelemente an.

Chloroschwefelsäure (Chlorsulfonsäure), HSO_3Cl, wird technisch durch unmittelbare Vereinigung von trockenem Chlorwasserstoff und flüssigem Schwefeltrioxid hergestellt. Eine andere, technisch nicht durchgeführte Darstellungsmethode ist die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf konzentrierte Schwefelsäure:

$$SO_3 + HCl \longrightarrow HSO_3Cl, \quad H_2SO_4 + PCl_5 \longrightarrow HSO_3Cl + POCl_3 + HCl\,.$$

Die Verbindung stellt eine farblose, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit von stechendem Geruch dar (vgl. Tab. 13.11), reagiert mit Wasser unter Bildung von Salzsäure und Schwefel-

Tab. 13.11 Eigenschaften und Strukturparameter von Halogensulfonsäuren und Sulfurylhalogeniden.[a]

Verbindungen		Smp./Sdp. [°C]	Dichte [g cm^{-3}]	$d_{SO/SX}$ [Å]	∢OSX/OSX/XSX
HSO_3F	farbl. Flüssigkeit	−88.98/ 162.7	1.726	1.45 / 1.540[b]	113.7/ 104.5/ –[b]
HSO_3Cl	farbl. Flüssigkeit	−80 / 152	1.776	149.0 / 2.062[b]	113.2/ 104.9/ –[b]
HSO_3Br	farbl. Flüssigkeit	8[c] / –	?	?	?
SO_2F_2	farbl. Flüssigkeit	135.7 / −55.2		1.405/ 1.530	124 / 92.8/ 97
SO_2Cl_2	farbl. Flüssigkeit	−54.1 / 69.3	1.66	1.43 / 1.99	123 / 107.6/ 111

a Es existieren auch SO_2ClF und SO_2BrF, darüber hinaus SOF_4 und SF_5OH.

b Überstrichene Zahlen: Mittelwerte; SO_3F^- (gef.): Abstände SO/SF = 1.434/1.540 Å, ∢OSO/OSF = 114.8/103.4°; SO_3Cl^- (ber.): Abstände SO/SX = 1.461/1.242 Å; ∢OSO/OCl = 116.1/101.5°.

c Unter Zersetzung in Br_2, SO_2 und H_2SO_4.

säure:

$$HSO_3Cl + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + HCl\,.$$

Verwendung. Chlorsulfonsäure (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) ist ein sehr starkes Sulfonierungsmittel und gestattet in der organischen Chemie die Einführung der Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ ($RH + ClSO_3H \longrightarrow RSO_3H + HCl$) auch in solchen Fällen, in denen rauchende Schwefelsäure versagt. Darüber hinaus dient sie in der organischen Chemie als wasserentziehendes Kondensationsmittel. Die Salze der Chlorsulfonsäure (Chlorosulfate) sind nicht so stabil wie die der Fluorsulfonsäure.

Fluoroschwefelsäure (Fluorsulfonsäure), HSO_3F kann analog der Chlorsulfonsäure aus SO_3 und HF gewonnen werden (in der Technik führt man die Reaktion in Fluorsulfonsäure durch). Die farblose Flüssigkeit (Tab. 13.11) dient als Fluoridierungsmittel und hochacides Lösungsmittel (H_0-Wert −15.1; vgl. S. 272; zum Vergleich HSO_3Cl: −13.8). Als eine der stärksten Säuren bildet sie sehr viele stabile Salze (Fluorosulfate), die sich durch Einwirkung von SO_3 auf Fluoride gewinnen lassen: $CsF + SO_3 \longrightarrow Cs(SO_3F)$, $CaF_2 + 2\,SO_3 \longrightarrow Ca(SO_3F)_2$ (verzerrt tetraedrisches SO_3F^--Ion; Tab. 13.11) und die in ihren Löslichkeiten den isoelektronischen Perchloraten und Fluoroboraten (s. dort) ähneln. Mit Wasser reagiert HSO_3F heftig zu $H_3O^+SO_3F^-$, das dann wie die Fluorosulfate langsamer Hydrolyse unterliegt. Im Gemisch mit SbF_5 wird es als besonders starkes Protonierungsmittel verwendet (vgl. Supersäuren, S. 272), mit dem man sogar Methan CH_4 protonieren kann.

Verwendung findet Fluorsulfonsäure als Fluoridierungsmittel, Sulfonierungsmittel, Katalysator für Alkylierungen und Polymerisationen sowie zum Polieren von Bleikristallglas.

HSO_3F-Derivate. Ersetzt man in FSO_2OH den Wasserstoff durch Halogen, so kommt man zu Sauerstoff/ Halogen-Verbindungen des Schwefels der Summenformel SO_3X_2 (Halogenfluorosulfate, FSO_2OX; isoliert mit X = F, Cl, Br, I; vgl. S. 507). Ersetzt man andererseits in FSO_2OH die beiden doppelt gebundenen Sauerstoffatome durch vier einfach gebundene Fluoratome, so gelangt man zu Pentafluoroorthoschwefelsäure, F_5SOH. Diese Säure lässt sich bei −78 °C nach $F_4SO + ClF \longrightarrow F_5SOCl$ ($+ HCl \longrightarrow F_5SOH + Cl_2$) aus Schwefeltetrafluoridoxid (s. unten) gewinnen. Sie zersetzt sich oberhalb −65 °C in F_4SO und HF (s. unten). Stabiler sind die durch Ersatz des Wasserstoffs durch andere Reste erhältlichen Derivate wie z. B. F_5SOF, F_5SOOF, F_5SOSF_5 oder F_5SOOSF_5 sowie F_5SOSO_2F (vgl. hierzu S. 634).

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 wird in der Technik durch direkte Vereinigung von Chlor und Schwefeldioxid am gekühlten Aktivkohle-Katalysator oder durch Umsetzung von Dischwefeldichlorid und Chlor sowie Sauerstoff an Aktivkohle gewonnen (zum Mechanismus vgl. S. 439); auch durch Erhitzen von Chloroschwefelsäure (Dismutierung[21] zur reinen OH- und Cl-Verbindung) kann es erhalten werden:

$$SO_2 + Cl_2 \longrightarrow SO_2Cl_2;$$
$$S_2Cl_2 + Cl_2 + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2Cl_2;$$
$$2\,HSO_3Cl \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2Cl_2.$$

Die farblose, erstickend riechende, an feuchter Luft stark rauchende Flüssigkeit ist ein gutes Lösungsmittel und zerfällt oberhalb 300 °C in SO_2 und Cl_2. Mit wenig Wasser liefert Sulfurylchlorid Chloroschwefelsäure, mit viel Wasser Schwefelsäure:

$$Cl{-}SO_2{-}Cl \xrightarrow[-\,HCl]{+\,HOH} HO{-}SO_2{-}Cl \xrightarrow[-\,HCl]{+\,HOH} HO{-}SO_2{-}OH.$$

(mit Ammoniak reagiert es in analoger Weise zu Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$ (S. 644)).

[21] dismutare (lat.) = vertauschen (hier: Vertauschen von OH- und Cl-Liganden). Bei der Dismutierung bleiben zum Unterschied von der Disproportionierung (S. 250) die Oxidationsstufen der davon betroffenen Elemente unverändert.

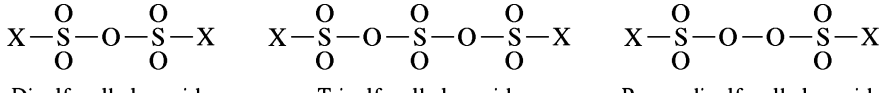
Verwendung. SO_2Cl_2 dient in der organischen Chemie als wasserentziehendes Mittel bei Synthesen, vielfach auch als sulfonierendes, chlorsulfonierendes und chlorierendes Mittel.

Sulfurylfluorid, SO_2F_2 das analog dem Sulfurylchlorid durch unmittelbare Vereinigung von Schwefeldioxid und Fluor oder durch Erhitzen von Fluoroschwefelsäure bzw. deren Salzen (z. B. gemäß $Ba(SO_3F)_2 \longrightarrow BaSO_4 + SO_2F_2$) erhalten werden kann, ist ein farb- und geruchloses Gas (Tab. 13.11), das im Gegensatz zum Sulfurylchlorid ähnlich reaktionsträge wie Schwefelhexafluorid (s. dort) ist. Es kann mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 150 °C erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen. Durch Laugen wird es nur sehr langsam angegriffen. Natrium lässt sich in ihm schmelzen, ohne seinen Metallglanz zu verlieren. Anders als SF_6 wirkt es für Lebewesen giftig und wird etwa zur Bekämpfung von Holzwürmern (z. B. in Kirchenfiguren, -sitzbänken) genutzt.

Ersetzt man in SO_2F_2 ein Sauerstoffatom durch zwei Fluoratome, so gelangt man zum Schwefeltetrafluoridoxid SOF_4 (Thionyltetrafluorid; farbloses Gas; Smp. −99.6 °C; Sdp. −48.5 °C). Es bildet sich durch Fluorierung von Thionylfluorid SOF_2 oberhalb 80 °C und lässt sich in Gegenwart von CsF weiter zu Schwefelpentafluoridhypofluorit $SF_5(OF)$ fluorieren ($F_2S{=}O + 2\,F_2 \longrightarrow F_4S{=}O + F_2 \longrightarrow F_5S{-}OF$) bzw. zu Schwefeltrifluoridhypofluorit SF_3OF isomerisieren. Es wirkt gegenüber lewissauren Fluoriden wie AsF_5 oder SbF_5 als Fluorid-Donator ($SOF_4 + AsF_5 \longrightarrow SOF_3^+AsF_6^-$; Bildung des verzerrt tetraedrisch gebauten Kations SOF_3^+ (isoelektronisch mit SF_4)). SOF_4 hat eine trigonal-bipyramidale Gestalt (C_{2v}-Symmetrie; äquatorial gebundenes O; Abstände $SO/SF_{äq}/SF_{ax}$ = 1.413/1.583/1.550 Å; Winkel $OSF_{ax}/OSF_{äq}/F_{ax}SF_{ax}/F_{äq}SF_{äq}$ = 90.7/125/178.5/110°).

Der Sauerstoff im Tetrafluorsulfuranoxid F_4SO (Sulfuran = SH_4) lässt sich wie der in Phosphanoxiden R_3PO durch eine Iminogruppe NR (S. 644) sowie eine Methylengruppe CH_2 ersetzen. Im thermostabilen Tetrafluorsulfuranmethylen F_4SCH_2 (gewinnbar nach: $F_5SCH_2Br + RLi \longrightarrow F_4SCH_2 + RBr + LiF$) ist die – in ihrer Rotation behinderte – Methylengruppe planar strukturiert (sp^2-hybridisiert; ∢HCH 120.9°), wobei die Wasserstoffe in Richtung der axialen F-Atome des verzerrt-trigonal-bipyramidalen Schwefels weisen (C_{2v}-Symmetrie; $\sphericalangle F_{ax}SF_{ax}$ = 170.4°, $\sphericalangle F_{äq}SF_{äq}$ = 96.4°, SC-Abstand 1.55 Å).

Sonstige Halogenderivate. Wie von der Schwefelsäure H_2SO_4 leiten sich auch von der Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$, der Trischwefelsäure $H_3S_3O_{10}$ und der Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$ Halogenderivate (Disulfurylhalogenide bzw. Trisulfurylhalogenide bzw. Peroxodisulfurylhalogenide) ab:



Disulfurylhalogenide Trisulfurylhalogenide Peroxodisulfurylhalogenide

Erwähnt seien hier das Disulfuryldifluorid $O(SO_2F)_2$ (farblose Flüssigkeit, Sdp. 51 °C), das Peroxodisulfuryldifluorid $O_2(SO_2F)_2$ (farblose Flüssigkeit, Smp. −55.4 °C, Sdp. +67.1 °C) sowie das Disulfuryldichlorid $O(SO_2Cl)_2$ (farblose Flüssigkeit, Sdp. +153 °C). Die Verbindung $O_2(SO_2F)_2 = (SO_3F)_2$, die ein wichtiges Oxidationsmittel darstellt und bei der Umsetzung von F_2 mit SO_3 neben SO_3F_2 oder ausschließlich gebildet wird, eignet sich z. B. zur Gewinnung von Verbindungen mit positivem Halogen bzw. Chalkogen (vgl. S. 490, 620, 699).

Imidoelementate. Ein Ersatz von O-Atomen gegen isoelektronische NR-Gruppen ist nicht nur – wie erwähnt (S. 650, 658) – im Falle von SO_3^{2-} und SO_4^{2-}, sondern auch im Falle anderer Anionen EO_n^{m-} (Elementate) von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n (S. 268) möglich, wie in Abb. 13.46 die Beispiel von Imidoelementaten EZ_n^{m-} lehren (Z = NR).

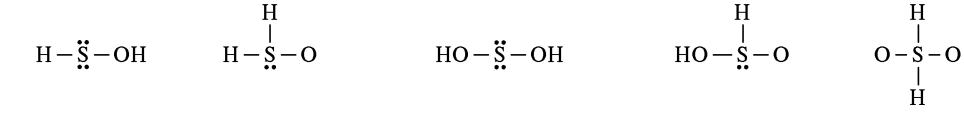
Die gewinkelt, planar, pyramidal und tetraedrisch gebauten Imidoelementate EZ_n^{m-} liegen (i) als solvensgetrennte Ionenpaare vor, falls die Anionen voluminöse Gruppen R tragen und die Gegenionen donorstabilisiert sind (z. B. $Li(THF)_4^+P(NMes^*)_3^-$, $(Ph_3P)_2N^+Re(NDip)_3^-$ mit

Mes* = 2,4,6-$tBu_3C_6H_2$; Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$), bilden (ii) mit den donorstabilisierten Gegenionen isolierte Ionenpaare (z. B. $Li_2S(NtBu)_4 \cdot 4\,THF$; vgl. S. 658) oder sind (iii) mit den Gegenionen (bisher fast ausschließlich Li^+) zu Clustern verknüpft (z. B. $Li_2E(NtBu)_3$ mit E = S, Se, Te, WN*t*Bu; vgl. Formelschema). Ähnlich wie in EO_n^{m-} lassen sich O-Atome auch in Oxiden E_mO_n durch NR-Gruppen substituieren (z. B. $SO_2/SO_3 \longrightarrow S(NR)_2/S(NR)_3$ (S. 641, 644); $P_4O_6 \longrightarrow P_4(NR)_6$ (S. 834); $(RAlO)_p \longrightarrow (RAlNR)_p$ (S. 1368)).

2.5.4 Niedere Schwefelsäuren H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$

Die Schwefel(0)-, Schwefel(II)-, Dischwefel(0)- und Dischwefel(I)-säuren H_2SO, H_2SO_2, H_2S_2O, $H_2S_2O_2$ sind weder in Substanz noch in wässeriger Lösung isolierbar. Man nimmt an, dass H_2SO_2 und $H_2S_2O_2$ bei der Hydrolyse von Säurederivaten wie S_nCl_2, $S_n(CN)_2$, $S_n(OR)_2$, $S_n(NR_2)_2$ ($n = 1, 2$) als kurzlebige Zwischenprodukte entstehen.

Die hypothetische Schwefel(0)-säure H_2SO könnte die Konstitution einer Sulfensäure(a) oder die eines Sulfanoxids (Sulfoxids) (b) haben. Von beiden Tautomeren sind organische Derivate (RSOH, R_2SO) bekannt. Für die Schwefel(II)-säure H_2SO_2 sind drei tautomere Formen, Hyposchweflige Säure (Sulfoxylsäure) (c), Sulfinsäure (d) sowie Sulfandioxid (Sulfon) (e) denkbar:



(a) **Sulfensäure** (b) **Sulfanoxid** (c) **Hyposchweflige Säure** (d) **Sulfinsäure** (e) **Sulfandioxid**

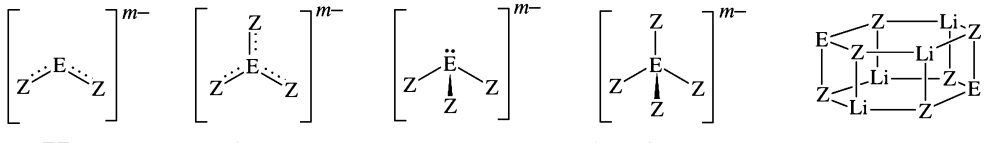
Abkömmlinge von (c) sind die durch Alkoholyse von SX_2 (X = Cl, NR_2) gemäß $SX_2 + 2\,HOR \longrightarrow S(OR)_2 + 2\,HX$ gewinnbaren Ester $S(OR)_2$, bei deren Hydrolyse intermediär nach $S(OR)_2 + 2\,HOH \longrightarrow S(OH)_2 + 2\,HOR$ die freie Säure entsteht. Die Säure $S(OH)_2$ (exakter: wässerige $S(OR)_2$-Lösung) besitzt wie die mit ihr vergleichbare Hypochlorige Säure Cl(OH) oxidierende Eigenschaften und führt Iodwasserstoff in Iod, Schwefelwasserstoff in Schwefel, Stickstoffwasserstoffsäure in Stickstoff und Eisen(II) in Eisen(III) über. Charakteristisch ist die Umsetzung mit Sulfit zu Trithionat $S_3O_6^{2-}$ bzw. mit Thiosulfat zu Pentathionat $S_5O_6^{2-}$:

$$S(OH)_2 + 2\,SO_3^{2-} \longrightarrow S(SO_3)_2^{2-} + 2\,OH^-; \quad S(OH)_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S(S_2O_3)_2^{2-} + 2\,OH^-.$$

In alkalischer Lösung geht die Sulfoxylsäure, die auch durch kathodische Reduktion von wässerigem SO_2 entstehen soll ($SO_2 \longrightarrow SO_2^- \longrightarrow SO_2^{2-}$ bzw. auch $S_2O_4^{2-}$), u. a. in Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ über:

$$2\,S(OH)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O\,.$$

Form (d) der Schwefel(II)-säure liegt den organischen Sulfinsäuren RS(O)OH zugrunde. Ein Beispiel ist der Rongalit $HOCH_2{-}S(O)ONa$ (Natriumhydroxymethansulfinat), der bei der Spaltung von Natriumdithionit $Na_2S_2O_4$ mit Formaldehyd $CH_2{=}O$ entsteht (vgl. S. 667). Von der Schwefel(II)-säure-Form (e) leiten sich die organischen Sulfone R_2SO ab.



EZ_2^- (E = N – Bi)

EZ_3^{2-} (C, Si) **EZ_3^-** (P, Tc, Re)

EZ_3^{2-} (As, Sb) **EZ_3^{2-}** (S – Te)

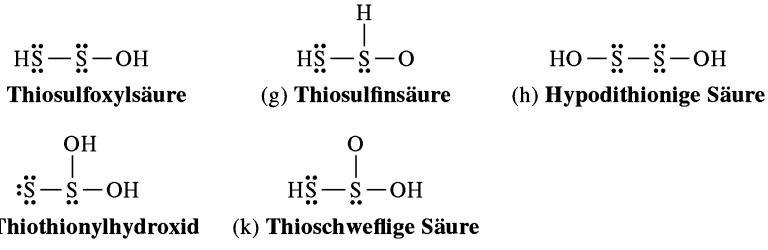
SiZ_4^{4-}, EZ_4^{2-} (P, Sb, Nb) **EZ_4^{2-}** (Cr – W, Mn) **ReZ_4^-**

$LiEZ_3$ (E = S – Te, W*t*Bu)

Abb. 13.46

Die hypothetischen Dischwefel(0)-säuren H_2S_2O, die sich formal von den Schwefel(II)-säuren H_2SO_2 (s. oben) durch Ersatz eines O-Atoms einer Hydroxylgruppe gegen ein S-Atom ableiten, hätten – falls sie gewonnen werden könnten – die Konstitutionen (f) und (g) (die denkbaren Tautomeren von (g), S−SH−OH bzw. S−SH_2−O mit endständigem S-Atom sind energiereicher). Es leiten sich von der Thiosulfinsäure (g) viele organische Derivate R−SO−SR (gewinnbar durch Oxidation von RS−SR mit H_2O_2) ab. Man kennt darüber hinaus Salze $NHR_3^+[R-SO-S]^-$ (Thiosulfinate. Schwefelderivate der Thiosulfinsäure stellen etwa die niedrigen Schwefeloxide S_nO dar (S. 644).

In Analogie zum Dischwefeldifluorid S_2F_2, das als Difluordisulfan FSSF und als isomeres Thiothionylfluorid SSF_2 existiert (vgl. S. 629), könnte auch die Dischwefel(I)-säure $H_2S_2O_2$ in zwei Formen als Dihydroxydisulfan HOSSOH (Hypodithionige Säure) (h) sowie als Thiothionylhydroxid $SS(OH)_2$ (i) bzw. dessen Protonentautomeres (Thioschweflige Säure) (k) auftreten.



(f) **Thiosulfoxylsäure** (g) **Thiosulfinsäure** (h) **Hypodithionige Säure**

(i) **Thiothionylhydroxid** (k) **Thioschweflige Säure**

Die Form (k) bildet sich möglicherweise in verschwindender Gleichgewichtskonzentration nach: $H_2S + SO_2 \rightleftharpoons H_2S_2O_2$ als erstes Zwischenprodukt der letztlich zu einem Gemisch von Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ (Wackenrodersche Flüssigkeit, S. 671) führenden Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid in Wasser. Sie liegt auch in Komplexen wie $(Ph_3P)(X)CpRu(SMe-SO_2)$ (X = PPh_3 oder CO) vor, die sich durch SO_2-Addition an $(Ph_3P)(X)CpRuSMe$ bilden und eine sehr lange SS-Bindung (ca. 2.48 Å) aufweisen.

Von der Säureform (h) leiten sich organische Derivate RO−S−S−OR ab, die durch Alkoholyse von S_2X_2 (X = Cl, NR_2) gemäß $S_2X_2 + 2\,HOR \longrightarrow S_2(OR)_2 + 2\,HX$ gewonnen werden und bei deren Hydrolyse intermediär nach $S_2(OR)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow S_2(OH)_2 + 2\,HOR$ die Verbindung (h) entstehen soll. Die Säure $S_2(OH)_2$ (exakter: wässerige $S_2(OR)_2$-Lösung) wirkt als mildes Oxidationsmittel und führt wie $S(OH)_2$ (s. oben) Iodwasserstoff in Iod, Schwefelwasserstoff in Schwefel und Eisen(II) in Eisen(III) über. Mit Sulfit bzw. Thiosulfat reagiert sie unter Bildung von Tetrathionat $S_4O_6^{2-}$ bzw. Hexathionat $S_6O_6^{2-}$:

$$S_2(OH)_2 + 2\,SO_3^{2-} \longrightarrow S_2(SO_3)_2^{2-} + 2\,OH^-; \quad S_2(OH)_2 + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_2(S_2O_3)_2^{2-} + 2\,OH^-.$$

In saurer Lösung zerfällt sie – wohl auf dem Wege über das in (k) übergehende Isomere (i) (s. oben) – in Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid: $S_2(OH)_2 \rightleftharpoons H_2S + SO_2$. Beide Produkte lassen sich in Gegenwart von Silber-Ionen in Form von $Ag_2SO_3 \cdot Ag_2S$ aus der wässerigen Lösung fällen und reagieren in Abwesenheit von Ag^+ zu einem Gemisch von Polythionsäuren (s. oben). Die alkalische Hydrolyse von $S_2(OR)_2$ führt zu Sulfit und Sulfid sowie darüber hinaus zu Schwefel und Thiosulfat.

2.5.5 Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ und Dithionsäure $H_2S_2O_6$

Die Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ (Dischwefel(III)-säure) steht in ihrer Oxidationsstufe um eine Einheit unterhalb, die Dithionsäure (Dischwefel(V)-säure) $H_2S_2O_6$ um eine Einheit oberhalb der Schwefligen Säure H_2SO_3 (Schwefel(IV)-säure). Dementsprechend gewinnt man erstere durch Reduktion, letztere durch Oxidation der Schwefligen Säure; schematisch:

$$2\,\overset{+II}{S}O_2 + 2\,e^- \xrightarrow{\text{Reduktion}} \overset{+III}{S_2}O_4^{2-}; \quad {}_2\overset{+IV}{S}O_3^{2-} \xrightarrow{\text{Oxidation}} \overset{+V}{S_2}O_6^{2-} + 2\,e^-.$$

Als Reduktionsmittel dienen zweckmäßig Zink ($Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$; s. unten), Natrium ($Na \longrightarrow Na^+ + e^-$; s. unten), Formiat ($HCO_2^- \longrightarrow H^+ + CO_2 + 2\,e^-$; s. unten) oder der elektrische Strom (kathodische Reduktion einer Hydrogensulfitlösung), als Oxidationsmittel vierwertiges Mangan ($Mn^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Mn^{2+}$; Einwirkung von Schwefeldioxid auf in Wasser aufgeschlämmtes Mangandioxid-Hydrat), dreiwertiges Eisen ($Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$; Einwirkung von Schwefeldioxid auf Eisen(III)-oxid-Hydrat) oder der elektrische Strom (anodische Oxidation einer Sulfitlösung).

Die Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ (Dischwefel(III)-säure) und ihre Salze (Dithionite) sind durch ihr starkes Reduktionsvermögen charakterisiert, da sie in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung wieder in die Schweflige Säure überzugehen suchen: $S_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,SO_2 + 2\,e^-$. So fällen Dithionite z. B. aus Quecksilber(II)-chlorid-, Silbernitrat- und Kupfersulfatlösungen unter Übergang in Sulfite die Metalle aus ($M^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow M$); Iodlösung wird entfärbt ($I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$). Das Reduktionspotential hat in alkalischer Lösung ($S_2O_4^{2-} + 4\,OH^- \rightleftharpoons 2\,SO_3^{2-} + 2\,H_2O + 2\,e^-$) den Wert $E^\circ = -1.12\,V$, in saurer (schwächer reduzierender) Lösung ($HS_2O_4^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,H_2SO_3 + H^+ + 2\,e^-$) den Wert –0.07 V (vgl. S. 649). Die Dithionige Säure $H_2S_2O_4$ ($pK_1 = 0.35$; $pK_2 = 2.45$) ist nicht isolierbar, da sich Dithionite beim Ansäuern gemäß

$$2\,S_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,HSO_3^- + S_2O_3^{2-}$$

zersetzen. Selbst wässerige $S_2O_4^{2-}$-Lösungen zerfallen langsam in der beschriebenen Weise (möglicher Zerfallsweg: $S_2O_4^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2S_2O_4 \longrightarrow H_2SO_2 + SO_2$; $2\,H_2SO_2 \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2\,H^+ + H_2O$).

Verwendung. Natriumdithionit $Na_2S_2O_4 \cdot 2\,H_2O$ (Weltjahresproduktion: mehrere hundert Kilotonnen) wird wegen seiner reduzierenden Wirkung als Färbe- und Druckereihilfsmittel in der Industrie, als Bleichmittel in der Textil- und Papierindustrie, als Absorptionsmittel für Sauerstoff in der analytischen Chemie sowie zur Herstellung von Rongalit = Natriumhydroxymethansulfinat ($Na_2S_2O_4 + 2\,CH_2{=}O + H_2O \longrightarrow NaO_2SCH_2OH + NaO_3S{-}CH_2OH$; für den Direkt- und Ätzdruck) genutzt. Man gewinnt es in der Technik insbesondere durch Reduktion von SO_2 mit einer wässerigen Aufschlämmung von Zinkstaub bei 40 °C ($2\,SO_2 + Zn \longrightarrow ZnS_2O_4$; Umwandlung in $Na_2S_2O_4$) bzw. einer methanolischen Lösung von Natriumformiat oder wässerigen Lösung von Natriumboranat im alkalischen Milieu:

$$2\,SO_2 + HCOONa + NaOH \longrightarrow Na_2S_2O_4 + CO_2 + H_2O;$$
$$8\,SO_2 + NaBH_4 + 8\,NaOH \longrightarrow 4\,Na_2S_2O_4 + NaBO_2 + 6\,H_2O\,.$$

Geringe Bedeutung hat die Reaktion von $NaHSO_3$ mit Natrium (eingesetzt als Amalgam) in Wasser.

Struktur. Die $S_2O_4^{2-}$-Ionen enthalten gemäß $[O_2S{-}SO_2]^{2-}$ eine S–S-Bindung, die mit einem Kernabstand von 2.389 Å wesentlich länger als eine Einfachbindung (ber. 2.08 Å) ist. Sie stellt nach der SS-Bindung im oben erwähnten Komplex $(Ph_3P)(CO)CpRu(SMe{-}SO_2)$ ($d_{SS} = 2.48$ Å) die längste, bisher bekannt gewordene tragende SS-Bindung dar. Der große SS-Bindungsabstand erklärt die leichte Spaltbarkeit der SS-Bindung und die hohe Reaktivität der Dithionite. In wässeriger Lösung stellt sich sogar ein Gleichgewicht: $S_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,SO_2^-$ ($K = 0.63 \cdot 10^{-9}$) ein. Das Radikalion SO_2^- (isoelektronisch mit ClO_2 und PO_2^{2-}) ist für viele Reduktionsreaktionen des Dithionits ($SO_2^- \longrightarrow SO_2 + e^-$) verantwortlich. Die SO-Abstände (1.500 Å) entsprechen im $S_2O_4^{2-}$ formal Doppelbindungen (ber. 1.50 Å). Interessanterweise stehen im Dithionit-Ion die an verschiedenen Schwefelatomen gebundenen Sauerstoffatome auf Deckung (Abb. 13.47).

Die Dithionsäure $H_2S_2O_6$ (Dischwefel(V)-säure), eine starke Säure, und ihre Salze (Dithionate) zeigen keine große Neigung, in Umkehrung der Darstellungsgleichung (s. oben) unter Bildung von Schwefliger Säure oder Sulfiten oxidierend zu wirken. Dagegen disproportionieren sie leicht in Schwefel- und Schweflige Säure bzw. – beim Erhitzen – in Sulfate und Schwefeldioxid,

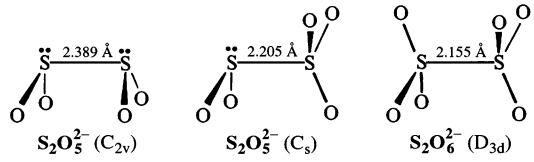


Abb. 13.47 Konformation von Dithionit, Disulfit und Dithionat (in Klammern Symmetrie).

schematisch:

$$H_2S_2O_6 + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2SO_3; \quad S_2O_6^{2-} \longrightarrow SO_4^{2-} + SO_2\,.$$

Konzentriert man z. B. eine wässerige Lösung von Dithionsäure, so zerfällt sie leicht nach $H_2S_2O_6 \longrightarrow H_2SO_4 + SO_2$. Die Disproportionierung von $S_2O_6^{2-}$ (Aktivierungsenergie ca. 125 kJ mol^{-1}) wird durch Protonen beschleunigt und erfolgt analog der $S_2O_4^{2-}$-Disproportionierung). Die – verglichen mit $S_2O_4^{2-}$ – höhere Stabilität von $S_2O_6^{2-}$ in saurer Lösung ($H_2S_2O_6$ lässt sich bis zu 3.7 mol l^{-1} konzentrieren) beruht auf der – verglichen mit $H_2S_2O_4$ – höheren Acidität der Säure (geringe Bildungstendenz von $HS_2O_6^-$ bzw. $H_2S_2O_6$ aus $S_2O_6^{2-}$ und Protonen).

Struktur. Wie die Dithionite $S_2O_4^{2-}$ enthalten auch die Dithionate $S_2O_6^{2-}$ gemäß $[O_3S{-}SO_3]^{2-}$ eine verhältnismäßig lange (2.155 Å) S-S-Einfachbindung (tetraedrische Anordnung der vier Liganden um jedes S-Atom, gestaffelte Anordnung, vgl. Abb. 13.47). Der kurze SO-Abstand von 1.45 Å entspricht einer SO-Doppelbindung (ber. 1.50 Å).

2.5.6 Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$

Darstellung, Eigenschaften. Man erhält die Salze der Thioschwefelsäure, die Thiosulfate $S_2O_3^{2-}$, durch Kochen von Sulfitlösungen mit feingepulvertem Schwefel (zum Mechanismus vgl. S. 612), durch Oxidation von Oligosulfiden mit Luftsauerstoff oder durch Oxidation von Schwefelsauerstoff mit Sulfit:

$$SO_3^{2-} + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow S_2O_3^{2-}, \quad S_2^{2-} + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow S_2O_3^{2-},$$
$$2\,H_2S + 4\,SO_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow 3\,S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O\,.$$

In der Technik stellt man etwa Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ durch Reaktion von Schwefel mit einer wässerigen Na_2SO_3-Suspension oder $NaHSO_3$-Lösung in Rührgefäßen bei 50–100 °C dar, wobei das Salz nach Abtrennung überschüssigen Schwefels in farblos-durchsichtigen, bei 48.5 °C im Kristallwasser schmelzenden monoklinen Prismen auskristallisiert. In analoger Weise entsteht Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$ durch Umsetzung von Schwefel mit $(NH_4)_2SO_3$ in wässerigem Ammoniak bei 80–110 °C (bei 20 °C kristallisiert das wasserfreie Salz aus).

Die den Salzen zugrunde liegende Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ ist nur bei tiefen Temperaturen gemäß

$$HO{-}SO_2{-}Cl + H_2S \longrightarrow HO{-}SO_2{-}SH + HCl$$

aus Chlorsulfonsäure und Sulfan als farblose, ölige, H_2SO_4-ähnliche Flüssigkeit erhältlich. Das in etherischer Lösung bei −78 °C gemäß $Na_2S_2O_3 + HCl \longrightarrow H_2S_2O_3 + 2\,NaCl$ (kleine Mengen H_2O als Katalysator) sowie gemäß $SO_3 + H_2S \rightleftharpoons H_2S_2O_3$ gewinnbare Etherat $H_2S_2O_3 \cdot 2\,Et_2O$ der Säure ist als Salz $[Et_2OH^+]_2S_2O_3^{2-}$ des Thiosulfats zu formulieren. Es zerfällt schon unterhalb 0 °C in Umkehrung letzterer Bildungsgleichung in SO_3 und H_2S (die mit $H_2S_2O_3$ verwandte Schwefelsäure H_2SO_4 zerfällt erst oberhalb 300 °C in H_2O und SO_3, s. dort). Ohne Lösungsmittel

bildet SO_3 und H_2S bei tiefen Temperaturen ein farbloses, kristallines Schwefeltrioxid-Sulfan-Addukt $H_2S{-}SO_3$, das ein Isomeres der Thioschwefelsäure darstellt und sich beim Erwärmen in seine Komponenten H_2S und SO_3 zersetzt (vgl. das auf S. 643 besprochene Wasseraddukt $H_2O{-}SO_3$ und seine Umlagerung in H_2SO_4).

Schließlich lässt sich Hydrogenthiosulfat $HS_2O_3^-$ in Form seines Ammoniumsalzes $(NH_4)HS_2O_3$ durch Protonierung von Ammoniumthiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$ mit konzentrierter Schwefelsäure in Methanol bei −80 °C gewinnen:

$$(NH_4)_2S_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)HS_2O_3 + (NH_4)HSO_4\,.$$

Das als farbloses Pulver anfallende Salz zersetzt sich ab ca. −20 °C unter Schwefelbildung (s. unten). Wässerige Lösungen von $HS_2O_3^-$, die durch starkes Ansäuern von $S_2O_3^{2-}$-Lösungen erzeugt werden können, sind demgegenüber bei 0 °C mehrere Stunden haltbar.

Strukturen. Wie im Sulfat-Ion SO_4^{2-} sind auch im Thiosulfat-Ion $S_2O_3^{2-}$ die vier Liganden um das zentrale S-Atom nahezu tetraedrisch angeordnet ($\approx C_{3v}$-Symmetrie; SSO-/OSO-Winkel $\approx$ 109.5°) . Die Abstände SO/SS betragen allerdings 1.468/2.013 Å. Somit ist die SO-Bindung wesentlich, die SS-Bindung nur unwesentlich kürzer als eine Einfachbindung (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.70/1.50 Å (SO), 2.08/1.88 Å (SS)), was auf hohe (geringe) elektrovalente Bindungsanteile in erstem (zweitem) Falle weist. Im verzerrt tetraedrisch gebauten Hydrogenthiosulfat-Ion $HS_2O_3^-$ ist der Wasserstoff im Sinne von $HS{-}SO_3^-$ am Schwefel gebunden (die tautomere Form $SSO_2(OH)^-$ ist um 20 kJ mol^{-1} energiereicher). In $HS_2O_3^-$ betragen – nach Berechnungen – die Abstände SO/SS 1.469/2.226 Å, die Winkel OSO/SSO im Mittel 115.1/103.0°. In verzerrt tetreadrisch gebauter Thioschwefelsäure $H_2S_2O_3$ ist im Sinne von $HS{-}SO_2{-}OH$ ein Wasserstoff am Schwefel, und – in anti-Stellung hierzu (vgl. H_2SO_4, S. 658) – ein Wasserstoff am Sauerstoff gebunden (die tautomere Form $SSO(OH)_2$ ist um 41 kJ mol^{-1} energiereicher). In $H_2S_2O_3$ betragen die berechneten Abstände S−OH/S−O/S−SH 1.624/1.439/2.101 Å und die Winkel HS−S−OH/HS−S−O1 /HS−S−O2 / HO−S−O1 /HO−S−O2 /O−S−O 102.9/105.3/110.1/104.4/108.2/124.0°.

Säure-Base-Verhalten. Die Thioschwefelsäure, die in wässeriger Lösung nicht, in wasserfreiem (lösungsmittelfreiem) Zustande nur bei tiefen Temperaturen haltbar ist (s. oben), wirkt als starke, zweibasige Säure:

$$H_2S_2O_3 \rightleftharpoons HS_2O_3^- + H^+ \rightleftharpoons S_2O_3^{2-} + 2\,H^+,$$

deren pK_S-Werte ($pK_1 = +0.6$; $pK_2 = +1.74$) allerdings einander ähnlicher sind als die der verwandten Schwefelsäure ($pK_1 = -3.0$; $pK_2 = +1.96$; ΔpK_S ca. 1 für $H_2S_2O_3$, ca. 5 für H_2SO_4). Thioschwefelsäure ist also in Wasser weniger sauer als H_2SO_4, Hydrogenthiosulfat etwas saurer als HSO_4^-. Anders als für Protonen (Brönsted-Basizität) zeigt das $S_2O_3^{2-}$-Ion eine deutliche Affinität für Metallzentren geeigneter Komplexpartner (Lewis-Basizität). In Komplexen wirkt $S_2O_3^{2-}$ u. a. als einzähniger (η^1-S) sowie zweizähnig-chelatbildender (η^2-S, O) Ligand, z. B. $[Pd\,en(\eta^1\text{-}S_2O_3)_2]^{2-}$, $[Ni(SC(NH_2)_2)_4(\eta^2\text{-}S_2O_3)]$. Darüber hinaus kann der Thioschwefel wie in $[Cu(S_2O_3)]_x$ auch Brücken (μ) ausbilden.

Redox-Verhalten. In Abhängigkeit vom pH-Wert einer wässerigen Lösung von Thioschwefelsäure disproportioniert die Schwefel(III)-säure $H_2S_2O_3$ rasch bis langsam in S(−II)/S(+IV)- bzw. S(0)/S(IV)-Verbindungen, schematisch:

$$H_2S_2O_3 + H_2O \longrightarrow H_2S + H_2SO_4; \quad H_2S_2O_3 \longrightarrow \frac{1}{8}\,S_8 + H_2SO_3\,.$$

In Substanz bzw. etherischer Lösung zerfällt die Säure – wie besprochen – schon unterhalb 0 °C in die Verbindungen Schwefelwasserstoff (Sulfan) und Schwefeltrioxid, welche ihrerseits weiter unter Komproportionierung in Schwefel und Schwefeldioxid übergehen können (vgl. S. 613). In

wässeriger Lösung ist die starke Säure $H_2S_2O_3$ praktisch vollständig in hydratisierte Protonen und Hydrogenthiosulfat dissoziiert, wobei $HS_2O_3^-$ im vorliegenden sehr sauren Medium – wie erwähnt – nur sehr langsam in Schwefel und Schwefeldioxid übergeht (Bildung von Schwefel in kolloider Form). Die Geschwindigkeit letzterer Reaktion nimmt mit wachsendem pH-Wert der Lösung zunächst zu, dann wieder ab und ist in mäßig sauren Medium, in welchem $HS_2O_3^-$ und $S_2O_3^{2-}$ nebeneinander vorliegen, sehr groß, im neutralen bis basischen Medium, in welchem ausschließlich Thiosulfat existiert, extrem klein.

Die Geschwindigkeitsverhältnisse der Disproportionierung, deren Mechanismus bereits auf S. 612 besprochen wurde, erklären sich damit, dass das $HS_2O_3^{2-}$-Ion vom Nucleophil $HS_2O_3^{2-}$ deutlich langsamer als vom Nucleophil $S_2O_3^{2-}$ unter Schwefelkettenaufbau angegriffen wird (erster Reaktionsschritt: $HS{-}SO_3^- + SSO_3^{2-} \rightleftharpoons HS{-}SSO_3^{2-} + SO_3^{2-}$). Die hohe Nucleophilie von $S_2O_3^{2-}$ kommt auch in vielen anderen Redoxreaktionen des Ions (z. B. mit I_2 (s. u.) oder mit H_2O_2 (S. 600)) zum Ausdruck. Das $S_2O_3^{2-}$-Ion zersetzt sich in neutraler wässeriger Lösung erst oberhalb 270 °C (im Autoklaven), wobei allerdings kein Schwefelkettenaufbau, sondern eine Disproportionierung gemäß $S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow H_2S + SO_4^{2-}$ erfolgt. Der nucleophile Angriff von H_2O am zentralen S-Atom von $S_2O_3^{2-}$ unter Substitution von S^{2-} wickelt sich also deutlich langsamer ab als der am zentralen S-Atom von HSO_3Cl unter Substitution von Cl^-.

Verwendung. Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (Weltjahresproduktion: hundert Kilotonnenmaßstab), das wichtigste Thiosulfat (s. o.), findet mannigfache Verwendung. In der Photographie (s. dort) dient es als komplexbildendes Fixiersalz zum Herauslösen des beim Belichten und Entwickeln unverändert gebliebenen Silberhalogenids aus photographischen Papieren und Filmen ($AgX + S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)]^- + X^-$; $AgX + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + X^-$). Allerdings wird es hierzu heute fast ausschließlich durch Ammoniumthiosulfat ersetzt, da $(NH_4)_2S_2O_3$ den Vorteil kürzerer Fixier- und Wässerungszeiten, höherer Ergiebigkeit des Fixierbades und leichterer Möglichkeiten zur Wiedergewinnung des Silbers verbrauchter Bäder bietet. In der Textilbleicherei und Papierfabrikation benutzt man $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ als reduzierendes Antichlor zur Entfernung des Chlors aus chlorgebleichten Geweben, da es Chlor in Chlorid überführt ($Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$), wobei es selbst in Sulfat übergeht ($S_2O_3^{2-} + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,SO_4^{2-} + 10\,H^+ + 8\,e^-$; $E^\circ = +0.29\,V$). Mit dem weniger stark oxidierenden Iod ($I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$) setzt sich das Thiosulfat (mittlere Oxidationsstufe +II) nur bis zur Oxidationsstufe +2.5 der Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$ um ($2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.08\,V$). Da hierbei die bei Gegenwart von Stärke blaue (S. 488) – Iodlösung entfärbt wird

$$\underset{\text{farblos}}{2\,SSO_3^{2-}} + \underset{\text{blau}}{I_2} \longrightarrow \underset{\text{farblos}}{{}^-O_3S{-}S{-}S{-}SO_3^-} + \underset{\text{farblos}}{2\,I^-} \quad ,$$

kann man leicht den Punkt (Äquivalenzpunkt) erkennen, an dem gerade die zur Iodmenge äquivalente Menge Thiosulfat zugesetzt ist. Man benutzt daher die Reaktion zur quantitativen Bestimmung von Oxidationsmitteln (Iodometrie), indem man durch Einwirkung dieser Oxidationsmittel auf eine Kaliumiodid-Lösung eine dem Oxidationswert der Oxidationsmittel äquivalente Iodmenge in Freiheit setzt ($2\,I^- \longrightarrow I_2 + 2\,e^-$) und diese mit einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. Titrationen). Auch Reduktionsmittel können iodometrisch bestimmt werden, indem man diese auf einen bekannten Überschuss einer eingestellten Kaliumtriiodid-Lösung einwirken lässt ($KI_3 \rightleftharpoons KI + I_2$; $I_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,I^-$) und das hierbei nicht umgesetzte Iod mit Thiosulfat bis zur Entfärbung zurücktitriert oder indem man die Reduktionsmittel direkt mit der eingestellten Kaliumtriiodid-Lösung bis zur bleibenden Iodfärbung titriert.

In der Reaktion mit Iod kommt die hohe Nucleophilie des Thiosulfats (bzw. Hydrogenthiosulfats) zum Ausdruck: ${}^-O_3SS{:}^- + I{-}I \longrightarrow {}^-O_3SS{-}I + I^-$; ${}^-O_3SS{-}I + {}^-{:}SSO_3^- \longrightarrow {}^-O_3SS{-}SSO_3^- + I^-$. Ähnlich wie Iod reagiert $S_2O_3^{2-}$ mit vielen anderen, nucleophil angreifbaren Molekülen (z. B. H_2O_2, S. 600).

2.5.7 Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ und Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) $H_2S_nO_6$

Unter dem Namen Polysulfanmonosulfonsäuren und Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren) fasst man Schwefelsauerstoffsäuren zusammen, in welchen ein oder beide Wasserstoffe in Sulfanen H_2S_m durch den Sulfonsäurerest SO_3H ersetzt sind:

$HO_3S-S\cdot\cdot S_p-SH$	$HO_3S-S\cdot\cdot S_p-SO_3H$
Polysulfanmonosulfonsäuren	**Polysulfandisulfonsäuren (Polythionsäuren)**
$H_2S_nO_3$ ($n = 2$–7)	$H_2S_nO_6$ ($n = 3$–14).

Die einfachste Polysulfanmono- bzw. -disulfonsäure ist die Thioschwefelsäure HO_3S-SH und die Trithionsäure $HO_3S-S-SO_3H$ (die Schweflige Säure HO_3SH und die Dithionsäure HO_3S-SO_3H gehören nicht zu den Sulfansulfonsäuren, da sie sich nicht von einem Sulfan ableiten). Die höheren Glieder beider Reihen (Di-, Tri-, Tetrasulfanmonosulfonsäure usw.; Tetra-, Penta-, Hexathionsäure usw.) leiten sich ihrerseits von der Thioschwefelsäure und der Trithionsäure durch Einlagerung weiterer Schwefelatome ab (Verlängerung der Schwefelkette).

Die Polysulfanmonosulfonsäuren $H_2S_nO_3$ bilden sich analog der Thioschwefelsäure HO_3S-SH bei tiefen Temperaturen gemäß $HO_3SCl + H_2S_m \longrightarrow HO_3S-S_mH + HCl$ oder in Ether bei −78 °C gemäß $SO_3 + H_2S_m \longrightarrow HO_3S-S_mH$ als bei Raumtemperatur instabile Verbindungen. Wasser und insbesondere wässeriges Alkali zersetzen die Säuren rasch zu Thiosulfat, Schwefeldioxid (Sulfit) und Schwefel. (Mechanistisch erfolgt der Zerfall wohl analog dem auf S. 612 diskutierten Schwefelkettenaufbau im Zuge nucleophiler Substitutionen des Typs: $^-O_3SS_m^- + {}^-S_mSO_3^- \rightleftharpoons {}^-O_3SS_{2m-1}^- + {}^-O_3SS^-$; $^-O_3SS_{2m-1}^- \rightleftharpoons {}^-O_3SS_{2m-9}^- + S_8$.) Sulfit führt die Säuren unter Abbau der Schwefelketten in Thiosulfat über (S. 612):

$$S_nO_3^{2-} + (n-2)\,SO_3^{2-} \longrightarrow (n-1)\,S_2O_3^{2-}.$$

In entsprechender Weise erfolgt der Schwefelkettenabbau mit anderen Nucleophilen (z. B.: $S_nO_3^{2-} + (n-2)\,CN^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + (n-2)\,SCN^-$; vgl. S. 673).

Die Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ sind nur bei tiefen Temperaturen beständig, wobei die Zersetzlichkeit mit wachsender Kettenlänge zunimmt. Sie entstehen in Substanz (farblose, ölige Flüssigkeiten) oder in wasserfreien Lösungsmitteln (z. B. Ether) durch Einlagerung (13.37) von Schwefeltrioxid in die S-H-Bindungen von Polysulfanen H_2S_m bzw. von Polysulfan-monosulfonsäuren HO_3S-S_mH (s. oben) oder durch Kondensation ((13.38), (13.39)) von Polysulfanmonosulfonsäuren HO_3S-S_mH mit Chlorsulfonsäure $ClSO_3H$ bzw. mit Chlorsulfanen S_yCl_2 oder durch Oxidation (13.40) von Polysulfanmonosulfonsäuren HO_3S-S_mH mit Iod I_2 gemäß:

$$H-S_m-H \xrightarrow{+\,SO_3} HO_3S-S_m-H \xrightarrow{+\,SO_3} HO_3S-S_m-SO_3H, \qquad (13.37)$$

$$HO_3S-S_m-H + Cl-SO_3H \xrightarrow[-\,HCl]{} HO_3S-S_m-SO_3H, \qquad (13.38)$$

$$HO_3S-S_m-H + Cl-S_y-Cl + H-S_m-SO_3H \xrightarrow[-\,2\,HCl]{} HO_3S-S_m-S_y-S_m-SO_3H, \qquad (13.39)$$

$$HO_3S-S_m-H + I-I + H-S_m-SO_3H \xrightarrow[-\,2\,HI]{} HO_3S-S_m-S_m-SO_3H. \qquad (13.40)$$

Eine wässerige Lösung eines Gemischs von Polythionsäuren $H_2S_nO_6$ ($n = 3$–6) neben anderen Schwefelsauerstoffsäuren entsteht, wenn man in eine wässerige Schwefeldioxidlösung langsam Schwefelwasserstoff einleitet (Wackenroder'sche Flüssigkeit). Bei raschem Einleiten von H_2S bildet sich darüber hinaus goldgelber Wackenroder Schwefel, der ein Polysulfanoxid $H-(S_nO)_x-SH$ darstellt ($n > 2$). Die sehr komplexe, mechanistisch ungeklärte Bildungsreaktion verläuft möglicherweise über Thioschweflige Säure $H_2S_2O_2$, die sich aus H_2S und SO_2 bildet:

$H_2S + SO_2 \rightleftharpoons HSSO_2H$ (vgl. S. 666). $H_2S_2O_2$ könnte dann unter Disproportionierung u. a. in Thioschwefelsäure übergehen, die ihrerseits u. a. zu Sulfanen und Polythionsäuren disproportioniert. Dass letzterer Reaktion Realität zukommt, lässt sich leicht zeigen: lässt man eine angesäuerte Thiosulfatlösung längere Zeit stehen, wobei man durch Arbeiten im geschlossenen System ein Entweichen von Schwefeldioxid verhütet, welches im Zuge der Reaktionsfolge

$$HSSO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} HSSSO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} HSSSSO_3^- \underset{\mp 5\,SO_3^{2-}}{\overset{\pm 5\,S_2O_3^{2-}}{\rightleftharpoons}} HS_8SO_3^- \underset{\mp SO_3^{2-}}{\overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons}} S_8 \tag{13.41}$$

nach $SO_3^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons SO_2 + H_2O$ entsteht (vgl. S. 613), so beobachtet man die Bildung von Polythionsäuren durch Kondensation der im Gleichgewicht mit Thiosulfat und Schwefel stehenden Polysulfanmonosulfonate $HS_nSO_3^-$:

$$^-O_3S{-}S_x{-}\overset{\ulcorner\,\urcorner}{H} + \overset{\ulcorner\,\urcorner}{HS_y}{-}S_z{-}SO_3^- \longrightarrow {}^-O_3{-}S_x{-}S_z{-}SO_3^- + H_2S_y\,. \tag{13.42}$$

Polythionate. Darstellung. Die Salze der Polythionsäuren sind ganz allgemein durch Umsetzung von Schwefel-Verbindungen des Typs SX_2 oder S_2X_2 (X = Cl, OR, NR_2) mit Sulfit SO_3^{2-} oder Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ gewinnbar:

$$O_3SS_m^{2-} + X{-}S_y{-}X + S_mSO_3^{2-} \xrightarrow[-\,2\,X^-]{\text{nucleophile Subst.}} {}^-O_3SS_m{-}S_y{-}S_mSO_3^-$$

($m = 0, 1$; $y = 1, 2$; $2m + y = 1, 2, 3, 4$). Trithionat $S_3O_6^{2-}$ entsteht auch bei der Oxidation von $Na_2S_2O_3$ mit Wasserstoffperoxid: $2\,Na_2S_2O_3 + 4\,H_2O_2 \longrightarrow Na_2S_3O_6 + Na_2SO_4 + 4\,H_2O$. Bezüglich der Bildung von Tetrathionat $S_4O_6^{2-}$ aus Thiosulfat und Iod vgl. S. 670. Das Kaliumsalz des Pentathionats $S_5O_6^{2-}$ erhält man aus der Wackenroder Flüssigkeit nach Zusatz von Kaliumacetat, das des Hexathionats $S_6O_6^{2-}$ über die Reaktion von KNO_2 mit $K_2S_2O_3$ in Salzsäure. Unter den – in reiner Form isolierbaren – Salzen zeichnen sich die Alkalimetall-polythionate durch Beständigkeit aus.

Strukturen. In den Polythionaten $S_nO_6^{2-} = [O_3S{-}S_{n-2}{-}SO_3]^{2-}$ liegen Schwefel-Zickzackketten (vgl. S. 615) mit einem mittleren SS-Abstand von 2.04 Å (Einfachbindungen wie im Falle des elementaren Schwefels) vor, die an den beiden Enden je eine SO_3-Gruppe mit einem mittleren SS-Abstand von 2.12 Å tragen (SO-Abstände = 1.43 Å). Die SSS-Bindungswinkel betragen im Mittel 104°, die SSSS-Diederwinkel in $S_4O_6^{2-}$ ca. 90°, in $S_5O_6^{2-}$ ca. 108° und in $S_6O_6^{2-}$ ca. 90 und 108°. Es sind auch Polythionate dargestellt worden, in denen ein Teil des Sulfanschwefels durch Se oder Te ersetzt ist, z. B. $[O_3S{-}S{-}Se{-}S{-}SO_3]^{2-}$ und $[O_3S{-}S{-}Te{-}S{-}SO_3]^{2-}$.

Sulfurierende Wirkung. Die Polythionate $S_nO_6^{2-}$ wirken ähnlich wie andere Verbindungen mit Schwefelketten (S_8, H_2S_n, S_nX_2; S. 612, 627, 634) als Sulfurierungsmittel (schematisch: $S_nO_6^{2-} \longrightarrow SO_2 + SO_4^{2-} + (n-2)\,S$) und führen etwa Sulfit in Thiosulfat (schematisch: $S + SO_3^{2-} \longrightarrow S_2O_3^{2-}$), Sulfid in Polysulfid ($x\,S + HS^- \longrightarrow HS_{x+1}^-$), Arsenit in Thioarsenat ($S + AsO_3^{3-} \longrightarrow SAsO_3^{3-}$) oder Cyanid in Thiocyanat über ($S + CN^- \longrightarrow SCN^-$).

Der Mechanismus dieser Schwefelübertragungen sei anhand der Umsetzung der Polythionate mit Sulfit in Wasser näher erläutert. Sie führt zunächst unter assoziativer nucleophiler Substitution von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ durch die SO_3^{2-}-Gruppe zu einem um 1 Schwefelatom ärmeren Polythionat, also beispielsweise ausgehend von Pentathionat $S_5O_6^{2-}$ zu Tetrathionat $S_4O_6^{2-}$:

$$O_3S{:}^{2-} + {}^-O_3SS\overset{\downarrow}{S}{-}SSO_3^- \rightleftharpoons {}^-O_3SSS{-}SO_3^- + {:}SSO_3^{2-} \tag{13.43}$$

(nucleophiler Angriff von SO_3^{2-} an der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle; vergleiche hierzu die Reaktion von SO_3^{2-} mit S_8, S. 612). In einer Folgereaktion, die analog (13.43) abläuft, wird anschließend das gebildete Tetrathionat durch Sulfit in Trithionat $S_3O_6^{2-}$ und Thiosulfat überführt

($O_3S^{2-} + {}^-O_3SS{-}SSO_3^- \rightleftharpoons {}^-O_3SS{-}SO_3^- + SSO_3^{2-}$). Insgesamt wandelt sich somit $S_5O_6^{2-}$ in Anwesenheit von Sulfit auf dem beschriebenen zweistufigen Weg in Trithionat und Thiosulfat um. Entsprechend werden Polythionate ganz allgemein von Sulfit zu Trithionat und Thiosulfat abgebaut: $S_nO_6^{2-} + (n-3)\,SO_3^{2-} \rightleftharpoons S_3O_6^{2-} + (n-3)\,S_2O_3^{2-}$. Man nutzt diesen Schwefelkettenabbau (Sulfitabbau) zum analytischen Nachweis von Polythionaten.

Das Gleichgewicht der Umsetzung von Sulfit mit Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ zu nächstniederen Polythionaten $S_{n-1}O_6^{2-}$ und Thiosulfat (z. B. (13.43)) liegt auf der Thiosulfatseite. Es lässt sich jedoch durch Entfernen von Sulfit (z. B. mit Formaldehyd: $HSO_3^- + O{=}CH_2 \longrightarrow HO{-}CH_2{-}SO_3^-$) auf die entgegengesetzte Seite verschieben, was einem Schwefelkettenaufbau entspricht (vgl. z. B. Rückreaktion (13.43)).

Die Sulfurierung anderer chemischer Stoffe mit Polythionaten erfolgt ebenfalls nach dem Prinzip (13.43). So führt etwa die Einwirkung von Cyanid auf das Polythionat $S_5O_6^{2-}$ in Wasser gemäß $CN^- + {}^-O_3SSS{-}SSO_3^- \longrightarrow {}^-O_3SSSCN + SSO_3^{2-}$ zu Cyandisulfan-sulfonat, welches seinerseits durch Cyanid in Cyansulfan-sulfonat ${}^-O_3SSCN$ und Thiocyanat umgewandelt wird: $CN^- + {}^-O_3SS{-}SCN \longrightarrow {}^-O_3SSCN + SCN^-$. Das Ion ${}^-O_3SSCN$ hydrolysiert schließlich nach ${}^-O_3S{-}SCN + OH^- \longrightarrow {}^-O_3SOH + SCN^-$ zu Sulfat und Thiocyanat, sodass der Cyanidabbau von $S_5O_6^{2-}$ also insgesamt nach der Summengleichung $S_5O_6^{2-} + 2\,CN^- + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,SCN^- + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$ abläuft.

Hydrolyse. Das beim Sulfitabbau gebildete Trithionat $S_3O_6^{2-}$ setzt sich schließlich mit Wasser weiter zu Sulfat und Thiosulfat um:

$$ {}^-O_3S{-}SSO_3^- + H_2O \longrightarrow {}^-O_3S{-}OH + HSSO_3^- . \qquad (13.44)$$

Allerdings erfolgt diese Hydrolyse von Trithionat viel langsamer als dessen Bildung durch Sulfitabbau der Polythionate ($\tau_{1/2}$ (50 °C) bei pH = 14/12 bis 2/–0.5 gleich 1/60/1 h). Ganz allgemein hydrolysieren Verbindungen des Typs ${}^-O_3S{-}X$ (X z. B. F, Cl, Br, CN, SCN, $S_2O_3^-$, S^-) gemäß: ${}^-O_3S{-}X + H_2O \longrightarrow {}^-O_3S{-}OH + HX$ (vgl. Gl. (13.44)). Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei wesentlich von der Art der Abgangsgruppe X^- ab und ist beispielsweise im Falle von $X^- = Cl^-$ sehr groß, im Falle von $X^- = S^{2-}$ sehr klein.

Thermolyse. In wässeriger Lösung zersetzen sich die Polythionate allmählich, wobei die Zersetzungsgeschwindigkeit für die einzelnen Polythionate in unterschiedlicher Weise vom pH-Wert abhängt ($\tau_{1/2}$ (50 °C) für $S_4O_6^{2-}$ und $S_5O_6^{2-}$ bei pH = 12/9–5/2–0 gleich 1/60/5000 h, für $S_6O_6^{2-}$ bei pH = 8–7/4/2/0 gleich 5/10/60/500 h). Hierbei zerfällt Trithionat hauptsächlich in Thiosulfat und Sulfat ($S_3O_6^{2-} + 2\,OH^- \longrightarrow S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$; s. o.), Tetrathionat in Trithionat und Pentathionat ($2\,S_4O_6^{2-} \longrightarrow S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$) und Pentathionat sowie höhere Polythionate unter Schwefelbildung in das nächstniedere Polythionat ($S_nO_6^{2-} \longrightarrow S_{n-1}O_6^{2-} + \frac{1}{8}\,S_8$). Auf dem Wege

$$S_nO_6^{2-} \xrightarrow[-\,S]{} S_{n-1}O_6^{2-} \xrightarrow[-\,S]{} S_{n-2}O_6^{2-} \xrightarrow[-x\,S]{} S_3O_6^{2-} \xrightarrow[+\,2\,OH^-;\,-\,H_2O]{} S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-}$$

verwandeln sich Polythionate infolgedessen letztlich in Schwefel, Thiosulfat und Sulfat. Da die Polythionsäuren ihrerseits aus Thiosulfat und Schwefel entstehen können (vgl. Gleichungen (13.41) und (13.42)), disproportioniert $S_2O_3^{2-}$ auf dem diskutierten Wege – gemäß der thermodynamischen Forderung, vgl. S. 648 – letztendlich in Sulfid und Sulfat.

Der Zerfall der Polythionate (jeweils nach einer Induktionsperiode) wird offensichtlich durch Sulfit, das sich zunächst in Spuren bilden muss, ausgelöst. Und zwar führt SO_3^{2-} das betreffende Polythionat in das nächstniedere Polythionat über: $S_nO_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons S_{n-1}O_6^{2-} + S_2O_3^{2-}$ (vgl. z. B. (13.43)), wobei das gebildete Thiosulfat unter Rückbildung des Katalysators SO_3^{2-} Schwefel ausscheidet: ($S_2O_3^{2-} \longrightarrow \frac{1}{8}\,S_8 + SO_3^{2-}$ (vgl. (13.41)). Insgesamt läuft also folgende Reaktion ab: $S_nO_6^{2-} \longrightarrow S_{n-1}O_6^{2-} + \frac{1}{8}\,S_8$. Im Falle der Tetrathionatzersetzung setzt sich das im ersten Reaktionsschritt gebildete Thiosulfat ($S_4O_6^{2-} + SO_3^{2-} \rightleftharpoons S_3O_6^{2-} + S_2O_3^{2-}$) zudem mit $S_4O_6^{2-}$ unter

Schwefelkettenaufbau um: $S_4O_6^{2-} + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_5O_6^{2-} + SO_3^{2-}$ (Umkehrung von (13.43)). Damit ergibt sich für den $S_4O_6^{2-}$-Zerfall folgende Summengleichung $2\,S_4O_6^{2-} \rightleftharpoons S_3O_6^{2-} + S_5O_6^{2-}$. Bezüglich des Zerfalls von $S_3O_6^{2-}$ vgl. (13.44) und oben.

2.5.8 Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 und Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$

Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8$. Darstellung. In analoger Weise, wie man durch Oxidation von Sulfiten zu Dithionaten gelangt (S. 666), kommt man durch Oxidation von Sulfaten (oder Hydrogensulfaten) zu Peroxodisulfaten:

$$2\,SO_4^{2-} \rightleftharpoons S_2O_8^{2-} + 2\,e^-.$$

Die Oxidation ist aber weit schwieriger als dort, da die Peroxodisulfate ein sehr großes Bestreben haben, unter Rückbildung von Sulfat – also in Umkehrung der Bildungsgleichung – oxidierend zu wirken (vgl. Potentialdiagramme S. 649). Man kann daher zur Oxidation nur die stärksten Oxidationsmittel, nämlich Fluor ($F_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,F^-$) oder eine Anode entsprechend positiven Potentials verwenden.

Die technische Darstellung der Peroxodischwefelsäure (Marshall'sche Säure) und ihrer Salze (Peroxodisulfate) erfolgt so, dass man wässerige Schwefelsäure (ca. 560 g pro Liter) oder eine Lösung von $(NH_4)_2SO_4$ (ca. 210 g pro Liter), Na_2SO_4 bzw. K_2SO_4 in Schwefelsäure (ca. 260 g pro Liter) mit hoher Stromdichte unter Verwendung von Platinanoden (hohe Überspannung des Sauerstoffs) elektrolysiert (Wasserstoffentwicklung an der Kathode). Besonders leicht sind dabei Kalium- und Ammonium-peroxodisulfate zu gewinnen, da sie wegen ihrer Schwerlöslichkeit leicht auskristallisieren (das Natriumsalz wird aus dem Ammoniumsalz und NaOH gewonnen). Hohe Konzentration und hohe Stromdichte ($\sim 1\,A\,dm^{-2}$) sind deshalb erforderlich, weil bei verdünnten Lösungen und kleinen Stromdichten infolge der geringen Konzentration entladener Sulfat-Ionen letztere nicht miteinander ($2\,SO_4^- \longrightarrow S_2O_8^{2-}$), sondern mit dem Wasser unter Bildung von Sauerstoff ($2\,SO_4^- + H_2O \longrightarrow 2\,HSO_4^- + \frac{1}{2}\,O_2$) reagieren. Auf diesem letzteren Vorgang beruht ja die verstärkte anodische Sauerstoffentwicklung bei der Elektrolyse schwefelsauren statt neutralen Wassers.

Eigenschaften. Peroxodischwefelsäure $H_2S_2O_8 = HO_3S{-}O{-}O{-}SO_3H$, die in Form farbloser, hygroskopischer, bei 65 °C unter schwacher Zersetzung schmelzender Kristalle erhältlich ist, und farblose Peroxodisulfate $S_2O_8^{2-} = {}^-O_3S{-}O{-}O{-}SO_3^-$ (Abstände OO/SO_{endo}/SO_{exo} = 1.31/1.50 Å/ca. 1.45 Å) sind starke Oxidationsmittel. Das Oxidationspotential hat in basischer Lösung ($S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,SO_4^{2-}$) den Wert $E° = +1.0\,V$, in saurer Lösung ($S_2O_8^{2-} + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,HSO_4^-$) den Wert $E° = +2.01\,V$. So werden z. B. Eisen(II)-salze zu Eisen(III)-salzen ($Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$), Mangan(II)-salze zu Braunstein ($Mn^{2+} + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^-$) bzw. – bei Gegenwart von Silber-Ionen als Katalysator – zu Permanganat ($Mn^{2+} + 4\,H_2O \longrightarrow MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^-$), Chrom(III)-salze – bei Gegenwart von Silber-Ionen – zu Dichromat ($2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^-$), Silbersalze zu Silberperoxid ($2\,Ag^+ + 2\,H_2O \longrightarrow Ag_2O_2 + 4\,H^+ + 2\,e^-$) oxidiert. Fast alle Peroxodisulfate sind in Wasser löslich; die Lösungen sind verhältnismäßig beständig. Dagegen unterliegt die freie Peroxodischwefelsäure in wässeriger Lösung rascher Hydrolyse:

$$HO_3S{-}OO{-}SO_3H + H_2O \rightleftharpoons HO_3S{-}OOH + HO{-}SO_3H.$$

Verwendet werden die Peroxodisulfate (Weltjahresproduktion ca. hundert Kilotonnen) als Starter radikalischer Polymerisationen, für Ätzungen gedruckter Schaltungen, für Bleichprozesse.

Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5. Die bei der Hydrolyse von $H_2S_2O_8$ neben Schwefelsäure entstehende Peroxomonoschwefelsäure (Peroxoschwefelsäure; Caro'sche Säure) lässt sich in langsamer Reaktion weiter zu Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid (s. dort) hydrolysieren:

$$HO_3S{-}OOH + H_2O \rightleftharpoons HO_3S{-}OH + HOOH\,.$$

Die Reaktion ist umkehrbar, sodass man durch Einwirkung von 100 %-igem Wasserstoffperoxid auf kalte, konzentrierte Schwefelsäure Peroxoschwefelsäure erhalten kann. Nimmt man statt H_2SO_4 die Säure HSO_3Cl, so kann man bei Einwirkung von H_2O_2 die Peroxomonoschwefelsäure $H_2SO_5^-$ in farblosen, bei 45 °C schmelzenden, hygroskopischen, bei weiterer HSO_3Cl-Einwirkung in $H_2S_2O_8$ übergehenden Kristallen erhalten (Abstände OO/S–O_2H/S–OH/S–O 1.464/1.602/1.524/ca. 1.425 Å, Winkel HO_2–S–OH/O–S–O/H–O–O–S 104.0/121.4/104°):

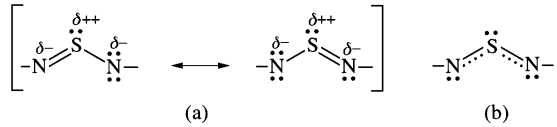
$$HOOH \xrightarrow[-\,HCl]{+\,HSO_3Cl} HO_3S{-}O{-}OH \xrightarrow[-\,HCl]{+\,HSO_3Cl} HO_3S{-}O{-}O{-}SO_3H\,.$$

Zum Unterschied von der auf Kaliumiodidlösung nur langsam ansprechenden Peroxodischwefelsäure scheidet die Peroxomonoschwefelsäure, die weniger stabil als erstere ist, aus Kaliumiodidlösungen augenblicklich Iod aus. Salze $M^I_2SO_5$ der Peroxomonoschwefelsäure (Peroxosulfate) sind nicht bekannt, dagegen Salze M^IHSO_5 (Hydrogenperoxosulfate; z. B. $KHSO_5 \cdot H_2O$ mit dem Anion $SO_3(OOH)^-$ Abstände O–O/S–O_2H/S–O 1.463/1.634/1.445 Å; Winkel HO_2–S–O/O–S–O/H–O–O–S 103.9/114.4/87°). Das im Handel erhältliche Tripelsalz $(KHSO_5)_2 \cdot KHSO_4 \cdot K_2SO_4$ (Oxone) wird als wirksames Oxidationsmittel genutzt.

2.6 Stickstoffverbindungen des Schwefels

Die Chemie der Schwefelstickstoffverbindungen ist durch eine unerwartete Vielfalt faszinierender Verbindungen gekennzeichnet. Einige dieser Substanzen werden nachfolgend besprochen, und zwar zunächst die Schwefelnitride (einschließlich der Schwefelimide), dann die Schwefelnitrid-Kationen sowie -Anionen und schließlich die Schwefelnitrid-halogenide und -oxide. Bezüglich einer Reihe von Schwefelstickstoffverbindungen, die sich von den Stickstoffwasserstoffen durch Austausch eines oder mehrerer Wasserstoffatome gegen den einwertigen Sulfonsäurerest SO_3H bzw. die zweiwertige Sulfurylgruppe SO_2 oder Thionylgruppe SO bzw. von Schwefelsauerstoffverbindungen durch Substitution der O-Atome gegen isoelektronische NR-Gruppen ableiten; vgl. S. 843 sowie bei SO_2, SO_3, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}.

Die Schwefelnitride enthalten vielfach die mit SO_2 isoelektronische Gruppierung $-NSN-$, die im Sinne des VESPR-Modells (S. 343), des VB-Modells (sp^2-Hybridisierung des Schwefels; Mesomerieformel (a); Kurzschreibweise (b); S. 398) und des MO-Modells (18 Valenzelektronen (S. 389), Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindung (S. 393)) gewinkelt ist (vgl. Abb. 13.48). Die SN-Bindungen sind mit 1.5–1.6 Å kürzer als Einfachbindungen (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.74/1.54 Å), was auf heterovalente Bindungen neben kovalenten π- und σ-Bindungen zurückgeht.



(a) (b)

Abb. 13.48

Tab. 13.12 Schwefelnitride[a].

Nitride S_nN_n		Nitride S_mN_n	
Formel	Name	Formel	Name
SN^b	Monoschwefel-mononitrid Monostickstoff-monosulfid	$SN_2{}^b$	Monoschwefel-dinitrid Distickstoff-monosulfid
S_2N_2	Dischwefel-dinitrid Distickstoff-disulfid	S_4N_2	Tetraschwefel-dinitrid Distickstoff-tetrasulfid
S_4N_4	Tetraschwefel-tetranitrid Tetrastickstoff-tetrasulfid	S_5N_6	Pentaschwefel-hexanitrid Hexastickstoff-pentasulfid
S_xN_x	Polyschwefel-polynitrid Polystickstoff-polysulfid	S_nN_2 n = 11, 15, 16, 17, 19	Oligoschwefel-dinitride Distickstoff-polysulfide

a Ein nach $Me_3SiNSNSiMe_3 + 2\,FSN \longrightarrow S_3N_4 + 2\,Me_3SiF$ in Pentan gewinnbares, hellgelbes, explosives Schwefelnitrid wurde noch nicht näher charakterisiert (mögliche Formel: S_6N_8). Instabiles S_3N_3 entsteht bei der Thermolyse von S_4N_4 bei 200 °C neben S_2N_2 und anderen Produkten. Denkbares S_3N_2 wurde bisher nur als Monokation isoliert.
b Unter Normalbedingungen instabil.

2.6.1 Schwefelnitride

Schwefel bildet gemäß Tab. 13.12 Nitride der Zusammensetzung S_nN_n ($n = 1,2,3,4,x$), S_nN_2 (n bisher $= 1,2,4,11,15,16,17,19$) sowie $S_{n+4}N_{2n+4}$ ($n = 0,1,2?$). Unter ihnen existieren SN, S_3N_3 und SN_2 nur in der Gasphase bei niedrigen Drücken (SN neigt im Gegensatz zu NO zur Polymerisation; SN_2 ist bei Normalbedingungen – anders als N_2O – hinsichtlich des Zerfalls in die Elemente labil). Bezüglich der Strukturen der Schwefelnitride, unter denen das Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 besonders wichtig ist, vgl. Abb. 13.49 und bei den Einzelverbindungen.

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen S_mN_n werden – in Übereinstimmung mit ihrem chemischen Verhalten – üblicherweise als Schwefelnitride bezeichnet. Das Lehrbuch schließt sich diesem Brauche an. Gemäß den im Anh. VIII besprochenen Nomenklaturregeln sind sie jedoch als Stickstoffsulfide zu benennen und durch Formeln N_nS_m zu beschreiben.

Tetraschwefeltetranitrid (Schwefelstickstoff) S_4N_4

Darstellung. S_4N_4 entsteht bei der Umsetzung von Schwefel mit flüssigem Ammoniak in Gegenwart von $AgNO_3$ (vgl. die zu NO führende Umsetzung von NH_3 mit O_2; S. 830):

$$16\,NH_3 + 5\,S_8 \rightleftharpoons 4\,S_4N_4 + 24\,H_2S\,.$$

Die zugesetzten Ionen Ag^+ dienen hierbei zur Verschiebung des auf der linken Seite liegenden Gleichgewichts nach rechts durch Abfangen des gebildeten H_2S als Ag_2S (Näheres S. 687). Besser gewinnt man S_4N_4 jedoch gemäß (13.45) und (13.46) durch Umsetzung von Dischwefeldichlorid mit Ammoniak bei 20–50 °C in Cl_2-gesättigtem CCl_4 bzw. CH_2Cl_2 oder mit Ammoniumchlorid bei 150–160 °C ohne Lösungsmittel, noch besser gemäß (13.47) durch Reaktion des Diaminosulfans $(R_2N)_2S$ (R = $SiMe_3$) mit SCl_2/SO_2Cl_2 (= SCl_4/SO_2):

$$2\,S_2Cl_2 + 4\,Cl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow S_4N_4 + 12\,HCl, \qquad (13.45)$$

$$6\,S_2Cl_2 + 4\,NH_4Cl \longrightarrow S_4N_4 + 16\,HCl + S_8, \qquad (13.46)$$

$$2\,SCl_4 + 2\,[(Me_3Si)_2N]_2S \longrightarrow S_4N_4 + 8\,Me_3SiCl. \qquad (13.47)$$

Die Umsetzungen (13.45) und (13.46) verlaufen in mehreren Stufen. So bildet sich im Zuge der Reaktion (13.45) zunächst monomeres Thiazylchlorid ClSN (formal: $S_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,SCl_4$; $SCl_4 + NH_3 \longrightarrow ClSN + 3\,HCl$), das unter den Reaktionsbedingungen weiter in S_4N_4 übergeführt wird (Zwischenprodukte u. a. $S_3N_2Cl_2$, S_4N_3Cl; s. dort). Im Zuge der Reaktion (13.46) entsteht $S_3N_2Cl_2$, das zweckmäßigerweise durch Absublimation isoliert, dann zu

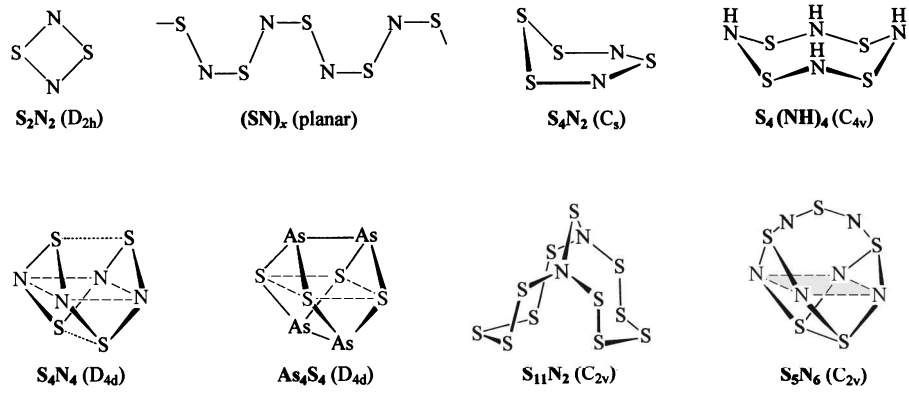


Abb. 13.49 Strukturen einiger Schwefelnitride sowie von As_4S_4 und $S_4(NH)_4$ (in Klammern Molekülsymmetrien).

$S_3N_3Cl_3$ chloriert und schließlich mit Ph_3Sb in Acetonitril zu S_4N_4 umgewandelt wird ($4\,S_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow S_3N_2Cl_2 + 8\,HCl + \frac{5}{8}\,S_8$; $3\,S_3N_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,S_3N_3Cl_3 + 3\,SCl_2$; $4\,S_3N_3Cl_3 + 6\,Ph_3Sb \longrightarrow 3\,S_4N_4 + 6\,Ph_3SbCl_2$).

Physikalische Eigenschaften. Schwefelstickstoff ($\Delta H_f = 460\,kJ\,mol^{-1}$; SN-Bindungsenergie = $301\,kJ\,mol^{-1}$) bildet orangegelbe Kristalle vom Smp. 178.2 °C, die unterhalb 130 °C bei 0.1 mbar sublimieren. Bei −190 °C ist S_4N_4 farblos, bei 100 °C orangerot und bei noch höheren Temperaturen rot. In Wasser löst sich S_4N_4 nicht, in Alkalien nur unter Zersetzung (s. u.) und in Säuren unter Protonierung (s. u.).

Struktur. Das ringförmig gebaute Molekül S_4N_4 hat die in Abb. 13.49 wiedergegebene Struktur (D_{4d}-Symmetrie), die von der des S_8-Moleküls (Kronenform) erheblich abweicht. Und zwar sind die S- und N-Atome von S_4N_4 so angeordnet, dass die vier elektropositiven Schwefelatome die Ecken eines Tetraeders bilden, während die vier elektronegativen Stickstoffatome die Ecken eines Quadrats besetzen, welches das Tetraeder halbiert. Alle SN-Abstände sind gleich groß und betragen für gasförmiges S_4N_4 1.623 Å, womit sie zwischen einer einfachen (ber. 1.74 Å) und einer doppelten SN-Bindung (ber. 1.54 Å) liegen (Winkel NSN/SNS/SSN = 105.3°/114.2°/88.4°). Eine Besonderheit der S_4N_4-Struktur ist der geringe Abstand der in Abb. 13.49 durch punktierte Linien miteinander verbundenen Schwefelatome, der mit 2.666 Å zwischen dem einer SS-Einfachbindung (2.08 Å in S_8) und dem der Summe der van-der-Waals-Radien liegt (ber. 3.6 Å; zum Vergleich SS-Abstand im Dithionit $S_2O_4^{2-}$: 2.39 Å). Man muss daher annehmen, dass zwischen diesen Schwefelatomen eine schwache Bindung besteht. Der Bindungszustand in S_4N_4 (verkürzte SN-Bindungen, schwache SS-Bindung) lässt sich somit durch die Mesomerieformel in Abb. 13.50 veranschaulichen (vgl. hierzu Formeln (a) und (b), oben).

Im homologen Realgar As_4S_4 (Abb. 13.49), das eine S_4N_4-analoge Struktur mit den vier elektronegativen S-Atomen an den Quadratecken und den vier elektropositiven As-Atomen an den

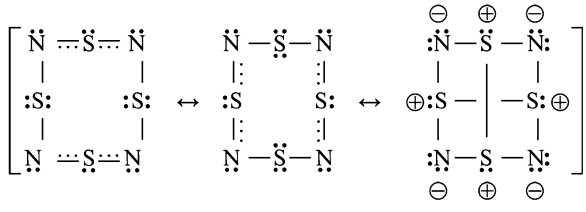


Abb. 13.50

Tetraederecken besitzt, sind die As-Atome im Sinne der ausgezogenen Bindungen durch normale Einfachbindungen miteinander verknüpft.

Chemische Eigenschaften. Die Reaktionen des Tetraschwefeltetranitrids verlaufen zum Teil unter Erhalt, zum Teil unter Veränderung oder Aufspaltung des achtgliederigen Ringsystems.

Thermolyse. Die Bildungsenthalpie des Schwefelnitrids S_4N_4 ($\Delta H_f = +460\,kJ\,mol^{-1}$) ist noch positiver als die des Stickoxids NO ($\Delta H_f = +90.3\,kJ\,mol^{-1}$, d. h. für 4 NO: $+361.2\,kJ\,mol^{-1}$). Tatsächlich zerfällt das metastabile feste Schwefelnitrid beim Erhitzen auf 130 °C oder durch Stoß explosionsartig in seine Elemente

$$S_4N_4 \longrightarrow \frac{1}{2}S_8 + 2N_2 + 460\,kJ\,mol^{-1}\cdot$$

Gasförmiges Schwefelnitrid geht bei 200 °C hauptsächlich in S_2N_2 über. Weitere Pyrolyseprodukte sind bei 200 °C S_3N_3 (nicht isolierbar) sowie S_4N_2 (s. u.), oberhalb 300 °C S_2, N_2 und SN (s. u.).

Reaktionen mit Basen. Im S_4N_4-Molekül stellt der Stickstoff (Oxidationsstufe: −III) den elektronegativeren, der Schwefel (Oxidationsstufe: +III) den elektropositiveren Bestandteil dar. Entsprechend dieser Polarität wird Schwefelstickstoff als Lewis-Säure (Elektronenpaarlücken am Schwefel) bei der Hydrolyse in stark alkalischem Milieu (im Neutralen ist S_4N_4 metastabil) unter Bildung von Ammoniak, Thiosulfat und Sulfit gespalten:

$$\overset{+III}{S_4N_4} + 6\,OH^- + 3\,H_2O \longrightarrow 4\,NH_3 + \overset{+II}{S_2O_3^{2-}} + 2\,\overset{+IV}{SO_3^{2-}}.$$

Möglicherweise bildet sich als Vorstufe von Thiosulfat die Schwefel(II)-säure $S(OH)_2$ oder ein Derivat von ihr. Hierfür spricht die Bildung von Trithionat $S_3O_6^{2-}$ neben NH_3 und SO_3^{2-} bei der Hydrolyse von S_4N_4 in schwach alkalischem Milieu ($HO-S-OH + 2\,SO_3^{2-} \longrightarrow {}^-O_3S-S-SO_3^- + 2\,OH^-$). Basen spalten den S_4N_4-Ring gegebenenfalls nicht vollständig in S- und N-haltige Bruchstücke. So wird S_4N_4 etwa von RMgBr (R = Aryl) untergeordnet in RS−NSN−SR übergeführt; auch reagiert $Me_3Si-NMe_2$ quantitativ gemäß: $2\,Me_3Si-NMe_2 + S_4N_4 \longrightarrow 2\,Me_3Si-NSN-S-NMe_2$.

Reaktionen mit Säuren. Mit der Säure HBF_4 bildet S_4N_4 das Salz $S_4N_4H^+BF_4^-$ (Protonierung eines N-Atoms des Schwefelnitrids). In analoger Weise gibt S_4N_4 als Lewis-Base mit Lewis-Säuren wie BF_3, $AlCl_3$, AsF_5, $SbCl_5$, SO_3, $TaCl_5$, $FeCl_3$ rote bis braunrote, brennbare aber nicht explosive 1 : 1-Addukte, in welchen die Lewis-Säure an das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms angelagert ist. Im Zuge dieser Komplexbildung wandelt sich das S_4N_4-Gerüst in das des As_4S_4 um (Abb. 13.49) N anstelle von As, aber keine NN-Bindungen). Im 2 : 1-Addukt $(S_4N_4)_2SnCl_4$ sowie 1 : 2-Addukt $S_4N_4 \cdot 2\,CuCl$ behält das Schwefelnitrid seine Konformation bei (in letzterem Falle wirkt S_4N_4 als verbrückender Ligand zwischen −Cu−Cl−Cu−Cl-Zick-Zack-Ketten). Das 1 : 4-Addukt $S_4N_4 \cdot 4\,AlCl_3$ stellt ein Addukt $S_2N_2 \cdot 2\,AlCl_3$ dar. Überschüssiges $AlCl_3$ depolymerisiert somit S_4N_4 zu S_2N_2 (s. o.).

In anderen Fällen reagieren Metallsalze wie $Pb(NO_3)_2$ in flüssigem Ammoniak oder $CoCl_2$, $NiCl_2$, $PdCl_2$, $PtCl_2$ in Methanol mit S_4N_4 unter Ringspaltung und Bildung von Metallkomplexen $[M(S_2N_2)]_2$ (planar; im Falle M = CpCo: monomer), $[M(S_2N_2H)_2]$ (planar; *cis*-Konfiguration der H-Atome), $[M(S_3N)_2]$ (planar), $[M(S_2N_2H)(S_3N)]$ (planar) und $[Pd_2(S_3N_2)(S_3N)_2]$ (mehrcyclisch), welche die Ionen $S_2N_2^{2-}$, $S_2N_2H^-$, S_3N^- bzw. $S_3N_2^{2-}$ als zweizähnige Schwefelnitrid-Chelatliganden enthalten (vgl. Abb. 13.51 und S. 685, 1555). In analoger Weise führt die Einwirkung von VCl_4, $MoCl_5$, WCl_6 auf S_4N_4 in Anwesenheit von Chlorid zu $S_2N_3^{3-}$-Komplexen vom Typ $[Cl_nM(S_2N_3)]^-$ (planarer, sechsgliederiger, mesomeriestabilisierter MS_2N_3-Ring mit einheitlichen SN-Abständen von ca. 1.58 Å); auch setzt sich $Cp_2Ti(CO)_2$ mit S_4N_4 zu Komplexen mit den Liganden $S_3N_2^{2-}$ sowie $S_3N_4^{2-}$ um (Abb. 13.51; der S_3N_2-Ligand im erwähnten mehrcyclischen Pd- und im Ti-Komplex haben gemäß Abb. 13.51 unterschiedliche Konstitution). Ein

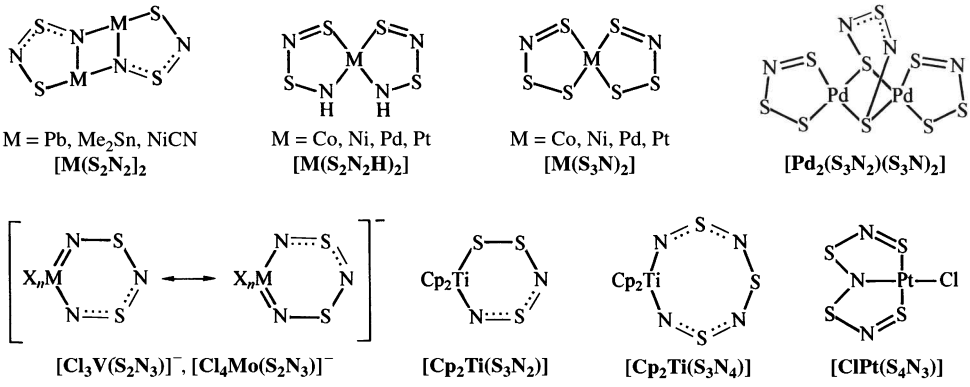


Abb. 13.51 Strukturen einiger Metallkomplexe mit Schwefelnitrid-Chelatliganden (Cp = C_5H_5; es existieren auch Komplexe mit den Ionen $S_2N_3^-$ = $NSNSN^-$ bzw. SN_2Y^{2-} = $NSNY^{2-}$ (protoniert $HNSNY^-$ mit Y = Se, Te).

Beispiel für einen Komplex, in welchem ein Schwefelnitrid-Ligand nicht zwei-, sondern dreizähnig wirkt, ist $ClPt(S_4N_3)$ (gewinnbar aus S_4N_4 und *cis*-$(PhCN)_2PtCl_2$; Abb. 13.51). Bezüglich der Thionitrosyl-Komplexe $L_nM(NS)$ siehe S. 680.

Reaktionen mit Reduktionsmitteln. Durch elektrochemische Reduktion erhält man aus S_4N_4 das Radikalanion $S_4N_4^-$, welches sich oberhalb −20 °C in das Anion $S_3N_3^-$ umwandelt und sich unterhalb −20 °C weiter zu $S_4N_4^{2-}$ und darüber hinaus zu SN_2^{2-} und S^{2-} reduzieren lässt (s. u.). Bei der Hydrierung mit nascierendem Wasserstoff (z. B. $SnCl_2$ in siedendem Ethanol/Benzol: $SnCl_2 + 2\,ROH \longrightarrow SnCl_2(OR)_2 + 2\,H_{nasc.}$) oder der Reduktion mit Dithionit geht Schwefelnitrid in eine Wasserstoffverbindung über, welche die in Abb. 13.49 wiedergegebene Struktur eines N-hydrierten Schwefelstickstoffs besitzt: $S_4N_4 + 4\,H_{nasc.} \longrightarrow S_4N_4H_4$. Die Reduktion mit Iodwasserstoff führt darüber hinaus unter Ringspaltung zu Ammoniak und Schwefelwasserstoff ($S_4N_4 + 20\,HI \longrightarrow 4\,NH_3 + 4\,H_2S + 10\,I_2$), die mit Schwefelwasserstoff zu Ammoniak und Schwefel (Umkehrung der Bildung, s. oben).

Die Struktur des *cyclo*-Tetraschwefeltetraimids $S_4(NH)_4$ (Smp. 145 °C) leitet sich vom gewellten S_8-Ring durch Austausch jedes zweiten S-Atoms gegen eine NH-Gruppe ab, wobei sowohl die NH-Gruppen wie die S-Atome an den Ecken eines Quadrats lokalisiert sind. Damit unterscheidet sich der $S_4(NH)_4$ vom S_4N_4-Ring (Abb. 13.49), bei dem nur die N-, aber nicht die S-Atome ein Quadrat bilden. Alle SN-Abstände sind im $S_4(NH)_4$-Molekül gleich groß und betragen 1.67 Å, was einer Einfachbindung entspricht (über 1.74 Å für Einfach-, 1.54 Å für Doppelbindung). Die vier H-Atome sind alle nach einer Seite hin orientiert. Sowohl der NSN-Winkel (110°) als auch der SNS-Winkel (129°) ist größer als der SSS-Winkel in S_8 (108°) , womit also der $S_4(NH)_4$-Ring insgesamt ebener als der S_8-Ring ist.

Bei der alkalischen Hydrolyse geht $S_4(NH)_4$ in Anwesenheit von SO_2 in NH_3 und $S_3O_6^{2-}$ (Hauptprodukt) über. Chlor dehydriert $S_4(NH)_4$ zu S_4N_4, Sauerstoff oxidiert das Imid (möglicherweise zum Thionylimid $(SONH)_4$; vgl. hierzu S. 641 und $(SO_2NH)_4$ auf S. 644). Als schwache Säure bildet $S_4(NH)_4$ Salze wie $S_4(NNa)_4$, $S_4(NAg)_4$, als Base Komplexe wie $[Ag(S_4N_4H_4)_2]^+$ (Sandwich-Struktur, alle acht S-Atome an Ag^+ geknüpft).

Außer dem Tetraschwefeltetraimid $S_4(NH)_4$ sind auch S_8-Ringe mit geringerer Substitution von S-Atomen durch NH-Gruppen bekannt. Derartige Schwefelimide erhält man bei der Reaktion von NH_3 mit SCl_2 oder S_2Cl_2 in heißem Dimethylformamid (man gießt das zunächst gebildete, S_4N^--haltige Reaktionsgemisch in kalte Salzsäure) bzw. nach anderen Methoden. Hierbei bilden sich in keinem Falle Isomere mit benachbarten NH-Gruppen, sondern nur blassgelbes Heptaschwefelimid $S_7(NH)$ (Smp. 113.5 °C), drei isomere farblose Hexaschwefeldiimide

$S_6(NH)_2$ (Smp. 130 °C (1,3), 133 °C (1,4), 155 °C (1,5)), zwei isomere farblose Pentaschwefeltriimide $S_5(NH)_3$ (Smp. 128 °C (1,3,5), 133 °C (1,3,6)) und ein Tetraschwefeltetraimid (s. oben). Die Konformation aller Schwefelimide gleicht der von S_8 (Kronenform), wobei die N-Atome trigonal-planar mit zwei S-Atomen und einem H-Atom umgeben sind. Das eingehender untersuchte Heptaschwefelimid $S_7(NH)$ lässt sich besonders bequem aus S_8 und NaN_3 in $(Me_2N)_3PO$ als Lösungsmittel gewinnen: $\frac{7}{8}\,S_8 + NaN_3 \longrightarrow N_2 + S_7(NNa)$ (Protolyse zu S_7NH). Es zersetzt sich thermisch wie $S_6(NH)_2$ in S_4N_4, lässt sich zu $S_7(NH)(O)$ oxidieren und zu S_4N^- (blau) elektrochemisch reduzieren ($S_7NH + 2\,e^- \longrightarrow S_4N^- + S_3^- + \frac{1}{2}\,H_2$). Es wirkt wie die anderen Schwefelimide als schwache Säure. Demgemäß bilden sich mit NaR oder $Hg(ac)_2$ die Salze S_7NNa und $S_7N-Hg-NS_7$, mit BX_3 (X = Cl, Br), CH_3COCl und Me_3SiNMe_2 die Verbindungen S_7NBX_2, S_7NCOCH_3 und S_7NSiMe_3, mit S_mCl_2 Oligoschwefeldinitride $S_7N-S_m-NS_7$ (s. dort), mit $SOCl_2$ die Verbindung $S_7N-SO-NS_7$.

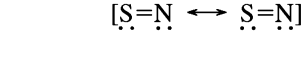
Man kennt auch Schwefelimide, die sich von S_6, S_9, S_{10}, S_{12} durch NH-Ersatz einiger S-Atome ableiten (z. B. $S_4(NH)_2$ (s. u.), S_8NH, S_9NH, $S_{11}NH$), wobei die S−NH−S-Gruppen planar sind (nicht in $S_6(NH)_2$ wegen einer Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoff mit den σ^*-Orbitalen der benachbarten SS-Bindungen).

Reaktionen mit Oxidationsmitteln. Die elektrochemische Oxidation führt S_4N_4 unter Ringerhalt über $S_4N_4^+$ in $S_4N_4^{2+}$, unter Ringvergrößerung in $S_5N_5^+$ und unter Ringverkleinerung in $S_3N_2^+$ über (s. u.). Diese und andere Schwefelnitrid-Kationen bilden sich auch bei der Einwirkung von Lewis-Säuren mit Oxidationswirkung (z. B. AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$, S_8^{2+}, Te_6^{4+}, SN^+) auf S_4N_4. Von Fluor F_2 bzw. Fluorierungsmitteln (z. B. AgF_2, HgF_2) wird S_4N_4 in $S_nN_nF_n$ (n = 1, 3, 4), von Chlor in $S_3N_3Cl_3$ und von Brom sowie Iod in $(SNBr_{<1})_x$, S_4N_3Br bzw. $(SNI_{<1})_x$ überführt.

Weitere Schwefelnitride

Schwefelmononitrid SN ($\Delta H_f = +281\,\mathrm{kmol}$) bildet sich z. B. bei der elektrischen Entladung eines Schwefel-Stickstoff-Gasgemischs oder im Zuge der thermischen Zersetzung von gasförmigem S_4N_4 (s. o.) als reaktives, rasch in Schwefel, Stickstoff und höhere Schwefelnitride zerfallendes Teilchen. Der SN-Abstand beträgt 1.497 Å (ber. für Einfachbindung: 1.74 Å, für Doppelbindung: 1.54 Å), die SN-Dissoziationsenergie 463 kJ mol^{-1}.

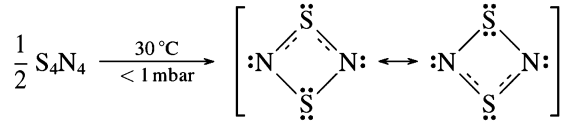
SN ist wie NO ein Molekül mit ungerader Elektronenzahl (odd-Molekül):



welches durch Abgabe bzw. Aufnahme eines Elektrons in ein Teilchen mit gerader Elektronenzahl übergeführt wird (Bildung von $:S{\equiv}N:^+$, $\dot{\underset{\cdot\cdot}{S}}{=}\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^-$ vgl. hierzu weiter unten). NS vermag analog NO als Ligand in Komplexen (cf. [23]) aufzutreten und lässt sich in komplexgebundener Form isolieren. Zur Gewinnung von Thionitrosyl-Komplexen setzt man vielfach das dem Nitrosyl-Kation NO^+ entsprechende Thionitrosyl-Kation (Thiazyl-Kation) NS^+ in Form von Salzen wie $NS^+PF_6^-$ (s. u.) oder von potentiellen NS^+-Quellen wie $N_3S_3Cl_3$ (s. u.) mit geeigneten Metallkomplexen um (man kann auch Thiazyl-fluorid-Komplexe $L_nM(NSF)$ defluorieren oder Nitrid-Komplexe $L_nM(N)$ sulfurieren). In den strukturell geklärten NS-Komplexen (z. B. $[CpCr(CO)_2(NS)]$, $[RuCl_4(H_2O)(NS)]^-$, $[OsCl_3(PPh_3)_2(NS)]$) liegen lineare M−N≡S-Gruppierungen mit kurzen NS-Abständen um 1.55 Å (Bindungsordnung 2.0 bis 2.5) vor.

Dischwefeldinitrid S_2N_2 entsteht beim Überleiten von gasförmigem Tetraschwefeltetranitrid S_4N_4 über erhitzte Silberwolle bei 300 °C im Vakuum (Ag bindet den durch S_4N_4-Zersetzung nebenbei entstehenden und mit S_2N_2 zu S_4N_2 reagierenden Schwefel; statt S_4N_4 kann auch weniger

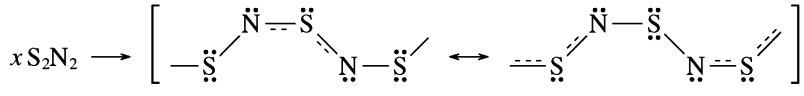
explosives S_4N_3Cl verwendet werden):



Struktur. Das mit S_4^{2+} (S. 620) isovalenzelektronische ringförmig-planare, nahezu quadratische Molekül (D_{2h}-Symmetrie) lässt sich durch die wiedergegebene Mesomerieformel näherungsweise beschreiben (vgl. Formeln (a) und (b) auf S. 675 sowie unten). Die SN-Abstände betragen 1.651 und 1.657 Å (ber. für Einfach-/Doppelbindung 1.74/1.54 Å), die NSN-/SNS-Winkel 89.9/90.4°). Der quadratische Bau des S_2N_2-Moleküls (etwa gleichlange NN- und SS-Abstände von ca. 2.3 Å; van-der-Waals-Abstände 3.2 und 3.6 Å) geht auf elektrostatische Abstoßung der negativ-polarisierten N- und positiv-polarisierten S-Atome zurück (±0.2 Ladungen auf jedem Atom). Das Molekül S_2N_2 ist nach Berechnungen trotz seiner 6 π-Elektronen (4 π-Elektronen von der Gruppe −NSN−, 2 π-Elektronen vom verbleibenden S-Atom) kein Aromat[22], sondern besitzt einen Singulett-Diradikal-Charakter (vier π-Elektronen + zwei nicht bindende π-Radikalelektronen entgegengesetzten Spins).

Eigenschaften. S_2N_2 bildet farblose, wasserunlösliche, etherlösliche, leicht sublimierbare Kristalle (Dampfdruck: 0.01 mbar bei Raumtemperatur), die mit Lewis-Säuren wie BCl_3, $AlCl_3$ oder $SbCl_5$ Lewis-Säure-Base-Addukte bilden (z. B. $S_2N_2 \cdot BCl_3$, $S_2N_2 \cdot 2\,AlCl_3$, $S_2N_2 \cdot SbCl_5$, $S_2N_2 \cdot 2\,SbCl_5$; die Bindung zur Säure erfolgt über Stickstoff). S_2N_2 ist nur bei tiefen Temperaturen längere Zeit haltbar und zersetzt sich bei 30 °C (gegebenfalls explosionsartig) in die Elemente (ΔH_f ca. 230 kJ mol^{-1}). Spuren von Wasser, Alkali oder Kaliumcyanid katalysieren die Dimerisierung von S_2N_2 zu S_4N_4. In Abwesenheit derartiger Katalysatoren polymerisiert S_2N_2 bei Raumtemperatur langsam zu

Polyschwefelpolynitrid $(SN)_x$ ist eine bronzefarbene, diamagnetische, bei 130 °C schmelzenden und bei 240 °C explosionsartig zerfallenden Kettenverbindung:



(vgl. Abb. 13.49; SN-Abstände im nahezu planarem $(SN)_x$ im Mittel 1.6 Å, Winkel NSN/SNS = 106.2°/120°). Die – auch als Polythiazyl bezeichnete – Verbindung, die besonders gefahrlos gemäß $3\,(CH_3)_3SiN_3 + (NSCl)_3 \longrightarrow {}^3/_x\,(SN)_x + 3\,(CH_3)_3SiCl + \frac{9}{2}\,N_2$ zugänglich ist, weist entlang der Ketten metallische Leitfähigkeit auf und verwandelt sich unterhalb 0.33 K in einen Supraleiter. Die Leitfähigkeit von $(SN)_x$ lässt sich durch teilweise Bromierung (→ schwarzblaues $(SNBr_{0.4})_x$) noch erhöhen.

Monoschwefeldinitrid SN_2 (isovalenzelektronisch mit N_2O) entsteht als kurzlebige, in Stickstoff und Schwefel zerfallende Reaktionszwischenstufe beim Erwärmen von Phenylthiatriazol auf 100 °C (Matrixisolierung bei 20 K):

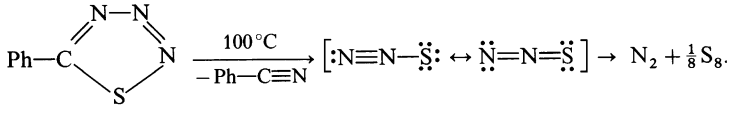


Abb. 13.52

[22] Aromatische Ringsysteme weisen $(4n+2)$ π-Elektronen ($n = 0, 1, 2, 3 \ldots$) also 2, 6, 10, 14 π-Elektronen auf.

Tetraschwefeldinitrid S_4N_2 hat gemäß Abb. 13.49 eine ganz andere Struktur als das Sauerstoffhomologe N_2O_4 und besitzt auch nicht analog jenem die Neigung zum Zerfall in Moleküle S_2N. Es bildet einen nicht planaren, sechsgliederigen Ring, wobei die Atomfolge S−N⋯S⋯N−S in einer Ebene liegt und durch ein oberhalb dieser Ebene liegendes Schwefelatom verbrückt ist. Die Abstände SS/SN/NS(N) betragen 2.055/1.661/1.561 Å, die Winkel SSS/SSN/SNS/NSN 103.2/103.9/127.3/121.1°. Die Verbindung bildet tiefdunkelrote Kristalle, die bei 25 °C schmelzen. Sie entsteht bei der Einwirkung von Schwefel auf S_4N_4 in siedendem Toluol sowie aus S_4N_4 ohne Schwefel in siedendem Xylol (vgl. Abb. 13.53).

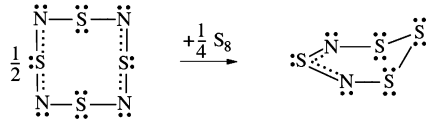


Abb. 13.53

Darüber hinaus bildet sie sich aus S_4N_3Cl (s. u.) mit ZnS (aktiviert mit Zn oder Ag_2Se) bei 180 °C, durch thermische Zersetzung von $Hg(NS_7)_2$ bei Raumtemperatur bzw. durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf S_2Cl_2. Das Nitrid S_4N_2 wandelt sich bereits bei −10 °C langsam (in Wochen) in Polyschwefelpolynitrid $(SN)_x$ (s. oben) und Schwefel um und explodiert wie S_4N_4 oberhalb 100 °C. Die Hydrierung führt zu Tetraschwefeldiimid $S_4(NH)_2$, das sich von *cyclo*-Hexaschwefel S_6 durch NH-Ersatz zweier durch ein S-Atom voneinander getrennter Schwefelatome ableitet, die elektrochemische Reduktion gemäß $3\,S_4N_2 + 14\,e^- \longrightarrow 2\,S_3N_3^- + 6\,S^{2-}$ (Reaktionszwischenprodukt wohl $S_4N_2^-$) zum Anion $S_3N_3^-$.

Pentaschwefelhexanitrid S_5N_6 bildet sich bei der Einwirkung von Bis-(tri-methyl-silyl)schwefel-diimid $Me_3SiN{=}S{=}NSiMe_3$ auf $S_4N_4Cl_2$ (s. dort) in guter Ausbeute (vgl. Abb. 13.54).

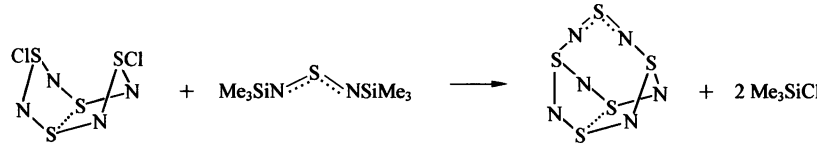


Abb. 13.54

Auch bei der Behandlung von Tetrabutylammonium-tetraschwefelpentanitrid $Bu_4N^+S_4N_5^-$ mit Brom in Methylenchlorid bildet es sich in 75 %-iger Ausbeute. Das explosive Nitrid ist in orangefarbenen Kristallen (Sblp. 45 °C/10^{-2} mbar) erhältlich, die unter Schutzgas bei Raumtemperatur stabil sind, sich jedoch an Luft augenblicklich schwarz färben und ab 130 °C thermisch zerfallen. Mit $Pd_2Cl_6^{2-}$ bildet S_5N_6 u. a. den Komplex $PdCl_2(S_2N_3)^-$ mit dem Liganden $S_2N_3^-$ (planarer PdS_2N_3-Ring).

Die Struktur von S_5N_6 leitet sich von der des Tetraschwefeltetranitrids S_4N_4 durch Einbau einer Schwefeldiimidgruppe −NSN− in eine SS-Bindung ab (Abb. 13.49). Es resultiert ein korbartiger Molekülbau mit S_4N_4 als eigentlichem Korb und NSN als zugehörigem Henkel. Die SN-Abstände betragen innerhalb des S_4N_4-Molekülteils durchschnittlich 1.61 Å, innerhalb des NSN-Molekülteils 1.526 Å und an der Verknüpfungsstelle zwischen S_4N_4 und NSN 1.706 Å. Der SS-Abstand im S_4N_4-Molekülteil ist mit 2.425 Å kürzer als jener im S_4N_4-Molekül selbst (2.58 Å). Der Einbau von Schwefeldiimidgruppen in beide SS-Bindungen von S_4N_4 würde zu einem Schwefelnitrid der Formel S_6N_8 führen (vgl. Tab. 13.12).

Oligoschwefeldinitride S_nN_2 ($n = 11, 15, 16, 17, 19$): Durch Umsetzung von Heptaschwefelimid $S_7(NH)$ (s. oben) mit S_mCl_2 ($m = 1, 2, 3, 5$) entstehen nach

$$2\,S_7(NH) + S_mCl_2 \longrightarrow S_nN_2 + 2\,HCl$$

gelbe Oligoschwefeldinitride S_nN_2, nämlich Pentadecaschwefeldinitrid $S_{15}N_2$ (Smp. 137 °C), Hexadecaschwefeldinitrid $S_{16}N_2$ (Smp. 122 °C), Heptadecaschwefeldinitrid $S_{17}N_2$ (Smp. 97 °C) und Nonadecaschwefeldinitrid $S_{19}N_2$, bei denen gemäß der Struktur $S_7N{-}S_m{-}NS_7$ zwei S_7N-Reste über ein, zwei, drei bzw. fünf Schwefelatome miteinander verknüpft sind (vgl. Abb. 13.55). Erwähnenswert ist weiter das aus 1,3-$S_6(NH)_2$ und S_5Cl_2 entstehende bernsteinfarbene Undecaschwefeldinitrid $S_{11}N_2$ (Smp. 150 °C; bezüglich der Struktur des Nitrids mit planaren N-Atomen vgl. Abb. 13.49):

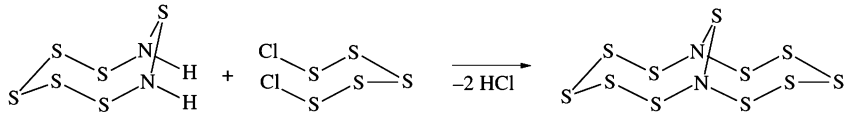


Abb. 13.55

2.6.2 Schwefelnitrid-Ionen

Schwefelnitrid-Kationen

Überblick. Man kennt Schwefelstickstoff-Monokationen der Zusammensetzung $S_nN_n^+$ ($n = 1, 3, 4, 5$), $S_{n+1}N_n^+$ ($n = 1, 2, 3$) und $S_{n-1}N_n^+$ ($n = 3, 5$) sowie Schwefelstickstoff-Dikationen der Stöchiometrie $S_3N_2^{2+}$, $S_4N_4^{2+}$ und $S_6N_4^{2+}$ (vgl. hierzu Abb. 13.56). Das SN^+-Kation (Thionitrosyl- bzw. Thiazyl-Kation $:S{\equiv}N:^+$; SN-Abstand 1.495 Å) entspricht dem Nitrosyl-Kation NO^+ (S. 806), das lineare S_2N^+-Kation (Dithionitryl-Kation $S{=}N{=}S^+$; $D_{\infty h}$-Symmetrie, SN-Abstand 1.464 Å) dem Nitryl-Kation NO_2^+ (S. 811). Die verbleibenden Ionen stellen – mit Ausnahme von $S_4N_4^+$, $S_4N_5^+$ und $S_6N_4^{2+}$ – planar gebaute Monocyclen dar (vgl. Abb. 13.56; die Struktur des Ions $S_3N_3^+$ ist noch unbekannt). Die SN-Abstände betragen in den Monocyclen im Mittel 1.56 Å (ber. für die Einfachbindung 1.74 Å, für die Doppelbindung 1.54 Å). Die SNS-Winkel (120–150°) sind stets größer als die NSN-Winkel (ca. 110–120°). Das Radikalkation $S_4N_4^+$ bildet einen gewellten Monocyclus (D_{4d}-Symmetrie; S an den Ecken eines Quadrats, N abwechselnd ober- und unterhalb), das Kation $S_4N_5^+$ einen nichtebenen Bicyclus (Abb. 13.56; keine SS-Bindung). Im

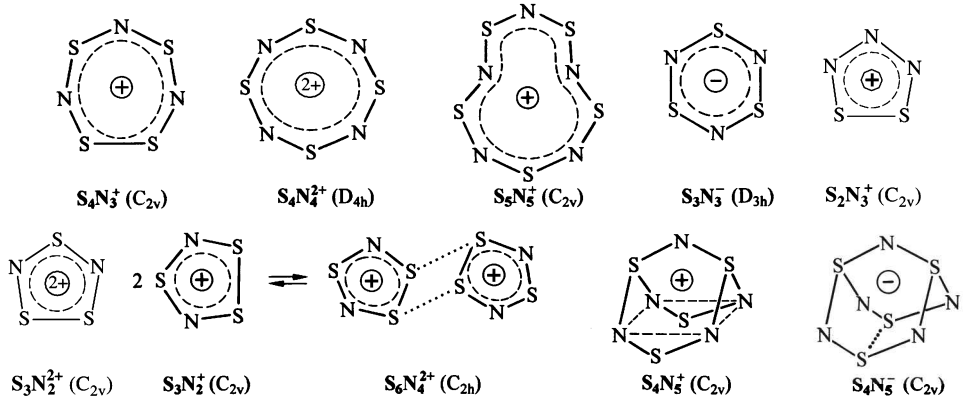


Abb. 13.56 Strukturen einiger Schwefelnitrid-Kationen und -Anionen (in Klammern Molekülsymmetrie).

Dikation $S_6N_4^{2+}$, einem nicht ebenen Tricyclus (Abb. 13.56), sind zwei $S_3N_2^+$-Fünfringe über zwei lange S-S-Bindungen (um 3.0 Å; ber. für Einfachbindung 2.08 Å, van-der-Waals-Abstand 3.7 Å) miteinander verknüpft. Die Kationen $S_2N_3^+$ (6 π-Elektronen), $S_3N_2^{2+}$ (6 π-Elektronen), $S_4N_3^+$ (10 π-Elektronen), $S_4N_4^{2+}$ (10 π-Elektronen) und $S_5N_5^+$ (14 π-Elektronen) stellen Pseudoaromaten dar[22].

Einzelverbindungen. Salze mit dem Thionitrosyl-Kation SN^+ (Thiazyl-Salze, Thiazenium-Salze SN^+X^-; X^- z. B. AsF_6^-, SbF_6^-, $AlCl_4^-$, $CF_3SO_3^-$) entstehen bei der Einwirkung von Thiazylfluorid NSF (s. u.) bzw. von Thiazylchlorid NSCl (aus $N_3S_3Cl_3$, s. u.) auf starke Lewis-Säuren wie AsF_5, SbF_5 bzw. $AlCl_3$ oder von $N_3S_3Cl_3$ auf Silbersalze wie $AgAsF_6$ sowie CF_3SO_3Ag, Salze mit dem Dithionitryl-Kation S_2N^+ (Dithiazenium-Salze $S_2N^+X^-$) bei der Reaktion von Schwefel mit S_4N_4/AsF_5 in flüssigem SO_2 oder mit SN^+X^- in Methylenchlorid:

$$NSF + AsF_5 \longrightarrow SN^+[AsF_6]^-,$$

$$\frac{1}{2}S_8 + S_4N_4 + 6\,AsF_5 \longrightarrow 4\,S_2N^+[AsF_6]^- + 2\,AsF_3.$$

SN^+ reagiert u. a. mit S_4N_4 unter Einschiebung (Bildung von $S_5N_5^+$) und mit geeigneten Metallverbindungen L_nM unter Komplexbildung ($L_nM{-}N^+S^+$), S_2N^+ mit Ethylen unter Cycloaddition (Bildung von $S_2N(C_2H_4)_2^+$ mit Norbornan-Struktur; vgl. S. 878)).

Das cyclische Trithiadiazenium-Radikalkation $S_3N_2^+$ (Thiodithiazyl-Kation) bildet sich beim Auflösen von S_4N_4 in konzentrierter Schwefelsäure oder in Antimonpentafluorid als ESR-spektroskopisch nachweisbares Reaktionszwischenprodukt. Seine Darstellung erfolgt zweckmäßig durch Oxidation von S_4N_4 mit $[Te_6^{4+}][AsF_6^-]_4$ in flüssigem Schwefeldioxid. Das hierbei gebildete Salz $S_3N_2^+[AsF_6^-]$ lässt sich nach Abdampfen von SO_2 in Form dunkelrotbrauner, in Methylenchlorid löslicher Kristalle isolieren (möglicher Bildungsweg für $S_3N_2^+$: $S_4N_4 \longrightarrow S_4N_4^+ \longrightarrow S_3N_2^+ + SN_2$ ($\longrightarrow \frac{1}{8}S_8 + N_2$)). Das Kation $S_3N_2^+$, das unter den bekannten Schwefelnitrid-Kationen neben $S_4N_4^+$ ein stabiles Teilchen mit ungerader Elektronenzahl darstellt, liegt in Lösung als diskretes Ion vor. Im Festzustand sind in der Regel zwei $S_3N_2^+$-Einheiten über lange Schwefel-Schwefel-Bindungen (π^*-π^*-Bindungen, S. 394) miteinander zum Hexathiatetrazenium-Dikation $S_6N_4^{2+}$ verknüpft (Abb. 13.56). Letzteres Ion bildet sich z. B. durch Oxidation von S_4N_4 mit $S_8^{2+}[AsF_6^-]_2$ und liegt auch im Salz $S_6N_4^{2+}[S_2O_6Cl^-]_2$ vor, das durch Behandlung des Chlorids S_3N_2Cl mit Chlorsulfonsäure gewonnen werden kann:

$$2\,S_3N_2Cl + 4\,HSO_3Cl \longrightarrow S_6N_4^{2+}[S_2O_6Cl^-]_2 + 4\,HCl.$$

Weitere bekanntgewordene $S_6N_4^+$-Salze enthalten die Anionen $SO_3CF_3^-$, AsF_6^-, $FeCl_4^-$, $S_3N_3O_4^-$, $S_2O_2F^-$, SO_2F^-. Das cyclische Trithiadiazenium-Dikation $S_3N_2^{2+}$ (Thiodithiazyl-Dikation) entsteht andererseits in reversibler Reaktion durch [2 + 3]-Cycloaddition des Thionitrosyl- und Dithionitryl-Kations: $SN^+ + S_2N^+ \rightleftharpoons S_3N_2^{2+}$ in flüssigem SO_2 und lässt sich als gelbes $S_3N_2^{2+}[AsF_6^-]_2$ isolieren (langsames Abdampfen von SO_2 bei 0–5 °C). Beim Auflösen des Salzes in fl. SO_2 dissoziiert $S_3N_2^{2+}$ (planar analog $C_5H_5^-$; 6 π-Elektronensystem) wieder in SN^+ und S_2N^+.

Das Chlorid $S_4N_3^+Cl^-$ mit dem cyclischen Tetrathiatriazenium-Kation $S_4N_3^+$ (Thiotrithiazyl-Kation) entsteht in ausgezeichneter Ausbeute, wenn man S_2Cl_2 auf S_4N_4 in CCl_4-Lösung bei Siedetemperatur einwirken lässt. Auch die Reaktion von $S_3N_2Cl_2$ auf S_2Cl_2 führt zu $S_4N_3^+Cl^-$. Das Chlorid der Verbindung lässt sich gegen Br^-, I^-, Br_3^-, I_3^-, SCN^-, NO_3^- usw. austauschen. Auch die Base $S_4N_3(OH)$ ist bekannt. Thermisch zersetzt sich $S_4N_3^+X^-$ ($X^- = Cl^-$, Br^-) gemäß $2\,S_4N_3X \longrightarrow S_4N_4 + 2\,NSX + \frac{1}{4}S_8$. Das Tetrachloroferrat(III) des cyclischen Tetrathiatetrazenium-Monokations $S_4N_4^+$ (Tetrathiazyl-Monokation) gewinnt man durch Reaktion von $(NSCl)_3$ mit $FeCl_3$ in CH_2Cl_2, das Hexachloroantimonat des cyclischen Tetrathiatetrazenium-Dikations $S_4N_4^{2+}$ (Tetrathiazyl-Dikation) durch Reaktion von $(NSCl)_3$ bzw. von S_4N_4 mit $SbCl_5$

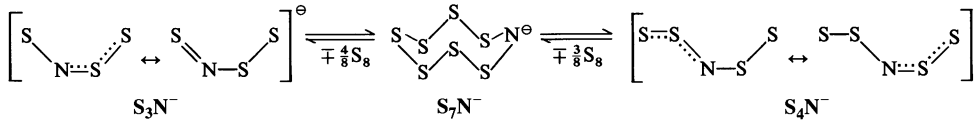
(z. B. $S_4N_4 + 3\,SbCl_5 \longrightarrow S_4N_4^{2+} + 2\,SbCl_6^- + SbCl_3$; entsprechend reagiert AsF_5, SbF_5) oder gemäß $S_4N_4 + FO_2SOOSO_2F \longrightarrow S_4N_4^{2+} + 2\,SO_3F^-$. Salze des cyclischen Pentathiapentazenium-Kations $S_5N_5^+$ (Pentathiazyl-Kation) bilden sich durch Umsetzung von S_4N_4 mit SN^+-haltigen Salzen ($S_4N_4 + SN^+ \longrightarrow S_5N_5^+$). Darüber hinaus entsteht das Chlorid $S_5N_5^+Cl^-$ bei der Umsetzung von S_4N_4 mit $(NSCl)_3$ ($S_4N_4 + \frac{1}{3}(NSCl)_3 + AlCl_3 \longrightarrow S_5N_5^+AlCl_4^-$) sowie durch thermische Zersetzung von $N_4S_4Cl_2$. Das Chlorid lässt sich gegen Bromid und Iodid austauschen. Das orangegelbe Chlorid des bicyclischen Tetrathiapentazenium-Kations $S_4N_5^+$ (Smp. 108 °C, Zers.) entsteht bei der Einwirkung von $Me_3SiNSNSiMe_3$ auf $(NSCl)_3$ in CCl_4 bei Raumtemperatur in guter Ausbeute. Es lässt sich in das Fluorid, Hexachloroantimonat sowie Hexafluoroarsenat umwandeln. Das Trithiatriazenium-Kation $S_3N_3^+$ (wohl planar) entsteht möglicherweise bei der Umsetzung von S_3N_3Cl mit $SbCl_5$ ($S_3N_3Cl + SbCl_5 \longrightarrow S_3N_3^+SbCl_6^-$?), das Dithiatriazenium-Kation $S_2N_3^+$ bei der Umsetzung von $(NSCl)_3$ mit $HgCl_2$ ($2\,S_3N_3Cl_3 + HgCl_2 \longrightarrow [S_2N_3^+]_2HgCl_4^{2-} + 2\,SCl_2$).

Schwefelnitrid-Anionen

Überblick. Außer den erwähnten Schwefelstickstoff-Kationen kennt man auch Schwefelstickstoff-Monoanionen S_nN^- ($n = 2$ (?), 3, 4, 7), $S_nN_n^-$ ($n = 3$, 4), $S_4N_5^-$ sowie die Dianionen SN_2^{2-}, $S_4N_4^{2-}$. Darüber hinaus existieren Deprotonierungsprodukte von $S_6(NH)_2$, $S_5(NH)_3$, $S_4(NH)_4$, $S_4(NH)_2$, $S_3(NH)_3$. Für komplexgebundene Schwefelnitrid-Anionen vgl. S. 678.

Von den Ionen $S_nN^- = NS_n^-$ ist das dem Nitroxyl NO^- entsprechende Anion SN^- (Thionitroxyl $\dot{\underset{\cdot\cdot}{S}}=\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}^-$) unbekannt. Das bisher nicht isolierte Anion S_2N^- (Dithionitrit $\dot{\underset{\cdot\cdot}{S}}=\dot{N}-\dot{\underset{\cdot\cdot}{S}}:^-$) entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Nitrit NO_2^-, das isolierbare Anion S_3N^- dem Nitrat NO_3^-; letzteres weist aber nicht dessen Struktur, sondern die des isomeren instabilen Peroxonitrits $NO(O_2)^-$ auf und ist somit als Trithioperoxonitrit $NS(S_2)^-$ zu klassifizieren. In analoger Weise stellt das Anion S_4N^- kein Thio-Derivat des Peroxonitrats $NO_2(O_2)^-$ dar, sondern leitet sich von $S_3N^- = NS(S_2)^-$ durch Angliederung eines Schwefelatoms an den Schwefel der NS-Gruppe ab: $S_4N^- = N(S_2)_2^-$. Das Anion S_7N^- stellt das Deprotonierungsprodukt des Heptaschwefelimids S_7NH (s. o.) dar. Folglich weist NS_7^- (isovalenzelektronisch mit S_8) – anders als die acyclisch gebauten Anionen S_2N^-, S_3N^- und S_4N^- (isovalenzelektronisch mit S_3, S_4, S_5) – eine cyclische Struktur auf (cyclischer Bau sollte auch den bisher unbekannten Anionen S_5N^- und S_6N^- zukommen). Das Anion SN_2^{2-} leitet sich vom gewinkelten Schwefeldiimid HN=S=NH ab (s. dort). Bezüglich der Strukturen der Anionen $S_3N_3^-$ und $S_4N_5^-$ vgl. Abb. 13.56. Die Strukturen der bisher nicht isolierten Anionen $S_4N_4^-$ und $S_4N_4^{2-}$ sind unbekannt.

Einzelverbindungen. Sowohl das tieforangefarbene, luftstabile Trischwefelnitrid-Monoanion S_3N^- (U-förmig; wahrscheinlich C_s-Symmetrie) als auch das dunkelblaue, luftstabile Tetraschwefelnitrid-Monoanion S_4N^- (S-förmig, C_s-Symmetrie; SS/SN-Abstände 1.94/1.52 Å und 1.88/1.67 Å; SSN/SNS-Winkel 110/124°; ber. für SS/SN-Einfach- und Doppelbindung: 2.08/1.88 und 1.74/1.54 Å) bilden sich neben $S_3N_3^-$ (s. u.) beim Zerfall des gelben, durch Deprotonierung von S_7NH bei −78 °C zugänglichen Heptaschwefelnitrid-Monoanions S_7N^- (C_s-Symmetrie, Kronenform) in einer Gleichgewichtsreaktion (s. u. und Formel (a) sowie (b) auf S. 675) (vgl. Abb. 13.57).



S_3N^- S_7N^- S_4N^-

Abb. 13.57

Isolierbare Salze des S_4N^--Anions stellt man besser durch Einwirkung von Aziden $R_4N^+N_3^-$ (R_4N^+ z. B. $Ph_3PNPPh_3^+$) auf S_4N_4 in siedendem Acetonitril dar. Hierbei entsteht intermediär $S_4N_5^-$, das in der Wärme 2 mol Stickstoff eliminiert (s. u.). Die Desulfurierung von S_4N^- mit Ph_3P liefert gemäß $R_4N^+S_4N^- + Ph_3P \longrightarrow R_4N^+S_3N^- + Ph_3PS$ Salze des S_3N^--Ions (offensichtlich ist eine weitere Desulfurierung zum gelben Dischwefelnitrid-Monoanion S_2N^- möglich), die in Lösung bereits bei tiefen Temperaturen, im Festzustand ab ca. 80 °C u. a. in Salze des S_4N^--Ions übergehen. Mit geeigneten Metallsalzen bildet S_3N^- die weiter oben erwähnten Komplexe $M(S_3N)_2$ mit M = Co, Ni, Pd, Pt sowie Kupfer-, Silber- und Goldkomplexe wie $[Cu(S_3N)_2]^-$ (vgl. S. 678).

Bei der Einwirkung der Azide $R_4N^+N_3^-$ bzw. $Cs^+N_3^-$ (große Kationen) auf S_4N_4 in Ethanol oder Acetonitril entsteht bei Raumtemperatur auf dem Wege über $S_4N_5^-$ (s. u.) das gelbe, luftempfindliche Trischwefeltrinitrid-Monoanion $S_3N_3^-$. Es bildet sich auch als Produkt der elektrochemischen Reduktion von S_4N_4 bei Raumtemperatur auf dem Wege über $S_4N_4^-$ (nicht isoliert) und als Folgeprodukt der Deprotonierung von $S_4(NH)_4$ mit Kaliumhydrid. $S_3N_3^-$ (10 π-Elektronen) ist als Pseudoaromat[22] planar gebaut (D_{3h}-Symmetrie; SN-Abstände ca. 1.60 Å, Winkel NSN 117°, Winkel SNS 123°; vgl. Abb. 13.56). Unter den chemischen Reaktionen von $S_3N_3^-$ seien genannt: Thermolyse unter Bildung von S_4N^- ($4\,S_3N_3^- \longrightarrow 2\,S_4N^- + S_4^{2-} + 5\,N_2$; Primärreaktion möglicherweise: $S_3N_3^- \longrightarrow S_2N^- + SN_2$); elektrochemische Reduktion zum instabilen, bisher nicht isolierten Anion $S_3N_3^{3-}$ ($\longrightarrow S_2N^- + SN_2^{2-}$); Oxidation mit Luftsauerstoff zu $S_3N_3O^-$, $S_3N_3O_2^-$ sowie $S_4N_5O^-$, mit Halogenen oder Strom zu S_4N_4. Das gelbe, explosive Tetraschwefelpentanitrid-Monoanion $S_4N_5^-$ entsteht bei der Einwirkung von Aziden $Li^+N_3^-$, $Na^+N_3^-$ (kleine Kationen) auf S_4N_4 ($4\,S_4N_4 + 3\,NaN_3 \longrightarrow 3\,NaS_4N_5 + \frac{1}{2}\,S_8 + 5\,N_2$). Es weist eine $S_4N_5^+$-analoge Struktur auf (zum Unterschied vom Kation liegt aber eine schwache SS-Bindung vor; Abb. 13.56) und es zersetzt sich thermisch in siedendem Acetonitril auf dem Wege über $S_3N_3^-$ in S_4N^- ($S_4N_5^- \longrightarrow S_3N_3^- + SN_2 \longrightarrow S_4N^- + 2\,N_2$). Die elektrochemische Reduktion führt – wohl über $S_4N_5^{3-}$ – zu SN_2^{2-} und $S_3N_3^-$, die Oxidation mit Chlor in CH_2Cl_2 zu S_4N_5Cl, die mit Brom oder Strom zu S_5N_6, die Reaktion mit Thionylchlorid zu S_3N_2O und $S_3N_2O_2$. Das oben erwähnte, aus $S_3N_3^-$ und Sauerstoff erhältliche Anion $S_4N_5O^-$ leitet sich von $S_4N_5^-$ durch Ersatz eines mit den N-Atomen verknüpften S-Atoms durch eine SO-Gruppe ab.

Das in Kohlenwasserstoffen, Ethern und Ammoniak unlösliche, bei 180 °C thermostabile blassgelbe Kaliumsalz des Schwefeldinitrid-Dianions SN_2^{2-} (C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Struktur $N{=}S{=}N^{2-}$ lässt sich in über 90 %-iger Ausbeute durch Reaktion von Bis (trimethylsilyl)-schwefeldiimid mit Kalium-tert-butylat in Monoglyme gewinnen: $Me_3SiNSNSiMe_3 + 2\,t\text{BuOK} \longrightarrow KNSNK + 2\,t\text{BuOSiMe}_3$ (in analoger Weise entsteht das Thionylimid-Anion $N{=}S{=}O^-$ aus Me_3SiNSO und ^{t}BuOK). Das Anion SN_2^{2-} stellt darüber hinaus das Endprodukt der über $S_4N_4^-$ (nicht isoliert) und $S_4N_4^{2-}$ (nicht isoliert) verlaufenden vollständigen elektrochemischen Reduktion von S_4N_4 bei Temperaturen unterhalb –20 °C dar. K_2SN_2 reagiert mit Me_3ECl (E = Si, Ge, Sn) zu Schwefeldiimiden $Me_3ENSNEMe_3$, mit R_2AsCl, $RAsCl_2$ und $AsBr_3$ zu den Schwefeldiimiden $R_2AsNSNAsR_2$, $RAs(NSN)_2AsR$ und $As_4(NSN)_5$.

Schwefelnitrid-Anionen bilden sich neben Hydrogenpolysulfiden S_nH^- auch durch Reaktion von Schwefel mit flüssigem Ammoniak im Zuge folgender Gleichgewichtsreaktionen (in 1 kg NH_3 lösen sich 650 g S_8 auf chemischem Wege; vgl. hierzu Schwefelkohlenstoff, in welchem sich Schwefel physikalisch löst):

$$S_8 + 2\,NH_3 \underset{}{\overset{\mp\,NH_4^+SH^-}{\rightleftharpoons}} NH_4^+S_7N^- \overset{\mp\,\frac{3}{8}\,S_8}{\rightleftharpoons} NH_4^+S_4N^- \overset{\mp\,\frac{1}{8}\,S_8}{\rightleftharpoons} NH_4^+S_3N^- \tag{13.48}$$

$$NH_4^+S_4N^- + 5\,NH_3 + \frac{1}{4}\,S_8 \rightleftharpoons NH_4^+S_3N_3^- + 3\,NH_4^+SH^- \tag{13.49}$$

$$NH_4^+SH^- + {}^m/_8\,S_8 \rightleftharpoons NH_4^+S_{m+1}H^- \quad . \tag{13.50}$$

Zunächst bildet der Schwefel eine elektrisch leitende, stark farbige Lösung der Ionen S_7N^- (enthält ca. 36 % des zugesetzten Schwefels), S_4N^- (ca. 4 %), S_3N^- (ca. 6 %), $S_3N_3^-$ (< 1 %) und S_nH^- (ca. 54 %). Kondensiert man von solchen Lösungen Ammoniak ab, so bildet sich elementarer Schwefel unter Umkehrung der Reaktionen (13.48) und (13.50) wieder zurück. Fällt man andererseits gebildetes Hydrogensulfid SH^- durch Zusatz von $AgNO_3$ als Ag_2S aus, so verschiebt der hierdurch nach (13.50) (Rückreaktion) freigesetzte Schwefel die Gleichgewichte (13.48) und (13.49) in Richtung des Ions $S_3N_3^-$, das letztendlich praktisch ausschließlich in der Lösung vorliegt ($\frac{7}{8}\,S_8 + 12\,NH_3 + 8\,Ag^+ \longrightarrow 9\,NH_4^+ + S_3N_3^- + 4\,Ag_2S$). Arbeitet man hierbei in offenen Gefäßen an der Luft, so verwandelt der Luftsauerstoff das gebildete Ion $S_3N_3^-$ oxidativ auf dem Wege über S_3N_3 zugleich in S_4N_4.

2.6.3 Schwefelnitridhalogenide und -oxide

Schwefel-Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Von den Schwefelnitriden (s. o.) leiten sich Verbindungen mit schwefelgebundenem Halogen folgender Summenformeln ab: NSX_3, $(NSX)_n$ (n = 1, 3, 4), $N_4S_4X_2$, $N_2S_3X_2$ und (möglicherweise) N_3S_3X. Hierbei erniedrigt sich die Affinität des Schwefels zu den Halogenen wie im Falle von SX_n (vgl. S. 629) mit abnehmender Elektronegativität des Halogens, sodass man zwar viele Fluoride und Chloride, aber nur ein Bromid ($N_2S_3Br_2$) und kein Iodid kennt.

Von den Schwefelnitridhalogeniden NSX_3 und NSX leiten sich halogenreichere Verbindungen ab, u. a. $XNSF_4$ (X = F, Cl), X_2NSF_5 (X = F, Cl), $XNSF_2$ (X = F, Cl, Br). Darüber hinaus sind einige Verbindungen mit ionisch gebundenem Halogen bekannt: $S_3N_2Cl^+Cl^-$, $S_4N_3^+X^-$ (X = Cl, Br, I, Br_3, I_3), $S_5N_5^+X^-$ (X = Cl, Br, I), $S_4N_5^+X^-$ (X = F, Cl). Sie wurden bereits im Zusammenhang mit den Schwefelnitrid-Kationen (s. dort) behandelt.

Thiazylhalogenide NSX_3 und NSX. Darstellung. Bei der Fluorierung von S_4N_4 mit HgF_2 oder AgF_2 in siedendem CCl_4 erhält man u. a. Thiazyltrifluorid NSF_3 und Thiazylfluorid NSF (farblose, stechend riechende Gase; Smp./Sdp. −72.6/−27.1 °C und −89/+0.4 °C):

$$\frac{1}{4}\,S_4N_4 \xrightarrow[-\frac{1}{2}\,Hg_2F_2]{+\,HgF_2} NSF \xrightarrow[-\,Hg_2F_2]{+\,2\,HgF_2} NSF_3.$$

Das Trifluorid entsteht auch durch Fluorierung von NSF mit F_2 oder AgF_2, das Monofluorid durch Fluorierung von S_4N_4 mit IF_5, SF_4, SeF_6, CoF_3, durch Ammonolyse von SF_4 ($SF_4 + 4\,NH_3 \longrightarrow NSF + 3\,NH_4F$), durch Sulfurierung von NF_3 ($NF_3 + \frac{3}{8}\,S_8 \longrightarrow NSF + SSF_2$) und durch Thermolyse von $Hg(NSF_2)_2$ ($\longrightarrow HgF_2 + 2\,NSF$). Thiazylchlorid NSCl (gelbgrünes Gas) bildet sich in reversibler Reaktion gemäß $(NSCl)_3 \rightleftharpoons 3\,NSCl$ mit steigender Temperatur in wachsendem Ausmaß sowohl in der Gas- wie Lösungsphase (bei 50 °C liegt das Gleichgewicht weitgehend auf der rechten Seite). Thiazyltrichlorid $NSCl_3$, Thiazylbromid NSBr und -iodid NSI sind unbekannt, Thiazylhydroxid NSOH und Thiazylamid $NSNH_2$ treten als reaktive Zwischenstufen auf.

Strukturen. Die Thiazylhalogenide NSX (X = F, Cl) sind wie das isovalenzelektronische Schwefeldioxid SO_2 im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) gewinkelt (C_s-Symmetrie; Winkel NSF = 116.5°), die Thiazyltrihalogenide NSX_3 (X nur F) wie das isovalenzelektronische Sulfurylfluorid SO_2F_2 tetraedrisch gebaut (C_{3v}-Symmetrie; Winkel FSF/NSF = 94.3/122°). Damit unterscheiden sich die Thiazylhalogenide NSX und NSF_3 (der zentrale Schwefel jeweils elektropositivstes Atom) strukturell wesentlich von den elementhomologen Nitrosylhalogeniden ONX und ONF_3 (s. dort), bei denen das Halogen nicht am Chalkogenatom, sondern am Stickstoffatom gebunden ist, der als elektropositivstes Atom erwartungsgemäß das Zentraltom bildet. Die NS-Abstände in NSF und NSF_3 (1.446 und 1.416 Å; ber. für Doppel-/Dreifachbindung 1.54/1.44 Å) sowie die hohen Dissoziationsenergien (ca. 300 und 400 kJ mol^{-1}) entsprechen Dreifachbindungen (SF-Abstände 1.646 und 1.522 Å). Der gewinkelte Bau von NSX folgt sowohl aus einer

VB-Betrachtung (vgl. nachstehende Mesomerieformel; sp^2-Hybridisierung) als auch aus einer MO-Studie (18 Valenzelektronen; vgl. S. 389). Der kurze NS-Abstand in NSX spricht dafür, dass der Grenzformel (a) der Mesomere [a ⟷ b ⟷ c] geringes, der Grenzformel (c) – schon wegen der hohen Stabilität des Kations SN^+ – großes Gewicht zukommt (im Falle von SO_2 sind die (a) und (b) entsprechenden Grenzformeln gleichgewichtig (vgl. S. 639) und (c) spielt keine Rolle). Naturgemäß bedingen nicht nur Kovalenzen, sondern – in geringerem Ausmaße – auch Elektrovalenzen den kurzen SN-Abstand (der Elektronegativitätsunterschied zwischen S und N (0.65) ist deutlich kleiner als zwischen S und O (1.06)). Vielfach bringt man die Bindungssituation in NSX durch die Valenzstrichformel (d) zum Ausdruck (vgl. Abb. 13.58).

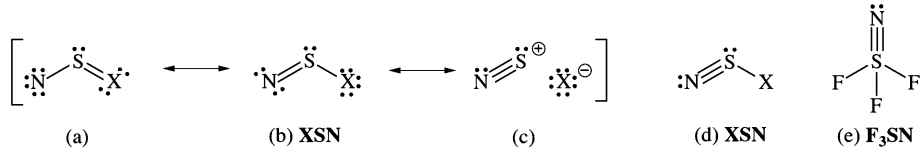


Abb. 13.58

Der Übergang von NSF ⟶ NSF_3 entspricht dem Übergang SF_4 ⟶ SF_6, wobei jeweils ein Elektron zweier F-Atome mit einem freien Elektronenpaar des S-Atoms unter Ausbildung einer Dreizentren-Vierelektronen-Bindung in Wechselwirkung tritt (vgl. S. 400). Der hierbei resultierende Bindungszustand lässt sich durch die Formulierung F ··S ··F oder die Mesomerieformel [F−$S^+$$F^-$ ⟷ $F^-$$S^+$−F] zum Ausdruck bringen, was zu folgender VB-Beschreibung des Thiazyltrifluorids führt: [$NSF_2^+F^-$ ⟷ N≡$SF^{2+}F^-$] (der Elektronegativitätsunterschied zwischen N und S ist wegen des elektronenziehenden Effekts dreier F-Atome in NSF_3 größer als in NSF, was eine Erhöhung der Elektrovalenz bedingt). Üblicherweise bringt man die Bindungssituation in NSF_3 durch die Valenzstrichformel (e) zum Ausdruck.

Reaktivität. NSF_3, NSF und NSCl leiten sich von den Schwefelhalogeniden SF_6, SF_4 und SCl_4 durch Austausch je dreier Halogenatome gegen ein Stickstoffatom ab. Dementsprechend zeigt Thiazyltrifluorid NSF_3 etwas von der Reaktionsträgheit des Schwefelhexafluorids. So wird es von Natrium bis 200 °C nicht angegriffen und von Wasser nur langsam hydrolysiert (NSF_3 + 5 OH^- ⟶ NH_3 + SO_4^{2-} + 3 F^- + H_2O; Reaktionszwischenstufen: HN=SOF_2, H_2N-SO_2F, H_2N-SO_2OH). Rascher reagiert es mit Fluorwasserstoff (NSF_3 + 2 HF ⟶ H_2NSF_5). Chlorfluorid addiert sich an die NS-Bindung bereits bei −78 °C unter Bildung der Schwefelnitridhalogenide $(ClNSF_4)_2$ und Cl_2NSF_5:

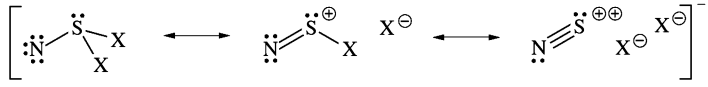
$$N{\equiv}SF_3 \xrightarrow{+\,ClF} ClN{=}SF_4 \xrightarrow{+\,ClF} Cl_2N{-}SF_5$$

(F_2NSF_5 kann z. B. gemäß S_2F_{10} + N_2F_4 ⟶ 2 F_2NSF_5 bei 150 °C, $(F_5SN)_2SF_2$ gemäß 2 F_5SNSF_2 ⟶ $F_5SNSF_2NSF_5$ + SF_2 gewonnen werden).

Viel reaktiver als NSF_3 ist Thiazylfluorid NSF. Es greift Glasgefäße bereits bei Raumtemperatur langsam unter Bildung von SOF_2, SO_2, SiF_4, S_4N_4 sowie N_2 an und wird daher mit Vorteil in Teflongefäßen aufbewahrt. Fluoridakzeptoren wie SbF_5 führen es in das Kation NS^+, Fluoriddonatoren wie Cs^+F^- in das pyramidal gebaute, mit Fluorsulfinat SO_2F^- isoelektronische Anion NSF_2^- (s. unten) über. Die Gruppierung NSF_2 liegt auch der Quecksilberverbindung $(HgNSF_2)_2$ (HgNS gewinkelt; NHgN linear) sowie den Schwefelnitrid-Halogeniden $XNSF_2$ zugrunde (X = F, Cl, Br, I; XNS gewinkelt; gewinnbar nach 2 $Cs^+NSF_2^-$ bzw. $Hg(NSF_2)_2$ + 2 X_2 ⟶ 2 $XNSF_2$ + 2 CsX bzw. HgX_2; überführbar in $(XN)_2S$ nach: $XNSF_2$ + $XN(SiR_3)_2$ ⟶ XNSNX + 2 R_3SiF). Mit $LiN(SiMe_3)_2$ setzt sich NSF zu $Me_3SiNSNSiMe_3$ und mit Li*N*t*B*u($SiMe_3$) (*t*Bu = CMe_3) zu *t*BuNSN−S−NSN*t*Bu um. Gegen Polymerisation ist Thiazylfluorid instabil und trimerisiert sich in flüssiger Phase zu $(NSF)_3$, während es in der Gasphase

bei Drücken oberhalb 1 bar bei Raumtemperatur sehr langsam in das Tetramere $(NSF)_4$ übergeht, welches sich seinerseits bei 300 °C in das Trimere umwandeln kann (bei niedrigen Drücken entsteht aus gasförmigem NSF u. a. $S_3N_2F_2$, s. unten).

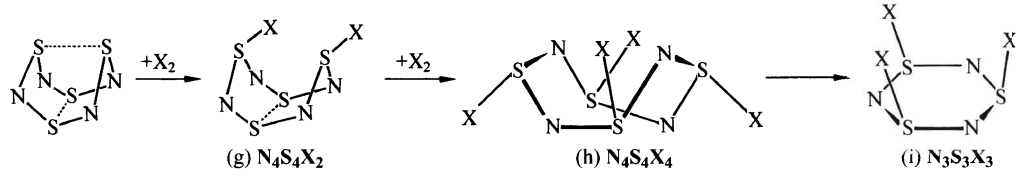
Das oberhalb 120 °C in S_2Cl_2 und N_2 zerfallende Thiazylchlorid NSCl oligomerisiert ausschließlich zum Trimeren $(NSCl)_3$. Es ist hinsichtlich der Trimerisation kinetisch instabiler als NSF und – anders als NSF – bei Raumtemperatur nicht metastabil (nicht isolierbar). Es bildet sich jedoch bereits bei gelindem Erwärmen, d. h. bei geringer Energiezufuhr aus $(NSCl)_3$ in einer Gleichgewichtsreaktion (s. o.). NSCl verwandelt sich mit Chloriddonatoren wie $Me_4N^+Cl^-$ oder $Ph_4P^+Cl^-$ (Lsm. CH_2Cl_2) in das, durch die Mesomerieformel (f) in Abb. 13.59 beschreibbare, pyramidal gebaute Thiazyldihalogenid-Anion NSX_2^- (X = Cl bzw. auch F; s. o.). $NSCl_2^-$ weist eine kurze NS-Bindung (1.436 Å) sowie lange SCl-Bindungen (2.423 Å) auf (∢ClSCl/NSCl = 93.3/112.8°).



(f) $[X_2SN]^-$

Abb. 13.59

Thiazylhalogenide $(NSX)_3$, $(NSX)_4$ und $N_4S_4X_2$. Darstellung. Mit Fluor und Chlor (X_2) vereinigt sich das Schwefelnitrid S_4N_4 unter halogenierender Spaltung der SS-Bindungen auf dem Wege über Tetrathiazyldihalogenide (Tetraschwefeltetranitriddihalogenide) $N_4S_4X_2$ (g) in die Tetrathiazyltetrahalogenide (Tetraschwefeltetranitridtetrahalogenide) $N_4S_4X_4$ (h), wobei sich das Chlorid $(NSCl)_4$ rasch gemäß $3\,(NSCl)_4 \longrightarrow 4\,(NSCl)_3$ ($\tau_{½}$ = 1 h in CS_2 bei 25 °C) in ein Trithiazyltrihalogenid(Trischwefeltrinitridtrihalogenid) $N_3S_3X_3$ (i) verwandelt, sodass also das Fluorid $(NSF)_4$ (farblose Kristalle vom Smp. 153 °C, Zers.) und das Chlorid $(NSCl)_3$ (gelbe Kristalle vom Smp. 162.5 °C) isoliert werden. Da das Fluorid $(NSF)_3$ (farblose Kristalle vom Smp. 74.2 °C und Sdp. 92.5 °C) erst bei hohen Temperaturen aus $(NSF)_4$ gewonnen werden kann, erzeugt man es mit Vorteil durch Reaktion von $(NSCl)_3$ mit AgF_2 in CCl_4 bei Raumtemperatur: $2\,(NSCl)_3 + 3\,AgF_2 \longrightarrow 2\,(NSF)_3 + 3\,AgCl + 1.5\,Cl_2$ (vgl. Abb. 13.60).



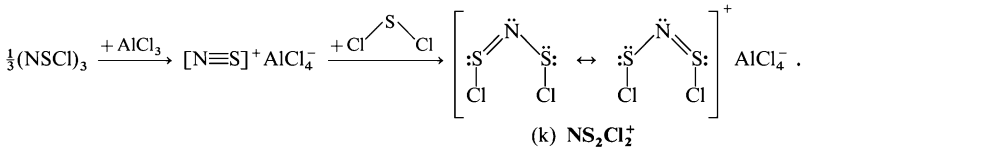
(g) $N_4S_4X_2$ (h) $N_4S_4X_4$ (i) $N_3S_3X_3$

Abb. 13.60

Die Thiazylhalogenide $(NSF)_3$, $(NSF)_4$ und $(NSCl)_3$ entstehen auch bei der Polymerisation von NSF und NSCl (s. oben), $(NSCl)_3$ zudem bei der Chlorierung von $S_3N_2Cl^+Cl^-$ mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 ($3\,S_3N_2Cl_2 + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,S_3N_3Cl_3 + 3\,SCl_2$). Zur Gewinnung von $N_4S_4X_2$ halogeniert man S_4N_4 unter sehr milden Bedingungen (mit N_2 verdünntes F_2 in $CFCl_3$; Cl_2 bei −60 °C in CS_2). Bromide und Iodide des Typs $N_4S_4X_2$, $(NSX)_4$ und $(NSX)_3$ existieren nicht. Gasförmiges Brom führt festes S_4N_4 bei Raumtemperatur in polymeres, den elektrischen Strom leitendes $(NSBr_n)_x$ über (n = 1.5 bis 0.25; es liegt wohl oxidiertes Polythiazyl mit Br^-- und Br_3^--Gegenionen vor), während flüssiges Brom bei 70 °C $S_4N_3^+Br_3^-$ liefert. In analoger Weise erhält man elektrisch leitendes $(NSI_n)_x$ durch Behandlung von S_4N_4 mit Iod.

Strukturen. Die trimeren Schwefelnitridmonohalogenide $(NSF)_3$ und $(NSCl)_3$ sind in ihrer Struktur den trimeren Phosphornitriddihalogeniden $(NPX_2)_3$ (S. 930) vergleichbar. Demgemäß weist $(NSX)_3$ (i) einheitliche, verkürzte SN-Bindungsabstände (ca. 1.60 Å) im nur leicht gewellten Ring (Sesselkonformation, C_{3v}-Symmetrie) auf. Dagegen weist das tetramere Schwefelnitridmonofluorid $(NSF)_4$ (h) im Unterschied zu der entsprechenden Phosphorverbindung $(NPF_2)_4$ (einheitlicher PN-Abstand) unterschiedliche SN-Abstände im stark gewellten Ring auf (Bootkonformation; C_2-Symmetrie; Abstände $N\text{-}SF_{endo}/N\text{-}SF_{exo}$ = 1.665/1.544 Å; Winkel SNS/NSN/FSN/FSN = 123.3/111.7/106.2/91.6°) . Die drei Fluor- bzw. Chloratome im $(NSX)_3$-Ring haben axiale Stellung und liegen alle auf einer Seite der Ringebene (i). Von den vier Fluoratomen des $(NSF)_4$-Rings sind zwei äquatorial (exo), zwei axial (endo) angeordnet. Da die F-Atome von $(NSF)_4$ am Schwefel sitzen, ist es kein unmittelbares Derivat von $(SNH)_4$, bei dem die H-Atome an Stickstoff gebunden sind. In den teilweise halogenierten Tetraschwefeltetranitriden $N_4S_4F_2$ und $N_4S_4Cl_2$ nehmen die Halogenatome eine endo- und exo-Stellung im bicyclischen Ring, der analog S_4N_4 konformiert ist, ein (g). Der SS-Abstand der halogenierten Schwefelatome ist hier mit ca. 4.00 Å größer als der SS-van-der-Waals-Abstand, der SS-Abstand der beiden anderen Schwefelatome mit 2.48 Å (Chlorverbindung) kleiner als in S_4N_4 (2.58 Å).

Reaktivität. Eine charakteristische Reaktion der Thiazylhalogenide $(NSX)_n$ stellt die – weiter oben bereits besprochene – Depolymerisation dar (Bildung von NSX). Halogenidakzeptoren wie AsF_5, SbF_5, $AlCl_3$, führen $(NSX)_n$ in die Kationen $N_4S_4F_3^+$, $N_3S_3F_2^+$ und $N_3S_3Cl_2^+$ über, wobei $N_4S_4F_3^+$ unter NSF-Abgabe rasch in $N_3S_3F_2^+$ übergeht und $N_3S_3X_2^+$ mit überschüssigem Akzeptor letztendlich zu Salzen des Thiazyl-Kations SN^+ abreagiert (vgl. S. 680). Demgemäß wirken Gemische von $(NSCl)_3$ und $AlCl_3$ als Quellen für das SN^+-Kation, mit welchem z. B. das Nitrid S_4N_4 in das Kation $S_5N_5^+$ umgewandelt werden kann (s. dort) oder das Schwefelchlorid SCl_2 in das Dischwefelnitriddichlorid-Kation $NS_2Cl_2^+$ (k) (C_{2v}-Symmetrie, Winkel ClSN/SNS = 111/149°; Abstände ClS/SN = 1.99/1.54 Å):



(k) $\mathbf{NS_2Cl_2^+}$

Abb. 13.61

Das Halogen in $S_4N_4X_2$ und $(NSX)_n$ lässt sich nucleophil substituieren. So wird etwa $S_4N_4Cl_2$ mit NaF in $S_4N_4F_2$, mit Me_3SiNR_2 in $S_4N_4(NR_2)_2$ und mit $Me_3SiN{=}S{=}NSiMe_3$ in S_5N_6 (s. dort) übergeführt. $SiCl_4$ verwandelt das Fluorid $(SNF)_4$ auf dem Wege über $(SNCl)_4$ in $(SNCl)_3$, AgF_2 das Chlorid $(NSCl)_3$ in $(NSF)_3$. Mit wässerigem Alkali erfolgt Hydrolyse der Thiazylhalogenide, mit Schwefeltrioxid Oxidation von $(NSCl)_3$ bei 150 °C und einem Druck von 20 bar:

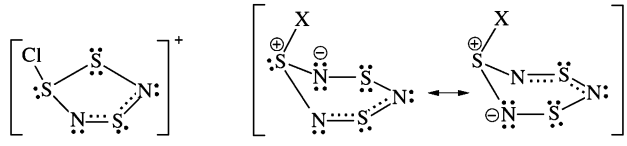
$$^1/_n(NSF)_n + 2\,OH^- + H_2O \longrightarrow NH_4F + SO_3^{2-};\quad (NSCl)_3 + 3\,SO_3 \longrightarrow (NSClO)_3 + 3\,SO_2\,.$$

Thiazylhalogenide $S_3N_2X_2$, S_3N_3X. Als wichtiges Zwischenprodukt der Darstellung von S_4N_4, $S_4N_3^+Cl^-$ und $(NSCl)_3$ entsteht das Thiadithiazyldichlorid $S_3N_2Cl_2$ aus NH_4Cl bzw. $CO(NH_2)_2$ in siedendem S_2Cl_2:

$$4\,S_2Cl_2 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow S_3N_2Cl_2 + 8\,HCl + \frac{5}{8}\,S_8\,.$$

Es ist im Sinne von $S_3N_2Cl^+Cl^-$ salzartig gebaut. Das Kation $S_3N_2Cl^+$ (l) leitet sich vom Kation $S_3N_2^{2+}$ (Abb. 13.56) dadurch ab, dass ein Schwefelatom der SS-Gruppe mit einem Cl-Atom verknüpft ist. Der S_3N_2-Ring ist leicht gewellt mit alternierend langen und kurzen SN-Abständen (1.58/1.62/1.54/1.62 Å; SS-Abstand 2.14 Å; Winkel ClSS/ClSN = 100°/107°). Das

elektrovalentgebundene Chlor der Verbindung lässt sich gegen andere Anionen wie $SbCl_6^-$, SO_3F^-, SO_3Cl^-, das kovalent gebundene Chlor zusammen mit Cl^- durch Sauerstoff und Iminogruppen ersetzen (Bildung von S_3N_2Y mit Y = O, NR; s. unten). Die Thermolyse führt bei 90 °C unter Ringerhalt zu S_3N_2Cl (Struktur möglicherweise $S_6N_4^{2+}2\,Cl^-$, vgl. Abb. 13.56), die Reaktion mit PhMgBr unter Ringspaltung zu PhS–N⩶S⩶N–SPh. Man kennt auch ein Bromid $S_3N_2Br_2$ (Struktur wohl analog $S_3N_2Cl_2$) und ein Fluorid $S_3N_2F_2$ (gewinnbar aus NSF, s. dort; Struktur wahrscheinlich FS–N⩶S⩶N–SF), darüber hinaus Kationen $Se_2S_2N_2Cl^+$, $Se_2SN_2Cl^+$, $TeS_2N_2Cl^+$ und $TeSeSN_2Cl^+$, in welchem Schwefel des Kations (l) teilweise durch Se und/oder Te ersetzt ist (vgl. Abb. 13.62).



(l) $S_3N_2Cl^+$ (m) S_3N_3X

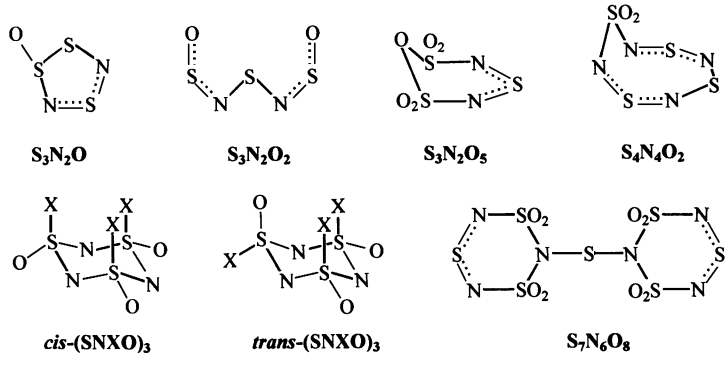
Abb. 13.62

Die Existenz von Trithiazylmonohalogeniden S_3N_3X ist noch unsicher. Es sind jedoch Derivate mit X = O^- (s. u.) bzw. Ph_3E = N (gewinnbar aus S_4N_4 und Ph_3P bzw. Ph_3As) bekannt, denen die im Formelbild (m) wiedergegebene Struktur zukommt.

Schwefel-Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen

Schwefel bildet Schwefelnitridoxide der Zusammensetzung $S_3N_2O_n$ (n = 1, 2, 5), $S_4N_4O_n$ (n = 2, 4), $S_7N_6O_8$ und $S_{15}N_2O$. Ihnen kommen die in Abb. 13.63 wiedergegebenen Ketten- bzw. Ringstrukturen mit jeweils schwefelgebundenem Sauerstoff zu; bezüglich $S_{15}N_2O = (S_7N)_2SO$ vgl. S. 680. Darüber hinaus kennt man Schwefelnitridoxid-Anionen u. a. der Stöchiometrie NSO^- (vgl. S. 686), $S_3N_3O_n^-$ (n = 1, 2, 4; vgl. $S_3N_3^-$) und $S_4N_5O^-$ (vgl. $S_4N_5^-$) sowie Schwefelnitridhalogenidoxide wie die Sulfonsäurehalogenide $(SNXO)_3$ (Strukturen in Abb. 13.63).

Thiodithiazyloxid (Trischwefeldinitridoxid) S_3N_2O (rote Flüssigkeit, Sdp. 50 °C bei 0.01 bar) bildet sich aus $S_3N_2Cl_2$ (s. o.) durch Chlorid/Oxid-Austausch mit Ameisensäure ($S_3N_2Cl_2$ + HCOOH ⟶ S_3N_2O + 2 HCl + CO); man kennt auch $Se(NSO)_2$ und $Te(NSO)_2$. Thiodithiazyldioxid (Trischwefeldinitriddioxid) $S_3N_2O_2$ (gelber Festkörper) durch Spaltung des S_4N_4-Rings mit Thionylchlorid $SOCl_2$ neben anderen Verbindungen. Sowohl ringförmig gebautes S_3N_2O (Abb. 13.63) wie kettenförmig gebautes $S_3N_2O_2$ (Abb. 13.63; Abstände OS/SN/NS(N) = 1.37/



S_3N_2O $S_3N_2O_2$ $S_3N_2O_5$ $S_4N_4O_2$

cis-$(SNXO)_3$ *trans*-$(SNXO)_3$ $S_7N_6O_8$

Abb. 13.63 Strukturen einiger Schwefelnitridoxide und -halogenidoxide.

1.58/1.69 Å; Winkel OSN/SNS/NSN = 115/120/95°) unterscheiden sich hinsichtlich der Strukturen auffallend von den elementhomologen Stickstoffoxiden N_2O_4 (s. dort) und N_2O_5 (s. dort) sowie Schwefelnitriden S_4N_2 (s. dort) und wohl auch S_5N_2 (bisher unbekannt). Das unter Bildung von SO_2 und S_4N_4 hydrolysierende $S_3N_2O_2$ lässt sich mit Schwefeltrioxid glatt zu Thiodithiazylpentaoxid (Trischwefeldinitridpentaoxid) $S_3N_2O_5$ oxidieren ($S_3N_2O_2 + 3\,SO_3 \longrightarrow S_3N_2O_5 + 3\,SO_2$). Das farblose, auch direkt aus S_4N_4 und SO_3 erhältliche cyclische Pentaoxid (Abb. 13.63) stellt formal ein substituiertes Diamid der Dischwefelsäure dar (Abstände S=N 1.57 Å). Isoelektronisch mit $S_3N_2O_5$ ist das aus $S_4N_4O_2$ und SO_3 in flüssigem SO_2 zugängliche Anion $S_3N_3O_4^-$ (Struktur analog $S_3N_2O_5$ mit N^- anstelle des Ringsauerstoffs), von dem sich das Schwefelnitridoxid $S_7N_6O_8$ (Abb. 13.63) ableitet. Tetrathiazyldioxid (Tetraschwefeltetranitriddioxid) $S_4N_4O_2$ (orangegelbe Nadeln vom Smp. 168 °C, Zers.) entsteht durch Behandeln von $S_3N_2Cl_2$ mit Sulfurylamid $SO(NH_2)_2$ in siedendem CCl_4. Es stellt wie $S_4N_4O_4$ formal ein Oxidationsprodukt von S_4N_4 (Ersatz eines oder zweier gegenüberliegender S-Atome in S_4N_4 durch SO_2-Gruppen) dar. Der Übergang $S_4N_4 \longrightarrow S_4N_4O_2$ ist gemäß Abb. 13.63 mit einem Aufspalten des S_4N_4-Rings verbunden; charakteristisches Strukturmerkmal von $S_4N_4O_2$ ist eine planare Einheit ⋯S⋯N−S−N⋯S⋯ ohne SS-Kontakt.

Farbloses, festes Trithiazyltrichloridtrioxid $(NSClO)_3$ (Sulfanursäurechlorid) bildet sich in einer bei 145 °C schmelzenden *cis*-Form und einer bei 46 °C schmelzenden *trans*-Form aus Thionylchlorid trimerem Thiazylchlorid (NSCl) und Schwefeltrioxid (s. oben), aus NaN_3 in Acetonitril bei −35 °C ($3\,SOCl_2 + 3\,NaN_3 \longrightarrow (NSClO)_3 + 3\,NaCl + 3\,N_2$) sowie aus Amidosulfonsäure und PCl_5 bei 150 °C ($3\,H_2NSO_3H + 6\,PCl_5 \longrightarrow (NSClO)_3 + 9\,HCl + 6\,POCl_3$) und lässt sich mit KF in CCl_4 in farbloses, flüssiges Trithiazyltrifluoridtrioxid $(NSFO)_3$ (Sulfanursäurefluorid), das in einer bei 17.4 °C schmelzenden *cis*-Form und einer bei −12.5 °C schmelzenden *trans*-Form existiert, umwandeln. Den Sulfanursäurehalogeniden liegt ein sechsgliedriger SN-Ring (Sesselkonformation) mit einheitlichen SN-Abständen (ca. 1.57 Å) zugrunde, in welchem entweder alle Halogenatome axial oder ein Halogenatom äquatorial, zwei Halogenatome axial gebunden sind (vgl. Abb. 13.63). Durch wässeriges Alkali lässt sich $(NSClO)_3$ hydrolysieren (Bildung des seinerseits hydrolysierbaren Anions $(NSO_2)_3^{3-}$).

3 Das Selen, Tellur und Polonium

Nachfolgend werden zunächst Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Selen, Tellur und Polonium, dann allotrope und schließlich ionogene Formen dieser Elemente besprochen.

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Selen wurde 1818 von J. J. Berzelius im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik, Tellur 1782 von F. J. Müller von Reichenstein in goldhaltigen Erzen entdeckt. Marie Curie isolierte im Jahre 1898 im Rahmen ihrer Doktorarbeit aus Uranpechblende Polonium, wobei sie den Fortgang der Abtrennung des nur in sehr geringer Menge anwesenden Elements anhand des neu entdeckten Phänomens der Radioaktivität verfolgte (Nobelpreise 1903 und 1911). Tellur erhielt seinen Namen nach der Erde (von tellus (lat.) = Erde), das eigenschaftsähnliche Selen nach dem Mond (von selene (griech.) = Mond). M. Curie nannte das von ihr entdeckte Element zu Ehren ihres Vaterlandes Polen Polonium.

i **Physiologisches.** Selen und seine Verbindungen wirken stark toxisch (MAK-Wert = $0.1\,mg\,m^{-3}$, bezogen auf Se; zum Vergleich HCN: $10\,mg\,m^{-3}$) und führen beim Menschen bei längerer Aufnahme von mehr als 0.5 mg Se pro Tag zu Se-Vergiftungserscheinungen (Entzündungen der Atmungs- und Verdauungsorgane sowie Schleim- und Außenhäute als Folge der Verdrängung von Schwefel in Proteinen durch Selen; Se-Ausscheidung als SeO_4^{2+} im Harn, als $SeMe_2$ im Schweiß (fauliger Geruch)). Andererseits treten beim Menschen Se-Mangelerscheinungen auf (Herzmuskelschwäche

oder Keshan-Krankheit, Rheumatismus, grauer Star, Minderung der Cd- und Hg-Engiftung sowie Carzinogen-Schutzfunktionen), falls er weniger als 0.05 mg Se pro Tag aufnimmt (der Mensch enthält 10–15 mg Se, hauptsächlich gespeichert als Selenocystein $HSe{-}CH_2CH(NH_2)COOH$ in Glutathion-Peroxidase, Leber, Milz, Niere, Herz, Netzhautstäbchen). Auch Tiere zeigen typische Se-Vergiftungserscheinungen (Wachstumshemmung, Haar-, Federausfall, Horn-, Huferweichung) und Se-Mangelerscheinungen (Anfälligkeit gegen spezifische Krankheiten; man setzt dem Mischfutter und Weidendüngemittel Na-selenit und -selenat zu). Tellur ist weniger toxisch als Selen (MAK-Wert $= 0.1\,mg\,m^{-3}$, bezogen auf Te), da Te-Verbindungen im Körper leicht zu elementarem Te reduziert werden, und Te die Darmwand nicht passieren kann. Größere Mengen Te rufen Magen-Darm-Störungen hervor (Te-Ausscheidung als $TeMe_2$: Knoblauchgeruch).

3.1 Die Elemente Selen, Tellur, Polonium

3.1.1 Vorkommen

Selen ist 10^4-mal seltener als Schwefel, Tellur 5-mal seltener als Selen (so häufig wie Au, Pt), Polonium extrem selten (rund 10 000-mal seltener als Radium). In der Natur kommen Selenide, seltener Telluride als Begleiter in Erzen des Kupfers, Silbers, Golds, Bleis und Eisens (in Pyrit FeS_2, Kupferkies $CuFeS_2$), Zinks (in Zinkblende ZnS) vor. Polonium findet sich als kurzlebiges radioaktives Zerfallsprodukt der Uranreihe (s. dort) in Pechblende (enthält 0.03 g Po pro 1000 t). Man kennt auch einige Selenid- und Telluriderze (z. B. Clausthalit PbSe, Kawazulith $BiSeTe_2$, Calaverit $AuTe_2$, Tellurobismutit Bi_2Te_3, Tetradymit Bi_2Te_3S). Auch kommt Tellur in elementarem Zustand vor. Die Oxide SeO_2 und TeO_2 sammeln sich bei der elektrolytischen Kupferraffination (s. dort) im Anodenschlamm an und fanden sich beim – heute veralteten – Bleikammerverfahren im Bleikammerschlamm. Auch reichert sich SeO_2 im Flugstaub beim Abrösten sulfidischer Erze an (SeO_2 ist anders als TeO_2 leicht flüchtig).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Selen $_{34}Se$ besteht aus den 6 Isotopen ^{74}Se (0.89 %), ^{76}Se (9.36 %), ^{77}Se (7.63 %; für NMR-Untersuchungen), ^{78}Se (23.78 %), ^{80}Se (49.61 %), ^{82}Se (8.73 %, β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 1.0 \cdot 10^{19}$ Jahre), natürliches Tellur $_{52}Te$ aus den 8 Isotopen ^{120}Te (0.096 %), ^{122}Te (2.603 %), ^{123}Te (0.908 %; α-Strahler, $\tau_{1/2} = 1.24 \cdot 10^{13}$ Jahre), ^{124}Te (4.816 %), ^{125}Te (7.139 %; für NMR-Untersuchungen), ^{126}Te (18.95 % für NMR-Untersuchungen), ^{128}Te (31.69 %; β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 1.5 \cdot 10^{21}$ Jahre), ^{130}Te (33.80 %; β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 2.5 \cdot 10^{21}$ Jahre). Wichtige künstliche Isotope sind: ^{75}Se (K-Einfang, $\tau_{1/2} = 120$ Tage; für Tracer-Experimente und in der Medizin), ^{125}Te ($\tau_{1/2} = 58$ Tage; für Tracer-Experimente und Mößbauer-Spektroskopie), ^{127}Te (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 9.4$ Stunden; für Tracer-Experimente). Von Polonium $_{84}Po$ kennt man bis jetzt 27 Isotope mit Massenzahlen von 192 bis 218 (je zwei Kernisomere der Massenzahlen 193, 195, 197, 199, 201, 203, 207, 211, drei Kernisomere der Massenzahl 212). Das längstlebige Isotop der Massenzahl 209 ist schwerer darstellbar als das für Versuche meist verwendete Isotop der Massenzahl 210.

3.1.2 Darstellung

Selen und Tellur werden technisch fast ausschließlich aus den bei der elektrolytischen Kupferraffination (s. dort) anfallenden Anodenschlamm gewonnen, in dem die Elemente als M_2Se und M_2Te (M = Cu, Ag, Au) enthalten sind. Man erhält hieraus nach der Oxidation des Schlamms bei hohen Temperaturen (500 °C) durch Salpeter $NaNO_3$ bzw. Luftsauerstoff O_2 in Anwesenheit von Soda Na_2CO_3 Natriumselenit bzw. -tellurit, z. B.:

$$Ag_2Se(Ag_2Te) + O_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2SeO_3(Na_2TeO_3) + 2\,Ag + CO_2\,.$$

Es wird dann zunächst das Tellur abgetrennt, indem man die alkalisch reagierende Produktlösung mit H_2SO_4 neutralisiert, wodurch Tellurdioxid TeO_2 ausfällt, das nach Lösen in Lauge

elektrolytisch bzw. nach Lösen in starken Säuren (H_2SO_4, HCl) chemisch durch SO_2 zu Tellur reduziert wird, während die gelöst verbliebene (oder nach Lösen von SeO_2 aus Röstgasen und Flugstäuben in Wasser erhaltene) wässerige Lösung von Seleniger Säure H_2SeO_3 direkt durch Einleiten von SO_2 reduziert wird:

$$H_2SeO_3 + 2\,SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2\,H_2SO_4; \quad TeO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Te + 2\,H_2SO_4.$$

Selen fällt hierbei in der Kälte als amorpher roter, in der Hitze als schwarzer Niederschlag aus, Tellur wird in Form eines braunen Pulvers gewonnen. Die Elemente werden durch Destillation unter Vakuum gereinigt.

Das Polonium reichert sich nach der Aufarbeitung der Pechblende zusammen mit Bismut an, von dem es durch fraktionierende Fällung von PoS und Bi_2O_3 (das Sulfid ist unlöslicher als das Oxid) getrennt werden kann. Heutzutage wird Po durch Bestrahlung von $^{209}_{83}Bi$ mit Neutronen, Protonen oder Deuteronen im Kernreaktor (s. dort) in Grammmenge erzeugt (s. Gleichungen) und vom bestrahlten, schwerer flüchtigen Bismut (Sdp. 1580 °C) durch Destillation abgetrennt.

$$^{209}_{83}Bi(p^+,2\,n)^{208}_{84}Po \xrightarrow[2.90\,a]{\alpha} {}^{204}_{82}Pb$$

$$^{209}_{83}Bi(p^+,n)^{209}_{84}Po \xrightarrow[102\,a]{\alpha} {}^{205}_{82}Pb$$

$$^{209}_{83}Bi(n,\gamma)^{210}_{84}Po \xrightarrow[138.38\,d]{\alpha} {}^{206}_{82}Pb$$

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Selen (vgl. Tafel III). Wie Schwefel kommt auch das Selen in mehreren kristallinen (roten, grauen, schwarzen), polymorphen und allotropen Modifikationen sowie in amorphen und glasigen Formen vor (vgl. Abb. 13.64). Wegen der kleinen Umwandlungsgeschwindigkeiten sind die instabilen Modifikationen neben dem – im gesamten Temperaturbereich bis zum Schmelzpunkt von Se_{grau} (220.5 °C) unter Atmosphärendruck – allein stabilen grauen Selen bei Normalbedingungen metastabil.

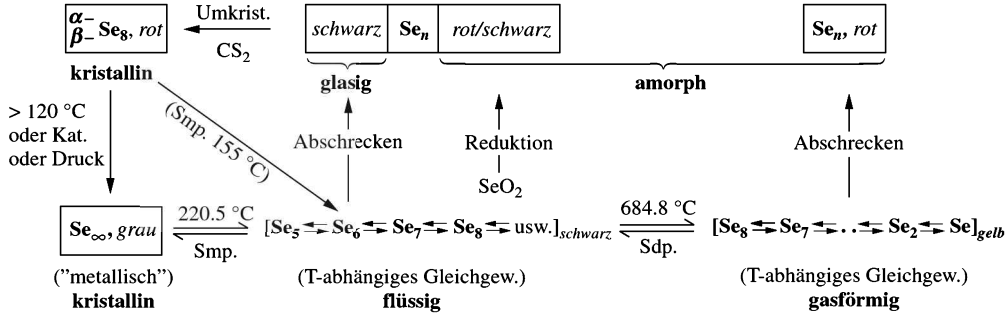


Abb. 13.64

Festes Selen (vgl. Tab. 13.13). Aus den CS_2-Lösungen des amorphen roten, durch Reaktion von H_2SeO_3 mit SO_2 (s. o.) oder des glasigen schwarzen, durch Abschrecken von Se-Schmelzen (s. u.) gebildeten Selens kristallisieren beim langsamen bzw. sehr langsamen Eindunsten monoklines α- und β-bzw. nur α-Selen aus. Beide, als rotes Selen bezeichnete Formen bestehen ebenso wie das nach $C_5H_{10}NSeSeSeSeNC_5H_{10} + 2\,CS_2 \longrightarrow \frac{3}{8}\,Se_8 + (C_5H_{10}NCS_2)_2Se$ ($C_5H_{10}N$ = Piperidyl) gebildete rote monokline γ-Selen aus gewellten Se_8-Ringen (Kronenform; vgl. S_8) und leiten den elektrischen Strom nicht (nichtmetallisches Selen). Die thermodynamische Stabilität der – nicht ineinander umwandelbaren – roten, CS_2-löslichen Formen wächst in der Reihe γ-Se < β-Se < α-Se. Durch Druckeinwirkung oder in Anwesenheit von Katalysatoren (geringe

Tab. 13.13 Einige Eigenschaften und Strukturparameter allotroper Modifikationen Y_n des Selens, Tellurs und Poloniums (zum Vergleich O_2, S_8, S_∞; Y = O, S, Se, Te, Po).

Y_n	Farbe	Kristallsystem (Y_n-Symmetrie)		Smp. [°C][23] (Stabilität[24])	Dichte [g cm^{-3}]	d_{YY}[25] [Å]	∢YYY [°]	∢YYYY [°]
O_2	farblos[a]		($D_{\infty h}$)	218.8 (∞)	–	1.207	–	–
S_2	violett[a]		($D_{\infty h}$)	–	2.06	1.887	–	–
α-S_8	hellgelb	orthorhomb.	(D_{4d})	120 (∞)	2.01	2.07	1.08	98.5
S_∞	gelb	monoklin		ca. 120 (∞)	–	2.166	106	85
Se_2	gelb?[a]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	ca. 120 (d)	4.71	2.356	101.1	76.2
Se_6	dunkelrot	rhomboedrisch	(D_{3d})	– (d)	4.6	2.35[b]	104[b]	[b]
Se_7	dunkelrot	orthorhomb.	(C_s)	ca. 155 (∞)	4.400[c]	2.336	105.7	101.3
α-Se_8	dunkelrot	monoklin	(D_{4d})	–	–	2.33[d]	104[d]	≈ 90
Se_{12}	[d]	[d]	(D_{3d})	220.5 (∞)				
Se_∞ ($_\infty^1$Se)	grauschwarz	hexagonal		–	4.802	2.374	103.1	100.7
Te_2	goldgelb[a]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	–	–	2.557	–	–
Te_8	[e]	[e]	($D_{\infty h}$)	–	–	2.80	100.0	106.8
Te_∞($_\infty^1$Te)	grauschwarz	hexagonal		419.5 (∞)	6.25	2.835	103.2	ca. 100
($_\infty^2$Te)	schwarz-metall.	[f]		–	–	[f]	90	[fg]
($_\infty^3$Te)	[g]	rhomboedrisch		[g]	[g]	3.00[g]	[g]	[g]
Po_2	farblos[a]	nicht isoliert	($D_{\infty h}$)	–	–	?	–	–
α-Po_∞[h]	silberig	kubisch		254 (∞)	9.20	3.359	90	[h]

Bei zersetzlichen Formen durch rasches Aufheizen bestimmt; Smp. von Y_∞ = Depolymerisationstemp.; Sdp. der aus Y_n bestehenden Schmelzen: 444.6 °C (Y = S), 684.4 °C (Se), 449.5 °C (Te), 254 °C (Po).
Zeitdauer, während der die Modifikation bei Raumtemperatur unzersetzt haltbar ist (d = Tage, = ∞ sehr lange).
Mittelwerte.

a Gasphase.

b Wegen schlechter Kristallqualität bisher keine experimentell bestimmten Strukturparameter; nach Rechnung ist Se_7 wie S_7 strukturiert (s. dort): Sesselform mit einer näherungsweise planaren SeSe-SeSe-Einheit und langer zentraler Se-Se-Bindung (2.49 Å).

c 4.352 (β-Se_8), 4.33 g cm^{-3} (γ-Se_8).4.352 (β-Se_8), 4.33 g cm^{-3} (γ-Se_8).

d Se_{12} nicht isoliert, aber als Gast in $[(NH_4)_2MoS_{11.7}Se_{1.3}]_2[Se_{12}]$ nachgewiesen: Abstände SeSe näherungsweise gleich, Winkel SeSeSe abwechselnd 105.1 und 102.9 °C.

e Se_8 nicht isoliert, aber Gast in $[Cs_3Te_6][Te_8]_2$.

f Als Interkalat $[Te_4 \cdot I_2]_\infty$; kubisch-primitive Tellur-Doppelschicht mit Te-Te-Abständen 2.713 (1×) und 3.323 Å (4×), Winkel TeTeTeTe = 0, 90, 180°.

g Hochdruckmodifikation, existiert oberhalb 70 kbar; isostrukturell mit β-Po.

h β-Po, rhomboedrisch, existiert oberhalb 36 °C; entspricht α-Po, gestaucht in Richtung einer Raumdiagonalen der Po_8-Würfel (führt zu 6 näheren und 8 ferneren Atomnachbarn).

Mengen Alkalimetalle, Amine) oder beim Erhitzen auf über 120 °C wandeln sich die monoklinen Modifikationen mehr oder weniger rasch in Kristalle des thermodynamisch stabilen, CS_2-unlöslichen, hexagonalen Selens (graues Selen) um: $Se_{rot} \longrightarrow Se_{grau} + 3\,kJ$ (E_a ca. 115 kJ mol^{-1} Se-Atome). Es enthält lange, spiralig um parallele Achsen des Kristallgitters angeordnete Se_∞-Ketten mit kovalent zweibindigem Selen. Die chiralen Spiralen haben innerhalb eines Kristalls alle den gleichen Drehsinn und weisen 3 Se-Atome pro Windung der Helix auf; jeweils 4 Spiralen umgeben eine Se_∞-Kette (vgl. S_∞ und Te_∞). Gut ausgebildete graue Selenkristalle leiten als Halbmetall (vgl. S. 1670) den elektrischen Strom nur sehr schlecht. Kristalle, die in ihrem Inneren gestört sind, insbesondere solche, die noch Spuren von Halogenid enthalten, leiten den Strom wesentlich besser; auch beim Bestrahlen mit Licht erhöht sich die Leitfähigkeit von grauem, glasigem und amorphem Selen drastisch.

Flüssiges Selen. Bei raschem Erwärmen schmilzt rotes, kristallisiertes Selen bei ca. 155 °C, bevor es sich in das bei diesen Temperaturen noch feste und seinerseits bei 220.5 °C schmelzende graue Selen umwandelt. Die Schmelzwärme des roten Selens beträgt 3.24, die des grauen Selens 6.20 kJ mol^{-1} Se-Atome. Die in dicker Schicht schwarze und in sehr dünner Schicht rotbraune

Schmelze enthält Selen in Form von Ringen und langen Ketten unterschiedlicher Gliederzahl. Bei weiterer Erwärmung wird sie – anders als eine Schwefelschmelze (s. dort) – stetig dünnflüssiger (Verkleinerung der Ring- und Kettengliederzahl). Langsames Abkühlen führt zu grauem, rasches Abkühlen zu glasigem Selen (s. o.).

Gasförmiges Selen. Der Dampf über flüssigem Selen enthält bei nicht allzu hohen Temperaturen Se_n-Moleküle mit $n = 2$–10. Bei 175 °C besteht er im wesentlichen aus Se_5 (ca. 30 %), Se_6 (ca. 57 %), Se_7 (ca. 11 %) und Se_8 (ca. 2 %), beim Siedepunkt (684.8 °C) zusätzlich aus Se_3 und Se_2 (Abnahme des Gehalts an Se_5, Se_6, Se_7). Oberhalb 700 °C wird Selendampf zunehmend diatomar (gelb ?, paramagnetisch), oberhalb 2000 °C zunehmend monoatomar. Die Verdampfungswärme des flüssigen Selens beträgt unter Normalbedingungen 90 kJ mol^{-1} Se-Atome. Langsame Kondensation des Dampfes führt zu grauem, rasche Kondensation zu rotem, amorphem Selen (s. o.).

Tellur (vgl. Tafel III). Festes Tellur fällt aus stark sauren Lösungen von H_2TeO_3 nach Reduktion mit SO_2 in Form eines braunen Pulvers aus (amorphes Tellur). Nach dem Schmelzen ist es silberweiß und metallisch glänzend (kristallines Tellur; graues Tellur; Smp./Sdp. 449.5/1390 °C; vgl. Tab. 13.13). Dem gelben Schwefel und roten Selen entsprechende Formen des festen Tellurs konnten bisher noch nicht in Substanz isoliert werden (vgl. Tab. 13.13). Graues Tellur ist nur von geringer Härte, lässt sich leicht pulvern und ist unlöslich in allen Medien, mit denen es nicht reagiert. Den elektrischen Strom leitet das Halbmetall (S. 1670) nur schlecht, aber besser als Selen (elektrische Leitfähigkeit für Se/Te/Po = $0.1/1/0.2 \cdot 10^5\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$, Bandlücken (S. 1672) = 178/32/0 kJ mol^{-1}). Die Leitfähigkeit von Te wächst etwas beim Belichten, aber weit weniger als beim Selen. Hexagonales (metallisches) Tellur baut sich wie hexagonales (metallisches) Selen aus gewinkelten, spiralig um parallele Achsen des Kristallgitters angeordneten Ketten mit kovalent zweibindigem Tellur auf (vgl. Tab. 13.13). Das graue Tellur verwandelt sich oberhalb 40 kbar in eine Hochdruckmodifikation unbekannter Struktur, oberhalb 70 kbar in eine mit β-Po isostrukturelle Form (Koordinatenzahl 6 der Te- bzw. Po-Atome; vgl. Schwefel). Die in der roten Schmelze neben polymeren Kettenmolekülen zu vermutenden Ringmoleküle brechen thermisch so leicht und häufig auf, dass beim Abkühlen gleich die Kettenmoleküle des Te_∞ entstehen. Der goldgelbe Dampf (diamagnetisch) hat eine der Formel Te_2 entsprechende Dampfdichte. Oberhalb 2000 °C erfolgt beträchtlicher Zerfall in Te-Atome.

Polonium (vgl. Tafel III). Silbrig metallisch-glänzendes Polonium (Smp. 254 °C, Sdp. 962 °C; Dichte = 9.20 g cm^{-3}; farbloser, diamagnetischer Po_2-haltiger Dampf) kristallisiert bei Raumtemperatur kubisch (α-Po, stabil bis ca. 36 °C), bei höherer Temperatur rhomboedrisch (β-Po). Die kubische Form bildet ein einfaches Würfelgitter, bei dem nur die Würfelecken mit Atomen besetzt sind, eine Struktur, die sonst außerordentlich selten auftritt (bisher nur noch bei Hochdruckformen von Phosphor (s. dort) und Antimon (s. dort) bekannt). Sie leitet sich von der des Selens und Tellurs dadurch ab, dass die Abstände der Atome in den Ketten und zu den Nachbaratomen der je vier benachbarten Ketten gleich groß sind (3.359 Å) und dass der Bindungswinkel 90° beträgt (bei Selen 2.374 und 3.426 Å, Bindungswinkel 103°; bei Tellur 2.835 und 3.495 Å, Bindungswinkel 103°) . Dementsprechend ist im Gitter des metallischen Poloniums jedes Po-Atom regulär-oktaedrisch von 6 anderen Po-Atomen umgeben, während bei den metallischen Formen von Selen und Tellur stark verzerrt oktaedrische Koordination vorliegt (s. o.). Bzgl. β-Po vgl. Tab. 13.13.

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Selen und Tellur sind in ihren chemischen Eigenschaften dem Schwefel sehr ähnlich und verbinden sich wie dieser sowohl mit elektronegativen Elementen (Verbrennung mit blauer Flamme) als auch elektropositiven Metallen (z. B. Bildung von Alkalimetallseleniden, -telluriden). Allerdings wird Se schwerer zur sechswertigen Stufe oxidiert als S und Te

(z. B. geht Se beim Erwärmen mit konz. HNO_3 in Selenige Säure über, während S und Te hierbei Schwefel- und Tellursäure ergeben; vgl. Potentialdiagramme auf S. 720). Selen und Tellur bilden wie Schwefel Komplexe mit den als Lewis-Säure-Base wirkenden Se_2- bzw. Te_2-Teilchen (z. B. $Os(CO)_2(PPh_3)_2(\eta^2\text{-}Se_2)$, $[Fe_2(CO)_6](\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}Se_2)$, $Ni(ppp)(\eta^2\text{-}Te_2)$ mit ppp = $Ph_2PCH_2CH_2P(Ph)CH_2CH_2PPh_2$) oder anderen Se- und Te-Modifikationen (z. B. Cp_2TeSe_5, $W(CO)_4(\eta^3\text{-}cyclo\text{-}Te_3)^{2+}$, $[Cr(CO)_5]_4(\mu\text{-}cyclo\text{-}Te_4)$).

Polonium ähnelt in seinen chemischen Eigenschaften seinem leichteren Homologen Tellur sowie seinem linken Periodennachbarn Bismut. In Säuren wie HCl, HNO_3, H_2SO_4 löst sich Po unter Bildung des rosaroten Po^{2+}-Kations ($Po + 2H^+ \longrightarrow Po^{2+} + H_2$), was auf einen – verglichen mit den leichteren Homologen – erhöhten Metallcharakter weist (Sauerstoff, Schwefel, Selen reagieren nicht mit Salzsäure, Tellur nur in Anwesenheit von Sauerstoff). Aus Polonium(II)-Lösungen kann mit H_2S schwarzes PoS ausgefällt werden (Löslichkeitsprodukt ca. $5 \cdot 10^{-29}$). Wässerige Po^{2+}-Lösungen verwandeln sich langsam in gelbe Polonium(IV)-haltige Lösungen, da Po^{2+} von den radiochemisch im Zuge des α-Zerfalls von Po aus H_2O gebildeten Produkten oxidiert wird. Polonium(VI)-haltige Lösungen bilden sich weniger leicht als Tellur(VI)-haltige. Von elektropositiven Metallen wird Po wie seine leichteren Homologen in Polonium(−II)-Verbindungen (Alkali-, Erdalkalimetallpolonide) übergeführt.

Verwendung. Selen (Jahresweltproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient zur Herstellung von Gleichrichtern[26], Photoelementen[27] und Photorezeptoren[28], in der Metallindustrie als Legierungsbestandteil ($\approx 0.25\,\%$) von Automatenstählen und Kupferlegierungen (um sie maschinell besser bearbeitbar zu machen), in der chemischen Industrie als licht- und hitzebeständiger roter Pigmentfarbstoff und in der Glas- und Keramikindustrie als Entfärbungsmittel (bis 150 g Se/t Glas) und Färbungsmittel (zartrosa Töne: 1–2 kg t^{-1} Glas; rubinrote Töne bei Cd(S, Se)-Zusatz). Selenhaltige pharmazeutische Präparate werden gegen Hauterkrankungen eingesetzt. Wichtige Chemikalien: Fe/Se, Cd(S, Se), SeO_2, Na_2SeO_3, Na_2SeO_4, $SeOCl_2$, $(Et_2NCS_2)_4Se$ (zur Verarbeitung von natürlichem und künstlichem Kautschuk). – Tellur (Weltjahresproduktion einige hundert Tonnen) dient u. a. als Legierungsbestandteil ($< 1\,\%$ Te) von

[26] **Selen-Gleichrichter** bestehen aus einer vernickelten Eisenplatte, auf der eine dünne Schicht halogenhaltigen Selens (0.05 bis 0.1 mm Dicke) aufgebracht ist. Auf diese Selenschicht wird dann als Gegen- oder Deckelektrode eine Schicht aus einer cadmiumhaltigen Legierung aufgetragen. Die Grenzfläche Selen-Cadmium (Sperrschicht) hat die Eigenschaft, einen hohen zusätzlichen Widerstand zu besitzen, wenn die cadmiumhaltige Elektrode Anode ist. Der Stromdurchgang ist dann gesperrt. Bei umgekehrter Polung (Cadmiumelektrode = Kathode) verschwindet der zusätzliche Widerstand fast völlig, sodass der Gleichrichter unter diesen Bedingungen den Stromdurchgang gestattet. Jede Gleichrichterscheibe kann in der Sperr-Richtung Spannungen bis zu 35 V aushalten. In einen Wechselstromkreis geschaltet, erlaubt der Gleichrichter den Stromdurchgang nur in einer Richtung, macht also aus Wechselstrom pulsierenden Gleichstrom.

[27] **Selen-Photozellen**. Dampft man auf die Selen-Eisen-Schicht einen sehr dünnen Cadmiumbelag auf, sodass derselbe lichtdurchlässig ist, so beobachtet man, dass sich bei Bestrahlung (photoelektrische Lockerung der Elektronen im Kristallgitter des Selens) die Cadmiumelektrode positiv und die Eisenelektrode negativ auflädt. Eine solche Anordnung wirkt wie ein stromlieferndes galvanisches Element und wird Selen-Photoelement genannt. Es lässt sich zur Konstruktion von Geräten wie photographischen Belichtungsmessern benutzen, die unabhängig von äußeren Stromquellen betätigt werden sollen.

[28] **Xerox-Kopierer**. Das auf C. F. Carlson (1942) zurückgehende, heute weltweit genutzte Verfahren der Xerographie (Elektrophotographie, elektrostatisches Kopieren; von xerox (griech.) = trocknen und graphein (griech.) = schreiben) bedient sich folgender Arbeitsschritte: (i) Elektrostatische Aufladung (positiv) eines dünnen, auf einem geerdeten Aluminiumträger im Vakuum aufgedampften Films aus amorphem Selen (Photorezeptor, ca. 50 µm) durch eine Koronarentladung (Elektrodenspannung 5000–10 000 V). (ii) Herstellung eines spiegelverkehrten latenten elektrostatischen Abbilds der zu kopierenden Vorlage durch deren Projektion auf den Selenfilm mit weißem oder grünem Licht (an den beleuchteten Stellen verschwindet die positive Ladung durch Elektronenzufluss, an den nicht beleuchteten Stellen (Schrift u. ä.) wegen des hohen Se-Dunkelwiderstands nicht). (iii) Entwicklung (Sichtbarmachung) des latenten Bildes durch Aufbringen eines elektrostatisch aufgeladenen Pulvergemischs aus schwarzen Rußpartikeln (10 µm) oder anderen – auch farbigen – Tonern auf dem Trägermaterial (z. B. Eisenfeile, Glasperlen). (iv) Umkopieren des seitenverkehrten Rußabbildes auf dem amorphen Selen durch Absaugen mit einem elektrostatisch aufgeladenen, zuvor über die Selenschicht geschobenen Papiers. (v) Druckfixierung durch Einschmelzen des Rußabbildes auf dem Kopierpapier (Infrarotbeleuchtung). Nach mechanischer oder elektrostatischer Entfernung verbliebenen Toners auf der Se-Schicht und Löschen des latenten Bildes durch gleichmäßige Bestrahlung des Selens ist der Photorezeptor für den nächsten Arbeitscyclus bereit. Statt amorphen Selens verwendet man in der Elektrophotographie auch Zinkoxid in Verbindung mit spektralen Sensibilisatoren als photoleitende Schicht.

Automatenstählen und Kupferlegierungen (um sie maschinell besser bearbeitbar zu machen) sowie von Bleilegierungen und des Zinns (um deren mechanische Eigenschaften und Korrosionsbeständigkeit zu verbessern). Ferrotellur (50–80 % Te) wird als Stabilisator in der Eisengießerei verwendet. Wichtige Te-Chemikalien: Fe/Te, TeO_2, Na_2TeO_4, $(Et_2NCS_2)_4Te$ (s. Selen). – Polonium dient als α-Strahler (z. B. in der Strahlenchemie, Radiobiologie, Aktivierungsanalyse, für elektrostatische Hochspannungsgeräte, Sonden zur Grenzflächenpotentialmessung), als Wärmequelle (z. B. in Satelliten, in Thermobatterien) und als Neutronenquelle in Verbindung mit Beryllium-Targets. Für Batterien und in Neutronenquellen nutzt man die recht stabilen Seltenerdpolonide.

3.1.5 Selen-, Tellur-, Polonium-Allotrope

Darstellung, Strukturen. In Tab. 13.13 sind einige physikalische und strukturelle Kenndaten der allotropen Modifikationen des Selens, Tellurs und Poloniums zusammen mit vergleichbaren Sauerstoff- und Schwefelmodifikationen wiedergegeben. *Cyclo*-Hexaselen Se_6 (Sesselform) lässt sich aus Extrakten von rotamorphem Se mit CS_2, *cyclo*-Heptaselen Se_7 (Sesselform) aus solchen von glasigem Se mit CS_2 auskristallisieren und durch Kristallauslese von ebenfalls extrahiertem *cyclo*-Octaselen Se_8 (Kronenform) abtrennen. Darüber hinaus entsteht Se_6 neben Se_8 durch Reaktion von Se_2Cl_2 in CS_2 mit einer wässrigen KI-Lösung und Se_7 durch Reaktion von Cp_2TeSe_5 mit Se_2Cl_2 (vgl. S_6-, S_7-, S_8-Gewinnung und Strukturen). Eingebettet als Gäste enthalten des Weiteren $[(NH_4)_2MoS_{11.7}Se_{1.3}]_2[Se_{12}]$ und $[Cs_3Te_6][Te_8]$ *cyclo*-Dodecaselen Se_{12} (D_{2d}-Symmetrie wie S_{12}) sowie *cyclo*-Octatellur Te_8 (Kronenform). In ihren stabilsten allotropen Modifikationen bilden Se und Te eindimensional unendliche Spiralketten (s. oben): *catena*-Polyselen $^1_\infty$[Se] und -Polytellur $^1_\infty$[Te] Zweidimensional unendliche Tellurschichten $^2_\infty$[Te] liegen dem Interkalat $[Te_4 \cdot I_2]_\infty$ zugrunde, das durch langsames Auskristallisieren der hydrothermal in wässeriger 67 %-iger HI-Lösung aus Te/GeTe bei 170 °C entstehenden Produkte gewinnbar ist (abwechselnd Schichten aus zweidimensional über Flächen verknüpften Te_8-Würfeln und aus nebeneinander gepackten I_2-Molekülen, vgl. S. 488). Bezüglich der Hochdruckform $^3_\infty$[Te] (β-Po-Struktur) und den Normaldruckformen α- und β-$^3_\infty$[Po] mit dreidimensional unendlichen Raumstrukturen vgl. weiter oben und Tab. 13.13. Die Atomabstände (Tab. 13.13) entsprechen in den betreffenden Modifikationen Einfachbindungen, in den in der Gasphase bei hohen Temperaturen existierenden, teils para-, teils diamagnetischen Dichalkogenen Y_2 Doppelbindungen (gef. für $O_2/S_2/Se_2/Te_2$ 1.21/1.89/2.15/2.59 Å; den kurzen Abständen entsprechen hohe Dissoziationsenergien von 498 (O_2), 425 (S_2), 323 (Se_2), 260 (Te_2) 186 kJ mol^{-1} (Po_2)). In der Reihe S_8, Se_8, Te_8 nehmen gemäß Tab. 13.13 die Bindungswinkel YYY ab, die Diederwinkel zu, was einer Abflachung der Kronenform entspricht.

Eigenschaften. Beständigkeit. Zur Bildung der gasförmigen Moleküle Se_n aus Se_∞ werden 21.2 (Se_8), 21.9 (Se_7), 23.1 (Se_6), 29.7 (Se_5), 69.3 (Se_2) kJ mol^{-1} Se-Atome benötigt, sodass also Se_8 unter den metastabilen Se-Modifikationen am instabilsten ist (vgl. Schwefelmodifikationen, unter denen S_8 am stabilsten ist). In CS_2-Lösung liegen Se_8, Se_7 und Se_6 bei Raumtemperatur nebeneinander im Gleichgewicht vor (Hauptkomponente Se_8), wobei die Gleichgewichtseinstellung vergleichsweise rasch (in Stunden) erfolgt (bzgl. der Umwandlungsmechanismen vgl. Schwefel, S. 619). Die Dichte der Modifikationen nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Ordnungszahl des Chalkogens zu und beträgt für Schwefel/Selen/Tellur/Polonium rund 2.0/4.5/6.3/9.2 g cm^{-3}. Der Schmelzpunkt von Modifikationen eines bestimmten Chalkogens wächst mit der Anzahl und der Ordnungszahl der Chalkogenatome (z. B. $S_6/S_8/S_{12}$ = 100/120/148 °C; Se_6/Se_8 = 120/155 °C). Allerdings kann er mit abnehmender Molekülsymmetrie so stark sinken, dass eine Molekülvergrößerung mit einer Smp.-Abnahme verbunden ist (z. B. S_6/S_7 = 100/39 °C; S_5 sollte hiernach flüssig sein). Die Schmelzpunkte der polymeren Chalkogene durchlaufen ein Maximum bei Te_∞ (Tab. 13.13). Tatsächlich hängen sie als Depolymerisationspunkte für die Spaltung von Y_∞ in kleinere Moleküle Y_n von der mittleren Atom-

zahl n (nimmt möglicherweise in Richtung S → Po ab) und der Ordnungszahl von Y (nimmt in Richtung S → Po zu) zusammen.

3.1.6 Selen-, Tellur-, Polonium-Ionen. Chalkogenide

Chalkogen-Kationen

Darstellung. In Anwesenheit geeigneter Anionen ließen sich bisher folgende Kationen des Sauerstoffs (Oxidationsstufe +0.5; vgl. S. 565), Schwefels (Oxidationsstufen ca. +0.1 bis +0.5; vgl. S. 620), Selens (Oxidationsstufen ca. +0.1 bis +0.5; s. u.), Tellurs (Oxidationsstufen +0.2 bis +0.66; s. u.) und Poloniums (Oxidationsstufe +II); noch wenig eingehend untersucht; S. 725) gewinnen (vgl. hierzu Halogen-Kationen, S. 490):

$$O_2^+;\ S_4^{2+}, S_8^{2+}, S_{19}^{2+};\ Se_4^{2+}, Se_8^{2+}, Se_{10}^{2+}, Se_{17}^{2+};\ Te_4^{2+}, Te_6^{2+}, Te_6^{4+}, Te_7^{2+}, Te_8^{2+}, Te_8^{4+}, Te_{10}^{2+};\ Po^{2+}.$$

Nachfolgend sei auf die Se- und Te-Kationen näher eingegangen. Ihre Darstellung kann durch Oxidation der Chalkogene sowohl in Lösung als auch in der Fest-/Gasphase im Zuge von Transportreaktionen (vgl. S. 1657) erfolgen. So bilden sich in flüssigem Schwefeldioxid SO_2 in Anwesenheit von AsF_5 oder SbF_5 das Deca-, Octa-sowie Tetraselen-Dikation bzw. das Hexatellur-Tetrakation sowie Tetratellur-Dikation:

$$\tfrac{10}{8}\,Se_8 \xrightarrow[-\,AsF_3]{+\,3\,AsF_5} \underset{\text{rotbraun}}{Se_{10}^{2+}[AsF_6^-]_2};\quad Se_8 \xrightarrow[-\,SbF_3]{+\,5\,SbF_5} \underset{\text{grün}}{Se_8^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2};\quad \tfrac{1}{2}\,Se_8 \xrightarrow[-\,AsF_3]{+\,3\,AsF_5} \underset{\text{gelb}}{Se_4^{2+}[AsF_6^-]_2};$$

$$4\,Te \xrightarrow[-\,AsF]{+\,3\,AsF_5} \underset{\text{rot}}{Te_4^{2+}[AsF_6^-]_2};\quad 6\,Te \xrightarrow[-\,2\,AsF_3]{+\,6\,AsF_5} \underset{\text{orangegelb}}{Te_6^{4+}[AsF_6]_4}.$$

Auch andere Oxidationsmittel wie z. B. Peroxodisulfuryldifluorid $S_2O_6F_2$ in Fluoroschwefelsäure HSO_3F oder Schwefeltrioxid SO_3 in Schwefelsäure H_2SO_4 führen Se oder Te in Kationen über ($S_2O_6F_2$ oder SO_3 wirken auch ohne Lösungsmittel). Darüber hinaus entstehen die Kationen durch Komproportionierung oder Disproportionierung von Se, Te in $AlCl_3$-haltigen SO_2-Lösungen (z. B. Se/$SeCl_4$ oder Se_2Cl_2 ⟶ u. a. $Se_8^{2+}[AlCl_4^-]_2$). Die Tendenz des Selens und Tellurs zur Kationenbildung ist insgesamt größer als die des elektronegativeren Schwefels, die Acidität der Se- und Te-Kationen kleiner als die der S-Kationen. Demzufolge bilden sich bereits in konzentrierter Schwefelsäure bei leicht erhöhten Temperaturen stabile Se_8^{2+}- und Te_4^{2+}-Lösungen:

$$Se_8(Te_4) + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Se_8^{2+}(Te_4^{2+}) + 2\,HSO_4^- + SO_2 + 2\,H_2O.$$

(S_8 wird von H_2SO_4 nicht oxidiert; auch sind S-Kationen in H_2SO_4 und selbst in HSO_3F nicht stabil). Man nützt die Reaktion von Se und Te mit konz. H_2SO_4 zum qualitativen Nachweis der Chalkogene (Bildung einer grünen bzw. roten Lösung).

Das Heptaselen-, Hexatellur-, Heptatellur-, Octatellur-, sowie Decatellur-Dikation bzw. das Octatellur-Tetrakation gewinnt man ohne Lösungsmittel durch Reaktion von Selen bzw. Tellur u. a. mit Oxidationsmitteln wie $VOCl_3$, $NbOX_3$, WCl_6, WBr_5, WOX_4 (X = Cl, Br) in Ampullen bei 100–300 °C, wobei sich Salze der betreffenden Kationen an kälteren Stellen des Reaktionsgefäßes als Kristalle abscheiden, z. B.:

$$17\,Se \xrightarrow{(WCl_6)} Se_{17}^{2+}[WCl_6^-]_2;\quad 8\,Te \xrightarrow{(VOCl_3)} Te_8^{4+}[VOCl_4^{2-}]_2;\quad 8\,Te \xrightarrow{(WOCl_4)} Te_8^{2+}[WOCl_4^-]_2.$$

Strukturen. Im Se_{17}^{2+}-Kation (Gegenionen $NbCl_6^-$, $TaBr_6^-$, WCl_6^-) sind zwei gewellte Se_7-Ringe in Sesselkonformation über eine gewinkelte Se_3-Kette miteinander verbunden: $Se_7{-}Se{-}Se{-}Se{-}Se_7^{2+}$. Die beiden dreibindigen Se-Atome (Verknüpfungsstellen von Se-Ring

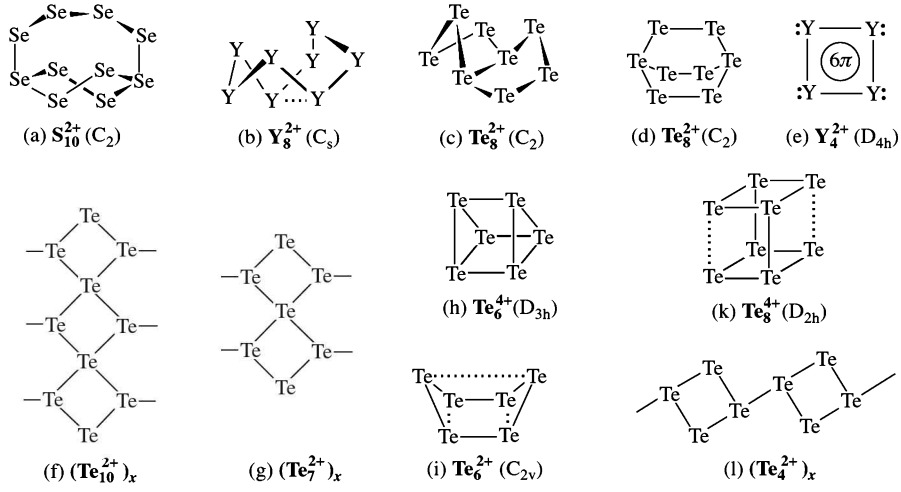
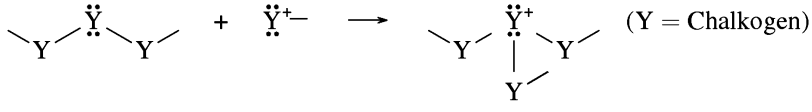


Abb. 13.65 Strukturen einiger Se- und Te-Kationen (Y = S, Se, Te).

und -Kette) tragen die positiven Ladungen und bilden zusammen mit den Selennachbarn eine Pyramide:



Das Kation Se_{10}^{2+} (Gegenionen AsF_6^-, SbF_6^-, SO_3F^-, $AlCl_4^-$) hat eine Käfigstruktur (Abb. 13.65a). Sein Bau lässt sich einerseits ausgehend von einem Se_6-Ring in Bootkonformation mit einem Se_4-Henkel, andererseits ausgehend von einem Se_8-Ring in Se_8^{2+}-Konformation mit einer Se_2-Brücke beschreiben (es existiert auch $Te_2Se_8^{2+}$, in welchem die beiden dreibindigen Se- durch Te-Atome ersetzt sind). Das Kation Se_8^{2+} (Gegenionen AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, $AlCl_4^-$; Se_8-Ring mit schwacher transanularer Bindung von 2.84 Å; Abb. 13.65b) und das Kation Se_4^{2+} (Gegenionen u. a. AsF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, AlX_4^-, SO_3F^-, $HS_2O_7^-$; planar-quadratischer 6π-Aromat; SeSe-Abstand mit 2.283 Å im Doppelbindungsbereich; vgl. Abb. 13.65e) sind analog den Kationen S_8^{2+} und S_4^{2+} strukturiert).

Anders als Se_{10}^{2+} ist Te_{10}^{2+} (in $Te_4^{2+}Te_{10}^{2+}[Bi_2Cl_8^{2-}]_2$) wie auch Te_7^{2+} (Gegenionen $NbOCl_4^-/Cl^-$, $NbOBr_4^-/Br^-$, $WOCl_4^-/Cl^-$, $WOBr_4^-/Br^-$) polymer. Und zwar liegen planare Te_{10}^{2+}- bzw. Te_7^{2+}-Einheiten aus drei bzw. zwei über gemeinsame Ecken verknüpften Te_4-Ringen vor (Abb. 13.65f, g), die zu gefalteten Bändern verknüpft sind (die Kationen enthalten – formal gesehen – quadratisch-planare Anionen $:Te:^{2-}$ und pyramidale Kationen $-:Te:^{+}$ zweiten aufgefundenen polymeren Te_7^{2+}-Struktur (Gegenion AsF_6^-) sind sesselförmige Se_6-Ringe über Te-Atome miteinander zu einer Kette verknüpft: $-Te-Te_6-Te-Te_6-$ (vgl. Se_{17}^{2+}). Das Kation Te_8^{2+} ist teils (Gegenion $ReCl_6^{2-}$) wie S_8^{2+} und Se_8^{2+} strukturiert (vgl. Abb. 13.65b; kondensierte Se_5-Ringe in Sesselform; transannulare Bindungen in $S_8^{2+}/Se_8^{2+}/Te_8^{2+}$ 2.85/2.84/3.15 Å), teils liegen Te_8^{2+}-Kationen mit kondensierten twistartigen Te_5-Ringen oder gewellten Te_6-Ringen vor (z. B. in $Te_8^{2+}[WCl_6^-]_2$ oder $Te_6^{2+}Te_8^{2+}[WCl_6^-]_4$; vgl. Abb. 13.65c oder d). Im Kation Te_6^{4+} (Gegenion AsF_6^-) nehmen die Te-Atome die Ecken eines trigonalen Prismas ein (Abb. 13.65h; Abstände innerhalb/zwischen den Te_3-Ringen ca. 2.67/3.10 Å). Die Struktur lässt sich im Sinne des MO-Modells ausgehend vom ringförmigen Te_3^{2+}-Kation (vier π-Eletronen) ableiten, das ein bindendes, mit einem Elektronenpaar besetztes π-MO und zwei energieentartete, mit jeweils einem Elektron gleichen Spins besetzte π^*-MOs aufweist. Zwei derartige Ringe sind über π^*-Wechselbeziehungen (S. 394) zu einem Assoziat verknüpft. Die Zweielektronenreduktion von

Te_6^{4+} führt zum Kation Te_6^{2+} (Gegenionen $AlCl_4^-$, $NbOCl_4^-$, $WOCl_4^-$), in welchem drei der ursprünglichen neun TeTe-Bindungen auf 3.29/3.67 Å verlängert vorliegen (vgl. Abb. 13.65i); es existieren auch Kationen $Te_nY_{6-n}^{2+}$ mit Y = S, Se und $n = 2.0$ bis 3.5). Analog S_4^{2+} und Se_4^{2+} bildet das Kation Te_4^{2+} (Gegenionen AsF_6^-, SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$, $AlCl_4^-$ usw.) einen planar-quadratischen 6π-Aromaten (TeTe-Abstand mit 2.688 Å im Doppelbindungsbereich; es existieren auch Kationen $Te_nSe_{4-n}^{2+}$ mit $n = 1$ bis 4; Abb. 13.65e). In anderen Salzen liegt das Tetratellur-Dikation als Dimeres Te_8^{4+} (Gegenion $VOCl_4^{2-}$) vor, das einen Kubus mit zwei verlängerten Seiten bildet (Abb. 13.65k). Polymeres $[Te_4^{2+}]_n$ findet sich in $Te_4^{2+}Te_{10}^{2+}[Bi_2Cl_8^{2-}]_2$, wobei Te_4-Ringe miteinander über TeTe-Bindungen zu Ketten verknüpft sind (Abb. 13.65l). In polymerem $[Te_6^{2+}]_x$ (Gegenion $HfCl_6^{2-}$) sind Te_5-Ringe über Te-Atome miteinander zu einer Kette verknüpft: $-Te-Te_5-Te-Te_5-$, während in polymeren $[Te_8^{2+}]_x$ (Gegenionen $U_2Br_{10}^{2-}$, $Bi_4Cl_{14}^{2-}$) Te_6-Ringe über −Te−Te-Gruppen zur Kette verbunden sind: $-Te-Te-Te_6-Te-Te-Te_6-$.

Chalkogen-Anionen. Chalkogenide

Darstellung. In Anwesenheit geeigneter Kationen (Alkalimetall-, Erdalkalimetall-, Ammonium-, Phosphonium-Kationen usw.) ließen sich bisher folgende Anionen des Sauerstoffs (S. 193669a508), Schwefels (S. 622), Selens (s. unten), Tellurs (s. unten; es fehlen noch Te_9^{2-}, Te_{10}^{2-}, Te_{11}^{2-}) und Poloniums (noch wenig eingehend untersucht, S. 701) gewinnen (vgl. Halogen-Anionen, S. 493).

O^{2-}, O_2^{2-}, O_2^-, O_3^-; S_n^{2-} (n = 1 bis groß), S_n^- (n = 2, 3, 4, 6);
Se_n^{2-} (n = 1–11), Se_n^- (n = 2, 3); Te_n^{2-} (n = 1–13), Te_n^- (n = 2, 6), Te_6^{3-}; Po^{2-}.

Nachfolgend sei auf Selenide M_2Se_n und Telluride M_2Te_n (M z. B. Alkalimetall oder ½ Erdalkalimetall) näher eingegangen. Ihre Darstellung erfolgt u. a. aus den Metallen und Chalkogeniden ohne Lösungsmittel (Zusammenschmelzen) oder in Solvenzien (MeOH, NH_3 usw.), wobei in letzterem Fall gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur unter Druck gearbeitet wird (solvothermische Synthese). Die Bildungstendenz von Oligoseleniden Se_n^{2-} aus Se^{2-} und Se_8 in Wasser ist geringer als die von Oligosufiden S_n^{2-} aus S^{2-} und S_8. Die Synthese von Se_n^{2-} – nicht aber von Te_n^{2-} – gelingt jedoch in alkalischer Lösung. Durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Selen oder Tellur in flüssigem Ammoniak oder von Selen auf Na_2Se in Ethanol, das $R_4N^+Cl^-$ enthält, entstehen rote bis schwarzgrüne Oligoselenide Se_n^{2-} (n = 2–7) bzw. rote bis schwarzviolette Oligotelluride Te_n^{2-} (n = 2–5). Verbindungsbeispiele sind etwa die Selenide $M^I{}_2Se_n$ (M^I = Alkalimetall), $[M^{II}(Krone)]Se_n$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba), $(R_4N)_2Se_n$, $(R_4P)_2Se_n$ (z. B. $(Ph_4P)_2Se_{11}/(Ph_3PNPPh_3)_2Se_{10}$) sowie entsprechende Telluride (hier auch Cs_2Te_{13}, Cs_3Te_{22}, Cs_4Te_{28}, s. u.). Die Selenide und Telluride sind hydrolyse- und oxidationsempfindlich.

Strukturen. Farbloses Monoselenid Se^{2-} liegt in $M^I{}_2Se$ (M^I = Li, Na, K: Li_2O-Struktur) und $M^{II}Se$ vor (M^{II} = Mg, Ca, Sr, Ba: NaCl-Struktur; M^{II} = Be, Zn, Ca, Hg: ZnS-Struktur). Die Anionen Se_2^{2-} bis Se_7^{2-} sind kettenförmig-gewinkelt entsprechend grauem Selen gebaut. Offensichtlich existieren auch – mit S_2^-, S_3^-, S_4^- vergleichbare – Radikalanionen des Selens (z. B. rotes Se_2^- in Sodalith-Käfigen). Oligoselenide mit mehr als 7 Se-Atomen stabilisieren sich entsprechend einer gewissen – bei Schwefel nicht gegebenen und bei Tellur ausgeprägten – Tendenz zur Erhöhung der Koordinatenzahl des Chalkogens im Sinne der Gleichung in Abb. 13.66 unter Bildung von T-förmigen bzw. quadratisch-planaren Se-Atomen (nicht-klassische Chalkogenide mit hypervalenten Chalkogenatomen):

Dem Dianion Se_9^{2-} des Selenids $[Sr(Krone)]_2Se_9$ liegt etwa ein Se_6-Ring mit einer Se_3-Seitenkette zugrunde (Abb. 13.67). Die Ionen Se_{10}^{2-} und Se_{11}^{2-} der Selenide $(Ph_3PNPPh_3)_2Se_{10}$ und $(Ph_4P)_2Se_{11}$ weisen andererseits die in Abb. 13.67 veranschaulichten Strukturen mit zwei sesselkonformierten, über ein gemeinsames Atompaar bzw. Atom kondensierten Se_6-Ringe auf. Schließlich kommt dem Anion Se_8^{2-} des Selenids Cs_2Se_8 die doppelte Molekülformel Se_{16}^{4-} zu; es

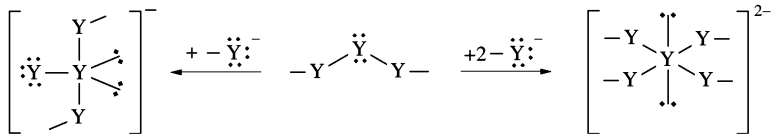


Abb. 13.66

leitet sich vom bicyclischen Se_{11}^{2-}-Ion durch Ersatz eines Se_5^{2-}-Ringteils gegen zwei Se_5^{2-}-Ketten ab (Abb. 13.67).

Monotellurid Te^{2-} und Monopolonid Po^{2-} liegen in M^I_2Te, $M^{II}Te$ sowie M^I_2Po und $M^{II}Po$ vor (Kationen und Strukturen wie im Falle M^I_2Se, $M^{II}Se$, oben). Der Bau der Di-, Tri- und Tetratelluride Te_2^{2-}, Te_3^{2-} und Te_4^{2-} entspricht Ausschnitten aus der Helix des grauen Tellurs (vgl. S_n^{2-}-Struktur, S. 622). Offensichtlich existieren auch mit S_n^- vergleichbare Radikalkationen Te_n^- (z. B. blaues Te_2^- in Sodalith-Käfigen; Te_6^- s. unten). Das Pentatellurid Te_5^{2-} liegt in $(Ph_3PNPPh_3)_2Te_5$ als monomere Kette vor und bildet in Rb_2Te_5 sowie Cs_2Te_5 gemäß Abb. 13.67 unterschiedlich konformierte Bänder aus sesselförmigen Te_6-Ringen (gemeinsame Te-Atome in 1- und 4-Stellung) mit quadratisch-planaren und gewinkelten Te-Atomen bzw. – anders gesehen – Bänder aus oxidativ miteinander verknüpften planar-quadratischen $TeTe_4^{6-}$-Baugruppen.

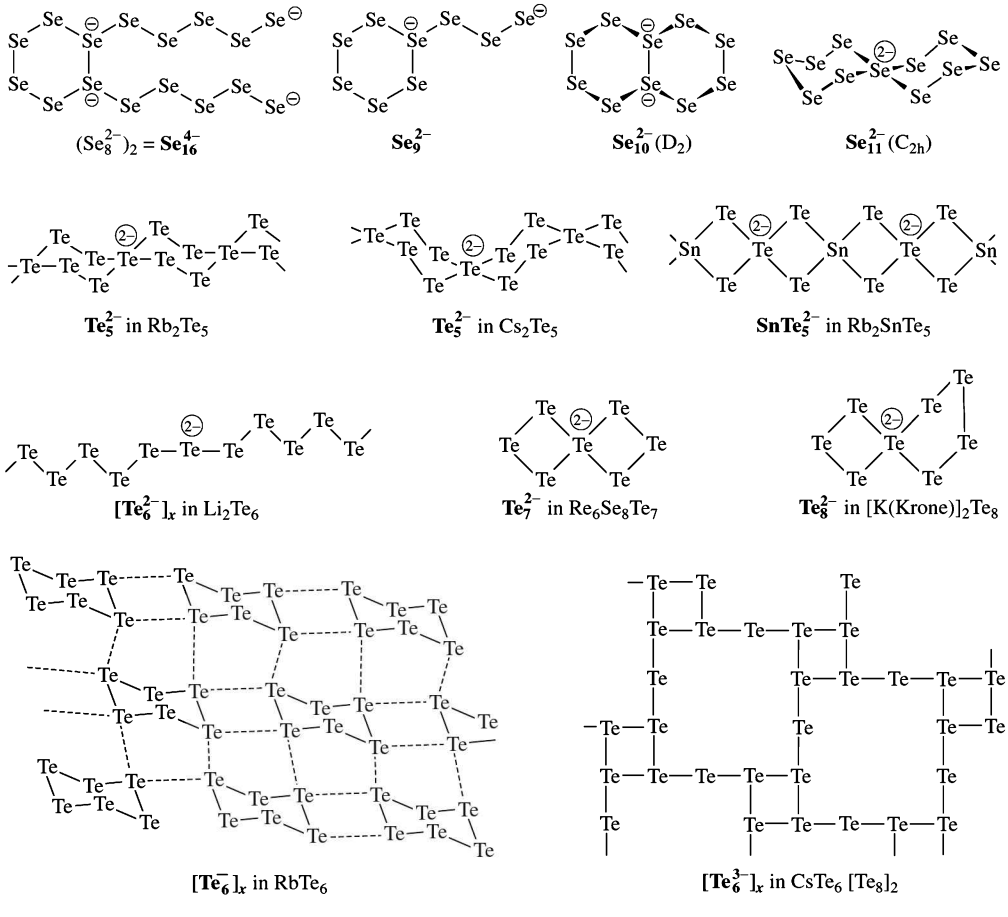


Abb. 13.67 Strukturen von Seleniden und Telluriden.

Das planare, formal aus einer Addition von 2 Te^{2-} an Te_3^{2-} hervorgehende $TeTe_4^{6-} = Te_5^{6-}$-Ion findet sich auch in Ga_2Te_5, K_2SnTe_5 und Rb_2SnTe_5 (Abb. 13.67). Unter den Hexatelluriden erinnert das ringförmige Radikalanion Te_6^- in $RbTe_6$ an das ebenfalls ringförmige Hexasulfid S_6^- (S. 622). Es ist gemäß Abb. 13.67 mit anderen Te_6^--Ionen über schwächere Bindungen zu einer gefalteten $[Te_6^-]_x$-Schicht verknüpft. Das Te_6^{2-}-Ion ist in $Cs_4Te_{28}=[Cs_2Te_6]_2[Te_4]_2[Te_8]$ monomer (schwache Bindungen zu quadratisch-planaren Te_4; Te_8 fungiert als freier Gast) und in Li_2Te_6 polymer (Abb. 13.67). In letzterem Falle sind gewinkelte Te_5-Einheiten über Te-Atome verknüpft, die ihrerseits digonal vom Te-Atom der Te_5-Gruppen koordiniert werden (formal Addition von zwei Te_5^{2-} mit je einem Ende an Te). Das Hexatellurid Te_6^{3-} in $Cs_3Te_{22} = Cs_3Te_6[Te_8]_2$ ist ebenfalls polymer und bildet im Sinne der Abb. 13.67 eine planare $[Te_6^{3-}]_x$-Schicht (in letzterem Salz sind die Te_8-Ringe zwischen die $[Te_6^{3-}]_x$-Schichten eingelagert). Die Hepta-und Octatelluride Te_7^{2-} (planar in $[Re_6Te_8]Te_7$) und Te_8^{2-} (ein Te oberhalb planarem Te_7) sind bicyclisch gebaut, wobei zwei Te_4-Ringe bzw. ein Te_4- und ein Te_5-Ring gemäß Abb. 13.67 jeweils ein gemeinsames, planarkoordiniertes Te-Atom haben (formal Addition von zwei Te_3^{2-} bzw. Te_3^{2-} und Te_4^{2-} mit beiden Enden an Te^{2+}; vgl. Se_{11}^{2-}; man kennt auch $Te(S_5)_2^{2-}$, $Te(S_7)_2^{2-}$, $Te(S_5)(S_7)^{2-}$). Die Dodeca- und Tridecatelluride Te_{12}^{2-} in Cs_2Te_{12} und Te_{13}^{2-} in Cs_2Te_{13} sind monomer.

3.1.7 Selen, Tellur, Polonium in Verbindungen

Die Chalkogene Y = Se, Te, Po treten gegenüber elektropositiven Partnern im Wesentlichen in der Oxidationsstufe −II (z. B. H_2Y, Na_2Y), gegenüber elektronegativen Partnern hauptsächlich in den Oxidationsstufen +II (z. B. $YHal_2$), +IV (z. B. $YHal_4$, H_2YO_3) bzw. +VI auf (z. B. YF_6, YO_3). Die sechswertige Stufe von Se und Po bildet sich dabei weniger leicht als jene von S und Te (vgl. die Halogen- und Sauerstoffverbindungen der Chalkogene). Man kennt auch Verbindungen mit negativ bzw. positiv einwertigem sowie gebrochenwertigem Se bzw. Te (z. B. Se_n^{2-}, Te_n^{2-}, Se_2Cl_2, Te_2Cl, Te_3Cl_2, Se_8^{2+}, Te_4^{2+}).

Koordinationszahlen. Eins (O=C=Se, O=C=Te, $MoSe_4^{2-}$), zwei (gewinkelt in Se_8, Te_∞, H_2Y; linear in $Cp(CO_2)CrSeCr(CO)_2Cp$), drei (trigonal-planar in SeO_3 (g), TeO_3 (g); pyramidal in $SeOCl_2$, TeO_3^{2-}), vier (tetraedisch in SeO_2Cl_2, SeO_4^{2-}; wippenförmig in R_2SeX_2, TeO_2), fünf (quadratisch-pyramidal in $SeOCl_2 \cdot 2\,py$, TeF_5^-; trigonal-bipyrmidal in YO_5^{4-}), sechs (oktaedrisch in YF_6, YBr_6^{2-}, Po, CaPo; trigonal-prismatisch mit NiAs-Strukturen in VSe, CrSe, ScTe, MnTe, MgPo; pentagonal-pyramidal in $MeTeI(S_2CNEt_2)_2$), sieben (pentagonal-bipyramidal in $PhTe(S_2CNEt_2)_2$, $S_2P(OEt)_2$), acht (antikubisch in TeF_8^{2-}, kubisch in Na_2Po, PoO_2).

Bindungen. Die Tendenz zur Ausbildung von Doppelbindungen nimmt mit steigender Ordnungszahl des Chalkogens ab (O=C=O stabil, S=C=S metastabil, Se=C=Se instabil, Te=C=Te selbst bei tiefen Temperaturen instabil; SO_2 monomer, SeO_2/TeO_2 eindimensional/dreidimensional polymer). Die Tendenz zur Bildung von YY-Ketten mit normalvalentem Y sinkt in Richtung S, Se, Te ($Se_2O_5^{2-}$ hat zum Unterschied von $S_2O_5^{2-}$ die Konstitution $O_2Y-O-YO_2^{2-}$ anstatt $O_2Y-YO_3^{2-}$), die Bildung von Y_n-Clustern mit hypervalentem Y wächst in gleicher Richtung (vgl. Chalkogenide Y_n^{2-}).

3.2 Wasserstoffverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums

i **Physiologisches.** H_2Se ist noch giftiger als H_2S und greift die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs heftigste an (Selenschnupfen). Entsprechendes gilt für H_2Te und – in besonderem Maße, wegen seiner Radioaktivität – für H_2Po.

Die Zahl zugänglicher Chalkogenwasserstoffe nimmt gemäß folgender Zusammenstellung in Richtung der Schwefelwasserstoffe, ausgehend sowohl von den Wasserstoffverbindungen des

Sauerstoffs als auch Poloniums, zu:

H_2O, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4; H_2S_n ($n = 1$ bis über 30)
H_2Se, H_2Se_2; H_2Te, H_2Te_2; H_2Po.

Hierin kommt die hohe Tendenz des Schwefels zur Bildung von Elementketten zum Ausdruck. Nachfolgend sei auf die Selane, Tellane, Polane näher eingegangen.

Darstellung. Monoselan, -tellan, -polan. Anders als die exothermen Verbindungen H_2O ($\Delta H_f = -286\,kJ\,mol^{-1}$) und H_2S ($\Delta H_f = -21\,kJ\,mol^{-1}$), stellen H_2Se, H_2Te und H_2Po zunehmend endotherme Verbindungen dar:

$$73.0\,kJ + Se + H_2 \rightleftharpoons H_2Se;\ 99.6\,kJ + Te + H_2 \rightleftharpoons H_2Te;\ >100\,kJ + Po + H_2 \rightleftharpoons H_2Po\,.$$

Eine Darstellung aus den Elementen kann demgemäß nur bei hohen Temperaturen erfolgen (H_2Se: >350 °C mit maximaler Ausbeute von 64 % bei 520 °C; H_2Te >600 °C mit minimaler Ausbeute; H_2Po nicht auf diese Weise gewinnbar). Bei Raumtemperatur entstehen die betreffenden Verbindungen, wenn man atomaren Wasserstoff verwendet. So lässt sich Te durch kathodische Reduktion gewinnen; auch führt die Reduktion von Po mit $H_{nasc.}$ (Mg in Salzsäure) zu H_2Po (bisher genutzte Methode zur H_2Po-Darstellung in Spuren). Im Übrigen lassen sich H_2Se und H_2Te durch Protolyse von Seleniden und Telluriden M_nY_m wie Fe_2Se_3, Al_2Se_3, FeSe, MgSe, Al_2Te_3, MgTe herstellen, z. B.:

$$Al_2Se_3 + 6\,HCl \longrightarrow 3\,H_2Se + 2\,AlCl_3;\quad Al_2Te_2 + 6\,HCl \longrightarrow 3\,H_2Te + 2\,AlCl_3\,.$$

Diselan, -tellan. H_2Se_2 entsteht offensichtlich bei der Reduktion von H_2SeO_3 mit nascierendem Wasserstoff (Al in Salzsäure) als zersetzliche Verbindung. H_2Te_2 lässt sich im Massenspektrometer durch Neutralisation von $H_2Te_2^+$ (aus iBu_2Te_2 durch Elektronenstoß) mit $C_6H_5NMe_2$ als kurzlebiges Teilchen gewinnen. Noch höhere Selane und Tellane sind unbekannt, jedoch ist ein Selenotrisulfan HS-Se-SH zugänglich.

Physikalische Eigenschaften. Monoselan und -tellan sind unangenehm riechende (H_2Se riecht nach Knoblauch), giftige (vgl. Physiologisches), leicht zu verdichtende (Sdp./Smp. = −41.3/−65.73 °C (H_2Se), −2.3/−51 °C (H_2Te); Dichten beim Sdp. 2.12 und 2.65 g cm^{-3} farblose Gase, Monopolan ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp./Smp. = −35.3/36.1 °C). Die Abstände HSe/HTe betragen 1.46/1.69 Å, die Winkel HSeH/HTeH 91.0/89.5°.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Als endotherme Verbindungen sind H_2Se, H_2Te, H_2Po unbeständiger als H_2S. Wegen der geringen Zerfallsgeschwindigkeit zersetzt sich H_2Se bei Raumtemperatur im Dunkeln aber nur sehr langsam, während H_2Te und H_2Po unter diesen Bedingungen instabil sind (H_2Se, H_2Te, H_2Po müssen unter Lichtausschluss, H_2Te und H_2Po zudem bei niedrigen Temperaturen gewonnen werden; H_2Te zerfällt langsam ab ca. 0 °C).

Säure-Base-Verhalten. Die Stärke der gemäß

$$H_2Y \rightleftharpoons H^+ + HY^-,\quad HY^- \rightleftharpoons H^+ + Y^{2-}$$

als Säuren wirkenden Chalkogenwasserstoffe wächst in Richtung H_2O bis H_2Po. Die erste Dissoziationskonstante beträgt für H_2Se $1.88 \cdot 10^{-4}$ und für H_2Te $8.9 \cdot 10^{-3}$ und liegt damit in der Größenordnung der Dissoziationskonstanten von HNO_2 ($4.5 \cdot 10^{-4}$), HF ($7.2 \cdot 10^{-4}$) sowie H_3PO_4 ($8.1 \cdot 10^{-3}$). Die Dissoziationskonstanten in der zweiten Stufe liegen für H_2Se/H_2Te in der Größenordnung von $10^{-11}/2 \cdot 10^{-11}$. Als zweibasige Säuren bilden Selan, Tellan und Polan Hydrogenchalkogenide der Formel M^IHY (bisher einige Se-Verbindungen, eine Te-Verbindung $(Ph_4P)HTe$, keine Po-Verbindung isoliert) sowie normale Selenide, Telluride, Polonide M^I_2Y. Die betreffenden Alkali- und Erdalkalichalkogenide sind farblos, die Schwermetallchalkogenide wie die entsprechenden Sulfide (S. 626) mehr oder weniger stark farbig, in Wasser – teils auch

in Säuren – unlöslich und durch Einwirkung der Chalkogenwasserstoffe auf die Schwermetall-Salzlösungen darstellbar. Die Stärke der gemäß $H_2Y + H^+ \rightleftharpoons H_3Y^+$ als Basen wirkenden Chalkogenwasserstoffe sinkt in Richtung H_2O bis H_2Po. H_2Se lässt sich in HF/SbF_5 bei −78 °C noch unter Bildung von farblosem $H_3Se^+SbF_6^-$ protonieren (H_3Se^+: pyramidaler Bau; C_{3v}-Symmetrie), das Salz zersetzt sich aber bei −60 °C in H_2, Se, HF und SbF_5. H_2Te zerfällt in HF/SbF_5 selbst bei tiefen Temperaturen in H_2 und Te. Die höheren Chalkogenwasserstoffe H_2Y_n (Y = Se, Te), die in Substanz sehr instabil (H_2Y_2) bzw. unzugänglich sind ($H_2Y_{>2}$), existieren in Form von Oligochalkogeniden Y_n^{2-} (vgl. S. 701).

Redox-Verhalten. Entsprechend der geringeren Beständigkeiten sind H_2Se und insbesondere H_2Te (Entsprechendes gilt für H_2Po) stärkere Reduktionsmittel als H_2S. Aus wässeriger H_2Se-Lösung fällt demgemäß unter Lufteinwirkung bald rotes Selen, aus wässeriger H_2Te-Lösung augenblicklich graues Tellur aus ($H_2Y + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + Y$; H_2Se, H_2Te, H_2Po müssen unter Luftausschluss gewonnen werden).

3.3 Halogenverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums

3.3.1 Überblick

Von Selen, Tellur, Polonium (E) sind Halogenide der Formeln E_nX_2 ($n = 2, 3, 4$; nicht Po) und EX_n ($n = 2, 4, 6$) bekannt (vgl. Tab. 13.14). Die Strukturen der Selenhalogenide entsprechen dem Bau analog zusammengesetzter Schwefelhalogenide (s. dort und unten), während die Tellurhalogenide als Folge der Clusterbildungstendenz von Te zum Teil (Te_nX_2) deutlich andere Struktur aufweisen (s. unten) und die Poloniumhalogenide (Strukturen im Detail unbekannt; dichteste Br^--Packung in $PoBr_4$) als Folge des metallischen Charakters von Po wohl bis auf PoF_6 Salzstrukturen besitzen. Die Darstellung der Halogenide (vgl. S. 549) erfolgt durch Halogenierung der Chalkogene ($\longrightarrow E_2X_2$, EX_2, EX_4, EF_6), Dehalogenierung der Chalkogentetrahalogenide ($\longrightarrow E_2X_2$, E_nX_2) sowie Halogenidierung von Chalkogendioxiden insbesondere mit Halogenwasserstoffen ($EO_2 + 4\,HX \longrightarrow EX_4 + 2\,H_2O$).

Stabilität. Die Bildungstendenz der Selen-, Tellur- und Poloniumhalogenide nimmt wie die der Schwefelhalogenide in Richtung Fluoride > Chloride > Bromide > Iodide ab (vgl. z. B. ΔH_f von TeX_4 in Tab. 13.14). Unter den Hexahalogeniden sind die Selenverbindungen (und wohl auch Poloniumverbindungen) thermodynamisch instabiler als die Schwefel- und Tellurverbindungen (vgl. ΔH_f von EF_6 in Tab. 13.14; kein SeF_5Br im Unterschied zu SF_5Br und TeF_5Br). Dies steht in Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass sich die höchsten Oxidationsstufen von Elementen der 4. und 6. Periode weniger leicht als solche von Elementen der 3. und 5. Periode bilden (vgl. hierzu S. 340, 514). Die Bildungstendenz der Chalkogentetrahalogenide wächst in der Reihe $SX_4 < SeX_4 < TeX_4$ (< PoX_4) (vgl. ΔH_f für EF_4, ECl_4 in Tab. 13.6 und 13.14). Dies dokumentiert sich u. a. darin, dass für Schwefel nur ein Tetrafluorid und Tetrachlorid existiert, während Selen zudem ein Tetrabromid und Tellur sowie Polonium sogar ein Tetraiodid bilden. Auch sinkt die Tendenz zur Spaltung der Tetrahalogenide gemäß $EX_4 \rightleftharpoons EX_2 + X_2$ in Dihalogenide in Richtung $SX_4 > SeX_4 > TeX_4 > PoX_4$ und $EI_4 > EBr_4 > ECl_4 > EF_4$ (dass TeF_4 thermolabiler als $TeCl_4$ ist, beruht auf der bei $TeCl_4$ nicht gegebenen Möglichkeit zur exothermen Disproportionierung nach $3\,TeX_4 \longrightarrow Te + 2\,TeX_6$; die entsprechenden Disproportionierungen von SeF_4 und wohl auch PoF_4 sind endotherm). Alle Seleniodide sind endotherme Verbindungen, die sich wegen ihrer hohen kinetischen Zersetzlichkeit – anders als die zwar endothermen aber weniger labilen Schwefeliodide – bisher selbst bei tiefen Temperaturen nicht isolieren ließen (es existieren jedoch kationische und anionische Iodide, Tab. 13.14).

Säure-Base-Verhalten. Die Chalkogenhalogenide wirken sowohl als Halogenidakzeptoren (z. B. Bildung von $E_2X_4^{2-}$, EX_3^-, EX_4^{2-}, EX_5^-, EX_6^{2-}), als auch als Halogeniddonatoren (u. a. Bildung von EX_3^+).

Tab. 13.14 Selen-, Tellur-, Poloniumhalogenide E_mX_n (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C] bzw. Sblp. [°C]/ΔH_f [kJ mol^{-1}]; Z = Zersetzung).

[a]	E_nX_m	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
< +I	E_nX_2	–	Se_nCl_2 ($n > 2$) In organischen Medien	Se_nBr_2 ($n > 2$)[b] In organischen Medien	Se_nI_2[c]
			Te_2Cl Te_3Cl_2 D'grau Schwarz metastab. Smp. 239 °C	Te_2Br Dunkelglänzend 5°/225 °C, Z	Te_2I Dunkelglänzend $Te_n \cdot n/4\ I_2$ (s. Text)
+I	E_2X_2	Se_2F_2 Instabil in Tieftemp.-Matrix	Se_2Cl_2[d] Braungelbe Flüssigk. −85°/127 °C/−84 kJ	Se_2Br_2[d] Dunkelrote Flüssigk. 5°/225 °C, Z	Se_2I_2[c] Instabil; Zwischenprodukt: $Se_2Cl_2 + 2\ I^-$
		–	Te_2Cl_2 Braungelbe Flüssigk.	Te_2Br_2 (wohl zugänglich)	α-TeI ← β-TeI Dunkel Dunkel Smp. 185° metastab.
+II	EX_2	SeF_2 Instabil in Tieftemp.-Matrix	$SeCl_2$ Rotes Öl, Z, −30 kJ in Gas, Lösg. zugänglich	$SeBr_2$ Rotbraunes, fest, Z in Gas, Lösg. zugänglich	SeI_2[c] Instabil; Zwischenprodukt: $SeCl_2 + 2\ I^-$
		–	$TeCl_2$ Nur Gasphase[e] ΔH_f (g) −69 kJ	$TeBr_2$ Nur Gasphase[e] ΔH_f (g) + 15 kJ	TeI_2 Nur Gasphase ΔH_f (g) + 82 kJ
		–	$PoCl_2$[f] Dunkelrote Krist. 355°/130 °C	$PoBr_2$[f] Purpurfarb. Krist. Smp. 270 °C	PoI_2[f] Dunkelrote Krist. (verunreinigt)
+IV	EX_4	SeF_4 Farblose Flüssigk. −9.5°/101.6°/−850 kJ	$SeCl_4$[g] Farblose Kristalle 306°/196 °C/−184 kJ	$SeBr_4$[h] Orangefarb. Krist. Smp. 123 °C	SeI_3^+, SeI_6^{2-} Gegenionen z. B. $Sb_2F_{11}^-$, pyH^+
		TeF_4 Farblose Kristalle 130°/374°/−1036 kJ	$TeCl_4$[i] Blassgelbe Krist. 223°/394°/−315 kJ[j]	$TeBr_4$[i] Gelbe Kristalle 388°/414°/−188 kJ[j]	TeI_4 (α–ε)[i] Schwarze Kristalle 280°/283°/−69 kJ[j]
		PoF_4[f] Farblose Krist.	$PoCl_4$[f] Hellgelbe Krist. extrapol. 300°/390 °C	$PoBr_4$[f] Rote Kristalle 330°/360°/200 mbar	PoI_4[f] Schwarze Kristalle Smp. 200 °C
+VI	EX_6	SeF_6[j] Farbloses Gas −46.6°/−34.8°/−1030 kJ	SeF_5Cl Farbloses Gas −19°/4.5 °C	–	–
		TeF_6[k] Farbloses Gas −37.6°/−38°/−1319 kJ	TeF_5Cl Farbloses Gas −28°/13.5 °C	TeF_5Br (verunreinigt)	–
		PoF_6[f] Farbl. Krist., flüchtig	–	–	–

a Oxidationsstufe.
b α-Form; metastabile β-Form: Smp. −46 °C.
c Es existieren Kationen $Se_2I_4^{2+}$, $Se_6I_2^{2+}$, Se_6I^+ mit den Oxidationsstufen +III, +2/3, +1/3 des Selens. In CS_2-Lösung sollen Se_3I_2, Se_2I_2, SeI_2 existieren.
d Gemischte Dihalogenide: BrSeSeCl, ClSeSCl, BrSeSCl, ClSeSBr, BrSeSBr aus Se_2Cl_2/Se_2Br_2, Se_2X_2/S_2X_2.
e $TeCl_2$ und $TeBr_2$ sollen in kondensierter Phase durch Halogenierung von geschmolzenem Te mit CCl_2F_2 und $CBrF_3$ entstehen, jedoch wurde die weitere Natur der gebildeten Produkte nie durch Strukturstudien geklärt.
f Darstellung: Halogenierung (PoX_2, PoX_4, PoF_6), Dehalogenierung (PoX_2 aus $PoCl_4/SO_2$, $PoBr_4/H_2S$, PoI_4/Wärme; PoF_4 aus PoF_6/Wärme), Halogenidierung (PoX_4 aus PoO_2/HX). Eigenschaften: PoX_4 zerfällt in der Wärme in PoX_2 und X_2; Bildung der Halogenokomplexe PoX_5^- und PoX_6^{2-}.
g α-Form; β-Form: Farblose, unterhalb 180 °C metastabile Kristalle, Smp. im geschlossenem System.
h α-Form; β-Form: Orangerote, unterhalb 50 °C metastabile Kristalle.
i Gemischte Tetrahalogenide: $TeBr_2Cl_2$ (gelbe Festsubstanz; Smp. 292 °C, Sdp. 415 °C); $TeBr_2I_2$ (granatrote Kristalle, Smp. 325 °C, Sdp. 420 °C, Zers.).
j Für Te(f) + Cl_2(g)/Br_2(fl)/I_2(f) ⟶ TeX_4(g) beträgt ΔH_f −208/−59/+62 kJ mol^{-1}; Smp. und Sdp. im geschlossenem System.
k Smp. bei 2 atm.

Nachfolgend sei auf die Halogenide des Selens und Tellurs näher eingegangen. Beide Elemente (wohl auch Polonium) bilden zudem Halogenidoxide der Formel $SeOX_{2/4}$ (Seleninyldi- und -tetrahalogenide), SeO_2X_2 (Selenonyldihalogenide), $TeOX_2$ und $TeOX_4$, die als Derivate der Chalkogenigen und Chalkogensäuren bei letzteren abgehandelt werden.

3.3.2 Selenhalogenide

Hexahalogenide (Tab. 13.14). Die Darstellung von Selenhexafluorid SeF_6 erfolgt aus den Elementen (O_h-Symmetrie, oktaedrischer Bau, SeF-Abstand 1.688 Å). Es ist reaktiver als SF_6, setzt sich aber wie das Schwefelhexafluorid unter Normalbedingungen nicht mit Wasser um. Selenchloridpentafluorid SeF_5Cl wird durch Chlorierung von $CsSeF_5$ (aus CsF und SeF_4, s. u.) mit $ClOSO_2F$ erhalten. Ein Se_2F_{10} existiert nicht.

Tetrahalogenide. Die Darstellung von Selentetrafluorid SeF_4, -tetrachlorid $SeCl_4$ und -tetrabromid $SeBr_4$ erfolgt aus den Elementen sowie durch Halogenidierung von SeO_2 mit SF_4, BrF_3 bzw. HX. Ein Selentetraiodid SeI_4 ist nicht erhältlich, aber SeI_3^+, SeI_6^{2-} (man kennt pyramidale Kationen: YX_3^+ (Y = S, Se, Te und X = F, Cl, Br, I) mit Ausnahme von SI_3^+).

Strukturen. Der Bau von: SeF_4 entspricht dem von: SF_4 (wippenförmig, C_{2v}-Symmetrie). Die nicht-starren (fluktuierenden) Moleküle assoziieren mit steigender Konzentration zunehmend über schwache intermolekulare Fluorobrücken, wobei im kristallinen Zustand die Koordination von Selen zu einem verzerrten Oktaeder ergänzt wird (vgl. kristallines TeF_4). Der Bau von: $SeCl_4$ und: $SeBr_4$ entspricht andererseits der tetrameren Struktur von: TeX_4 (S. 711; Verknüpfung von pyramidalen SeX_3^+-Einheiten über X^--Brücken zu einer Kubanstruktur $[SeX_3^+X^-]_4 = Se_4X_{16}$).

Reaktivität (vgl. Abb. 13.68). Die Selentetrahalogenide treten ähnlich wie die Tellurtetrahalogenide als Donatoren mit Lewis-Säuren wie AsF_5, SbF_5, $SbCl_5$, AlX_3 und als Akzeptoren mit Lewis-Basen wie Halogenid X^- zusammen. In ersteren Fällen bilden sich Komplexe mit dem Kation $:SeX_3^+$ (X = F, Cl, Br, I; isoelektronisch mit AsX_3; C_{3v}-Symmetrie, pyramidaler Bau; $SeI_3^+MF_6^-$ gewinnt man – da SeI_4 unbekannt – aus Se, I_2, MF_5 in flüssigem SO_2), in letzteren Fällen $\mathbf{SeX_6^{2-}}$ (X = Cl, Br, I: O_h-Symmetrie, regulär oktaedrischer Bau; X = F: C_{3v}-Symmetrie, verzerrt-oktaedrisch), $\mathbf{SeX_5^-}$ (SeF_5^- (a): isoelektronisch mit BrF_5, XeF_5^+; quadratisch-pyramidaler Bau; $(SeX_5^-)2 = Se_2X_{10}^{2-}$ (b): kantenverknüpfte SeX_6-Oktaeder mit X = Cl, Br; $(SeCl_5^-)_n$ (c): *cis*-eckenverknüpfte $SeCl_6$-Oktaeder), $\mathbf{Se_3X_{13}^-}$ (X = Cl, Br; vgl. bei Te) und $\mathbf{Se_2Cl_9^{2-}}$ (d) (flächenverknüpfte $SeCl_6$-Oktaeder; bei allen Chloro-, Bromo- und Iodokomplexen – nicht jedoch Fluorokomplexen – bleibt das freie Elektronenpaar stereochemisch unwirksam).

Lösungen von SeF_4, $SeCl_4$, $SeBr_4$ bzw. SeO_2 in Flusssäure, konzentrierter Chlor-, Brom- bzw. Iodwasserstoffsäure enthalten die Ionen SeF_5^-, $SeCl_6^{2-}$, $SeBr_6^{2-}$, SeI_6^{2-} (Isolierung durch Fällung mit geeigneten Kationen wie protoniertes Pyridin). Flüssiges SeF_4 dissoziiert in geringem Ausmaß nach $2\,SeF_4 \rightleftharpoons SeF_3^+ + SeF_5^-$; Schmelzen von $SeCl_4$ und $SeBr_4$ (unter X_2-Druck) verhalten sich hinsichtlich der Dissoziation wie TeX_4-Schmelzen (s. dort). SeF_4 (sehr hydrolyseemp-

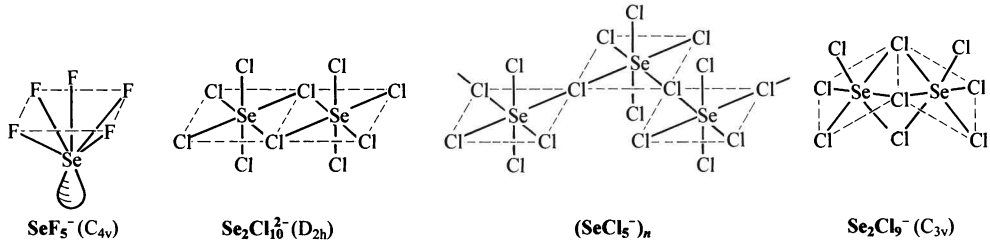


Abb. 13.68

findlich) wirkt wie SF_4 als gutes Fluorierungsmittel u. a. für P, As, Sb, Bi, Si sowie als Fluoridierungsmittel für Ketone, Aldehyde, Alkohole, Amide Carbonsäuren usw. und greift auch Glas langsam an. $SeCl_4$ reagiert als Chloridierungsmittel mit SeO_2 oder TeO_2 zu $SeOCl_2$ oder $TeCl_4$. Die Umsetzung von $SeCl_4$ oder $SeBr_4$ führt mit Wasser über $SeOX_2$ zu H_2SeO_3, mit Ammoniak zu rotem Tetraselentetranitrid Se_4N_4 (s. dort).

Stabilität. Zum Unterschied von unzersetzt verdampfbarem, bis zu hohen Temperaturen zerfallstabilem SeF_4 existieren die Tetrahalogenide $SeCl_4$ und $SeBr_4$ nur in kondensierter Phase. Ihre Überführung in die Gasphase ist mit einem vollständigen, reversiblen Zerfall in die Dihalogenide und Halogene verbunden:

$$SeX_4 \rightleftharpoons SeX_2 + X_2 .$$

Entsprechend der Abnahme der Stabilität in Richtung $SeCl_4 > SeBr_4$ lässt sich $SeBr_4$ trotz seiner höheren Masse leichter – unter Zersetzung in SeX_2/X_2 – als $SeCl_4$ verdampfen. Man kann die reversible Überführung in die Gasphase zur Reinigung von $SeCl_4$ und $SeBr_4$ nutzen, indem man ein einseitig mit SeX_4 gefülltes, evakuiertes und abgeschlossenes Glasrohr auf der SeX_4-Seite auf 150 °C (X = Cl) bzw. 80 °C (X = Br) erhitzt, wodurch SeX_2/X_2-Gas entsteht, das sich am kühleren Rohrende wieder in festes SeX_4 umwandelt. Der Zerfall von $SeBr_4$ in $SeBr_2$ und Br_2 tritt – im Unterschied zu $SeCl_4$ – auch beim Lösen in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff, Chloroform usw. ein.

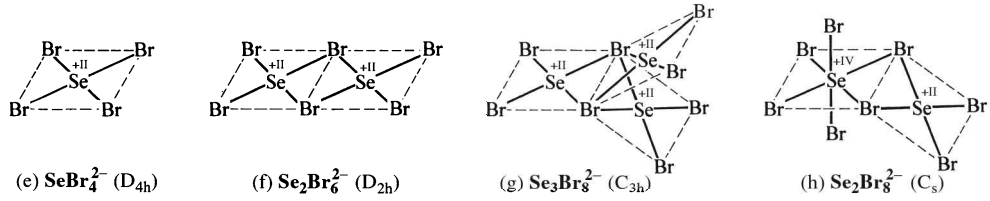
Dihalogenide (Tab. 13.14). Die Darstellung von Selendifluorid SeF_2 erfolgt zusammen mit Se_2F_2 und SeF_4 (s. dort) durch Umsetzung von Se mit hochverdünntem Fluor. Die Fluoride lassen sich gemeinsam in einer Tieftemperaturmatrix isolieren (unter Normalbedingungen disproportioniert SeF_2 in Se und SeF_4, vgl. SF_2). Selendichlorid $SeCl_2$ bildet sich durch Chlorierung von Se mit Sulfurylchlorid in Tetrahydrofuran ($Se + SO_2Cl_2 \longrightarrow SeCl_2 + SO_2$) und hieraus Selendibromid $SeBr_2$ nach Zugabe von Trimethylsilylbromid ($SeCl_2 + 2\,Me_3SiBr \longrightarrow SeBr_2 + 2\,Me_3SiCl$). Nach Abkondensieren des Solvens verbleiben $SeCl_2$ bzw. $SeBr_2$ als zersetzliche rote Flüssigkeit bzw. rotbraune Festsubstanz (Zerfall nach $3\,SeX_2 \longrightarrow Se_2X_2 + SeX_4$; haltbarer sind Lösungen der Dihalogenide in organischen Donorlösungsmitteln). $SeCl_2$ und $SeBr_2$ bilden sich zudem quantitativ nach $SeX_4 \rightleftharpoons SeX_2 + X_2$ bzw. $SeX_4 + Se \rightleftharpoons 2\,SeX_2$ bzw. $Se_2X_2 \rightleftharpoons Se + SeX_2$ beim Verdampfen von SeX_4 (in An- oder Abwesenheit von Se) bzw. von Se_2X_2. Das bei erhöhten Temperaturen gewonnene SeX_2-Gas disproportioniert bei der Kondensation in Se_2X_2 sowie SeX_4 und zerfällt bei weiterer Erwärmung in Selen und Halogen ($SeCl_2$ ab ca. 400 °C, $SeBr_2$ bereits darunter):

$$3\,SeX_2(g) \underset{\text{Abkühlung}}{\rightleftharpoons} 2\,SeX_4 + Se_2X_2; \quad SeX_2(g) \underset{\text{Erwärmung}}{\rightleftharpoons} \frac{1}{n}\,Se_n + X_2 .$$

Ein Selendiiodid SeI_2 existiert nicht. Man kennt aber Selendipseudohalogenide wie $Se(CN)_2$, $Se(SCN)_2$, $Se(SeCN)_2$, $Se(NCO)_2$, $SeCN^-$ (Salz von HSeCN).

Strukturen. Die Selendihalogenide weisen wie andere Chalkogendihalogenide EX_2 (Y = O, S, Se, Te) einen gewinkelten Bau auf (C_{2v}-Symmetrie), wobei sich der Bindungswinkel mit abnehmendem Radius von E und zunehmendem Radius von X vergrößert (vgl. S. 347; SeF/SeCl/SeBr-Abstand 1.71/2.157/2.32 Å; FSeF/ClSeCl/BrSeBr-Winkel ca. 98.8/99.6/100°).

Reaktivität. Die Dihalogenide lassen sich durch Addition von Donoren wie Tetrahydrofuran (s. oben) oder Halogenid stabilisieren z. B. kann $SeCl_2$ in Form von $SeCl_4^{2-}$ (gewinnbar als hellrotes $SeCl_2$-Addukt) und $SeBr_2$ als orangefarbenes $SeBr_4^{2-}$ (fällt als $(Ph_4P)_2SeBr_4$ aus $Ph_4P^+Br^-$-haltigen $SeBr_2$-Lösungen aus) isoliert werden. Die SeX_4^{2-}-Ionen (2 freie Elektronenpaare am Se) sind wie isovalenzelektronisches ICl_4^- oder XeF_4 quadratisch-planar (e) und addieren leicht SeX_2-Moleküle unter Bildung von $Se_2X_6^{2-}$ (f) (isovalenzelektronisch mit I_2Cl_6; kantenverknüpfte SeX_4-Quadrate). Man kennt darüber hinaus Bromoselenate $SeBr_4^{2-} \cdot 2\,SeBr_2 = Se_3Br_8^{2-}$(g)



(e) $SeBr_4^{2-}$ (D_{4h}) (f) $Se_2Br_6^{2-}$ (D_{2h}) (g) $Se_3Br_8^{2-}$ (C_{3h}) (h) $Se_2Br_8^{2-}$ (C_s)

Abb. 13.69

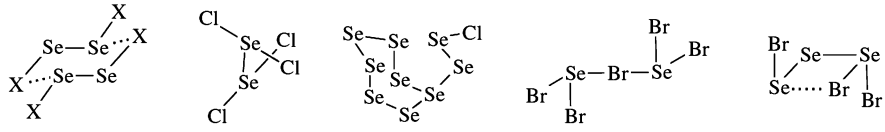
und $SeBr_6^{2-} \cdot SeBr_2 = Se_2Br_8^{2-}$(h) sowie $SeBr_4^{2-} \cdot 4\,SeBr_2 = Se_5Br_{12}^{2-}$, $SeBr_6^{2-} \cdot 2\,SeBr_2 = Se_3Br_{10}^{2-}$, $Se_4Br_{14}^{2-}$ (zwei über Br^+ (lineare SeBrSe-Einheit) verknüpfte $Se_2Br_6^{2-}$-Einheiten), vgl. Abb. 13.69.

Monohalogenide (Tab. 13.14). Die Darstellung von Diselendifluorid Se_2F_2 erfolgt zusammen mit SeF_2 und SeF_4 (s. dort) durch Fluorierung von Selen und anschließender Isolierung des Gasgemischs in einer Edelgasmatrix bei tiefen Temperaturen (bei Raumtemperatur disproportioniert Se_2F_2 in SeF_4 und Se). Bei der Photolyse der Matrix wandelt sich FSeSeF teilweise in $SeSeF_2$ um (vgl. S_2F_2). Diselendichlorid Se_2Cl_2 und -dibromid Se_2Br_2 werden aus den Elementen oder durch Reaktion von Selen und SeX_4 bei 120 °C synthetisiert. Sie stellen penetrant riechende, hydrolyseempfindliche dunkelgelbe bis -rote, schwere Flüssigkeiten dar, deren Dichten 2.774 (Se_2Cl_2) und 3.604 g cm^{-3} (Se_2Br_2) bei 25 °C betragen und die bei erhöhter Temperatur beträchtliche Mengen elementares Selen lösen, wobei in geringem Ausmaß Polyselendihalogenide Se_nX_2 (X = Cl, Br) entstehen (flüssiges Se_2Cl_2 enthält ca. 5 % Triselendichlorid und Spuren Tetraselendichlorid neben Selendichlorid: $2\,Se_2Cl_2 \rightleftharpoons SeCl_2 + Se_3Cl_2$; $3\,Se_2Cl_2 \rightleftharpoons 2\,SeCl_2 + Se_4Cl_2$; vgl. S_2Cl_2 auf S. 635). Die Diselendihalogenide verdampfen unter Disproportionierung (Se_2X_2 existiert wie SeX_4 (X = Cl, Br) nicht in der Dampfphase):

$$Se_2X_2 \rightleftharpoons \frac{1}{n}\,Se_n + SeX_2\,.$$

Strukturen, Reaktivität. Die Diselendihalogenide Se_2X_2 (ClSe/SeSe-Abstände = 2.23/2.21 Å; ClSeSe/ClSeSeCl-Winkel = 104.3/87.4°; BrSe/SeSe-Abstände = 2.357/2.258 Å; BrSeSe/BrSeSeBr-Winkel = 107.2/85.0°) haben wie H_2O_2, O_2F_2, H_2S_2, S_2F_2, S_2Cl_2 und S_2Br_2 und im Unterschied zu Te_2I_2 (s. dort) eine Struktur mit gewinkelter nicht planarer (gauche-konformierter) XEEX-Kette. Der EE-Abstand ist dabei in E_2X_2 kürzer als in E_2H_2 oder E_∞: mit zunehmender Periodennummer von E und X entspricht er aber zunehmend einer Einfachbindung. Der Bindungswinkel EEX in E_2X_2 vergrößert sich, der Torsionswinkel XEEX verkleinert sich mit abnehmendem Radius von E und zunehmendem Radius von X (vgl. entsprechenden Gang bei EX_2). Die zwischenmolekularen Beziehungen nehmen beim Übergang von S_2X_2 nach Se_2X_2 (X = Cl, Br) stark zu (bzgl. Te_2I_2 s. unten); als Folge hiervon bilden Se_2X_2 auffallend dichte Flüssigkeiten; auch liegen im festen Zustand bereits lockere Moleküldimere des Typs (i) vor (Dimerisierungsenthalpie für Se_2Cl_2 ca. 17 kJ mol^{-1}). Das Chlorid Se_2Cl_2 (Entsprechendes gilt wohl für Se_2Br_2) bildet als Halogenidakzeptor den blassgrünen Chlorokomplex $Se_2Cl_4^{2-}$ (Gegenion: $(Me_2N)(H_2N)CCl^+$; S_4-Symmetrie; Cl-Atome gemäß (k) an den Ecken eines längsverzerrten Tetraeders, zentriert mit Se_2). Demgegenüber sind die Monohalogenide keine Halogendonatoren. Es existieren aber die Kationen Se_9Cl^+ (l) (aus Se und $NO^+SbCl_6^-$ in fl. SO_2; Se_7 mit Se_2Cl-Seitenkette), $Se_2Br_5^+$ (m) (aus Se_4^{2+} und Br_2 in fl. SO_2; $Br_2SeBrSeBr_2$ mit pyramidalen Se-Atomen und linearer SeBrSe-Gruppe) sowie $Se_3Br_3^+$ (n) (aus Se, Br_2, AsF_5 in fl. SO_2; Ersatz von Br in $SeBr_3^+$ durch SeSeBr), vgl. Abb. 13.70.

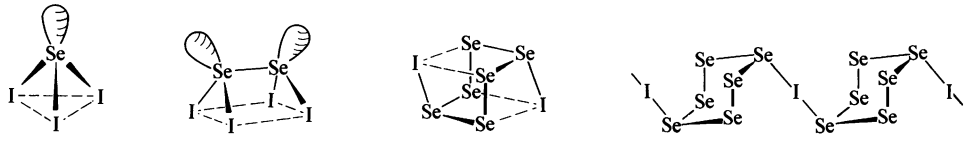
Iodverbindungen. Selen bildet keine neutralen Iodide. Es existieren aber folgende Selen-Iod-Kationen: SeI_3^+ (o) (vgl. SeX_4, oben), $Se_2I_4^{2+}$ (p) (gewinnbar als $Sb_2F_{11}^-$-Salz aus Selen und $I_2^+Sb_2F_{11}^-$ in flüssigem SO_2; isovalenzelektronisch mit P_2I_4, $S_2O_4^{2-}$; dachförmige Struktur wie $S_2O_4^{2-}$ mit langer SeSe-Bindung von 2.841 Å und – anders als in $S_2I_4^{2+}$ (s. dort) – nur sehr



(i) $(Se_2X_2)_2$ (C_i) (k) $Se_2Cl_4^{2-}$ (S_4) (l) Se_9Cl^+ (m) $Se_2Br_5^+$ (C_{2h}) (n) $Se_3Br_3^+$ (C_2)

Abb. 13.70

schwachen Iod-Wechselwirkungen), $Se_6I_2^{2+}$ (q) und $(Se_6I^+)_n$ (r) (beide gewinnbar als rubinrote AsF_6^--Salze aus Selen, Iod, AsF_5 in flüssigem SO_2; sesselkonformierte Se_6-Ringe mit Iod-Substituenten in 1- und 4-Position, welche zusätzlich schwache Bindungen zu zwei weiteren Se-Atomen des Se_6-Rings ausbilden, sodass – entfernt – eine Se_6I_2-Kubanstruktur resultiert). In SO_2-Lösung entsteht darüber hinaus das $Se_4I_4^{2+}$-Kation nach $Se_4^{2+} + 2\,I_2 \longrightarrow Se_4I_4^{2+}$, welches sich strukturell von $Se_2I_4^{2+}$ durch Einlagerung von zwei Se-Atomen zwischen die SeSe-Bindung ableitet und im Gleichgewicht mit SeI_3^+ und $Se_6I_2^{2+}$ liegt: $2\,Se_4I_4^{2+} \rightleftharpoons 2\,SeI_3^+ + Se_6I_2^{2+}$, vgl. Abb. 13.71.



SeI_3^+ (C_{3v}) (o) $Se_2I_4^{2+}$ (C_{2v}) (p) $Se_6I_2^{2+}$ (C_{2h}) (q) $(Se_6I^+)_n$ (r)

Abb. 13.71

3.3.3 Tellurhalogenide

Hexahalogenide (Tab. 13.14). Das aus den Elementen sowie durch Fluorierung von Tellurdioxid TeO_2 mit BrF_3 synthetisierbare Tellurhexafluorid TeF_6 (vgl. Tab. 13.14; oktaedrischer Bau, TeF-Abstand 1.815 Å) ist reaktiver als SeF_6 und wird anders als die Selenverbindung von Wasser hydrolysiert (Bildung von $Te(OH)_6$ auf dem Wege über $TeF_n(OH)_{6-n}$) sowie von Alkoholen ROH oder Silylaminen R_2NSiMe_3 in Verbindungen des Typs $TeF_n(OR)_{6-n}$ bzw. $TeF_n(NR_2)_{6-n}$ übergeführt. Mit MF (M = Me_4N, Rb, Cs) bildet TeF_6 Fluorokomplexe TeF_7^- (isoelektronisch mit IF_7; pentagonal-bipyramidal; D_{5h}-Symmetrie) bzw. TeF_8^{2-} (isoelektronisch mit IF_8^-; kubisch-antiprismatisch; D_{4d}-Symmetrie). Als Derivate von TeF_6 seien die gemischten Halogenide Tellurchloridpentafluorid TeF_5Cl und Tellurbromidpentafluorid TeF_5Br (gewinnbar aus $TeCl_4$ und $TeBr_4$ mit F_2 bzw. aus TeF_4 und ClF oder BrF) genannt. Ein Te_2F_{10} existiert bislang nicht (die Verbindung $F_5TeOTeF_5$ wurde lange Zeit fälschlicherweise für Te_2F_{10} gehalten).

Tetrahalogenide (Tab. 13.14). Die Darstellung von Tellurtetrafluorid TeF_4, -tetrachlorid $TeCl_4$, -tetrabromid $TeBr_4$ und -tetraiodid TeI_4 erfolgt aus den Elementen sowie durch Halogenidierung von TeO_2 mit SF_4, SeF_4, MF bzw. HX. Reines TeF_4 entsteht darüber hinaus durch thermische Zersetzung der – aus TeO_2 und MF in wässeriger Flusssäure zugänglichen – Fluorokomplexe $MTeF_5$ (M = Na, K) zwischen 450–900 °C.

Eigenschaften. TeF_4 ist als Fluorierungs- und Fluoridierungsmittel ähnlich wirksam wie SeF_4 und greift bei erhöhter Temperatur Metalle wie Cu, Hg, Au und Ni unter Bildung von Metallfluoriden und -telluriden sowie auch Glas unter Bildung von SiF_4 an. Es lässt sich unzersetzt verdampfen, disproportioniert aber ab ca. 190 °C langsam nach $3\,TeF_4 \longrightarrow Te + 2\,TeF_6$. Auch

$TeCl_4$ verdampft unzersetzt, wogegen die Verdampfung von $TeBr_4$ und TeI_4 mit einem teilweisen Zerfall von gasförmigem Tetrahalogenid gemäß $TeX_4(g) \rightleftharpoons TeX_2(g) + X_2$ verbunden ist. Bei höheren Temperaturen (ab ca. 500 °C) zersetzt sich auch $TeCl_4$ unter Cl_2-Abgabe zu $TeCl_2$ (vollständiger Zerfall von $TeCl_4$, $TeBr_4$, TeI_4 ab ca. 1000, 500, 400 °C).

Strukturen. Im gasförmigen Zustand entspricht der Bau von TeX_4 dem von wippenförmigem SF_4 (s. dort). Die Überführung von gasförmigem, monomerem TeX_4 in den kondensierten Zustand ist mit einer Polymerisation der Tetrahalogenide verbunden. In diesem Sinne bildet festes TeF_4 (isoelektronisch mit SbF_4^-) im Unterschied zum homologen, monomeren SF_4 im kristallinen Zustand Kettenmoleküle $-F-TeF_3-F-TeF_3^-$ (s) (SeF_4 nimmt strukturell eine Stellung zwischen SF_4 und TeF_4 ein). Andererseits entspricht die Struktur von festem $TeCl_4$ und $TeBr_4$ näherungsweise der Formulierung $TeX_3^+X^-$, wobei die TeX_3^+-Einheiten durch Halogenidbrücken zu einer Kubanstruktur der Molekülgröße $[TeX_3^+X^-]_4 = Te_4X_{16}$ verknüpft sind (TeX_3- und X-Einheiten abwechselnd in den Würfelecken, wobei sich die freien Elektronenpaare von TeX_3 in Richtung Würfelmittelpunkt erstrecken; jedes Te-Atom ist verzerrt oktaedrisch von 3 näheren exo-ständigen und 3 entfernteren brückenständigen X-Atomen umgeben (t). In analoger Weise ist auch $SeCl_4$ und $SeBr_4$ sowie ε-TeI_4, eine metastabile TeI_4-Modifikation, aufgebaut. δ-TeI_4, die thermodynamisch stabilste TeI_4-Modifikation, leitet sich wie α-, β-, γ-TeI_4 strukturell von ε-TeI_4 dadurch ab, dass eine TeI_3-Ecke des Würfels verschoben ist (u). Im Kristall sind die einzelnen Te_4X_{16}-Moleküle so gelagert, dass die Halogenatome näherungsweise eine dichteste Packung bilden, in welcher $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken mit Tellur besetzt sind (vgl. Abb. 13.72).

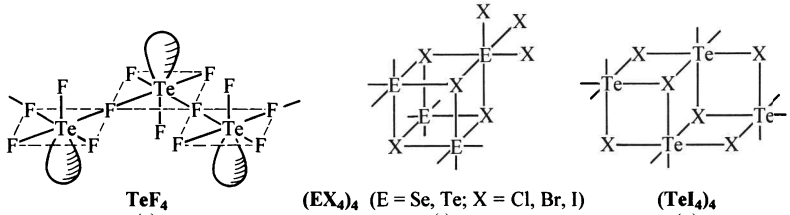


Abb. 13.72

In geschmolzenem Zustand leiten die Tetrahalogenide TeX_4 (Analoges gilt für SeX_4) den elektrischen Strom ($TeBr_4$ und TeI_4 lassen sich nur in geschlossenen Gefäßen unzersetzt schmelzen). Ionisationsvorgänge des Typs $2\,TeF_4 \rightleftharpoons TeF_3^+ + TeF_5^-$ und $Te_4X_{16} \rightleftharpoons TeX_3^+ + Te_3X_{13}^- \rightleftharpoons 2\,TeX_3^+ + Te_2X_{10}^{2-} \rightleftharpoons 2\,TeX_3^+ + TeX_6^{2-} + TeX_4$ sind Ursache der elektrischen Leitfähigkeit. In gelöstem Zustand liegt TeX_4 (wie SeX_4) andererseits in Form von $(TeX_4)_n$-Molekülen vor ($n = 4$ oder – bei niedriger TeX_4-Konzentration – < 4), falls das Solvens wie Benzol oder Toluol unpolar ist (keine elektrische Leitfähigkeit der Lösungen), oder es bilden sich Addukte des Typs $[D_2TeX_3^+]X^-$, falls das Solvens D wie Acetonitril, Aceton oder Ethanol Donorqualitäten hat (elektrische Leitfähigkeit der Lösungen). Die formulierten Ionen lassen sich durch Einwirkung von Halogenid-Akzeptoren (z. B. SbF_5, AlX_3, GaX_3) oder Halogenid-Donatoren (M^+X^-, HX, $Ph_3C^+X^-$, $Ph_4As^+X^-$) auf die ungelösten oder gelösten Tetrahalogenide TeX_4 oder TeO_2 (Analoges gilt für SeX_4, SeO_2 oder SX_4) in Form von Salzen isolieren, z. B. $[TeF]_3^+[Sb_2F_{11}^-]$, $[TeCl]_3^+[AlCl_4^-]$, $M^+[TeF_5^-]$, $2\,M^+[TeCl_6^{2-}]$, $[Ph_3C^+][Te_3Cl_{13}^-]$, $[AsPh_4^+][Te_2Cl_{10}^{2-}]$ (TeX_3^+, isoelektronisch mit SbX_3, SnX_3^-: pyramidaler Bau mit Te an der Pyramidenspitze; TeF_5^-, isoelektronisch mit SbF_5^{2-}, BrF_5, XeF_5^+: quadratisch-pyramidale Anordnung der F-Atome, Te unterhalb der Pyramidenbasis, $d_{ax} = 1.85$ Å, $d_{äq} = 1.96$ Å; $\sphericalangle F_{ax}TeF_{äq} = 79°$; TeX_6^{2-} mit X = Cl, Br, I: regulär oktaedrischer Bau; $Te_3X_{13}^-$ und $Te_2X_{10}^{2-}$ mit X = Cl, Br: Struktur entsprechend Te_4X_{16} ohne eine oder zwei TeX_3^+-Ecken).

Die Chalkogentetrahalogenide EX_4 (E = S, Se, Te; X = F, Cl, Br, I) wirken somit sowohl als Lewis-Basen (Bildung von EX_3^+) als auch als Lewis-Säuren (Bildung u. a. von EX_5^-, EX_6^{2-}). Die Lewis-Acidität wächst – wie im Falle anderer Elementhalogenide – mit der Periodennummer des Elements, also in der Reihe $SX_4 < SeX_4 < TeX_4$. Demgemäß existiert SF_5^- nur in Anwesenheit großer Kationen wie Cs^+ oder Me_4N^+, während von SeF_5^- und TeF_5^- auch Salze mit kleinen Kationen wie Na^+ isolierbar sind, wobei allerdings die Pentafluoroselenate zum Unterschied von den stabileren -telluraten bereits bei Raumtemperatur zur Dissoziation neigen (auch die Assoziationsneigung nimmt in Richtung $SF_4 < SeF_4 < TeF_4$ zu, s. oben). Da für Elementhalogenide $:EX_4$ die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars mit steigender Periodennummer von E einer Elementgruppe und in der Reihe $:EF_4 \gg :ECl_4 > :EBr_4 > :EI_4$ sinkt (S. 353), lassen sich von $:SeX_4$ und $:TeX_4$ Hexafluoro-Komplexe EF_6^{2-} weniger leicht als Hexachloro-, -bromo- und -iodo-Komplexe EX_6^{2-} (X = Cl, Br, I) isolieren; letztere sind zudem regulär-oktaedrisch gebaut. Die Abnahme der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars in den Halogeniden $(EX_4)_4$ (X = Cl, Br, I) des Selens und Tellurs in Richtung $SeX_4 > TeX_4$ und $ECl_4 > EBr_4 > EI_4$ kommt auch darin zum Ausdruck, dass für EX_4 in gleicher Richtung die Bindungsabstände der terminalen und brückenständigen Halogenatome (Abb. 13.72t) einander ähnlicher werden (Verhältnis der mittleren Abstände von EX (brückenständig) zu EX (terminal) = 1.29 ($SeCl_4$), 1.27 ($TeCl_4$), 1.26 ($SeBr_4$), 1.17 (ε-TeI_4)).

Dihalogenide (Tab. 13.14). Während Tellurdifluorid TeF_2 bisher nicht dargestellt werden konnte, sind Tellurdichlorid, -bromid und -iodid $TeCl_2$, $TeBr_2$ und TeI_2 bekannt (gewinkelter Bau; TeF/TeCl/TeBr-Abstand 1.876 (ber.)/2.329/2.51 Å; FTeF/ClTeCl/BrTeBr-Winkel 93.3 (ber.)/97.0/98°; vgl. S. 348). Die Verbindungen existieren in der Gasphase (vgl. hierzu Anm.[h] in Tab. 13.14) und bilden sich quantitativ nach $TeX_4 \rightleftharpoons TeX_2 + X_2$ bzw. $TeX_4 + Te \rightleftharpoons 2\,TeX_2$ bei erhöhter Temperatur (vgl. Tetrahalogenide). Auch durch rasches Abkühlen konnten die Dihalogenide bisher nicht unzersetzt – d. h. ohne Disproportionierung in Tellur oder Subhalogenide und Tetrahalogenide – in den metastabilen Zustand überführt werden. Es existieren aber isolierbare Tellurdipseudohalogenide wie $Te(CN)_2$, $TeCN^-$ (Salz von HTeCN), $Te(NSO)_2$ (mit $TeCN^-$ sind nun alle Ionen YCN^- mit Y = O, S, Se, Te bekannt). Auch lässt sich TeX_2 (X = Cl, Br, I) durch Adduktbildung mit Donoren D (z. B. $(H_2N)_2CS$, X^-) unter Bildung von D_2TeX_2, $D_2Te_2X_4$ oder $D_4Te_2X_2^{2+}$ disproportionierungsstabil und dadurch isolierbar machen. Halogenotellurate(II) TeX_4^{2-} (quadratisch-planarer Bau analog SeX_4^{2-}) entstehen etwa durch Reduktion von Halogenotelluraten(IV) mit Tellur oder Oxidation von Tellur mit Halogen in Anwesenheit von R^+X^- (R^+ = großvolumiges Kation wie Et_4N^+ oder Ph_4As^+) nach $TeX_6^{2-} + Te + 2\,X^- \longrightarrow 2\,TeX_4^{2-}$ bzw. $Te + X_2 + 2\,X^- \longrightarrow TeX_4^{2-}$ im Solvens Acetonitril als hellgelbe (X = Cl), hellbraune (X = Br) bzw. braune (X = I) Salze. Es existiert zudem ein analog $Se_4I_{14}^{2-}$ (s. dort) gebautes Ion $Te_4I_{14}^{2-}$.

Subhalogenide Te_4X_2, Te_3Cl_2, Te_2I_2 (vgl. Tab. 13.14) bilden sich in kristallisierter Form sowohl aus der Schmelze durch Abkühlen von flüssigen Te/TeX_4-Gemischen geeigneter Stöchiometrie als auch im Festzustand durch Tempern von festen Te/TeX_4-Gemischen geeigneter Zusammensetzung oder aus Lösungen durch hydrothermales Auskristallisieren aus heißen, Te/TeX_4-haltigen, konzentrierten Iodwasserstofflösungen. Te_2Cl_2 bildet sich andererseits aus Li_2Te und $TeCl_4$ in Toluol und verbleibt nach Abdampfen des Solvens als braungelbe Flüssigkeit (analog ist wohl Te_2Br_2 darstellbar).

Strukturen. Den bei Erwärmung in Te und TeX_4 disproportionierenden Subhalogeniden liegen modifizierte Tellurstrukturen mit Tellurringen, -ketten, -bändern bzw. -schichten zugrunde, die zum Teil Halogenatome tragen. Das Tellurgerüst der Ditellurmonohalogenide Te_2X besteht gemäß (v) aus Te_6-Ringen in Bootform, die miteinander über gemeinsame, gegenüberliegende Kanten zu langen Bändern kondensiert sind; die nicht am Kondensationsmechanismus beteiligten Te-Atome (zwei pro Ring) sind in der im Formelbild veranschaulichten Weise über Halogene

verbrückt. Damit wechseln sich in Te_2X pyramidale Te-Atome (ψ-tetraedrisch; 3 Te-Nachbarn) mit quadratisch-planaren Te-Atomen (ψ-oktaedrisch; 2 Te + 2 X-Nachbarn) ab. Die Struktur des Tellurmonoiodids TeI (β-Modifikation) folgt aus Te_2I dadurch, dass man die Te-Bänder in Te_2I in der Mitte trennt und die gebildeten freien Te-Valenzen durch I-Atome absättigt (w). Hiernach enthält β-TeI planare Zick-Zack-konformierte Te-Ketten, in welchen sich wieder pyramidale mit quadratisch-planaren Te-Atomen abwechseln. In der thermodynamisch stabileren α-Modifikation liegen im Sinne der unten wiedergegebenen Formel (x) viergliedrige Te-Ringe vor mit gewinkelten, pyramidalen und quadratisch-planaren Te-Atomen (die Te_4I_4-Moleküle sind über Iodbrücken zu einem Raumverbund miteinander verknüpft). Tritellurdichlorid Te_3Cl_2 enthält – anders als β-TeI und ähnlich wie elementares Tellur – spiralig um eine Achse angeordnete Te-Ketten, wobei jedes dritte Te-Atom außer mit 2 Te- zusätzlich mit 2 Cl-Atomen abgesättigt ist (ψ-trigonal-bipyramidal; verzerrt-tetraedrische Anordnung der Te-Nachbarn wie in SF_4). Man könnte Te_3Cl_2 auch als Cl–Te–Te–Te–Cl-Polymerisat beschreiben, gebildet durch α-Addition von Te_3Cl_2-Monomeren. In analoger Weise ist Te_2X sowie β-TeI als Polymerisat von X–Te–Te–Te–Te–X- bzw. I–Te–Te–I-Monomeren aufzufassen. Die Struktur von Ditellurdichlorid Te_2Cl_2 ist unbekannt. Ähnlich wie von TeI existieren auch von Te_2I zwei strukturverschiedene Verbindungen gleicher Zusammensetzung. Anders als die bereits diskutierte enthält die zweite Substanz (bzgl. Gewinnung vgl. S. 698) überraschenderweise kein chemisch an Tellur gebundenes Iod. Sie ist im Sinne der Formulierung $Te_n \cdot {}^n/_4 I_2$ ein Interkalat (Einlagerungsverbindung) von Iod in Tellur; und zwar liegen abwechselnd Einfachschichten von Iod und Doppelschichten von Tellur übereinander, wobei erstere den Schichten in elementarem Iod (s. dort) und letztere einer eigenständigen, bisher nicht bekannten Tellurmodifikation entsprechen. In ihr sind Te_8-Quader zweidimensional-unendlich über Flächen miteinander kondensiert. Da die I_2-Schichten einen I_2-Unterschuss aufweisen können, liegt eine nicht-stöchiometrische Verbindung vor (vgl. Abb. 13.73).

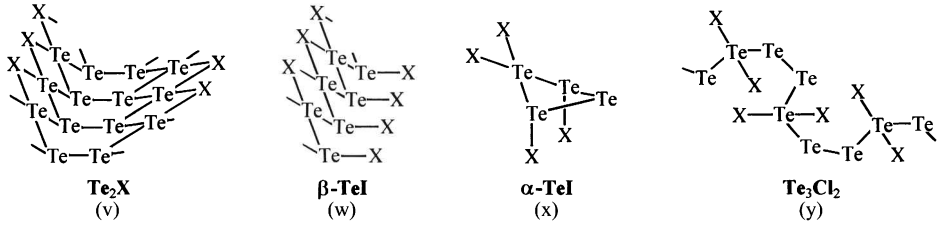


Abb. 13.73

3.4 Interchalkogene

3.4.1 Überblick

Die wichtigsten binären Interchalkogene sind nachfolgend zusammen mit den reinen Chalkogenen aufgeführt (thermodynamisch stabilste Kombination jeweils durch fetten Index gekennzeichnet; vgl. hierzu auch Interchalkogen-Kationen und -Anionen):

Molekül	$O_{\mathbf{2},3}$					
	$SO_{2,\mathbf{3}}$	$S_{6,7,\mathbf{8},\infty}$				
	$SeO_{\mathbf{2},3}$	Se_xS_y	$Se_{6,7,8,\infty}$			
	$TeO_{2,\mathbf{3}}$	Te_xS_y	Te_xSe_y	Te_∞		
Salz	$PoO_{1,\mathbf{2},3}$	PoS_1	Po_xSe_y	Po_xTe_y	Po_∞	Metall

Da die Elektronegativitäten der Chalkogene weder extrem groß noch klein sind, der Unterschied der Elektronegativitäten des leichtesten Elements Sauerstoff (EN = 3.50) und schwersten Elements Polonium (EN = 1.76) aber erheblich ist, finden sich unter den Interchalkogenen sowohl kovalente Atomverbindungen (Bedingung für ihre Bildung: vergleichbare, große Elementelektronegativität der Bindungspartner) und elektrovalente Salze (Bedingung für ihre Bildung: kleine und große Elementelektronegativität der Bindungspartner) als auch Metalle (Bedingung für ihre Bildung: vergleichbare, kleine Elementelektronegativität der Bindungspartner) und Halbmetalle[29]. So gelangt man innerhalb der ersten Spalte obiger Zusammenstellung von der reinen Kovalenz (molekulares O_2, O_3 über polare Atom- bzw. polarisierte Ionenbindung (molekulares SO_2, SO_3; kettenpolymeres SeO_2, schichtpolymeres TeO_2) zur Elektrovalenz (raumpolymeres PoO_2 mit der CaF_2-Salzstruktur) und innerhalb der letzten Reihe von der Ionenbindung (PoO_2, Po^{2+} ist in Wasser stabil und lässt sich mit H_2S in Form von unlöslichem PoS fällen) über die Halbmetallbindung (Po_xSe_y, Po_xTe_y) zur Metallbindung (Po_∞). Auch gehen entlang der Diagonalen die nichtleitenden, nichtmetallischen Elemente $O_{2,3}/S_{6,7,8}/Se_{6,7,8}$ über halbleitende, halbmetallische Formen Se_∞/Te_∞ in stromleitendes Polonium Po_∞ über.

Nachfolgend seien die Chalkogenoxide YO_n (Y = Se, Te, Po; *n* u. a. 1, 2, 3) sowie die Selensulfide Se_xS_y besprochen. Die bisher weniger eingehend untersuchten Tellursulfide Te_xS_y und Tellurselenide Te_xSe_y entsprechen in ihren Strukturen und Eigenschaften den Selen-, Tellur- und Selensulfid-Modifikationen. So lassen sich etwa Selentelluride durch Reduktion von SeO_2 und zugleich TeO_2 in Glykollösung mit Hydrazin in Form eindimensional unendlicher Se- und zugleich Te-haltiger Ketten $^1_\infty[Te_xSe_y]$ gewinnen (vgl. Darstellung von Se bzw. Te aus SeO_2 bzw. TeO_2), wobei deren Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkte) zwischen denen der reinen Selen- und Tellurmodifikationen $^1_\infty[Y]$ liegen. Auch lassen sich Achtringverbindungen aus S-, Se- und/oder Te-Atomen u. a. durch Kondensation von $(Me_3Si)_2Y$ (Y = Se, Te) mit höheren Schwefel- oder Selendihalogeniden gewinnen (als besonders stabil errechneten sich TeS_7, 1,2-Te_2S_6, 1,2-$TeSeS_6$ und 1,2,8-$TeSe_2S_5$). Alle Tellursulfide gehen beim Stehen in TeS_7 über. Die Kenntnisse über Poloniumsulfide, -selenide und -telluride Po_xY_y sind noch spärlich. PoS und PoSe bilden wohl Salzstrukturen, während Po_xTe_y sowohl wie Te_∞ mit Po anstelle einiger Te-Atome bzw. Te anstelle einiger Po-Atome gebaut sein könnte.

3.4.2 Selen-, Tellur-, Poloniumoxide

Selen, Tellur und Polonium bilden wie Schwefel ein Dioxid YO_2 und ein Trioxid YO_3, welche Anhydride der Chalkogenigen und Chalkogensäuren (s. dort) darstellen, in die sie durch Hydratisierung übergehen bzw. aus denen sie durch Dehydratisierung entstehen (vgl. Tab. 13.15, in welcher zum Vergleich auch die Schwefeloxide mit aufgenommen sind). Die Monoxide YO lassen sich im Falle Y = S, Se, Te als reaktive Zwischenprodukte nachweisen, im Falle Y = Po isolieren. Darüber hinaus existieren von Selen und Tellur wie von Schwefel Mischoxide des Typs $Se_2O_5 = Se^{IV}Se^{VI}O_5$, $Se_3O_7 = Se^{IV}Se_2^{VI}O_7$, $Te_2O_5 = Te^{IV}Te^{VI}O_5$ und $Te_4O_9 = Te_3^{IV}Te^{VI}O_9$. Bezüglich der Halogenidoxide YOX_2, YO_2X_2, YOX_4 vgl. Selen- und Tellursauerstoffsäuren.

Darstellung

Unter den Monoxiden entsteht PoO bei der Radiolyse von $PoSO_3$ als brauner Feststoff und bildet sich in hydratisierter dunkelbrauner Form bei Zugabe von NaOH zu frisch bereiteten Po^{2+}-Lösungen (vgl. S. 725). Bezüglich SeO und TeO vgl. Tab. 13.15. Die Dioxide SeO_2, TeO_2 und PoO_2 bilden sich aus den Elementen durch Verbrennen von Se und Te an der Luft bzw. im O_2-Strom (rein blaue Se-Flamme, grün umsäumte blaue Te-Flamme; für ΔH_f vgl. Tab. 13.15)

[29] Die Elektronegativität der Halogene ist vergleichsweise hoch, sodass sich unter den Interhalogenen keine Metalle und Salze vorfinden (IF und I_2 weisen molekularen Bau auf), die Elektronegativität der Pentele ist andererseits vergleichsweise gering, sodass die Interpentele keine Salze bilden (BiN hat keine Salzstruktur).

Tab. 13.15 Chalkogenoxide E_mO_n (°/°/kJ = Smp./Sdp. bzw. Sblp. [°C]/ΔH_f [kJ mol^{-1}]; KZ = Koordinationszahl von E (nächste Nachbarn) in festem E_mO_n; M/K/S/R = Molekül-/Ketten-/Schicht-/Raumstruktur).

[a]	E_mO_n	Schwefeloxide	Selenoxide	Telluroxide	Poloniumoxide
+II	EO	SO instabil[b]	SeO instabil[b]	TeO instabil[b]	PoO Schwarzer Feststoff
+IV	EO_2	SO_2 Farbloses Gas −75.5°/−10.0°/−297 kJ KZ = 2 (M)	SeO_2[c] Farblose Kristalle 340°/315°/−225.5 kJ KZ = 3 (K)	α-/β-TeO_2[d] Farbl./Gelbe Krist. 732.6°/124.5°/−322.8 kJ KZ = 4 (R/S)	PoO_2 Gelbe Kristalle[e] Sblp. 885° (O_2-Strom) KZ = 8 (R)
+IV/ +VI	EO_{2-3}	vgl. S. 646	Se_2O_5/Se_3O_7 Farblose Kristalle KZ = 3 und 4 (K/?)	Te_2O_5/Te_4O_9[c] Farblose Kristalle KZ = 4 und 6 (R/S)	–
+VI	EO_3	SO_3 Farblose Kristalle 16.9°/44.5°/−396.0 kJ KZ = 4 (M, trimer)	SeO_3[f] Farblose Kristalle 118°/100°/−179.5 kJ KZ = 4 (M, tetramer)	α-/β-TeO_3[g] Gelbe Kristalle Zers./−348.3 kJ KZ = 6 (R)	PoO_3 Nur in Spuren erzeugt

a Oxidationsstufe.
b u. a. als reaktive Zwischenprodukte in Flammen nachgewiesen; bzgl. SO vgl. S. 646.
c Smp. in geschlossenem Rohr.
d α-TeO_2 (Paratellurit) und β-TeO_2 (Tellurit, natürliches Mineral) bilden eine rote Schmelze.
e 1eKubisch; rote, tetragonale Hochtemperaturmodifikation.
f Sblp. bei 40 mbar.
g Kubisches α-TeO_3 ($VF_3 \approx ReO_3$-Struktur), rhomboedrisches β-TeO_3.

bzw. durch Oxidation von Po mit O_2 bei 250 °C. Darüber hinaus erhält man SeO_2 und TeO_2 durch Einwirkung von konz. HNO_3 auf Se/Te bei 300/400 °C, PoO_2 durch thermischen Zerfall von Po(IV)-hydroxid, -sulfat oder -nitrat. Unter den Trioxiden bilden sich SeO_3/TeO_3 durch Dehydratisierung von Selen- bzw. Tellursäuren bei 150–160 bzw. 300–360 °C (in ersterem Falle in Anwesenheit von P_2O_5; das in zweitem Falle entstehende α-TeO_3 geht im abgeschlossenen Rohr nach 12-stündigem Erhitzen in H_2SO_4 (Sauerstoffanwesenheit) in β-TeO_3 über). SeO_3 entsteht auch durch Oxidation von Se mit O_2 in einer Hochfrequenz-Glimmentladung oder durch Verdrängung des Anhydrids im Zuge der Einwirkung von SO_3 auf K_2SeO_4. PoO_3 bildet sich offensichtlich bei der anodischen Oxidation in Anwesenheit von CrO_3 (bisher nur in Spuren erzeugt). Unter den Mischoxiden erhält man Se_2O_5 durch Thermolyse von SeO_3 bei 175 °C oder durch Reaktion von SeO_2 mit geschmolzenem SeO_3 bzw. mit $H_2Se_2O_7$, Se_3O_7 in 3–30 % SeO_3-Nitromethanlösung bei 20–30 °C neben Nitrosyloligoselenaten und Selendioxid (das zunächst entstehende Addukt $Se_3O_7 \cdot CH_3NO_2$ lässt sich in Vakuum von Nitromethan befreien), Te_2O_5 und Te_4O_9 durch Thermolyse von TeO_3 um 400 °C.

Eigenschaften

SeO_2 bildet farblos-glänzende, bei 315 °C unzersetzt sublimierbare und bei 340 °C im geschlossenen Rohr schmelzende (gelbe Schmelze), in Wasser unter Bildung von H_2SeO_3 sowie auch in Benzol, H_2SO_4, $SeOX_2$ lösliche Kristalle, TeO_2 farblose (α-Form) bzw. gelbe (β-Form), bei 732.2 °C schmelzende (rote Schmelze) und bei 1245 °C siedende, in Wasser praktisch unlösliche sowie in $SeOX_2$ lösliche Kristalle, PoO_2 gelbe bzw. rote (Hochdruckform), bei 885 °C im O_2-Strom sublimierbare und bei 500 °C bei vermindertem Druck in die Elemente zerfallende, in Wasser unlösliche Kristalle (vgl. Tab. 13.15). SeO_3 stellt eine farblos-kristalline, bei 118 °C schmelzende und bei 100 °C/40 mbar sublimierende, sehr hygroskopische und oxidierend wir-

kende Substanz dar (Tab. 13.15), die oberhalb 165 °C auf dem Wege über Se_2O_5 in SeO_2 und O_2 zu zerfallen beginnt ($SeO_3 \longrightarrow SeO_2 + \frac{1}{2} O_2 + 46\,kJ$) und in ihren Eigenschaften SO_3 näher als TeO_3 steht (z. B. Bildung von 1 : 1 Addukten mit Lewis-Basen wie Pyridin, Dioxan, Ether). Gelbes, in Wasser unlösliches, aber in heißen Alkalien unter Telluratbildung lösliches TeO_3 (α-, β-Form) zersetzt sich oberhalb 400 °C unter O_2-Abspaltung auf dem Wege über Te_2O_5 in TeO_2. SeO_2 ist thermodynamisch instabiler als SO_2 oder TeO_2, SeO_3 instabiler als SO_3 oder TeO_3 (vgl. Chalkogensauerstoffsäuren). Als Folge hiervon sind SeO_2 und SeO_3 starke Oxidationsmittel (SeO_2 wird von NH_3, N_2H_4 oder SO_2 in Wasser leicht zu Se reduziert). Während SeO_2 im Wesentlichen als Säure wirkt, zeigen TeO_2 und in besonderem Maße PoO_2 amphoteren Charakter. Bezüglich Se_2O_5, Te_2O_5, Se_3O_7, Te_4O_9 vgl. Tab. 13.15. Verwendung. Man nutzt SeO_2 als Additiv für Schmierstoffe, Aktivator für Leuchstoffmassen, zur Herstellung von Spezialgläsern sowie Selenverbindungen und für Oxidationsreaktionen namentlich in der organischen Chemie (vgl. Organoselenverbindungen).

Strukturen

Im Gegensatz zu monomerem, gasförmigem SO_2 (S. 637) bildet festes SeO_2 gewinkelte, polymere Ketten (b) mit pyramidalen Se-Atomen (Abstand SeO_{endo}/SeO_{exo} = 1.78/1.73 Å; Winkel $SeOSe/O_{endo}SeO_{endo}/O_{endo}SeO_{exo}$ = 125/98/90°). Im Dampf bei hohen Temperaturen liegt SeO_2 andererseits monomer vor, wobei der Bindungszustand durch die Mesomerie (a) beschreibbar ist (vgl. Abb. 13.74). Bei weniger hohen Temperaturen enthält das SeO_2-Gas oder die SeO_2-Schmelze auch dimere und oligomere Moleküle. Gelöst in $SeOCl_2$ liegt SeO_2 in trimerer Form vor. SeO_3 ist – anders als trimeres SO_3 – im kristallinen Zustand tetramer (c). In der Gasphase stehen tetramere mit planaren monomeren SeO_3-Molekülen im Gleichgewicht (Struktur analog SO_3, s. dort). Neben der tetrameren SeO_3-Form existiert wie beim SO_3 noch eine polymere, nadelige, asbestartige Form, die aus ersterer durch Erhitzen gewinnbar ist. In α-TeO_2 sind wippenförmige TeO_4-Einheiten (d) (Abstände $TeO_{ax}/TeO_{äq}$ = 2.08/1.90 Å; Winkel $O_{ax}TeO_{ax}/O_{äq}TeO_{äq}$ = 168/102°) über gemeinsame O-Atome (Winkel TeOTe = 140°) zu einer Rutil-artigen Raumstruktur verknüpft, während in β-TeO_2 die wippenförmigen TeO_4-Einheiten über zwei gemeinsame O-Atome zu Te_2O_6-Baueinheiten (e) verbunden sind, welche ihre vier nicht in Te_2O_6-Brücken eingebundenen O-Atome mit vier anderen Te_2O_6-Einheiten unter Ausbildung einer Schichtstruktur teilen. Die Koordinationszahl des Tellurs (nächste Nachbarn) ist in

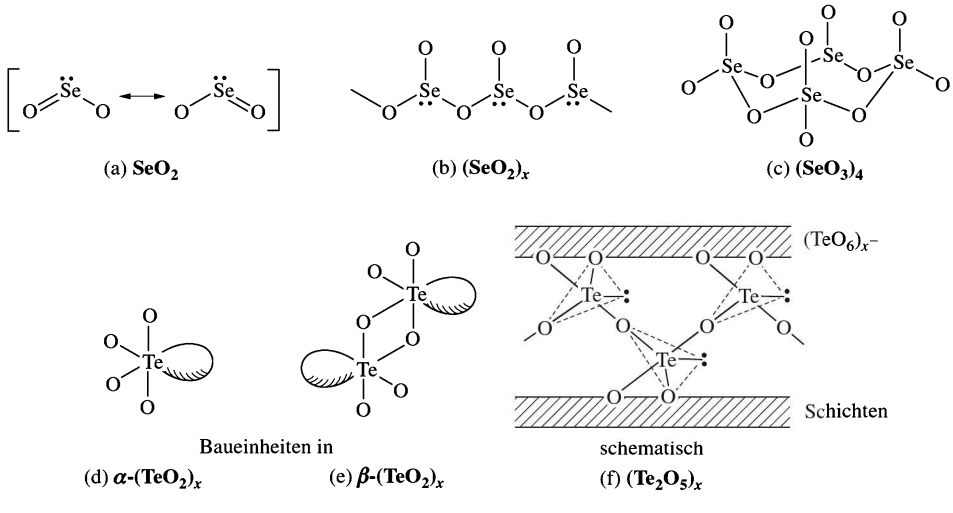


Abb. 13.74

TeO_2 mit 4 höher als die des Selens in eindimensionalem SeO_2 (KZ = 3) oder die des Schwefels in nulldimensionalem SO_2 (KZ = 2), aber niedriger als die von Polonium in dreidimensionalem PoO_2 (Fluorit-Struktur; KZ = 8). Hierin kommt der zunehmende metallische Charakter der Chalkogene in Richtung S, Se, Te, Po zum Ausdruck. Auch beim Übergang von SeO_3 zu TeO_3 wächst die Koordinationszahl des Chalkogenzentrums von 4 in $(SeO_3)_4$ nach 6 in $(TeO_3)_x$ (TeO_6-Oktaeder, welche über gemeinsame O-Atome jeweils mit sechs benachbarten TeO_6-Oktaedern nach den drei Raumrichtungen hin verknüpft sind: VF_3- ≈ ReO_3-Struktur).

In Se_2O_5 liegen gewinkelte Ketten $-Se^{VI}(O)_2-O-Se^{IV}(O)-Se^{VI}(O)_2-Se^{IV}(O)-$ vor, in Te_2O_5 sind demgegenüber $Te^{VI}O_6$-Oktaeder mit jeweils vier $Te^{VI}O_6$-Oktaedern über gemeinsame O-Atome zu Schichten verbunden, zwischen denen Ketten $-Te^{IV}(O)-O-Te^{IV}(O)-O-Te^{IV}(O)-$ eingelagert sind, wobei die Te^{IV}-Atome nach zusätzlicher Koordination von zwei O-Atomen abwechselnd an der oberen und unteren $(Te^{VI}O_6)_x$-Schicht wippenförmig (d) koordiniert sind. Insgesamt resultiert eine Raumstruktur (f). Die Struktur von Se_3O_7 ist noch unbekannt (im CH_3NO_2-Addukt liegen sechsgliedrige SeOSeOSeO-Ringe vor, in welchen eine tetraedische $Se^{VI}O_4$-Einheit und zwei pyramidale $Se^{IV}O_3$-Einheiten über gemeinsame O-Atome im Sinne von $-Se^{VI}(O)_2-O-Se^{VI}(O)_2-O-Se^{IV}(O)-O-$ verknüpft sind). Te_4O_9 weist eine Schichtstruktur auf, welche aus $Te^{VI}O_6$- und $Te^{IV}O_4$-Baueinheiten mit gemeinsamen O-Atomen besteht.

3.4.3 Selensulfide

Gemische von Selensulfiden. Leitet man in wässerige Selenige Säure H_2SeO_3 bei 20 °C Schwefelwasserstoff H_2S, so bildet sich nach

$$SeO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow SeS_2 + 2\,H_2O$$

ein orangegelber, H_2O-unlöslicher und CS_2-löslicher Niederschlag der ungefähren Zusammensetzung SeS_2 (Selendisulfid), der aus einem Gemisch achtgliederiger Schwefelringe besteht, in welchen mehr oder weniger S- durch Se-Atome ersetzt sind. Man verwendet das Produkt, das 100-mal weniger toxisch als elementares Selen ist, zur Schuppenentfernung in Haarwaschmitteln, als Reduktionsmittel in der Feuerwerkstechnik, als Inhibitor in der Polymerchemie, als Färbemittel in der Glasindustrie und zur Herstellung von photoelektrischen Zellen.

Gemische cyclisch gebauter Selensulfide unterschiedlicher Ringgröße und unterschiedlicher Anzahl von S- und Se-Atomen in den einzelnen Ringen bilden sich auch in schwach endothermer Reaktion beim Schmelzen von Mischungen aus Schwefel und Selen (in flüssigem Zustand ist Schwefel mit Selen in jedem Verhältnis mischbar):

$$1.3\,kJ + -S-S- + -Se-Se- \rightleftharpoons 2\,-Se-S-. \qquad (13.51)$$

Die durch Abkühlen der Schmelzen erhältlichen Selensulfide enthalten hauptsächlich achtgliederige Ringe (es sind 28 verschiedene Se_nS_{8-n}-Molekülarten denkbar). Ihre Farbe ist bei geringem Selengehalt gelb (α-S_8-Struktur bis 18 Gew.-% Se), bei mittleren Selengehalten orangegelb (γ-S_8-Struktur bei 20–49 Gew.-% Se; α-Se_8-Struktur bei 50–68 Gew.-% Se) und bei hohem Selengehalt rubinrot. Mit steigendem Se-Gehalt sinkt der Schmelzpunkt der Gemische zunächst von 119.5 °C (S_8) bis 105 °C (40 mol % Se) ab, um dann wieder anzusteigen. Die Polymerisationstemperatur für den Übergang cyclische in polymere kettenförmige Selensulfide (bei reinem Schwefel 159 °C) erniedrigt sich in gleicher Richtung und beträgt bei 75 mol-% Se 94 °C. Ganz allgemein lassen sich in Verbindungen, die S-Ketten enthalten, S-Atome durch Se-Atome ersetzen. So leiten sich von Thiosulfat $S_2O_3^{2-}$ Selenosulfat $SeSO_3^{2-}$ und Thioselenat $SSeO_3^{2-}$, von den Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ Selenopolythionate $Se_xS_yO_6^{2-}$ ($x = 1, 2$; $y = 2, 4$) ab. Es existiert auch ein Tellurapentathionat $TeS_4O_6^{2-}$.

Reine Selensulfide. Ähnlich wie im Falle von Schwefel und Selen (s. dort) lassen sich durch Reaktion von Sulfanen H_2S_x (Selan H_2Se) bzw. des Pentasulfids Cp_2TiS_5 (Pentaselenids Cp_2TiSe_5) mit Diselenchlorid Se_2Cl_2 (Schwefelchloriden S_nCl_2) gezielt Schwefelsulfide bestimmter Zusammensetzung gewinnen (u. a. sechsgliederige Ringe: SeS_5; 1,4-Se_2S_4; 1,2-Se_4S_2; Se_5S; siebengliederige Ringe: 1,2-Se_2S_5; 1,2,5-Se_3S_4; 1,2-Se_5S_2; Se_6S; achtgliederige Ringe: SeS_7; 1,2,3-Se_3S_5; 1,2,5,6-Se_4S_4; 1,2-Se_6S_2; Se_7S; zwölfgliederige Ringe: 1,2-/1,7-Se_2S_{10}). Die Strukturen der isolierten Selensulfide entsprechen dem Bau von S_n- bzw. Se_n-Ringen gleicher Gliederzahl (Sessel-, Sessel-, Kronen- und dreistöckige Form im Falle der sechs-, sieben-, acht- und zwölfgliederigen Ringe, vgl. S. 615). Im Falle der weniger symmetrischen siebengliederigen Ringe (Entsprechendes gilt auch für zwölfgliederige Ringe) existieren Konformationsisomere, die sich rasch ineinander umwandeln, z. B. 1,2-Se_5S_2:

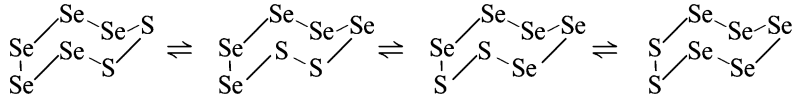
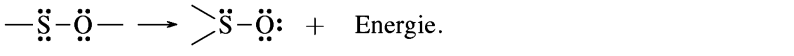


Abb. 13.75

Aus CS_2 kristallisieren hierbei Gemische, welche die erste und dritte Form in wechselnden Anteilen enthalten. Die einzelnen Selensulfide sind in kristalliner Form mehr oder weniger metastabil. Beim sukzessiven Erwärmen wandeln sie sich spätestens beim Schmelzpunkt in Selensulfidgemische um und polymerisieren in unterschiedlichem Ausmaß. In CS_2-Lösung erfolgt der Übergang in andere Selensulfide bereits bei Raumtemperatur mehr oder weniger rasch. Z. B. geht unter den siebengliederigen Ringen 1,2-Se_2S_5 bei 25 °C mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h in den sechsgliederigen Ring SeS_5 sowie den achtgliederigen Ring 1,2,3-Se_3S_5 über (Übertragung eines Se-Atoms möglicherweise über einen hypervalenten Zwischenzustand, vgl. S. 619). Etwas rascher zersetzt sich Se_5S_2 in Se_4S_2 und Se_6S_2. Der sechsgliederige Ring Se_5S verwandelt sich andererseits in die Sulfide Se_7S, Se_6S und Se_5S_3 und – nach längeren Reaktionszeiten – auch in Se_8 und Se_6S_2. Entsprechend (13.51) tendieren Selensulfide dazu, sich in schwefel- und selenreiche Verbindungen umzulagern. Schwefel-Sauerstoff-Ringe mit endo-ständigem Sauerstoff verwandeln sich andererseits unter Energieabgabe gemäß (13.52) in solche mit exo-ständigem Sauerstoff:



(13.52)

3.5 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs, Poloniums

3.5.1 Überblick

Systematik. Tab. 13.16 gibt die Formeln bisher bekannter Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs und Poloniums wieder (bezüglich Schwefelsauerstoffsäuren vgl. Tab. 13.9 auf S. 647). Hiernach existieren unter den betreffenden Säuren nur eine Chalkogen(II)-Säure (Poloniumdihydroxid $H_2PoO_2 = Po(OH)_2$; vgl. Sulfoxylsäure $H_2SO_2 = S(OH)_2$ und Dihydrogentrioxid $H_2O_3 = O(OH)_2$), alle Chalkogen(IV)-säuren (Selenige, Tellurige, Polonige Säure H_2SeO_3, H_2TeO_3, H_2PoO_3) und alle Chalkogen(VI)-Säuren (Selensäure H_2SeO_4, Tellursäure H_2TeO_4 (polymer), Orthotellursäure H_6TeO_6 und Poloniumsäure $PoO_3 \cdot aq$ (genaue Formel unbekannt)). Darüber hinaus sind Peroxochalkogen-Sauerstoffsäuren (z. B. H_2SeO_5: Peroxoselensäure) sowie Oligochalkogen-Sauerstoffsäuren (z. B. $H_2Se_2O_7$: Diselensäure; $H_2Se_3O_{10}$: Triselensäure) bekannt, die sich von den in Tab. 13.16 wiedergegebenen Säuren durch Ersatz eines O-Atoms gegen die Peroxogruppe O_2 oder durch intramolekulare Wasserabspaltung (Kondensation) ableiten. In Substanz isolierbar sind unter den Säuren der Tab. 13.16 H_2SeO_3, H_2SeO_4, $(H_2TeO_4)_x$, H_6TeO_6.

Tab. 13.16 Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs und Poloniums (H_2SeO_2 und H_2TeO_2 sind noch unbekannt, die Po(VI)-Spezies $PoO_3 \cdot aq/PoO_4^{2-} \cdot aq$ wurden bisher nicht charakterisiert).

	Säuren (Y = Se, Te, Po)		Metallsalze	
Oxidationsstufe	Formel	Name	Formel	Name
+II	H_2YO_2	Hypochalkogenige Säuren Chalkogen(II)-säuren	M_2YO_2	Hypochalkogenite Hypochalkogenate(II)
+IV	H_2YO_3	Chalkogenige Säuren Chalkogen(IV)-säuren	M_2YO_3	Chalkogenite Chalkogenate(IV)
+VI	H_2YO_4	Chalkogensäuren Chalkogen(VI)-säuren	M_2YO_4	Chalkogenate Chalkogenate(VI)
	H_6TeO_6	Orthotellursäure	$M_nH_{6-n}TeO_6$	Orthotellurate

Strukturen. In den Salzen der Chalkogen-Sauerstoffsäuren ist das Chalkogenit-Ion: YO_3^{2-} im Sinne des VSEPR-Modells (S. 343) gewinkelt ($\sphericalangle$OYO um 100°), das Chalkogenat-Ion YO_4^{3-} tetraedisch, das Mesochalkogenat-Ion YO_5^{4-} (Y bisher Se, Te) trigonal-bipyramidal bzw. quadratisch-pyramidal, das Orthochalkogenat-Ion YO_6^{6-} (Y bisher Se, Te) oktaedrisch gebaut (die Ionen TeO_5^{4-} liegen auch als Dimere, die Ionen TeO_4^{2-} als Polymere vor, jeweils mit oktaedrischer Koordination von Te; s. unten). Das Proton ist in den Säuren mit dem Sauerstoff verknüpft (gewinkelte HOY-Gruppe; vgl. Schwefel-Sauerstoffsäuren, die zum Teil schwefelgebundene Protonen aufweisen). Formeln wie $YO(OH)_2$, $YO_2(OH)_2$ oder $Te(OH)_6$ geben somit die Molekülkonstitution besser als die in Tab. 13.16 aufgeführten Formeln wieder.

Darstellung. Während sich SeO_2 und SeO_3 leicht unter Bildung von H_2SeO_3 und H_2SeO_4 in Wasser lösen ($SeO_{2(3)} + H_2OH_2 \rightleftharpoons SeO_{3(4)}$), bilden die unlöslichen Anhydride TeO_2, TeO_3, PoO_2 und PoO_3(?) mit Wasser höchstens in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration Chalkogenige und Chalkogensäuren, sodass man letztere Verbindung durch Versetzen von Chalkogenaten(IV,VI) mit Säuren ($YO_{3/4}^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2YO_{3/4}$) oder Chalkogensalzen mit Basen ($Po^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Po(OH)_2$; $Po^{4+} + 4\,OH^- \longrightarrow H_2PoO_3 + H_2O$) gewinnt. Auch durch Oxidation von Chalkogenen oder Chalkogenigen Säuren stellt man die betreffenden Säuren her (s. unten).

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Die Säurestärke der – verglichen mit den Halogensauerstoffsäuren (S. 513) insgesamt etwas schwächeren – Chalkogen-Sauerstoffsäuren wächst mit abnehmender Ordnungszahl und zunehmender Oxidationsstufe des Chalkogens (H_2SO_4 saurer als H_2SeO_4; H_2SeO_4 saurer als H_2SeO_3; H_6TeO_6 deutlich schwächer sauer als die Säure H_2TeO_4, falls sie existierte). Die Basenstärke erhöht sich in umgekehrter Richtung (H_2TeO_3 ist amphoter, $Po(OH)_2$ bereits ausgesprochen basisch). – Das Redox-Verhalten der Chalkogensauerstoffsäuren geht aus folgenden Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Sauerstoffs, Schwefels, Selens, Tellurs und Poloniums bei pH = 0 und 14 hervor (vgl. Anh. VI). Erwartungsgemäß ist die Oxidationsstufe der Chalkogen-Sauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen ähnlich wie die der Halogen-Sauerstoffsäuren und ihrer Anionen in saurer Lösung größer (stärkstes Oxidationsmittel unter den aufgeführten Spezies – abgesehen von O_3 – $PoO_3 \cdot aq$, gefolgt von H_2SeO_4, H_6TeO_6, H_2SO_4), die Reduktionskraft in alkalischer Lösung (stärkstes Reduktionsmittel SO_3^{2-}). Das Diagramm lehrt darüber hinaus, dass eine Disproportionierung der Oxidationsstufe 0 bzw. +IV ausschließlich bei S_8 im Alkalischem sowie bei SO_2 und SO_3^{2-} im Sauren und Alkalischen möglich ist. In den übrigen Fällen erfolgt umgekehrt Komproportionierung. Auch lässt sich aus dem Diagramm ersehen, dass SO_2 Selenige Säure bzw. Tellurdioxid zu Selen bzw. Tellur reduzieren kann.

		O_3	2.075	O_2	1.229	H_2O
pH = 0						
+VI		+IV		±0		−II
SO_4^{2-}	0.158	SO_2	0.500	S_8	0.144	H_2S
SeO_4^{2-}	1.15	H_2SeO_3	0.74	Se	−0.40	H_2Se
H_6TeO_6	0.93	TeO_2	0.57	Te	−0.69	H_2Te
$PoO_3 \cdot aq$	1.524	PoO_2	0.724	Po	< -1.0	H_2Po
pH = 14		O_3	1.246	O_2	0.0401	HO^-
+VI		+IV		±0		−II
SO_4^{2-}	−0.936	SO_3^{2-}	−0.659	S_8	−0.476	HS^-
SeO_4^{2-}	0.03	SeO_3^{2-}	−0.366	Se	−0.92	Se^{2-}
$H_4TeO_6^{2-}$	0.07	TeO_3^{2-}	−0.42	Te	−1.143	Te^{2-}
$PoO_4^{2-} \cdot aq$	1.474	PoO_3^{2-}	0.748	Po	< -1.4	Po^{2-}

Die Redoxpotentiale der Systeme $YO_4^{2-}/{:}YO_3^{2-}$ werden in Richtung Sulfat(VI/IV), Selenat(VI/IV), Tellurat(VI/IV), Polonat(VI,IV) positiver, weniger positiv und wieder positiver. Wie im Falle der entsprechenden Systeme $XO_4^-/{:}XO_3^-$ (X = Cl, Br, I, At) bereits eingehender besprochen wurde (S. 514), bringen die Potentiale die Willigkeit des s-Elektronenpaares zur Betätigung einer chemischen Bindung zum Ausdruck, die durch Vergrößerung des mittleren Elektron-/Kern-Abstands zunimmt ($:SeO_3^{2-} \longrightarrow :TeO_3^{2-}$) und mit wachsender Kernladung ($:SO_3^{2-} \longrightarrow :SeO_3^{2-}$) sowie zusätzlich wachsendem relativistischem Effekt (vgl. S. 372; $:TeO_3^{2-} \longrightarrow :PoO_3^{2-}$) abnimmt. Den Sachverhalt, dass Verbindungen von p-Block-Elementen der 4. Periode in ihren höchsten Oxidationsstufen thermodynamisch weniger stabil sind als solche der 3. und 5. Periode haben wir bereits bei den Chalkogenhexafluoriden und -trioxiden kennengelernt (ΔH_f für $SF_6/SeF_6/TeF_6 = -1220/-1030/-1319\,kJ\,mol^{-1}$, für $SO_3/SeO_3/TeO_3 = -396/-180/-348\,kJ\,mol^{-1}$).

3.5.2 Sauerstoffsäuren des Selens

Selen(IV)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Während sich SO_2 in Wasser nur physikalisch löst (in sehr geringer Menge entsteht $H_3O^+HSO_3^-$, vgl. S. 649), reagiert SeO_2 mit H_2O chemisch unter Bildung von Seleniger Säure H_2SeO_3:

$$SeO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2SeO_3\,.$$

Sie kann durch Eindunsten der Lösung im Vakuum oder durch Kristallisation aus wässeriger Lösung in Form zerfließender, an trockener Luft unter Wasserabspaltung (Umkehrung der Bildung) verwitternder Prismen gewonnen werden (über H verbrückte pyramidale $SeO(OH)_2$-Moleküle; SeOH-/SeO-Abstände 1.74/1.64 Å). In analoger Weise entsteht aus SeO_2 und Wasserstoffperoxid Peroxoselenige Säure $H_2SeO_4 = SeO(OH)(OOH)$ (stabil bis −10 °C). Wässrige Lösungen von H_2SeO_3 erhält man auch bei der Oxidation von gepulvertem Selen mit verdünnter HNO_3:

$$3\,Se + 4\,HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3\,H_2SeO_3 + 4\,NO\,.$$

Säure-Base-Verhalten. H_2SeO_3 ist eine schwächere Säure als H_2SO_3. Als zweibasige Säure ($pK_1 = 2.62$; $pK_2 = 8.32$) bildet sie Hydrogenselenite (saure Selenite) M^IHSeO_3 und Selenite (neutrale Selenite) $M_2^ISeO_3$ (pyramidaler Bau des SeO_3^{2-}-Ions mit C_{3v}-Symmetrie; SeO-Abstand 1.69 Å, OSeO-Winkel 101°). Die Wirkung von H_2SeO_3 als Base ($SeO(OH)_2 + H^+ \longrightarrow Se(OH)_3^+$ ist wenig ausgeprägt (z. B. Bildung eines basischen Sulfats). Die Hydrogenselenite sind leicht in Diselenite $M_2^ISe_2O_5$ überführbar und befinden sich mit diesen im Gleichgewicht. Entsprechendes gilt für Diselenige Säure $H_2Se_2O_5$ in geschmolzener Seleniger Säure:

$$2\,HSeO_3^- \rightleftharpoons Se_2O_5^{2-} + H_2O;\quad 2\,H_2SeO_3 \rightleftharpoons H_2Se_2O_5 + H_2O\,.$$

Tab. 13.17 Einige Eigenschaften und Strukturparameter von Halogenderivaten der Selenigen und Selensäure (X= Halogen, ρ = Dichte, Z = Zersetzung).

Verbindungen		Smp./Sdp. [°C]	ρ [g cm^{-3}]	Abstände [Å] SeX/SeO	Winkel [°] XSeX/OSeX
$SeOF_2$	Farblose Flüssigk.	15/125	2.80	1.73/1.58	92/105[a]
$SeOCl_2$	Farblose Flüssigk.	10.9/177.2	2.445	2.20/1.61	97/106
$SeOBr_2$	Orangefarbene Krist.	41.6/50 Z	3.38		
SeO_2F_2	Farbloses Gas	−99.5/−8.4		1.685/1.575	94.1/126.2[b]
$(SeOF_4)_2$	Farblose Flüssigk.	−12/65		[c]	

a Im Kristall sind die pyramidalen $SeOF_2$-Moleküle über schwache O- und F-Brücken zu Schichten verknüpft und weisen dort verzerrt-oktaedrischen Bau auf.
b Winkel OSeO.
c $SeF_{ax}/SeF_{äq}/SeO$ = 1.70/1.67/1.78 Å; SeOSe = 97.5°.

Im Gegensatz zu den homologen Disulfiten $S_2O_5^{2-} = [O_2S{-}SO_3]^{2-}$ (s. dort) enthalten Diselenite keine Element-Element-, sondern Element-Sauerstoff-Element-Gruppen $[O_2Se{-}O{-}SeO_2]^{2-}$ (C_{2v}-Symmtrie; gewinkelte SeOSe-Gruppen: SeO_{exo}-/SeO_{endo}-Abstände 1.64/1.83 Å; SeOSe-Winkel 120°).

Redox-Verhalten. Die reduzierende Wirkung der Selenigen Säure ist weit geringer als die der Schwefeligen Säure, was schon daraus hervorgeht, dass sie von SO_2 zu elementarem Selen reduziert wird (vgl. Darstellung von Se). Umgekehrt besitzt H_2SeO_3 – namentlich im sauren Milieu – recht gute oxidierende Wirkung (vgl. Potentialdiagramme, oben) und verwandelt etwa HI in I_2, H_2S in S_8; N_2H_4 in N_2, wobei die Säure selbst in rotes Selen übergeht. Von der oxidierenden Wirkung des Selenits macht man in der organischen Chemie Gebrauch (vgl. Organoselenverbindungen).

Unter den Halogenderivaten der Selenigen Säure $SeO(OH)_2$, nämlich pyramidal gebautem $SeOF_2$, $SeOCl_2$ bzw. $SeOBr_2$ (C_s-Symmetrie; vgl. Tab. 13.17), ist das Seleninylchlorid $SeOCl_2$ ($\Delta H_f = -183.0\,kJ\,mol^{-1}$) bemerkenswert. Es ist – wie die anderen Oxiddihalogenide – aus SeX_4 und SeO_2 bei 200 °C in CCl_4 im abgeschlossenen Rohr gewinnbar ($SeCl_4 + SeO_2 \longrightarrow 2\,SeOCl_2$), zerfällt ab 600 °C zunehmend nach $2\,SeOCl_2(g) \longrightarrow SeO_2(g) + 2\,Cl_2 + \frac{1}{8}\,Se_8$ und zeigt in flüssiger Phase aufgrund seiner geringfügigen Dissoziation gemäß $2\,SeOCl_2 \rightleftharpoons SeOCl^+ + SeOCl_3^-$ elektrische Leitfähigkeit ($2.5 \cdot 10^{-5}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) bei 25 °C). Mit Chlorid entsteht der Halogenokomplex $SeOCl_3^-$, der in dimerer Form als $[Cl_2OSe(\mu\text{-}Cl)_2SeOCl_2]^{2-}$ ausfällt. $SeOCl_2$ setzt sich fast mit allen Elementen und zudem vielen Elementverbindungen um und wirkt – wie viele andere Chloridoxide (z. B. $COCl_2$, MeCOCl, PhCOCl, NOCl, $POCl_3$, $PhPOCl_2$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2) als gutes Lösungsmittel.

Selen(VI)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Die Oxidation der Selenigen zu Selensäure H_2SeO_4 gelingt auf chemischem Wege mit starken Oxidationsmitteln wie Chlor, Chlorsäure, Kaliumpermanganat, Ozon, Wasserstoffperoxid in saurem Milieu oder auf elektrochemischem Wege durch anodische Oxidation. Die Säure bildet farblose, bei 62 °C schmelzende, hygroskopische Kristalle (Dichte 2.961 g cm^{-3}; über H zu Schichten verbrückte, tetraedische $SeO_2(OH)_2$-Moleküle; SeO-Abstände 1.61 Å, OSeO-Winkel 110°). Selensäure, die sich auch beim Auflösen von SeO_3 in Wasser bildet, zerfällt oberhalb 260 °C unter Wasserabspaltung in SeO_2 und O_2, lässt sich aber bei 202 °C im Hochvakuum destillieren und bei 150 °C in Anwesenheit von P_2O_5 entwässern:

$$SeO_3 + H_2O \xrightleftharpoons{150\,°C,\ P_2O_5} H_2SeO_4 \xrightarrow{260\,°C} SeO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O\,.$$

Die 95 %-ige Lösung (Azeotrop) ist eine der konzentrierten Schwefelsäure äußerlich gleichende, ölige Flüssigkeit, welche bereitwillig SeO_3 in reversibler Reaktion unter Bildung von

Di-und Triselensäure H_2SeO_7 (Pyroselensäure; Smp. 19 °C) und $H_2Se_3O_{10}$ (Smp. 25 °C) aufnimmt und mit Wasserstoffperoxid – zumindest teilweise – in Peroxoselensäure $H_2SeO_5 = SeO_2(OH)(OOH)$ übergeht (quantitativ gewinnbar aus $SeO_2(OH)Cl$ (s. u.) und H_2O_2; Zersetzung oberhalb −10 °C unter O_2-Abgabe und Bildung von H_2SeO_3; eine Peroxodiselensäure $H_2Se_2O_8$ $(HO)O_2Se{-}O{-}O{-}SeO_2(OH)$ ist unbekannt).

Redox-Verhalten. Die Oxidationswirkung von H_2SeO_4 übertrifft die von H_2SO_4 deutlich (vgl. Potentialdiagramme, oben). So entwickelt z. B. ein Gemisch von konzentrierter Salz- und Selensäure reaktionsfähiges Chlor:

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O + 2\,Cl,$$

sodass man damit – ähnlich wie mit Königswasser (s. dort) – Gold und Platin auflösen kann. Auch bilden sich mit Schwefel, Selen, Tellur, Polonium unter Oxidation der Chalkogene farbige Lösungen (H_2SO_4 verwandelt Chalkogene nur in Anwesenheit von SO_3 in farbige Chalkogen-Kationen, vgl. S. 699).

Säure-Base-Verhalten. Die wässerige H_2SeO_4-Lösung stellt eine starke Säure dar ($pK_2 = 1.74$), fast so stark wie Schwefelsäure. Wie letztere vereinigt sich demgemäß auch H_2SeO_4 begierig mit Wasser (Bildung von Hydraten wie $H_2SeO_4 \cdot H_2O = H_3O^+HSeO_4^-$ (Smp. 26 °C) oder $H_2SeO_4 \cdot 4\,H_2O = H_9O_4^+HSeO_4^-$ (Smp. 52 °C) und wirkt verkohlend auf organische Substanzen ein. Als zweibasige Säure bildet H_2SeO_4 Hydrogenselenate $HSeO_4^-$ und Selenate SeO_4^{2-} (tetraedischer Bau mit T_d-Symmetrie (a); SeO-Abstand 1.65 Å), die hinsichtlich Löslichkeit und Kristallstrukturen den (isomorphen) Sulfaten entsprechen, aber – anders als letztere – beim Erhitzen ziemlich leicht Sauerstoff abspalten. Eine Mesoselensäure H_4SeO_5 und Orthoselensäure H_6SeO_6 bilden sich nicht (H_2SeO_4 entwickelt keine Lewis-, sondern nur Brönsted-Acidität hinsichtlich H_2O; vgl. hierzu H_2TeO_4). Es lassen sich jedoch Mesoselenate SeO_5^{4-} wie in Abb. 13.76b, c und Orthoselenate SeO_6^{6-} in Form von Li_4SeO_5, Na_4SeO_5 und $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$ durch Festkörperreaktionen von Li_2O bzw. Na_2O mit Na_2SeO_4 unter Argon in abgeschlossenen Gefäßen bei 500 °C gewinnen. In Li_4SeO_5 (SeO-Abstände 1.71 und 1.80 Å) sind wie in α-Bornitrid BN (s. dort) hexagonale (bienenwabenförmige) Schichten aus Li, Se und O im Verhältnis 4 : 1 : 5 in der Weise auf Deckung übereinander gestapelt, dass Se sowie Li von 5 O und O von 4 Se und 1 Li trigonal-bipyramidal koordiniert ist, wogegen in Na_4SeO_5 bzw. $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$ diskrete quadratisch-pyramidale SeO_5- bzw. oktaedrische SeO_6- und tetraedische SeO_4-Baueinheiten vorliegen (SeO-Abstände in $SeO_5^{4-}/SeO_6^{6-}/SeO_4^{2-} = 1.73$–$1.81$/ca. 1.83/ca. 1.65 Å; die quadratisch-pyramidale SeO_4-Einheiten sind im Kristall über schwache Se ··O-Bindungen zu $(SeO_5)_4$-Gruppen mit $(SeO)_4$-Achtring und oktaedrischer Se-Koordination verknüpft).



(a) $\mathbf{SeO_4^{2-}}$ in Na_2SeO_4 (b) $\mathbf{SeO_5^{4-}}$ in Li_4SeO_5 (c) $\mathbf{SeO_5^{4-}}$ in Na_2SeO_5 (d) $\mathbf{SeO_6^{6-}}$ in $Na_{12}(SeO_6)(SeO_4)_3$
$\mathbf{TeO_4^{2-}}$ in $Rb_6Te_2O_9$ $\mathbf{TeO_5^{4-}}$ in $Rb_2Te_2O_9$ $\mathbf{TeO_5^{4-}}$ (unbekannt) $\mathbf{TeO_6^{6-}}$ in Na_6TeO_6

Abb. 13.76

Unter den Halogenderivaten der Selensäure ist das dem Sulfuryldifluorid entsprechende farblose, gasförmige Selenonyldifluorid (Selendifluoriddioxid) SeO_2F_2 (vgl. Tab. 13.17; C_{2v}-Symmetrie; tetraedischer Bau) durch Fluoridierung von SeO_3 mit SeF_4 oder durch Umsetzung von $BaSeO_4$ mit HSO_3F bei 50 °C gewinnbar (Halogenidoxide SeO_2X_2 mit X = Cl, Br, I sind unbekannt). Das SOF_4-homologe Selenonyltetrafluorid (Selentetrafluoridoxid) $SeOF_4$, entsteht in monomerer Form bei der Vakuumpyrolyse von $NaOSeF_5$ als bei −196 °C farbloser Festkörper. Es dimerisiert – anders als SOF_4 – oberhalb −100 °C zu farblos-flüssigem $(SeOF_4)_2$

(vgl. Tab. 13.17; über eine gemeinsame Sauerstoffkante verbrückte F_4SeO_2-Oktaeder; Abstände $SeF_{ax}/SeF_{äq}/SeO$ = 1.70/1.67/1.78 Å; Winkel SeOSe = 97.5°). Den Halogenoschwefelsäuren HSO_3X entsprechen die Halogenoselensäuren $HSeO_3X$ ($HSeO_3F$: farblose, viskose, stark oxidierend wirkende Flüssigkeit; $HSeO_3Cl$: farblose, bis −10 °C beständige Kristalle; $HSeO_3Br$ und $HSeO_3I$ sind unbekannt). Des Weiteren entsprechen der Pentafluoroorthoschwefelsäure $HOSF_5$ die Pentafluoroorthoselensäure $HOSeF_5$ (Smp./Sdp. 38/47 °C; vgl. hierzu $HOTeF_5$), den Schwefelverbindungen F_5SOF, F_5SOSF_5 und F_5SOOSF_5 die Selenverbindungen F_5SeOF (farbloses Gas; Smp./Sdp. −54/−29 °C; gewinnbar aus SeO_2/F_2 bei 80 °C), $F_5SeOSeF_5$ (farblose Flüssigkeit; Smp./Sdp. -85/53 °C; gewinnbar durch Thermolyse von $Xe(OSeF_5)_2$; SeOSe-Winkel = 142.4°) und $F_5SeOOSeF_5$ (farblose Flüssigkeit, Smp./Sdp. −62.8/76.3 °C; gewinnbar aus SeO_2/F_2 bei 120 °C).

Man kennt auch Amido- und Imidoderivate der Selensäure. Z. B. entsteht das Ammoniumsalz der Amidoselensäure $SeO_2(OH)(NH_2)$ durch Einwirkung von NH_3 auf $SeO_3 \cdot py$ bei −70 °C, die Diamidoselensäure $SeO_2(NH_2)_2$ durch Ammonolyse von Dimethylselenat $SeO_2(OMe)_2$ bei tiefen Temperaturen. Letztere Verbindung lagert sich oberhalb −60 °C in das Ammoniumsalz der trimeren Imidoselensäure $SeO_2(NH)$ um: $3\,SeO_2(NH_2)_2 \longrightarrow [NH_4^+]_3[SeO_2N^-]_3$.

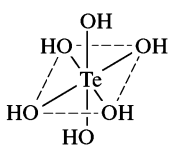
Andere Se-haltige Säuren. In Schwefelsäuren mit Schwefelketten lässt sich Schwefel teilweise durch Selen ersetzen, wobei man etwa von Thiosulfaten SSO_3^{2-} zu Selenosulfaten $SeSO_3^{2-}$ oder Thioselenaten $SSeO_3^{2-}$ bzw. von Polythionaten $S_nO_6^{2-}$ zu Selenopolythionaten wie $[O_3SSSeSSO_3]^{2-}$ gelangt (man kennt auch $[O_3SSTeSSO_3]^{2-}$).

3.5.3 Sauerstoffsäuren des Tellurs

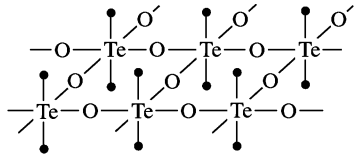
Tellur(IV)-Säuren. Durch Hydrolyse von $TeCl_4$ oder durch Ansäuern von TeO_3^{2-}-Lösungen (gewinnbar durch Auflösen von TeO_2 in Alkalien) bildet sich Tellurige Säure H_2TeO_3 (Struktur noch unbekannt) als farbloser, unter H_2O-Abgabe leicht in TeO_2 übergehender Feststoff. H_2TeO_3 ist schwach amphoter (Löslichkeitsminimum bei pH = 4) und reagiert dementsprechend sowohl mit Basen (Bildung von Hydrogentelluriten und Telluriten: $H_2TeO_3^- \rightleftharpoons HTeO_3^- + H^+ \rightleftharpoons TeO_3^{2-} + 2\,H^+$; $pK_1 = 2.48$; $pK_2 = 7.70$) als auch mit starken Säuren (Bildung von Tellur(IV)-Salzen $TeO(OH)^+X^-$ mit X^- z. B. NO_3^-, ClO_4^-: $H_2TeO_2 \rightleftharpoons TeO(OH)^+ + OH^-$; $pK = 2.7$). Neben Telluriten $M^I{}_2TeO_3$ existieren auch Polytellurite, z. B. $K_2Te_2O_5$, $K_2Te_4O_9$, $K_2Te_6O_{13}$. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang $[Te^+]_2[UO_2^{2+}][Te_2O_6^{4-}]$ mit dem Bis(tellurit)-Anion, in welchem über eine gemeinsame Sauerstoffkante verbrückte, wippenförmige TeO_4-Baueinheiten vorliegen: $[O_2Te(\mu\text{-}O)_2TeO_2]^{4-}$ (die Brückenatome nehmen hinsichtlich des einen Te-Atoms eine axiale, hinsichtlich des anderen Te-Atoms eine äquatoriale Position ein). Tellurige Säure (im Sauren/Alkalischen in Form von TeO_2/TeO_3^{2-}) wirkt im Sinne der Potentialdiagramme auf S. 720 sowohl reduzierend (vgl. Darst. von Tellursäure, unten) als auch oxidierend (vgl. Darst. von Tellur, S. 693). Unter den Halogenderivaten bildet $Te_6O_{11}Cl_2 = TeOCl_2 \cdot 5\,TeO_2$ farblose, sublimierbare Kristalle (es existiert auch $Te_6O_{11}Br_2$). $TeOCl_2$ und $TeOI_2$ sind bisher nur in der Gasphase nachgewiesen worden; festes $TeOBr_2$ ist noch unzureichend charakterisiert.

Tellur(VI)-Säuren. Darstellung, Charakterisierung. Durch starke Oxidationsmittel wie Chlorsäure, Natriumperoxid, Kaliumpermanganat, Chromtrioxid werden Tellur und Tellurige Säure (Aufschlämmung von TeO_2 in Wasser) zur Stufe der Orthotellursäure $H_6TeO_6 = Te(OH)_6$ oxidiert, die aus wässriger Lösung in Form farbloser, bei 136 °C in geschlossenem Rohr schmelzender Kristalle erhalten wird (unterhalb 10 °C als $H_6TeO_6 \cdot 4\,H_2O$). Die vorliegende Säure mit oktaedrischem Bau (e) stellt also nicht analog $H_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ ein Säuredihydrat $H_5O_2^+HYO_4^-$ dar, sondern eine Hexahydroxoverbindung, die mit $In(OH)_6^{3-}$, $Sn(OH)_6^{2-}$, $Sb(OH)_6^-$ und $I(OH)_6^+$ isoelektronisch ist. H_6TeO_6 spaltet oberhalb 120 °C (im offenen oder geschlossenen Gefäß) Wasser ab und verwandelt sich in verschiedene farblose, hygroskopische Kondensate der Orthotellursäure (Oligoorthotellursäuren, Polymetatellursäure, Allotellursäure; Strukturen unbekannt; Spezies

enthalten wohl auch $Te(OH)_6$). Eine wässrige Lösung von $Te(OH)_6$ geht bei 280 °C und einem Druck von 60 bar im Zuge einer hydrothermalen Synthese in farblose, wasser- und säureunlösliche, in Alkalien lösliche Polytellursäure $(H_2TeO_4)_x$ (Dichte 4.7 g cm^{-3}) über, die sich oberhalb 250 °C zu TeO_3 zersetzt (TeO_3 zerfällt oberhalb 400 °C auf dem Wege über Te_2O_5 in TeO_2; vgl. S. 714). In $(H_2TeO_4)_x$ liegen im Sinne von Formelbild (f) – miteinander über H-Brücken verknüpfte – Schichten von $TeO_4(OH)_2$-Oktaedern mit eckenverknüpften O-Atomen vor (verzerrte SnF_4-Struktur; Oktaeder in (f) gegeneinander geneigt), vgl. Abb. 13.77.



(e) **Orthotellursäure H_6TeO_6**



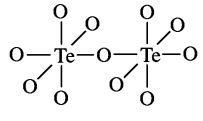
(f) (● = OH) **Polytellursäure $(H_2TeO_4)_x$**

Abb. 13.77

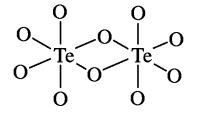
Redox-, Säure-Base-Verhalten. H_6TeO_6 wirkt wesentlich stärker oxidierend als H_2SO_4 (vgl. Potentialdiagramme, S. 720) und wird durch SO_2 zu Tellur, durch heiße Salzsäure zu TeO_2 reduziert. Sie ist eine sehr schwache, sechsbasige Säure ($pK_1 = 7.70$, $pK_2 = 10.95$).

Salze. Von der nicht-existierenden Tellursäure H_2TeO_4, nicht-existierenden Mesotellursäure H_4TeO_5 und existierenden Orthotellursäure H_6TeO_6 leiten sich isolierbare Tellurate TeO_4^{2-} (tetraedischer Bau, vgl. (a) in Abb.13.76; z. B. $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$, offensichtlich auch $M^I{}_2TeO_4$ mit M^I = K, Rb, Cs), Mesotellurate TeO_5^{4-} (trigonal-bipyramidaler Bau (b); z. B. $Rb_6(TeO_4)(TeO_5)$) und Orthotellurate TeO_6^{6-} ab (oktaedrischer Bau (d); z. B. Na_6TeO_6, $K_4Na_2TeO_6$, Ag_6TeO_6, Hg_3TeO_6; darüber hinaus zahlreiche saure Orthotellurate $M^I{}_nH_{6-n}TeO_6$). Die Tellurat- und Mesotellurat-Ionen tendieren – insbesondere in Abwesenheit sehr großer Gegenkationen wie K^+, Rb^+, Cs^+ – zur Zusammenlagerung unter Ausbildung von oktaedrisch mit Sauerstoff koordinierten Te-Zentren (vgl. hierzu Periodate, S. 527). So existieren Ditellurate $Te_2O_{10}^{8-}$ (h) und $Te_2O_9^{6-}$ (i) mit Inseln aus zwei kanten- und flächenverknüpften TeO_6-Oktaedern ($Te_2O_{11}^{10-}$-Ionen (g) mit Eckenverknüpfung sind noch unbekannt) sowie Polytellurate $(TeO_5^{4-})_x$ (k) und $(TeO_4^{2-})_x$ (l, m) mit Ketten aus ecken- und kantenverknüpften TeO_6-Oktaedern. Ein Beispiel für ein Polytellurat mit Schichten aus eckenverknüpften TeO_6-Oktaedern bietet die Polyorthotellursäure $(H_2TeO_4)_x$ (f). Erwähnenswert ist des Weiteren $K_2H_4TeO_7$, ein Salz der nicht-existierenden Peroxoorthotellursäure $Te(OH)_5(OOH)$ mit dem Peroxoorthotellurat $TeO_5(O_2)^{6-}$, vgl. Abb. 13.78.

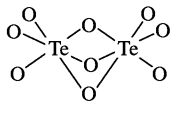
Unter den Halogenderivaten der Orthotellursäure $Te(OH)_6$ ist die Pentafluoro-orthotellursäure $HOTeF_5$ erwähnenswert (farbloser Festkörper, Smp./Sdp. 39.1/59.7 °C), die durch Reaktion von



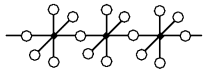
(g) **$Te_2O_{11}^{10-}$** (unbekannt)



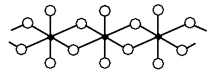
(h) **$Te_2O_{10}^{8-}$** in $Li_8Te_2O_{10}$



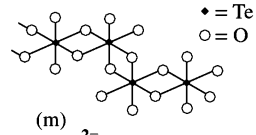
(i) **$Te_2O_9^{6-}$** in $Ba_3Te_2O_9$



(k) **$[TeO_2(OH)_3^-]_x$** in $KTeO_2(OH)_3$



(l) **$[TeO_3(OH)^-]_x$** in $KTeO_3(OH)$



(m) **$[TeO_4^{2-}]_x$** in Na_2TeO_4

Abb. 13.78

BaH_4TeO_6 mit HSO_3F gebildet wird. Von der starken Säure mit dem besonders elektronegativen $OTeF_5$-Rest leiten sich wie von $HOSeF_5$ (s. oben) Salze (Teflate) M^IOTeF_5 ab (M^I z. B. Cs, NMe_4), mit denen z. B. gemäß $n\,MOTeF_5 + EX_n \longrightarrow E(OTeF_5)_n + n\,MX$ Halogenid in Elementhalogeniden gegen den Teflatrest ersetzbar ist (z. B. Bildung von $B(OTeF_5)_3$, $Fe(OTeF_5)_3$, $Nb(OTeF_5)_6^-$; anstelle von $MOTeF_5$ wird auch $B(OTeF_5)_3$ zur Teflatierung genutzt, z. B. Bildung von $TeF_n(OTeF_5)_{6-n}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$ und von $Xe(OTeF_5)_n$ mit $n = 2, 4, 6$). Als weitere Derivate seien genannt: F_5TeOF (farbloses Gas, Smp./Sdp. −80/0.6 °C; gewinnbar aus $B(OTeF_5)_3$ und F_2 bei 115 °C), $F_5TeOTeF_5$ (farblose Flüssigkeit, Smp./Sdp. −36.6/59.8 °C; TeOTe-Winkel 145.5°; gewinnbar aus TeO_2 und F_2 bei 60 °C), $F_5TeOOTeF_5$ (farblose Flüssigkeit), $(TeOF_4)_2$ (farblose Kristalle, Smp./Sdp. 28/77.5 °C; Struktur analog $(SeOF_4)_2$, Winkel TeOTe = 99.5°; gewinnbar durch Thermolyse von $B(OTeF_5)_3$ bei 600 °C im strömenden System; reagiert mit Fluorid zum pentagonal-bipyramidalen $TeOF_6^{2-}$-Ion mit axialem O-Atom).

3.5.4 Sauerstoffsäure des Poloniums

Hydratisiertes Poloniumdihydroxid $Po(OH)_2$ bildet sich als dunkelbrauner Niederschlag beim Versetzen wässeriger Po^{2+}-Lösungen (gewinnbar durch Auflösen von Polonium in Säure). Es wirkt als Base ($Po(OH)_2 \rightleftharpoons Po^{2+} + 2\,OH^-$; Bildung des rosaroten Po^{2+}-Ions) und möglicherweise auch als schwache Säure ($Po(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons Po(OH)_3^-$?). Hydratisiertes Poloniumdioxid $PoO_2 \cdot aq$ (Polonige Säure H_2PoO_3) fällt beim Versetzen einer wässerigen Po(IV)-Lösung (s. unten) mit wässeriger NH_3- oder verdünnter NaOH-Lösung als blassgelber, voluminöser Niederschlag aus. Die Säure reagiert als amphoterer Stoff sowohl mit Basen ($H_2PoO_3 + 2\,OH^- \rightleftharpoons PoO_3^{2-} + 2\,H_2O$; $K = 8.2 \cdot 10^{-5}$; z. B. Bildung von K_2PoO_3) als auch mit Säuren ($H_2PoO_3 + 4\,H^+ \rightleftharpoons Po^{4+} + 3\,H_2O$; z. B. Bildung von $Po(SO_4)_2$, $Po(NO_3)_4$, $Po(CrO_4)_2$). H_2PoO_3 wird – anders als H_2TeO_3 – weder von Peroxodisulfat noch von Hypochlorit zur sechswertigen Stufe oxidiert (Poloniumsäure $H_2PoO_4 \cdot aq$). Doch bildet sich offensichtlich hydratisiertes, vergleichsweise lösliches, durch H_2O_2 zu $PoO_2 \cdot aq$ reduzierbares Polonat PoO_4^{2-} in Form von $K_2PoO_4 \cdot aq$ beim Schmelzen von PoO_2 mit $KClO_3$/KOH.

3.6 Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Selens und Tellurs

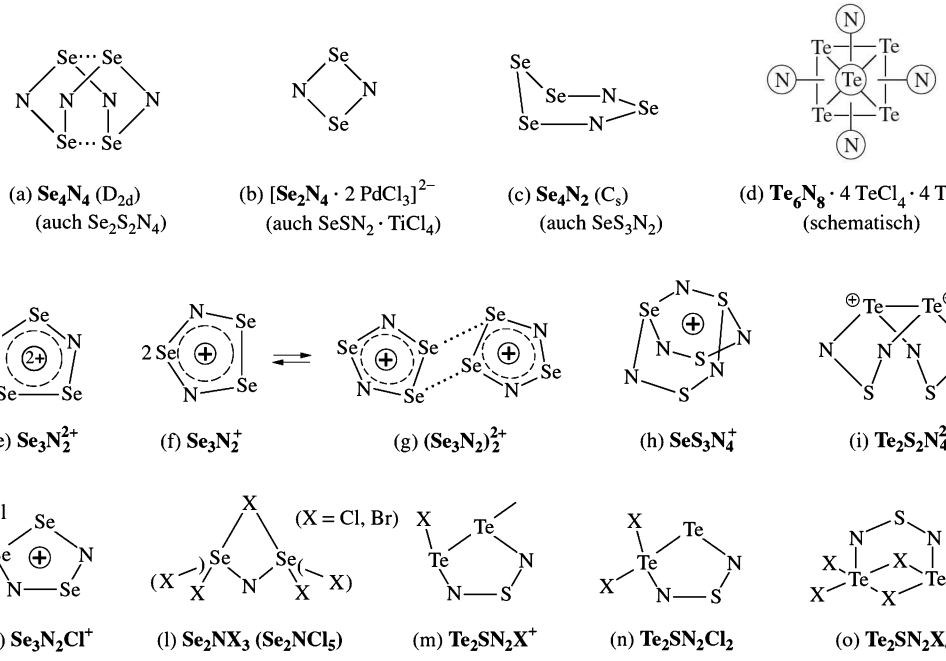
Selen- und Tellurnitride. Die Umsetzung von $SeCl_4$, $SeBr_4$ oder SeO_3 mit Ammoniak (in letzterem Fall unter Druck bei 70 °C) oder – besser – die Reaktion des Diaminoselans $(R_2N)_2Se$ ($R = SiMe_3$) mit $SeCl_4$ führt zu orangefarbenem, in organischen Medien unlöslichem, hydrolyseempfindlichem Tetraselentetranitrid Se_4N_4 ($Se(NR_2)_2/SCl_2/SO_2Cl_2$ bzw. $S(NR_2)_2/SeCl_4$ führt zu $Se_2S_2N_4$):

$$2\,SeCl_4 + 2\,[(Me_3Si)_2N]_2Se \longrightarrow Se_4N_4 + 8\,Me_3SiCl.$$

Das Nitrid ist wie S_4N_4 (S. 676) explosiv (ΔH_f (g) ca. 770 kJ mol^{-1}) und wie dieses gebaut (Abb. 13.79a). Es lässt sich nicht auf dem Wege über Se_2N_2 polymerisieren, sondern zerfällt bei 160 °C heftig in Selen und Stickstoff. Auch wird es von Hydrazin nicht analog S_4N_4 in $Se_4N_4H_4$, sondern in Selen und NH_3 übergeführt, doch hat es sich als Ausgangsprodukt zur Synthese von Selennitrid-Kationen (s. unten), Komplexen mit den Anionen Se_3N^- und $Se_2N_2^{2-}$ sowie eines orangefarbenen $PdCl_3^-$-Addukts an das Diselendinitrid Se_2N_2 (b) bewährt:

$$\frac{1}{2}\,Se_4N_4 + (Ph_4P)_2Pd_2Cl_6 \longrightarrow 2\,Ph_4P^+ + [Se_2N_2 \cdot 2\,PdCl_3]^{2-}$$

($SeSN_2 \cdot TiCl_4$ lässt sich aus $Se(NSO)_2$ und $TiCl_4$ gewinnen.) Das analog S_4N_2 strukturierte Tetraselendinitrid Se_4N_2 (c) entsteht als weiteres Selennitrid gemäß: $2\,Se_2Cl_2 + 4\,Me_3SiN_3 \longrightarrow Se_4N_2 + 5\,N_2 + 4\,Me_3SiCl$ als schwarzes Pulver.



(a) Se_4N_4 (D_{2d}) (auch $Se_2S_2N_4$) (b) $[Se_2N_4 \cdot 2\,PdCl_3]^{2-}$ (auch $SeSN_2 \cdot TiCl_4$) (c) Se_4N_2 (C_s) (auch SeS_3N_2) (d) $Te_6N_8 \cdot 4\,TeCl_4 \cdot 4\,THF$ (schematisch)

(e) $Se_3N_2^{2+}$ (f) $Se_3N_2^{+}$ (g) $(Se_3N_2)_2^{2+}$ (h) $SeS_3N_4^{+}$ (i) $Te_2S_2N_4^{2+}$

(k) $Se_3N_2Cl^{+}$ (l) Se_2NX_3 (Se_2NCl_5) (m) $Te_2SN_2X^{+}$ (n) $Te_2SN_2Cl_2$ (o) $Te_2SN_2X_6$

Abb. 13.79

Tellur bildet kein dem S_4N_4 oder Se_4N_4 entsprechende Nitrid $Te^{III}{}_4N_4$, sondern Hexatelluroctanitrid $Te^{IV}{}_6N_8$ gemäß:

$$10\,TeCl_4 + 8\,(Me_3Si)_3N \xrightarrow{(THF)} Te_6N_8 \cdot 4\,TeCl_4 \cdot 4\,THF + 24\,Me_3SiCl\,.$$

Hierin kommt die Tendenz des Tellurs zum Ausdruck, höhere Oxidationsstufen einzunehmen. Im Sinne des Formelbildens (d) liegt dem Nitrid eine rhombendodekaedrische Te_6N_8-Baueinheit zugrunde, in welcher die Te-Atome die Ecken eines (verzerrten) Oktaeders bilden und die N-Atome als μ_3-Liganden die acht Oktaederflächen überspannen (Te und N symbolisieren in (d) Te- und N-Atome in zwei Lagen). Jedes N-Atom bildet mit drei Te-Atomnachbarn eine trigonale, jedes Te-Atom mit vier N-Atomen eine quadratische Pyramide. Vier N-Atome sind zusätzlich mit $TeCl_4$-Molekülen verknüpft (tetraedische NTe_4-, quadratisch-pyramidale $TeCl_4N$-Einheiten) und zwei *trans*-ständige Te-Atome des Te_6-Oktaeders zusätzlich von je zwei THF-Molekülen koordiniert. Beim Erhitzen unter Argon gibt die Verbindung bei 83 °C THF ab und zerfällt ab 144 °C in N_2, Te und $TeCl_4$.

Außer dem Tellur(IV)-nitrid Te_6N_8 kennt man noch ein Tellur(IV)-azid $Te(N_3)_4 = TeN_{12}$, das durch Einwirkung von Me_3SiN_3 auf TeF_4 in $CFCl_3$ oder TeF_6 in CH_3CN als leuchtend gelber, in Me_2SO oder CH_3CN löslicher Feststoff erhältlich ist ($TeF_4 + 4\,Me_3SiN_3 \longrightarrow Te(N_3)_4 + 4\,Me_3SiF$; $TeF_6 + 6\,Me_3SiN_3 \longrightarrow Te(N_3)_4 + 6\,Me_3SiF + 3\,N_2$; wohl pseudo-trigonal-bipyramidale = wippenförmige Te-Koordination). Von $Te(N_3)_4$ leiten sich die Salze $Te(N_3)_3^{+}SbF_6^{-}$ (pseudo-tetraedrische = pyramidale Te-Koordination), $M^{+}Te(N_3)_5^{-}$ (pseudo-oktaedrischer = quadratisch-pyramidale Koordination) und $(PPh_4^{+})_2Te(N_3)_6^{2-}$ (pseudo-pentagonal-bipyramidale = verzerrt-oktaedrische Te-Koordination) ab.

Selen- und Tellurnitrid-Kationen. Die Selenhomologen der Kationen $S_3N_2^{2+}$ und $(S_3N_2)_2^{2+}$ (S. 683) entstehen in flüssigem SO_2 gemäß:

$$4\,Se_3N_2^{2+} + 8\,AsF_6^{-} + 2\,N_2 \xleftarrow[-\,4\,AsF_3]{+\,12\,AsF_5} 3\,Se_4N_4 \xrightarrow[-\,2\,AsF_3]{+\,6\,AsF_5} 2\,(Se_3N_2)_2^{2+} + 4\,AsF_6^{-} + 2\,N_2$$

Sie sind im Sinne der Formelbilder (e) und (g) analog den Schwefelnitrid-Kationen gebaut (das zu $Se_2SN_2^{2+}$ mit AsF_5 oxidierbare $(Se_2SN_2)_2^{2+}$ entsteht aus $Se(NSO)_2/AsF_5$, das zu $SeS_2N_2^{2+}$ oxidierbare $(SeS_2N_2)_2^{2+}$ aus $[(Me_3Si)_2N]_2Se/SCl_2$). Das cyclisch-planare, thermostabile, gelbe Dikation $Se_3N_2^{2+}$ (6π-Pseudoaromat) zeigt eine deutlich geringere Tendenz als $S_3N_2^{2+}$ zur Cycloreversion (SeN^+ und Se_2N^+ bilden sich höchstens in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration). Neben dem tricyclischen, ebenfalls thermostabilen schwarzen Dikation $(Se_3N_2)_2^{2+}$ entsteht im Zuge von dessen Darstellung in Lösung auch das Radikalmonokation $Se_3N_2^+$ (f) (7π-System; vgl. $S_3N_2^+$), das im Festzustand über lange Selen-Selen-Bindungen (π^*-π^*-Bindungen; vgl. S. 394) zu $(Se_3N_2)_2^{2+}$ verknüpft vorliegt. Das hellgelbe Kation $SeS_3N_5^+$ (h) entsteht durch Einwirkung von AsF_5 auf $SeSN_2 \cdot TiCl_4$ als AsF_6^--Salz (vgl. $S_4N_5^+$). Die Kationen $Se_4N_5^+$, $Te_3N_2^{2+}$ und $(Te_3N_2)_2^{2+}$ sind bisher unbekannt. Es lässt sich aber das Dikation $Te_2S_2N_4^{2+}$ aus $Te_2SN_2Cl_2$ (s. u.) und AsF_5 als AsF_6^--Salz gewinnen.

Selen- und Tellurnitridhalogenide. Das rote, als Chlorid-Addukt des Dikations (e) formulierbare Kation $Se_3N_3Cl^+$ (k) (als $GaCl_4^-$-Salz) entsteht durch Reduktion von $[Se_2NCl_2]^+GaCl_4^-$ (s. u.) mit Ph_3Sb ($\longrightarrow$ Ph_3SbCl_2) in Methylenchlorid (vgl. $S_3N_2Cl^+$, S. 690; man kennt auch $Se_2SN_2Cl^+$ und $SeS_2N_2Cl^+$, gewinnbar durch Chlorierung von $(Se_2SN_2)_2^{2+}$ und $(SeS_2N_2)_2^{2+}$). Chloridakzeptoren führen $Se_3N_2Cl^+$ in $Se_3N_2^{2+}$ (e), Chloriddonatoren in $Se_3N_2Cl_2$ über (eine längere und eine kürzere SeCl-Bindung; auch aus Se_2Cl_2 und Me_3SiN_3 zugänglich). Das kettenförmige Kation $Se_2NCl_2^+$ ($Cl{-}Se{\cdots}N{\cdots}Se{-}Cl$; *cisoid/transoid* als $GaCl_4^-/SbCl_6^-$-Salz) gewinnt man seinerseits durch Einwirkung von Halogenidakzeptoren auf Se_2NCl_3, wobei planar gebautes Se_2NCl_3 (l) in Form grüner, metallisch glänzender Kristalle bei der Reaktion von $(Me_3Si)_3N$ mit $SeCl_4$ in siedendem Methylenchlorid entsteht (analog rotbraun glänzendes Se_2NBr_3 aus $(Me_3Si)_3N/SeBr_4$), während sich unterhalb 100 °C das rosafarbene Se_2NCl_5 (l) (trigonal-bipyramidales Se) bildet: $2\,SeCl_4 + (Me_3Si)_3N \longrightarrow Se_2NCl_5 + 3\,Me_3SiCl$. Das Nitridchlorid Se_2NCl_5 verwandelt sich in Anwesenheit von Chloriddonatoren wie Ph_4PCl in $Se_2NCl_6^-$ (Cl^--Addition an einem der beiden Se-Atome), in Anwesenheit von Chloridakzeptoren in $Se_2NCl_4^+$ ($= Cl_2Se{-}N{-}SeCl_2^+$; pyramidale Se-Atome, gewinkeltes N-Atom; auch aus $SeCl_3^+$ und $(Me_3Si)_3N$ zugänglich).

Das dem Kation $Se_2SN_2X^+$ (X = Cl, Br) entsprechende tellurhomologe Kation $Te_2SN_2X^+$ (m) lässt sich durch Halogenidakzeptoren aus dem Nitridhalogenid $Te_2SN_2X_2$ (n) gewinnen (man kennt auch $TeS_2N_2Cl^+$ und $TeSeSN_2Cl^+$). Letztere Verbindung entsteht bei der Thermolyse von $TeX_2(NCO)_2$ und lässt sich durch Halogenierung in $Te_2SN_2X_6$ (o) umwandeln (Rückbildung von $Te_2SN_2X_2$ mit Ph_3Sb möglich).

Carbide. Die nur aus Kohlenstoff und Selen bzw. Tellur – aber auch Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Schwefel – zusammengesetzten Kohlenstoffverbindungen der Chalkogene (z. B. CY_2, CY mit Y = Chalkogen) werden als Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs auf S. 1042 behandelt. Eine weitere wichtige Klasse von Substanzen mit SeC- bzw. TeC-Bindungen, nämlich die organischen Selen- und Tellurverbindungen, wird nachfolgend besprochen.

3.7 Organische Verbindungen des Selens und Tellurs

Selenorganyle. Dominierend in der Organoselenchemie sind Verbindungen mit Selen der Oxidationsstufen < II, II und IV – jeweils mit SeC-Einfachbindungen (Se^{VI} wurde bisher nur im Falle von oktaedrisch gebautem R_4SeF_2 mit R_2 = 2,2'-Diphenyldiyl bzw. von tetraedisch gebautem R_2SeO_2 oder $RSeO_2(OH)$ realisiert). So existieren unter den Verbindungen mit SeC-Einfachbindungen R_2Se (gewinkelt), R_2Se_2 (*gauche*-konformiert) und $R_2Se_{>2}$ (gewinnbar aus RBr und Na_2Se, Na_2Se_2 usw.; vom Menschen wird Selen u. a. als Me_2Se ausgeschieden, vgl. Geschichtliches auf Seite 692). R_2Se lässt sich zu R_2SeO und R_2SeO_2 oxidieren, zu R_2SeX_2 halogenieren bzw. mit Alkyliodiden RI zu R_3SeI umsetzen, R_2Se_2 lässt sich zu $RSeO(OH)$ bzw. $RSeO_2(OH)$ oxidieren, zu RSeH reduzieren (RSeH ist saurer, RSe^- nucleophiler als RSH bzw. RS^-) bzw. zu RSeX und $RSeX_3$ halogenieren (RSeX ist elektrophiler als RSX; das normalerwei-

se auf der rechten Seite liegende Gleichgewicht RSe−I + I−SeR ⇌ RSe−SeR + I−I wird durch sperrige Reste R wie Supermesityl 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ nach links verschoben). Die Verbindungen R_nSeX_{4-n} ($n = 1,2,3$) sind pseudo-trigonal-bipyramidal (wippenförmig) gebaut, wobei das freie Se-Elektronenpaar sowie die Organylgruppen R (z. B. Me) äquatoriale Plätze einnehmen. Sie neigen zu Dissoziation nach $R_nSeX_{4-n} \rightleftharpoons R_nSeX_{3-n}^+X^-$ (X^--Akzeptoren verschieben das Gleichgewicht nach rechts). Beispiele für Verbindungen mit SeC-Doppelbindung (Polarität $C^{\delta-}=Se^{\delta+}$) stellen – abgesehen von Se=C=Y (Y = O, S, Se; S. 1042) – die blauen Selenaketone (Selenone) $R_2C=Se$ dar, die isolierbar werden, wenn R entweder sehr elektronegativ oder raumerfüllend ist (z. B. $F_2C=Se$, tBu$_2$C=Se, Mes*HC=Se mit Mes* = 2,4,6-tBuC$_6$H$_2$). Organoselenverbindungen haben als Reaktionszwischenprodukte in der organischen Synthese Bedeutung, z. B. bei der Dehydrierung von Aldehyden oder Ketonen zu α-ungesättigten Carbonylverbindungen (syn-Eliminierung von RSeOH) oder der Oxidation von Alkanen zu Alkoholen (Selendioxid-Oxidation), vgl. Abb.13.80.

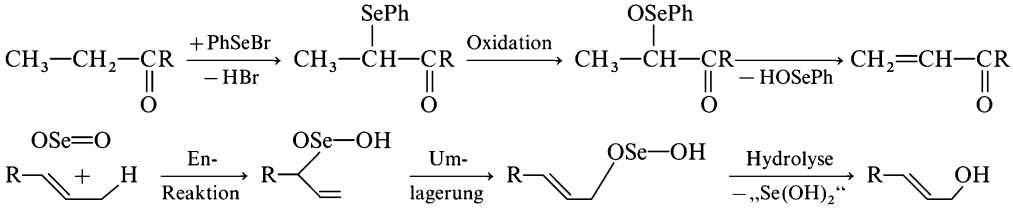


Abb. 13.80

Tellurorganyle. In der Organotellurchemie sind neben Te(< II)-, Te(II)- und Te(IV)- auch Te(VI)-Verbindungen – jeweils mit TeC-Einfachbindungen – leicht zugänglich. Beispiele bieten: R_2Te_2 (gauche-konformiert; nur mit raumerfüllenden Resten R wie $(Me_3Si)_3Si$, $(Me_3C)_3Si$, 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ isolierbar), R$_2$Te/RTeH (gewinkelt, in letzterem Falle nur mit sperrigen Substituenten isolierbar), RTeX (gewinkelt; z. Teil oligomer wie $(PhTeI)_4$ mit Te_4-Ring), R_4Te (wippenförmig; z. B. gelbes, flüssiges, übelriechendes, toxisches, pyrophores, thermo- und photolabiles, bei 100 °C in Me_2Te und C_2H_6 zerfallendes Tetramethyltellur Me_4Te; farbloses, festes, geruchloses, thermostabiles Tetraphenyltellur Ph_4Te), R_nTeX_{4-n} (über X-Brücken oligomer, z. B. $Ph_3Te(\mu\text{-}Cl)_2TePh_3$ mit quadratisch-pyramidal koordiniertem Te), R_6Te (oktaedrisch; gewinnbar auf dem Wege $R_4Te + XeF_2 \longrightarrow R_4TeF_2 + Xe$; R_4TeF_2 + LiR oder $ZnR_2 \longrightarrow R_6Te$: farbloses, flüchtiges, festes, bis 140 °C thermostabiles Hexamethyltellur Me_6Te; farbloses, sehr thermostabiles, festes Hexaphenyltellur Ph_6Te; reagiert mit Cl_2 zum Chlorid Ph_5TeCl, das durch Cl^--Akzeptoren in quadratisch-pyramidal gebautes Ph_5Te^+ verwandelt wird; analog gebaut ist isoelektronisches Ph_5Sb). Bemerkenswert unter den niedrigen Tellurorganylen sind die mit I_3^- isovalenzelektronischen Ionen PhTe−TePh−TePh$^-$ und $Mes_2Te-TeMes-TeMes_2^+$. Beispiele für Verbindungen mit TeC-Doppelbindung (Polarität: $C^{\delta-}=Te^{\delta+}$) sind – abgesehen von Y=C=Te (Y = O, S; S. 1042) – violette Telluraketone (Tellone) $R_2C=Te$ wie etwa $F_2C=Te$ (bei −196 °C metastabil; dimerisiert bei hohen Temperaturen zu dunkelrotem $F_2C(\mu\text{-}Te)_2CF_2$), $Ph(Me_2N)C=Te$ (Smp. 73 °C), 2,6-$C_6H_4(CMe_2\text{-})_2C=Te$ (isolierbar). In der organischen Synthese sind Tellurorganyle noch ohne wesentliche Bedeutung.

4 Verbindungen der Chalkogene (Überblick)

Im Folgenden werden Verbindungen E_mY_n von Elementen E und Chalkogenen Y zusammenfassend besprochen. Bezüglich Einzelheiten der Chalkogenverbindungen mit Wasserstoff, Haloge-

Tab. 13.18 Summenformeln bisher isolierter Verbindungen der Haupt- und Nebengruppenelemente E mit Chalkogenen Y.

E-Gruppe	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Hauptgruppen[a]	E_2Y	E_2Y_2	$E_2Y_{1,3}$	$E_2Y_{2,4}$	$E_2Y_{3,5}$[b]	$E_2Y_{2,4,6}$[c]	$E_2Y_{1,3,5,7}$[d]	$E_2Y_{6,8}$[e]
			←		E_mY_n[f]		→	
Nebengruppen[a] (+ Lanthanoide, Actinioide)	E_2Y_{1-3}	E_2Y_2	E_2Y_3[g]	E_2Y_{2-4}	E_2Y_{2-5}	E_2Y_{2-6}	E_2Y_{2-7}	E_2Y_{2-8}
	←				E_mY_n[f]			→

a Summenformeln für $E_2Y_{2,4,6,8} = E_{1,2,3,4}$.
b Stickstoffchalkogenide sind richtiger als Chalkogennitride zu klassifizieren; ihnen kommen demgemäß andere Summenformeln zu z. B. $(YN)_{1,2,4,\infty}$. Phosphortelluride sind bisher unbekannt.
c Vgl. hierzu Interchalkogene, S. 713.
d Halogenchalkogenide sind bis auf die Oxide richtiger als Chalkogenhalogenide zu klassifizieren; ihnen kommen demgemäß andere Summenformeln zu: $Y_{>2/2/1}$, $Y_{2/4/6}$ (vgl. Tab. 13.14, S. 705).
e Nur Oxide bekannt.
f Verbindungen, die Element- und/oder Chalkogencluster bzw. Elemente in unterschiedlichen Oxidationsstufen enthalten.
g Ln_2Y_{2-4}, An_2Y_{2-7}.

nen, Chalkogenen, Stickstoff bzw. mit anderen Elementen vgl. das in vorstehenden Unterkapiteln 1–3 bzw. in nachstehenden Kapiteln bei den betreffenden Elementen Besprochene.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Systematik

Sauerstoff bildet abgesehen von He, Ne, Ar mit jedem Element, die übrigen Chalkogene mit fast allen Elementen eine, meist aber mehrere isolierbare Halogenverbindungen der in Tab. 13.18 wiedergegebenen Summenformeln. In den betreffenden Verbindungen ist Sauerstoff (Elektronegativität 3.5), abgesehen von Verbindungen mit F der elektronegative, das Element E der elektropositive Verbindungspartner. Entsprechendes gilt für Schwefel (EN = 2.4), Selen (EN = 2.4) und Tellur (EN = 2.0), abgesehen von Verbindungen mit F, Cl, Br, O, N (im Falle von Te zudem C, P, As; die S-C- und Se-C-Bindungen sind fast unpolar). Natürlich existieren von den einzelnen Chalkogenen nicht alle in Tab. 13.18 aufgeführten Formelmöglichkeiten. Darüber hinaus kommen den Stickstoff- und Halogenverbindungen der Chalkogene, die ja überwiegend keine Chalkogenide, sondern Nitride bzw. Halogenide darstellen, ferner Verbindungen, welche Element- und/oder Chalkogenclustern, enthalten, bzw. Verbindungen, mit Elementen in unterschiedlichen Oxidationsstufen, andere Formeln zu. Insgesamt zeigen die Chalkogenverbindungen (i) wegen der Bindigkeit zwei der Chalkogene anstelle eins bei den Halogenen, (ii) der Möglichkeit nicht nur von E, sondern auch von Y zur Clusterbildung sowie (iii) der hohen Bereitschaft von E, in einer Verbindung doppelvalent aufzutreten, eine größere Verbindungsvielfältigkeit als die Halogenverbindungen (S. 546).

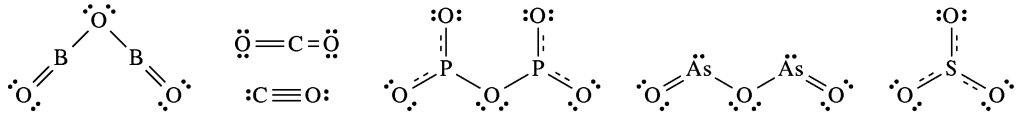
Der Unterschied der Oxidationsstufen der Elemente E in clusterfreien Chalkogeniden beträgt im Falle der Hauptgruppenelemente ±II, im Falle der Nebengruppenelemente ±I (Tab. 13.18). Die höchsten Oxidationstufen der Elemente werden mit Sauerstoff als Bindungspartner erreicht. Er vermag – anders als Fluor – Elemente der VIII. Gruppe in die achtwertige Stufe (Tetraoxide) überzuführen. So kennt man ein XeO_4 (aber kein XeF_8), ein RuO_4/OsO_4 (aber kein RuF_8/OsF_8), kein PuO_4 (auch kein PuF_8, PuF_7, aber ein Pu(VII)-oxid) und ein HsO_4 (Hassium, Element 108, Eka-Osmium). Zwar sind die betreffenden Tetraoxide sogar endothermer als es die Octafluoride wären, doch verhalten sie sich meist kinetisch stabiler. Dementsprechend ist auch ClF_7 nicht isolierbar, das thermodynamisch instabilere Cl_2O_7 aber sehr wohl, wogegen das thermodynamisch stabile IF_7 gewinnbar ist, aber nicht das thermodynamisch wie kinetisch instabile I_2O_7.

Bezüglich der erreichbaren Maximalwertigkeiten der Elemente in Chalkogeniden gilt – in Analogie zu den Verhältnissen bei Elementhalogeniden (S. 546) – folgendes: (i) In Richtung

Oxide > Sulfide > Selenide > Telluride sinkt die Tendenz zur Ausbildung hoher Oxidationsstufen (z. B. PbO_2 darstellbar, PbS_2 nicht). – (ii) Innerhalb der Element-Perioden durchlaufen die mit Chalkogenen erreichbaren Oxidationsstufen der Elemente Maxima (z. B. $AsO_{2.5}$, SeO_3, $BrO_{2.5}$, KrO_0). – (iii) Innerhalb der V. – VII. Hauptgruppe wächst, sinkt, wächst, sinkt die Stabilität der mit Chalkogenen erreichbaren höchsten Oxidationsstufen der Elemente von oben nach unten aus den auf S. 514 genannten Gründen (z. B. Oxidationskraft von N_2O_5, P_2O_5, As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_5 groß, klein, groß, klein, groß). – (iv) Innerhalb der III. bzw. IV. Hauptgruppe sinkt die Stabilität der mit Chalkogenen erreichbaren Oxidationsstufe +III bzw. +IV gegenüber der Oxidationsstufe +I bzw. +II der Elemente von oben nach unten (z. B. Al_2O_3, SiO_2 stabiler als Al_2O, SiO; Tl_2O_3, PbO_2 instabiler als Tl_2O, PbO).

4.1.2 Strukturverhältnisse

In der Gasphase – gegebenenfalls bei höheren Temperaturen und/oder kleineren Drücken – liegen die Chalkogenverbindungen vielfach entsprechend ihrer Summenformel monomer mit einfach oder mehrfach an E gebundenen Chalkogenatomen Y vor (Koordinationszahl von Y = 1 oder 2), wobei die Strukturen der betreffenden Monomeren über das VSEPR-Modell erklärbar sind, z. B.:



Der Übergang von der Gas- in die kondensierte Phase führt in den überwiegenden Fällen – häufiger als bei den Elementhalogeniden – zu einer Oligo- bzw. Polymerisation der Elementchalkogenide unter Ausbildung von chemischen (elektro- oder kovalenten) Bindungen (z. B. $B_2O_3 \longrightarrow (B_2O_3)_x$, $P_2O_5 \longrightarrow (P_2O_5)_2$, $As_2O_3 \longrightarrow (As_2O_3)_x$, $SO_3 \longrightarrow (SO_3)_3$; die den Oxiden B_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, SO_3 entsprechenden Halogeniden BX_3, PX_5, AsX_3, SX_6 bleiben monomer). Beispiele für Monomere in kondensierter Phase sind etwa die Chalkogenide CO, CO_2, N_2O_5, SO_2, Cl_2O_7, XeO_3, XeO_4, RuO_4, OsO_4, Beispiele für Oligomere die Chalkogenide von leichteren Elementen der V.–VII. Hauptgruppe, Beispiele für Polymere Chalkogenide von Elementen der I.–IV. Hauptgruppe (Ausnahmen: CO, CO_2), von schwereren Elementen der V.–VII. Hauptgruppe (einige Ausnahmen) sowie von Übergangselementen (Ausnahmen RuO_4, OsO_4). Die Mono- und Oligomere sind in kondensierter Phase über zwischenmolekulare Bindungen miteinander verknüpft.

Die Strukturen der clusterfreien heterovalenten Chalkogenide von Elementen E (Metallen M) der I.–III. Hauptgruppe ohne Bor lassen sich meist über dichteste Chalkogen-Anionenpackungen ableiten, in denen die betreffenden Element-Kationen (Metall-Kationen) unter Ausbildung einer Raumstruktur so eingelagert sind, dass sie benachbarte Oktaederlücken (z. B. in Erdalkalimetallchalkogeniden $M^{II}Y$, in Trielchalkogeniden $M^{III}{}_2Y_3$) oder Tetraederlücken (in Alkalimetallchalkogeniden $M^{I}{}_2Y$ sowie in BeY, MgTe) einnehmen. Die Koordinationszahlen der Chalkogen-Anionen ergeben sich dann aus der Verbindungszusammensetzung (8/6/4 im Falle von $M^{I}{}_2Y/M^{II}Y/BeY$ bzw. $M^{III}{}_2Y_3$). Insbesondere der Chalkogen-, aber auch der Metall-Teil der heterovalenten Chalkogenide kann auch als Cluster vorliegen (z. B. Alkali- und Erdalkalimetallperoxide, -ozonide, -oligosulfide/-selenide/-telluride mit den Clusteranionen O_2^{2-}, O_3^-, S_n^{2-}, Se_2^{2-}, Te_n^{2-}; Gallium(II)- und Indium(II)-chalkogenide mit den Clusterkationen Ga_2^{2+} und In_2^{2+}).

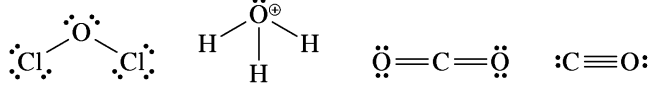
Andererseits verwirklichen Bor sowie die Elemente der IV.–VIII. Hauptgruppe in den clusterfreien kovalenten Chalkogeniden Koordinationssphären, welche mit jenen der Elemente in gasförmigen Elementhalogeniden (S. 546) vergleichbar sind. Die Chalkogene verbrücken die EY_n-Polyeder (gegebenenfalls auch solche mit unterschiedlichen Oxididationsstufen) über gemeinsame Y-Ecken oder – seltener – gemeinsame Y_2-Kanten (z. B. in SiS_2, TeO_2) unter Ausbildung der Koordinationszahlen 2 (verbrückendes Y) oder 1 (endständiges Y). Sehr häufig findet

sich eine tetraedrische (pseudotetraedrische) Umgebung des Elements E (z. B. SiO_2, $(P_2S_3)_2$, $(SO_3)_3$, XeO_4). Das kleine Bor betätigt mit 3 eine Koordinationszahl < 4 (z. B. trigonal-planares B in B_2Y_3), große Elementatome weisen meist Koordinationszahlen > 4 auf (z. B. oktaedrisches Blei in PbO_2, pseudo-trigonal-bipyramidales Te in TeO_2, kubisches Po in PoO_2). Sowohl der Element- als auch der Chalkogenid-Teil kann in den Chalkogenverbindungen als Elementcluster vorliegen (z. B. P_4S_3, SSe_7). Bezüglich Einzelheiten der Haupt- und Nebengruppenchalkogenide vgl. bei den betreffenden Elementen, bezüglich eines Überblicks über die Nebengruppenelementoxide S. 2088.

4.1.3 Bindungsverhältnisse

Die EY-Gruppe der (clusterfreien) Chalkogenide sind mehr oder weniger kovalenter, elektrovalenter oder metallartiger Natur. Im Sinne der Abb. 13.81 wächst hierbei der kovalente (elektrovalente) Bindungscharakter beim Ersatz eines bestimmten Elements durch rechte (linke) Periodennachbarn, der nichtmetallische (metallische) Charakter nach Substitution eines bestimmten Chalkogens gegen ein solches kleinerer (größerer) Ordnungszahl. So stellen etwa in der Reihe Na_2O, MgO, Al_2O_3, SiO_2, P_2O_3, SO_2 die beiden ersten Glieder elektrovalente, die beiden letzten Glieder kovalente Oxide und die beiden mittleren Glieder Oxide mit stark polaren Atombindungen (polarisierten Ionenbindungen) dar, während in der Reihe SnO, SnS, SnSe, SnTe, SnPo die erste und zweite/dritte und vierte/fünfte Verbindung ein Nichtmetall/Halbmetall/Metall ist.

Hinsichtlich der kovalenten Chalkogenide gilt das an anderer Stelle im Zusammenhang mit Atombindungen bereits Besprochene (vgl. S. 549). So können die Chalkogenatome Y zwei (gegebenenfalls auch drei) σ-Bindungen oder eine σ- und zusätzlich eine (oder gegebenenfalls zwei) π-Bindungen zu E ausbilden, z. B.:



Für die E-Y-E-Winkel gilt hierbei die Regel, dass ein wachsender Elektronegativitätsunterschied von E und Y bei negativ polarisiertem Y zu wachsenden und bei positiv polarisiertem Y zu abnehmenden Bindungswinkeln führt (z. B. $CO^{\delta-}C/SiO^{2\delta-}Si$ ca. 110°/145°, $ClS^{\delta-}Cl/FS^{\delta+}F$ = ca.130°/98°). Die Hauptgruppenelemente E können ihrerseits maximal vier σ-Bindungen

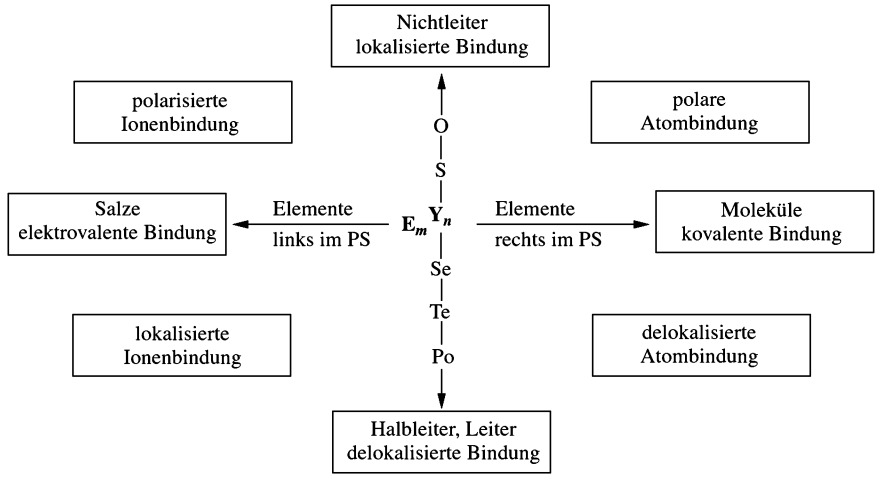


Abb. 13.81 Bindungsverhältnisse der Chalkogenide E_mY_n der Hauptgruppenelemente E des Periodensystem (Ordinate: 7. bis 2. Elementperiode; Abszisse: I. bis VIII. Elementhauptgruppe).

bezüglich Y betätigen; bei mehr als vier kovalent gebundenen Y-Nachbarn werden von E Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen (3z4e-Bindungen), bei weniger als vier Nachbarn Doppelbindungen (gegebenfalls auch Brückenbindungen) ausgebildet (vgl. hierzu z. B. Bindungsverhältnisse von SO_2 und SO_3; S. 639 und S. 642).

4.2 Darstellung

Die Chalkogenverbindungen werden im Wesentlichen nach vier Methoden in Abb. 13.82 gewonnen.

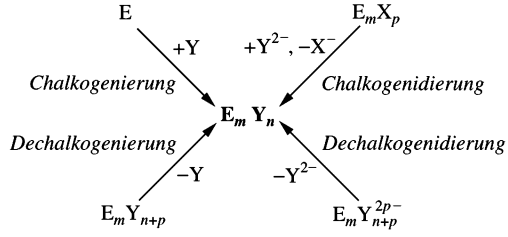


Abb. 13.82

Für weitere, zu Chalkogeniden mit E- bzw. Y-Clustern führende Synthesen vgl. Chalkogenverbindungen der betreffenden Elemente.

Zur Chalkogenierung geht man von den Elementen, aber auch von Elementverbindungen wie Hydriden aus und setzt sie – gegebenenfalls unter Energiezufuhr – mit Chalkogenen oder chalkogenliefernden Reagenzien wie $CF_3CO(O_2H)$, HNO_3, O_3, HgO um (z. B. Bildung von CO_n, NO_n, P_mY_n, As_mY_n, S_mY_n, Se_mY_n, TeO_n, Cl_2O_n, Br_2O_n). Die Dechalkogenierung kann etwa durch Nichtmetalle, Metalle oder gegebenenfalls durch Wärmezufuhr erfolgen (z. B. $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$, $SiO_2 + Si \rightleftharpoons 2\,SiO$, $SO_3 +$ Wärme $\longrightarrow SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$, $2\,TeO_3 +$ Wärme $\longrightarrow Te_2O_5 + \frac{1}{2}\,O_2$). Zu einer Chalkogenidierung führt u. a. die Einwirkung von Chalkogenwasserstoffen oder Metallchalkogeniden auf Elementhalogenide oder Elementchalkogenide (z. B. $As_2O_3 + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3\,H_2O$, $SOCl_2 + Ag_2S \longrightarrow SSO + 2\,AgCl$). Dechalkogenidierung beobachtet man als Folge einer Thermolyse von Chalkogenaten (z. B. $CaCO_3 +$ Wärme $\longrightarrow CaO + CO_2$), eines Wasserentzugs aus Chalkogensauerstoffsäuren (z. B. $3\,HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2O$ in P_2O_5-Anwesenheit), einer Verdrängung von Elementchalkogenverbindungen aus Chalkogenaten (z. B. $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3\,CaSiO_3 + P_2O_5$).

4.3 Eigenschaften und Verwendung

Bezüglich des physikalischen Verhaltens der Elementchalkogenide vgl. bei den einzelnen Elementen. Die Thermolyse von E_mY_n führt wie die von EX_n zu einer Depolymerisation der oligo- oder polymeren Spezies unter Erhalt der Oxidationsstufe von E (z. B. $(B_2O_3)_x \longrightarrow x\,B_2O_3$,$P_4O_{10} \longrightarrow 2\,P_2O_5$) oder unter Erniedrigung der betreffenden Stufe, d. h. unter Zerfall von E_mY_n (z. B. $(SiO_2)_x \longrightarrow x\,SiO + {}^x/_2\,O_2$, $3\,(PbO_2)_x \longrightarrow (Pb_3O_4)_x + x\,O_2$, $(As_2O_5)_x \longrightarrow (As_2O_4)_x + {}^x/_2\,O_2$). Niedrigwertige, nur unter besonderen Bedingungen erzeugbare kurzlebige Elementchalkogenide stabilisieren sich in der Regel unter Disproportionierung (z. B. $3\,Al_2O \longrightarrow 4\,Al + Al_2O_3$, $2\,SiO \longrightarrow Si + SiO_2$, $2\,SO \longrightarrow S + SO_2$). Chalkogenide von Elementen in vergleichsweise hohen bzw. niedrigen Oxidationsstufen wirken vielfach als Oxidations-/Reduktionsmittel (vgl. z. B. die Oxidation von Halogenen oder Chalkogenen mit SO_3 in H_2SO_4 zu Halogen- bzw. Chalkogenkationen, die Reduktion von Fe_2O_3 mit CO bei hohen Temperaturen zu Fe). Elementchalkogenide wirken teils als Basen (z. B. Na_2O), teils als Säuren (z. B. SO_3),

teils als Ampholyte (z. B. Al_2O_3), und zwar in wässeriger Lösung nach Anlagerung von H_2O-Molekülen an die Chalkogenide (Anhydride) als Protonendonatoren und -akzeptoren (vgl. Brönsted-Säuren und -Basen, S. 261) oder in geschmolzenem Zustand als Oxidionenakzeptoren oder -donatoren (vgl. Oxosystem, S. 565).

Unter den vielen Möglichkeiten der Verwendung der nichtflüchtigen Chalkogenide seien etwa erwähnt: der Gebrauch von Al_2O_3 als Werkstoff, vieler Chalkogenide (z. B. TiO_2, CdS) als Farben, von Fe_3O_4 als Magnet, von vielen, mit Spuren geeigneter Elemente dotierter Oxide als Schmucksteine (z. B. Rubin Al_2O_3, Amethyst SiO_2), von MoS_2 als Schmiermittel. Flüchtige Chalkogenverbindungen dienen u. a. als Lösungsmittel (z. B. H_2O), zur Sprudelherstellung (CO_2), zur Säuregewinnung (z. B. P_2O_5, SO_3), als Oxidationsmittel (SO_3), als Reduktionsmittel (CO, SO_2), als Bleichmittel (ClO_2).

Literatur zu Kapitel XIII

Thema Sauerstoff

[1] **Sauerstoff (Dioxygen)**

E. A. V. Ebsworth, J. A. Connor, J. J. Turner: »Oxygen« in Comprehensive Inorg. Chem. 2 (1973) 685–794; M. Ardon: »Oxygen, Elementary Forms and Hydrogen Peroxide«, Benjamin, New York 1965; Gmelin: »Oxygen«, Sysstem-Nr. 3; Ullmann (5. Aufl.): »Oxygen«, A18 (1991) 329–347. Vgl. auch Anm. 5, 8, 9, 12, 21, 26, 28, 31.

[2] **Ozon (Trisauerstoff)**

Ullmann (5. Aufl.): »Ozone«, A 18 (1991) 349–357.

[3] **Sauerstoff-Ionen. Oxide**

N.-G. Vannerberg: »Peroxides, Hyperoxides and Ozonides of Groups I a, II a and II b«, Progr. Inorg. Chem. 4 (1962) 125–197; I. I. Vol'nov: »Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals«, Plenum Press, New York 1966; D. T. Sawyer, J. S. Valentine: »How Super Is Superoxide?«, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 393–400; E. Lee-Ruff: »The Organic Chemistry of Superoxide«, Chem. Soc. Rev. 6 (1977) 195–214.

[4] **Singulett-Sauerstoff**

P. Lechtken: »Singulett-Sauerstoff«, Chemie in unserer Zeit 8 (1974) 11–16; A. A. Gorman, M. A. J. Rodgers: »Singlet Molecular Oxygen«, Chem. Soc. Rev. 10 (1981) 205–232; W. Adam: »Die Singulettsauerstoff-Story«, Chemie in unserer Zeit 15 (1981) 190–196; B. Rånby, J. F. Rabek (Hrsg.): »Singlet Oxygen: Reactions with Organic Compounds and Polymers«, Wiley, Chichester 1978; H. H. Wasserman, R. Murray (Hrsg.), »Singlet Oxygen«, Acad. Press, New York 1979; A. A. Frimer: »The Reaction of Singlet Oxygen with Olefines: The Question of Mechanism«, Chem. Rev. 79 (1979) 359–387; A. A. Firmer (Hrsg.): »Singulett-O<0x87>2«, CRC, Boca Raton FL, 1985; M. C. DeRosa, R. J. Crutchley: »Photosensitized singlet oxygen and its applications«, Coord. Chem. Rev. 233/234 (2002) 351–371.

[5] **Atmosphäre**

M. J. McEwan, L. F. Phillips: »Chemistry of the Atmosphere«, Wiley, New York 1975; J. Heicklen: »Atmospheric Chemistry«, Academic Press, New York 1976; J. W. Chamberlin: »Theory of Planetary Atmospheres«, Academic Press, New York 1978; H. D. Holland: »The Chemistry of the Atmosphere and Oceans«, Wiley, New York 1978; C. E. Junge: »Die Entwicklung der Erdatmosphäre«, Naturwissenschaften 68 (1981) 236–244; R. Jaenicke (Hrsg.): »Atmosphärische Spurenstoffe«, Verlag Chemie, Weinheim 1987; P. Fabian: »Atmosphäre und Umwelt«, Springer, Berlin 1989. F. Zabel: »Das antarktische Ozonloch – anthropogene Ursachen«, Chemie in unserer Zeit 21 (1987) 141–150; R. Zellner: »Ozonabbau in der Stratosphäre«, Chemie in unserer Zeit 27 (1993) 230–236; T. Hofmann, D. Klockow: »Atmosphärenchemie«, Chemie in unserer Zeit 32 (1998) 182–191; P. J. Crutzen: »Mein Leben mit O3, NOx und anderen YZOx-Verbindungen«, Angew. Chem. 108 (1996) 1878–1898; Int. E. 35

(1996) 1758; M. J. Molina: »Die Abnahme des Ozongehalts in der Polaratmosphäre«, Angew. Chem. 108 (1996) 1900–1907; Int. Ed. 35 (1996) 1778; S. S. Rowland: »Der Abbau des stratosphärischen Ozons durch Fluorchlorkohlenwasserstoffe«, Angew. Chem. 108 (1996) 1908–1921; Int. Ed. 39 (1996) 1786; R. P. Wayne: »Chemistry of Atmospheres«, OUP, Oxford 2000; A. R. Ravishankara (Hrsg.): »Atmospheric Chemistry: Long Term Issues«, Chem. Rev. 103 (2003) 4505–5262; P. S. Monks: »Gas-phase radical chemistry in the trophosphere«, Chem. Soc. Rev. 34 (2005) 376–395; U. Pöschl: »Atmosphärische Aerosole: Zusammensetzung, Transformation, Klima- und Gesundheitseffekte«, Angew. Chem. 117 (2005) 7690–7712; Int. Ed. 44 (2005) 7520.

[6] **Matrixisolation**

H. Schnöckel, S. Schunck: »Matrixisolation: Erzeugung und Nachweisreaktionen reaktiver Moleküle«, Chemie in unserer Zeit 21 (1987) 73–81.

[7] **Wasser und die Hydrosphäre**

M. C. R. Symons: »Water Structure and Reactivity«, Acc. Chem. Res. 14 (1981) 179–187. T. Mann: »Die Entwicklung der Abwassertechnik und Wasserreinhaltung«, Chemie in unserer Zeit 25 (1991) 87–95; Gmelin: »Water Desalting«, System-Nr. 3; Ullmann: »Water«, A28 (1995); R. Ludwig: »Wasser: von Clustern in die Flüssigkeit «, Angew. Chem. 113 (2001) 1856–1876; Int. Ed. 40 (2001) 1808; J. M. Ugalde, I. Alkorta, J. Elguero: »Wassercluster: auf dem Weg zu einem Verständnis anhand von Grundprinzipien ihrer statischen und dynamischen Eigenschaften«, Angew. Chem. 112 (2000) 733–737; Int. Ed. 39 (2000) 717; Compr. Coord. Chem.: »Oxygen Ligands« (vgl. Vorwort); H. Weingärtner, E. U. Franck: »Überkritisches Wasser als Lösungsmittel «, Angew. Chem. 117 (2005) 2730–2752; Int. Ed. 44 (2005) 2627; L. R. Pratt (Hrsg.): »Water«, Chem. Rev. 102 (2002) 2625–2854; mehrere Autoren: »Role of Water in Electron-Initiated Processes and Radical Chemistry: Issues and Scientific Advances«, Chem. Rev. 105 (2005) 355–389; R. I. Walton: »Subcritical solvothermal syntheses of condensed inorganic materials«, Chem. Soc. Rev. 31 (2002) 230–238; J. Müller, H. Lesch: »Woher kommt das Wasser auf die Erde? «, Chemie in unserer Zeit 37 (2003) 242–247; R. Ludwig, D. Paschek: »Wasser: Anomalien und Rätsel «, Chemie in unserer Zeit 39 (2005) 164–175; R. van Eldik, I. Bertini (Hrsg.): »Redoxometry of Water-Metal Ion Interactions«, Adv. Inorg. Chem. 57 (2005) 1–470; S. Licht: »Thermochemical solar hydrogen generation«, Chem. Commun. (2005) 4635–4646.

[8] **Ionenaustauscher**

C. B. Amphlett: »Inorganic Ion Exchangers«, Elsevier, New York 1964; J. A. Marinsky, Y. Marcus (Hrsg): »Ion Exchange and Solvent Extraction«, Marcel Dekker, New York 1981; Ullmann (5. Aufl.) »Ion Exchange«, A 14 (1989) 393–459.

[9] **Clathrathydrate**

L. Mandelcorn: »Clathrate«, Chem. Rev. 59 (1959) 827–839; M. M. Hagen: »Clathrate Inclusion Compounds«, Reinhold, New York 1962; W. C. Child jr.: »Molecular Interactions in Clathrates«, Quart. Rev. 18 (1964) 321–346; G. A. Jeffrey, R. K. McMullan: »The Clathrate Hydrates«, Progr. Inorg. Chem. 8 (1967) 43–108; W. Schlenk jr. »Einschlussverbindungen«, Chemie in unserer Zeit 3 (1969) 121–130.

[10] **Hydratisierung**

J. F. Hinton, E. S. Amis: »Solvation Numbers of Ions«, Chem. Rev. 71 (1971) 627–674; J. P. Hunt, H. L. Friedman: »Aquo Complexes of Metal Ions«, Progr. Inorg. Chem. 30 (1983) 359–387; G. W. Neilson, J. E. Enderby: »The Coordination of Metal Aquaions«, Adv. Inorg. Chem. 34 (1989) 195–218; H. Ohtaki, T. Radnai: »Structures and Dynamics of Hydrated Ions«, Chem. Rev. 93 (1993) 1157–1204.

[11] **Wasserstoffperoxid**

S. B. Brown, P. Iones, A. Suggett: »Recent Developments in the Redox Chemistry of Peroxides«, Progr. Inorg. Chem. 13 (1970) 159–204; C. Walling: »FentonReagent Revised «, Acc. Chem. Research 8 (1975) 125–131; Ullmann (5. Aufl.): »Hydrogen Peroxide«, A 13 (1989) 443–466; »Peroxo Compounds«, A 19 (1991) 177–233; B. S. Lana, K. Burgess: »Metal-Catalyzed Epoxidations of Alkenes with Hydrogen Peroxide«, Chem. Rev. 103 (2003) 2457–2474; H. B. Dunford: »Oxidations of iron (II/III) by hydrogen peroxide: from aqua to enzyme«, Coord. Chem. Rev. 233/234 (2002) 311–318; R. Noyori, M. Aoki, K. Sato: »Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide«, Chem. Commun. (2003) 1977–1987.

Thema Schwefel

[12] **Der Schwefel**

M. Schmidt, W. Siebert: »Sulfur«, Comprehensive Inorg. Chem. 2 (1973) 759–933; B. Meyer (Hrsg.): »Elemental Sulfur, Chemistry and Physics«, Wiley, New York 1965; G. Nickless (Hrsg.): »Inorganic Sulfur Chemistry«, Elsevier, New York 1968; A. Senning (Hrsg.): »Sulfur in Organic and Inorganic Chemistry«, 4 Bände, Dekker, New York 1971–1982; Ch. C. Price, Sh. Oae: »Sulfur Bonding«, Ronald Press, New York 1962; Gmelin: »Sulfur«, System-Nr. 9, bisher 10 Bände; Ullmann (5. Aufl.): »Sulfur«, A25 (1994); R. Steudel (Hrsg.): »Elemental Sulfur and Sulfur-Rich Compounds, I/II«, Topics Curr. Chem. 230/231 (2003). Vgl. auch Anm. 36, 40, 41, 42, 44, 45, 46, 48, 51, 57, 58, 60.

[13] **Das Element Schwefel**

B. Meyer: »Solid Allotrops of Sulfur«, Chem. Rev. 64, (1984) 421–451; R. Steudel: »Eigenschaften von Schwefel-Schwefel-Bindungen«, Angew. Chem. 87 (1975) 683–692; Int. Ed. 14 (1975) 655; »Flüssiger Schwefel – ein Rohstoff komplizierter Zusammensetzung« (gemeinsam mit H.-J. Mäusle), Chemie in unserer Zeit 14 (1980) 73–81; »Homocyclic Sulfur Molecules«, Topics Curr. Chem. 102 (1982) 149–176; »Das gelbe Element und seine erstaunlichen Eigenschaften«, Chemie in unserer Zeit 30 (1996) 226–234; W. Kutney, K. Turnbull: »Compounds containing the S=S-Bond «, Chem. Rev. 82 (1982) 331–357.

[14] **Säure-Base-Verhalten**

A. Müller, E. Diemann: »Sulfides« sowie »Metallothio Anions« in Comprehensive Coord. Chem. 2 (1987) 515–550 sowie 559–577; »Polysulfide Complexes of Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. 31 (1987) 89–122; A. Müller: »Coordination Chemistry of Mo- and W-S Compounds and some Aspects of Hydrodesulfurization Catalysis«, Polyhedron 5 (1986) 323–340; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge: »Thioanionen der Übergangsmetalle: Eigenschaften und Bedeutung für Komplexchemie und Bioanorganische Chemie«, Angew. Chem. 93 (1981) 957–977, Int. Ed. 20 (1981) 934; M. Draganjac, T. B. Rauchfuss: »Übergangsmetallpolysulfide, Koordinationsverbindungen mit rein anorganischen Chelatliganden«, Angew. Chem. 97 (1985) 253–264, Int. Ed. 24 (1985) 742; J. Wachter: »Synthese, Struktur und Reaktivität schwefelreicher Cyclopentadienyl Übergangsmetallkomplexe«, Angew. Chem. 101 (1989) 1645–1658, Int. Ed. 28 (1989) 1613.

[15] **Schwefel-Ionen, Sulfide**

R. J. Gillespie, J. Passmore: »Homopolyatomic Cations of the Elements«, Adv. Inorg. Radiochem. 17 (1975) 48–87; R. J. Gillespie: »Ring, Cage and Cluster Compounds of the Main Group Elements«, Chem. Soc. Rev. 8 (1979) 315–352; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. O. B. Jenkins, H. K. Roobottom: »Recent Advances in the understanding of the syntheses, structure, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17«, Coord. Chem. Rev. 197 (2000) 397–481; D. Reinen, G.-G. Lindner: »The nature of the chalcogen colour centres in Ultramarine-type solids«, Chem. Soc. Rev. 28 (1999) 75–84.

[16] **Wasserstoffverbindungen des Schwefels**

T. K. Wiewiorowski: »Das System Schwefel/Schwefelwasserstoff/Polyschwefelwasserstoff «, Endeavour 29 (1970) 9–11; Ullmann (5. Aufl.): »Hydrogen sulfide«, A 13 (1989) 467–485; »Sulfides, Polysulfides, and Sulfanes«, A25 (1994); P. C. Page (Hrsg.): »Organosulfur Chemistry I/II «, Topics Curr. Chem. 204 (1999) 1–182/205 (1999) 1–196; R. Steudel: »The Chemistry of Organic Polysulfanes R−Sn−R ($n > 2$) «, Chem. Rev. 102 (2002) 3905–3946.

[17] **Komplexe**

A. Müller, E. Diemann; »Thioethers«; J. A. Cras, J. Willemse: »Dithiocarbamates and Related Ligands«, U. T. Mueller-Westerhoff, B. Vance: »Dithiolenes and Related Species«; S. E. Livingstone: »Other Sulfur-Containing Ligands«; jeweils in Comprehensive Coord. Chem. 2 (1987) 551–558; 579–593; 595–631; 633–659; J. R. Dilworth, J. Hu: »Complexes of Sterically Hindered Thiolete Ligands«, Adv. Inorg. Chem. 40 (1993) 411–459; I. Dance, K. Fisher: »Metal-Chalcogenide Cluster Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. 41 (1994) 637–803. Vgl. hierzu auch Anm. 40.

[18] **Halogenverbindungen des Schwefels**

J. W. George: »Halides and Oxyhalides of the Elements of Groups Vb and VIb«, Progr. Inorg. Chem. 2 (1960) 33–107; B. Krebs, F.-P. Ahlers: »Developments in ChalcogenChemistry«, Adv. Inorg. Chem.

35 (1990) 235–317; F. Seel: »Lower Sulfur Fluorides«, Adv. Inorg. Radiochem. 16 (1974) 297–333; D. Naumann: »Fluor und Fluorverbindungen«, Steinkopff, Darmstadt 1980, S. 50–60; W.C. Smith: »Chemie des Schwefeltetrafluorids«, Angew. Chemie 74 (1962) 742–751; Int. Ed. 1 (1962) 467; Ullmann (5. Aufl.): »Sulfur Halides«, A25 (1994); K. Seppelt: »Fluorstabilisierte Schwefel-Kohlenstoff-Mehrfachbindung«, Angew. Chem. 103 (1991) 399–413; Int. Ed.30 (1991) 361.

[19] **Oxide des Schwefels**

P. W. Schenk, R. Steudel: »Oxides of Sulphur« in G. Nickless (Hrsg.): »Inorganic Sulphur Chemistry«, Elsevier, Amsterdam 1968; R. Steudel: »Homocyclic Sulfur Oxides«, Comments Inorg. Chem. 1 (1982) 313–327; »The Lower Oxides of Sulphur and Related Organic Sulfoxides«, Phosphorus and Sulphur 23 (1985) 33–64; Ullmann (5. Aufl.): »Sulfur dioxide«; »Sulfuric Acid and Sulfur trioxide«, A25 (1994); R. Mews, E. Lork, P-G. Wabon, B. Görtler: »Coordination Chemistry in and of sulfur dioxide«, Coord. Chem. Rev. 197 (2000) 277–320; E. Clennan: »Persulfoxide: Key Intermediate in Reaction of Singulet Oxygen with Sulfides«, Acc. Chem. Res. 34 (2001) 875–884; Ch. Brandt, R. von Eldik: »Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms«, Chem. Rev. 95 (1995) 119–190.

[20] **Schwefeldioxid-Komplexe**

W. A. Schenk: »Schwefeloxide als Liganden in Koordinationsverbindungen«, Angew. Chem. 99 (1987) 101–112, Int. Ed. 26 (1987) 98; S. E. Livingstone: »Sulfur containing Ligands«, Comprehensive Coord. Chem. 2 (1987) 634–659; K. K. Pandey: »Coordination Chemistry of Thionitrosyl (NS), Thiazate (NSO^-), Disulfidothionitrate (S_3N^-), Sulfur Monoxide (SO), and Disulfur Monoxide (S2O) Ligands«, Progr. Inorg. Chem. 40 (1992) 445–502.

[21] **Sauerstoffsäuren des Schwefels**

Ullmann: »Sulfamic acid and derivatives«, »Sulfinic acids«, »Sulfites, Thiosulfates, Dithionites«, »Sulfones and Sulfoxides«, »Sulfonic acids«, »Sulfuric acid and Sulfur trioxide«, A25 (1994); »Fluorosulfuric Acid «, A11 (1988) 431–434; »Chlorosulfuric Acid« A7 (1986) 17–21; A. W. Jache: »Fluorosulfuric Acid, its Salts and Derivatives«, Adv. Inorg. Radiochem. 16 (1974) 177–200; E. Buncel: »Chlorosulfates«, Chem. Rev. 70 (1970) 323–337; J. K. Brask, T. Chivers: »Imido-Analoga einfacher Oxoanionen: ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen«, Angew. Chem. 113 (2001) 4082–4098; Int. Ed. 40 (2001) 3960.

[22] **Schwefelnitride**

H. G. Heal: »The Nitrides, Nitride Halides, Imides and Amides of Sulfur« in G. Nickless (Hrsg.): »Inorganic Sulfur Chemistry«, Elsevier, Amsterdam 1968, S. 459–508; H. G. Heal: »The Sulfur Nitrides «, Adv. Inorg. Radiochem. 15 (1972) 375–412; M. Schmidt, W. Siebert: »Compounds Containing Sulphur and Nitrogen«, Comprehensive Inorg. Chem. 2 (1973) 898–916; H. W. Roesky: »Cyclic Sulfur-Nitrogen Compounds«, Adv. Inorg. Radiochem. 22 (1979) 239–301; H. W. Roesky: »Strukturen und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen«, Angew. Chem. 91 (1979) 112–118; Int. Ed. 18 (1979) 91; M. M. Labes, P. Love, L. F. Nichols: »Polysulfur Nitride – A Metallic Superconducting Polymer«, Chem. Rev. 79 (1979) 1–15; R. Gleiter: »Struktur- und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – Molekülorbitalbetrachtungen«, Angew. Chem. 93 (1981) 442–450; Int. Ed. 20 (1981) 444; T. Chivers: »Sulphur-Nitrogen Herterocycles« in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): »The Chemistry of Inorganic Homo- und Heterocycles«, Academic Press, London 1987, S. 793–870; T. Chivers: »Synthetic Methods and Structur-Reactivity Relationships in Electron Rich Sulfur-Nitrogen Rings and Cages«, Chem. Rev. 85 (1985) 341–365; J. L. Morris, Ch. W. Rees: »Organic Poly(sulfur-nitrogen) Chemistry«, Chem. Soc. Rev. 15 (1986) 1–15; J. M. Rawson, J. J. Longridge: »Sulfur-Nitrogen Chains: rational and irrational behaviour«, Chem. Soc. Rev. 26 (1997) 53–62; R. Mews, P. F. Watson, E. Lork: »Three-coordinate Sulphur(IV)-nitrogen species: an attempt to breath some new life in an old topic«, Coord. Chem. Rev. 158 (1997) 233–274. Vgl. Anm.58.

[23] **Metallkomplexe**

T. Chivers, F. Edelmann: »Transition-Metall Complexes of Inorganic Sulphur-Nitrogen Ligands«, Polyhedron 5 (1986) 1661–1699; P. F. Kelly, J. D. Woollins: »The Preparation and Structure of Complexes Containing Simple Sulphur-Nitrogen Ligands«, Polyhedron 5 (1986) 607–632; H. W. Roesky, K. K. Pandey: »Transition-Metal Thionitrosyl and Related Complexes«, Adv. Inorg. Radiochem. 26 (1983) 337–356; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: »Thionitrosyl Complexes«, Comprehensive Coord. Chem. 2 (1987) 118–122; K. K. Pandey: »Coordination Chemistry of Thioni-

trosyl (NS), Thiazate (NSO^-), Disulfidothionitrate (S_3N^-), Sulfur Monoxide (SO), and Disulfur Monoxide (S2O) Ligands«, Progr. Inorg. Chem. 40 (1992) 445–502.

[24] **Schwefelnitridhalogenide und -oxide**

O. Glemser, R. Mews: »Sulfur-Nitrogen-Fluorine Compounds«, Adv. Inorg. Radiochem. 14 (1972) 333–390; R. Mews: »Nitrogen-Sulfur-Fluorine Ions«, Adv. Inorg. Radiochem. 19 (1976) 185–237; O. Glemser, R. Mews: »Die Chemie des Thiazylfluorids (NSF) und Thiazyltrifluorids (NSF3): Ein Vierteljahrhundert Schwefel-Stickstoff-Fluor-Chemie«, Angew. Chem. 92 (1980) 904–921, Int. Ed. 19 (1980) 883.

Thema Selen, Tellur und Polonium

[25] **Das Selen, Tellur und Polonium**

K. W. Bagnall: »The Chemistry of Selenium, Tellurium and Polonium«, Elsevier, Amsterdam, 1966; »Selenium, Tellurium and Polonium«, Comprehensive Inorg. Chem. 2 (1973) 935–1008; »The Chemistry of Polonium«, Radiochim. Acta 32 (1983) 153–161; R. A. Zingaro, W. C. Cooper (Hrsg.): »Selenium«, Van Nostrand, Reinhold, New York 1974; W. C. Cooper (Hrsg.): »Tellurium«, Van Nostrand, Reinhold, New York 1971; F. J. Berry: »Sulfur, Selenium, Tellur and Polonium«, Comprehensive Coord. Chem. 3 (1987) 299–309; R. Steudel, E.-M. Strauss: »Homocyclic Selenium Molecules and Related Cations«, Adv. Inorg. Radiochem. 28 (1984) 136–166; »Selenium Homocycles and Sulphur-Selenium Heterocycles« in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles« Acad. Press, London 1987, S. 769–792; Gmelin: »Selenium«, »Tellurium«, »Polonium«, System Nr. 10, 11, 12; Ullmann: »Selenium and Selenium Compounds«, »Tellurium and Tellurium Compounds«, A23 (1993) 525–536, A26 (1994). Vgl. Anm. 63, 67, 69, 70, 72, 73.

[26] **Komplexe**

J. W. Kolis: »Coordination Chemistry of Polychalkogen Anions and Transition Metal Carbonyls«, Coord. Chem. Rev. 105 (1990) 195–219; F. J. Berry: »Selenium and Tellurium Ligands«, Comprehensive Coord. Chem 2 (1987) 661–674; C. L. Roof, J. W. Kolis: »New Developments in the Coordination Chemistry of Inorganic Selenide and Telluride Ligands«, Chem. Rev. 93 (1993) 1037–1080.

[27] **Selen-, Tellur-, Polonium-Ionen. Chalkogenide**

M. A. Ansari, J. A. Ibers: »Soluble Selenides and Tellurides«, Coord. Chem. Rev. 100 (1990) 223–266; J. Beck: »Rings, cages, chains – the rich structural chemistry of the polycations of the chalcogens«, Coord. Chem. Rev. 163 (1997) 55–70; S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Roobottom: »Recent advances in the understanding of the syntheses, structures, bonding and energetics of the homopolyatomic cations of Groups 16 and 17«, Coord. Chem. Rev. 197 (2000) 397–481; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: »Solventothermal Synthesis of Solid-State Chalcogenidometalates«, Angew. Chem. 109 (1997) 214–234; Int. Ed. 36 (1997) 206; M. G. Kanatzidis: »Von *cyclo*-Te_8 zu Te_x^n-Schichten: Sind nicht klassische Polytelluride klassischer als wir dachten?« Angew. Chem. 107 (1995) 2281–2283; Int. Ed. 34 (1995) 2109; D. M. Smith, J. A. Ibers: »Syntheses and solid state structural chemistry of polytellurid anions«, Coord. Chem. Rev. 200 (2000) 187–206; P. Böttcher: »Tellurreiche Telluride«, Angew. Chem. 100 (1988) 781–794; Int. Ed. 27 (1988) 759.

[28] **Halogenverbindungen des Selens, Tellurs, Poloniums**

R. Kniep, A. Rabenau: »Subhalides of Tellurium«; Topics Curr. Chem. 111 (1983) 145–192; B. Cohen, R. D. Peacock: »Fluorine Compounds of Selenium and Tellurium«, Adv. Fluorine Chem. 6 (1970) 343–383; A. Engelbrecht, F. Sladky: »Selenium and Tellurium Fluorides«, Adv. Inorg. Radiochem. 24 (1981) 185–223; B. Krebs, F.-P. Ahlers: »Developments in Chalkogen-Halide Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. 35 (1990) 235–317.

[29] **Interchalkogene**

R. Paetzold: »Neuere Untersuchungen an Selen-Sauerstoff-Verbindungen«, Fortschr. Chem. Forsch. 5 (1996) 590–630; R. Steudel, R. Laitinen: »Cyclic Selenium Sulfides«, Topics Curr. Chem. 102 (1982) 177–197; W. A. Dutton, W. Ch. Cooper: »The Oxides and Oxyacids of Tellurium«, Chem. Rev. 66 (1966) 657–675.

[30] **Sauerstoffsäuren des Selens, Tellurs, Poloniums**

W. A. Dutton, W. Ch. Cooper: »The Oxides and Oxyacids of Tellurium«, Chem. Rev. 66 (1966) 657–675; M. A. Ansari, J. U. McCounachie, J. A. Ibers: »Tellurometalates« Acc. Chem. Res. 26

(1993) 574–578; W. Levason: »The coordination chemistry of periodate and tellurate ligands«, Coord. Chem. Rev. 161 (1997) 33–80.

[31] **Organische Verbindungen des Selens und Tellurs**

P. D. Magnus: »Organic Selenium and Tellurium Compounds« in D. Barton, W. D. Ollis (Hrsg.): »Comprehensive Organic Chemistry«, 3 (1979) 491–538; S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): »The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds«, 1 (1986), 2 (1987), Wiley, Chichester; L. Engman: »Synthetic Applications of Organotellurium Chemistry«, Acc. Chem. Res. 18 (1985) 274–279; Houben-Weyl: »Organotellurium Compounds«, E11 (1990); T. Wirth: »Organoselenium Chemistry«, Topics Curr. Chem. 208 (2000) 1–256; »Organoselenchemie in der stereoselektiven Synthese«, Angew. Chem. 112 (2000) 3890–3900; Int. Ed. 39 (2000) 3740; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 4. Aufl., Teubner, Stuttgart, 2002, S. 279–288; W.-W. du Mont et al.: »Tuning selenium-iodine contacs: from secondary soft-soft interactions to covalent bonds«, J. Organomet. Chem. 623 (2001) 14–28; C. W. Nogueira, G. Zeni, J. B. T. Rocha: »Organoselenium and Organotellurium Compounds: Toxicology and Phamacology«, Chem. Rev. 104 (2004) 6255–6286.

Kapitel XIV

Die Stickstoffgruppe (Pentele)

Zur Stickstoffgruppe (Pentele[1]; früher Pnictogene; 15. Gruppe bzw. V. Hauptgruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As), Antimon (Sb), Bismut (Bi) und Mosconium (Mc). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen auf S. 740 (N), S. 846 (P), S. 940 (As, Sb, Bi) und S. 2349 (Mc) besprochen. Die Elemente beteiligen sich am Aufbau der Erdrinde (einschließlich Wasser- und Lufthülle) mit 0.017 (N), 0.1 (P), $1.7 \cdot 10^{-4}$ (As), $2 \cdot 10^{-5}$ (Sb) und $2 \cdot 10^{-5}$ Gew.-% (Bi) entsprechend einem Gewichtsverhältnis von 1000 : 5000 : 10 : 1 : 1.

1 Stickstoff

Nachfolgend wird zunächst der elementare Stickstoff, der unter normalen Bedingungen nur als Distickstoff N_2 existiert, besprochen. Im Anschluss hieran sollen Wasserstoff-, Halogen- und Sauerstoffverbindungen sowie Sauerstoffsäuren und Schwefelverbindungen des Stickstoffs behandelt werden.

1.1 Das Element Stickstoff

Geschichtliches (vgl. Tafel II). Der Stickstoff wurde 1772 von dem deutsch-schwedischen Apotheker Carl Scheele (verdorbene Luft) und – unabhängig davon – von dem englischen Privatgelehrten Henry Cavendish, von dem englischen Naturwissenschaftler Joseph Priestley sowie von dem schottischen Botaniker Daniel Rutherford entdeckt und als Bestandteil der Luft erkannt (vgl. S. 553); Rutherford wies auf die Elementnatur des Stickstoffs hin. A. L. Lavoisier gab ihm den **Namen** Azote, von azotikos (griech.) = das Leben nicht unterhaltend. In Bezeichnungen wie Azane, Azide, Azoverbindungen, Azotierung, Borazol, Hydrazin usw. findet sich dieser Wortstamm auch in der deutschen chemischen Nomenklatur. Der deutsche Name Stickstoff bezieht sich ebenfalls auf die erwähnte Eigenschaft. Der Name Nitrogen (= Salpeterbildner), von dem sich das Elementsymbol N ableitet, wurde von dem französischen Chemiker J. A. C. Chaptal im Jahre 1790 eingeführt.

Physiologisches. Auf höhere Pflanzen, Tiere und den Menschen übt Stickstoff keine wahrnehmbare Wirkung aus (die erstickende Wirkung ist auf Sauerstoffmangel zurückzuführen). Stickstoff ist für den Menschen ein essentielles Element (Bestandteil der Proteine, Nucleinsäuren, vieler Coenzyme) und trägt zu ca. 3 % (2.0–2.5 kg) des Gewichts eines Menschen bei. Vgl. hierzu auch Kreislauf des Stickstoffs, S. 743.

1.1.1 Vorkommen

In elementarem Zustand kommt der Stickstoff als wesentlicher Bestandteil der Luft (78.09 Vol.-% bzw. 75.51 Gew.-% N_2) vor, die mehr als 99 % des insgesamt auf der Erde vorkommenden Stickstoffs enthält. Im gebundenen Zustand findet er sich hauptsächlich in Form von

[1] Bezüglich der Namen vgl. Tab. 40 auf S. 331.

Nitraten (S. 834) wie Natriumnitrat $NaNO_3$ (Chilesalpeter; z. B. in Chile), Kaliumnitrat KNO_3 (Salpeter, z. B. in Indien). Weiterhin bildet er einen wichtigen Bestandteil der Biosphäre wie etwa den Eiweißstoffen des tierischen und pflanzlichen Organismus. Von den ca. 10^{15} t Stickstoff der Erdhülle entfallen 10^{14}–10^{15} t auf die Atmosphäre und Erdkruste, ca. 10^{13} t auf die Hydrosphäre und 10^{10} t auf die Biosphäre. **Isotope** (vgl. Anhang III). Der natürlich vorkommende Stickstoff besteht aus den Isotopen $^{14}_{7}N$ (99.634 %) und $^{15}_{7}N$ (0.366 %). Beide Isotope dienen für NMR-Studien, $^{15}_{7}N$ zum Markieren von Stickstoffverbindungen. Es existieren keine längerlebigen künstlichen Isotope ($\tau_{1/2}$ von $^{13}_{7}N = 9.97$ min).

1.1.2 Darstellung

Zur technischen Darstellung von Stickstoff dient ausschließlich Luft. Die Abtrennung des in der Luft neben Stickstoff enthaltenen Sauerstoffs kann dabei auf physikalischem oder auf chemischem Wege erfolgen. Die physikalische Zerlegung der Luft (Fraktionierung flüssiger Luft; Linde-Verfahren) wurde bereits bei der Besprechung der technischen Sauerstoffgewinnung behandelt (S. 555). Die chemische Methode der Stickstoffgewinnung aus Luft, die heute keine technische Bedeutung mehr hat, bedient sich der Kohle als sauerstoffbindenden Mittels.

Verbrennt man Kohle mit überschüssiger Luft ($= 4\,N_2 + O_2$), so erhält man ein O_2-haltiges Gemisch von Stickstoff und Kohlendioxid ($4\,N_2 + O_2 + C \longrightarrow 4\,N_2 + CO_2$), aus dem sich das Kohlendioxid durch Behandlung mit Kaliumcarbonatlösung ($K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3$) oder mit Wasser unter Druck leicht auswaschen lässt. Bei begrenztem Luftzutritt (Kohlenstoffüberschuss) verbrennt die Kohle nur zu Kohlenmonoxid ($4\,N_2 + O_2 + 2\,C \longrightarrow 4\,N_2 + 2\,CO$). Das so gebildete Gemisch von Stickstoff und Kohlenmonoxid heißt Generatorgas (vgl. NH_3-Gewinnung).

Im Laboratorium verwendet man als sauerstoffbindendes Mittel nicht Kohle, sondern Kupfer, indem man Luft über glühendes Kupfer leitet:

$$4\,N_2 + O_2 + 2\,Cu \longrightarrow 4\,N_2 + 2\,CuO.$$

Da die Luft außer Stickstoff und Sauerstoff noch rund 1 % Edelgase enthält, erhält man aus ihr keinen reinen Stickstoff, sondern edelgashaltigen Luftstickstoff. Wegen der chemischen Reaktionsträgheit der Edelgase stört dieser Gehalt aber normalerweise nicht. Reinen Stickstoff gewinnt man zweckmäßig aus Stickstoffverbindungen. Eine hierfür sehr geeignete Verbindung ist das Ammoniak, dessen überführung in Stickstoff ganz allgemein durch Einwirkung eines Oxidationsmittels erfolgt: $2\,NH_3 + 3\,O \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O$. So bildet sich z. B. Stickstoff beim Eintropfen von konzentrierter Ammoniaklösung in einen wässerigen Chlorkalkbrei ($CaCl(OCl) \longrightarrow CaCl_2 + O$). Noch häufiger wird im Laboratorium Salpetrige Säure HNO_2 als Oxidationsmittel benutzt, weil hierbei auch der Stickstoff der Säure mitgewonnen wird:

$$NH_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O.$$

Man erhitzt zu diesem Zwecke eine konzentrierte wässerige Ammoniumnitritlösung ($NH_4NO_2 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_2$) oder die Lösung eines Gemisches von Ammoniumchlorid und Natriumnitrit ($NH_4Cl + NaNO_2 \rightleftharpoons NH_4NO_2 + NaCl$) auf etwa 70 °C. Spektralreiner Stickstoff ist bequem durch thermische Zersetzung von Aziden (insbesondere NaN_3) gewinnbar (S. 774).

N_2 wird als Gas in Röhren oder als Flüssigkeit in Kältebehältern versandt. In den Handel kommt Stickstoff in (früher grün, heute grau gestrichenen) Stahlflaschen (Bomben) unter einem Druck von 200–300 bar. Er enthält im Allgemeinen noch Sauerstoffspuren (< 20 ppm), die sich durch Leiten des Stickstoffs über auf Kieselgur niedergeschlagenes Kupfer bei 160–180 °C entfernen lassen ($2\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,CuO$). Gereinigter Stickstoff enthält < 2 ppm O_2, sauerstofffreier und ultrareiner Stickstoff < 10 ppm Ar.

1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Stickstoff ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas. Die Masse eines Liters reinen Stickstoffs beträgt bei 0 °C und 1 atm Druck (45° geographischer Breite) 1.250 46 g, ist also geringer als die der Luft (1.2928 g l^{-1}), welche ja noch den schwereren Sauerstoff (1.428 95 g l^{-1}) enthält. 1 l Luftstickstoff, also edelgashaltiger Stickstoff, wiegt 1.2567 g. Wie Sauerstoff und Wasserstoff lässt sich auch Stickstoff nur schwer kondensieren (kritische Temperatur: −146.95 °C, kritischer Druck: 33.98 bar, kritische Dichte: 0.3110 g cm^{-3}. Der Siedepunkt des farblosen flüssigen Stickstoffs liegt bei −195.82 °C (77.33 K), der Schmelzpunkt des farblosen festen Stickstoffs bei −209.99 °C (63.16 K) (hexagonal-dichteste Kugelpackung von N_2-Molekülen (β-N_2; unterhalb −237.54 °C existiert noch eine kubisch-dichteste Packung (α-N_2; bzgl. polymerem Stickstoff N_x vgl. S. 745); die Dichte des flüssigen Stickstoffs beim Siedepunkt beträgt 0.8076 g cm^{-3}, die des festen Stickstoffs bei −253 °C 1.0265 g cm^{-3}.

Der NN-Abstand in N_2 beträgt 1.0976Å, die NN-Dissoziationsenergie 945.33 kJ mol^{-1}. Beide Werte entsprechen einer NN-Dreifachbindung. Bezüglich eines MO-Schemas für N_2 vgl. S. 386.

In Wasser ist Stickstoff nur etwa halb so gut löslich wie Sauerstoff von gleichem Druck. 1 l Wasser von 0 °C löst – unabhängig vom Gasdruck (vgl. S. 215, 556) – 23.2 cm^3 Stickstoff bzw. 49.1 cm^3 Sauerstoff. Die aus Wasser ausgetriebene Luft ist somit sauerstoffreicher (O_2 : N_2 = 1 : 2) als die atmosphärische (O_2 : N_2 = 1 : 4) und enthält, bezogen auf den Stickstoff, zweimal mehr Sauerstoff als die letztere. Dieser größere prozentuale Sauerstoffgehalt ist von Wichtigkeit für die Atmung der Fische im Wasser.

1.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Der Stickstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr reaktionsträges (inertes) Gas. Dies kommt daher, dass die beiden Atome des Stickstoffmoleküls durch eine Dreifachbindung besonders fest aneinander gekettet sind, sodass der Stickstoff selbst die beständigste Stickstoffverbindung ist. Zur Dissoziation des Moleküls in die wesentlich reaktionsfähigeren Atome bedarf es einer großen Energiemenge:

$$945.33\,kJ + N_2 \longrightarrow 2\,N \quad (K_p = 10^{-160};\ \text{N-Atombildung ab } 8500\,K).$$

Die Umsetzungen des Stickstoffs stellen infolgedessen meist endotherme Prozesse dar, und die exothermen Reaktionen verlaufen häufig mehr oder minder gehemmt, d. h. erst bei höheren Temperaturen.

Redox-Verhalten. Stickstoff ist weder brennbar, noch unterhält er die Verbrennung. Taucht man einen brennenden Holzspan in Stickstoff ein, so erlischt er sofort. Lebewesen ersticken im Stickstoffgas, woher das Gas seinen Namen hat.

Bei hohen Temperaturen geht Stickstoff allerdings mit zahlreichen Metallen und Nichtmetallen Verbindungen ein (Stickstoff bildet mit allen Elementen außer den Edelgasen binäre Verbindungen, wobei vielfach mehrere Stöchiometrien realisierbar sind). Unter den Metallen vereinigen sich das Alkalimetall Lithium und alle Erdalkalimetalle relativ leicht und vollständig mit Stickstoff (Lithium sogar bei Raumtemperatur):

$$3\,Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 + 461.55\,kJ, \quad 6\,Li + N_2 \longrightarrow 2\,Li_3N + 395\,kJ$$

Aber auch viele andere Metalle wie Aluminium, Titan, Vanadium, Chrom verbinden sich bei Glühhitze direkt mit dem Stickstoff zu Nitriden (s. u.; wichtig ist in diesem Zusammenhang die zu Nitrierstählen führende Oberflächenhärtung von Eisen mit Stickstoff). Unter den Reaktionen des Stickstoffs mit Nichtmetallen seien besonders die Umsetzungen mit Wasserstoff und mit Sauerstoff hervorgehoben (bzgl. der zu Kalkstickstoff $CaCN_2$ führenden Reaktion mit Calciumcarbid vgl. S. 1466). Die Umsetzung mit H_2 führt zur exothermen Bildung von Ammoniak:

$$N_2 + 3\,H_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + 92.28\,kJ \quad (K_p = 10^{5.78})$$

und wird in größtem Maßstab technisch durchgeführt (S. 753). Die Umsetzung mit O_2 geht unter endothermer Bildung von Stickstoffoxid vor sich:

$$180.6\,kJ + N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO \quad (K_p = 10^{-30.32})$$

und hat eine Zeit lang erhebliche Bedeutung für die Gewinnung von Salpetersäure gehabt (S. 830), welche insgesamt aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasser in exothermer Reaktion entsteht: $N_2 + 2.5\,O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3 + 30.3\,kJ$. Die hohe Beständigkeit von N_2, welche die exotherme Bildung von – in Ozeanen gelöster – HNO_3 unter Verbrauch des gesamten Luftsauerstoffs verhindert, ist somit von grundlegender Bedeutung für das Leben auf der Erde.

Säure-Base-Verhalten. Verhältnismäßig reaktionsfähig ist Stickstoff außer gegen Lithium (s. oben) auch gegenüber einigen Komplexen L_nM der übergangsmetalle M, die molekularen Stickstoff unter Bildung von **Stickstoffkomplexen** $L_nM \cdot N_2$ aufnehmen:

$$L_nM + N_2 \rightleftharpoons L_nM \cdot N_2$$

So reagiert etwa die Ruthenium(II)-Verbindung $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ bei Raumtemperatur unter Bildung des Komplexes $[\{(NH_3)_5Ru\}_2N_2]^{4+}$, der seinerseits Stickstoff unter Bildung von $[(NH_3)_5RuN_2]^{2+}$ aufnimmt:

$$2\,(NH_3)_5Ru(OH_2)^{2+} \underset{-2\,H_2O}{\overset{+N_2\,(1\,bar)}{\rightleftharpoons}} (NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N{-}Ru(NH_3)_5^{4+} \overset{+N_2\,(Druck)}{\rightleftharpoons} 2\,(NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N^{2+}$$

Die Komplexe enthalten normalerweise entsprechend (a) oder (b) endständig (end-on) mit linearer MNN- bzw. MNNM-Gruppe (NN-Abstände 1.1–1.3 Å), gelegentlich auch (c) seitlich (side-on, edge-on) gebundenen Stickstoff mit einem (c), aber auch zwei oder drei L_nM-Liganden (Näheres S. 2104):

$L_nM{-}N{\equiv}N$	$L_nM{-}N{\equiv}N{-}ML_n$	$L_nM \cdots\cdots \overset{N}{\underset{N}{\vert\vert\vert}}$
(z. B. L_3CoN_2)	(z. B. $\{(NH_3)_5Ru\}_2N_2^{4+}$)	(z. B. $[\{C_5Me_5\}_2Sm]_2N_2$)
(a)	(b)	(c)

Die Bildung von Stickstoffkomplexen stellt einen wesentlichen Reaktionsteilschritt der **Stickstoffassimilation** (Stickstofffixierung) der lebenden Natur dar, worunter man die in einigen Bakterienarten und Mikroorganismen am Enzymkomplex Nitrogenase erfolgende Umwandlung von Luftstickstoff u. a. in Eiweißstickstoff, d. h. die Reduktion von molekularen Stickstoff zu Ammoniak versteht: $N_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,NH_3$. Nitrogenase besteht im einzelnen aus Molybdoferredoxin (Molekülmasse 220 000–250 000; enthält zwei – wohl für die Komplexierung von N_2 verantwortliche – Fe/Mo-Cofaktoren und zwei Fe/S^{2-}-Cluster) sowie Azoferredoxin (Molekülmasse 55 000–60 000; enthält einen – für die Reduktion verantwortlichen – Fe_4S_4-Cluster). Bezüglich Einzelheiten und Literatur der N_2-Fixierung vgl. S. 1967.

Durch die Tätigkeit der Mikroorganismen, die in den Wurzelknöllchen von Schmetterlingsblütlern (z. B. Lupinen, Erbsen, Bohnen, Klee) und anderen Pflanzenarten (z. B. Erlen, ölweiden) sowie auch im Erdboden (z. B. Azobacter) frei leben, werden in einem normalen Ackerboden jährlich rund 50 kg Luftstickstoff pro Hektar assimiliert. Durch Anbau von Leguminosen (Hülsenfrüchten) lässt sich diese Menge in klimatisch günstig gelegenen leichten Böden bis auf 200 kg ha^{-1} steigern. Im Allgemeinen vermögen die Lebewesen aber den Luftstickstoff nicht zu assimilieren. Die Pflanzen entnehmen den Stickstoff, der für sie als wichtiger Bestandteil des Eiweißes lebensnotwendig ist, dem Boden, in welchem er in Form von Nitraten (S. 834) und Ammoniumsalzen (S. 759) enthalten ist. Tiere und Menschen nehmen ihn andererseits in Form des pflanzlichen Eiweißes direkt oder indirekt (über tierisches Eiweiß) auf. Beim Abbau von Eiweiß im Tierkörper wird der größte Teil des Stickstoffs als Harnstoff $CO(NH_2)_2$ mit dem Harn

ausgeschieden; bei der Verwesung von Tier und Pflanze bleibt er in Form von Nitraten, Ammoniumsalzen und anderen Stickstoffverbindungen zurück. So steht er den Pflanzen wieder zur Verfügung.

Der biologische Kreislauf des Stickstoffs (vgl. [2]) besteht, chemisch gesehen, in der wechselseitigen Umwandlung von Ammoniumstickstoff in Verbindungsstickstoff der Organismen (z. B. Eiweißstoffe) unter Oxidationsstufenerhalt bzw. von Ammoniumstickstoff in Nitratstickstoff unter Oxidationsstufenwechsel. Die als Nitrifikation bezeichnete Oxidation von NH_4^+ durch nitrifizierende Bakterien (Nitrifikanten) zur Energiegewinnung erfolgt in Schritten von zwei Einheiten auf dem Wege über die Stufe des Hydroxylamins NH_2OH und der Hyposalpetrigen Säure $H_2N_2O_2$ zum Nitrit (z. B. durch Nitrosomas) oder bis zum Nitrat (z. B. durch Nitrobacter), summarisch: $NH_4^+ + 3\,H_2O \longrightarrow NO_3^- + 10\,H^+ + 8\,e^-$. Als Nebenprodukte entstehen bis zu 10 % N_2O und N_2. Die Tätigkeit der Nitrifikanten ist für den normalen Nitratgehalt der Böden, aber z. B. auch für die Bildung von Mauersalpeter $Ca(NO_3)_2$ in Ställen verantwortlich. Die als Denitrifikation bezeichnete Reduktion von NO_3^- durch anaerobe Bakterien (z. B. Flavobacterium) zur Atmung (Nitrat-Atmung) führt zu Nitrit NO_2^- und dann in Schritten von einer Einheit auf dem Wege über die NO-Stufe zu N_2O und N_2, summarisch: $NO_3^- + 6\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,N_2 + 3\,H_2O$. Stickstoff wird anschließend durch Stickstoffixierung (s. oben) weiter zu NH_4^+ reduziert.

Der Stickstoffverlust des Bodens durch Denitrifikation und Nitrifikation (Bildung von N_2O, N_2) sowie durch Auswaschen von Nitrat (insbesondere in regenreichen Gebieten) kann in der Regel über den Stickstoffgewinn durch die Stickstoffixierung ausgeglichen werden. Bei intensiver Landwirtschaft werden jedoch dem Boden mehr Stickstoffverbindungen entzogen, als in verwertbarer Form wieder zurückkehren. Der deutsche Chemiker Justus von Liebig (1803–1873) wies daher darauf hin, dass es notwendig ist, den Pflanzen den erforderlichen Stickstoffbedarf in Form geeigneter Stickstoffverbindungen (Stickstoffdünger) zuzuführen (Näheres S. 762).

Der Stickstoffgehalt der Atmosphäre wird andererseits durch natürliche und industrielle Prozesse insgesamt nicht verändert, weil der Luft etwa ebensoviel Stickstoff durch Denitrifikation, Nitrifikation sowie Verbrennung wieder zugeführt wird, wie ihr durch Stickstoffassimilation (biologische N_2-Fixierung), Düngemittel (industrielle N_2-Fixierung) und Blitztätigkeit (atmosphärische N_2-Fixierung) entzogen wird. Die der Atmosphäre jährlich entnommene und zugeführte Stickstoffmenge beträgt mit 10^8–10^9 t ein Zehnmillionstel des Luftstickstoffs (10^{15}–10^{16} t). Jedes Stickstoffmolekül der Atmosphäre wird etwa alle 20 Millionen Jahre durch ein anderes ersetzt.

Verwendung. (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) findet Verwendung als inertes Schutzgas (Spülen von Behältern und Rohrleitungen, Schutzatmosphäre für leicht oxidierbare Substanzen wie Phosphor oder Metallschmelzen (z. B. Stahlherstellung) und beim Löten, Schweißen, Glühen, Sintern, Härten, Verpacken), weiterhin zur Herstellung von Chemikalien wie Ammoniak, Stickstoffoxiden, Salpetersäure, Cyaniden, Amiden, Nitriden. Flüssiger Stickstoff dient als Kühlmittel, insbesondere zum Schnellgefrieren von Lebensmitteln, aber z. B. auch in der Medizin zum raschen örtlich begrenzten Gefrieren von Gewebsteilen etwa bei Augen- und Gehirnoperationen, darüber hinaus zur Gefriervermahlung weicher Materialien, Schrumpfpassung bei Montagen, Konservierung biologischen Materials (Blut, Samen).

1.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Stickstoff. Nitride

Stickstoff-Allotrope

Die thermodynamisch stabilste Form des Stickstoffs ist Distickstoff N≡N. Andere denkbare Stickstoff-Allotrope N_n ($n \neq 2$) sind als Folge der beachtlichen Energie der NN-Dreifachbindung (946 kJ mol^{-1}), welche jene von drei Einfachbindungen ($3 \cdot 159 = 477$ kJ mol^{-1}) oder einer NN-Einfach- sowie NN-Doppelbindung ($159 + 418 = 577$ kJ mol^{-1}) überschreitet, – laut ab-initio Be-

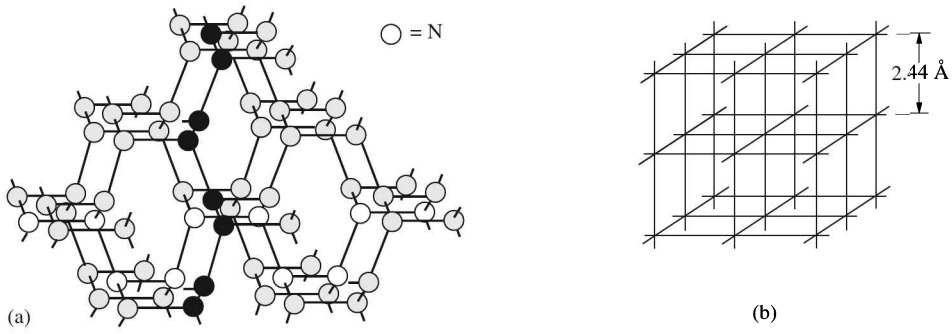


Abb. 14.1 Linke Seite: Raumstruktur der kubischen Hochdruck-/Hochtemperaturphase des Stickstoffs (polymerer Stickstoff); senkrecht zur Papierebene oder waagrecht von oben nach unten bzw. links nach rechts verlaufende N_x-Spiralen sind durch graue, schwarze bzw. helle Kugeln symbolisiert (in letzteren beiden Fällen ist jeweils nur eine N-Atomkette hervorgehoben). – Rechte Seite: Verlauf der Spiralachsen in den drei Raumrichtungen.

rechnungen – thermodynamisch deutlich instabiler und stellen demgemäß Stoffe höherer Energiedichte dar.

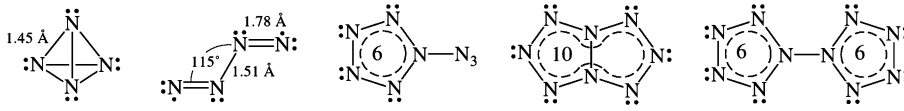
Atomarer Stickstoff (vgl. [3]). Bei Einwirkung elektrischer Glimmentladungen auf Stickstoff unter vermindertem Druck (1–0.1 mbar) erfolgt eine merkliche Aufspaltung der Stickstoffmoleküle unter Bildung von Stickstoffatomen, wie 1913 zuerst John William Strutt (1842–1919) beobachtet hat. Dieser atomare Stickstoff ist chemisch sehr aktiv. So bildet er mit zahlreichen Metallen (z. B. Quecksilber, Zink, Cadmium, Natrium, Magnesium) schon bei gewöhnlicher Temperatur Nitride (z. B. $3\,Mg + 2\,N \longrightarrow Mg_3N_2 + 1407.6\,kJ$), ebenso mit Nichtmetallen wie Phosphor und Schwefel.

Die Rekombination der Atome führt in Anwesenheit eines Stoßpartners (Wand bzw. N_2 bei Drücken < 4 bzw. > 4 mbar) zu N_2-Molekülen in angeregtem sowie nicht angeregtem Zustand und ist mit einem charakteristischen gelben Nachleuchten verbunden, das bei geeigneten Versuchsbedingungen noch 6 Stunden nach Ausschalten der elektrischen Entladung anhalten kann:

$$N(^4S) + N(^4S) \xrightarrow{\text{Stoßpartner}} N_2^* \longrightarrow N_2 + h\nu(\text{gelb})$$

(Bezüglich der in Klammern stehenden Termsymbole vgl. S. 103). Die gebildeten angeregten Moleküle N_2^*, die unter Emittierung des ersten positiven Bandenspektrums von N_2 in den Grundzustand übergehen, vermögen als hochreaktive Teilchen Fremdmoleküle unter Bindungsspaltung anzugreifen, z. B. $N_2^* + CO_2 \longrightarrow N_2 + CO + O(^3P)$; $N_2^* + H_2O \longrightarrow N_2 + OH + H(^2S)$. Die Konzentration von N-Atomen im N_2-Gas lässt sich durch NO-Radikale, die nach $N(^4S) + NO \longrightarrow N_2 + O(^3P)$ sehr rasch mit den N-Atomen abreagieren, bestimmen (Verschwinden des gelben Nachleuchtens). Bei NO-Unterschuss setzen sich die gebildeten O- mit den N-Atomen zu NO unter Emittierung von blauem Licht um: $N(^4S) + O(^3P) \longrightarrow NO^* \longrightarrow NO + h\nu$ (blau); bei NO-Überschuss reagieren die O-Atome mit den NO-Radikalen zu NO_2-Radikalen unter Emittierung von grüngelbem Licht: $NO + O(^3P) \longrightarrow NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$ (grüngelb).

Niedermolekulare Stickstoff-Allotrope weisen hinsichtlich eines Zerfalls gemäß $N_n \longrightarrow {}^n/_2\,N_2$ offensichtlich meist keine allzu hohen Aktivierungsbarrieren auf. So ist etwa polyedrisches Singulett-Tetraazatetrahedran $^1N_4$ (a), dessen Homologen P_4, As_4, Sb_4 und Bi_4 isolierte bzw. nachgewiesene Pentel-Allotrope sind (S. 847, 943), um $765\,kJ\,mol^{-1}$ energiereicher als zwei N_2-Moleküle und – als Folge seiner beachtlichen Ringspannung von ca. $235\,kJ\,mol^{-1}$ (zum Vergleich: P_4/As_4 ca. $55\,kJ\,mol^{-1}$) – sogar energiereicher als kettenförmiger Triplett-Tetrastickstoff $^3N_4$ (b), in welchen $^1N_4$ unter Abgabe von ca. $160\,kJ\,mol^{-1}$ übergeht. Nach Be-



N_4 (T_d) + 383 kJ (a) | N_4 (C_{2h}) +303 kJ (b) | N_8 (C_s) +206 kJ (c) | N_8 (D_{2h}) +225 kJ (d) | N_{10} (D_{2d}) +218 kJ mol^{-1} N_2 (e)

Abb. 14.2

rechnungen (P. v. R. Schleyer, 1996) sind insbesondere N_n-Moleküle, welche sich wie Azidopentazol N_8 (c), Octaazapentalen N_8 (d) oder Dipentazolyl N_{10} (e) aus Pentazoleinheiten aufbauen, die nach N_2 thermodynamisch stabilsten Stickstoff-Allotrope (vgl. Abb. 14.2).

Durch Neutralisations-Reionisations-Technik (S. 73) lässt sich Tetrastickstoff N_4 aus Distickstoff im Massenspektrometer als kurzlebige, im Mikrosekundenbereich existierende Spezies gewinnen ($2\,N_2 + e^- \longrightarrow N_4^+ + 2\,e^-$; $N_4^+ + CH_4 \longrightarrow N_4 + CH_4^+$; $N_4 + O_2^+ \longrightarrow N_4^+ + O_2$). Da die aus $^{14}N^{14}N$ und $^{15}N^{15}N$ gebildeten N_4-Moleküle der relativen Masse $2 \cdot 14 + 2 \cdot 15 = 58$ beim Zerfall ausschließlich $^{14}N^{14}N$ sowie $^{15}N^{15}N$, aber nicht $^{14}N^{15}N$ liefern, liegt dem gebildeten Kation N_4^+ bzw. dem Neutralmolekül N_4 ersichtlicherweise nicht die Struktur (a), sondern der Bau (b) zugrunde. Weitere Stickstoff-Allotrope sind – sieht man vom N_3-Radikal ab, das in einer Tieftemperaturmatrix nachgewiesen wurde – unbekannt (denkbar wären Umsetzungen von N_5^+ mit N_3^- bzw. N_5^- zu N_8 bzw. N_{10}).

Hochmolekulare Stickstoff-Allotrope. Eine hochmolekulare farblose Stickstoffmodifikation N_x (polymerer Stickstoff) bildet sich aus Distickstoff N_2 bei Drücken von 110 GPa = 1100 kbar in einer laserbeheizten Diamantstempelzange bei 2000 K (Zwischenprodukte sind offensichtlich niedermolekulare Stickstoff-Allotrope u. a. des oben erwähnten Typus). In der kubischen, bisher präzedenslosen, seitens der Homologen P_x, As_x, Sb_x, Bi_x nicht eingenommenen Kristallstruktur von N_x bilden die N-Atome einen Raumverband, wobei jedes N-Atom von drei weiteren N-Atomen im Abstand 1.346 Å kovalent koordiniert vorliegt (ber. für NN-Einfachbindung 1.40 Å; der NN-Abstand ist in N_x infolge des hohen Drucks kleiner als in Hydrazin (1.46 Å); vgl. hierzu Diamant, in welchem jedes C-Atom von vier weiteren C-Atomen im Abstand von 1.545 Å kovalent koordiniert ist). Der NNN-Bindungswinkel beträgt 108.8°. Die N_x-Struktur besteht gewissermaßen aus einer dreidimensionalen Vernetzung von $H_2N{-}NH_2$-strukturanalogen *gauche*-konformierten $N_2N{-}NN_2$- und $N_2N{-}NN_2$-Baueinheiten über gemeinsame N*N*- und *N*N-Gruppen. Der *N*NN*N*- bzw. N*NN*N-Diederwinkel beträgt 40.22° (vgl. hierzu S. 770). Einen Ausschnitt aus dem Raumnetzverband der N-Atome in N_x gibt die linke Seite von Abbildung 14.1 wieder. Hiernach weist polymerer Stickstoff parallel zueinander verlaufende und miteinander über NN-Bindungen verknüpfte, schraubenförmig angeordnete, gleichsinnig gewendelte Ketten $\cdots{-}N{-}N{-}N{-}N{-}\cdots$ von Stickstoffatomen auf, wobei genau 4 N-Atome auf einen Cyclus der Helix entfallen. Die Spiralensteigung ist – bei gleichem N–N-Abstand – abwechselnd größer und kleiner, sodass die Projektion der N-Atome in Helixrichtung auf die Papierebene ein mit N-Atomen eckenbesetztes Rechteck ergibt. Die Verknüpfung der Spiralen führt zu Hohlräume umschließenden (stark gewellten) N_{10}-Ringen, in welche die mit den freien Elektronenpaaren besetzten Hybridorbitale der N-Atome ragen (im Strontiumdisilicid $[SrSi_2]_x \approx [Sr^{2+}]_{x/2}[Si^-]_x$, dessen $[Si^-]_x$-Teilstruktur mit der Struktur von isoelektronischem N_x verwandt, aber etwas weniger raumerfüllend ist, besetzen die Sr^{2+}-Kationen zusätzlich die Hohlräume).

Die kubische Symmetrie des polymeren Stickstoffs bedingt Netzwerke von Stickstoffatomhelices in den drei Raumrichtungen. Auf der linken Seite von Abbildung 14.1 sind die Spiralen, die senkrecht zur Papierebene oder waagrecht von oben nach unten bzw. links nach rechts verlaufen durch graue, dunkle bzw. helle Kugeln symbolisiert (in letzteren beiden Fällen ist jeweils nur eine N-Atomkette hervorgehoben). Jedes N-Atom nimmt an drei Schrauben teil. Die rechte

Seite von Abbildung 14.1 gibt den Verlauf der – voneinander gleich weit entfernten – Achsen der N_x-Spiralen in den drei Raumrichtungen wieder.

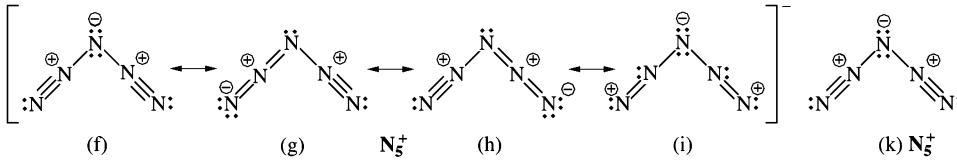
Der zu den Hartstoffen zu zählende polymere Stickstoff ist vermutlich unter Normalbedingungen metastabil und sollte unter großem Energiegewinn in molekularen Stickstoff N_2 übergehen. Da dieser etwa dem Fünffachen des bei Explosionen der brisantesten nichtnuklearen Sprengstoffe erreichbaren Gewinns an Energie entspricht, stellt N_x offensichtlich einen Prototyp für hochenergiedichte Materialien dar.

Stickstoff-Kationen

Im Gegensatz zum Sauerstoff, der durch starke Oxidationsmittel wie PtF_6 zum Kation O_2^+ oxidiert werden kann (S. 769), lässt sich Stickstoff chemisch nicht in das Distickstoff-Kation N_2^+ überführen. Der Grund ist in seiner ungewöhnlich hohen Ionisierungsenergie zu suchen (15.581 eV; zum Vergleich Disauerstoff: 12.071 eV). Auf anderen Wegen, z. B. durch Elektronenbeschuss von gasförmigem Stickstoff im Massenspektrometer (S. 66), bildet sich jedoch nicht nur N_2^+, sondern auch das Mono-, Tri-, und Tetrastickstoff-Kation N^+, N_3^+ und N_4^+.

K. O. Christie et al., (1999) ist es erstmals gelungen, eine kationische Stickstoffspezies, nämlich das Pentastickstoff-Kation N_5^+ durch Reaktion von $N_2F^+MF_6^-$ (M = As, Sb; vgl. S. 800) mit HN_3 (S. 772) oder – ungefährlicher – Me_3SiN_3 in HF (fl.) bzw. SO_2 (fl.) bei −78 °C chemisch zu erzeugen: $N_2F^+MF_6^- + HN_3(Me_3SiN_3) \longrightarrow N_5^+MF_6^- + HF(Me_3SiF)$. Die Verbindungen $N_5^+AsF_6^-$, $N_5^+SbF_6^-$ sowie $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ (aus $N_5^+SbF_6^-$ und SbF_5 in fl. HF bei 20 °C; Smp. ca. 30 °C) fallen in Form farbloser Salze an, die in HF, SO_2 sowie CHF_3 (jeweils flüssig) mäßig löslich sind, leicht hydrolysieren, eine überraschend geringe Stoßempfindlichkeit aufweisen und sich ab ca. 20 °C (M = As) bzw. 70 °C (M = Sb) thermisch zersetzen. Viel thermolabiler sind weitere – z. T. durch doppelte Salzumsetzung in SO_2 (fl.) – gewonnene N_5^+-Salze: $N_5^+HF_2^-(HF)_n$, $N_5^+PF_6^-$, $N_5^+BF_4^-$, $N_5^+SO_3F^-$, $(N_5^+)_2SnF_6^{2-}$, $N_5^+PN_3)_6^-$, $N_5^+B(N_3)_4^-$. Das N_5^+-Kation ist ein starkes Einelektronenoxidationsmittel ($N_5^+ + e^- \longrightarrow N_5 +$ ca. 900 kJ $\longrightarrow 2.5\,N_2 +$ ca. 900 + 600 kJ), das NO, NO_2, Br_2 in NO^+, NO_2^+ sowie Br_2^+ überführt (Ionisierungsenergien IE von NO/NO2/Br_2 = 9.26/9.75/10.52 eV, jedoch O_2 bzw. Xe nicht mehr zu O_2^+ bzw. Xe^+ oxidieren kann (IE von O_2/Xe = 12.07/12.13 eV).

Struktur: N_5^+ ist V-förmig-planar gebaut mit fast linearen N_3-Schenkeln (äußere/innere NN-Abstände in $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ = 1.105/1.229 Å; zum Vergleich NN in N≡N/−N=N−/>N-N< = 1.098/1.17–1.25/1.43–1.75 Å; Winkel am mittleren N-Atom der N_5-Gruppe/der beiden N_3-Schenkel = 111.2/167.2 °). Für die Stabilität des Kations ist eine ausgeglichene Verteilung der π-Elektronen sowie Formalladungen über die N_5-Kette mitverantwortlich. Diesen Sachverhalt bringt nachfolgende Mesomerieformel zum Ausdruck, in welcher die Grenzstrukturen (f)–(i) nicht nur den schwächeren/stärkeren Mehrfachbindungscharakter der inneren/äußeren NN-Bindungen, sondern auch die leichte Abwinkelung der N_3-Schenkel (vgl. X−N=O, S. 826) sowie die Ladungsverteilung in N_5^+ (abgerundet: $N^{+0.3}N^{+0.2}N^{-0.1}N^{+0.2}N^{+0.3}$) verständlich machen. Das Kation lässt sich demgemäß in guter Näherung durch die Formel (k) beschreiben (vgl. Abb. 14.3).



(f) (g) N_5^+ (h) (i) (k) N_5^+

Abb. 14.3

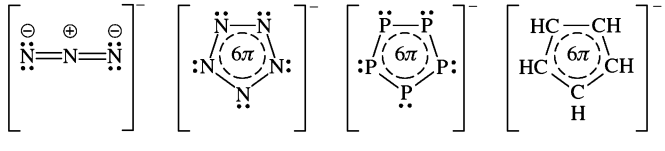
Stickstoff-Anionen. Nitride

Das farblose, in Wasser instabile Nitrid-Ion N^{3-} (Mononitrid (3−)) ist nur in Anwesenheit eines Gegenions sehr geringer Lewis-Acidität stabil. Aber selbst in Alkalimetallnitriden $M_3^{I}N$ (Li_3N: Smp. 584 °C, Zers.; Na_3N: Zers. 87 °C; vgl. S. 1516) und Erdalkalimetallnitriden $M_3^{II}N_2$ (M=Be bis Ba: Be_3N_2: Smp. 2200 °C; Mg_3N_2: Zers. 271 °C; vgl. S. 1464), die formal Salze von Ammoniak NH_3 (S. 756) darstellen, weist die elektrovalente Metall-Stickstoff-Bindung bereits erhebliche Kovalenzanteile auf. Neben diesen **salzartigen Nitriden** gibt es noch **kovalente Nitride** wie $(BN)_x$, $(CN)_2$, Si_3N_4, P_3N_5, As_4N_4, S_4N_4, Cl_3N (vgl. Elemente der III.–VII. Hauptgruppe) und **metallartige Nitride** der allgemeinen Zusammensetzung MN, M_2N, M_3N, M_2N_3 und M_3N_2 wie VN, CrN, W_2N, Co_3N, U_2N_3, Mn_3N_2, bei denen die N-Atome – ähnlich wie die H-Atome in metallartigen Hydriden (S. 306) – Hohlräume der Atompackungen der Metalle besetzen und die in Aussehen, Härte, elektrischer Leitfähigkeit metallischen Charakter besitzen sowie als Hartstoffe Verwendung finden (vgl. hierzu [4] sowie Boride, Carbide; S. 1021, 1222). Die Darstellung der – mehr oder weniger hydrolysestabilen – Nitride erfolgt durch Reaktion der Elemente (oder Elementhalogenide, -oxide) mit Stickstoff (oder Ammoniak bzw. gegebenenfalls atomarem Stickstoff) unter geeigneten Bedingungen (Druck, Temperatur usw.).

Auch die Erdalkalimetallnitride $M_2^{II}N$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) sind im Sinne der Formulierung $[M^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ metallartig (S. 1516). Sie nehmen N_2 bei höheren Drücken und Temperaturen unter Bildung von Nitriden wie $Sr^{II}N_2$, $Ba^{II}N_2$ auf, welche das Diazenid-Ion N_2^{2-} (Pernitrid in Analogie zu Peroxid; Dinitrid (2−) enthalten und somit formal Salze von Diimin (Diazen) N_2H_2 darstellen (S. 779). Der NN-Abstand in $N{=}N^{2-}$ entspricht mit ca. 1.22 Å einer Doppelbindung (zum Vergleich: NN-Abstand in HN=NH ca. 1.20 Å). Das N_2^{2-}-Ion ist isoelektronisch mit Triplett-Sauerstoff $^3O_2$, in welchem zwei Elektronen gleichen Spins die beiden π^*-Molekülorbitale einzeln besetzen (vgl. S. 386). Tatsächlich verhält sich $M^{II}N_2$ wie ein Metall, was darauf zurückgeht, dass die π^*-Elektronen teilweise metallisch-delokalisiert sind (Formulierung $[M^{2+}][N_2^-][e^-]$?). Während somit N_2 chemisch nicht in Salze mit dem N_2^+-Kation überführbar ist, lässt sich Distickstoff chemisch reduzieren unter Bildung des mit O_2^+ isoelektronischen N_2^--Anions, des mit O_2 isoelektronischen N_2^{2-}-Anions und möglicherweise des mit O_2^- isoelektronischen N_2^{3-}-Anions (vgl. Thermolyse von $Ba(N_3)_2$, unten).

Das stickstoffreichere, mit N_2O und NO_2^+ isoelektronische, farblose Azid-Ion N_3^- (Trinitrid (1−); entdeckt 1890 von T. Curtius), das vielen Metallaziden zugrundeliegt (NaN_3 gewinnbar bei 175 °C gemäß $NaNO_3 + 3\,NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + 3\,NaOH + NH_3$; Näheres S. 775), ist linear gebaut (14.4l). Es verdankt seine Stabilität (Metallazide können bei Druck- und/oder Temperatureinwirkung detonieren) wie das N_5^+-Kation der ausgeglichenen Verteilung seiner π-Elektronen sowie Formalladungen (N_3^- weist zwei, senkrecht zueinander angeordnete, Dreizentren-Vierelektronen-π-Bindungen auf; vgl. hierzu das auf S. 393 Besprochene und Abb. 14.4).

Ein Tetranitrid ist bisher unbekannt (das mit CO_3^{2-} sowie NO_3^- isoelektronische Tetranitrid (4−)-Anion N_4^{4-} liegt dem Komplex $[(Cl_5W)_2N_4]^{2-}$ zugrunde). Als noch stickstoffreicheres Anion konnte jedoch Pentazolid N_5^- (Pentanitrid (1−), Pentaazacyclopentadienid) als Produkt



Azid (l) **Pentazolid** (m) **Pentaphospholid** (n) **Cyclopentadienid** (o)

Abb. 14.4

kollisionsinduzierter Dissoziation von *para*-Hydroxylphenylpentazol gemäß $HOC_6H_4{-}N_5 + e^- \longrightarrow HOC_6H_4 + N_5^-$ massenspektrometrisch erzeugt und nachgewiesen werden. Das N_5^--Ion (m) weist nach ab-initio Berechnungen 5 gleichlange NN-Bindungen von 1.33 Å auf und stellt wie isovalenzelektronisches Pentaphospholid P_5^- (n) (S. 883) bzw. Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ (o) (S. 1025) einen 6π-Aromaten dar. Es ist hinsichtlich eines Zerfalls in Azid und Stickstoff exotherm; da der Reaktion $N_5^- \longrightarrow N_3^- + N_2 + 60\,kJ$ aber eine hohe Aktivierungsbarriere von ca. 116 kJ mol^{-1} zukommt, sollte die Isolierung von Salzen mit dem N_5^--Ion möglich sein.

1.1.6 Stickstoff in Verbindungen

Stickstoff kommt in seinen Verbindungen in lückenloser Folge in den Oxidationsstufen III bis V vor, wobei naturgemäß die negativen Wertigkeiten in Verbindungen mit elektropositiven Elementen (z. B. Wasserstoff) und die positiven Wertigkeiten in Verbindungen mit elektronegativen Elementen (z. B. Sauerstoff) auftreten:

$$\overset{-III}{NH_3}\quad \overset{-II}{N_2H_4}\quad \overset{-I}{N_2H_2}\quad \overset{\pm 0}{N_2}\quad \overset{+I}{N_2O}\quad \overset{+II}{NO}\quad \overset{+III}{N_2O_3}\quad \overset{+IV}{NO_2}\quad \overset{+V}{N_2O_5}$$

In Verbindungen mit nicht allzu elektropositiven Bindungspartnern tritt Stickstoff mit der **Koordinationzahl** eins (z. B. N≡N, HC≡N, N=N=O, OsO_3N^-), zwei (z. B. gewinkelt in H−N=N−H, Cl−N=O; linear in N=N=O, $R_3Si{-}N{=}SiR_2$), drei (z. B. pyramidal in NH_3, NCl_3; planar in NO_3^-, $N(SiH_3)_3$; T-förmig in $[(CpMo)_3(CO)_4(\mu_3\text{-}N)]$) und vier (tetraedrisch, z. B. NH_4^+, NF_4^+, NOF_3) auf. Bei elektropositiven Partnern betätigt er auch die Koordinationszahlen fünf (z. B. quadratisch-pyramidal in $[Fe_5(CO)_{14}H(\mu_5\text{-}N)]$; trigonal-bipyramidal in $[N(AuPPh_3)_5]^{2+}$), sechs (z. B. oktaedrisch in MN mit M = Sc, Ti, V, Cr, Th, U usw.; trigonal-prismatisch in $[Co_6(CO)_{15}(\mu_6\text{-}N)]^-$, pentagonal-prismatisch in $NB_{11}H_{12}$ und acht (z. B. kubisch in BeLiN, $AlLi_3N$; hexagonal-bipyramidal in Li_3N; kubisch-antiprismatisch in $[Rh_{12}H(N)_2(CO)_{23}]^{3-}$). – **Bindungen.** Die RNR-Bindungswinkel in Verbindungen des Typs NR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest) liegen im Bereich 100–110 °, falls der Stickstoff reine Einfachbindungen eingeht (z. B. ∢HNH in NH_3 106.8°, ∢FNF in NF_3 102.1°, ∢CNC in NMe_3 108.7°). Andernfalls beobachtet man RNR-Winkel nahe 120° (z. B. ∢SiNSi in $N(SiH_3)_3$ 119.6°). In Verbindungen R−N=Y liegen die RNY-Winkel im Bereich 110° (z. B. HN=NH) bis 180° (z. B. $R_3Si{-}N{=}SiR_2$). An nicht allzu elektropositive Bindungspartner ist der Stickstoff kovalent einfach bzw. mehrfach gebunden, wobei er nur in Ausnahmefällen ein- und zweibindig ist (z. B. instabiles H−H, bei höheren Temperaturen stabiles F−N−F), meist jedoch dreibindig (NH_3, HO−N=O, HC≡N) und maximal vierbindig (NH_4^+, NCl_4^+, O=N=O$^+$, R−N≡C). Die Tendenz des Stickstoffs zur Ausbildung von π-Bindungen ist sehr groß, die zur Bildung von Elementketten klein (längste bisher verwirklichte N-Kette in PhN=N−NPh−N=N−NPh−N=NPh).

1.2 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

1.2.1 Überblick

Systematik. Stickstoff und Wasserstoff bilden miteinander gemäß Tab. 14.1 neun acyclische (kettenförmige) Verbindungen: Ammoniak (Azan) NH_3, Hydrazin (Diazan) N_2H_4, Triazan N_3H_5 und Tetrazan N_4H_6 als Vertreter der gesättigten Azane N_nH_{n+2}, Nitren (Azen) NH, Diimin (Diazen) N_2H_2, Triazen N_3H_3 und Tetrazen N_4H_4 als Vertreter der einfach ungesättigten Azene N_nH_n sowie Stickstoffwasserstoffsäure (Triazadien) N_3H als Vertreter der doppelt ungesättigten Azadiene N_nH_{n-2}. Unter ihnen sind die fünf Verbindungen NH_3, N_2H_4, N_2H_2, N_3H und N_4H_4 in Substanz zugänglich (in Tab. 14.1 fett gedruckt), während die verbleibenden vier Stickstoffwasserstoffe N_3H_5, N_4H_6, NH, N_3H_3 zwar nicht in Substanz isoliert werden konnten, aber als reaktive Zwischenprodukte chemischer Umsetzungen eine Rolle spielen. Außer den genannten Hydriden

kennt man als Salze der Säure HN_3 mit den Basen NH_3 und N_2H_4 die – ebenfalls nur aus Stickstoff und Wasserstoff bestehenden – salzartigen Verbindungen Ammoniumazid $NH_4N_3 = N_4H_4$ und Hydraziniumazid $N_2H_5N_3 = N_5H_5$.

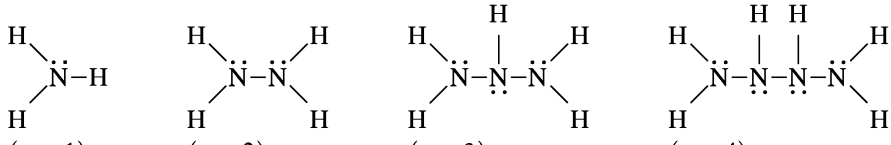
Cyclische (ringförmige) Stickstoffwasserstoffe (gesättigt: N_nH_n, einfach ungesättigt: N_nH_{n-2}, doppelt ungesättigt: N_nH_{n-4}) sind bis jetzt noch nicht bekannt, während beim homologen Phosphor cyclische gesättigte Phosphorwasserstoffe P_nH_m existieren (S. 865). Von Pentazol (*cyclo*-Pentazadien) N_5H kennt man als bisher einzigem cyclischen Stickstoffwasserstoff organische Derivate N_5R; auch wurde das Deprotonierungsprodukt N_5^- massenspektrometrisch nachgewiesen (s. oben). *Cyclo*-Triazen bildet sich, komplexgebunden an Ag^+, bei der Reaktion von Ammoniak mit einem Ag^+-haltigen Zeolith. Bezüglich weiterer Derivate und Komplexe von Stickstoffwasserstoffen vgl. [4].

Tab. 14.1 Bisher isolierte (fett) oder nachgewiesene acyclische Stickstoffwasserstoffe.

N_nH_m	**Mono-** ($n = 1$)	**Di-** ($n = 2$)	**Tri-** ($n = 3$)	**Tetra-** ($n = 4$)	**Summenformel**
-azan	**NH_3**	**N_2H_4**	N_3H_5	N_4H_6	N_nH_{n+2}
-azen	NH	**N_2H_2**	N_3H_3	**N_4H_4**	N_nH_n
-azadien	–	–	**N_3H**	$(N_4H_2)^a$	N_nH_{n-2}

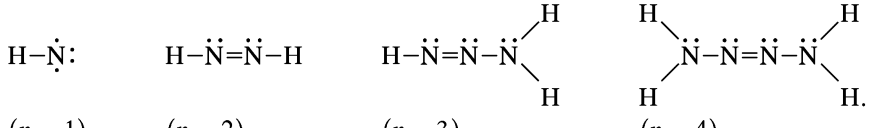
a Für bisher unbekanntes N_4H_2 lassen sich neben zwei Kettenformeln (H–N=N–N=N–H, H_2N–N=N=N) mehrere Ringformeln diskutieren (z. B. *cyclo*-Tetrazen, Amino-*cyclo*-triazen, *Bicyclo*-tetrazan).

Strukturen. Den gesättigten, acyclischen Azanen N_nH_{n+2} liegt, wie den folgenden Konstitutionsformeln der ersten vier Glieder zu entnehmen ist, ein Gerüst aus n dreibindigen Stickstoffatomen zugrunde, die durch $(n-1)\,\sigma$-Bindungen miteinander verknüpft sind:



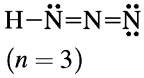
($n = 1$) ($n = 2$) ($n = 3$) ($n = 4$)

Die wasserstoffärmeren, einfach ungesättigten, acyclischen Azene N_nH_n enthalten ebenfalls ein Gerüst von n Stickstoffatomen, die hier – sieht man vom Anfangsglied NH ab, dessen ungesättigter Charakter auf das Elektronensextett zurückgeht – durch $n-1$ σ-Bindungen und 1 π-Bindung miteinander verbunden sind:



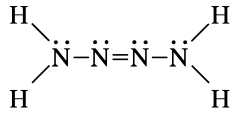
($n = 1$) ($n = 2$) ($n = 3$) ($n = 4$)

Von den noch wasserstoffärmeren, doppelt ungesättigten, acyclischen Azadienen N_nH_{n-2}, denen jeweils ein Gerüst von n Stickstoffatomen zugrunde liegt, die durch $(n-1)$ σ-Bindungen und 2 π-Bindungen zusammengehalten werden, ist bisher nur eine Verbindung, die Stickstoffwasserstoffsäure N_3H, bekannt (man kennt organische acyclische Azadiene, die sich beispielsweise vom Pentazadien HN=N–NH–N=NH oder vom Octazadien HN=N–NH–N=N–NH–N=NH ableiten).

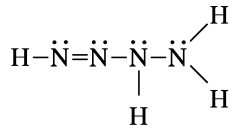


($n = 3$)

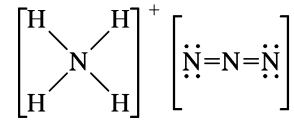
Wie bei den Wasserstoffverbindungen des linken Nachbarn vom Stickstoff im Periodensystem, dem Kohlenstoff, sind auch bei den Stickstoffwasserstoffen viele Isomeriemöglichkeiten vorhanden. Die Isomerie kann sich dabei auf eine unterschiedliche Verkettung der Stickstoffatome mit den Wasserstoffatomen oder auch der Stickstoffatome untereinander beziehen (Konstitutionsisomerie; s. dort), wie am Beispiel der drei N_4H_4-Isomeren (a), (b) sowie (c) gezeigt sei (die dem Tetrazen vorangestellte Zahl bezieht sich auf die Lage der Doppelbindung):



(a) **2-Tetrazen**

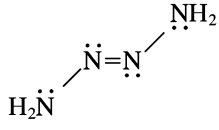


(b) **1-Tetrazen**

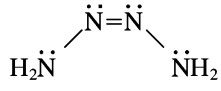


(c) **Ammoniumazid**

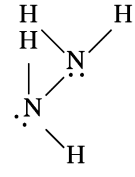
Die Isometrie kann aber auch in einer unterschiedlichen geometrischen Anordnung der Atome bestehen, wie die N_4H_4-Isomeren (d) und (e) (Konfigurationsisomerie, s. dort) und die N_2H_4-Isomeren (f) und (g) (Konformationsisomerie, s. dort) lehren:



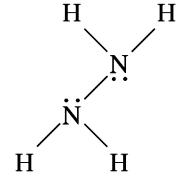
(d) ***trans*-2-Tetrazen**



(e) ***cis*-2-Tetrazen**



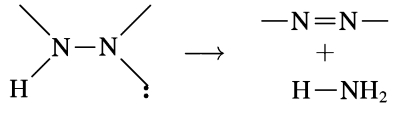
(f) ***gauche*-Hydrazin**



(g) ***trans*-Hydrazin**

Bezüglich des letzteren – nicht bei N_2H_4, aber bei N_2F_4 beobachteten – Isomeriefalles vgl. S. 800.

Stabilität. Im Gegensatz zu den meisten Kohlenwasserstoffen C_nH_m sind die Stickstoffwasserstoffe N_nH_m, wenn man von Ammoniak NH_3 absieht, thermodynamisch in Bezug auf die Elemente instabil. Allerdings ist der Zerfall in N_2 und H_2 bei den bisher bekannten Stickstoffhydriden kinetisch gehemmt. Insbesondere die höheren Stickstoffwasserstoffe zersetzen sich statt dessen leicht gemäß



unter Eliminierung von Ammoniak. In diesem Sinne geht Triazan N_3H_5 in Diimin N_2H_2, Tetrazan N_4H_6 in Triazen N_3H_3, Triazen N_3H_3 in Stickstoff N_2 und Tetrazen N_4H_4 in Stickstoffwasserstoffsäure N_3H über (bei N_3H ist eine intramolekulare NH_3-Abspaltung unmöglich, bei N_2H_4 ist sie energetisch ungünstig, weil hierbei energiereiches Nitren NH entsteht). Die kinetisch und thermodynamisch begünstigte NH_3-Eliminierung bedingt die Instabilität vieler höherer (insbesondere der wasserstoffreicheren) Stickstoffwasserstoffe und ist mit ein Grund dafür, dass von Stickstoff – anders als von Kohlenstoff – bisher nur vergleichsweise wenige Wasserstoffverbindungen aufgefunden wurden (die NH_3-Eliminierung aus Stickstoffwasserstoffen ist mit der energiebegünstigten Bildung von π-Bindungen verknüpft (vgl. S. 1079), wogegen die entsprechende CH_4-Eliminierung aus Kohlenwasserstoffen unter Energieverbrauch abläuft, was die Stabilität letzterer Verbindungen mitbedingt).

Nachfolgend soll zunächst das Ammoniak NH_3 als wichtigster Stickstoffwasserstoff, dann – die ebenfalls technisch gewonnenen Verbindungen – Hydrazin N_2H_4 sowie Stickstoffwasserstoffsäure N_3H und schließlich das Triazan N_3H_5, Tetrazan N_4H_6, Triazen N_3H_3, Nitren NH, Diimin N_2H_2 und Tetrazen N_4H_4 behandelt werden.

1.2.2 Ammoniak NH_3

Geschichtliches. Ammoniak und Ammoniumsalze (insbesondere Salmiak NH_4Cl) waren den ägyptern und Arabern bereits im Altertum bekannt. Kunckel erwähnte 1716 erstmals die NH_3-Bildung bei Gärungsvorgängen, Hales stellte 1727 erstmals freies NH_3 durch Erhitzen von Salmiak mit Kalk dar, Scheele ermittelte 1774 erstmals die Zusammensetzung von NH_3. Die Geschichte der direkten Synthese von NH_3 aus N_2 und H_2 ist ein Musterbeispiel für die wissenschaftliche Erfassung einer Aufgabe, ihre prinzipielle Lösung mit theoretischen Ansätzen und Laboratoriumsmethoden und ihre Verwirklichung durch Schaffung einer neuen Technik. Für die chemische Wirtschaft bedeutet die Synthese den ersten großen Einbruch in das Rohstoffmonopol Natur. Die erste in Oppau (bei Ludwigshafen a. Rh.) errichtete großtechnische, mit einem Os-Katalysator arbeitende Syntheseanlage war auf eine Jahresproduktion von 11 000 t NH_3 ausgerichtet. Inzwischen setzt man billigere Fe-Katalysatoren ein, auch produzieren die Anlagen trotz kleinerer Ausmaße, geringerem Energieverbrauch und stark vermindertem Personalbedarf beachtlich mehr Ammoniak. In der Welt werden heute schätzungsweise über 120 Millionen Jahrestonnen Stickstoff zu synthetischem Ammoniak gebunden. **Name.** Das Ammoniumsalz NH_4Cl (im Altertum mit Steinsalz NaCl verwechselt, das in der Nähe eines Tempels des Jupiters Ammon vorkam) wurde im Altertum Sal ammoniacum (Salze des Ammon) genannt, woraus dann die Worte Salmiak für das Salz NH_4Cl und Ammoniak (1782, T. O. Bergmann) für die zugrunde liegende Base NH_3 abgeleitet wurden.

Darstellung

Das wichtigste Verfahren zur technischen Darstellung von Ammoniak ist die in den Jahren 1903–1909 von dem deutschen Physikochemiker Fritz Haber (1868–1934; Nobelpreis Chemie 1918) im Laboratoriumsmaßstab ausgearbeitete und 1913 von dem deutschen Chemiker und Industriellen Carl Bosch (1874–1940; Nobelpreis Chemie 1931) erstmals in die Technik übertragene Synthese aus den Elementen (Haber-Bosch-Verfahren):

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3 + 92.28\,kJ. \qquad (14.1)$$

Neben der Ammoniaksynthese aus den Elementen, nach der heute fast 100 % der Welterzeugung an Ammoniak hergestellt werden, spielt die Gewinnung von **Ammoniak aus dem Gaswasser** der Gasanstalten und Kokereien nur eine untergeordnete Rolle. Man gewinnt es aus dieser farblosen Flüssigkeit durch Kochen und Behandlung mit Kalkmilch, wobei das gelöste Ammoniak entweicht und die hauptsächlich enthaltenen Ammoniumsalze NH_4HS und NH_4HCO_3 ihr NH_3 abgeben (s. unten), welches in Schwefelsäure geleitet und so als Ammoniumsulfat gebunden wird. Die Freisetzung von **Ammoniak aus Verbindungen** hat Bedeutung zur Gewinnung von $^{15}NH_3$ (Basebehandlung von $^{15}NH_4^+$, Reduktion von $^{15}NO_3^-$ oder $^{15}NO_2^-$, Hydrolyse von $Ca_3{}^{15}N_2$) und ND_3 (Hydrolyse von Mg_3N_2 mit D_2O). Bezüglich der Darstellung von Ammoniak im Laboratorium vgl. S. 756, bzgl. der Bildung von NH_3 im Zuge der Erdevolution S. 575.

Physiologisches. Ca. 20 ppm NH_3 werden bereits wahrgenommen, ca. 100 ppm NH_3 reizen Augen und Luftwege. Eingenommen, bewirkt NH_3 Magenbluten und Kollaps (Gegenmittel: Essig-, Wein-, Zitronensäure). 1.5–2.5 g NH_3 pro m^3 Luft wirken innerhalb 1 Stunde tödlich, ebenso 3–5 ml Salmiakgeist (MAK-Wert = 35 mg m^{-3}).

Da es sich bei der Synthese aus den Elementen um eine exotherme ($\Delta H_f(NH_3) = -46.14\,kJ\,mol^{-1}$) und mit Volumenverminderung verlaufende Umsetzung handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht dieser Reaktion mit fallender Temperatur und steigendem Druck nach rechts, wie auch der Abb. 14.5a zu entnehmen ist, welche die Ammoniakausbeute (Vol.-% NH_3 in einem Gemisch von $3\,H_2 + N_2$) in Abhängigkeit von der Temperatur bei verschiedenen Drücken wiedergibt. Eine praktisch quantitative Ammoniakausbeute würde man bei Zimmertemperatur zu erwarten haben. Bei dieser niedrigen Temperatur ist aber die Geschwindigkeit der Umsetzung unmessbar klein (Aktivierungsenergie: 230 kJ mol^{-1}), und Katalysatoren wirken auf die Reaktion der Ammoniakbildung erst ab 400 °C genügend beschleunigend ein. Daher ist

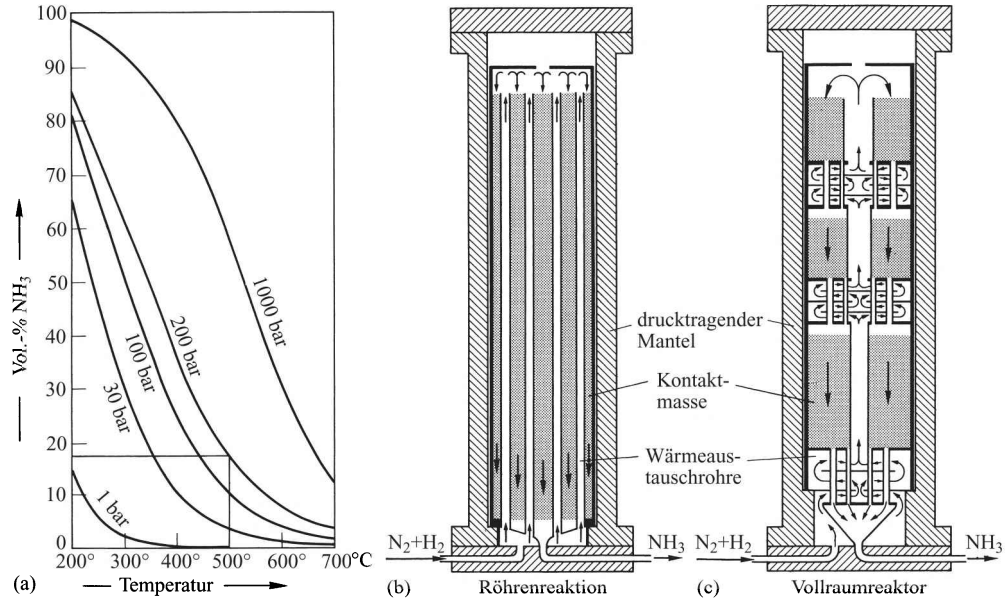


Abb. 14.5 Synthese von Ammoniak aus den Elementen: (a) Abhängigkeit der NH_3-Ausbeute von Druck und Temperatur; (b) und (c) Kontaktöfen (schematisch) für die NH_3-Synthese.

man gezwungen, bei einer Temperatur von mindestens 400 °C, zweckmäßig 500 °C zu arbeiten; bei 500 °C beträgt jedoch die Ausbeute an Ammoniak bei Atmosphärendruck (vgl. Abb. 14.5a, Kurve 1 bar) nur noch 0.13 Vol.-%. Um die Ausbeute technisch tragbar zu gestalten, ist es daher erforderlich, einen hohen Druck, z. B. 200 bar, anzuwenden, wodurch sich die Ausbeute (vgl. Abb. 14.5a, Kurve 200 bar) auf 17.6 Vol.-% steigert. Im Folgenden sei die technische Durchführung der Ammoniaksynthese näher besprochen (vgl. hierzu auch Abb. 14.5b, c).

Gewinnung der Ausgangsstoffe. Als Ausgangsstoffe zur Gewinnung von Stickstoff und Wasserstoff können z. B. Luft ($4\,N_2 + O_2$) und Wasser (H_2O) dienen. In beiden Fällen muss das gewünschte Gas von Sauerstoff befreit werden, welcher das eine Mal physikalisch beigemengt, das andere Mal chemisch gebunden ist. Die Entfernung des Sauerstoffs kann z. B. in beiden Fällen durch das billigste Reduktionsmittel der Technik, den Kohlenstoff in Form von Koks, erfolgen; und zwar setzt sich der Koks bei hoher Temperatur mit Luft bzw. Wasserdampf unter Bildung von Generatorgas ($= 2\,N_2 + CO$; vgl. S. 1035) bzw. Wassergas ($= H_2 + CO$; vgl. S. 285) um.

Der für die Ammoniaksynthese erforderliche Stickstoff wird allerdings heute statt aus Generatorgas praktisch ausschließlich durch Tieftemperaturzerlegung der Luft (S. 556), der Wasserstoff außer aus Wassergas auch aus Kokereigas ($= H_2 + CH_4$; vgl. S. 308) sowie insbesondere dem durch Reaktion von Kohlenwasserstoffen (Erdgas, Erdöl) mit Wasser bei hohen Temperaturen gemäß

$$C_nH_{2m} + n\,H_2O \rightleftharpoons (n+m)H_2 + nCO$$

erhältlichen Spaltgas ($H_2 + CO$; vgl. S. 285) gewonnen.

Das beim Steam-Reforming-Prozess aus Erdgas oder Rohbenzin (Naphtha) in einem mit Ni-Katalysator gefüllten Spaltrohrofen (Primärreformer) bei 700–830 °C/40 bar mit H_2O gebildete Spaltgas enthält noch ca. 8 Vol.-% nicht umgesetztes Methan im Gleichgewicht mit $H_2 + CO$. Es wird durch einen mit Ni-Katalysator gefüllten Schachtofen (Sekundärreformer) bei 1000–1100 °C geleitet, wodurch sich der CH_4-Gehalt bis auf 0.5 Vol-% erniedrigt. Die Temperaturerhöhung erzielt man durch Verbrennen eines Teils des Spaltgases mit zugemischter Luft.

Die Luftmenge wird in geschickter Weise so gewählt, dass das entströmende Spaltgas die für die spätere NH_3-Synthese notwendige N_2-Menge enthält. Entsprechend stimmt man die Luftmenge bei der – ohne Katalysator ablaufenden – partiellen Oxidation von schwerem Erdöl bei 1200–1500 °C/ 30–40 bar ab. Da Schwefel ein starkes Gift für den Ni-Katalysator darstellt, müssen bei ersterem Verfahren die Edukte entschwefelt werden (vgl. S. 605), bei letzterem nicht (der Schwefel liegt hier in Form von H_2S vor).

Das im Spaltgas beider Prozesse (sowie auch im Wassergas) enthaltene CO wird anschließend durch Kohlenoxid-Konvertierung gemäß

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

unter zusätzlicher Bildung von Wasserstoff zu CO_2 oxidiert (vgl. S. 285). Als Kontaktmasse setzt man für die Hochtemperaturkonvertierung (300–400 °C; CO-Verringerung auf 3 Vol.-%) Eisenoxid/Chromoxid-Gemische (schwefelempfindlich) bzw. Cobaltoxid/ Molybdänoxid-Gemische (schwefelfest), für die Tieftemperaturkonvertierung (200–250 °C; CO-Verringerung auf 0.3 %) Kupferoxid/Zinkoxid-Gemische (schwefelempfindlich) ein. Die schwefelfreien Spaltgase des Steam-Reforming Prozesses werden dabei zunächst bei hohen (Fe/Cr-Oxide als Kat.), dann bei tiefen Temperaturen, die schwefelhaltigen Gase der partiellen Oxidation bei hohen Temperaturen (Co/Mo-Oxide als Kat.) aufgearbeitet.

Die Reinigung der Konvertierungsgase von CO_2 und – gegebenenfalls – H_2S erfolgt in der auf S. 285 geschilderten Weise durch Absorption mit Methanol (unter Druck) oder Basen (organische Amine, K_2CO_3) sowie – anschließend – durch Auswaschen mit flüssigem Stickstoff oder auch Hydrierung zu Methan ($CO + 3\,H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$). Wasserspuren werden an Zeolithen adsorbiert. Das letztlich vorliegende Gas (Synthesegas) enthält ca. 74.2 % H_2, 24.7 % N_2, 0.8 % CH_4, 0.3 % Ar, 1 ppm CO (CO wirkt als Katalysatorgift!).

Synthese des Ammoniaks. Die Synthese des Ammoniaks aus dem Synthesegas ($= N_2 + 3\,H_2$) wird bei 500 °C und 200 bar in hohen, meterdicken Stahlrohren (Ammoniak-Kontaktöfen) durchgeführt. Diese enthalten entweder ein System aus Wärmeaustauschrohren, welche von mehreren Tonnen Kontaktmasse (Katalysatormasse)[2] umgeben sind (Röhrenreaktoren, Abb. 14.5 b), oder – neuerdings – mehrere übereinanderliegende, durch Wärmeaustauscher voneinander getrennte Schichten von Kontaktmasse[2], wobei jede Schicht nahezu den gesamten Rohrquerschnitt ausfüllt (Vollraumreaktoren, Abschnittsreaktoren, Abb. 14.5c). In den Wärmeaustauschrohren bzw. Wärmeaustauschern nimmt das eintretende Gas die Reaktionsenthalpie des austretenden, bereits umgesetzten Gases auf und gelangt dann vorgewärmt in den Kontaktraum, wo sich unter Wärmeentwicklung die Ammoniakbildung (14.1) auf Seite 751 vollzieht. Eine Zusatzheizung ist dementsprechend während des Betriebes nicht erforderlich. Die Berührungszeit zwischen Kontaktmasse und Gas beträgt nur $^1/_2$ Minute. Daher wird nicht die volle Gleichgewichtsausbeute (~ 18 %), sondern nur eine Ausbeute von etwa 11 % Ammoniak erreicht, diese aber – im Sinne der Wirtschaftlichkeit – sehr rasch. Man entzieht dem aus dem Ofen kommenden Gas das Ammoniak durch Kühlung (Verflüssigung des Ammoniaks) bzw. durch Absorption mit Wasser (Ammoniakwäscher). Das Restgas wird nach Ersatz der umgesetzten Wasserstoff-Stickstoff-Menge durch Frischgas im Kreislauf wieder dem Ammoniak-Kontaktofen zugeführt.

[2] **Katalysator.** In der ursprünglichen Haberschen Versuchsanlage (1908) wurde Osmium als Katalysator verwendet, das aber bereits 1910 durch einen von A. Mittasch entwickelten billigeren promotierten Eisenkatalysator ersetzt wurde, der bis heute in unveränderter Form in Gebrauch ist. Er wird durch Zusammenschmelzen von Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 mit geringen Mengen Al_2O_3, K_2O, MgO und CaO (= Promotoren von promovere (lat.) = befördern) bei 1500 °C hergestellt und nach dem Erstarren auf geeignete Körnung gebrochen. Der eigentliche Katalysator, das α-Eisen, wird hieraus durch Reduktion mit Wasserstoff bei 370–420 °C und 70–300 bar gewonnen. Al_2O_3 verhindert hierbei als struktureller Promotor das Zusammensintern der kleinen Eisenpartikel. K_2O, das etwa 20–50 % der gebildeten Fe-Oberfläche bedeckt, wirkt demgegenüber als elektronischer Promotor (Erhöhung der spezifischen α-Fe-Aktivität auf rund das Doppelte). Die Rolle des CaO/MgO-Zusatzes besteht wohl in der Stabilisierung der Makrostruktur des Katalysators. Der gewonnene Katalysator kann bis ca. 530 °C ohne Schädigung erhitzt werden. Aktiver als der promotierte Fe-Katalysator ist mit Cs promotiertes Ru auf einem Kohlenstoffträger (bereits technisch genutzt), viel aktiver mit Ba promotiertes Ru auf einem MgO-Träger (Katalysator der Zukunft?).

Große Schwierigkeiten bereitete bei der Einführung des Ammoniaksyntheseverfahrens in die Technik die Frage des Ofenmaterials, da ja der Ofen bei dem hohen Druck von 200 bar und der hohen Temperatur von 500 °C gegenüber dem leicht diffundierenden und leicht brennbaren Wasserstoff dicht und widerstandsfähig sein muss. Die kleinen Stahlrohre der ersten Versuche platzten nach wenigen Stunden Betriebsdauer, da der Wasserstoff den – die Härte des Stahls bedingenden (S. 1939) – Kohlenstoff unter den Reaktionsbedingungen der Ammoniaksynthese in gasförmiges Methan verwandelte ($C + 2\,H_2 \longrightarrow CH_4$). Die Schwierigkeit wurde von Carl Bosch dadurch behoben, dass er in das Stahlrohr ein Futterohr aus kohlenstoffarmem, weichem Eisen einzog. Dieses legte sich im Betrieb der äußeren Wand so dicht an, dass ein Reißen nicht zu befürchten war. Um dem hindurchdiffundierenden Wasserstoff die Möglichkeit zu geben, nach außen zu entweichen, wurde der äußere Stahlmantel mit dünnen Bohrungen (Bosch-Löcher) versehen. Mit der Entwicklung von unter Druck hinreichend wasserstoffbeständigen ferritischen Chrom-Molybdän- oder austenitischen Chrom-Nickel-Stählen konnte auf die Doppelmantelkonstruktion verzichtet werden. Aus Kostengründen verwendet man dünnwandige Rohre dieser Stahllegierungen (Wandstärke ca. 30 mm, Durchmesser ca. 2 m, Länge ca. 30 m), um die man Bänder billigeren Stahls schraubenförmig in vielen Lagen aufwickelt.

Andere Verfahren der Ammoniaksynthese unterscheiden sich vom Haber-Bosch-Verfahren in der Herstellung der Ausgangselemente und in der Wahl von Temperatur und Druck. So arbeitet z. B. das Casale-Verfahren (Italien) bei 600–800 bar und 500 °C, das Fauser-Verfahren (Italien) bei 200–300 bar und 500 °C, das Claude-Verfahren (Frankreich) bei 900–1000 bar und 500–600 °C, das Mont-Cenis-Verfahren (Deutschland) bei 100 bar und 400–450 °C und das Kellogg-Verfahren (USA) bei 160–240 bar und 500 °C.

Lagerung. Einen Großteil des gebildeten Ammoniaks wandelt man mit Säuren in feste Ammoniumsalze (Düngesalze) oder nach Oxidation zu NO in Salpetersäure und Nitrate um (vgl. S. 830). Der Rest wird als wasserfreier Ammoniak in gekühlten Tanks mit Kapazitäten über 35 000 t gelagert, auf Tanklastwagen oder -kähnen befördert oder durch Pipelines (zum Teil mehrere 1000 km lang) gepumpt. In den Handel kommt NH_3 flüssig in (grau gestrichenen) Stahlbomben (10 °C: 6.4 bar; 20 °C: 8.9 bar Druck) und wassergelöst in Form von 25–35 % -igem konzentriertem Ammoniak.

Mechanismus der Ammoniak-Synthese (vgl. [5]). Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der eisenkatalysierten NH_3-Synthese aus N_2 und H_2 stellt die exotherme dissoziative Adsorption (14.2a) von molekularem Stickstoff auf der Eisenoberfläche [Fe] unter Bildung eines Oberflächen-Nitrids [FeN] = $N_{ads.}$ dar (Aktivierungsenergie 60–85 kJ mol^{-1}). Diese Spezies addiert dann in raschen Folgereaktionen Wasserstoffatome $H_{ads.}$, die durch dissoziative Adsorption molekularen Wasserstoffs auf der Fe-Oberfläche gebildet wurden (14.2b) und sehr beweglich auf dieser Oberfläche sind. Durch die H-Addition entsteht auf dem Wege über ein Oberflächen-Imid und -Amid letztlich ein Oberflächen-Ammoniakat, das leicht unter NH_3-Abgabe (NH_3-Desorption) zerfällt (14.2c):

$$\text{(a) } \tfrac{1}{2}N_2 \overset{[Fe]}{\rightleftharpoons} N_{ads.}; \qquad \text{(b) } \times 3 \mid \tfrac{1}{2}H_2 \overset{[Fe]}{\rightleftharpoons} H_{ads.};$$

$$\text{(c) } N_{ads.} \overset{+H_{ads}}{\rightleftharpoons} (NH)_{ads.} \overset{+H_{ads}}{\rightleftharpoons} (NH_2)_{ads.} \overset{+H_{ads}}{\rightleftharpoons} (NH_3)_{ads.} \rightleftharpoons NH_3. \tag{14.2}$$

Die dissoziative Adsorption von N_2 (14.2a) verläuft auf dem Wege über einen Komplex des N_2-Moleküls mit der Fe-Oberfläche: [Fe] + N_2 ⟶ [FeN_2] (vgl. hierzu Stickstoffkomplexe, S. 742 und S. 2103). Kalium auf der Fe-Oberfläche[2] verfestigt durch Elektronenabgabe an das Eisen die Komplexbildung (Verstärkung der Metall-π-Rückbindung: [:Fe←N≡N: ⟷ Fe⇄N=N̈:]). Damit verbunden ist eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die N_2-Dissoziation und infolgedessen insgesamt eine Beschleunigung der dissoziativen Stickstoffadsorption.

Physikalische Eigenschaften

Ammoniak ist ein farbloses, diamagnetisches Gas von charakteristischem, stechendem, zu Tränen reizendem Geruch (s. unten) (vgl. Physiologisches). Es ist entsprechend seiner relativen Molekülmasse ($M_r = 17$) wesentlich leichter als Luft ($M_r \approx 29$) und lässt sich, da seine kritische Temperatur sehr hoch – bei 132.4 °C – liegt (kritischer Druck 113 bar, kritische Dichte 0.236 g cm^{-3}), leicht zu einer farblosen, leichtbeweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit verdichten, welche bei –33.43 °C siedet und bei –77.76 °C zu farblosen, durchscheinenden Kristallen erstarrt. Die hohe Verdampfungsenthalpie des flüssigen Ammoniaks (1370 kJ kg^{-1} bzw. 23.35 kJ mol^{-1} beim Siedepunkt), die durch die Depolymerisation des im flüssigen Zustand über H-Brücken polymerisierten Ammoniaks bei der Verdampfung bedingt wird ist von Bedeutung für seine Verwendung in der Kälteindustrie[3] (z. B. zur Erzeugung von künstlichem Eis). In Wasser ist Ammoniak außerordentlich leicht löslich; 1 Liter Wasser löst bei 0 °C 1176 Liter, bei 20 °C 702 Liter Ammoniak, entsprechend einer 35%-igen Lösung. Die wässrige Lösung (Salmiakgeist) reagiert schwach basisch (s. unten). –

Struktur. Ammoniak ist pyramidal gebaut (N an der Pyramidenspitze; C_{3v}-Symmetrie). Der NH-Abstand beträgt 1.014 Å, der HNH-Bindungswinkel 107.3°. Bezüglich der Inversion des Ammoniakmoleküls vgl. S. 763.

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Stabilität. Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zerfällt aber beim Erwärmen in Gegenwart von Katalysatoren in Umkehrung der Synthesegleichung (14.1) auf Seite 751 bis zum Gleichgewichtszustand in seine Elemente:

$$92.28\,kJ + 2\,NH_3 \rightleftharpoons N_2 + 3\,H_2.$$

Ebenso zersetzt sich Ammoniak beim Belichten mit ultraviolettem Licht oder in elektrischen Entladungen. Die NH-Dissoziationsenergie beträgt 435 kJ mol^{-1}.

Reduktionswirkung. An der Luft lässt sich Ammoniak zwar entzünden, brennt aber nicht weiter. In Gegenwart von Katalysatoren kann die Verbrennung von Ammoniak-Luft- und Ammoniak-Sauerstoff-Gemischen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (300–500 °C) erreicht werden; sie führt zu Stickoxiden, wovon man bei der technischen Salpetersäuregewinnung nach dem Ostwald-Verfahren (S. 830) Gebrauch macht:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O(g) + 906.11\,kJ$$

Ohne Katalysator, also bei wesentlich höherer Temperatur, verbrennt Ammoniak in reinem Sauerstoff mit fahlgelber Flamme hauptsächlich zu Stickstoff und Wasser, den thermodynamisch beständigen Verbrennungsprodukten:

$$4\,NH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 6\,H_2O(g) + 1267.3\,kJ.$$

Bei hohem Druck sind solche Ammoniak-Sauerstoff-Gemische explosibel.

Auch durch andere (starke) Oxidationsmittel – z. B. Wasserstoffperoxid, Hypochlorige Säure (S. 515), Salpetrige Säure, Chromsäure, Kaliumpermanganat, Chlor – wird Ammoniak leicht zu Stickstoff oxidiert ($2\,NH_4^+ \rightleftharpoons N_2 + 8\,H^+ + 6\,e^-$; Potential E° in saurer Lösung gleich +0.27 V

[3] Heute bevorzugt man als Kühlmittel für Kühlschränke und Kühlanlagen Halogenkohlenwasserstoffe. Dabei ist man bestrebt, bisher eingesetzte Stoffe wie CF_3Cl (Freon 13, Smp. –181.6 °C, Sdp. –81.2 °C), CF_2Cl_2 (Freon 12, Smp. –155 °C, Sdp. –30 °C) und $CFCl_3$ (Freon 11, Smp. –110.7 °C, Sdp. +23.77 °C) wegen ihrer Umweltproblematik (vgl. Ozonloch sowie S. 584) durch chlorfreie Fluorkohlenwasserstoffe wie $CH_2F{-}CF_3$ oder $CF_3{-}CHF{-}CF_3$ zu ersetzen.

vgl. Potentialdiagramm, S. 817). Leitet man z. B. Chlor in Ammoniakgas oder eine konzentrierte Ammoniaklösung ein, so entzündet sich das Ammoniak unter Bildung von Stickstoff und Chlorwasserstoff (Näheres zum Reaktionsablauf vgl. S. 494, S. 793):

$$2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HCl + 461.93\,kJ$$

Der Chlorwasserstoff reagiert dabei unter Bildung von Salmiakrauch ($NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$) weiter. Ähnlich lebhaft reagiert Brom (S. 797), lebhafter Fluor, weniger lebhaft Iod (S. 798). Phosphor wird langsam in PH_3, Schwefel in H_2S und S_4N_4, Kohlenstoff bei Rotglut in HCN übergeführt.

Oxidations- und Säurewirkung. Die Wasserstoffatome des Ammoniaks können durch Metallatome ersetzt werden, worin eine (sehr schwache) Oxidations- bzw. Säurewirkung des Ammoniaks zum Ausdruck kommt: $NH_3 + e^- \longrightarrow NH_2^- + \frac{1}{2}H_2$; $NH_3 \longrightarrow NH_2^- + H^+$. Man kommt so zu den Amiden, Imiden und Nitriden mit den Anionen NH_2^-, NH^{2-} und N^{3-} (isoelektronisch mit H_2O, HO^- und O^{2-}).

Unter den Amiden seien die der Alkali- und Erdalkalimetalle erwähnt, die sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Alkali- oder Erdalkalimetalle M^I oder M^{II} gewinnen lassen:

$$2\,M^I + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,M^INH_2 + H_2; \quad M^{II} + 2\,NH_3 \longrightarrow M^{II}(NH_2)_2 + H_2$$

Beim Erhitzen gehen die Amide in Imide, bei noch stärkerem Erhitzen in Nitride über:

$$M^{II}(NH_2)_2 \longrightarrow M^{II}NH + NH_3, \quad 3\,M^{II}NH \longrightarrow M^{II}{}_3N_2 + NH_3$$

Beispielsweise verbrennt Magnesium im Ammoniakgas unter Bildung von Magnesiumnitrid Mg_3N_2. Die Alkali- und Erdalkalimetallamide, -imide und -nitride sind sehr hydrolyseempfindlich und reagieren mit Elementhalogeniden unter Bildung von Element-Stickstoff-Verbindungen (bzgl. hydrolysestabiler Nitride vgl. S. 747.)

Trägt man Alkali- oder Erdalkalimetalle in flüssiges Ammoniak ein, so lösen sie sich darin ohne Wasserstoffentwicklung mit blauer Farbe (S. 1525). Die blauen Lösungen sind längere Zeit stabil und stellen kräftige Reduktionsmittel dar. Mit der Zeit zersetzen sie sich – bei Anwesenheit von Katalysatoren wie $FeCl_2$ rasch – gemäß der oben angegebenen Gleichung zu Metallamid und Wasserstoff. Beim Auflösen der Metalle im flüssigen Ammoniak spielt sich u. a. eine Reaktion im Sinne von

$$Na \xrightarrow{\text{fl. } NH_3} Na(NH_3)_n^+ + e(NH_3)_m^-$$

ab, wobei die solvatisierten Elektronen $e(NH_3)_m^-$ die blaue Farbe und die große elektrische Leitfähigkeit der Lösung bedingen (vgl. [6]).

Basewirkung. Die charakteristische Eigenschaft des Ammoniaks NH_3 (wie auch aller Amine NR_3) ist dessen Wirkung als Brönsted-Base. Löst man Ammoniak in Wasser auf, so zeigt die Lösung schwach basische Eigenschaften, die auf die Fähigkeit des Ammoniaks zurückgehen, in reversibler Weise Protonen unter Bildung von Ammonium-Ionen NH_4^+ aufzunehmen:

$$NH_3 + HOH \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Das Gleichgewicht der Reaktion liegt ganz auf der linken Seite; daher kann man im Laboratorium umgekehrt durch Einwirkung von Basen (OH^- auf Ammoniumverbindungen (NH_4^+ Ammoniak erzeugen. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (Basekonstante des Ammoniaks) hat bei 25 °C den Wert

$$K_B = \frac{c_{NH_4^+} \times c_{OH^-}}{c_{NH_3}} = 1.78 \cdot 10^{-5} \quad (pK_B = 4.75).$$

Danach ist also eine 0.1-molare wässerige Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur zu weniger als 1% in Ionen dissoziiert, während eine gleichkonzentrierte Kaliumhydroxidlösung praktisch vollständig ionisiert ist.

Aus wässerigen NH_3-Lösungen lassen sich zwei Hydrate der Zusammensetzung $NH_3 \cdot H_2O$ (Smp. −79.00 °C) und $2\,NH_3 \cdot H_2O$ (Smp. −78.83 °C) auskristallisieren. Sie stellen aber nicht etwa die Verbindungen $(NH_4)OH$ (Ammoniumhydroxid) und $(NH_4)_2O$ (Ammoniumoxid) dar, sondern sind echte Hydrate, bei denen das Wasser über O−H ··H- und O ··H−N-Wasserstoffbrücken mit dem Ammoniak zu einer dreidimensionalen Struktur verknüpft ist. Undissoziiertes $(NH_4)OH$ gibt es nicht; es stellt eine starke Base dar und kommt nur in völlig dissoziiertem Zustande ($NH_4^+ + OH^-$) vor. Das in wässerigen Lösungen fast ausschließlich vorhandene undissoziierte Ammoniak liegt als Ammoniak-Hydrat ($NH_3 \cdot n\,H_2O$) vor.

Stärker ausgeprägt ist das basische Verhalten des Ammoniaks gegenüber stärkeren Säuren als Wasser. So reagiert z. B. Ammoniakgas heftig mit Chlorwasserstoffgas unter Bildung weißer Nebel (feuchte Luft) oder Rauchwolken (trockene Luft) von Ammoniumchlorid NH_4Cl:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-.$$

Die gleiche Reaktion spielt sich in wässeriger Lösung ab. Ebenso bildet Ammoniak mit Salpetersäure leicht Ammoniumnitrat NH_4NO_3 und mit Schwefelsäure Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Das Gleichgewicht liegt in allen diesen Fällen ganz auf der Seite der Ammonium-verbindungen und wird beim Erwärmen nach links verschoben, sodass die Ammoniumsalze um 300 °C unter zwischenzeitlicher Dissoziation sublimieren. Einige Ammoniumsalze mit oxidierenden Anionen, wie NH_4NO_2, NH_4NO_3 oder $(NH_4)_2Cr_2O_7$ zersetzen sich dabei unter Oxidation des Ammoniumstickstoffs zu N_2O oder N_2. Das mit CH_4 bzw. BH_4^- isoelektronische, tetraedrisch gebaute NH_4^+-Kation ist eine schwache Kation-Säure ($NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$; pK_S-Wert bei 25 °C = 14.00 − 4.75 = 9.25), sodass die Ammoniumsalze schwach sauer reagieren (pH-Wert einer 1-molaren Lösung = 9.25/2 = 4.63).

Als Lewis Base bildet Ammoniak NH_3 und seine organischen Derivate NH_2R, NHR_2 sowie NR_3 auch mit anderen Lewis-Säuren als dem Wasserstoffkation H^+ Addukte, z. B. mit dem Sauerstoffatom O (Aminoxide R_3NO), dem Organylkation R^+ (Alkylammonium-Salze NH_3R^+, NR_4^+) oder dem Bortrifluorid BF_3 (Aminate F_3BNH_3, F_3BNR_3). Die Ionen NR_4^+ der durch Vereinigung organischer Derivate NR_3 des Ammoniaks mit Organylhalogeniden RX erhältlichen Ammoniumsalze $NR_4^+X^-$ werden in der Chemie eingesetzt, wenn man große einwertige Kationen benötigt. Besonders wichtige und zahlreiche Lewis-Säure-Base-Addukte stellen die Ammoniak-Komplexe mit Metallionen M^{n+} dar (Ammoniakate, Amminkomplexe $M(NH_3)_m^{n+}$), deren Studium die Grundlage der Theorie der Koordinationsverbindungen von Alfred Werner bildete (vgl. S. 1550). In analoger Weise wie sich Ammoniak NH_3 (ein freies Elektronenpaar) und seine Derivate NR_3 mit Metallionen bzw. – allgemeiner – Lewis-sauren Fragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu Amminkomplexen (Abb. 14.6a auf Seite 758) vereinigen können, vermögen die durch Deprotonierung von Ammoniak bzw. von dessen Derivaten erhältlichen, stärker Lewis-basischen Anionen $\ddot{N}H_2^-$ (Amid; zwei freie Elektronenpaare), $:\ddot{N}H^{2-}$ (Imid; drei freie Elektronenpaare) sowie $:\ddot{N}:^{3-}$ (Nitrid; vier freie Elektronenpaare) Amidokomplexe (Abb. 14.6b, c), Imidokomplexe (Abb. 14.6d, e, f) sowie Nitridokomplexe (Abb. 14.6g, h, i, k) zu bilden. In ihnen wirken alle freien Elektronenpaare oder alle bis auf ein Elektronenpaar bezüglich einem (Abb. 14.6a, b, d, g) oder mehreren Metallzentren (Abb. 14.6c, e, f, h, i, k) koordinierend.

Das freie Elektronenpaar am Stickstoff der Komplexe (Abb. 14.6b, d, e) kann mehr oder weniger stark in die Metall-Stickstoff-Bindungen mit einbezogen sein, was Verkürzungen der MN-Bindungen sowie Aufweitungen der Winkel am Stickstoff zur Folge hat (z. B. Übergang von Nitrenkomplexen $L_nM{=}\ddot{N}{-}R$ mit gewinkeltem Stickstoff wie in $(Me_3SiS)_3VN\mathit{t}Bu$ zu Imidokomplexen $L_nM{\equiv}N{-}R$ mit linearem Stickstoff wie in $(Me_2N)_3TaNtBu$; Näheres S. 1553).

Flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium (vgl. S. 264). Löslichkeiten in fl. NH_3. Flüssiges Ammoniak, das in seinem physikalischen Verhalten weitgehend dem – ebenfalls hoch assoziier-

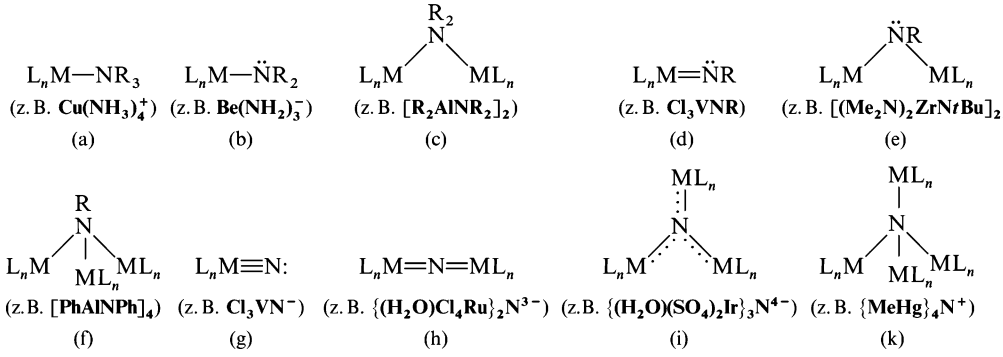


Abb. 14.6 Ammin-, Amido-, Imido- und Nitridokomplexe (R = H, anorganischer oder organischer Rest).

ten – flüssigen Wasser ähnelt, ist ein gutes Lösungsmittel für viele Stoffe, z. B. Salze. Entsprechend der kleineren Dielektrizitätskonstante (NH_3: 16.90, H_2O: 78.30 bei 25 °C) löst NH_3 im allgemeinen organische Verbindungen besser, Salze schlechter als H_2O. Gut löslich sind in der Regel Ammoniumsalze, Nitrate, Nitrite, Cyanide, Thiocyanate; auch nimmt die Löslichkeit in Richtung Fluoride, Chloride, Bromide, Iodide zu (z. B. lösen sich 390 g NH_4NO_3, 244 g $LiNO_3$, 98 g $NaNO_3$, 10 g KNO_3, 0.4 g NaF, 3 g NaCl, 138 g NaBr, 192 g NaI und 206 g NaSCN in 100 g NH_3 bei 25 °C). Die Löslichkeit von Salzen mit höhergeladenen Ionen ist in der Regel gering. Zu unlöslichen Niederschlägen führende doppelte Umsetzungen verlaufen wegen unterschiedlicher Lösungsverhältnisse in Ammoniak und Wasser bisweilen in entgegengesetzter Richtung. So bildet sich in NH_3 nach $Ba(NO_3)_2 + 2\,AgBr \longrightarrow BaBr_2 + 2\,AgNO_3$ unlösliches $BaBr_2$, während die Reaktion in H_2O umgekehrt unter Bildung von unlöslichem AgBr abläuft. Der Grund ist unter anderem der, dass die weichere Lewis-Base NH_3 bevorzugt die weichere Lewis-Säure Ag^+, die härtere Lewis-Base H_2O bevorzugt die härtere Lewis-Säure Ba^{2+} komplexiert (Bildung von $Ag(NH_3)_2^+$, $Ba(H_2O)_n^{2+}$).

Säure-Base-Reaktionen in fl. NH_3. Im Ammoniaksystem wirkt nach dem auf S. 264 Besprochenen das Ammonium-Ion NH_4^+ als Säure, das Amid-Ion als Base. Stoffe HX wie HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4, CH_3COOH sind in diesem System Säuren, da sie NH_4^+ erzeugen, Stoffe MR wie $LiCH_3$ oder $NaSiH_3$ Basen, da sie NH_2^- bilden:

$$NH_3 + HX \longrightarrow NH_4^+ + X^-; \quad NH_3 + MR \longrightarrow M^+ + NH_2^- + RH$$

Neutralisationen wie etwa $NH_4NO_3 + KNH_2 \longrightarrow KNO_3 + 2\,NH_3$ lassen sich wie in Wasser mit Farbindikatoren bzw. konduktometrisch oder potentiometrisch verfolgen. Ammoniak weist im Vergleich zu Wasser eine größere Neigung zur Aufnahme und eine geringere Neigung zur Abgabe von Protonen auf. Demgemäß dissoziieren Säuren (z. B. Essigsäure) mit pK_S-Werten von ≈ 5, die sich in Wasser wie schwache Säuren verhalten, in flüssigem Ammoniak als starke Säuren praktisch vollständig: $NH_3 + HAc \longrightarrow NH_4^+ + Ac^-$. Auch liegen die Ammonolyse-Gleichgewichte $HSO_4^- + NH_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + NH_4^+$ und $Ac^- + NH_3 \rightleftharpoons HAc + NH_2^-$ in ersterem Falle ganz auf der rechten, in letzterem Falle ganz auf der linken Seite. Schließlich lassen sich in flüssigem Ammoniak selbst Ionen wie $C{\equiv}C^{2-}$, Ph_3Ge^-, R_2P^-, die in Wasser als sehr starke Basen vollständig hydrolysieren, handhaben und mit geeigneten Partnern zur Reaktion bringen. Der Verdrängung schwächerer durch stärkere Säuren in Wasser entspricht ein analoger Vorgang in Ammoniak, z. B. $Mg_2Si + 4\,NH_4^+ \longrightarrow 2\,Mg^{2+} + SiH_4 + 4\,NH_3$, der Ausfällung schwer löslicher Hydroxide und Oxide durch Basen in Wasser einer Ausfällung von Amiden, Imiden und Nitriden aus flüssigem Ammoniak, z. B. $Ag^+ + NH_2^- \longrightarrow AgNH_2$, $3\,Hg^{2+} + 6\,NH_2^- \longrightarrow Hg_3N_2 + 4\,NH_3$, der Bildung von Hydroxokomplexen in Wasser eine Bildung von Amidokomplexen in flüssigem Ammoniak, z. B. $Zn(NH_2)_2 + 2\,NH_2^- \longrightarrow [Zn(NH_2)_4]^{2-}$. Ammoniakunlösliches $Zn(NH_2)_2$ zeigt

hierbei in NH_3 – wie wasserunlösliches $Zn(OH)_2$ in H_2O – Amphoterie und löst sich sowohl in saurer wie auch basischer Lösung (Bildung von $Zn(NH_3)_4^{2+}$ bzw. $Zn(NH_2)_4^{2-}$).

Redox-Reaktionen in fl. NH_3. Ähnlich wie für das Lösungsmittel Wasser (S. 245) oder das Lösungsmittel Fluorwasserstoff (S. 500) lässt sich auch für das Lösungsmittel Ammoniak eine Spannungsreihe für Redox-Reaktionen von Elementen und Elementverbindungen aufstellen, z. B. ($E°$-Werte in Volt für $c_{NH_3} = 1\,mol\,l^{-1}$ bei 25 °C; in Klammern betreffende Normalpotentiale in H_2O für $c_{H_2O} = 1\,mol\,l^{-1}$):

Li/Li^+	−2.34/−2.70	(−3.04)	Pb/Pb^{2+}	+0.28/−1.4	(−0.13)	I^-/I_2	+1.26/+1.26	(+0.54)
Na/Na^+	−1.89/−2.02	(−2.71)	Cu/Cu^+	+0.36/−1.4	(+0.52)	H_2O/O_2	+1.28/−0.06	(+1.23)
Zn/Zn^{2+}	−0.54/−1.8	(−0.76)	Cu^+/Cu^{2+}	+0.44/0.0	(+0.16)	Cl^-/ClO_3^-	+1.47/+1.47	(+1.45)
Cd/Cd^{2+}	−0.2/−1.4	(−0.40)	Hg/Hg^{2+}	+0.67/−1.1	(+0.85)	Br^-/Br_2	+1.73/+1.73	(+1.07)
H_2/H^+	**±0.00/−1.59**	**(±0.00)**	Ag/Ag^+	+0.76/−1.0	(+0.80)	Cl^-/Cl_2	+1.91/+1.91	(+1.36)
NH_3/N_2	+0.04/−1.55	(+0.28)	N_2/NO_3^-	+1.17/−0.14	(+1.25)	F^-/F_2	+3.50/+3.50	(+3.05)

Ersichtlicherweise stimmen die für die Lösungsmittel Ammoniak und Wasser aufgefundenen Spannungsreihen (jeweils saure Lösung) im Groben überein; aufgrund unterschiedlicher Stärke der Ionensolvatation mit Ammoniakmolekülen (weichere Lewis-Base) und Wassermolekülen (weniger weiche Lewis-Base) ändern sich die Normalpotentiale in beiden Reihen aber unterschiedlich stark, was gelegentlich zu Umstellungen der Redoxsysteme führt (z. B. Cu/Cu^+ und Cu^+/Cu^{2+}; Hg/Hg^{2+} und Ag/Ag^+; Cl^-/ClO_3^- und Br^-/Br_2). Die oberhalb H_2/H^+ stehenden Systeme reagieren im Medium NH_3 bzw. H_2O – falls keine Hemmungen auftreten – unter Wasserstoffentwicklung und Redoxsystemoxidation, die unterhalb NH_3/N_2 (in NH_3) bzw. H_2O/O_2 (in H_2O) angeordneten Systeme müssen sich – ungehemmt – unter Stickstoff- bzw. Sauerstoffentwicklung und Redoxsystemreduktion umsetzen. Die im dazwischenliegenden Bereich (NH_3: 0.00 bis +0.04 V; H_2O: 0.00 bis +1.23 V) liegenden Systeme sind hinsichtlich des Reaktionsmediums redoxstabil. Da hier für Ammoniak nur ein Bereich von 0.04 V zur Verfügung steht, sollte – anders als in Wasser mit einem Bereich von 1.23 V – die Durchführung von Redoxreaktionen praktisch unmöglich sein. Tatsächlich sind aber die Redoxreaktionen mit dem Lösungsmittel Ammoniak in der Regel stark gehemmt, sodass in Ammoniak sogar äußerst starke Reduktionsmittel (z. B. Alkalimetalle) und Oxidationsmittel (z. B. Nitrate, Permanganate) gehandhabt und dargestellt werden können (z. B. Synthese der stark reduzierenden Species $[M_0(CN)_4]^{4-}$ (M = Ni, Pd, Pt) und $[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$ sowie der stark oxidierenden Species O_2^- sowie O_3^-).

Verwendung. Fast 90% des Ammoniaks (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) dienen der Düngemittelfabrikation (Ammoniumsalze oder Salze der Salpetersäure, die ihrerseits aus NH_3 gewonnen werden). Außer für Ammoniumsalze und Salpetersäure (Hauptfolgeprodukte) ist Ammoniak Ausgangsprodukt für die Synthese einer Reihe anderer Stickstoffverbindungen wie z. B. Hydrazin (S. 766), Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (s. unten), Hydroxylamin (S. 818), Amidoschwefelsäure NH_2SO_3H (S. 843), Natriumcyanid NaCN (S. 1055), Sprengstoffe, Fasern/Kunststoffe).

Ammoniumsalze und Düngemittel

Die Ammoniumsalze $NH_4^+X^-$ (X^- = Halogenid, Sulfat, Nitrat, Phosphat, Carbonat usw.) ähneln in ihren Löslichkeiten und – soweit nicht Wasserstoffbrücken wie in NH_4F wirksam sind (s. unten) – auch in ihren Strukturen den entsprechenden Kalium- und Rubidiumsalzen M^+X^-, da die drei Ionen K^+, NH_4^+ und Rb^+ vergleichbare Hydratationsenthalpien (322, 304, 301 kJ mol^{-1}) und Radien (1.52, 1.64, 1.66 Å) besitzen.

Den Ammoniumsalzen $NH_4^+X^-$ an die Seite zu stellen sind darüber hinaus die – niedriger schmelzenden – Oxoniumsalze $H_3O^+X^-$. So vermögen etwa die tetraedrisch gebauten Ammoniumionen NH_4^+ analog der Anlagerung von bis zu 3 Molekülen H_2O an die 3 H-Atome der

trigonal pyramidalen Oxonium-Ionen H_3O^+ (vgl. S. 593) bis zu 4 Moleküle NH_3 an ihre 4 H-Atome anzulagern, wie die Existenz des – aus flüssigem Ammoniak gewinnbaren – Ammoniakats $NH_4I \cdot 4\,NH_3 = [N_5H_{16}]I$ (Smp. −5.1 °C) zeigt. Allerdings sind die H_3O^+-Ionen wesentlich stärkere Säuren als die NH_4^+-Ionen und nur bei den stärksten Säuren HX (HCl, HBr, HI, $HClO_4$, H_2SO_4, $HSbCl_6$ usw.) zu erwarten. Mit abnehmender Säurestärke nähert sich die Oxoniumstruktur $H_2O{-}H \cdot\cdot X$ mehr und mehr einer Hydratstruktur $H_2O \cdot\cdot H{-}X$. Ihr Analogon findet diese Erscheinung bei den Ammoniumsalzen im entsprechenden übergang von der Ammoniumsalzstruktur $H_3N{-}H \cdot\cdot X$ zur Ammoniakatstruktur $H_3N \cdot\cdot H{-}X$, der sich jedoch – entsprechend der höheren Basizität von NH_3, verglichen mit H_2O – erst im Gebiet der schwächeren Säure vollzieht.

Der Sachverhalt, dass Ammonium-Ionen NH_4^+ mit den Alkalimetall-Ionen M^+ sowie mit den Oxonium-Ionen H_3O^+ vergleichbar sind, ist ein Spezialfall einer als Grimm Hydridverschiebungssatz (H. G. Grimm, 1925) bekannten Regel, wonach Atome durch Aufnahme von ($a = 1,2,3$ oder 4) Wasserstoff-atomen die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome annehmen (vgl. hierzu Isolobal-Prinzip, S. 1622). So bestehen z. B. bei den Elementen Kohlenstoff bis Natrium folgende Zusammenhänge:

C	N	O	F	Ne	Na
	CH	NH	OH	FH	NeH
		CH_2	NH_2	OH_2	FH_2
			CH_3	NH_3	OH_3
				CH_4	NH_4

Entsprechend dieser Zusammenstellung treten beispielsweise die hydridisosteren (= isoelektronischen + isoprotonischen) Atomgruppen FH_2, OH_3 und NH_4 wie das Natrium in Form positiver Ionen auf, wie etwa die Verbindungsreihe $Na[ClO_4]$, $H_2F[ClO_4]$, $H_3O[ClO_4]$ und $NH_4[ClO_4]$ zeigt (NeH^+ existiert nur in der Gasphase in Abwesenheit eines Gegenions). Dem Edelgas Neon entsprechen die in sich abgesättigten Moleküle HF, H_2O, NH_3 und CH_4. Die Gruppen OH, NH_2 und CH_3 treten wie das Fluoratom als – heteropolar oder homöopolar gebundene – einwertige Liganden auf, wie z. B. die Verbindungsreihen Na[F], Na[OH], $Na[NH_2]$, $Na[CH_3]$ bzw. CH_3F, CH_3OH, CH_3NH_2, CH_3CH_3 beweisen. Dem Sauerstoff O=O entspricht das Diimin HN=NH und das Ethylen $CH_2{=}CH_2$, dem Stickstoff N≡N das Acetylen CH≡CH.

Es hat natürlich nicht an Versuchen gefehlt, das mit den Alkalimetallen M hydridisostere Ammonium NH_4 in freier Form zu isolieren. Alle diese Versuche sind bis jetzt misslungen. Dagegen konnte das Ammoniumradikal NH_4 als Ammoniumamalgam bei der Einwirkung von Ammoniumsalzen auf Alkalimetall-Amalgame (Quecksilber-Legierungen) und bei der Elektrolyse von Ammoniumsalzen in flüssigem Ammoniak unter Verwendung von Quecksilberkathoden isoliert werden:

$$NH_4^+ + Na{-}Amalgam \xrightarrow[-\,Na^+]{} \mathbf{NH_4\text{-}Amalgam} \xleftarrow[Hg\text{-}Kathode]{} NH_4^+ + e^-.$$

Dieses Ammoniumamalgam stellt eine weiche, schwammartige, voluminöse, schon bei Zimmertemperatur in Quecksilber, Ammoniak und Wasserstoff zerfallende ($NH_4 \longrightarrow NH_3 + \frac{1}{2} H_2$) Masse dar.

Nachfolgend sei zunächst auf einige technisch gewonnene Ammoniumsalze (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab), anschließend auf stickstoffhaltige Düngemittel eingegangen.

Ammoniumchlorid NH_4Cl (Salmiak, vgl. Geschichtliches) und andere Halogenide. Zur technischen Darstellung von – stark korrodierend wirkendem – NH_4Cl werden in korrosionsgeschützte (verbleite, gummierte, mit Steinzeug, Glas oder Polyvinylchlorid überzogene) Reaktionsgefäße Ammoniakwasser und Salzsäure eingeleitet. Aus den Reaktionslösungen gewinnt

man das gemäß

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$$

gebildete Ammoniumchlorid in feinen, für Trockenbatterien geeigneten Kristallen durch schnelles, in groben Kristallen durch langsames Abkühlen. NH_4Cl fällt darüber hinaus als Nebenprodukt der Ammoniaksoda-Fabrikation (Solvay-Prozess, vgl. S. 1521) an.

Eigenschaften. NH_4Cl stellt ein farbloses, bitter-salzig schmeckendes, in Wasser leicht lösliches Salz dar (100 g H_2O nehmen 37.2 g NH_4Cl auf), welches aus wässerigen Lösungen in Form federfahnenartig angeordneter Oktaeder, aus dem Dampfzustande als faserige Masse kristallisiert. Salmiak sublimiert leicht und dissoziiert dabei – analog anderen Ammoniumsalzen – in Umkehrung seiner Bildung (s. oben) in NH_3 und HCl ($\Delta H_{Diss.} = +176.1\,kJ\,mol^{-1}$). Bei 350 °C ist die Spaltung vollkommen. NH_4Cl besitzt bei Raumtemperatur CsCl-Struktur; oberhalb von +184.3 °C wandelt sich diese α-Form in eine β-Form mit NaCl-Struktur um.

In analoger Weise gehen die α-Formen von **Ammoniumbromid NH_4Br** und **Ammoniumiodid NH_4I** (mit CsCl-Struktur) bei 137.8 bzw. −17.6 °C in β-Formen mit NaCl-Struktur über. **Ammoniumfluorid NH_4F** kristallisiert zum Unterschied von den Alkalifluoriden und den übrigen Ammoniumhalogeniden mit ZnS-Struktur, in der jedes N-Atom über H-Brücken von 4 F- und jedes F-Atom über H-Brücken von 4 N-Atomen tetraedrisch umgeben ist. Die Struktur ist damit der von Eis analog (vgl. S. 591; die O-Atome des Eises sind alternierend durch N und F ersetzt, welche zusammen die gleiche Elektronenzahl aufweisen wie 2 O-Atome), weshalb auch NH_4F und H_2O kristalline Lösungen miteinander bilden (NF-Abstand in N−H ··F 2.66, OO-Abstand in O−H ··O 2.76 Å). Eine bei −30 °C stattfindende Umwandlung von NH_4Cl beruht nicht auf einer Kristallstrukturänderung, sondern darauf, dass unterhalb dieser Temperatur die freie Rotation des NH_4^+-Ions im Kristall einfriert. Auch in anderen Salzen rotieren bei entsprechenden Temperaturen Komplex-Ionen um ihren Schwerpunkt. Beispielsweise befinden sich im $NaNO_3$- Kristall bei 275 °C alle NO_3^--Ionen in voller Rotation.

Verwendung. NH_4Cl wird zum Löten, Verzinken, Verzinnen, in Trockenbatterien und in der Textilindustrie, aber praktisch nicht als Düngemittel genutzt.

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Die technische Darstellung von $(NH_4)_2SO_4$ erfolgt durch Vereinigung von Ammoniakgas (aus NH_3-Synthese- oder Kokserzeugungsanlagen) mit halbkonzentrierter Schwefelsäure (aus H_2SO_4-Synthese- oder Nitrierungs-Anlagen):

$$2\,NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$$

Man konzentriert die wässerige Lösung (bei Verwendung von über 70%-iger H_2SO_4 reicht die Neutralisationswärme für die Wasserverdampfung aus) und lässt die zunächst erhaltenen kleinen $(NH_4)_2SO_4$-Kristalle durch längeres Verweilen in Sättigern zu landwirtschaftlich erwünschten groben Kristallen heranwachsen. Darüber hinaus fällt $(NH_4)_2SO_4$ bei einer Reihe von technischen Prozessen zwangsweise an, insbesondere in der Metallurgie (Aufarbeitung des bei der Oxidation sulfidischer Erze anfallenden Schwefeldioxids) und bei der Rauchgasentschwefelung (Auswaschen von SO_2 aus Kohleverbrennungsgasen mit NH_3 als Ammoniumsulfit; Oxidation des Sulfits mit Luftsauerstoff).

Eigenschaften. Ammoniumsulfat kristallisiert in farblosen, großen rhombischen Prismen und löst sich sehr leicht in Wasser (76.3 g in 100 g H_2O bei 20 °C). Beim Erhitzen auf über 235 °C geht es unter Abspaltung von Ammoniak in Ammoniumhydrogensulfat NH_4HSO_4 und darüber hinaus unter Wasserabspaltung in Ammoniumdisulfat $(NH_4)_2S_2O_7$ (Zers. ab 470 °C) über.

Verwendung. $(NH_4)_2SO_4$, das auch als Nebenprodukt der Caprolactam-Synthese anfällt, dient hauptsächlich als Düngemittel (s. unten).

Ammoniumnitrat NH_4NO_3. Die technische Darstellung von NH_4NO_3 erfolgt analog der $(NH_4)_2SO_4$-Erzeugung durch Neutralisation von (chloridfreier) Salpetersäure mit Ammoniakgas in Umlaufreaktoren (Cl^- katalysiert die NH_4NO_3-Zersetzung). Bei Verwendung von über 50%-iger HNO_3 reicht die abgegebene Reaktionswärme (Erwärmung bis 180 °C) für die Wasserverdampfung aus. Die den Reaktor verlassende NH_4NO_3-Schmelze, die bis zu 5% H_2O enthält, wird tropfenförmig verteilt (geprillt) und in dieser Form verfestigt. Die Erzeugung von NH_4NO_3 erfolgt auch durch Reaktion des aus Apatit und HNO_3 gewonnenen Calciumnitrats mit NH_3 und CO_2 (vgl. S. 913).

Eigenschaften. NH_4NO_3 stellt ein farbloses, an feuchter Luft zerfließendes, in Wasser unter starker Abkühlung (26 kJ mol^{-1}) lösliches, kristallines Salz dar, welches bei 169.5 °C schmilzt und ab 170 °C exotherm in Wasser und Distickstoffoxid bzw. bei höheren Temperaturen oder in Anwesenheit von Chlorid in Wasser, Stickstoff und Sauerstoff zerfällt (s. oben). Bei Bränden größerer NH_4NO_3-Mengen haben sich in chemischen Fabriken schon mehrmals Explosionsunglücke ereignet, beim Zusammenstoß von NH_4NO_3-beladenen Transportfahrzeugen in Nordkorea (Mai 2004) gab es eine Explosionskatastrophe. Mischungen von NH_4NO_3 mit Trinitrotoluol oder anderen Explosivstoffen werden zur Herstellung von Bomben verwendet. Andere beim Erwärmen exotherm unter Redoxreaktion zerfallende Ammoniumsalze sind z. B. NH_4NO_2 (S. 757, 825) und $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (S. 1852).

Verwendung. NH_4NO_3 dient hauptsächlich als Düngemittel.

Ammoniumnitrit NH_4NO_2. Bezüglich der technischen Darstellung des zur Synthese von Hydroxylamin benötigten Salzes vgl. S. 818.

Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ und -hydrogencarbonat $(NH_4)HCO_3$. Die technische Darstellung von $(NH_4)_2CO_3$ bzw. $(NH_4)HCO_3$ erfolgt durch Einleiten von Kohlendioxid in Ammoniakwasser bei 35–40 °C:

$$2\,NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2CO_3 \quad \text{bzw.} \quad NH_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons (NH_4)HCO_3$$

Die gebildeten Ammoniumsalze werden nach Auskristallisation abzentrifugiert.

Eigenschaften. Beim Liegen an der Luft geht das nach NH_3 riechende, ätzend schmeckende, farblose, kristalline Ammoniumcarbonat unter NH_3-Abspaltung in fast geruchloses, farbloses, kristallines Ammoniumhydrogencarbonat über; bei etwa 60 °C zerfällt dieses unter weiterer NH_3-Abspaltung in Kohlendioxid und Wasser: $(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)HCO_3 + NH_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O + 2\,NH_3$.

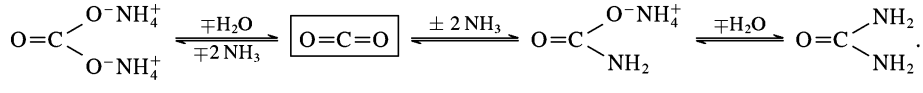
Verwendung. $(NH_4)_2CO_3$ wird in der Textilindustrie, $(NH_4)HCO_3$ im Hirschhornsalz z. B. als Backpulver verwendet, wobei man im letzteren Falle die Zersetzung des Treibmittels $(NH_4)HCO_3$ in CO_2 nutzt (das im Handel erhältliche, früher aus Horn, Hufen, Klauen, Leder usw. gewonnene Hirschhornsalz ist ein Gemisch von 1 Teil $(NH_4)_2CO_3$ und 2 Teilen $(NH_4)HCO_3$ mit kleinen Mengen Ammoniumcarbamat (vgl. Harnstoff)).

Stickstoffhaltige Düngemittel (bezüglich phosphor- und kalihaltigen Düngemitteln vgl. S. 913, 1511). Der Stickstoff ist ein unentbehrlicher Nährstoff zum Aufbau des pflanzlichen Eiweißes (S. 742). Man führt ihn dem Boden in Form von Ammoniakderivaten (Ammoniumsalze, Harnstoff, früher auch Kalkstickstoff) und Nitraten zu, und zwar als Einzeldünger (größerer Anteil) sowie als Mischdünger. Wichtige Einzeldünger sind Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$ und Ammoniumnitrat NH_4NO_3 (zur Gewinnung siehe oben), die an den Stickstoffdüngemitteln mit einem Anteil von < 10 % bzw. 20–30 % beteiligt sind und Bestandteile u. a. folgender Mischdünger bilden: Leunasalpeter ($(NH_4)_2SO_4 + NH_4NO_3$), Leunaphos ($(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$), Nitrophoska ($(NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + KNO_3$). Wegen seines hohen Stickstoffgehaltes ist Ammoniumnitrat ein sehr vorteilhafter Stickstoffdünger. Infolge seiner Explosionsgefährlichkeit (s. oben) und Zerfließlichkeit kann man diesen aber nicht in reinem Zustande, sondern nur im Gemisch

mit Zuschlägen lagern und verwenden, welche seine explosiven Eigenschaften beseitigen und den Dünger streufähig machen. Solche Stoffe sind: Ammoniumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumnitrat, Phosphate usw. Gemische von Ammoniumnitrat und Calciumcarbonat kommen als Kalkammonsalpeter in den Handel. Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$ (s. dort) kann wegen seiner hohen Zersetzlichkeit nicht als Düngemittel genutzt werden. Statt seiner verwendet man den Harnstoff $CO(NH_2)_2$ (Kohlensäurediamid, Carbamid), der im Boden langsam unter Bildung des Düngemittel Ammoniumcarbonat hydrolysiert ($CO(NH_2)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow (NH_4)_2CO_3$) und dessen Anteil an den stickstoffhaltigen Düngemitteln 60–70 % beträgt.

Allgemeines. Harnstoff ist eine farblose, geruchlose, kristalline, in Wasser, Methanol und Ethanol gut, in Chloroform und Ether dagegen schlecht lösliche Substanz (Dichte $= 1.335\,g\,cm^{-3}$, welche bei 132.7 °C unter Bildung von Biuret $NH(CONH_2)_2$ schmilzt ($2\,H_2N{-}CO{-}NH_2 \longrightarrow NH_3 + H_2N{-}CO{-}NH{-}CO{-}NH_2$). Er wurde 1729 von H. Boerhave im menschlichen Harn entdeckt (Wiederentdeckung 1773 durch G.-F. Rouelle) und 1828 erstmals durch Friedrich Wöhler aus Ammoniumcyanat synthetisiert[4]: $NH_4^+OCN^- \longrightarrow H_2N{-}CO{-}NH_2$.

Darstellung. Man stellt Harnstoff im Laboratorium durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosgen $COCl_2$, Chlorameisensäureestern $ClCOOR$ oder Kohlensäurediestern $CO(OR)_2$ dar, z. B.: $COCl_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow CO(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$. In der Technik gewinnt man ihn ausschließlich aus flüssigem Ammoniak (Überschuss) und Kohlendioxid bei 200 °C und 250 bar im Reaktor (die Umsetzung von wässerigem Ammoniak und Kohlendioxid führt zu Ammoniumhydrogencarbonat $(NH_4)HCO_3$ und Ammoniumcarbonat $(NH_4)_2CO_3$; vgl. S. 762). Hierbei bildet sich in rascher exothermer Reaktion ($\Delta H = -117\,kJ\,mol^{-1}$) Ammoniumcarbamat $NH_4^+OCO(NH_2)^-$, dann in weniger rascher endothermer Reaktion Harnstoff ($\Delta H = +15.5\,kJ\,mol^{-1}$; Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts durch Anwendung höherer Temperaturen; Rückdrängung der Hydrolyse des Carbamats zu Ammoniumcarbonat durch Anwendung eines NH_3-Überschusses):



Nach Austritt der gebildeten Schmelze aus dem Reaktor unter Entspannung wird das Produkt zur Zersetzung des unumgesetzten Carbamats (ca. 30 %) in flüchtiges NH_3 und CO_2 erhitzt.

Verwendung. Den erhaltenen Harnstoff verwendet man nach Auskristallisieren und Granulieren bzw. nach Schmelzen und Prillen (s. oben) mit Schwefel umhüllt oder als Depot-Dünger an Formaldehyd kondensiert zu Düngezwecken (zudem Einsatz in Form fester Mischdünger wie Hakaphos $(CO(NH_2)_2 + KNO_3 + (NH_4)_2HPO_4)$, Calcurea $(CO(NH_2)_2 + Ca(NO_3)_2)$ bzw. als Flüssigdünger (z. B. $CO(NH_2)_2 + NH_4NO_3$). Darüber hinaus nutzt man Harnstoff zur Synthese von Harnstoff-Formaldehyd-Harzen, Klebern, kosmetischen Präparaten, Melamin, Hydrazin, Reinigen von Dieselabgas ($CO(NH_2)_2 + NO + NO_2 \longrightarrow CO + 2\,N_2 + H_2O$) u. v. a.

Inversion von Ammoniak und anderen Molekülen

Ammoniak NH_3 und seine Derivate NR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest) sind meistens pyramidal aufgebaut und leiten sich formal vom CH_4- bzw. CR_4-Tetraeder dadurch ab, dass ein Wasserstoffatom bzw. ein Rest R durch ein freies Elektronenpaar und das C-Atom durch Stickstoff ersetzt sind. Wie die organischen Verbindungen CR_4 mit einem asymmetrischen, d. h. mit 4 verschiedenen Resten R verbundenen Kohlenstoffatom sollten sich dementsprechend auch

[4] Früher glaubte man, dass die organische Materie nur innerhalb von Lebewesen durch eine geheimnisvolle Lebenskraft (vis vitalis) erzeugt werden könne. An letzterer begann man zu zweifeln, als es Wöhler gelang, Harnstoff – ein Produkt des biochemischen Stoffwechsels – aus anorganischem Material (NH_4OCN) zu gewinnen. Harnstoff entsteht bei Mensch und Tieren als Endprodukt des Eiweißstoffwechsels bei der Ammoniakentgiftung vorwiegend in der Leber und stellt die wichtigste Stickstoffverbindung des Säugetierharns dar; und zwar werden 80–90 % des mit der Nahrung aufgenommenen Eiweiß-Stickstoffs in Form von Harnstoff (beim Menschen 20–30 g pro Tag) ausgeschieden.

Stickstoffverbindungen NR_3 mit einem asymmetrischen, d. h. mit 3 verschiedenen Resten R verknüpften Stickstoffatom (4. Rest: freies Elektronenpaar) in Spiegelbildisomere (Enantiomere, Antipoden; s. dort) auftrennen lassen. Dass dies nur ausnahmsweise gelungen ist, wird dadurch bedingt, dass das N-Atom im Ammoniak NH_3 und fast allen Derivaten NR_3 rasch durch die von den drei Wasserstoffatomen bzw. Resten R gebildete Pyramiden-Basisflächen hin- und herschwingt, z. B. wie in Abbildung 14.7.

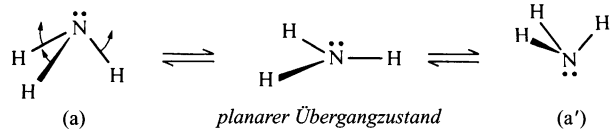


Abb. 14.7

(Wegen des Schwerpunktsatzes bewegen sich im Falle von NH_3 allerdings hauptsächlich die H-Atome; vgl. Umklappen eines Schirms.) Die Moleküle NH_3 bzw. NR_3 stellen somit keine starren, sondern fluktuierende Teilchen dar, was u. a. zur Folge hat, dass NR_3-Spiegelbildisomere wechselseitig rasch ineinander übergehen, sodass sich jeweils nur Gemische der betreffenden Enantiomeren (Racemate) isolieren lassen.

Man bezeichnet Vorgänge wie (a) $\rightleftharpoons$ (a′), bei welchen Eduktmoleküle (z. B. a) durch Aneinandervorbeischwingen von Atomen oder Atomgruppen in Produktmoleküle (z. B. a′) übergehen, als »Pseudorotationen«, weil hierbei die Endstoffe aus den Ausgangsstoffen durch Molekülrehung hervorgegangen zu sein scheinen, obwohl keine wahre Rotation erfolgte. Der Begriff wird allerdings auch dann verwendet, wenn innere Molekülschwingungsvorgänge zu unterscheidbaren Molekülkonformationen führen (z. B. Spiegelbildisomerisierung asymmetrischer Amine NR_3). Speziell im Falle pyramidaler Moleküle wie Ammoniak spricht man auch von pyramidaler Inversion oder kurz von Inversion.

Abbildung 14.8 gibt das Energieprofil der NH_3-Inversion wieder. Der Doppelminimum-Potentialkurve ist zu entnehmen, dass beim wechselseitigen Übergang der energetisch bevorzugten pyramidalen Konformationen (a) und (a′) des Ammoniaks (Energieminima bei HNH-Winkeln von 107.3°) eine Inversionsbarriere von nur 24.5 kJ mol^{-1} überwunden werden muss.

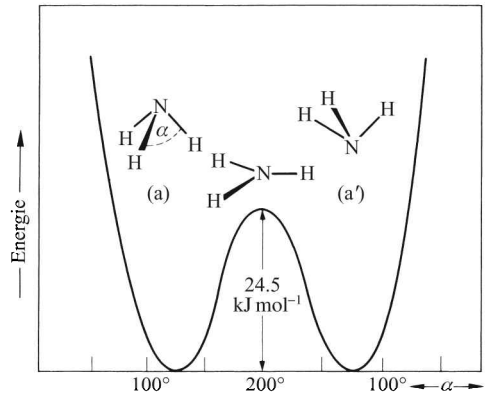


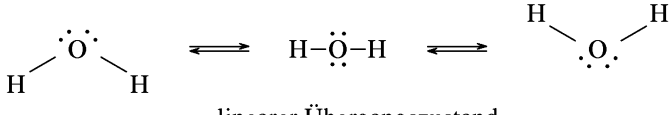
Abb. 14.8 Energieprofil der NH_3-Inversion.

Demgemäß ist die Lebensdauer von Ammoniak in einer der beiden invertomeren Formen relativ klein (vgl. Abb. 10.55 auf Seite 410)[5].

Für Derivate des Ammoniaks sind die Barrieren teils kleiner, teils größer, z. B. (in Klammern jeweils Inversionsbarrieren in kJ mol^{-1}): NH_2R mit R = NH_2 (2.8), CN (5.6), NO_2 (11.4), CH_3 (20.1), Cl (> 42); NHR_2 mit R = CH_3 (28.1); NR_3 mit R = CH_3 (31.4). Verschwindend kleine bzw. keine Inversionsbarrieren weisen NR_3-Moleküle auf, wenn das freie Elektronenpaar des Stickstoffs wie etwa im Falle von H_2N-CN in eine π-Bindungsbeziehung mit den Resten R treten kann oder wenn das zentrale N-Atom wie in $N(SiH_3)_3$ (S. 1074) mit vergleichsweise elektropositiven Resten verknüpft ist. Sehr hohe Barrieren werden andererseits bei vergleichsweise elektronegativen Resten beobachtet (z. B. beträgt die Inversionsbarriere des Stickstofftrifluorids NF_3 etwa 250 kJ mol^{-1}). Erhöhte Inversionsbarrieren weisen auch solche NR_3-Moleküle auf, bei denen die Reste R zusammen mit N Bestandteile eines kleineren Rings und damit starren Bindungssystems sind; hier sind dementsprechend Enantiomere isolierbar.

In analoger Weise wie Ammoniak und seine Derivate invertieren auch andere pyramidal gebaute Moleküle ER_3 rasch, falls E ein Element der ersten Achterperiode darstellt (z. B. CR_3^-, R_3O^+). Entstammt E demgegenüber einer höheren Periode, so ist die Inversion im allgemeinen stark gehindert (ER_3 z. B. PR_3, EO_3^{n-}). Beispielsweise erhöht sich die Inversionsbarriere beim übergang vom Ammoniak NH_3 (24.5 kJ mol^{-1}) zum Phosphan PH_3 (155 kJ mol^{-1}) um ca. 130 kJ mol^{-1}. Die zu den Aminen NR_3 homologen Phosphane PR_3 mit drei verschiedenen Resten R können demzufolge in optische Antipoden getrennt werden. Ebenso existieren z. B. von den Sulfoniumverbindungen R_3S^+ (im Gegensatz zu den Oxoniumverbindungen R_3O^+ oder den Sulfoxiden R_2SO (jeweils unterschiedliche Reste R) isolierbare Spiegelbildisomere. Bei gleichem Rest R nimmt die Inversionsbarriere für R_3E in Richtung $R_3C^- < R_3N < R_3O^+ < R_3Si^- < R_3P < R_3As < R_3S^+$ zu.

Unter den gewinkelt gebauten Molekülen ER_2 weisen Wasser und seine Derivate R_2O höhere Pseudorotationsbarrieren auf als Ammoniak und seine Derivate NR_3. So beträgt die Aktivierungsenergie der gewinkelten Inversion des Wassers 111 kJ mol^{-1}:



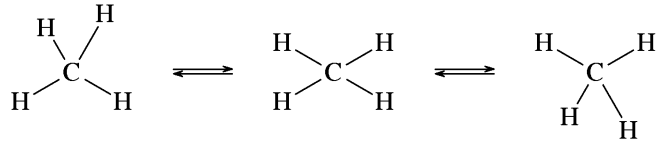
linearer Übergangszustand

Noch größere Barrieren kommen ER_2-Molekülen mit Elementen E zu, die nicht aus der ersten, sondern einer höheren Hauptperiode stammen (z. B. H_2S: 151 kJ mol^{-1}). Planare Inversionen werden auch bei gewinkelten Molekülen ER_2 mit doppelt gebundenen Resten R beobachtet, z. B. (in Klammern Inversionsbarrieren in kJ mol^{-1}): $CH_2=\ddot{N}-CH_3$ (ca. 110), F−N=N−F (134), O=S=O (73).

Die Pseudorotationsbarrieren tetraedrisch gebauter Moleküle ER_4 (z. B. CH_4, CR_4, NR_4^+, BR_4^-, EO_4^{n-} sind im allgemeinen sehr hoch, sodass die betreffenden Verbindungen hinsichtlich der tetraedrischen Inversion als pseudorotations-starr zu beschreiben sind. So soll die Halbwerts-

[5] Mit der Inversionsbarriere von $\Delta G^{\neq} \approx \Delta H^{\neq} = 24.5$ kJ mol^{-1} folgt aus der Eyring-Beziehung (s. dort) eine Frequenz von $3.4 \cdot 10^{+8}$ s^{-1} für den NH_3- Umklappvorgang. Tatsächlich beobachtet man zusätzlich eine höhere Inversionsfrequenz von $2.387\,013 \cdot 10^{+10}$ s^{-1}, da Inversionsbarrieren (Entsprechendes gilt allgemein für Aktivierungsbarrieren) nicht unbedingt auf klassischem Wege überschritten werden müssen, sondern auch auf nichtklassischem, quantenmechanischem Wege durchschritten (durchtunnelt) werden können (Tunnel-Effekt), wenn die Energiebarrieren klein und die bewegten Atome leicht sind. Aufgrund der nichtklassischen Schwingungsfrequenz ν kommt einem NH_3-Invertomeren die kurze Lebensdauer von $1/\nu \approx 4.2 \cdot 10^{-11}$ s^{-1} zu, aus der sich eine nichtxsklassische Inversionsbarriere von 12.6 kJ mol^{-1} berechnet. Die nichtklassische Inversion des NH_3-Moleküls führt zu einer Absorptionslinie im Mikrowellenbereich bei $\lambda = 1.25$ cm, wovon man für die Steuerung der Schwingungsfrequenz bei Uhren Gebrauch gemacht hat (Ammoniak-Uhr).

zeit der Pseudorotation des Methans CH_4



planarer Übergangszustand

nach Berechnungen ca. 9 Milliarden Jahre, d. h. rund $10^{17.5}$ s betragen (planares CH_4 ist über 800 kJ mol^{-1} energiereicher als tetraedrisches). Wäre mithin Methan gleichzeitig mit dem Universum vor etwa 14 Milliarden Jahren (ca. $10^{17.6}$ s) entstanden, so hätten sich nur weniger als die Hälfte aller damals gebildeten Methanmoleküle durch Pseudorotation verändert. Wie sich darüber hinaus aus dem Wert $\tau_{1/2} = 10^{17.5}$ s für die CH_4-Pseudorotation berechnen lässt, pseudorotieren in 1 mol CH_4 pro Stunde jeweils nur rund $2 \cdot 10^{18}$ mol CH_4. Das sind allerdings bei der großen Zahl von $6 \cdot 10^{23}$ Molekülen je Mol Methan immer noch etwa 1 Million Methanmoleküle.

Bezüglich der Pseudorotation von trigonal-bipyramidal gebauten Molekülen ER_5 (z. B. PF_5) und weiteren Molekülen vgl. S. 893.

1.2.3 Hydrazin N_2H_4

i **Geschichtliches.** Hydrazin wurde erstmals von T. Curtius 1887 als Produkt der alkalischen Zersetzung von Diazoessigester erzeugt und als Sulfat isoliert. Hieraus gewann er Hyrazin-Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$, das Lobry de Bruyn 1894 von Wasser befreite.

i **Physiologisches.** Hydrazin und seine wässerigen Lösungen sind toxisch und offensichtlich schwach carcinogen (TRK-Wert 0.13 mg m^{-3}). In flüssiger oder Dampfform wirkt N_2H_4 stark haut- und schleimhautreizend. Bei lokaler Einwirkung ist auch eine Sensibilisierung der Haut möglich.

Darstellung

Die Darstellung von Hydrazin (Diazan), einem Aminoderivat des Ammoniaks, erfolgt am bequemsten durch Oxidation von Ammoniak; formal: $NH_3 + NH_3 + O \longrightarrow NH_2{-}NH_2 + H_2O$. Als Oxidationsmittel benutzt man dabei etwa Hypochlorit ClO^- in Ab- bzw. Anwesenheit von Aceton (Raschig-Verfahren bzw. Bayer-Verfahren) oder Wasserstoffperoxid H_2O_2 (Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Verfahren).

Raschig-Verfahren. Als Zwischenprodukt der in alkalischer Lösung (pH = 8–12) durchgeführten Oxidation von Ammoniak mit Natriumhypochlorit (Konzentration ca. 1 mol l^{-1}) tritt Chloramin NH_2Cl auf, das sich mit Ammoniak unter Bildung von Hydrazin umsetzt:

$$(ClO^- \underset{\mp OH^-}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}}) \; Cl\,[OH + H]\,NH_2 \overset{\text{rasch}}{\rightleftharpoons} H_2O + ClNH_2 \qquad (14.3)$$

$$H_2N\,[H + Cl]\,NH_2 \xrightarrow{\text{langsam}} H_2N{-}NH_2 + HCl(\xrightarrow[-H_2O]{+OH^-} Cl^-) \qquad (14.4)$$

$$ClO^- + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2H_4 + H_2O + Cl^-. \qquad (14.5)$$

Beide Teilreaktionen stellen assoziative nucleophile Substitutionsprozesse (S_N2-Prozesse) dar, und zwar erfolgt (14.3) unter nucleophiler Substitution der an Chlor gebundenen Hydroxid- durch eine Aminogruppe ($H_3N\!: + Cl{-}OH \longrightarrow H_3N{-}Cl^+ + :OH^- \longrightarrow H_2N{-}Cl + HOH$; vgl. S. 516), (14.4) unter nucleophiler Substitution des am Stickstoff gebundenen Chlors durch eine Aminogruppe ($H_3N\!: + NH_2{-}Cl \longrightarrow H_3N{-}NH_2^+ + :Cl^-$; man spricht hier auch von einer elektrophilen Aminierung eines NH_3-Protons durch eine NH_2^+-Gruppe; vgl. S. 794). Dabei entsteht

Chloramin zwischenzeitlich in hoher Konzentration, weil die NH_2Cl-Bildung (14.3) wesentlich rascher als die NH_2Cl-Umwandlung (14.4) abläuft (in einmolarer Lösung betragen die Reaktionshalbwertzeiten bei Raumtemperatur und pH = 8 etwa eine zehnmillionstel Sekunde im Falle von (14.3) und zweieinhalb Stunden im Falle von (14.4).

Das nach (14.4) langsam entstehende Hydrazin vermag sich seinerseits mit Chloramin nach

$$N_2H_4 + 2\,NH_2Cl \longrightarrow N_2 + 2\,NH_4Cl \qquad (14.6)$$

umzusetzen (vgl. S. 794) und stellt infolgedessen (wie NH_2Cl) nur ein Zwischenprodukt der letztlich zu Stickstoff führenden Oxidation von Ammoniak mit Hypochlorit dar: $3\,ClO^- + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,H_2O + 3\,Cl^-$. Die Hydrazinzersetzung (14.4) läuft – in unerwünschter Weise – sogar ca. 18-mal rascher als die Hydrazinbildung (14.4) ab, sodass N_2H_4 zwischenzeitlich nur in kleiner Konzentration gebildet wird. Zur Ausbeutesteigerung von Hydrazin beschleunigt man deshalb den Reaktionsablauf (14.4) durch Verwendung eines hohen Ammoniaküberschusses. Auch führt man die N_2H_4-Bildung zweckmäßig bei höherer Temperatur durch, da die Teilreaktion (14.4) mit steigender Temperatur stärker beschleunigt wird als die Teilreaktion (14.6). Schließlich setzt man, da der Zerfall von Hydrazin in Stickstoff durch Schwermetallionen (z. B. Cu^{2+} katalysiert wird, dem Reaktionsgemisch Leim (Gelatine) oder auch Komplexbildner zu, welche die in den Reagenzien stets vorhandenen Schwermetallspuren binden.

Die technische Synthese von Hydrazin erfolgt aus den erwähnten Gründen in der Weise, dass man wässeriges, durch Vermischen von Cl_2 und NaOH im Molverhältnis 1 : 2 unter Kühlung gemäß $Cl_2 + 2\,OH^- \longrightarrow ClO^- + Cl^- + H_2O$ gewonnenes Hypochlorit in Anwesenheit von Komplexbildnern zunächst bei 0 °C mit der stöchiometrischen Menge Ammoniak (15%-ig) gemäß (14.3) zu Chloramin umsetzt. Anschließend presst man in die NH_2Cl-Lösung viel Ammoniak ein, wobei sich diese wegen der stark exothermen Auflösung des Ammoniaks in Wasser rasch bis auf ca. 130 °C erwärmt. Bei dieser Temperatur ist die Hydrazinbildung (14.4) in wenigen Sekunden abgeschlossen. Die Ausbeute der insgesamt nach $Cl_2 + 2\,NaOH + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2H_4 + 2\,NaCl + 2\,H_2O$ verlaufenden Umsetzung beträgt in günstigen Fällen 70%.

Die Abtrennung des Hydrazins von der Reaktionslösung erfolgt in der Technik nach der Abkondensation von überschüssigem Ammoniak (Zurückführung in den Raschig-Prozess) durch Abdestillation von anfallendem festen Natriumchlorid, wobei 64%-iges Hydrazin (»Hydrazin-Hydrat« $N_2H_4 \cdot H_2O$) erhalten wird, welches in den Handel kommt (wasserfreies Hydrazin ist nicht handelsüblich). – Die Abscheidung des Hydrazins aus der Reaktionslösung erfolgt im Laboratorium zweckmäßig als Sulfat $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$, weil dieses verhältnismäßig schwerlöslich ist, sehr gut kristallisiert und eine weit größere Beständigkeit besitzt als das freie Hydrazin (s. unten). Zur Entfernung der Schwefelsäure und Darstellung des freien Hydrazins muss dieses Sulfat mit konzentrierter Kalilauge erwärmt werden, wobei zunächst Hydrazin-Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$ abdestilliert. Die Entwässerung des Hydrats gelingt durch Erhitzen über festem Natriumhydroxid, wobei ca. 98%-iges Hydrazin abdestilliert, das sich durch Behandlung mit wasserfreiem, gepulvertem Bariumoxid völlig entwässern lässt.

Bayer-Verfahren. Eine andere, technisch vielfach genutzte Möglichkeit, Ammoniak zu Hydrazin zu oxidieren, besteht in der Einwirkung von NaOCl (Konzentration ca. 1.5 mol l^{-1}) bei 35 °C in Gegenwart von Aceton Me_2CO. Dabei entsteht gemäß $2\,NH_3 + ClO^- + 2\,Me_2C{=}O \longrightarrow Me_2C{=}N{-}N{=}CMe_2 + 3\,H_2O + Cl^-$ ein »Ketazin« (Kondensationsprodukt von Keton und Hydrazin), das sich unter Druck (8–12 bar) bei 180 °C mit Wasser unter Rückbildung des Ketons zu Hydrazin hydrolysieren lässt: $N_2(CMe_2)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow N_2H_4 + 2\,Me_2CO$, sodass der Gesamtvorgang wie im Falle der Raschig-Synthese durch die einfache Gleichung $2\,NH_3 + Cl_2 \longrightarrow N_2H_4 + 2\,HCl$ wiederzugeben ist.

Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Prozess. Ein weiteres technisches Verfahren verwendet statt Hypochlorit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel für Ammoniak in Gegenwart von Methylethylketon $R_2C{=}O$ als Ketazinbildner und Acetamid/Natriumdihydrogenphosphat als Aktiva-

toren: $2\,NH_3 + H_2O_2 + 2\,R_2CO \longrightarrow R_2C{=}N{-}N{=}CR_2 + 4\,H_2O$. Das Ketazin wird wie beim Bayer-Verfahren weiter verarbeitet. Der Vorteil dieses Prozesses gegenüber dem Raschig- und Bayer-Verfahren besteht im geringen Energieverbrauch und dem Fehlen eines Zwangsanfalls von Kochsalz.

Eigenschaften und Verwendung

Physikalische Eigenschaften. Reines Hydrazin stellt bei Zimmertemperatur eine farblose, ölige, bei Luftabschluss beständige, an der Luft ziemlich rauchende, toxisch wirkende (vgl. Physiologisches) Flüssigkeit (Dichte $= 1.00\,g\,cm^{-3}$ bei 25 °C) von eigentümlichem, schwach an Ammoniak erinnernden Geruch dar, deren Flüchtigkeit etwa der des Wassers entspricht. Der Siedepunkt liegt bei 113.5 °C, der Schmelzpunkt bei 2.0 °C. Hydrazin-Hydrat $N_2H_4 \cdot H_2O$ (Sdp. 118.5 °C; Smp. −51.7 °C; Dichte $= 1.0305\,g\,cm^{-3}$ bei 21 °C) stellt eine schwerbewegliche, an der Luft rauchende, fischartig riechende und alkalisch reagierende Flüssigkeit dar. Strukturell gleicht Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ dem Wasserstoffperoxid HO−OH. Analog dort sind die beiden NH_2-Hälften um rund einen rechten Winkel gegeneinander verdreht (*gauche*-Form; C_2-Symmetrie). Der NN-Abstand beträgt 1.45 Å, der NH-Abstand 1.02 Å, was in beiden Fällen einer Einfachbindung entspricht; die Bindungswinkel HNN und HNH kommen Tetraederwinkeln nahe. (Bezüglich der inneren Rotation des Hydrazins vgl. S. 770). In flüssigem Hydrazin bilden die N_2H_4-Moleküle untereinander Wasserstoffbrücken aus, wie schon der hohe Wert der Troutonkonstante von $105.6\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$ zeigt.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Hydrazin lässt sich trotz seines endothermen Charakters ($\Delta H_f(g) = +95.46$, $\Delta H_f(fl) = +55.66$, $\Delta H_f(aq) = +34.33\,kJ\,mol^{-1}$), der auf die geringe Bindungsenergie der NN-Bindung (vgl. Tab. 6.8 zurückzuführen ist, zunächst ohne Zersetzungserscheinungen erwärmen; erst bei hohen Temperaturen tritt – gegebenenfalls explosionsartig – Zerfall unter Disproportionierung zu Stickstoff und Ammoniak ein:

$$3\,\overset{-II}{N_2}H_4 \longrightarrow 4\,\overset{-III}{N}H_3 + \overset{\pm 0}{N_2} + 336.5\,kJ; \quad 3\,N_2H_4 \cdot H_2O \longrightarrow 4\,NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 242.9\,kJ$$

(An erhitzten Platin- oder Wolframdrähten entsteht infolge teilweisen katalytischen Zerfalls des Ammoniaks auch Wasserstoff.) Hydrazinhydrat, das hinsichtlich des Zerfalls von NH_3 und N_2 wesentlich beständiger ist (s. Gleichung), kann demgegenüber in paraffinierten, verschlossenen Flaschen jahrelang unzersetzt aufbewahrt werden, und eine wässerige Hydrazinlösung lässt sich dementsprechend gefahrlos handhaben.

Säure-Base-Verhalten. Als Base bildet Hydrazin wie das Ammoniak Salze. Man nennt diese in Analogie zu den Ammoniumsalzen Hydraziniumsalze. Da Hydrazin $H_2\ddot{N} - \ddot{N}H_2$ im Gegensatz zum Ammoniak $:NH_3$ zwei freie Elektronenpaare aufweist, an welche sich Protonen anlagern können, bildet es zwei Reihen von Salzen, nämlich Hydrazinium(1+) und Hydrazinium(2+)-Salze ($N_2H_5^+/N_2H_6^{2+}$ ist isoelektronisch mit CH_3NH_2/CH_3CH_3):

$$H_2N{-}NH_2 \xrightarrow{+HX} [H_3N{-}NH_2]^+X^- \xrightarrow{+HX} [H_3N{-}NH_3]^{2+}2\,X^-.$$

Von den Salzen sind nur die ersteren in wässeriger Lösung stabil, während die letzteren, die wegen des kleinen Wertes der zweiten Basekonstante K_2 (s. unten) nur von sehr starken Säuren gebildet werden, hydrolytisch zu den Monosalzen zersetzt werden: $N_2H_6^{2+} + H_2O \longrightarrow N_2H_5^+ + H_3O^+$. Besonders charakteristisch ist das schon erwähnte »Hydrazinium-sulfat« $N_2H_4 \cdot H_2SO_4 = [N_2H_6]SO_4$, das in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich ist und daher leicht umkristallisiert werden kann. Es bildet farblose, dicke, glänzende Tafeln. Da Hydrazin eine schwächere Base als Ammoniak ist ($K_1 = 8.5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 8.4 \cdot 10^{-16}$; NH_3: $1.78 \cdot 10^{-5}$), sind die Hydrazinium(1+)-Salze stärker hydrolytisch gespalten als die Ammoniumsalze.

Als Lewis-Base kann sich Hydrazin wie Ammoniak auch mit anderen Lewis-Säuren als H^+ vereinigen, z. B. mit Metallionen. Dabei beteiligt sich normalerweise nur 1 N-Atom an

der Hydrazinkomplexbildung (vgl. [8]). Wie von Ammoniak existieren auch Metallkomplexe von teilweise oder vollständig deprotoniertem Hydrazin, z. B. $(R_3P)_3Hal_2Mo{=}N{-}NH_2$, $(R_3P)_4HalMo{=}N{-}NH_2$ (vgl. S. 2107).

Als Säure fungiert Hydrazin nur gegenüber sehr starken Basen wie Natriumhydrid oder Natriumamid:

$$H_2N{-}NH_2 + NaR \longrightarrow Na^+[H_2N{-}NH]^- + HR \quad (R = H, NH_2).$$

Das äußerst sauerstoffempfindliche »Natrium-hydrazid« NaN_2H_3 wird in wässeriger Lösung praktisch vollständig gemäß: $N_2H_3^- + H_2O \longrightarrow N_2H_4 + OH^-$ hydrolytisch gespalten.

Redox-Verhalten. Sowohl das wasserfreie Hydrazin als auch seine wässerige Lösung wirken stark reduzierend. So wird z. B. das Hydrazin schon an der Luft allmählich zu Stickstoff und Wasser oxidiert und verbrennt in Sauerstoff mit beträchtlicher Wärmeentwicklung:

$$N_2H_4 + O_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O + 622.70\,kJ,$$

was die Verwendung von Hydrazin oder seiner organischen Derivate als Raketentreibstoff (Verbrennung mit H_2O_2 oder N_2O_4) ermöglicht. Ebenso heftig reagiert Hydrazin mit den Halogenen unter Bildung von Stickstoff und Halogenwasserstoff ($N_2H_4 + 2\,X_2 \longrightarrow N_2 + 4\,HX$). Auch wird es von vielen oxidierend wirkenden Metallionen oder Metallatomen in Stickstoff übergeführt (z. B. lässt sich Ag durch Reduktion geeigneter Silbersalze AgX durch N_2H_4 in Form eines Silberspiegels auf Glas niederschlagen).

In wässeriger Lösung lässt sich Hydrazin durch Oxidationsmittel gemäß

	pH = 0	pH = 14
$N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$	$E^\circ = -0.23\,V$	$E^\circ = -1.16\,V$
$2\,N_2H_4 \rightleftharpoons N_2 + 2\,NH_3 + 2\,H^+ + 2\,e^-$	$E^\circ = -1.74\,V$	$E^\circ = -2.42\,V$
$2\,N_2H_4 \rightleftharpoons NH_4N_3 + 4\,H^+ + 4\,e^-$	$E^\circ = +0.11\,V$	$E^\circ = -0.92\,V$

in Stickstoff, in Stickstoff + Ammoniak oder in Ammoniumazid überführen (vgl. Potentialdiagramme, S. 817). Dabei hängt der Anteil der drei Reaktionen am Gesamt-Reduktionsumsatz vom verwendeten Oxidationsmittel, von anwesenden Katalysatoren, vom pH-Wert der Lösung sowie von der Temperatur ab. So oxidieren beispielsweise die Halogene X_2, viele Metallkationen (z. B. Hg^{2+}, Ag^+; s. oben), viele Anionen von Sauerstoffsäuren (z. B. VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}) sowie einige Metallkomplexionen (z. B. $Tl(H_2O)_6^{3+}$, $Fe(CN)_6^{3-}$) in schwach saurem bis alkalischem Milieu Hydrazin gemäß der ersten Reaktionsgleichung zum Teil ausschließlich, zum Teil nahezu ausschließlich zu Stickstoff, während eine Reihe von hydratisierten, als Oxidationsmittel wirkenden Metallionen (z. B. Cu^{2+}, Ce^{4+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}) Hydrazin gemäß der zweiten Reaktionsgleichung bevorzugt in Stickstoff und Ammoniak überführen. Die Bildung von Ammoniumazid erfolgt im allgemeinen nicht durch letztere und nur zum Teil durch erstere Oxidationsmittel (NH_4N_3-Bildung z. B. durch H_2O_2, HNO_2, $S_2O_8^{2-}$, ClO_3^-, BrO_3^-; keine NH_4N_3-Bildung z. B. durch Cl_2, Br_2, I_2, IO_3^-). Dabei ist ein stark saures Milieu Voraussetzung, eine höhere Reaktionstemperatur ($\sim 80\,°C$) reaktionsfördernd.

Die Oxidation zu Stickstoff erfolgt mechanistisch (vgl. S. 794) in der Weise, dass Hydrazin N_2H_4 entweder direkt (»Zweielektronenoxidation«: $N_2H_4 \longrightarrow N_2H_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ z. B. mit Halogenen ($X_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,X^-$) oder Thallium(III) ($Tl^{3+} + 2\,e^- \longrightarrow Tl^+$)) oder in zwei Stufen unter intermediärer Bildung von Hydrazylradikalen N_2H_3 (»Einelektronenoxidation«: $N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + H^+ + e^-$; $N_2H_3 \longrightarrow N_2H_2 + H^+ + e^-$ z. B. mit Hexacyanoferrat(III) ($Fe(CN)_6^{3-} + e^- \longrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$)) in Diimin N_2H_2 überführt wird. Als thermolabiler Stickstoffwasserstoff disproportioniert Diimin in Stickstoff und Hydrazin ($2\,N_2H_2 \longrightarrow N_2 + N_2H_4$; S. 782), das seinerseits oxidiert wird. Im Zuge der Oxidation zu Stickstoff + Ammoniak bilden sich zunächst

Hydrazylradikale ($N_2H_4 \longrightarrow N_2H_3 + H^+ + e^-$ (z. B. mit Eisen(III) ($Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$) oder Cer(IV) ($Ce^{4+} + e^- \longrightarrow Ce^{3+}$)), die sich hier jedoch zu Tetrazan dimerisieren ($2\,N_2H_3 \longrightarrow N_4H_6$), das als thermolabiler Stickstoffwasserstoff zu Stickstoff und Ammoniak disproportioniert ($N_4H_6 \longrightarrow N_2 + 2\,NH_3$) (S. 785). Die Oxidation zu Ammoniumazid erfolgt offenbar u. a. auf dem Wege über Diimin ($N_2H_4 \longrightarrow N_2H_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$), welches in stark saurem Milieu zu Ammoniumazid dimerisiert ($2\,N_2H_2 \longrightarrow NH_4N_3$) (S. 783).

Verwendung. Hydrazin (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) wird hauptsächlich zur Gewinnung von Hydrazinderivaten genutzt, die u. A. als Treibmittel (Blähmittel) für die Herstellung geschäumter Kunststoffmassen (z. B. Azodicarbamid, Benzolsulfonsäurehydrazid), als Polymerisations-Radikalstarter, als Herbizide und Pharmaka (z. B. Antituberkulotikum Neoteben) eingesetzt werden. Ein geringer Zusatz von Hydrazin zum Speisewasser von Dampferzeugern verhindert deren Korrosion (Reduktion von Fe_2O_3 zu hartem Fe_3O_4). Wasserfreies Hydrazin und dessen Methylderivate $MeNHNH_2$ sowie Me_2NNH_2 dienen als Raketentreibstoffe (Oxidationsmittel z. B. N_2O_4, O_2, H_2O_2, HNO_3, F_2).

Innere Rotation von Hydrazin und anderen Molekülen

Im Hydrazinmolekül $H_2\ddot{N}-\ddot{N}H_2$, das sich strukturell vom Ethan H_3C-CH_3 durch Ersatz der Kohlenstoff- durch Stickstoffatome und zweier Wasserstoffatome durch freie Elektronenpaare ableitet, vermögen sich die NH_2-Gruppen um die NN-Einfachbindung zu drehen (»innere Rotation« des Hydrazins; zu unterscheiden von »äußeren Rotationen« des Hydrazins um seine 3 Trägheitsachsen). N_2H_4 stellt also kein starres Teilchen mit wohldefinierter Anordnung seiner Atome, sondern ein nicht-starres Molekül dar (die N_2H_4-Konformation kann sich zudem durch pyramidale Inversion ändern, vgl. S. 765). Allerdings ist die innere Rotation des Hydrazins gehindert, da zwei energetisch bevorzugte Rotationsstellungen existieren, deren gegenseitige Überführung durch innere Molekülrotation der NH_2-Gruppen nur unter Überschreiten einer kleinen Energiebarriere möglich ist.

Dies geht besonders übersichtlich aus der Abb. 14.9 hervor, welche den Energieinhalt des Hydrazins in Abhängigkeit vom Verdrillungswinkel (»Diederwinkel«) α der NH_2-Gruppen zusammen mit »Newman Projektionsformeln« des Hydrazins werden im Allgemeinen zur Veranschaulichung des räumlichen Baus von Verbindungen des Typus A_mB-CD_n (also z. B. H_2N-NH_2) benutzt. Man erhält die Newman-Projektion eines Moleküls A_mB-CD_n, indem man diese in Richtung der BC-Bindung betrachtet und seine Atome und Bindungen auf eine Papierebene projiziert, wobei man das vordere der beiden hintereinanderliegenden chemischen Zentren B und C durch einen Punkt, das hintere (verdeckte) durch einen Kreis symbolisiert. Die weiter unten wiedergegebenen »perspektivischen« (»Sägebock«-) N_2H_4-Formeln (*a*) und (*a'*) gehen somit in die Projektionsformeln (*a*) und (*a'*) der Abb. 14.9 über.

Dem Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation (Abb. 14.9) ist zu entnehmen, dass die Rotation der NH_2-Gruppen um die NN-Bindung über Molekülkonformationen führt, in welchen die Wasserstoffatome (gesehen in Richtung der NN-Bindung) mal auf Deckung (»ekliptisch«), mal auf Lücke (»gestaffelt«, »staggered«) stehen, wobei die ekliptische *cis*[6]-Konformation (*c*) des Hydrazins viel und die gestaffelte trans[6]-Konformation (*b*) etwas energiereicher ist als die gauche[6]-Konformation (*a*) bzw. (*a'*). Offensichtlich sind hiernach die Elektronen- und Wasserstoffkernabstoßungskräfte in *cis*- sowie *trans*-Hydrazin höher als in *gauche*-Hydrazin. Dies ist im Falle von *cis*-Hydrazin aufgrund der ekliptischen Stellung der Wasserstoffatome und freien

[6] Bei einer gewinkelten Atomkette ABCD spricht man von einer *cis*- (*syn*-) bzw. einer *trans*- (*anti*-) bzw. einer *gauche*- (skew-) Anordnung der Atome oder Atomgruppen A und D wenn der Diederwinkel bei 0 oder 360° bzw. bei 180° bzw. dazwischen liegt (cis (lat.) = diesseits; syn (griech.) = zusammen; trans (lat.) = jenseits; anti (griech.) = gegenüber; gauche (franz.) und skew (engl.) = schief, krumm; die Bezeichnung syn und anti beschränkt sich im allgemeinen auf Rotamere).

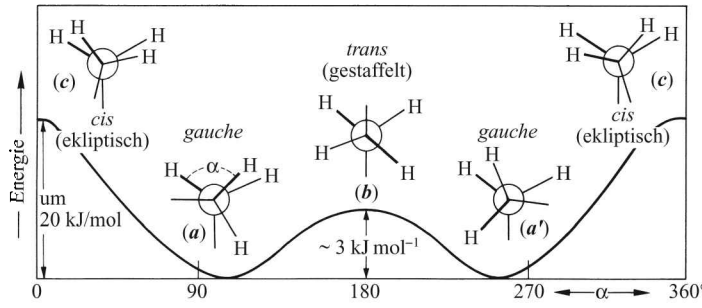
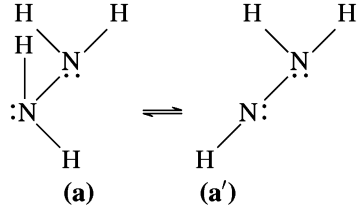


Abb. 14.9 Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation (nicht maßstabsgerecht; in den Newman'schen Projektionsformeln sind die freien Elektronenpaare des Hydrazins durch Striche symbolisiert); der HNNH-Winkel α – allgemein ABCD-Winkel – zwischen den zwei (di), durch die Atome ABC und BCD gebildeten Flächen (eder) wird als »Dieder-« bzw. »Torsionswinkel« bezeichnet).

Elektronenpaare leicht verständlich. Dass jedoch auch trans-Hydrazin instabiler ist als *gauche*-Hydrazin, lässt sich anschaulich mit der etwas erhöhten Abstoßung der in sp^3- Hybridorbitalen lokalisierten freien Elektronenpaare erklären; denn diese halten sich nicht nur auf der in Abb. 14.9 durch Striche angedeuteten Seite, sondern in gewissem Ausmaß auch auf der entgegengesetzten Seite der Stickstoffatome auf (vgl. S. 394). Somit stehen die freien Elektronenpaare in *trans*-Hydrazin anders als in *gauche*-Hydrazin teilweise auf Deckung. Zur Veranschaulichung verlängere man die Striche, welche die freien Elektronenpaare in den Formen (a) und (b) der Abb. 14.9 symbolisieren, über die Stickstoffatome hinaus (tatsächlich sind die Verhältnisse verwickelter; vgl. z. B. *gauche*- und *trans*- N_2F_4, S. 799).

Da das Energieprofil der inneren N_2H_4-Rotation zwei gleich tiefe Energieminima bei Diederwinkeln von ca. 100° und 260° aufweist, besteht Hydrazin im thermodynamischen Gleichgewicht aus einem äquimolekularen Gemisch von *gauche*-konformierten, zueinander spiegelbildlichen Rotameren (*a*) und (*a'*):



Die wechselseitige Umwandlung beider Isomeren erfordert dabei eine Aktivierungsenergie von nur ca. $3\,kJ\,mol^{-1}$. Demgemäß ist die Lebensduer von (*a*) und (*a'*) bei Raumtemperatur und darunter extrem klein (vgl. Abb. 10.55): die N_2H_4-Moleküle »schwingen« mit hoher Frequenz zwischen den Zuständen (*a*) und (*a'*) hin und her. Dass trotzdem zu jedem Zeitpunkt die überwiegende Mehrzahl der Hydrazinmoleküle in der *gauche*-Konformation vorliegt, beruht darauf, dass die Dauer des eigentlichen Isomerisierungsvorganges wesentlich kleiner ist als die im Pikosekundenbereich liegende mittlere Lebensdauer der N_2H_4-Konformeren. Demnach besteht der erwähnte Schwingungsvorgang in einem wechselseitigen (unregelmäßigen) Umklappen der Konformationen (*a*) und (*a'*) mit einer mittleren Frequenz von ca. $10^{12}\,s^{-1}$ bei Raumtemperatur (vgl. hierzu Inversion des Ammoniaks, S. 763).

In analoger Weise wie bei Hydrazin beobachtet man auch bei vielen anderen Molekülen gehinderte innere Rotationen von Einfachbindungen und damit die Erscheinung der Konformationsisomerie (Rotationsisomerie, Konstellationsisomerie; vgl. S. 358). Die Rotationsbarrieren liegen dabei normalerweise im Energiebereich bis ca. $20\,kJ\,mol^{-1}$. So weist etwa das Energieprofil der inneren Rotation der CH_3-Gruppen um die CC-Bindung des Ethans $H_3C{-}CH_3$

3 gleich tiefe Energieminima bei gestaffelter Konformation sowie 3 gleich hohe Energiemaxima von jeweils 12.25 kJ mol^{-1} bei ekliptischer Konformation auf. Entsprechendes gilt z. B. für H_3C-SiH_3 (6.97), H_3C-GeH_3 (5.18), H_3C-SnH_3 (2.72), H_3C-NH_2 (8.27), H_3C-PH_2 (8.20), H_3C-AsH_2 (6.19), H_3C-OH (4.48), H_3C-SH (5.31), H_3C-SeH (4.23) (in Klammern jeweils Rotationsbarrieren in kJ mol^{-1}). Das Energieprofil der inneren Rotation der OH-Gruppen um die zentrale Bindung des Wasserstoffperoxids HO−OH gleicht dem der inneren N_2H_4-Rotation (Abb. 14.9). Es weist demzufolge 2 gleich tiefe Energieminima (*gauche*-Form, Diederwinkel = 111.5° bzw. 248.5°) sowie 2 unterschiedliche Energiemaxima von 4.6 kJ mol^{-1} (*trans*-Form) und 29.4 kJ mol^{-1} (*cis*-Form) auf. Die Barrieren im Falle von Disulfan HS−SH (Grundzustand: *gauche*-Form, Diederwinkel 90.6° bzw. 269.4°) betragen 28.4 und 30.1 kJ mol^{-1}. Besonders kleine Rotationsbarrieren weisen z. B. Methylbordifluorid CH_3-BF_2 mit 0.056 kJ mol^{-1} und Nitromethan CH_3-NO_2 mit 0.025 kJ mol^{-1} auf. Die Rotationsbarrieren von Molekülen A_nB-CD_m können aber auch sehr hohe Werte annehmen (einige hundert Kilojoule), wenn die Drehung um die BC-Einfachbindung durch sperrige Liganden A und D räumlich (»sterisch«) behindert wird. Es lassen sich dann die durch Minima im Energieprofil ausgezeichneten Rotameren isolieren (letztere müssen Rotationsbarrieren von mindestens 100 kJ mol^{-1} aufweisen und sind dann nicht mehr den Konformations-, sondern Konfigurationsisomeren zuzuordnen). Entsprechendes gilt fast immer für Moleküle $A_mB=CD_n$, da bei ihnen eine Rotation um die BC-Doppelbindung nur unter energieaufwendiger, zeitweiliger Spaltung der π-Bindung möglich ist. Mit abnehmendem Bindungsgrad wird die innere Rotation um chemische Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter erleichtert, die Isolierung von Konfigurationsisomeren also erschwert (im Aminoboran $R_2B=NR_2$ sind die Rotationsbarrieren häufig > 100 kJ mol^{-1}, z. B. $H_2B=NH_2$: ca. 100 kJ mol^{-1}; zum Vergleich H_3B-NH_3: ca. 12 kJ mol^{-1}; $H_2C=CH_2$: > 200 kJ mol^{-1}).

1.2.4 Stickstoffwasserstoffsäure HN_3

i **Geschichtliches.** Wässerige HN_3-Lösungen wurden erstmals von T. Curtius im Jahre 1890 durch Oxidation von wässerigem Hydrazin mit Salpetriger Säure gewonnen.

i **Physiologisches.** Gasförmiges HN_3 wirkt sehr giftig (MAK-Wert 0.1 mg m^{-3} $\hat{=}$ 0.26 ppm) und führt – eingeatmet – bereits in geringsten Konzentrationen zu Kopfschmerz. Flüssiges HN_3 reizt Haut und Schleimhäute.

Darstellung

In der Stickstoffwasserstoffsäure (»Triazadien«, »Hydrogenazid«) HN_3 sind 3 Stickstoffatome miteinander verknüpft. Zur Darstellung der Säure geht man daher zweckmäßig von Verbindungen aus, in denen bereits 2 Stickstoffatome miteinander verbunden sind. Als solche kommen in Frage: Distickstoffoxid N_2O und Hydrazin N_2H_4. In beiden Fällen muss noch ein drittes Stickstoffatom eingeführt werden. Im Falle des Distickstoffoxids geschieht dies in der Technik so, dass man das trockene N_2O bei 175 °C auf flüssiges $NaNH_2$ einwirken lässt:

$$NaNH_2 + ON_2 \rightleftharpoons NaN_3 + H_2O.$$

Man erhält dabei das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure (Natriumazid). Die Reaktion verläuft im Sinne der obigen Reaktionsgleichung glatt von links nach rechts, da das Wasser aus dem Reaktionsgemisch durch Umsetzung mit noch unverändertem Natriumamid ($NaNH_2 + HOH \longrightarrow NaOH + NH_3$) sofort entfernt wird. Da Natriumamid und Natriumnitrat unter Bildung von N_2O reagieren ($NaNO_3 + NaNH_2 \longrightarrow N_2O + 2\,NaOH$), ist Natriumazid auch durch Zugabe von gepulvertem $NaNO_3$ zu einer $NaNH_2$-Schmelze bei 190 °C in hoher Ausbeute gewinnbar:

$$NaNO_3 + 3\,NaNH_2 \longrightarrow NaN_3 + 3\,NaOH + NH_3.$$

Aus dem Natriumsalz lässt sich die freie Stickstoffwasserstoffsäure durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und anschließendem Entwässern des Destillats mit Calciumchlorid als rund 90%-ige Säure gewinnen. Gefahrloser wird die reine Säure durch Protonierung von NaN_3 mit geschmolzener Stearinsäure $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ bei 100–130 °C hergestellt (Auffangen von abdestillierender HN_3 in gekühlten Vorlagen).

Die Umwandlung von Hydrazin (als Hydrat) in Stickstoffwasserstoffsäure gelingt durch Einwirkung von Salpetriger Säure (bzw. Salpetrigsäureester) in Ether bei 0 °C in Gegenwart von Natriummethylat (zur Salzbildung, vgl. Geschichtliches).

$$HNO_2 + H_4N_2 \longrightarrow HN_3 + 2\,H_2O.$$

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Die wasserfreie Stickstoffwasserstoffsäure ist eine farblose, giftige (vgl. Physiologisches, ebenso toxisch wie HCN), leicht bewegliche, bei 35.7 °C siedende und bei −80 °C erstarrende, stark endotherme ($\Delta H_f = +264\,kJ\,mol^{-1}$) Flüssigkeit (Dichte = $1.126\,g\,cm^{-3}$ bei 0 °C) von durchdringendem, unerträglichem Geruch.

Struktur. Der Bindungszustand von $HN_3 = HN_\alpha N_\beta N_\gamma$ lässt sich im Sinne der Mesomerie [a ⟷ b ⟷ c] beschreiben (S. 1025, 370), wobei den Grenzstrukturen in Richtung (a), (b), (c) abnehmendes Gewicht zukommt. Demgemäß sind die beiden NN-Bindungsabstände im HN_3-Molekül verschieden groß (im Falle von gasförmigem HN_3 $N_\alpha/N_\beta/N_\beta/N_\gamma = 1.243/1.154$ Å), während das zugehörige Azid-Ion N_3^- (s. unten) gemäß der Valenzstrichformel (d) gleiche NN-Abstände (1.18 Å) aufweist (ber. für NN-Einfach-/Doppel-/Dreifach-Bindung = 1.40/1.20/1.10 Å). Die N_3-Kette ist als Folge einer schwachen Beteiligung der Grenzstruktur (c) an der Mesomerie (vgl. X−N=O, S. 826) leicht gewinkelt (173.3°), während das N_3-Ion als 16-Elektronenspezies (S. 390) linear strukturiert ist ($D_{\infty h}$-Symmetrie). Die HN_α-Bindungslänge beträgt in HN_3 (gasf.) 1.015 Å, was einer Einfachbindung entspricht, der $HN_\alpha N_\beta$-Bindungswinkel 108.8°, was auf eine sp^3-Hybridisierung des H-gebundenen N-Atoms deutet und zudem ein hohes Gewicht der Grenzstruktur (a) anzeigt. Insgesamt ist HN_3 planar- und bezüglich seiner Außenatome H und N *trans*-konformiert (C_S-Symmetrie). Das Molekül lässt sich demgemäß in guter Näherung durch die Formel (e) mit R = H beschreiben (vgl. Abb. 14.10).

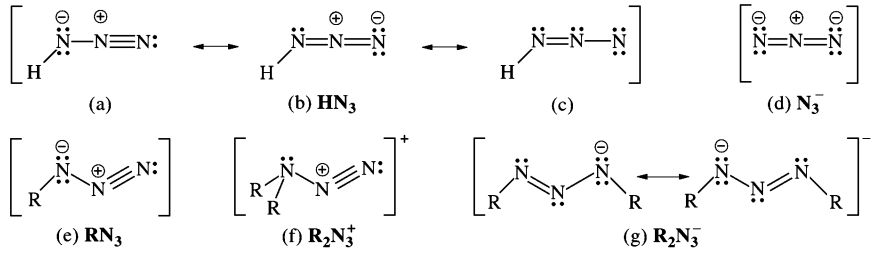


Abb. 14.10

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Säure-Base-Verhalten. Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ist im Gegensatz zum schwach basischen Ammoniak NH_3 und Hydrazin N_2H_4 eine schwache Säure von der Stärke der Essigsäure:

$$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^- \quad (K_S = 1.2 \cdot 10^{-5};\ pK_S = 4.92)$$

Eine 0.1-molare wässerige Lösung ist demnach zu etwa 1% dissoziiert. Umgekehrt wirkt das Azid-Ion N_3^- (vgl- Abb. 14.10) als Base, sodass Alkali- oder Erdalkalimetallazide als typische

Salze von HN_3 in wässeriger Lösung ähnlich wie Acetate teilweise hydrolysieren (vgl. S. 227): $NaN_3 + H_2O \rightleftharpoons NaOH + HN_3$. Die Säurewirkung von HN_3 und Basewirkung von N_3^- (vgl. Abb. 14.10) kommt auch in der Bildung eines Wasserstoffbrückenaddukts $[N_3{-}H \cdot\cdot N_3]^-$ mit einer nahezu linearen unsymmetrischen Brücke (S. 173) zum Ausdruck (NN ··NN-Diederwinkel 66°).

Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 ist als Base – anders als N_3^- überaus schwach und bildet nur mit den stärksten Säuren Salze $H_2N_3^+X^-$ (X^- u. a. AsF_6^-, SbF_6^-, BF_4^-), z. B. $HN_3 + HF/SbF_5 \longrightarrow H_2N_3^+SbF_6^-$. Im Kation $H_2N_3^+$ (C_S-Symmetrie) sind beide H-Atome an das N_α-Atom geknüpft (f, R = H), wobei im Zuge der Protonierung von HN_3 die $N_\alpha N_\beta$-Bindung verlängert, die $N_\beta N_\gamma$-Bindung verkürzt wird, entsprechend einer Erhöhung des Gewichts der Grenzstruktur (a) an der Mesomerie (Abstände $HN_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\gamma$= 1.008/1.295/1.101 Å; Winkel $HN_\alpha H/HN_\alpha N_\beta/N_\alpha N_\beta N_\gamma$= 118/107/175.3°).

Die Grenzstruktur (a) der HN_3-Mesomerieformel weist auf Basizität des N_α-Atoms, die Grenzstruktur (c) auf Acidität des N_γ-Atoms. Demgemäß sollte sich die Lewis-Base H^- unter Bildung des Anions $H_2N_3^-$ (g) an HN_3 addieren. Tatsächlich setzen sich jedoch Alkalimetallhydride mit HN_3 rascher unter H_2-Entwicklung zu Alkalimetallaziden um (s. oben). Organische Azide RN_3 (R = Organyl) reagieren demgegenüber als Lewis-Säuren mit Organylanionen R^- als Lewis-Basen unter Bildung von »Triazeniden« $R_2N_3^-$ (S. 786), deren Bindungszustand durch die Mesomerie (g) beschreibbar ist (gleichlange NN-Bindungen der Ordnung um 1.5 bei Vorliegen gleichartiger Reste R). Lewis-saures Verhalten zeigt HN_3 auch hinsichtlich Phosphanen: $HN_3 + PPh_3 \longrightarrow \{HN{=}N{-}NPPh_3\} \longrightarrow N_2 + HNPPh_3$. Die Umsetzung ist im Falle organischer Azide als »Staudinger-Reaktion« bekannt (die intermediär gebildeten »Staudinger Addukte« lassen sich in einigen Fällen isolieren).

Thermisches Verhalten. Eine der hervorstechendsten Eigenschaften der flüssigen Stickstoffwasserstoffsäure ist der – durch Erhitzen oder durch Schlag leicht auszulösende – explosionsartige Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff, bei der große Wärmemengen frei werden:

$$2\,HN_3(fl) \longrightarrow 3\,N_2 + H_2 + 528.4\,kJ.$$

Wässerige Lösungen bis zu einem Gehalt von 20% HN_3 sind demgegenüber gefahrlos zu handhaben, zersetzen sich aber bei Anwesenheit von fein verteiltem Pt als Katalysator gemäß $HN_3 + H_2O \longrightarrow NH_2OH + N_2$ in Hydroxylamin (S. 818) und Stickstoff. Leitet man gasförmige Stickstoffwasserstoffsäure bei niedrigen Drücken durch ein erhitztes Rohr, so erfolgt Zersetzung nach $HN_3 \longrightarrow HN + N_2$ in Nitren (S. 779) und Stickstoff.

Auch die salzartig aufgebauten Alkalimetallazide zersetzen sich, und zwar unter Bildung von Stickstoff und Alkalimetallnitrid im Falle von LiN_3 bzw. Stickstoff und Alkalimetall im Falle der übrigen Azide M^IN_3. Mit wachsender Ausdehnung des Kations, d. h. mit zunehmender »Verdünnung« des N_3-Ions, erfolgt der Zerfall abnehmend heftig (LiN_3 explodiert bei 250 °C mit lautem Knall; CsN_3 schmilzt bei 310 °C unzersetzt):

$$3\,LiN_3 \longrightarrow Li_3N + 4\,N_2; \quad 2\,MN_3 \longrightarrow 2\,M + 3\,N_2 \quad (M = Na{-}Cs)$$

Die Erdalkalimetallazide $M(N_3)_2$ zerfallen in Nitride M_3N_2 und Stickstoff, wobei die Zersetzung im Falle des Bariumdiazids über Ba_3N_4 führt: $3\,Ba(N_3)_2$ (200 °C) $\longrightarrow Ba_3N_4 + 7\,N_2$; Ba_3N_4 (250 °C) $\longrightarrow Ba_3N_2 + N_2$ (Ba_3N_4 enthält wohl Ionen N_2^{2-}/N^{3-} oder möglicherweise N_2^{3-}, vgl. S. 1464). Die mehr kovalent aufgebauten Schwermetallazide wie $Pb(N_3)_2$, AgN_3, $Cd(N_3)_2$, $Hg(N_3)_2$ detonieren bei stärkerem Erhitzen, besonders aber auf Schlag, sehr heftig. Entsprechendes gilt für viele überwiegend kovalent aufgebaute Halb- und Nichtmetallazide, sodass also beim Umgang mit Aziden immer höchste Vorsicht geboten ist.

Redox-Verhalten. (vgl. Potentialdiagramme auf S. 817). Die Stickstoffwasserstoffsäure ist sowohl ein kräftiges Oxidationsmittel als auch starkes Reduktionsmittel:

$$HN_3 + 3\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons N_2 + NH_4^+ \,(E^\circ = +1.96\,V); \quad 2\,HN_3 \longrightarrow 2\,H^+ + 3\,N_2 + 2\,e^- \,(E^\circ = -3.09\,V).$$

Daher löst sie wie Salpetersäure eine Reihe von Metallen oxidierend ohne Wasserstoffentwicklung auf (z. B. Mn $\longrightarrow$ Mn^{2+}, Fe $\longrightarrow$ Fe^{2+}, Cu $\longrightarrow$ Cu^{2+}, Zn $\longrightarrow$ Zn^{2+}) und reduziert z. B. I_2 (in Gegenwart von etwas $S_2O_3^{2-}$ als Katalysator) und Ce(IV)-Salze unter quantitativer Bildung von Stickstoff, was man zur Analyse der betreffenden Verbindungen nutzen kann. Mit Salpetriger Säure entsteht Stickstoff und Distickstoffoxid (S. 814, 828):

$$HN_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2O + N_2 + H_2O$$

Verwendung. Unter den Aziden nutzt man die Alkalimetallazide M^IN_3 (M^I = Na–Cs) zur Reindarstellung von Alkalimetallen bzw. von spektralreinem Stickstoff, darüber hinaus zur Synthese von Elementaziden (s. unten), die Schwermetallazide, insbesondere $Pb(N_3)_2$ (gewinnbar aus $Pb(NO_3)_2$ und NaN_3) in der Sprengstofftechnik zur Einleitung der Detonation (»Initialzündung«) von Schieß- und Sprengstoffen.

Azide

Überblick. Mit Ausnahme der Edelgase sowie des Schwefels, Selens und Stickstoffs existiert von jedem Hauptgruppenelement (und wohl von jedem Nebengruppenelement) mindestens ein binäres Azid. Die Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und das Azid-Ion N_3^- ähneln hierbei in vielen Eigenschaften der Chlorwasserstoffsäure HCl und dem Chlorid-Ion Cl^- (die Elektronegativitäten von Cl und N_3 sind etwa gleich groß). So fällt aus schwach sauren HN_3-Lösungen bei Zugabe von AgN_3 ein käsiger Niederschlag von Silberazid AgN_3 aus, der dem Silberchlorid AgCl täuschend ähnlich sieht; auch sind die Salze $Hg_2(N_3)_2$, $Pb(N_3)_2$, CuN_3 und TlN_3 wie die analogen Chloride in Wasser unlöslich oder schwerlöslich. Wie HCl bildet HN_3 nicht flüchtige, mehr oder weniger elektrovalent gebaute Metallsalze (z. B. (Li – Cs)N_3, (Be – Ba)$(N_3)_2$, TlN_3, CuN_3, AgN_3, $Pb(N_3)_2$, $Zn(N_3)_2$, $Cd(N_3)_2$) und flüchtige, mehr oder weniger kovalent gebaute Derivate mit N-gebundenem Halb- oder Nichtmetall. Unter letzteren seien genannt: die den Interhalogenen entsprechenden Halogenazide FN_3, ClN_3, BrN_3, IN_3, die den Sulfuryl-, Nitrosyl-, Phosphoryl- und Carbonylchloriden entsprechenden Azide $SO_2(N_3)_2$, $NO(N_3)$, $NO_2(N_3)$, $PO(N_3)_3$, $CO(N_3)_2$ sowie die den Elementchloriden entsprechenden Elementazide $O(N_3)_2$, $Te(N_3)_4$, $P(N_3)_3$, $P(N_3)_5$, $As(N_3)_3$, $As(N_3)_5$, $Sb(N_3)_3$, $Sb(N_3)_5$, $Si(N_3)_4$, $Ge(N_3)_4$, $B(N_3)_3$, $Al(N_3)_3$, $Ga(N_3)_3$, TlN_3 (bzgl. Einzelheiten vgl. bei den betreffenden Elementen; schwerere Chalkogenazide $Y(N_3)_2$ sowie das Stickstoffazid $N(N_3)_3$ sind – anders als Halogenazide XN_3 sowie schwerere Pentelazide $Z(N_3)_3$ – unbekannt; doch lassen sich Azidoamine $R_2N{-}N_3$ mit R = CH_3, SO_2F gewinnen). Wie Cl^- so kann auch N_3^- in anionischen und kationischen homoleptischen Azidokomplexen als einfach mit dem Komplexzentrum gebundener Ligand fungieren, wobei dem Zentrum folgende Koordinationszahlen zukommen können: zwei (linear in $H(N_3)_2^-$, $Ag(N_3)_2^-$, $I(N_3)_2^-$, gewinkelt in $I(N_3)_2^+$), drei (trigonal-planar in $C(N_3)_3^+$, T-förmig in $Te(N_3)_3^+$), vier (tetraedrisch in $B(N_3)_4^-$, $Ga(N_3)_4^-$, $Mn(N_3)_4^{2-}$, $Zn(N_3)_4^{2-}$, $P(N_3)_4^+$, $As(N_3)_4^+$; wippenförmig in $As(N_3)_4^-$; quadratisch-planar in $M(N_3)_4^{2-}$ mit M = Pd, Cu, Au), fünf (quadratisch-pyramidal in $Te(N_3)_5^-$; trigonal-bipyramidal in $Fe(N_3)_5^{2-}$), sechs (oktaedrisch in $P(N_3)_6^-$, $As(N_3)_6^-$ sowie $M(N_3)_6^{2-}$ mit M = Ge, Sn, Pb, Pt; verzerrt-oktaedrisch in $Te(N_3)_6^{2-}$). Darüber hinaus tritt N_3^- als Brückenligand auf z. B. in $[Mn(N_3)_3^-]_\infty$, $[Fe_2(N_3)_{10}]^{4-}$, $[Co(N_3)_8^{2-}]_\infty$, $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$, $[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$ oder $[Cd(N_3)_3^-]_\infty$ (Näheres weiter unten).

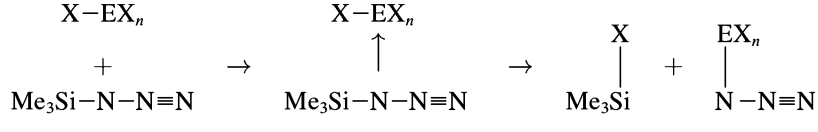
Man zählt daher das Azid-Ion zu den Pseudohalogenid-Ionen (s. unten), obwohl es nicht wie andere Pseudohalogenide ein zugehöriges Pseudohalogen $(N_3)_2$ bildet (z. B. führt die Elektrolyse wässeriger Lösungen von Alkalimetallaziden nicht zu H_2 und N_6, sondern zu H_2 und energiearmem Distickstoff: $N_6 \longrightarrow 3\,N_2 + 790\,kJ$). Doch sind eine Reihe von Verbindungen der Azidgruppe mit Halogenen (vgl. Halogenazide, oben) sowie anderen Pseudohalogeniden (s. unten, zugänglich).

Darstellung. Azide lassen sich in Ether durch Umsetzung von Stickstoffwasserstoffsäure mit Metallhydriden oder Organylmetallverbindungen gewinnen ($MH_n + n\,HN_3 \longrightarrow M(N_3)_n + n\,H_2$;

$MR_n + n\,HN_3 \longrightarrow M(N_3)_n + nRH$) oder durch Reaktion von Alkalimetalloxiden mit Elementhalogeniden ($MCl_n + nNaN_3 \longrightarrow M(N_3)_n + n\,NaCl$; auf diesem Wege sind auch teilhalogenierte Elementazide zugänglich). Darüber hinaus bilden sich Azide aus Halogenaziden sowie – besonders einfach und gefahrlos – Trimethylsilylazid (gewinnbar aus Me_3SiCl und NaN_3 in Ether) und Elementhalogeniden (z. B. $SnCl_4 + 2\,ClN_3 \longrightarrow SnCl_2(N_3)_2 + 2\,Cl_2$ (vgl. S. 800), $SnCl_4 + 2\,Me_3SiN_3 \longrightarrow SnCl_2(N_3)_2 + 2\,Me_3SiCl$).

Strukturen (vgl. Abb. 14.11). Analog der $HN_\alpha N_\beta N_\gamma$-Gruppierung der Stickstoffwasserstoffsäure sind die $EN_\alpha N_\beta N_\gamma$-Gruppen neutraler oder geladener Elementazide $X_mE(N_3)_n$ (X = anorganischer, organischer Rest; $m \geq 0$; vgl. oben), in welchen N_3 die Koordinationszahl eins aufweist, im Sinne der Formel (e) *trans*-konformiert mit $EN_\alpha N_\beta$- und $N_\alpha N_\beta N_\gamma$-Bindungswinkeln von ca. 113–5° und 172–3°. Als Beispiele für Monoazide seien die Halogenazide (e; R = F, Cl, Br, I) und das mit $NNNNN^+$, $OCNCO^+$, NCNNN, $NCNCN^-$ sowie $ONNNO^-$ (bisher unbekannt) isoelektronisches Nitrosylazid (h) genannt, als Beispiele für Spezies mit mehreren Azidgruppen das Komplexion $As(N_3)_6^-$ (i; analog $P(N_3)_6^-$, $Ge(N_3)_6^{2-}$, $Sn(N_3)_6^{2-}$, $Pb(N_3)_6^{2-}$, $Pt(N_3)_6^{2-}$). Azidgruppen können aber auch im Sinne der Formel (f) die Koordinationszahl zwei betätigen und verbrückend wirken, was zu mehrkernigen Komplexen führt. Als Beispiele seien genannt das in kondensierter Phase polymere IN_3 (k; $IN_\alpha I$ gewinkelt, $N_\alpha IN_\alpha$ linear, N_3 schwach gewinkelt), das dimere Cl_4SbN_3 (l; SbNSbN-Ring planar, N_α pyramidal, N_3 schwach gewinkelt, Sb verzerrt-oktaedrisch; analogen dimeren Bau zeigen $(Et_2O)BeCl(N_3)$, $Fe(N_3)_5^{2-}$, $Pd(N_3)_3^-$, $Cu(N_3)_3^-$), das trimere Cl_2BN_3 (m; BNBNBN-Ring twistförmig, N_α planar, N_3 schwach gewinkelt, B verzerrt tetraedrisch; analogen trimeren Bau weisen F_2BN_3, Br_2BN_3, Me_2AlN_3, Cl_2AlN_3 (?) auf), das polymere $Cd(N_3)_4^{2-}$ (n; vgl. dimeres Cl_4SbN_3; analogen polymeren Bau hat offensichtlich $Cl_2Sn(N_3)_2$). Allerdings wirkt N_3 nicht nur α,α- sondern auch α,γ-verbrückend wie in dimerem $(Ph_3P)_2CuN_3$ (o; gleiche NN-Abstände, N_3 linear, Cu verzerrt-tetraedrisch). Die Koordinationszahl drei weist N_3 in tetramerem $(CH_3)_3PtN_3$ auf, in welchem Pt und N abwechselnd an den Ecken eines Würfels lokalisiert sind, sodass also N_3 α,α,α-verbrückt vorliegt. Eine α,α,γ-Verbrückung von N_3 beobachtet man im polymeren Anion $Cu(N_3)_3^-$, wobei $Cu(N_3)_3^-$-Einheiten wie in $[Cd(N_3)_2]_x$ (n) zu Ketten (α,α-Brücken) und diese miteinander zu Schichten verknüpft sind (α,γ-Brücken). Die Koordinationszahl vier haben N_3-Gruppen in AgN_3 (zusätzlich zu den vier näheren noch vier entferntere AgN-Kontakte), die Koordinationszahl sechs N_3-Gruppen in NaN_3 (zusätzlich zu den sechs näheren noch zwei entferntere NaN-Kontakte), die Koordinationszahl acht N_3-Gruppen in KN_3, RbN_3, CsN_3. In letzteren Fällen liegt im Sinne des Formelbildes (p) eine kubisch-einfache (exakter: tetragonal-einfache) Packung von Azid-Ionen vor (durch Kalotten symbolisiert; gleiche NN-Abstände, N_3 linear) mit Alkalimetallionen in allen kubischen Lücken (vgl. CsCl-Struktur).

Eigenschaften. Wie die Stickstoffwasserstoffsäure sind auch deren »Derivate« MN_3 bzw. RN_3 mit stärker elektrovalent gebundenem Metall M bzw. mehr kovalent gebundenem Nichtmetallresten R mehr oder weniger explosiv, wobei die thermische Zersetzlichkleit mit wachsender Raumerfüllung von M bzw. R als Folge einer »Azidverdünnung« deutlich sinkt (z. B. explosives H_3SiN_3, beständiges Me_3SiN_3, nicht explosives $H_2N_3^+SbF_6^-$). Auch wirken die Azide RN_3 wie HN_3 sowohl als (Lewis-) Basen wie Säuren und addieren geeignete (Lewis-)Säuren bzw. Basen am N_α- bzw. N_γ-Atom (vgl. Formeln (f) und (g) sowie Azidstrukturen, oben). Unter den Reaktionen seien insbesondere die leicht erfolgenden Übertragungen von Azidgruppen mit Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (Me = CH_3) erwähnt, die wie folgt als Lewis-Säure-Base-Reaktion formuliert werden können (X = elektronegativer Rest wie z. B. Halogen):



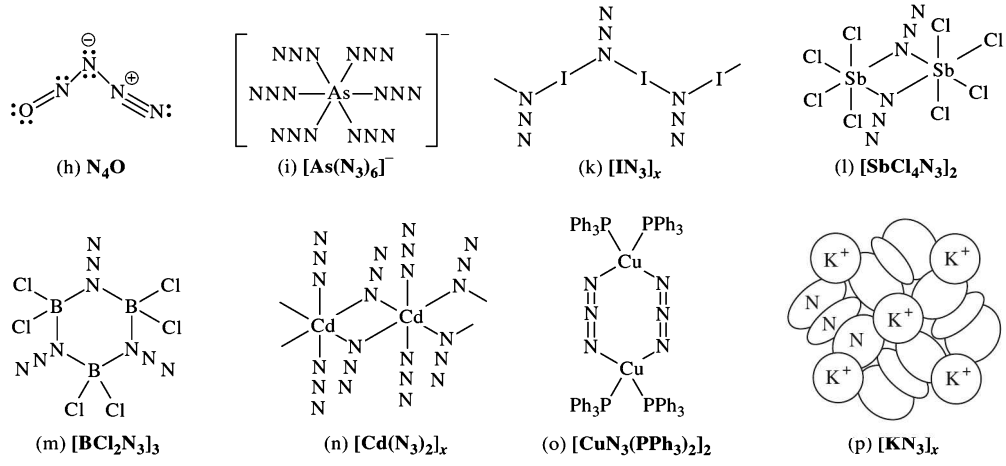


Abb. 14.11

Auf diese Weise lässt sich u. a. $BeCl_2$ in $BeCl(N_3)$ und $Be(N_3)_2$, $MgBr_2$ in $MgBr(N_3)$, MgI_2 in $Mg(N_3)_2$, BX_3 (X = F, Cl, Br) in $BX_2(N_3)$, $AlCl_3$ in $AlCl_{3-n}(N_3)_n$, Me_2AlCl in $Me_2Al(N_3)$, $SnCl_4$ in $SnCl_2(N_3)_2$, $SbCl_5$ in $SbCl_4(N_3)$ und $TeCl_4$ in $TeCl_3(N_3)$ sowie $TeCl_2(N_3)_2$ umwandeln. Auffallenderweise werden Schwefel- und Selenhalogenide von Me_3SiN_3 nicht in Azide überführt, da letztere – wohl intermediär entstehenden Spezies – unter vollständiger oder teilweiser Umwandlung des Azid-Stickstoffs in molekularen Stickstoff zerfallen. So reagiert $(NSCl)_3$ (S. 689) mit Me_3SiN_3 nicht zu $(NSN_3)_3$, sondern zu $(NS)_n$ und N_2 (vgl. aber die zu $(NP(N_3)_2)_3$ führende Einwirkung von Me_3SiN_3 auf $(NPCl_2)_3$). Auch verläuft die Umsetzung von Me_3SiN_3 und Se_2Cl_2 nicht zu $Se_2(N_3)_2$, sondern zu $Se_3N_2Cl_2$ (S. 727).

Pseudoelemente, Paraelemente

Atomgruppen (z. B. N_3; s. oben), deren Eigenschaften den Eigenschaften einer Gruppe von Elementen im Periodensystem (z. B. den Halogenen) ähneln, bezeichnet man als »Pseudoelemente«[7]. Sie sind dadurch gekennzeichnet, dass sie im anionischen Zustand die gleiche Ladung wie die betreffenden Elementanionen aufweisen (z. B. N_3^-, Cl^-), wobei die Ladung weitgehend symmetrisch verteilt sein muss (kleine Dipolmomente der Atomgruppen, z. B. null im Falle von N_3^-).

Zu den »Pseudohalogenen« Y zählt man etwa die Gruppen CN, N_3, OCN, CNO, SCN, SeCN (L. Birkenbach, K. Kellermann; 1925). Ihre Ähnlichkeit mit den Halogenen X drückt sich in verschiedener Weise aus: 1. Analog den Halogenwasserstoffsäuren HX existieren Pseudohalogenwasserstoffsäuren HY wie HCN (»Blausäure«), HNCO (»Isocyansäure«), HCNO (»Knallsäure«), HNCS (»Isothiocyansäure«), HN_3 (»Stickstoffwasserstoffsäure«), von denen sich Metallsalze MY_n mit den Anionen $Y^- = CN^-$ (»Cyanid«), NCO^- (»Cyanat«), CNO^- (»Fulminat«), NCS^- (»Thiocyanat«), N_3^- (»Azid«) und kovalente Nichtmetallverbindungen wie $Si(NCO)_4$, $P(CN)_3$ ableiten. 2. Wie die Halogenide X^- bilden auch die Pseudohalogenide Y^- schwer lösliche Salze: AgY, Hg_2Y_2, PbY_2. 3. Die Metallsalze MY_n bilden analog den Metallhalogeniden MX_n mit anderen Metallpseudohalogeniden Pseudohalogeno-Komplexe, z. B. des Typus $[M^{II}Y_4]^{2-}$ (M = Mn, Co, Ni, Pt), $[M^{IV}Y_6]^{2-}$ (M = Sn, Pb), $[M^{III}Y_6]^{3-}$ (M = Fe, Co) oder $[M^{II}Y_6]^{4-}$ (M = Fe). 4. Die Pseudohalogenid-Ionen Y^- lassen sich analog den Halogenid-Ionen X^- durch geeignete Oxidationsmittel zu flüchtigen Stoffen (Pseudohalogenen) Y–Y wie N≡C–C≡N (Sdp.

[7] pseudos (griech.) = Lüge; para (griech.) = nach, neben, bei. Pseudo und para drückt in der nichtsystematischen chemischen Nomenklatur eine scheinbare Beziehung eines Stoffs zu einem andern aus.

−21.17 °C, Smp. −27.9 °C), N≡C−S−S−C≡N (Smp. −2.5 °C), N≡C−Se−Se−C≡N (gelbes Pulver) entladen: $2\,Y^- \longrightarrow Y_2 + 2\,e^-$, wobei entsprechend den Interhalogenen X−X′ auch Interpseudohalogene Y−Y′ wie NC(N_3), NC(NCS), NC(NCSe), Cl(CN), ClN_3) möglich sind. 5. Den Polyhalogeniden X_3^- entsprechen Polypseudohalogenide Y_3^-, Y_2X^- und YX_2^- wie $(SCN)_3^-$, $(NC)_2I^-$ und $(NC)I_2^-$, den Interhalogenen XX_3' Interpseudohalogene YX_3 und XY_3 wie $(NCS)Cl_3$, $(NCS)Br_3$ bzw. $I(NCO)_3$, $I(NCS)_3$. 6. Die Pseudohalogene Y_2 reagieren mit Alkalilaugen häufig wie die Halogene X_2 unter Disproportionierung (z. B.: $(CN)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$), zeigen vielfach analoge Additionsreaktionen (z. B. $(SCN)_2 + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow SCN{-}C_2H_4{-}NCS$) und setzen aus Halogenid-Ionen von weniger positivem Normalpotential das Halogen in Freiheit (z. B. $(SCN)_2 + 2\,I^- \longrightarrow 2\,SCN^- + I_2$).

Zu den »Pseudochalkogenen« zählt man andererseits die Gruppen CC, NCN, CNN, CCO, $C(CN)_2$ (H. Köhler; 1970). Ihre Ähnlichkeit mit den Chalkogenen zeigt sich u. a. in der Bildung von Wasserstoffverbindungen wie H_2C_2 (»Acetylen«), H_2NCN (»Cyanamid«), H_2CNN (»Diazomethan«), H_2CCO (»Keten«), Salzen wie $M_2^IC_2$, M_2^INCN, M_2^ICNN, M_2^ICCO, ungeladenen Pseudochalkogenen (z. B. NCN=NCN), kovalenten Verbindungen (z. B. R_2NCN, Me_2SNCN), Pseudochalkogeno-Anionen (z. B. $NO_2(NCN)^-$, $CS_2(NCN)^{2-}$, $PO_{4-n}(NCN)_3^{3-}$; vgl. hierzu NO_3^-, CS_3^{2-}, PO_4^{3-}).

Das Pseudoelement-Konzept schließt deutlich an den schon lange bekannten »Cyanidverschiebungssatz« (H. W. Madelung, F. Kern; 1922) an, wonach Atome durch Aufnahme von $a(=1,2,3)$ Cyanogruppen die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome annehmen):

C	**N**	**O**	**F**	**C**	**N**	**O**	**F**
	CCN	NCN	OCN		CF	NF	OF
		$C(CN)_2$	$N(CN)_2$			CF_2	NF_2
			$C(CN)_3$				CF_3

Entsprechend der Zusammenstellung (linke Seite) verhalten sich somit die Atomgruppen OCN, $N(CN)_2$, $C(CN)_3$ wie Fluor und NCN, $C(CN)_2$ wie Sauerstoff. Unter Berücksichtigung des auf S. 145 behandelten Isosterie-Konzepts (I. Langmuir; 1919) ist dann auch das mit OCN isoelektronische Teilchen N_3 mit Fluor und das mit NCN isoelektronische Teilchen CCO mit Sauerstoff vergleichbar.

Die Konzepte der Pseudoelemente, der Hydridverschiebung (S. 760) und Cyanidverschiebung lassen sich nach einem Vorschlag von A. Haas (1982) verallgemeinern: Atome nehmen durch Aufnahme von a bindenden Elektronen der Bindungspartner (Atome, Atomgruppen) die Eigenschaften der im Periodensystem um a Ordnungszahlen höheren Atome einer Elementgruppe an. Hiernach werden gemäß obiger Zusammenstellung (rechte Seite) Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlenstoff nach Verknüpfung mit einem, zwei bzw. drei Fluoratomen (Beisteuerung jeweils eines Elektrons zur Element-Fluor-Bindung) halogenähnlich, Stickstoff bzw. Kohlenstoff nach Verknüpfung mit einem bzw. zwei Fluoratomen chalkogenähnlich, während etwa Kohlenstoff nach Verknüpfung mit einem Stickstoffatom (Beisteuerung von drei Elektronen zur Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung) wiederum halogenanaloge Eigenschaften aufweisen sollte. Man spricht auch von »Paraelementen«[7] und bezeichnet demgemäß die Gruppen OF, NF_2, CF_3, CN als Parahalogen, die Gruppen NF, CF_2 als Parachalkogen. Tatsächlich sind die Eigenschaftsanalogien der Elemente mit den Paraelementen in der Regel stärker ausgeprägt als mit den Grimm'schen Pseudoelementen; sie treten insbesondere bei vergleichbaren Elektronegativitäten der Elemente mit den Paraelementen deutlich hervor.

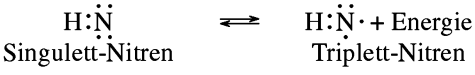
Noch allgemeiner als das Pseudoelement und Paraelement-Konzept, einschließlich der Hydrid-, Cyanid- und Element-Verschiebungssätze ist das »Isolobal-Prinzip«, das auf S. 1622 eingehender besprochen wird.

1.2.5 Nitren NH

Die Darstellung von instabilem »Nitren« (»Azen«, »Monoimin«) NH erfolgt am einfachsten durch thermische, photolytische oder entladungs-elektrische Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure:

$$36\,kJ + HN{=}N{=}N \longrightarrow NH + N{\equiv}N$$

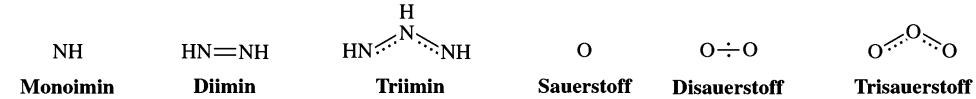
Die für den Ablauf der schwach endothermen Reaktion tatsächlich benötigte, den Wert von 36 kJ weit übersteigende Energie dient zur Überwindung der beachtlichen Reaktions-Aktivierungsenergie, die darauf zurückzuführen ist, dass formal zunächst angeregtes, energiereicheres, nur gepaarte Elektronen enthaltendes »Singulett«-Nitren gebildet wird, welches anschließend unter Abgabe von Energie E rasch in nicht angeregtes, energieärmeres, zwei ungepaarte Elektronen enthaltendes »Triplett«-Nitren (Grundzustand) übergeht (tatsächlich erfolgt die Singulett-Triplett-Umwandlung im Zuge der HN_3-Zersetzung):



Singulett-Nitren ⟷ Triplett-Nitren

Die Triplett-Struktur des Nitrens im Grundzustand folgt zwangslos aus dem für das zweiatomige Teilchen HF (Abb. 10.36b auf Seite 386) abgeleiteten Energienieauschema der Molekülorbitale. Da HN zwei Valenzelektronen weniger als HF besitzt, sind die obersten mit Elektronen besetzten Orbitale von HN – nämlich energieentartete π-Molekülorbitale – nicht wie in HF vollständig mit 4, sondern nur zur Hälfte mit 2 Elektronen besetzt, wobei die beiden Elektronen gemäß der Hund'sche Regel jedes π-Orbital einzeln mit gleichem Spin besetzen.

Triplett-Nitren ist zwar gegen Zerfall in atomaren Wasserstoff und Stickstoff stabil, aber gegen Zerfall in molekularen Wasserstoff und Stickstoff außerordentlich instabil ($NH \longrightarrow \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}H_2 + 331\,kJ$ gegenüber $360\,kJ + NH \longrightarrow N + H$). Nitren lässt sich deshalb nur bei tiefsten Temperaturen ($< 40\,K$) in einer Matrix z. B. von festem Argon längere Zeit unzersetzt halten. Bei Raumtemperatur zerfällt NH in der Gasphase bereits in einigen millionstel Sekunden, z. B. unter Bildung von Stickstoff und Wasserstoff ($2\,NH \longrightarrow N_2 + H_2 + 662\,kJ$) und oligomerisiert wie in Abbildung 14.12 dargestellt zu Diimin $(NH)_2$ ($2\,NH \longrightarrow N_2H_2 + 528\,kJ$; s. unten) oder gar zu Triimin $(NH)_3$ (S. 784), womit sich die mit Sauerstoff isoelektronische NH-Gruppe analog Sauerstoff verhält (s. dort):



Monoimin **Diimin** **Triimin** **Sauerstoff** **Disauerstoff** **Trisauerstoff**

Abb. 14.12

Unter den weiteren Reaktionen des bisher chemisch noch wenig untersuchten Nitrens seien hervorgehoben: die zu Salpetriger Säure, zu Diimin bzw. zu Ethylenimin führenden Umsetzungen von festem NH mit Sauerstoff ($O_2 + NH \longrightarrow HNO_2$), mit Stickstoffwasserstoffsäure ($HN_3 + NH \longrightarrow HN{=}NH + N_2$) bzw. mit Ethylen ($C_2H_4 + NH \longrightarrow C_2H_4(NH)$) bei tiefen Temperaturen sowie die zu – seinerseits weiterreagierendem – Ethylnitren führende Umsetzung von gasförmigem NH mit Ethylen bei Raumtemperatur ($C_2H_4 + NH \longrightarrow C_2H_5N$).

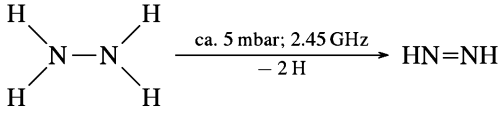
1.2.6 Diimin N_2H_2

Darstellung. Die Muttersubstanz der organischen Azoverbindungen RN=NR, das bei Raumtemperatur instabile »Diimin« HN=NH (»Diazen«, »Azowasserstoff«) lässt sich durch Dehydrierung von Hydrazin bzw. durch Umwandlung von Azoverbindungen bzw. durch Hydrierung

von Stickstoff gewinnen – schematisch:

$$N_2H_4 \xrightarrow[-\,2\,H]{\text{Dehydrierung}} N_2H_2; \quad N_2R_2 \xrightarrow[+\,2\,H^+;\ -\,2\,R^+]{\text{Umwandlung}} N_2H_2; \quad N_2 \xrightarrow[+\,2\,H]{\text{Hydrierung}} N_2H_2$$

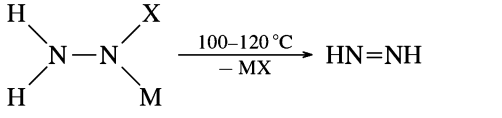
Die Dehydrierung von Hydrazin kann z. B. durch Einwirkung von Energie (Wärme, Licht, elektrische Entladung) erfolgen. Besonders bewährt hat sich die Zersetzung von gasförmigem Hydrazin in einer Mikrowellenentladung bei vermindertem Druck:



(14.7)

Diimin entsteht hierbei neben Ammoniak (Hauptprodukt), Stickstoff sowie einigen anderen Stickstoffwasserstoffen in Spuren (z. B. N_3H_3) und kann zusammen mit Ammoniak bei tiefen Temperaturen ausgefroren werden. Die beim raschen Aufwärmen derartiger Tieftemperaturkondensate bis oberhalb ihres Schmelzpunktes (ca. −80 °C) erhältlichen, kräftig gelben Lösungen von Diimin in flüssigem Ammoniak zersetzen sich rasch.

Auch auf chemischem Wege lässt sich Hydrazin zu Diimin dehydrieren. So entsteht es etwa in wässeriger oder alkoholischer Lösung als Reaktionszwischenprodukt bei der Oxidation von Hydrazin mit Oxidationsmitteln wie O_2 oder H_2O_2 in Anwesenheit von Cu^{2+} als Katalysator. Als Reaktionsendprodukt kann es in präparativem Maßstab durch thermische Zersetzung des Hydrazinderivats N_2H_2XM (X = Tosylrest p-$CH_3C_6H_4SO_2$, M = Alkalimetall) gewonnen werden:



(14.8)

Zur Isolierung wird das nach (14.8) im Hochvakuum erzeugte gasförmige Diimin an Glasflächen, die auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs (−196 °C) gekühlt sind, niedergeschlagen.

Zur intermediären Bildung von N_2H_2 in Lösung kann man auch nichtmetalliertes Tosylhydrazin N_2H_3X (M = H in (14.8); X = Tosyl) in Anwesenheit von Basen (z. B. Triethylamin NEt_3) erhitzen. Darüber hinaus zerfallen auch andere Hydrazinderivate N_2H_3X mit negativen Resten X wie Cl, OH, NH_2 nach (14.8) unter N_2H_2-Bildung. Letztere Hydrazinderivate entstehen ihrerseits als Zwischenprodukte bei der elektrophilen Aminierung von NH_2X (z. B. Chloramin NH_2Cl, Hydroxylamin NH_2OH, Hydrazin NH_2NH_2) mit Ammoniakderivaten NH_2Y wie Chloramin NH_2Cl (Y = Cl) oder Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure NH_2OSO_3H (Y = SO_3H): $NH_2Y + NH_2X \longrightarrow NH_2{-}NHX + HY$ (vgl. S. 784, 793, 845).

Eine bequeme Methode zur Erzeugung von Diimin in Lösung durch Umwandlung von Azoverbindungen stellt die Protolyse von Azodicarbonat $^-OOC{-}N{=}N{-}COO^-$ in Wasser bzw. Alkohol bei 0–25 °C bzw. in Dichlormethan bei −78 °C dar:

$$^-OOC{-}N{=}N{-}COO^- \xrightarrow[-\,2\,CO_2]{+\,2\,H^+} HN{=}NH \qquad (14.9)$$

Die Hydrierung von Stickstoff zu Diimin kann durch Umsetzen von N_2 mit speziellen Reduktionssystemen (z. B. $V(OH)_2/Mg(OH)_2/KOH$ bzw. MoO_4^{2-}/Cystein/ATP/$NaBH_4$ bzw. $Na_2S_2O_4$/Phosphatpuffer) erfolgen. Letztere Methode hat jedoch nur geringe Bedeutung für die Gewinnung von Diimin.

Physikalische Eigenschaften. Reines festes, unterhalb −180 °C metastabiles Diimin (gewonnen durch Tieftemperatur-Abscheidung des thermisch aus Natriumtosylhydrazid erhältlichen Gases) ist leuchtend gelb. Die nicht unzersetzt sublimierbare, sehr lichtempfindliche endotherme Verbindung ($\Delta H_f(g)$ = ca. +140 kJ mol^{-1}) liegt bei tiefer Temperatur in der trans-Form

vor (C_{2h}-Symmetrie), die thermodynamisch vor der *cis*-Form (C_{2v}-Symmetrie) etwas (nur wenige kJ mol^{-1}) und vor der *iso*-Form (C_{2v}-Symmetrie; $\Delta H_f(g)$ = ca. +188 kJ mol^{-1}) um ca. 48 kJ mol^{-1} bevorzugt ist (von allen N_2H_2-Formen existieren isolierbare organische, von *trans*- und *cis*-Diazen auch isolierbare anorganische Derivate sowie von *iso*-Diazen Komplexe, z. B. $[MoHal_2(PR_3)_3(NNH_2)]$).

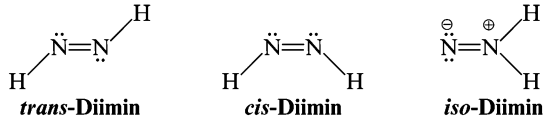


Abb. 14.13

Bei Raumtemperatur setzt sich möglicherweise *cis*-Diimin mit *trans*-Diimin ins Gleichgewicht (s. unten). Das bisher nur durch Thermolyse von Cäsiumtosylhydrazid im Hochvakuum nach (14.8) erhältliche gasförmige *iso*-Diimin (»Amino-nitren« $[\dot{\ddot{N}}-\ddot{N}H_2 \rightleftharpoons \ddot{N}=NH_2]$ ist wesentlich instabiler als *trans*-Diimin und lässt sich selbst an stark gekühlten Glasflächen nur unter teilweiser Zersetzung als farbloser, unterhalb −240 °C metastabiler Festkörper niederschlagen. Iso-Diimin lässt sich auch durch Photolyse von Aminoisocyanat H_2NNCO in einer Argonmatrix bei 12 K erzeugen und untersuchen.

Strukturen. Nach Berechnungen und Mikrowellen-Studien betragen die Abstände HN/NN und der Winkel HNN in gasförmigen *trans*-Diazen 1.029 Å/1.247 Å/106.3°, in matrixisolierten iso-Diazen 1.037 Å/1.221 Å/124.1°. Für *cis*-N_2H_2 wurde der NN-Abstand zu 1.21 Å und der HNN-Winkel zu 108° berechnet. Aus massenspektroskopischen Untersuchungen folgt die NN-Dissoziationsenergie zu 511 kJ mol^{-1}, die NH-Dissoziationsenergie zu 339 kJ mol^{-1}, was für das Vorliegen einer NN-Doppel- sowie einer NH-Einfachbindung spricht (zum Vergleich: $DE_{NN}/_{NH}$ [kJ/mol] ≈ 251/289 (N_2H_4), 327/184 (N_2H_3), 540/−38 (N_2H), 946/−(N_2)).

Elektronische Struktur und Farbe von Azoverbindungen. In trans-Diimin (Analoges gilt auch für cis-Diimin) sind die beiden Stickstoffatome sp^2-hybridisiert. Von den insgesamt sechs sp^2-Hybridorbitalen sind hierbei zwei mit den freien n-Elektronenpaaren der Stickstoffatome besetzt, zwei überlappen mit den ls-Orbitalen der Wasserstoffatome und zwei bilden die N−N-σ-Bindung (vgl. Abb. 14.14a).

Das bindende π-Molekülorbital für das π-Elektronenpaar ergibt sich dann (neben einem antibindenden unbesetzten π*-Molekülorbital) durch Interferenz der nicht in die sp^2-Hybridisierung einbezogenen p_z-Orbitale der Stickstoffatome (vgl. Abb. 14.14a). Aus der trigonal-planaren

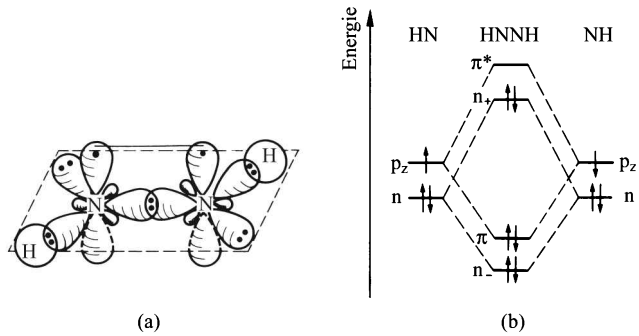


Abb. 14.14 Bindungsverhältnisse in *trans*-Diimin: (a) Veranschaulichung des σ- und π-Bindungssystems. (b) Energieniveauschema der inneren Molekülorbitale (nicht maßstabsgerecht).

Orientierung der sp^2-Hybridorbitale und der hierzu senkrechten Orientierung der für die π-Bindung verantwortlichen p-Orbitale folgt dann ähnlich wie im Falle von Ethylen (S. 403) die ebene Molekülgestalt. Die hierdurch bedingte, ungünstige »ekliptische« Anordnung der nichtbindenden n-Elektronenpaare führt zu einer starken, mit einer energetischen Aufspaltung von ca. 5.3 eV verbundenen quantenmechanischen Wechselwirkung der mit den nichtbindenden Elektronenpaaren besetzten sp^2-Hybridorbitale von N_2H_2 (Aufspaltung in *gauche*-Hydrazin nur 0.85 eV; s. dort). In Abb. 14.14b ist diese Aufspaltung der n-Energieniveaus in das n_-- und n_+-Energieniveau (zusammen mit der Aufspaltung der p_z-Energieniveaus in das π- und π^*-Energieniveau) schematisch wiedergegeben. Als Folge der starken Interferenzen der beiden n-Zustände kommt das n_+-Orbital, welches das höchste besetzte Molekülorbital darstellt, dem untersten unbesetzten Orbital (π^*-Orbital) energetisch sehr nahe (Abb. 14.14b). Infolgedessen liegt der $n_+ \rightarrow \pi^*$-Elektronenübergang im sichtbaren Bereich ($\lambda_{max} = 386$ nm, entsprechend 25 900 cm^{-1} bzw. 3.2 eV). N_2H_2 erscheint gelb.

Aus dem gleichen Grunde wie der Azowasserstoff N_2H_2 sind auch andere Azoverbindungen N_2R_2, für deren elektronische Struktur im Prinzip das bei N_2H_2 Besprochene gilt, farbig. Allerdings wird die Energie des $n_+ \rightarrow \pi^*$-Übergangs durch die an die Azogruppe gebundenen anorganischen bzw. organischen Reste R stark beeinflusst. In grober Näherung beobachtet man eine Verschiebung des $n_+ \rightarrow \pi^*$-Übergangs zu größeren Wellenlängen mit abnehmender Ligandenelektronegativität. Das Distickstoffdifluorid N_2F_2 (S. 799), die Hyposalpetrige Säure $N_2(OH)_2$ (S. 838) und ihre Ester $N_2(OR)_2$ sowie das Tetrazen $N_2(NH_2)_2$ (S. 786) und seine Abkömmlinge $N_2(NR_2)_2$ sind noch farblos. Gelbe Farbe haben die organischen Azoalkane $N_2(CR_3)_2$ sowie das Kalium-azodisulfonat $N_2(SO_3K)_2$ (s. dort). Azobenzol $N_2(C_6H_5)_2$ ist rot, Azodiphosphonsäureester $N_2(PO_3R_2)$ sind violett, Bis(silyl)- bzw. Bis(germyl)diimin $N_2(SiR_3)_2$ bzw. $N_2(GeR_3)_2$ sind blau.

Chemische Eigenschaften. Thermolyse und Photolyse. Festes *trans*-Diimin zersetzt sich ab etwa −180 °C hauptsächlich (zu ca. 92%) unter Disproportionierung in Stickstoff und Hydrazin (die Reaktionsenthalpien beziehen sich jeweils auf Gasreaktionen):

$$2\,N_2H_2 \xrightarrow{\text{Disproportionierung}} N_2 + N_2H_4 + 172\,kJ \qquad (14.10)$$

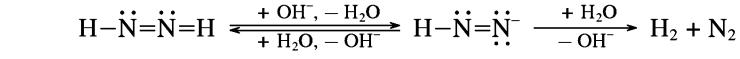
Darüber hinaus beobachtet man untergeordnet (ca. 1-%) Zerfall in Stickstoff und Wasserstoff:

$$N_2H_2 \xrightarrow{\text{Zerfall}} N_2 + H_2 + 140\,kJ \qquad (14.11)$$

Schließlich führt die Thermolyse von Diimin in ca. 3%-iger Ausbeute zu Ammoniumazid ($2\,N_2H_2 \longrightarrow NH_3 + HN_3 + 32$ kJ: »Dimerisierung« von Diimin) und in ca. 4%-iger Ausbeute zu Stickstoff und Ammoniak ($3\,N_2H_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 2\,NH_3 + 412$ kJ: »Spaltung« von Diimin). Die Disproportionierung (14.10) stellt auch für gelöstes sowie gasförmiges Diimin bei Temperaturen unterhalb 120 °C den praktisch ausschließlich beobachteten Thermolyseweg dar. Oberhalb 120 °C zersetzt sich gasförmiges Diimin zunehmend unter Zerfall (14.11) (z. B. 23% bei 180 °C). Zum Unterschied von festem ist gasförmiges Diimin bei Drücken unterhalb 10^{-3} Torr auch bei Raumtemperatur längere Zeit haltbar, da die N_2H_2-Disproportionierung (14.10) durch eine bimolekulare Reaktion erfolgt, welche bei niedrigen Reaktionsdrücken noch wenig wahrscheinlich ist (vgl. S. 406).

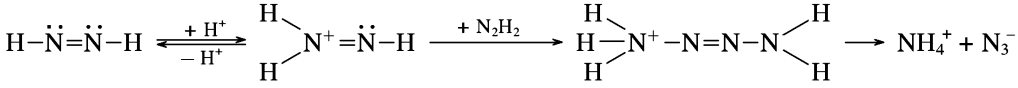
Festes *trans*-Diimin ist extrem lichtempfindlich; insbesondere Licht im Bereich des Absorptionsmaximums (350–400 nm) ist sehr wirksam und führt N_2H_2 in ein – seinerseits thermolabiles, farbloses – Photolysat über. Gasförmiges Diimin, welches photolysestabiler ist, zerfällt bei Lichteinwirkung ausschließlich gemäß (14.11). Entsprechendes gilt für *trans*-N_2H_2 in einer Tieftemperaturmatrix (13 K), das beim Bestrahlen – offenbar auf dem Wege über *cis*-N_2H_2 – in N_2 und H_2 zerfällt.

Säure-Base-Verhalten. Erzeugt man N_2H_2 in sehr basischer Lösung aus Tosylhydrazin N_2H_3X (X = Tosyl; vgl. Gl. (14.8)), so erhält man auf folgendem Wege als Reaktionsendprodukt ausschließlich Stickstoff und Wasserstoff, also Produkte des Zerfalls (14.11), der somit basenkatalysiert ist:



Diimin vermag hiernach als Säure zu wirken (bzgl. der Salze SrN_2 und BaN_2 mit dem N_2^{2-}-Ion vgl. S. 747, S. 1464).

Setzt man N_2H_2 andererseits in sehr saurer Lösung gemäß (14.9) in Freiheit, so steigt die Ausbeute von Ammoniak und Stickstoffwasserstoffsäure, also Produkte der N_2H_2-Dimerisierung (s. oben), die folglich säurekatalysiert ist. Der einleitende Schritt dieser Dimerisierung besteht wohl in einer Basereaktion von N_2H_2:



Das als Zwischenprodukt in der Reaktionsfolge formulierte Tetrazenium-Kation $N_4H_5^+$ (vgl. S. 787) entsteht als Endprodukt, falls die Reaktion bei tiefer Temperatur (−78 °C) durchgeführt wird. Da sich das Zersetzungsprodukt des Kations $N_4H_5^+$, die Stickstoffwasserstoffsäure, mit Diimin nach $HN_3 + N_2H_2 \longrightarrow NH_3 + 2\,N_2$ umsetzt (s. unten), bilden sich bei der säurekatalysierten N_2H_2-Zersetzung neben Ammoniumazid darüber hinaus Ammoniak und Stickstoff (Produkte der N_2H_2-Spaltung (s. oben)).

Als Lewis-Base kann sich *trans*-Diimin unter Betätigung der freien N-Elektronenpaare mit Metallatomen geeigneter Komplexfragmente L_nM zu Diimin-Komplexen $L_nM{\leftarrow}HN{=}NH$ mit L_nM z. B. $(Ph_3P)_2(CO)BrOs$ bzw. $L_nM{\leftarrow}HN{=}NH{\rightarrow}ML_n$ mit L_nM z. B. $(Pr_3P)LFe$ (L = vierzähniger Schwefelligand $SC_6H_4SC_2H_4SC_6H_4S$). Letzterer tiefblaue Komplex bildet sich u. A. aus $(Pr_3P)LFe$ in Tetrahydrofuran/Methanol und Diazen, welches als Gas (durch Thermolyse von $TosN_2H_3$) in die Lösung geleitet oder in der Lösung erzeugt wird (aus $K^+{}^-O_2C{-}N{=}N{-}CO_2^-K^+$/ Essigsäure). Damit ließ sich das N_2H_2-Intermediat erstmals direkt sichtbar machen.

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft von Diimin ist dessen Wirkung als Reduktionsmittel (Hydrierungsmittel). So überträgt festes Diimin seinen Wasserstoff bereits bei −180 °C auf sich selbst (vgl. (14.10)) und bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (−196 °C) auf molekularen Sauerstoff (Bildung von H_2O_2) sowie auf Tetrachlormethan (Bildung von $HCCl_3$ sowie H_2CCl_2 und HCl). Schwefelsäure wird von gasförmigem Diimin bei −100 °C zu SO_2, Phosphorpentaoxid zu P_4 reduziert. Mit Siliciumdioxid reagiert N_2H_2 demgegenüber nicht, sodass verdünnt-gasförmiges Diimin bedenkenlos durch Glasröhren geleitet werden kann. In der präparativen Chemie sind Hydrierungen von Mehrfachbindungen (z. B. $\rangle C{\equiv}C\langle$, $-C{\equiv}C-$, $-N{=}N-$, $\rangle C{=}N-$) mit intermediär in Lösung erzeugtem Diimin von großer Bedeutung, da sie – nach bisheriger Lehrmeinung – gemäß Abbildung 14.15 unter synchroner Übertragung von zwei *cis*-ständig angeordneten Wasserstoffatomen auf das Mehrfachbindungssystem erfolgen (»unkatalysierte stereospezifische Olefin-*cis*-Hydrierung«). Selbst sehr schwache Einfachbindungen werden demgegenüber von Diimin in Lösung im allgemeinen nicht angegriffen. Wegen der relativ kleinen Aktivierungsenergie für die Olefinhydrierung (vgl. Abb. 14.15) beeinflussen selbst geringfügige elektronische oder sterische Änderungen im Olefinbereich die Hydrierungsgeschwindigkeit beachtlich, sodass Hydrierungen mit Diimin in hohem Maße substratspezifisch sind. Da nach Abb. 14.15 die Bildung der (mehr den Produkten gleichenden) Hydrierungsübergangsstufe mit einer sterisch ungünstigen Annäherung der Olefinsubstituenten verbunden ist, wirkt sich eine Zunahme der Größe dieser Substituenten stark reaktionshemmend aus. Thermische Hydrierungen des Typus aus Abb. 14.15 verlaufen unter Erhalt der Or-

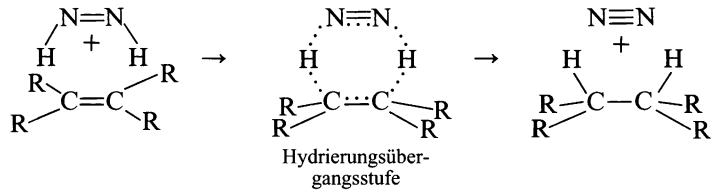


Abb. 14.15

bitalsymmetrie (S. 439) und sind deshalb erlaubt. Allerdings erfordert die stereospezifische *cis*-Hydrierung das Vorliegen von *cis*-Diimin, das sich aus intermediär gebildetem *trans*-Diimin erst durch vorangehende Umlagerung bilden muss, falls es nicht gleich primär im Zuge der N_2H_2-Freisetzung entsteht. Tatsächlich beobachtet man eine sehr unterschiedliche Wirksamkeit des aus unterschiedlichen Quellen erzeugten Diimins. So lassen sich Olefine bei 35 °C mit N_2H_2 aus Sulfonsäurehydraziden $N_2H_3SO_2R$ schlecht hydrieren, falls R = o-Nitrobenzol, aber gut, falls R = Triisopropylbenzol. Die Hydrierungsausbeuten mit gemäß (14.8) erzeugtem N_2H_2 nehmen mit sinkenden Temperaturen (120–50 °C) drastisch bis auf 0 % zugunsten der N_2H_2-Disproportionierung ab. Gemäß (14.9) erzeugtes N_2H_2 vermag demgegenüber selbst bei −78 °C Alkene zu hydrieren.

Im Gegensatz zu den thermischen erfolgen die photochemischen Hydrierungen von Mehrfachbindungssystemen auf radikalischem Wege: Start: $N_2H_2 + h\nu$ (λ= 310 bis 405 nm) ⟶ $N_2H + H$; Kette: $H + C_2H_4 \longrightarrow C_2H_5$; $C_2H_5 + N_2H_2 \longrightarrow C_2H_6 + N_2H$; $N_2H \longrightarrow N_2 + H$. In entsprechender Weise läuft die photochemische Eigenzersetzung von gasförmigem N_2H_2 im Zuge eines Radikalkettenprozesses ab: $H + N_2H_2 \longrightarrow H_2 + N_2H$; $N_2H \longrightarrow N_2 + H$. Möglicherweise erfolgt der photochemische N_2H_2-Zerfall aber teilweise auch durch intramolekulare, synchrone H_2-Eliminierung (letzterer Prozess ist nur ausgehend vom photochemisch, nicht dagegen vom thermisch angeregten N_2H_2 orbitalsymmetrieerlaubt).

1.2.7 Triazan N_3H_5, Tetrazan N_4H_6 und Triazen N_3H_3

Von den höheren Homologen N_nH_{n+2} des Hydrazins N_2H_4, die offensichtlich alle bezüglich der Spaltungsreaktion

$$-NH-NH-NH_2 \longrightarrow -N=NH + NH_3$$

sowohl thermodynamisch wie kinetisch instabil und daher schwer zugänglich sind, konnten bisher nur Triazan ($n = 3$) und Tetrazan ($n = 4$) nachgewiesen werden. Beide Verbindungen lassen sich formal durch Oxidation nach dem Schema

$$-NH_2 + H_2N- \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,O} -NH-NH-$$

aus Hydrazin und Ammoniak bzw. aus 2 Molekülen Hydrazin synthetisieren.

Zur Darstellung des Triazans N_3H_5 setzt man in Analogie zur RaschigHydrazinsynthese Hydrazin mit Chloramin (= Ammoniak + Hypochlorit) in Ether um:

$$N_2H_4 + NH_2Cl \longrightarrow N_3H_5 \cdot HCl$$

Das gebildete »Triazanium«-chlorid $N_3H_5 \cdot HCl = [N_3H_6]Cl$ zersetzt sich aber augenblicklich, wobei wahrscheinlich zunächst Ammoniumchlorid NH_4Cl und – seinerseits weiter zerfallendes – Diimin N_2H_2 (vgl. S. 779) entstehen. Etwas stabiler ist Triazanium-sulfat $N_3H_5 \cdot H_2SO_4 = [N_3H_7]SO_4$, das aus Hydrazin und Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure NH_2OSO_3H (S. 845) analog vorstehender Summengleichung (OSO_3H anstelle von Cl) in Wasser gewonnen werden kann. Aus dem Salz konnte die zugrundeliegende Base Triazan noch nicht unzersetzt

in Freiheit gesetzt werden. Man findet nur dessen Thermolyseprodukte Diimin (s. unten) und Ammoniak: $H_2N{-}NH{-}NH_2 \longrightarrow HN{=}NH + NH_3$.

Das Tetrazan N_4H_6 entsteht auf dem Wege über »Hydrazyl«-Radikale N_2H_3($\longrightarrow (N_2H_3)_2$) durch Oxidation von Hydrazin, z. B. mit Fe^{3+} oder – besonders glatt – mit OH-Radikalen in wässerigem Milieu:

$$N_2H_4 + Fe^{3+} \longrightarrow N_2H_3 + Fe^{2+} + H^+, \quad N_2H_4 + OH \longrightarrow N_2H_3 + H_2O$$

Die Stickstoffwasserstoffverbindung N_4H_6, die bisher noch nicht isoliert werden konnte, zerfällt bei Raumtemperatur mit einer Halbwertszeit von $^1/_{1000}$ s (alkalisches Milieu) bis $^1/_{10}$ s (stark alkalisches Milieu) gemäß

$$H_2N{-}NH{-}NH{-}NH_2 \longrightarrow H_2N{-}N{=}NH + NH_3$$

in Triazen und Ammoniak (das Tetrazanderivat $(CF_3)_2N{-}N(CF_3){-}N(CF_3){-}N(CF_3)_2$ lässt sich isolieren). Da Triazen seinerseits in Ammoniak und Stickstoff übergeht (s. unten), zersetzt sich Tetrazan mithin insgesamt nach $N_4H_6 \longrightarrow 2\,NH_3 + N_2$.

Das bisher nur wenig untersuchte Triazen N_3H_3 entsteht als Zwischenprodukt der thermischen Tetrazanzersetzung bei tiefen Temperaturen ($N_4H_6 \longrightarrow NH_3 + N_3H_3$, s. oben). Die noch nicht in Reinsubstanz isolierte Stickstoffverbindung disproportioniert gemäß: $N_3H_3 \longrightarrow NH_3 + N_2$ in Ammoniak und Stickstoff. Die Zerfallshalbwertszeit beträgt bei Raumtemperatur in Wasser als Thermolysemedium etwa $^1/_{100}$ s (saures Milieu) bis 100 s (schwach alkalisches Milieu).

N_3H_3 liegt nach Berechnungen als »*trans*-Triazen« vor (s. planares HN_3-Gerüst, schwach pyramidalisierter Aminstickstoff $-NH_2$; N=N-/N–N-Abstände 1.27/1.36 Å, NNN-Winkel 112°; ΔH_f ca. +240 kJ mol^{-1}); es ist thermodynamisch um einige kJ mol^{-1} energieärmer ist als das konfigurationsisomere »*cis*-Triazen«. Deutlich energiereicher sind alle Konstitutionsisomeren des Triazens, nämlich das mit Ozon O_3 isoelektronische kettenförmige Triimin $(NH)_3$ (»*catena*-Triimin« oder kurz Triimin; planar, NN-Abstände 1.29 Å, NNN-Winkel 116.7°) um ca. 65 kJ mol^{-1}, das als Aminoderivat von *iso*-Diazen aufzufassende »*iso*-Triazen« (planares NNHN-Gerüst, sp^3-hybridisierter Aminstickstoff $-NH_2$; N=N-/N–N-Abstände 1.21/1.49 Å, NNN-Winkel 127°) um ca. 130 kJ mol^{-1} sowie das mit Cyclopropan $(CH_2)_3$ isoelektronische ringförmige Triimin $(NH)_3$ (»*cyclo*-Triimin«, »*cyclo*-Triazan«, »Triazirin«; NN-Abstand 1.47 Å) um ca. 175 kJ mol^{-1} (von *trans*- und *cis*-Triazen sowie *cyclo*-Triazan sind isolierbare organische Derivate bekannt).

In Abbildung 14.16 sind die N_3H_3-Isomere nach steigendem Energiegehalt geordnet. Ersichtlicherweise ist sowohl für O_3 (S. 563) wie für isoelektronisches $(NH)_3$ die offenkettige Form stabiler als die cyclische (die Ringspannung von *cyclo*-Triazan beträgt ca. 125 kJ mol^{-1}). Allerdings ist die exotherme Umwandlung von *cyclo*- in *catena*-Triimin stark gehemmt (Aktivierungsbarriere ca. 160 kJ mol^{-1}), was die nachgewiesene Existenz von *cyclo*-Triazan in Ag^+-haltigen Zeolithen (S. 1123) erklärt. Auch die (Symmetrie-verbotene) Isomerisierung von *iso*-Triazen in *trans*-Triazen durch 1,1-Wasserstoffverschiebung ist gehemmt (E_a ca. 175 kJ mol^{-1}), doch erfolgt hier eine 2,3-Wasserstoffverschiebung unter Bildung von N_2 und NH_3 vergleichsweise leicht (E_a ca. 45 kJ mol^{-1}).

Die Zersetzung von *trans*-Triazen erfolgt wohl über *cis*-Triazen, das aus *trans*-Triazen durch Konfigurationsisomerisierung entsteht (Inversion am Azenstickstoff) und das unter (Symmetrie-

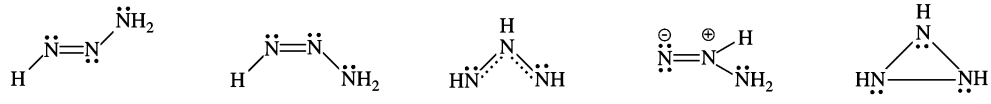


Abb. 14.16

erlaubter) 1,3-Wasserstoffverschiebung in N_2 und NH_3 zerfällt (die H-Tautomerie ist durch Studien an Derivaten $RN{=}N{-}NHR \rightleftharpoons RHN{-}N{=}NR$ belegt). Die vergleichsweise große Halbwertszeit des trans-Triazenzerfalls im alkalischen Milieu spricht dabei für eine gewisse kinetische Stabilität des Triazenid-Anions $NH{=}N{=}NH^-$ (vgl. S. 774), die kleine Halbwertszeit im sauren Medium für eine Labilität des Triazenium-Kations $HN{=}N{-}NH_3^+$ ($\longrightarrow H^+ + N{\equiv}N + NH_3$ ohne Molekülisomerisierung).

1.2.8 Tetrazen N_4H_4

Darstellung. Freies »Tetrazen« N_4H_4 lässt sich durch Verdrängung des Stickstoffwasserstoffs aus Tetrazeniumsalzen $N_4H_5^+X^-$ mit Basen wie Ammoniak gewinnen. Die Tetrazeniumsalze erhält man hierbei durch säurekatalytisierte Dimerisierung von Diimin in kleinen Ausbeuten: $2\,N_2H_2 + H^+ \longrightarrow N_4H_5^+$ (s. weiter oben). Zur Darstellung von Tetrazen in präparativer Menge protolysiert man aber vorteilhafter das Trimethylsilylderivat $N_4(SiMe_3)_4$ (Austausch von $SiMe_3$ gegen H) mittels Trifluoressigsäure $F_3C{-}COOH$ in Methylenchlorid bei −78 °C:

$$(Me_3Si)_2N{-}N{=}N{-}N(SiMe_3)_2 \xrightarrow[-\,4\,F_3C{-}COOSiMe_3]{+\,4\,F_3C{-}COOH} H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$$

Hierbei fällt N_4H_4 als farblose Festsubstanz aus dem Reaktionsmedium aus und kann durch Umsublimieren bei −20 °C gereinigt werden. $N_4(SiMe_3)_4$ entsteht dabei auf dem Wege: $2\,H_2N{-}NH_2 \longrightarrow 2\,(Me_3Si)_2N{-}NH(SiMe_3) \longrightarrow 2\,Me_3Si{-}N{=}N{-}SiMe_3 \longrightarrow (Me_3Si)_2N{-}N{=}N{-}N(SiMe_3)_2$ (letztere Reaktion erfolgt in Anwesenheit von SiF_4).

Physikalische Eigenschaften. Reines Tetrazen kristallisiert monoklin in farblosen Nadeln, die sich bei ca. 0 °C – gelegentlich explosionsartig – zersetzen (s. unten). Der Stickstoffwasserstoff, der unterhalb von −30 °C praktisch unbegrenzt haltbar ist, löst sich sehr gut in Methanol, schlechter in Methylenchlorid, Tetrahydrofuran oder Trimethylamin, sehr schlecht in Ether oder Pentan. Seine Dichte (1.40 g cm^{-3}) ist vergleichsweise hoch (z. B. N_2H_4: 1.00 g cm^{-3} bei 25 °C); sie entspricht etwa der des mit Tetrazen isomeren Ammoniumazids $NH_4^+N_3^-$ (1.325 g cm^{-3}).

Strukturen. Für N_4H_4 sind sehr viele Isomere formulierbar, die sich wie die N_3H_3-Isomeren durch Insertion einer NH-Gruppe in eine der NH- bzw. NN-Bindungen von N_3H_3 ableiten, nämlich Isomere mit unverzweigter Kette (*trans*- und *cis*-$HN{=}N{-}NH{-}NH_2$, *trans*- und *cis*-$H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$, $N{=}NH{-}NH{-}NH_2$), mit verzweigter Kette ($N{=}N(NH_2)_2$, mit Ringen (*cyclo*-$N_3H_2(NH_2)$, *cyclo*-N_4H_4), mit gespaltener Kette ($NH_4^+N{=}N{=}N^-$). Energetisch am stabilsten ist *trans*-2-Tretrazen (man kennt organische Derivate von $HN{=}N{-}NH{-}NH_2$, $H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$ und NH_4N_3; deprotoniertes *iso*-Tetrazen $N{=}N(NH_2)_2$ liegt dem Komplex $(Cl_5W^{VI})_2N_4^{2-}$ zugrunde). Das nach obiger Methode gewonnene Tetrazen besitzt – laut Röntgenstrukturanalyse des kristallinen Stoffs – die Konstitution *$H_2N{-}N{=}N{-}NH_2$* und ist *trans*-konfiguriert (C_i-Symmetrie) (vgl. Abb. 14.17 a; planares N_4-Atomgerüst; $N{-}N^-/N{=}N$-Abstände = 1.429/ 1.205 Å, NNN-Winkel = 108.6°). Die beiden äußeren N-Atome der Tetrazenkette sind nicht planar koordiniert. Sie bilden zusammen mit den beiden H-Atomen sowie einem mittelständigen N-Atom eine trigonale Pyramide (Aminostickstoffe an der Spitze); der HNH-Winkel beträgt 109.8°. Die beiden NH_2-Gruppen sind um 180° gegeneinander verdreht, wobei die Halbierenden der HNH-Winkel nahezu orthogonal zur N_4-Molekülebene stehen (vgl. Newman-Projektion, Abb. 14.17b).

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Festes *trans*-2-Tetrazen zersetzt sich bei ca. 0 °C schlagartig in gasförmigen Stickstoff sowie eine flüssige, aus N_2H_4 und NH_4N_3 bestehende Phase, aus der nach kurzer Zeit Ammoniumazid-Kristalle wachsen. Etwas beständiger ist gasförmiges Tetrazen bei niedrigen Drücken (aus der Gasphase scheidet sich im Laufe der Zeit Hydraziniumazid $N_2H_5N_3$ ab). Gelöstes Tetrazen zerfällt langsam bereits ab −20 °C. Die Zersetzung läuft insgesamt nach folgenden Summengleichungen unter Disproportionierung in die Oxidationsstufen N_2 und N_2H_4 (a) bzw. NH_3 und N_3H (b) ab (vgl. Abb. 14.18):

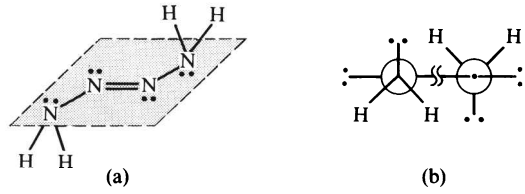


Abb. 14.17 Struktur von *trans*-2-Tetrazen. (a) Perspektivische Ansicht, (b) Newman-Projektion.

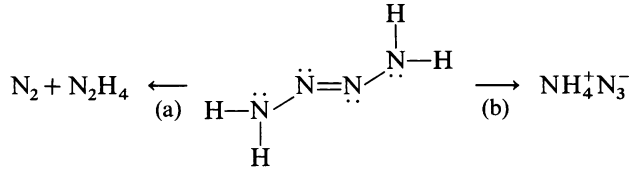


Abb. 14.18

Reines, festes Tetrazen thermolysiert hierbei zu 70 % nach (a) und zu 30 % nach (b) (Methanollösung: 40 % (a) und 60 % (b); Methylenchloridlösung: 7 % (a), 93 % (b)). Der Zerfall (a) ist basen-, der Zerfall (b) säurekatalysiert (Näheres s. unten).

Instabiler als *trans*- ist *cis*-2-Tetrazen, das als bisher nicht isoliertes Zwischenprodukt der Protolyse eines (cyclischen) Silylderivats bei −78 °C in Methylenchlorid mit Trifluoressigsäure entsteht und welches bereits bei −78 °C sehr rasch und ausschließlich in Ammoniumazid übergeht (vgl. Abb. 14.19):

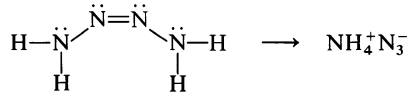


Abb. 14.19

Säure-Base-Verhalten. Trans-2-Tetrazen ist schwächer basisch als Hydrazin (welches seinerseits schwächer basisch als Ammoniak ist, S. 756). Es bildet mit starken Säuren HX wie etwa Schwefelsäure bei tiefen Temperaturen Salze $N_4H_5^+X^-$, die oberhalb ca. −20 °C in Ammoniumsalze und Stickstoffwasserstoffsäure zerfallen:

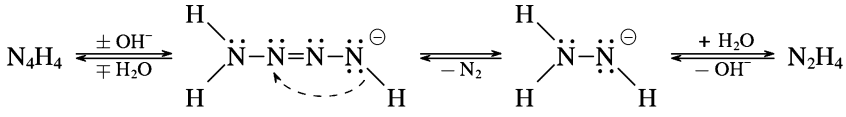
$$N_4H_5^+X^- \longrightarrow NH_4^+X^- + HN_3$$

und aus welchen sich Tetrazen durch Einwirkung der Base Ammoniak wieder in Freiheit setzen lässt ($N_4H_5^+ + NH_3 \longrightarrow N_4H_4 + NH_4^+$).

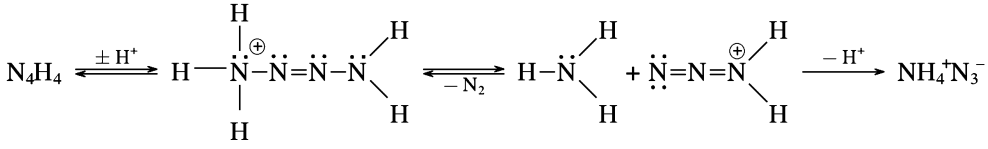
Gegenüber den stark basischen Lithiumorganylen LiR wirkt Tetrazen als Säure ($\rangle N{-}H + LiR \longrightarrow \rangle N{-}Li + HR$) und setzt sich mit diesen in inerten Lösungsmitteln auf dem Wege über LiN_4H_3, $Li_2N_4H_2$, Li_3N_4H zu einem unlöslichen, leicht zersetzlichen Nitrid (Li_4N_4?) um, welches bei Behandlung mit Trimethylchlorsilan Me_3SiCl in das oben erwähnte Silylderivat $N_4(SiMe_3)_4$ übergeht.

Der auslösende Schritt des basenkatalysierten Zerfalls von *trans*-2-Tetrazen besteht wahrscheinlich ebenfalls in einer Deprotonierung von N_4H_4, wobei sich das gebildete Tetrazenid-Ion

$N_4H_3^-$ dann gemäß



unter H-Umlagerung, N_2-Abspaltung und $N_2H_3^-$-Reprotonierung weiter zersetzt. In analoger Weise dürfte der säurekatalysierte N_4H_4-Zerfall durch eine Protonierung eingeleitet werden, wobei das entstandene Tetrazenium-Ion $N_4H_5^+$ dann gemäß



in Ammoniak und protonierte Stickstoffwasserstoffsäure aufspaltet.

Redox-Verhalten. Trans-2-Tetrazen wirkt stark reduzierend und wird mithin leicht zu Stickstoff oxidiert ($N_4H_4 \longrightarrow 2\,N_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$). Als Oxidationsmittel wirkt z. B. elementares Halogen.

1.3 Halogenverbindungen des Stickstoffs

1.3.1 Überblick

Der Stickstoff bildet **Halogenide** der Zusammensetzung NX_3, N_2X_4, N_2X_2 und N_3X (Tab. 14.2). Sie leiten sich vom Ammoniak, vom Hydrazin, vom Diimin und von der Stickstoffwasserstoffsäure durch vollständigen Ersatz der Wasserstoffatome durch Halogenatome ab. Im Falle von Ammoniak existieren darüber hinaus teilhalogenierte Derivate NH_2X und NHX_2 (vgl. Tabelle 14.2). Halogenide NX_5 mit Stickstoff der Oxidationsstufe +V (vgl. Phosphorpentahalogenide, Salpetersäure) sind in Form von Ionen NX_4^+ mit X = F, Cl bekannt (Gegenionen AsF_6^-, SbF_6^-).

Nachfolgend werden zunächst die Halogenderivate des Ammoniaks (»Halogenamine«), dann die des Hydrazins und Diimins (»Halogenhydrazine«, »-diimine«) und schließlich die der Stickstoffwasserstoffsäuren (»Halogenazide«) behandelt. Die Halogenidoxide des Stickstoffs vom Typus NOX (»Nitrosylhalogenide«, isoliert mit X = F, Cl, Br; Konstitution: O=N−X) sowie NO_2X (»Nitrylhalogenide«, isoliert mit X = F, Cl, Br; Konstitution: O_2N−X) werden als Derivate der Salpetrigen bzw. Salpetersäure NO(OH) und NO_2(OH) (Ersatz von OH durch X) bei diesen Säuren besprochen (S. 825 und S. 833), die Verbindungen NOX_3 (»Nitrosyltrihalogenide«, isoliert mit X = F, (Cl); Konstitution O←NX_3) auf S. 791. Bezüglich der Verbindungen NO_3X (»Halogennitrate«, isoliert mit X = F, Cl, Br, I), in welchen das Halogen nicht an N, sondern an O gebunden vorliegt (Konstitution: O_2N−O−X) vgl. S. 507.

1.3.2 Halogenderivate des Ammoniaks

Überblick

Die **Darstellung** der Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X = F, Cl, Br, I; $n = 1,2,3$) erfolgt in der Regel durch Halogenierung von Ammoniak ($NH_3 + n\,X_2 \longrightarrow NH_{3-n}X_n + n\,HX$), wobei gebildeter Halogenwasserstoff in Form von Ammoniumhalogenid gebunden wird ($NH_3 + HX \longrightarrow NH_4^+X^-$). Man halogeniert auch Aminderivate $R_{3-n}NH_n$ und spaltet nachträglich aus gebildetem $R_{3-n}NX_n$ die Reste R (z. B. Acyl Ac, Trimethylsilyl $(CH_3)_3Si$) durch Hydrolyse ($\longrightarrow NH_{3-n}X_n$) oder Halogenierung ($\longrightarrow NX_3$) ab. Des weiteren nutzt man andere Halogenierungsmittel wie z. B. Hypochlorige Säure HOCl oder Chloramin NH_2Cl.

Tab. 14.2 Stickstoffhalogenide.[a]

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
NH_2X Halogenamine	**NH_2F** (1988, Minkwitz) Farbloses Gas Smp. ca. −100 °C, Zers.	**NH_2Cl** (1923)[b] Farbl. Gas/20 mbar) Smp. ca. −70 °C[c] Zers. > −110 °C	**NH_2Br** Rotviolette Subst. sehr zersetzlich	**NH_2I** (1962, Jander) Schwarze Subst. Zers. > −90 °C
NHX_2 Dihalogenamine	**NHF_2** (1931, Ruff) Farbloses Gas Smp. −116.4 °C Sdp. −23.6 °C $\Delta H_f = -67\,kJ\,mol^{-1}$	**$NHCl_2$** (1929, Chapin) Gelbes Gas (nicht unzersetzt kondensierbar)	**$NHBr_2$** (1958, Jander) Orangefarb. Subst. (mit NH_2Br verunreinigt)	**NHI_2(?)** (1962, Jander) Schwarze Subst. Zers. > −60 °C
NX_3 Trihalogenamine bzw. **Stickstofftrihalogenide**	**NF_3**[a] (1928, Ruff) Farbloses Gas Smp. −206.8 °C Sdp. −129.0 °C $\Delta H_f = -125\,kJ\,mol^{-1}$	**NCl_3**[a] (1811, Dulong) Gelbes Öl Smp. −40 °C Sdp. +71 °C $\Delta H_f = +229\,kJ\,mol^{-1}$	**NBr_3**[a] (1975, Jander) Tiefrote Krist. > −100 °C Explosion	**NI_3**[d] (1990, Klapötke) Tiefrote Subst. Zers. > −78 °C $\Delta H_f(g) \approx +290\,kJ\,mol^{-1}$
N_2X_4 Distickstofftetrahalogenide	**N_2F_4** (1957, Colburn) Farbloses Gas Smp. −164.5 °C Sdp. −73 °C $\Delta H_f = -7.1\,kJ\,mol^{-1}$	**N_2Cl_4** (Reaktionszwischenprodukt)	–	–
N_2X_2 Distickstoffdihalogenide	***trans/cis*-N_2F_2** (1942, Haller) Farbl. Gas Smp. −172/−195 °C Sdp. −111.4/−105.7 °C ΔH_f 82.1/+69.5 kJ mol^{-1}	**N_2Cl_2** (Reaktionszwischenprodukt)	–	–
N_3X Halogenazide	**N_3F** (1942, Haller) Grüngelbes Gas Smp. −154 °C Sdp. −82 °C $\Delta H_f = +344\,kJ\,mol^{-1}$	**N_3Cl** (1908, Raschig) farbloses Gas Smp. ca. −100 °C Sdp. ca. −15 °C $\Delta H_f = +389\,kJ\,mol^{-1}$	**N_3Br** (1925, Spencer) Orangerote Flüssigk. Smp. −45 °C explosiv $\Delta H_f = +427\,kJ\,mol^{-1}$	**N_3I** (1900, Hantzsch) Farblose Subst. Sblp. ~ 20 °C explosiv $\Delta H_f = +434\,kJ\,mol^{-1}$

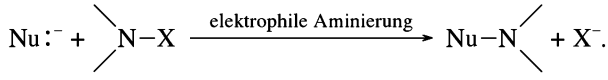
a Es existieren auch gemischte Halogenide wie NF_2Cl (farbloses Gas vom Smp. ≈ −190 °C und Sdp. −67 °C), NF_2Br (farbloses Gas vom Sdp. −36 °C), $NFCl_2$ (farbloses Gas vom Sdp. −3 °C), NBr_2I (rotbraune Festsubstanz, Zers. −20 °C).
b Marckwand, Wille.
c $\Delta H_f = 390\,kJ$. Der Smp. bezieht sich auf mit NH_3 und NH_4Cl verunreinigtes, 97%-iges NH_2Cl.
d Länger bekannt ist das Ammoniakat $NI_3 \cdot NH_3$ (1813, Courtois; schwarze Krist., explosiv).

Tab. 14.3 Bisher bekannte Strukturdaten gasförmiger Halogenamine (pyramidal; NH-Abstand/HNH-Winkel in NH_3 = 1.014 Å/107.3°).

	*d*NH/NF [Å]	∢HNH/HNF/FNF [°]	*d*NH/NCl [Å]	∢HNH/HNCl/ClNCl [°]
NH_2X	1.023/1.433	103.3/101.1/–	1.019/1.748	106.4/103.5/–
NHX_2	1.026/1.400	– /102.9/99.8	?	?
NX_3	–/1.371	–/– /102.4	–/1.76	–/–/107

Strukturen. Die gasförmigen Halogenamine NH_2X (C_s-Symmetrie), NHX_2 (C_s) und NX_3 (C_{3v}) sind wie NH_3 (C_{3v}) pyramidal gebaut mit Stickstoff an der Pyramidenspitze. Wie aus Tab. 14.3 hervorgeht, verringert sich der NF-Abstand (polare NF-Bindung) – wohl als Folge zunehmender positiver Ladungsanteile am Stickstoff, d. h. wachsender elektrostatischer Anziehung von N und F – in Richtung NH_2X, NHX_2, NX_3, während der NCl-Abstand (unpolare NCl-Bindung) praktisch gleich bleibt. Auch sind die HNX-Winkel aus den auf S. 348 besprochen Gründen kleiner als die HNH- und XNX-Winkel in NH_3, NH_2X, NHX_2, NX_3 (vgl. die anologen Verhältnisse bei H_2O, HOF, OF_2). In kondensierter Phase bilden die Fluor-, Chlor- und wohl auch Bromamine Molekülgitter, die Iodamine Assoziate (nachgewiesen im Falle von NI_3, das polymer über N−I−N-Brücken vorliegt; tetraedrische N-, lineare I-Atome).

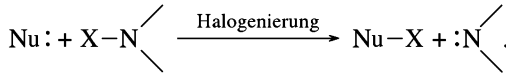
Eigenschaften. Bzgl. einiger Kenndaten der Halogenamine vgl. Tab. 14.2. Die Halogenamine NH_2X und insbesondere NHX_2 sind als Folge des induktiven (elektronenziehenden) Effekts der Halogene stärkere Säuren und schwächere Basen als Ammoniak. Mit nucleophilen Reaktionspartnern Nu^- setzen sich die Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X insbesondere F, aber auch Cl und möglicherweise Br) unter assoziativer nucleophiler Substitution von Halogenid am N-Atom um:



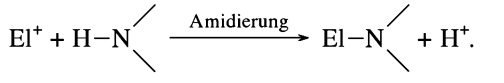
Hierbei findet formal eine Übertragung einer positiven Aminogruppe $>N^+$ auf den Reaktionspartner Nu^- statt. Man bezeichnet diese Umsetzungen daher auch als elektrophile Aminierungen und die Aminodonatoren wie z. B. NH_2F, NH_2Cl, NH_2OSO_3H (s. dort) als elektrophile Aminierungsmittel. Da Stickstoff in den Halogenaminen ein weiches Lewis-saures Substitutionszentrum darstellt, substituieren Nucleophile wachsender Härte Halogenid gemäß folgender Reihe abnehmend rasch:

$$\text{Nucleophilie: } RS^- > R_3P > S_2O_3^{2-} > I^- > H_2NO^- > N_2H_4 > NH_2OH > NH_3 > OH^-.$$

Hinsichtlich eines Nucleophils Nu^- vermögen Halogenamine $NH_{3-n}X_n$ (X = Cl, Br, I, aber nicht F) bzw. deren Protonenaddukte auch als Donatoren positiven Halogens X^+ zu wirken. Derartige Halogenierungen verlaufen im Zuge assoziativer nucleophiler Substitution der Amidgruppe am Halogen:



Schließlich lassen sich in wasserstoffhaltigen Halogenaminen die positivierten H-Atome durch elektrophile Reaktionspartner El^+ ersetzen, was einer Amidierung von El^+, d. h. einer Übertragung von $>N^-$ auf El^+ entspricht:



Verwendung finden NH_2Cl (S. 793) und NF_3 (S. 791).

Fluoramine

Monofluoramin NH_2F (vgl. Tab. 14.2) lässt sich durch »Verdampfen« des Addukts $NH_2F \cdot 2\,HF = NH_3F^+HF_2^-$ im ziehenden (»dynamischen«) Hochvakuum gewinnen und nach Durchleiten des Reaktionsgases durch aktiviertes, gepulvertes KF (Absorption von HF nach $KF + HF \longrightarrow K^+HF_2^-$; vgl. S. 498) bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs (−196 °C) ausfrieren. Das Addukt $NH_3F^+HF_2^-$ ist seinerseits durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Fluorcarbaminsäureester, der durch Fluorierung von Carbaminsäureester zugänglich ist, gewinnbar:

$$RO{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow[-\,HF]{F_2/N_2} RO{-}CO{-}NHF \xrightarrow[\text{u. a.}]{(HF)} NH_3F^+HF_2^- \xrightarrow[+\,2\,KF,\ -\,2\,KHF_2]{\Delta} NH_2F.$$

Das extrem thermolabile Fluoramin (pyramidaler Bau; Tab. 14.3) fällt als farblose Festsubstanz aus, die bei ca. −100 °C unter vollständiger Zersetzung nach

$$3\,NH_2F \longrightarrow NH_4F + 2\,HF + N_2$$

schmilzt (bezüglich des Zerfallsweges vgl. die analoge Zersetzung von NH_2Cl, unten). NH_2F wirkt als starkes Aminierungsmittel. Z. B. entsteht beim Durchleiten von NH_2F durch gekörntes $CaCl_2$ Chloramin ($NH_2F + Cl^- \rightarrow 1\,NH_2Cl + F^-$). Als schwache Base bildet NH_2F mit starken Säuren HX Salze $NH_3F^+X^-$ mit dem Fluorammonium-Ion NH_3F^+ (X^- z. B. HF_2^-, SO_4H^-, SO_3F^-, SO_3Cl^-, ClO_4^-; X^- darf keine nucleophilen Eigenschaften besitzen, da sonst Fluorid in NH_2F durch X^- substituiert wird).

Difluoramin NHF_2 (vgl. Tab. 14.2) entsteht neben anderen Stickstofffluoriden (NH_2F, NF_3, N_2F_4, N_2F_2) bei der Elektrolyse von geschmolzenem $NH_4^+HF_2^-$. Das bei Raumtemperatur haltbare, explosive Difluoramin erzeugt man aber mit Vorteil durch Spaltung von Tetrafluorhydrazin (S. 799) mit Thiophenol bei 50 °C ($N_2F_4 + 2\,C_6H_5SH \longrightarrow 2\,NHF_2 + C_6H_5SSC_6H_5$; 40%-ige Ausbeute) oder durch Hydrolyse von N,N-Difluorharnstoff (100%-ige Ausbeute). Letzterer ist seinerseits durch Fluorierung wässeriger Harnstofflösungen zugänglich (70%-ige Ausbeute):

$$H_2N{-}CO{-}NH_2 \xrightarrow[-\,2\,HF]{+\,F_2/N_2} H_2N{-}CO{-}NF_2 \xrightarrow[+\,H_3O^+]{(\text{konz. } H_2SO_4)} NHF_2 + NH_4^+ + CO_2$$

Farbloses NHF_2 (pyramidaler Bau; Tab. 14.3) zersetzt sich thermisch (in Anwesenheit von KF als HF-Fänger) gemäß:

$$2\,NHF_2 \xrightarrow{(KF)} 2\,HF + N_2F_2$$

in Difluordiimin (S. 800). Hierbei wirkt NHF_2 als Aminierungsmittel hinsichtlich NHF_2 (nucleophile Substitution von N-gebundenem Fluorid durch NF_2^- unter Hilfestellung von Fluorid als H-Akzeptor: $F_2N^- + NHF_2 \longrightarrow F_2N{-}NHF + F^-$; $F_2N{-}NHF \longrightarrow FN{=}NF + HF$). Eine elektrophile Aminierung (nucleophile Substitution) liegt wohl auch der Reduktion von NHF_2 mit Iodwasserstoff zu NH_3 zugrunde ($NHF_2 + 2\,I^- \longrightarrow NHI_2 + 2\,F^-$; $NHI_2 + 2\,HI \longrightarrow NH_3 + 2\,I_2$). Die überaus schwache Base NHF_2 vermag mit starken Brönsted- und Lewis-Säuren Addukte zu bilden, z. B. das Difluorammonium-Ion $NH_2F_2^+$ oder das Addukt $Cl_3B{\leftarrow}NHF_2$ (der bei −80 °C gewinnbare Komplex zerfällt bei höheren Temperaturen u. a. in $NClF_2$). Difluoramin stellt eine Säure dar:

$$HNF_2 \rightleftharpoons H^+ + NF_2^-$$

und reagiert mit Basen wie OH^- unter Bildung des Difluoramid-Ions NF_2^-, das in Abwesenheit von Reaktanden in N_2F_2 übergeht ($2\,NF_2^- \longrightarrow$ *cis*-, *trans*-$N_2F_2 + 2\,F^-$), sich in Anwesenheit von Fe^{3+} zu N_2F_4 oxidiert ($NF_2^- + Fe^{3+} \longrightarrow NF_2 + Fe^{2+}$; $2\,NF_2 \rightleftharpoons N_2F_4$) und von HOCl bzw. Br_2 zu »Stickstoffchloriddifluorid« $NClF_2$ bzw. »Stickstoffbromidifluorid« $NBrF_2$ halogeniert wird.

Stickstofftrifluorid NF_3 (vgl. Tab. 14.2) erhält man durch Umsetzung von überschüssigem, N_2-verdünntem Fluor mit Ammoniak bei Gegenwart von Katalysatoren wie Cu ($NH_3 + 3\,F_2 \longrightarrow NF_3 + 3\,HF$), durch elektrolytische Zersetzung von geschmolzenem, wasserfreiem Ammoniumhydrogenfluorid bei 125 °C ($F^- \longrightarrow F + e^-$; $NH_3 + 6\,F \longrightarrow NF_3 + 3\,HF$) oder in der Technik durch Elektrofluorierung von NH_4F oder Harnstoff $CO(NH_2)_2$ in wasserfreiem Fluorwasserstoff ($CO(NH_2)_2 + 6\,F_2 \longrightarrow COF_2 + 2\,NF_3 + 4\,HF$). NF_3 (pyramidaler Bau; vgl. Tab. 14.3) ist ein farbloses, in Wasser und Kalilauge praktisch unlösliches Gas, welches sich durch starke Abkühlung zu einer klaren, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten lässt. Stickstofftrifluorid ($\Delta H_f = -125\,kJ\,mol^{-1}$), das im Gegensatz zum Ammoniak kaum basische Eigenschaften besitzt, ist bis etwa 250–300 °C recht reaktionsträge. Erst bei mehr oder minder starkem Erhitzen reagiert es mit Metallen (z. B. Li, Na, K, Cu Ag, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb) und Nichtmetallen (z. B. H_2, B, Si, As, Sb) unter Fluoridbildung (vgl. bei N_2F_4). Die Reaktion mit Wasserstoff erfolgt bei Zündung durch einen Funken mit scharfem Knall und rötlich-violettem Leuchten. Ebenso setzt beim Entzünden eines Stickstofftrifluorid-Wasserdampf-Gemischs unter bläulicher Flammenerscheinung eine Reaktion ein, die zur Bildung von Fluorwasserstoff und Salpetriger Säure (bzw. Stickstoffoxid + Stickstoffdioxid) führt:

$$2\,NF_3 + 3\,H_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HF; \quad NF_3 + 2\,H_2O \longrightarrow HNO_2 + 3\,HF.$$

Verhältnismäßig leicht (schon bei 70 °C) reagiert NF_3 mit Aluminiumchlorid: $2\,NF_3 + 2\,AlCl_3 \longrightarrow N_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3$. Stickstofftrifluorid dient als Fluorquelle in HF/DF-Hochenergie-Lasern und als Zusatz zu Glühlampen-Gasfüllungen.

Einwirkung von F_2 und AsF_5 auf NF_3 in einer Glimmentladung bei −78 °C führt gemäß

$$NF_3 + F_2 + AsF_5 \longrightarrow [NF_4]^+[AsF_6]^-$$

zu einem weißen, kristallinen, sehr hygroskopischen und leicht hydrolysierbaren Festkörper $[NF_4]^+[AsF_6]^-$, der tetraedrisch gebautes Tetrafluorammonium-Ion NF_4^+ (T_d-Symmetrie) enthält, bei 25 °C stabil und nicht-flüchtig ist und sich erst bei etwa 270 °C zersetzt. Eine Bildung von Stickstoffpentafluorid NF_5 ($NF_4^+ + F^- \longrightarrow NF_5$), welches nach Berechnungen analog PF_5 trigonal-bipyramidalen Bau aufweist (D_{3h}-Symmetrie, Abstände $NF_{ax}/NF_{äq}$ ca. 1.58/1.39 Å; Pseudorotationsbarriere ca 17 kJ mol^{-1}), ließ sich bisher nicht nachweisen. Es zerfällt (laut Rechnung) auf dem Wege $NF_5 \longrightarrow NF_4 + F + 36\,kJ$ (E_a ca. 65–95 kJ mol^{-1}) in das Radikal NF_4 (C_{3v}-Symmetrie; Abstände = ca. 1.37 (3×)/2.70 Å), welches sich nach $NF_4 \longrightarrow NF_3 + F \pm 0\,kJ$ weiter zersetzt.

Einwirkung von O_2 auf NF_3 in der elektrischen Entladung ergibt – als Derivat von NF_5 – Stickstofftrifluoridoxid NOF_3 (»Nitrosyltrifluorid«), ein farbloses, stabiles, giftiges, hydrolysebeständiges und oxidierend wirkendes Gas (Smp./Sdp. = −160/−87 °C; verzerrt tetraedrischer Bau mit C_{3v}-Symmetrie), das sich durch Fluorierung mit NOF (z. B. mit IrF_6) gewinnen lässt, fluorierend wirkt und mit starken F^--Akzeptoren (wie BF_3, AsF_5, SbF_5) Komplexe des Typus $NOF_2^+[AsF_6]^-$ bildet (NOF_2^+ ist isoelektronisch mit COF_2 oder NO_3^-). Bzgl. eines weiteren Derivats von NF_5, Stickstofffluoriddioxid NO_2F (»Nitrylfluorid«; ebenfalls isoelektronisch mit NOF_2^+) vgl. S. 837.

Chloramine

Allgemeines. Die Darstellung von NH_2Cl, $NHCl_2$ und NCl_3 erfolgt durch Halogenierung von Ammoniak mit Chlor Cl_2 (14.12), Hypochloriger Säure HOCl (14.13) bzw. Chloramin NH_2Cl (14.14):

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm Cl_2,\,\mp HCl}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm Cl_2,\,\mp HCl}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm Cl_2,\,\mp HCl}{\rightleftharpoons}} NCl_3, \qquad (14.12)$$

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm HOCl,\,\mp H_2O}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm HOCl,\,\mp H_2O}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm HOCl,\,\mp H_2O}{\rightleftharpoons}} NCl_3, \qquad (14.13)$$

$$NH_3 \underset{(a)}{\overset{\pm NH_2Cl,\,\mp NH_3}{\rightleftharpoons}} NH_2Cl \underset{(b)}{\overset{\pm NH_2Cl,\,\mp NH_3}{\rightleftharpoons}} NHCl_2 \underset{(c)}{\overset{\pm NH_2Cl,\,\mp NH_3}{\rightleftharpoons}} NCl_3. \qquad (14.14)$$

Die Reaktionen (14.12) verlaufen sehr rasch, sind aber reversibel, sodass man gebildeten Chlorwasserstoff mit Basen abfangen muss, um das gewünschte Chloramin zu erhalten (als Base wirkt NH_3; Umsetzungen gegebenfalls in gepufferter Lösung). Für die Reaktionen (14.13) liegen die Gleichgewichte fast vollständig auf der Seite der Produkte, doch erfolgen die Chlorierungen der Edukte in Richtung NH_3, NH_2Cl, $NHCl_2$ zunehmend langsamer. Im Falle der Reaktionen (14.14) liegen die Gleichgewichte andererseits auf der Seite der Edukte, sodass man hier gebildetes Ammoniak mit Säuren abfangen muss (Bildung von NH_4^+), um zum gewünschten Chloramin zu gelangen ($NHCl_2$ bzw. NCl_3 entstehen bei pH-Werten 3.4–4 bzw. < 3.5; im Falle von NH_2Br und insbesondere NH_2I liegt das Gleichgewicht $2\,NH_2X \rightleftharpoons NHX_2 + NH_3$ weiter auf der rechten Seite, im Falle von NH_2F noch weiter auf der linken Seite).

Die Produktausbeuten der Reaktionen (14.12)–(14.14) werden wesentlich durch die summarisch gemäß (14.15) ablaufende Reaktion von Di- und Trichloramin beeinflusst. Der einleitende Schritt (14.15a), der eine nucleophile Substitution am NCl_3-Stickstoffatom durch das aus $NHCl_2$ hervorgehende Nucleophil NCl_2^- darstellt, erfolgt hierbei 10^{10}-mal (!) rascher als die Raschig'sche Hydrazinsynthese ($NH_3 + NH_2Cl \longrightarrow NH_3NH_2^+Cl^-$; vgl. S. 766) unter vergleichbaren Bedingungen (langsamer als $NHCl_2$ reagiert NH_2Cl mit NCl_3). Gebildetes Distickstofftetrachlorid N_2Cl_4 (Tetrachlorhydrazin $Cl_2N{-}NCl_2$) zersetzt sich dann im sauren bzw. alkalischen

Milieu augenblicklich auf dem Wege über Distickstoffdichlorid N_2Cl_2 (Dichloramin ClN=NCl):

$$(HNCl_2 \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH}{\rightleftharpoons}}) NCl_2^- + NCl_3 \xrightarrow[(a)]{} Cl_2N{-}NCl_2 + Cl^-$$

$$Cl_2N{-}NCl_2 \underset{(b)}{\overset{+ OH^-;\ -HOCl,\ -Cl^-}{\rightleftharpoons}} ClN{=}NCl \underset{(c)}{\overset{+ OH^-,\ -HOCl,\ -Cl^-}{\rightleftharpoons}} N{\equiv}N$$

$$HNCl_2 + NCl_3 + 3\,OH^- \longrightarrow N_2 + 2\,HOCl + 3\,Cl^- + H_2O. \qquad (14.15)$$

Da die Geschwindigkeit der Reaktion (14.15) mit wachsendem pH-Wert der Lösung (Erhöhung der aktuellen Konzentration an NCl_2^-) stark ansteigt, erniedrigt sich in gleicher Richtung die Ausbeute des durch Chlorierung von NH_3 auf dem Wege über $NHCl_2$ gebildeten Stickstoffchlorids NCl_3 drastisch. Und zwar erfolgt der NCl_3-Zerfall in neutraler bis alkalischer Lösung bereits rascher als die NCl_3-Bildung, weshalb in solchen Lösungen die NCl_3-Ausbeute klein bis verschwindend ist (die thermodynamisch stabilen Endprodukte der Halogenierung von NH_3 mit X_2 oder HOX stellen N_2 und HX dar). In saurer Lösung ist andererseits die NCl_3-Bildung rascher als der NCl_3-Zerfall, sodass nunmehr – aus kinetischen Gründen – NCl_3 in guter Ausbeute entsteht (Cl_2 führt zu höheren Ausbeuten als langsamer chlorierendes HOCl). Allerdings kann die Chlorierung nicht bei zu kleinen pH-Werten durchgeführt werden, da NCl_3 in stark saurem Milieu unter Umkehrung der Reaktion (14.12) zerfällt.

Chloramin NH_2Cl (vgl. Tab. 14.2). Die **Darstellung** von NH_2Cl in verdünnter wässeriger Lösung erfolgt gemäß (14.13a) durch Chlorierung von Ammoniak mit Hypochlorit (Molverhältnis $ClO^- : NH_3 = 1 : 1$) im pH-Bereich 8.5–11 (bei pH < 8.5 entsteht auch $NHCl_2$ gemäß (14.13), bei pH < 11 liegt das Gleichgewicht (14.13a) noch teilweise auf der Eduktseite):

$$NH_3 + ClO^- \rightleftharpoons NH_2Cl + OH^-. \qquad (14.13a)$$

Die erhaltenen NH_2Cl-Lösungen lassen sich durch Vakuumdestillation konzentrieren. Leitet man hierbei den NH_2Cl-haltigen Dampf zur Entwässerung durch Türme, die mit wasserfreiem Kaliumcarbonat K_2CO_3 gefüllt sind, so können bis zu 23-molare NH_2Cl-Lösungen gewonnen werden. Durch »Ausethern« lässt sich das in H_2O gelöste NH_2Cl in die etherische Phase überführen.

Als eigentliches chlorierendes Agens der Umsetzung (14.13a) wirkt die Hypochlorige Säure ClOH, die zunächst durch Protonierung von Hypochlorit gebildet werden muss ($ClO^- + H^+ \rightleftharpoons ClOH$; $K_S = 2.88 \cdot 10^{-8}$ und anschließend mit Ammoniak unter nucleophilem Austausch der Hydroxy- gegen die Aminogruppe weiter reagiert: $H_3N\!: + Cl{-}OH \longrightarrow H_3N{-}Cl^+ + :OH^- \longrightarrow H_2N{-}Cl + HOH$ (vgl. S. 517). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist bei pH ca. 8 besonders hoch ($\tau_{c=1}$ ca. 10^{-7} s). Sie sinkt sowohl in Richtung höherer pH-Werte wegen der Abnahme der Gleichgewichtskonzentration an freier Hypochloriger Säure als auch in Richtung kleinerer pH-Werte wegen der Abnahme der mit NH_4^+ im Gleichgewicht stehenden NH_3-Menge ($NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$).

In organischen Medien gelöstes NH_2Cl lässt sich auch durch Reaktion von $(Me_3Si)_2NCl$ mit der Säure HF gewinnen: $(Me_3Si)_2NCl + 2\,HF \longrightarrow 2\,Me_3SiF + NH_2Cl$. Zur Darstellung von gasförmigem NH_2Cl setzt man gasförmiges Ammoniak mit stickstoffverdünntem Chlorgas im Molverhältnis 20 : 1 bis 6 : 1 um,

$$2\,NH_3 + Cl_2 \rightleftharpoons NH_2Cl + NH_4Cl, \qquad (14.12a)$$

und leitet das Reaktionsgas in gekühlte organische Lösungsmittel (−20 °C), aus denen beim Aufwärmen überschüssiges Ammoniak, das sich neben NH_4Cl in kleiner Menge gelöst hat, abdampft. Fast reines (97%-iges) NH_2Cl wird durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation des nach (14.12a) gebildeten Reaktionsgases erhalten. Reines NH_2Cl bildet sich beim Durchleiten von reinem NH_2F durch eine Schicht aus gekörntem $CaCl_2$ ($NH_2F + Cl^- \longrightarrow NH_2Cl + F^-$).

Eigenschaften. Die Zersetzung der bei ca. −70 °C schmelzenden und bei Raumtemperatur wohl flüssigen, in Wasser sowie Ether gut, in CCl_4 und $CHCl_3$ mäßig löslichen, gelben Verbindung NH_2Cl (pyramidaler Bau; vgl. Tab. 14.3) erfolgt ab −110 °C langsam und oberhalb −40 °C heftig bis explosionsartig. Thermisch stabiler ist gasförmiges NH_2Cl bei nicht allzu hohen Drücken (< 20 mbar bei Raumtemperatur) sowie gelöstes NH_2Cl in nicht allzu hoher Konzentration. In verdünnter wässeriger Lösung zerfällt NH_2Cl sehr langsam (wenige % bei 25 °C in mehreren Wochen) in mäßig alkalischer Lösung etwas rascher nach (14.16):

$$3\,NH_2Cl \longrightarrow N_2 + NH_4Cl + 2\,HCl. \qquad (14.16)$$

Andererseits liegt bei pH-Werten oberhalb 11, also in stark alkalischer Lösung, das sich rasch einstellende Gleichgewicht (14.13a) zunehmend auf der Hypochloritseite, wobei die Gleichgewichtspartner langsam gemäß: $3\,NH_2Cl + 3\,OH^- \longrightarrow NH_3 + N_2 + 3\,Cl^- + 3\,H_2O$ abreagieren (Näheres s. unten). In saurer Lösung disproportioniert Chloramin bei pH-Werten um 4 rasch nach (14.14), sodass die NH_2Cl-Zersetzungsprodukte in saurem Medium Di- und Trichloramin enthalten. Die Einstellung des Gleichgewichts wird aber dadurch gestört, dass $NHCl_2$ und NCl_3 irreversibel gemäß (14.15) abreagieren.

Als Amid der Hypochlorigen Säure HO−Cl stellt H_2N−Cl eine sehr schwache Säure und Base dar (pK_S ca. 14; pK_B ca. 15). NH_2Cl wirkt infolgedessen in Wasser neutral, und die gemäß $NH_2Cl + HF + EF_n \longrightarrow NH_3Cl^+EF_{n+1}^- + e^-$ erhältlichen, bei Raumtemperatur stabiler Salze mit dem Chlorammonium-Ion NH_3Cl^+ (Gegenionen BF_4^-, AsF_6^-, SbF_6^-) hydrolysieren in Wasser. Darüber hinaus ist NH_2Cl durch seine oxidierenden Eigenschaften charakterisiert: $NH_2Cl + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$ ($E^\circ = 1.48/0.81$ V in saurer/basischer Lösung). Unter den weiteren chemischen Eigenschaften sind (radikalische, nucleophile, elektrophile) Substitutionen des Chlors, (elektrophile) Substitutionen des Wasserstoffs sowie oxidative Additionen (z. B. $Ph_2C{=}C{=}O + NH_2Cl \longrightarrow Ph_2CCl{-}CONH_2$) zu nennen. Nachfolgend sei auf Substitutionsreaktionen des Typs (14.17a) (»Chlorierungen«) und (14.17b) (»Aminierungen«) etwas näher eingegangen:

$$\underset{(a)}{Nu{:}^- + Cl{-}NH_3^+ \longrightarrow Nu{-}Cl + {:}NH_3}; \quad \underset{(b)}{Nu{:}^- + NH_2{-}Cl \longrightarrow Nu{-}NH_2 + {:}Cl^-}. \qquad (14.17)$$

NH_2Cl chloriert etwa das Hydroxid-Ion OH^- in stark alkalischer Lösung rasch zu Hypochlorit: $NH_2Cl + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + OCl^-$ ($K = 1.6 \cdot 10^{-3}$ bei 25 °C; Umkehrung von (14.13a)). Eine weitere Chlorierungsreaktion stellt die Eigenchlorierung von NH_2Cl zu Dichloramin dar, durch welche die Chloraminzersetzung (14.16) in saurem Medium eingeleitet wird: $3\,NH_2Cl \rightleftharpoons NHCl_2 + NH_3 + NH_2Cl \rightleftharpoons NCl_3 + 2\,NH_3$ (vgl. (14.15)). Des weiteren lässt sich das Hydrazin $H_2N{-}NH_2$ durch NH_2Cl in saurer Lösung chlorieren. Das hierbei entstehende Chlorhydrazin ($NH_2Cl + N_2H_4 \rightleftharpoons NH_3 + N_2H_3Cl$) zersetzt sich jedoch sofort unter HCl-Eliminierung zu Diimin ($N_2H_3Cl \longrightarrow N_2H_2 + HCl$), welches in Stickstoff und Hydrazin disproportioniert ($2\,N_2H_2 \longrightarrow N_2 + N_2H_4$; S. 782). Insgesamt verläuft somit die Umsetzung von Chloramin mit Hydrazin nach: $N_2H_4 + 2\,NH_2Cl \longrightarrow N_2 + 2\,NH_4Cl$ (vgl. hierzu Raschig N_2H_4-Synthese, S. 766).

Des weiteren wandelt sich Ammoniak durch elektrophile Aminierung mit NH_2Cl in Hydraziniumchlorid um: $H_3N + NH_2Cl \longrightarrow H_3N{-}NH_2^+Cl^-$ (vgl. Raschig N_2H_4-Synthese, S. 766). In analoger Weise wird Chloramin NH_2Cl durch Chloramin elektrophil aminiert und dadurch der NH_2Cl-Zerfall (14.16) in neutralem bis alkalischem Medium ausgelöst: $ClNH_2 + NH_2Cl \longrightarrow ClNH_2{-}NH_2^+Cl^-$ ($+ OH^- \longrightarrow ClNH{-}NH_2 + H_2O + Cl^-$). Chlorhydrazin $H_2N{-}NHCl$ bildet sich in gepufferter alkalischer Lösung (Abfangen von gebildetem Chlorwasserstoff HCl) nach 2. Reaktionsordnung und geht wie oben erwähnt, unter HCl-Eliminierung augenblicklich in Diimin über ($N_2H_3Cl \longrightarrow N_2H_2 + HCl$), welches in Stickstoff und – seinerseits mit NH_2Cl reagierendes (s. unten) – Hydrazin disproportioniert (S. 780). Letztendlich zersetzt sich NH_2Cl hierbei nach der Summengleichung (14.16).

Hydrazin lässt sich ebenfalls mit Chloramin elektrophil aminieren, allerdings nur in alkalischer Lösung: $H_2N{-}NH_2 + NH_2Cl \longrightarrow H_2N{-}NH_2{-}NH_2^+Cl^-$ (in saurer Lösung erfolgt – wesentlich rascher – Chlorierung von N_2H_4, s. oben). Das gebildete Triazaniumchlorid $N_3H_6^+Cl^-$ zersetzt sich jedoch sofort unter NH_4Cl-Abspaltung zu Diimin ($N_3H_6Cl \longrightarrow NH_4Cl + N_2H_2$), welches in Stickstoff und Hydrazin disproportionert ($2\,N_2H_2 \longrightarrow N_2 + N_2H_4$). Insgesamt verläuft somit die Umsetzung mit Hydrazin wie in saurer Lösung nach $N_2H_4 + 2\,NH_2Cl \longrightarrow N_2 + 2\,NH_4Cl$. Da sich Hydrazin seinerseits aus Ammoniak und Chloramin bildet (s. oben), setzt sich NH_2Cl mit NH_3 letztendlich nach folgender Summengleichung um: $3\,NH_2Cl + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,NH_4Cl$ (mit $NH_3 + Cl_2 \longrightarrow NH_2Cl + HCl$ folgt für den Gesamtumsatz von NH_3 mit Cl_2: $2\,NH_3 + 3\,Cl_2 \longrightarrow N_2 + 6\,HCl$).

Die elektrophile Aminierung des Hydroxid-Ions zu Hydroxylamin: $HO^- + NH_2Cl \longrightarrow HONH_2 + Cl^-$ erfolgt nur bei hoher OH^--Konzentration, d. h. nur in stark alkalischer Lösung (in welcher NH_2Cl bereits teilweise in Umkehrung von (14.13a) in Hypochlorit und Ammoniak gespalten ist) genügend rasch. Gebildetes Hydroxylamin NH_2OH lässt sich allerdings nicht isolieren, da es von NH_2Cl rasch zu Hydroxylhydrazin $H_2N{-}NHOH$ elektrophil aminiert wird. N_2H_3OH zerfällt unter H_2O-Eliminierung in Diimin N_2H_2, das sich in Stickstoff und – seinerseits mit NH_2Cl reagierendes (s. oben) – Hydrazin umwandelt (Gesamtreaktion: $3\,NH_2Cl + 3\,OH^- \longrightarrow$
$NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 3\,Cl^-$). Analog der elektrophilen Aminierung von NH_3, NH_2Cl, N_2H_4, OH^-, NH_2OH erfolgt eine Aminierung von Sulfanen R_2S zu $[R_2S{-}NH_2]^+Cl^-$, von Phosphanen R_3P zu $[R_3P{-}NH_2]^+Cl^-$, von Arsanen R_3As zu $[R_3As{-}NH_2]^+Cl^-$, von Diorganylhydrazinen $H_2N{-}NR_2$ zu $[H_2N{-}NR_2{-}NH_2]^+Cl^-$ und von Cyanid zu $NC{-}NH_2$.

Beispiele für eine Substitution von Wasserstoff (»Amidierungen«) in Chloramin sind etwa die Umsetzungen mit Hypochloriger Säure ($NH_2Cl + HOCl \longrightarrow NHCl_2 + H_2O$) bzw. mit Chloramin ($NH_2Cl + NH_2Cl \rightleftharpoons NHCl_2 + NH_3$). In analoger Weise stellen Verbindungen wie MeHNCl, $(Me_3Si)_2NCl$, $RHC{=}NCl$, $Cl_3V{=}NCl$ Substitutionsprodukte des Wasserstoffs von H_2NCl dar.

Verwendung. NH_2Cl dient u. a. als Ersatz von Cl_2 oder ClO^- zur Desinfektion von Wasser (es ist weniger aggressiv als Cl_2 und stabiler gegen Licht als ClO^-).

Dichloramin $NHCl_2$ (vgl. Tab. 14.2). Darstellung. $NHCl_2$ entsteht als Zwischenprodukt der zu NCl_3 führenden Chlorierung von NH_3 mit Chlor in saurer Lösung (vgl. (14.12a, b)), wird aber mit Vorteil durch Chlorierung von Ammonium-Ionen mit Hypochloriger Säure (Molverhältnis $NH_4^+ : HOCl = 1 : 2$) in verdünnter wässeriger Lösung bei pH-Werten um 4 auf dem Wege über NH_2Cl gemäß (14.13a, b) gewonnen:

$$NH_4^+ + 2\,HOCl \rightleftharpoons NHCl_2 + H_3O^+ + H_2O. \qquad (14.13a, b)$$

Es lässt sich durch organische Lösungsmittel aus der wässerigen Phase extrahieren. In organischen Medien kann es auch in höheren Konzentrationen durch Komproportionierung aus NH_2Cl und NCl_3 erzeugt werden: $NH_2Cl + NCl_3 \rightleftharpoons 2\,NHCl_2$. Darüber hinaus bildet sich $NHCl_2$ gemäß (14.14b) durch Disproportionierung aus NH_2Cl in verdünnter wässeriger Lösung bei pH 3.5–4 (Zutropfen von verdünnter Perchlorsäure zu einer $NHCl_2$-Lösung):

$$2\,NH_2Cl + H^+ \rightleftharpoons NHCl_2 + NH_4^+ \,(K \text{ ca. } 10^9). \qquad (14.14b)$$

Die nach (14.13a, b) und (14.14b) gebildeten Lösungen enthalten Ammonium-Ionen sowie geringe Mengen NH_2Cl und NCl_3. Zur Erzeugung von ammoniumfreiem, reinem Dichloramin gibt man eine verdünnte wässerige NH_2Cl-Lösung (0.05-molar) auf einen Ionenaustauscher in der protonierten Form und eluiert $NHCl_2$ mit Wasser (auf der Säure erfolgt die Disproportionierung (14.14b) sowie ein Austausch von H^+ gegen die Ionen NH_4^+ und NH_3Cl^+).

Eigenschaften. Das in wässeriger Lösung gelbe und praktisch nicht gemäß $HNCl_2 \rightleftharpoons H^+ + NCl_2^-$ dissoziierende (pK_S ca. 7) bzw. gemäß $HNCl_2 + H^+ \longrightarrow H_2NCl_2^+$ protonierbare Dichloramin ist viel instabiler als Chloramin und kann deshalb nicht in Substanz isoliert werden. Die NH_4^+-haltigen $NHCl_2$-Lösungen sind bei pH 3.5–4 noch vergleichsweise haltbar (ca. 10 % Zersetzung pro Tag), die NH_4^+-freien Lösungen sehr instabil (100 % Zersetzung in wenigen Stunden). Der Zerfall von NH_4^+-freien $NHCl_2$ erfolgt bei pH-Werten von 4 (schwach saure Lösung) hauptsächlich nach (14.18a), bei pH-Werten um 12 (alkalische Lösung) überwiegend nach (14.18b). In neutraler Lösung verlaufen beide Reaktionen im Verhältnis ca. 1 : 10:

$$\begin{aligned} 3\,NHCl_2 &\xrightarrow{(a)} NCl_3 + N_2 + 3\,HCl, \\ 2\,NHCl_2 + 3\,OH^- &\xrightarrow{(b)} N_2 + 3\,Cl^- + HOCl + 2\,H_2O. \end{aligned} \qquad (14.18)$$

Hierbei wirkt NH_2Cl (bzw. $NH_2Cl_2^+$) ähnlich wie NH_2Cl (s. oben) als Chlorierungsmittel und überträgt positives Chlor in Umkehrung der $NHCl_2$-Gewinnung (14.13b) auf Wasser, wobei die geringen, durch $NHCl_2$-Hydrolyse (14.13b) gebildeten HOCl-Mengen $NHCl_2$ gemäß (14.13c) zu NCl_3 chlorieren:

$$NHCl_2 + H_2O \overset{(b)}{\rightleftharpoons} NH_2Cl + HOCl; \quad NHCl_2 + HOCl \overset{(c)}{\rightleftharpoons} NCl_3 + H_2O. \qquad (14.13)$$

Durch diesen HOCl-Entzug, der um viele Zehnerpotenzen rascher abläuft als die Hydrolyse, schreitet die Hydrolyse (14.13b) weiter voran. Gebildetes NCl_3 führt dann in Verbindung mit $NHCl_2$ im Zuge der Reaktionsfolge (14.15) zum Zerfall von $NHCl_2$, der im Sinne des Besprochenen im alkalischen Milieu ausschließlich Stickstoff liefert (14.18b), während im schwach sauren Milieu gewisse Mengen NCl_3 verbleiben (14.18a). Wegen der zusätzlichen Bildung von HOCl nach (14.15) erhöht sich die Geschwindigkeit des $NHCl_2$-Zerfalls autokatalytisch. Die zerfallshemmende Wirkung der NH_4^+-Ionen beruht dann auf dem raschen Abfangen von gebildetem HOCl durch NH_3 gemäß $NH_3 + HOCl \rightleftharpoons NH_2Cl + H_2O$ (14.13a) (die $NHCl_2$-Ammonolyse $NHCl_2 + NH_3 \longrightarrow 2\,NH_2Cl$ (14.14b) erfolgt aber deutlich langsamer als die Chlorierung von NH_3 durch HOCl).

Ein Beispiel für eine Reaktion, in welcher $NHCl_2$ als elektrophiles Aminierungsmittel wirkt, stellt die Umsetzung von Hydroxid-Ionen mit wässerigem $NHCl_2$ dar (Ersatz von Cl^- durch OH^-; Übertragung von $NHCl^+$ auf OH^-), die – wohl auf dem Wege über NCl_2^- ($NHCl_2 + OH^- \longrightarrow NCl_2^- + H_2O$) – zu sauerstoffhaltigen Stickstoffverbindungen führt (z. B. Hyponitrit $N_2O_2^{2-}$).

Stickstofftrichlorid NCl_3 (»Trichloramin«; vgl. Tab. 14.2). Darstellung. NCl_3 lässt sich durch Einwirken von Chlorgas auf Ammoniumchlorid in Wasser bei pH 3–4 auf dem Wege über NH_2Cl und $NHCl_2$ gewinnen:

$$NH_3 + 3\,Cl_2 \rightleftharpoons NCl_3 + 3\,HCl. \qquad (14.12a, b, c)$$

Das benötigte Chlor wird in der Technik durch Elektrolyse der NH_4Cl-Lösung erzeugt ($2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2\,e^-$). Da das Gleichgewicht (14.12a, b, c) durch gebildetes HCl zunehmend nach links verschoben wird (s. oben), arbeitet man in Anwesenheit von Puffersystemen und extrahiert erhaltenes NCl_3 mit organischen Medien wie CCl_4. Darüber hinaus entsteht NCl_3 durch Chlorierung von Ammonium-Ionen mit Hypochloriger Säure (Molverhältnis $NH_4^+ : HOCl = 1 : 3$) in wässeriger Lösung bei pH 3–4 auf dem Wege über NH_2Cl und $NHCl_2$:

$$NH_4^+ + 3\,HOCl \longrightarrow NCl_3 + H_3O^+ + 2\,H_2O. \qquad (14.13a, b, c)$$

Allerdings lässt sich hierbei aus den oben genannten Gründen (14.15) keine quantitative NCl_3-Ausbeute erzielen. In alkalischem Milieu wird NH_3 von überschüssigem Hypochlorit bzw. Chlor vollständig zu Stickstoff oxidiert (s. oben), in stark saurem Milieu zerfällt NCl_3 (s. unten).

Eigenschaften. Stickstofftrichlorid (pyramidaler Bau; Tab. 14.3) stellt ein dunkelgelbes, stark riechendes, in Wasser nur mäßig und in CCl_4, CS_2, C_6H_6 gut lösliches Öl dar. NCl_3 ist eine stark endotherme Verbindung (ΔH_f ca. 230 kJ mol^{-1}). Beim Erwärmen auf über 90 °C, bei Erschütterungen oder bei Berührung mit vielen organischen Substanzen (z. B. Terpentinöl, Kautschuk) explodiert sie unter Bildung von Stickstoff und Chlor (radikalischer Zerfallsmechanismus; P. L. Dulong, der NCl_3 1811 entdeckte, verlor durch eine NCl_3-Explosion drei Finger und ein Auge). Konzentrierte Salzsäure setzt sich mit NCl_3 in Umkehrung der Bildung (14.12) zu Ammoniumchlorid und Chlor um ($NCl_3 + 3\,HCl \longrightarrow NH_3 + 3\,Cl_2$; $NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$; in analoger Weise bewirken andere starke Säuren HX eine Umwandlung von NCl_3 u. a. in NH_4X und Cl_2).

Mit Wasser bzw. Ammoniak erfolgt Reaktion nach (14.19) bzw. (14.20):

$$2\,NCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow N_2 + 3\,HOCl + 3\,HCl \quad (\xrightarrow{+\,3\,OH^-,\ -\,3\,H_2O} 3\,Cl^-), \qquad (14.19)$$

$$2\,NCl_3 + 3\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,NH_2Cl + 3\,HCl \quad (\xrightarrow{+\,3\,NH_3} 3\,NH_4Cl). \qquad (14.20)$$

Hiernach lässt sich die NCl_3-Gewinnung (14.13) nicht umkehren (es bleibt nur die Hälfte des positiven Chlors erhalten). Im Zuge der Rückreaktion (14.12) sowie der Reaktionen (14.19) und (14.20) wirkt NCl_3 als Chlorierungsmittel (Übertragung positiven Chlors). So bildet sich im Falle der langsam erfolgenden Hydrolyse unter Chlorierung von Wasser zunächst Hypochlorige Säure neben Dichloramin: $NCl_3 + H_2O \rightleftharpoons NHCl_2 + HOCl$ (14.13c). Das Gleichgewicht liegt allerdings ganz auf der linken Seite. Es wird aber durch die exotherme und sehr rasche Folgereaktion (14.15), wobei NCl_3 als elektrophiles Aminierungsmittel wirkt nach rechts verschoben (die Addition von (14.13c) und (14.15) ergibt die Summengleichung (14.19)).

Die Basizität von NCl_3 ist klein. Tatsächlich führt die Einwirkung starker Säuren HX auf NCl_3 – wohl auf dem Wege über $HNCl_3^+$ – u. a. zur Bildung von NH_4X und Cl_2 (s. oben), aber nicht zu isolierbaren Protonaddukten. Es gelingt jedoch, die Lewis-Säure Cl^+ an NCl_3 unter Bildung des farblosen Tetrachlorammonium-Ions NCl_4^+ (T_d-Symmetrie) zu addieren: $2\,NCl_3 + Cl_2 + 3\,AsF_5 \longrightarrow 2\,NCl_4^+AsF_6^- + AsF_3$ (Reaktionsmedium: flüssiges SO_2; Versuche zur Reproduzierung der Ergebnisse blieben allerdings bisher erfolglos). Auch lässt sich ein Sauerstoffatom mit NCl_3 verknüpfen, wobei das zu erwartende Stickstofftrichloridoxid $NOCl_3$ (»Nitrosyltrichlorid«) bisher nur in Form des blassgelben Kations $NOCl_2^+$ (planar; isoelektronisch mit Phosgen $COCl_2$; Abstände NO/NCl/NCl im Salz $NOCl_2^+SbCl_6^-$ = 1.30/1.61/1.72 Å) erhalten werden konnte:

$$NCl_3 + SOCl_2 + SbCl_5 \longrightarrow NOCl_2^+SbCl_6^- + SCl_2 \quad \text{(Reaktionsmedium: } CCl_4\text{)}.$$

Brom- und Iodamine

Wässerige Lösungen von Bromamin NH_2Br (Tab. 14.2), bilden sich durch Bromierung von NH_3 (Überschuss) mit Hypobromit ($NH_3 + BrO^- \rightleftharpoons NH_2Br + OH^-$), etherische Lösungen beim Einleiten von Ammoniakgas in bromhaltigen, gekühlten Ether ($2\,NH_3 + Br_2 \longrightarrow NH_2Br + NH_4Br$). Beim Eingießen der von unlöslichem NH_4Br befreiten etherischen Reaktionslösungen in auf −120 °C gekühltes Pentan fällt reines NH_2Br als schwarzviolette, pentanunlösliche Substanz aus. Das schwach basisch wirkende NH_2Br (K_B ca. $2 \cdot 10^{-8}$) setzt sich in wässeriger und etherischer Lösung in Abwesenheit von überschüssigem Ammoniak bis zu einem Gleichgewicht gemäß

$$2\,NH_2Br \rightleftharpoons NH_3 + NHBr_2$$

zu Dibromamin $NHBr_2$ (Tab. 14.2) um (vollständige Gleichgewichtsverschiebung durch Abfangen des Ammoniaks mit Säure oder Calciumchlorid). In Anwesenheit von Ammoniak zersetzt sich Bromamin wie Chloramin (s. oben) mehr oder weniger rasch summarisch nach

$$3\,NH_2Br + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,NH_4Br$$

($\tau_{1/2}$ = 580 min. bei −70 °C, 124 min. bei 0 °C, 6.9 min. bei +24 °C). Die Reaktion verläuft offenbar über Hydrazin ($2\,NH_3 + NH_2Br \longrightarrow NH_2{-}NH_2 + NH_4Br$), welches aber seinerseits rasch mit NH_2Br weiterreagiert, sodass seine Konzentration stets klein bleibt (im Falle der entsprechenden NH_2Cl/NH_3-Reaktion lässt sich intermediär gebildetes N_2H_4 unter geeigneten Bedingungen abfangen; s. N_2H_4-Synthese). Stickstofftribromid NBr_3 (Tab. 14.2) bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf Ammoniaklösungen vom pH-Wert < 6 und lässt sich in reiner Form durch Reaktion des Trimethylsilylderivats $(Me_3Si)_2NBr$ mit Bromchlorid in Pentan bei −87 °C als tiefrote, selbst bei −100 °C explosive, stark endotherme, pentanunlösliche Substanz gemäß

$$(Me_3Si)_2NBr + 2\,BrCl \longrightarrow NBr_3 + 2\,Me_3SiCl$$

erzeugen. Die in Ether und Dichlormethan lösliche Substanz setzt sich mit Ammoniak zu Monobromamin ($NBr_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow 3\,NH_2Br$), mit Iod in Dichlormethan zu »Stickstoffdibromidiodid« NBr_2I (rotbraun, stabil bis −20 °C) um.

Gibt man zu flüssigem Ammoniak unterhalb des Siedepunktes (−33.43 °C) viel Iod, so bildet sich auf dem Wege über einen Charge-Transfer-Komplex $H_3N \cdot I_2$, Monoiodamin NH_2I und Diiodamin NHI_2 schließlich Stickstofftriiodid-Triammoniakat $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ als ein in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen schlecht löslicher grüner Festkörper (unterhalb −73 °C entsteht rotes $NI_3 \cdot 5\,NH_3$):

$$2\,I_2 \overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftharpoons} 2\,H_3N \cdot\cdot I_2 \underset{\mp 2\,NH_4I}{\overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftharpoons}} 2\,NH_2I \overset{\mp NH_3}{\rightleftharpoons} NHI_2 \overset{\pm NH_2I}{\rightleftharpoons} NI_3 \cdot NH_3 \overset{\pm 2\,NH_3}{\rightleftharpoons} NI_3 \cdot 3\,NH_3 \quad (14.21)$$

Dieser verwandelt sich oberhalb −33 °C unter Ammoniakabgabe in Stickstofftriiodid-Monoammoniakat $NI_3 \cdot NH_3$, eine – je nach dem Zerteilungsgrad – rotbraune bis schwarze Substanz. $NI_3 \cdot NH_3$ lässt sich auch durch Einleiten von Ammoniak in eine wässerige Kaliumtriiodidlösung als wasserunlösliches Produkt gewinnen und ist in Ammoniakatmosphäre bei Raumtemperatur im Dunkeln unbegrenzt haltbar, explodiert jedoch in trockenem Zustand bereits bei der geringsten Berührung, bei gelindem Erwärmen oder bei Bestrahlung unter Bildung von Stickstoff, Ammoniumiodid und Iod (etwa nach: $8\,NI_3 \cdot NH_3 \longrightarrow 5\,N_2 + 6\,NH_4I + 9\,I_2$). Das Gleichgewicht (14.21) ist reversibel. Löst man demgemäß $NI_3 \cdot NH_3$ in Diethylether in Anwesenheit von Ammoniumiodid, so bildet sich gemäß $NI_3 \cdot NH_3 + 3\,NH_4I \rightleftharpoons 3\,NH_3 \cdot I_2 + 2\,NH_3$ der in Ether lösliche, braune Charge-Transfer-Komplex $NH_3 \cdot I_2$. Beim Versuch, $NI_3 \cdot NH_3$ im Vakuum von Ammoniak zu befreien, zerfällt das Iodid nach $2\,NI_3 \cdot NH_3 \longrightarrow 2\,NH_3 + N_2 + 3\,I_2$ unter Stickstoff- und Iodbildung. Solvatfreies reines Stickstofftriiodid NI_3 (Tab. 14.2) lässt sich durch Einwirkung von Iod und Fluor ($I_2 + F_2 \longrightarrow 2\,IF$) auf Bornitrid in $CFCl_3$ bei −10 °C) nach

$$BN + 3\,IF \longrightarrow NI_3 + BF_3$$

in kleiner Ausbeute als tiefroter Festkörper gewinnen, der durch Sublimation bei −20 °C unter teilweiser Zersetzung gereinigt werden kann und bei 0 °C rasch bis explosionsartig zerfällt (in Lösung benötigt der Zerfall bei −60 °C Stunden). NI_3 ist thermodynamisch instabiler als NCl_3 (Tab. 14.2). Mit flüssigem Ammoniak ergibt NI_3 das Ammoniakat $NI_3 \cdot 3\,NH_3$, mit Methyliodid bei −30 °C Tetramethylammoniumiodid: $NI_3 + 4\,MeI \longrightarrow NMe_4^+I^- + 3\,I_2$. In $NI_3 \cdot NH_3$ sind die NI_3-Moleküle über Iod zu unendlichen Ketten verbrückt: $-NI_2{-}I{-}NI_2{-}I{-}NI_2{-}I-$, wobei jedes Stickstoffatom näherungsweise tetraedrisch von Iod umgeben ist (Abstand des Stickstoffs zu einem Brückeniodatom 2.30 Å, zu einem terminalen Iodatom ca. 2.14 Å), jedes Brückeniodatom linear von Stickstoff. Ammoniak bildet mit jeweils einem der beiden terminalen Iodatome jedes Stickstoffatoms einen Charge-Transfer-Komplex $N{-}I \cdot\cdot NH_3$ ($I \cdot\cdot NH_3$-Abstand: 2.53 Å). Kühlt man eine gesättigte Lösung von $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ in flüssigem Ammoniak in Abwesenheit von NH_4I von −34 °C auf unter −75 °C ab, so fällt das gemäß (14.21) im Gleichgewicht mit Stickstofftriiodid stehende NH_2I in Form eines roten Ammoniakaddukts aus. Es

lässt sich im Vakuum bei −90 °C von NH_3 befreien und in das schwarze Monoiodamin NH_2I (Tab. 14.2) überführen, welches seinerseits bei −60 °C im Vakuum weiteres Ammoniak unter Bildung des sehr instabilen Diiodamins NHI_2 (vgl. Tab. 14.2) abgibt ($2\,NH_2I \rightleftharpoons NHI_2 + NH_3$). Kühlt man die oben erwähnte, mit $NI_3 \cdot 3\,NH_3$ gesättigte flüssige Ammoniak-Lösung nicht ab, so zersetzt sich das NI_3 wohl über das im Gleichgewicht befindliche Iodamin ($3\,NH_2I + 2\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,NH_4I$; vgl. hierzu die Reaktion von NH_2Cl und NH_2Br mit NH_3) summarisch nach: $NI_3 + 4\,NH_3 \longrightarrow N_2 + 3\,NH_4I$.

1.3.3 Halogenderivate des Hydrazins und Diimins

Bisher sind von den Halogenhydrazinenen und -diiminen nur N_2F_4 und N_2F_2 isoliert und charakterisiert worden. Das gemischte Dihalogendiimin N_2ClF, das beim Erwärmen eines Gemischs aus FN_3 und ClN_3 auf 120 °C entsteht ($FN_3/ClN_3 \longrightarrow FN/ClN + 2\,N_2 \longrightarrow FN{=}NCl + 2\,N_2$), ist hochexplosiv. N_2Cl_4 sowie N_2Cl_2 stellen Reaktionszwischenprodukte der Reaktion von $NH\text{-}Cl_2$ und NCl_3 dar (vgl. S. 795).

Distickstofftetrafluorid N_2F_4 (Tab. 14.2). Leitet man NF_3 bei 375 °C über Metalle (z. B. Kupfer) oder unterwirft man ein Gemisch von NF_3 und Hg-Dampf einer elektrischen Entladung, so entsteht durch Fluorentzug gemäß

$$2\,NF_3 + 2\,M \longrightarrow N_2F_4 + 2\,MF$$

(M = Äquivalent des Metalls) mit 60–70%-iger Ausbeute gasförmiges »Tetrafluorhydrazin« (»Tetrafluordiazan«) N_2F_4. Seine Molekülstruktur (NN-Abstand 1.48 Å, NF-Abstand 1.39 Å, entsprechend Einfachbindungen) ist hydrazinähnlich (vergleichbare Anteile an *gauche* und *trans*-Form (C_2- und C_{2h}-Symmetrie), letztere um etwa $2\,kJ\,mol^{-1}$ stabiler; die beiden NF_2-Hälften werden durch eine Energiebarriere von $12.5\,kJ\,mol^{-1}$ an einer internen Rotation behindert). Es wirkt gegenüber vielen Stoffen wie Schwefel oder Lithium als kräftiges Fluorierungsmittel ($N_2F_4 + 10\,Li \longrightarrow 4\,LiF + 2\,Li_3N$; $N_2F_4 + S_8 \longrightarrow$ u. a. SF_4, SF_5NF_2) und dissoziiert in der Gasphase beim Erwärmen leicht in dunkelblaue durch Abschrecken des Gases isolierbare Difluoramin-Radikale NF_2:

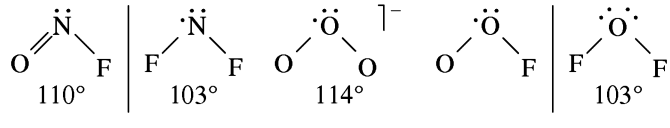
$$93.4\,kJ + N_2F_4 \rightleftharpoons 2\,NF_2 \quad (K = 0.03 \text{ bei } 150\,°C;\ \text{bei } 300\,°C \text{ volständige Dissoziation}),$$

was seine im Vergleich zu NF_3 hohe Reaktivität und seine besondere Reaktionsweise erklärt. So reagiert es mit Chlor im Licht unter Bildung eines »Difluorchloramins« NF_2Cl, mit Stickoxid bei 300 °C und schnellem Abschrecken in flüssigem Stickstoff unter Bildung eines purpurfarbenen, leicht wieder dissoziierenden »Nitrosodifluoramins« NF_2NO, mit S_2F_{10} unter Bildung eines farblosen Gases (Sdp. −17.6 °C) der Zusammensetzung NF_2SF_5; auch vermag es sich an Olefine zu addieren:

$$2\,NF_2Cl \longleftarrow [Cl_2](NF_2)_2 \xrightarrow{2\,NO} 2\,NF_2NO;$$

$$2\,NF_2SF_5 \longleftarrow [(SF_5)_2](NF_2)_2 \longrightarrow [C_2R_4]F_2NCR_2CR_2NF_2.$$

Das Radikal NF_2, das u. a. mit den Radikalen O_3^- O_2F und ClO_2 isoelektronisch ist und wie diese eine ungerade Valenzelektronenzahl (19 Elektronen) aufweist, ist überraschend stabil (ebenso »stabil« wie die Radikale NO und NO_2) und besitzt gleich diesen und wie OF_2 (1 Elektron mehr) und wie NOF (1 Elektron weniger) eine gewinkelte Gestalt (vgl. hierzu S. 390):



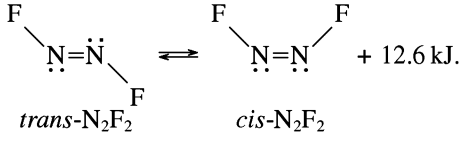
Arsen- und Antimonpentafluorid greift N_2F_4 unter Bildung eines stabilen Salzes an, das das Trifluordiiminium-Ion $N_2F_3^+$ enthält:

$$N_2F_4 + 2\,SbF_5 \longrightarrow N_2F_3^+Sb_2F_{11}^-.$$

Distickstoffdifluorid N_2F_2 (Tab. 14.2). Fluorazid geht beim Erwärmen auf 70–90 °C unter N_2-Abspaltung, Difluoramin beim Behandeln mit KF unter HF-Abspaltung (KHF_2-Bildung) gemäß

$$2\,N_3F \longrightarrow 2\,N_2 + N_2F_2 \quad \text{und} \quad HNF_2 + KF \xrightarrow{-80\,^\circ C} HNF_2 \cdot KF \xrightarrow{20\,^\circ C} \frac{1}{2}\,N_2F_2 + KHF_2$$

in gasförmiges, gegen O_2 und H_2O beständiges »*trans*-« und »*cis*-Difluordiimin« (»Difluordiazen«):



trans-N_2F_2 *cis*-N_2F_2

Bei 25 °C liegt ein Gemisch von etwa 10 % *trans*- und 90 % *cis*-N_2F_2 vor, bei 300 °C zerfällt N_2F_2 in die Elemente. Da sich das Gleichgewicht *cis* $\rightleftharpoons$ *trans* erst bei höheren Temperaturen oder in Gegenwart von Katalysatoren (z. B. rostfreier Stahl) rasch einstellt, lassen sich die beiden Formen durch geeignete Methoden (Hochvakuumdestillation, Gaschromatographie) getrennt isolieren. Reines *trans*-N_2F_2 kann mit 45-prozentiger Ausbeute durch Umsetzung von N_2F_4 oder einem N_2F_2-Isomerengemisch mit $AlCl_3$ (vgl. die Reaktion von NF_3 mit $AlCl_3$, oben) erhalten werden:

$$3\,N_2F_4 + 2\,AlCl_3 \longrightarrow 3\,\textit{cis-/trans}\text{-}N_2F_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3,$$

$$3\,\textit{cis}\text{-}N_2F_2 + 2\,AlCl_3 \longrightarrow 3\,N_2 + 3\,Cl_2 + 2\,AlF_3; \quad 3\,\textit{trans}\text{-}N_2F_2 + 2\,AlCl_3 \longrightarrow \text{keine Reaktion}$$

Cis-N_2F_2 ist reaktionsfreudiger als *trans*-N_2F_2. So greift ersteres im Gegensatz zu letzterem langsam Glas an und reagiert mit AsF_5 unter Bildung des Fluordiazonium-Ions N_2F^+ (als AsF_6^--Salz), das oberhalb 75 °C im Hochvakuum unter nur geringer Zersetzung sublimierbar ist und aus dem mit NaF wieder *cis*-N_2F_2 in Freiheit gesetzt werden kann. Dem Kation N_2F^+, das isoelektronisch mit CO_2, N_2O und NO_2^+ ist, kommt die lineare Struktur $:\ddot{F}-N\equiv N:$ $\longleftrightarrow$ $\ddot{F}=N=\ddot{N}:$ zu (NN/NF-Abstände 109.9/1.217 Å. Aufregend ist insbesondere die zum N_5^+-Kation führende Reaktion von FN_2^+ mit HN_3 (vgl. S. 745).

1.3.4 Halogenderivate der Stickstoffwasserstoffsäure (Halogenazide)

Bei der Einwirkung von Halogenen oder Nitrylchlorid auf Stickstoffwasserstoffsäure (= nasses NaN_3) bzw. Azide entstehen gemäß

$$4\,HN_3 + 2\,F_2 \xrightarrow{\text{Gas}} 3\,FN_3 + N_2 + NH_4F; \quad Me_3SiN_3 + ClNO_2 \xrightarrow{20\,^\circ C} ClN_3 + \{Me_3SiNO_2\};$$

$$NaN_3 + X_2 \xrightarrow[X=Cl,\,Br]{0\,^\circ C} XN_3 + NaX; \qquad AgN_3 + I_2 \longrightarrow IN_3 + AgI.$$

Fluorazid FN_3, als gelbes, bereits bei Raumtemperatur langsam in N_2F_2 und N_2 zerfallendes Gas, Chlorazid ClN_3 als farbloses, nach HOCl riechendes, explosives Gas, Bromazid BrN_3 als farbloses explosives Gas, dessen Kondensation zu einer orangeroten (rein wohl farblosen) Flüssigkeit meist mit einer Explosion verbunden ist und Iodazid IN_3 als blassgelber (rein wohl farbloser), sehr explosiver Festkörper (vgl. Tab. 14.2). Die Spaltung der Halogenazide XN_3 in X und N_3 erfordert jeweils mehr Energie als der Zerfall in XN (Triplett) und N_2 (vgl. Tab. 14.4). IN_3 vermag als Lewis-Säure z. B. Pyridin ($\longrightarrow$ $pyIN_3$) oder Azid ($\longrightarrow$ $I(N_3)_2^-$) zu addieren und ist

Tab. 14.4 Einige Kenndaten gasförmiger Halogenazide (ΔH_r: $XN_3 \longrightarrow X + N_3$; $\Delta H_r'$: $XN_3 \longrightarrow {}^3NX + N_2$).

XN_3	dXN/$N_\alpha N_\beta$/$N_\beta N_\gamma$[Å]	∢XNN/NNN [°]	ΔH_r [kJ mol^{-1}]	$\Delta H_r'$ [kJ mol^{-1}]
FN_3	1.444/1.253/1.132	103.8/170.9	242	−106
ClN_3	1.745/1.252/1.133	108.6/171.9	203	−50
BrN_3	1.90/1.23/1.13	110/171	196	−15
IN_3	2.120/1.260/1.147	106.5/169.6	192	+27

demgemäß in kondensierter Phase polymer über N−I−N-Brücken (vgl. Formel (k) auf S. 776). In $I_2N_3^+$ bzw. $I(N_3)_2^+$ wirkt IN_3 hinsichtlich I^+ bzw. N_3^+ als Lewis-Base.

Die Halogenazide XN_3 (X = Cl, Br, I) setzen sich mit vielen Elementhalogeniden EX_n unter Halogenabspaltung (EX_n z. B. BX_3, AlI_3, $SnCl_4$, $SbCl_5$, $TiCl_4$, $NbCl_5$, $TaCl_5$, $CrCl_3$, WCl_6, $ReCl_5$, UCl_6) oder oxidativer Addition (EX_n z. B. $SnCl_2$, PCl_3, $SbBr_3$) zu Elementhalogenidaziden um:

$$X_{n-1}E\overset{\delta-}{-}X + \overset{\delta+}{X}-N_3 \xrightarrow[\text{abspaltung}]{\text{Halogen-}} X_{n-1}E-N_3 + X_2 \quad \text{oder} \quad X_nE + X-N_3 \xrightarrow[\text{Addition}]{\text{oxidative}} X_{n+1}E-N_3.$$

Die auf diesen Wegen bequem darstellbaren anorganischen Azide EX_mN_3 ($m = n \mp 1$) sind teils monomer (z. B. WCl_5N_3, $ReCl_4N_3$, UCl_5N_3), teils dimer oder trimer (z. B. $(SbCl_4N_3)_2$, $(NbCl_4N_3)_2$, $(BCl_2N_3)_3$) und teils polymer gebaut (z. B. $(AlI_2N_3)_x$, $(SnCl_3N_3)_x$, $(TiCl_3N_3)_x$).

1.4 Oxide des Stickstoffs

i **Geschichtliches.** N_2O, NO und NO_2 sind seit der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts bekannt und spielten eine bedeutende Rolle im Zusammenhang mit der Aufstellung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 20), dessen Deutung in Daltons Atomhypothese (S. 21) gipfelten. Die pauschal als Nitrose Gase NO_x bezeichneten Stickstoffoxide tragen wesentlich zur allgemeinen Luftverunreinigung bei (vgl. S. 579). Erst in jüngster Zeit wurde die vielseitige Bedeutung von **NO** als interzellularer Botenstoff bekannt (S. 803).

1.4.1 Überblick

Stickstoff bildet **Oxide** der Formeln NO_n ($n = 1,2,3$), N_2O_n ($n = 1,2,3,4,5,6$) und N_4O_n ($n = 1,2$) wie aus Tab. 14.5 hervorgeht, in welcher die Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe des Stickstoffs angeordnet sind. NO_3 und dessen Dimeres $O_2NOONO_2{=}N_2O_6$ nur als reaktive Zwischenstufen, N_4O und N_4O_2 sind nur bei tiefen Temperaturen als metastabile Spezies isolierbar (S. 814). Bezüglich der **Oxidhalogenide** des Stickstoffs vgl. S. 507, 827, 836).

Die Monostickstoffoxide NO_n stehen im Gleichgewicht mit den Distickstoffoxiden (vgl. Tab. 14.5), wobei die Gleichgewichte mit wachsendem n zunehmend bei letzteren liegen (NO dimerisiert erst bei sehr tiefen Temperaturen (S. 806), NO_2 liegt bei Raumtemperatur und 1 bar als Dimer vor (S. 811)). Die technische Gewinnung der Stickstoffoxide erfolgt auf dem Wege über das Monoxid NO, das durch katalytische Ammoniakverbrennung erzeugt (S. 830) und weiter zu NO_2 sowie HNO_3 oxidiert wird (S. 831). NO/NO_2 liefern N_2O_2, N_2O_3, N_2O_4 (vgl. Tab. 14.5), HNO_3 liefert die Oxide N_2O (Reduktion mit NH_3), N_2O_5 (Dehydratisierung mit P_2O_5) und NO_3/N_2O_6 (Zerfall von N_2O_5).

Alle Stickstoffoxide mit Ausnahme von N_2O_4 (fl) sowie N_2O_5 (f) sind endotherme, alle Oxide ohne Ausnahme endergone Verbindungen (ΔG_f = positiv) und sollten daher bei Raumtemperatur aus thermodynamischen Gründen in die Elemente zerfallen. Die Zersetzung erfolgt aber aus kinetischen Gründen erst beim Erwärmen.

Nachfolgend werden zunächst die »Nitrosen Gase« (vgl. Geschichtliches) N_2O, NO/N_2O_2, N_2O_3, NO_2/N_2O_4, dann sonstige Stickstoffoxide (N_2O_5, NO_3/N_2O_6, N_4O, N_4O_2) besprochen.

Tab. 14.5 Stickstoffoxide[a,b]

Oxidationsstufe des Stickstoffs	Oxide NO_n Name	Formel		Oxide N_2O_n Formel	Name
+ I				N_2O	**Distickstoffmonoxid** Distickstoff(I)-oxid
+ II	**Stickstoffmonoxid** Stickstoff(II)-oxid	2NO	⇄	N_2O_2	**Distickstoffdioxid** Distickstoff(II)-oxid
+ III		$NO + NO_2$	⇄	N_2O_3	**Distickstofftrioxid** Distickstoff(III)-oxid
+ IV	**Stickstoffdioxid** Stickstoff(IV)-oxid	$2NO_2$	⇄	N_2O_4	**Distickstofftetraoxid** Distickstoff(IV)-oxid
+ V		$NO_2 + NO_3$	⇄	N_2O_5	**Distickstoffpentaoxid** Distickstoff(V)-oxid
+ V[b)]	**Stickstofftrioxid** Stickstoff(V)-oxid	$2NO_3$	⇄	N_2O_6	**Distickstoffhexaoxid** Peroxodistickstoff(V)-oxid

a Bezüglich N_4O und N_4O_2 vgl. S. 814, bzgl. $N_6O = O(N_3)_2$ S. 532.
b Zur Struktur von NO_3 und N_2O_6 vgl. S. 814.

1.4.2 Distickstoffmonoxid N_2O

Darstellung. *Distickstoffoxid* (früher: »Stickoxydul«) N_2O kommt in Spuren in der Atmosphäre vor und entsteht in der Natur als Nebenprodukt der Denitrifikation und Nitrifikation (S. 743). In der Technik wird es durch Erhitzen von Ammoniumnitrat oder einer Mischung von Ammoniumsulfat und Natriumnitrat auf 200 °C dargestellt (zum Mechanismus vgl. S. 837):

$$NH_4^+ + NO_3^- \rightleftharpoons NH_3 + HNO_3 \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O$$

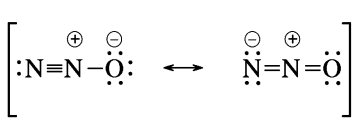
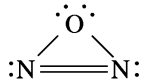
Man muss dabei Sorge tragen, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, da oberhalb 300 °C unter bestimmten Bedingungen ein explosionsartiger Zerfall des Ammoniumnitrats eintreten kann ($NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O + 124.1\,kJ$).

Im Laboratorium lässt es sich auch durch Umsetzung von Amidoschwefelsäure (siehe dort) mit konzentrierter Salpetersäure ($H_2NSO_3H + HNO_3 \longrightarrow N_2O + H_2SO_4 + H_2O$), durch Zersetzung der Hyposalpetrigen Säure ($H_2N_2O_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$) sowie durch Reduktion von Salpetriger Säure mit Hydroxylamin oder Stickstoffwasserstoffsäure gewinnen ($HNO_2 + NH_2OH \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O$; $HNO_2 + HN_3 \longrightarrow N_2O + N_2 + H_2O$).

Physikalische Eigenschaften. Distickstoffoxid ist ein farbloses, diamagnetisches Gas von schwachem, süßlichem Geruch und lässt sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, welche bei −88.48 °C siedet und bei −90.86 °C zu weißen Kristallen erstarrt ($\Delta H_f = +82.10$, $\Delta G_f = +104.2\,kJ\,mol^{-1}$). In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich: 1 Raumteil Wasser absorbiert, ohne jede chemische Reaktion, bei 0 °C 1.3052, bei 25 °C 0.5962 Raumteile N_2O; daher muss man es bei der Darstellung über heißem Wasser oder über einer konzentrierten Kochsalzlösung auffangen. Aus der (neutralen) wässerigen Lösung lässt sich bei tiefen Temperaturen ein kristallines »Hydrat« $N_2O \cdot 5\,\frac{3}{4}\,H_2O$ ausscheiden (vgl. S. 591). N_2O löst sich unter Druck darüber hinaus gut in Fetten.

i **Physiologisches.** Da N_2O schwach betäubende Wirkung zeigt, kommt es in verflüssigtem Zustand für Narkosezwecke in den Handel. In geringen Mengen eingeatmet, ruft es einen rauschartigen Zustand und eine kramphafte Lachlust hervor (Lachgas).

Die Konstitution des linear gebauten Distickstoffoxids (isoster mit CO_2) ist NNO. Sein Valenzzustand lässt sich durch folgende Mesomerieformel (a):

(a)  (b) 

zum Ausdruck bringen. Der NN-Abstand beträgt 1.126 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen doppelter (1.20 Å) und dreifacher Bindung (1.10 Å); der NO-Abstand hat den Wert 1.186 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen einfacher (1.36 Å) und doppelter Bindung (1.16 Å). Die Verhältnisse liegen hier ganz analog wie im Falle der Stickstoffwasserstoffsäure [N≡N−NH ⇌ N=N=NH], deren Formel sich von der des Distickstoffoxids N_2O durch Austausch des Sauerstoffatoms O gegen eine Iminogruppe NH ableitet. Energiereicheres cyclisches N_2O (b) entsteht offensichtlich als Zwischenprodukt des $O(N_3)_2$-Zefalls (S. 532).

Chemische Eigenschaften. Distickstoffoxid unterhält die Atmung nicht, sodass es bei Narkosen (vgl. Physiologisches) nur bei gleichzeitiger Sauerstoffzufuhr eingeatmet werden darf. Die Verbrennung leicht entzündlicher Körper wird dagegen lebhaft unterhalten (»Ozon der Stickstoffchemie«). So verbrennen z. B. Phosphor, Schwefel, Kohle oder ein glimmender Holzspan darin wie in Sauerstoff; Gemische mit Wasserstoff explodieren beim Entzünden wie Knallgas, nur – wegen der N_2-Beimengung – etwas schwächer: $N_2O + H_2 \longrightarrow N_2 + H_2O + 368.1\,kJ$. Die Verbrennung mit N_2O ist im Allg. schwieriger einzuleiten, als die mit Sauerstoff, weil Distickstoffoxid bei niedrigen Temperaturen recht beständig – allerdings nur metastabil ($N_2O \rightleftharpoons N_2 + \frac{1}{2}O_2 + 82.10\,kJ$) – ist und erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen (600 °C) in die Elemente zu zerfallen beginnt. Besonders heftigt explodieren entzündete Gemische von Distickstoffoxid und Ammoniak: $3N_2O + 2NH_3 \longrightarrow 4N_2 + 3H_2O + 1012.1\,kJ$. Mit Stickstoffmonoxid, Sauerstoff, Ozon, Halogenen und Alkalimetallen reagiert N_2O bei Raumtemperatur nicht (O_2 reagiert mit NO unter Bildung von braunem NO_2, N_2O nicht, was zur Unterscheidung von O_2 und N_2O dient). Bezüglich der Beteiligung von N_2O am Kreislauf des Stickstoffs sowie Ozons vgl. S. 575 und S. 817, bezüglich der Redoxpotentiale S. 815.

N_2O wirkt nicht als Brönsted-Base, vermag aber als Lewis-Base in Distickstoffoxid- Komplexen aufzutreten (z. B. $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2O \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + H_2O$). Hinsichtlich starker Basen wirkt N_2O darüber hinaus als Lewis-Säure, wie etwa die Umsetzung mit Amid lehrt (vgl. S. 772): $NH_2^- + N=N=O \longrightarrow [H_2N-N=N-O]^- \longrightarrow N=N=N^- + H_2O$.

Verwendung. Außer als Inhalationsnarkotikum (vgl. Physiologisches) wird N_2O als Treibgas für Sprays im pharmazeutischen, kosmetischen und Lebensmittelsektor (z. B. Schlagsahne, Speiseeis) eingesetzt.

1.4.3 Stickstoffmonoxid NO. Distickstoffdioxid N_2O_2

i **Physiologisches.** Stickstoffmonoxid, das keinerlei physiologische Reizwirkung aufweist, vermag zweiwertiges Eisen des Hämoglobins zu dreiwertigem zu oxidieren, das Sauerstoff nicht mehr binden und transportieren kann. Es ist infolgedessen potentiell toxisch. Das leicht durch Zellmembranen diffundierende, in physiologischen Medien nur kurzzeitig existierende Oxid ($\tau_{½}$ = einige Sekunden) ist andererseits ein außerordentlich wichtiger und weit verbreiteter interzellulärer Botenstoff in biologischen Systemen, wie die Arbeiten von F. Murad, R. F. Furchgott und L. J. Igarro (Nobelpreise 1999) lehren (Bildung von NO im Zuge der enzymatischen Oxidation von L–Arginin in Citrullin mit Sauerstoff). Hierbei fällt NO aus der – vor allem aus Proteinen bestehenden – Gruppe von Signalmolekülen zur Kommunikation zwischen Zellen deutlich aus der Reihe. NO reguliert u. a. den Blutdruck; auch fungiert es in Gehirn und Nervensystem als Schlüssel-Neurotransmitter (letzere besorgen an den Nervensynapsen die Signalübertragung) und beteiligt sich damit an der Funktion des Gedächtnisses. Der Wirkungsradius von NO ist allein durch die NO-Lebensdauer beschränkt. Von

Makrophagen (Fresszellen) wird NO bei der Inaktivierung von Bakterien, Parasiten und Tumorzellen abgegeben. Neben vielen weiteren physiologischen und pathologischen Prozessen (NO wirkt in höheren Konzentration neuro- und cytotoxisch) spielt NO bei der Blutplättchenaggregation, Wundheilung, Peniserektion, Apopthose (programmierter Zelltod), Tumor-Progression sowie -Metastasierung und der Lichterzeugung der Glühwürmchen eine Rolle. Die gefäßerweiternde Wirkung von Präparaten wie Glycerintrinitrat oder Natriumnitrosylprussiat soll auf der Freisetzung von NO beruhen.

Darstellung. Das Stickstoffoxid (»Stickoxid«) NO ist eine stark endotherme Verbindung:

$$180.62\,\text{kJ} + N_2 + O_2 \rightleftarrows 2\,NO \qquad (14.22)$$

und lässt sich daher nur bei Energiezufuhr (hoher Temperatur, elektrischer Lichtbogen) – und auch da nur mit schlechter Ausbeute – **aus den Elementen** erzeugen.

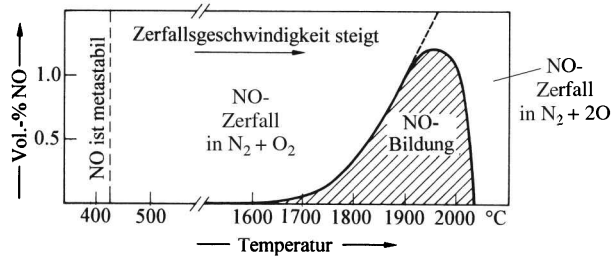


Abb. 14.20 Temperaturabhängigkeit der Stickstoffmonoxid-Ausbeute bei der Synthese aus Luft (die ausgezogene Kurve entspricht den Gleichgewichtskonzentrationen von NO bei verschiedenen Temperaturen. Außerhalb der Kurve erfolgt NO-Zerfall, innerhalb der Kurve NO-Bildung bis zur Erreichung der für die betreffende Temperatur gültigen Gleichgewichtskonzentration an NO).

Abb. 14.20 gibt die Ausbeute an Stickoxid in Vol.-% beim Erhitzen von Luft ($4\,N_2 + O_2$) auf verschiedene Temperaturen wieder. Wie daraus hervorgeht, befinden sich bei 1800 °C rund 0.5, bei 1900 °C 1 Vol.-% Stickoxid mit Luft im Gleichgewicht (bei 1200/700/200 °C betragen die Gleichgewichtskonzentrationen rund $0.1/0.04/10^{-7}$ Vol.-% NO). Bei höheren Temperaturen durchläuft die NO-Ausbeute wegen des dort erfolgenden Zerfalls in N_2-Moleküle und O-Atome ein Maximum (ohne diesen Zerfall würde die NO-Gleichgewichtskonzentration – entsprechend der unterbrochenen Linie – exponentiell weiter ansteigen und bei 2200 bzw. 2700 °C rund 2 bzw. 5 Vol.-% NO betragen). Die reversible Bildung von NO erfolgt hierbei im Wesentlichen auf folgendem Wege über Sauerstoff- und Stickstoffatome, wobei die N-Atombildung geschwindigkeitsbestimmend ist (M = Stoßpartner):

Kettenstart:	$O_2 \overset{(M)}{\rightleftarrows} 2\,O$	Radikal-	$O + N_2 \rightleftarrows NO + N$
Kettenabbruch:	$O + N \overset{(M)}{\rightleftarrows} NO$	kette:	$N + O_2 \rightleftarrows NO + O.$

Die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid in einem elektrischen Flammenbogen (»Luftverbrennung«) war früher ein großtechnisches Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure, da man Stickoxid durch Einwirkung von Sauerstoff und Wasser leicht in Salpetersäure überführen kann: $2\,NO + H_2O + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,HNO_3$ (vgl. S. 830). Die hierfür benutzten Verfahren (»Birkeland-Eyde-Verfahren, ›Schönherr-Verfahren‹«, »Pauling-Verfahren«) unterschieden sich voneinander nur durch die Art und Weise, in der eine möglichst kurze, aber innige Berührung der Gase mit dem Flammenbogen und eine schnelle Abkühlung der Reaktionsgase erreicht wurden. Da nämlich bei den hohen Temperaturen eines Flammenbogens die Gleichgewichtseinstellung der NO-Bildung und -Zersetzung außerordentlich groß ist, stellt sich beim Abkühlen des Reaktionsgemisches jeweils in kleiner Zeit das der niedrigeren Temperatur

entsprechende ungünstigere Gleichgewicht ein. Nur durch »Abschrecken«, d. h. Abkühlen mit größerer als der Zerfallsgeschwindigkeit, lässt sich der Zerfall weitgehend vermeiden, da man dann rasch in Temperaturgebiete gelangt, in denen die Gleichgewichtseinstellung langsam vor sich geht (unterhalb 450 °C zerfällt NO als metastabiler Stoff praktisch nicht mehr). Unter günstigsten Reaktionsbedingungen lässt sich so die Konzentration von rund 3 Vol.-% NO erhalten. Wegen des erheblichen Verbrauchs an elektrischer Energie blieb das Luftverbrennungsverfahren in der Hauptsache auf Länder mit billigen Wasserkräften (Norwegen, Schweiz) beschränkt. Inzwischen ist es auch dort durch das billigere Verfahren der Ammoniakverbrennung (s. unten) verdrängt worden.

Große Mengen NO werden derzeit gemäß (14.22) im Verbrennungsraum der Automotoren erzeugt. Das mit den Autoabgasen (Analoges gilt für die Rauchgase von Feuerungsanlagen) in die Luft gelangende Stickoxid stellt ein ernstes Problem dar, da es die Chemie der Atmosphäre ungünstig beeinflusst (vgl. hierzu Smog-Bildung sowie Autoabgas- und Rauchgasreinigung; S. 808). Gewisse Mengen NO entstehen in der Luft darüber hinaus durch Blitztätigkeit gemäß (14.22).

Die technische Erzeugung von Stickstoffmonoxid durch katalytische Ammoniakverbrennung $4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O + 906.11\,kJ$ dient der Salpetersäuregewinnung und wird daher erst bei der Salpetersäure (S. 830) ausführlicher besprochen.

Stickstoffmonoxid lässt sich auch durch Reduktion von Salpetersäure gewinnen:

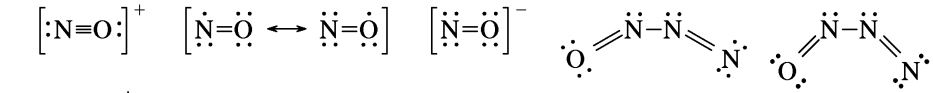
$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O.$$

Nach der Spannungsreihe kann diese Reduktion unter den Normalbedingungen von allen Stoffen bewirkt werden, deren Potential negativer als +0.96 V und zur – Vermeidung von Wasserstoffentwicklung – positiver als 0 V ist. Solche Stoffe sind z. B. Kupfer ($Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.340\,V$), Quecksilber ($2\,Hg \longrightarrow Hg_2^{2+} + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.789\,V$) und Eisen(II)-Salze ($Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$; $E^\circ = +0.771\,V$). Die Umsetzung verdünnter Salpetersäure mit Kupfer ($3\,Cu + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,NO + 3\,Cu^{2+} + 4\,H_2O$) ist eine gebräuchliche NO-Darstellungsmethode des Laboratoriums. Die Reaktion mit Quecksilber (Schütteln von Quecksilber mit Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure: $6\,Hg + 2\,NO_3^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,NO + 3\,Hg_2^{2+} + 4\,H_2O$) dient zur Gehaltsbestimmung von Salpetersäurelösungen (Messung des entwickelten NO-Volumens). Die Umsetzung mit Eisen(II)-Salzen (vorsichtige Unterschichtung der wässerigen Lösung einer auf Nitrat zu prüfenden Substanz und Eisen(II)-sulfat in einem Reagenzglas mit konzentrierter Schwefelsäure: $3\,Fe^{2+} + NO_3^- + 4\,H^+ \longrightarrow NO + 3\,Fe^{3+} + 2\,H_2O$) wird zum qualitativen Nachweis von Salpetersäure benutzt, da das in der Grenzfläche zwischen wässeriger Lösung (oben) und konz. Schwefelsäure (unten) gebildete Stickoxid mit noch unverändertem Eisen(II)-sulfat eine tief dunkelbraune Anlagerungsverbindung (»brauner Ring«) bildet: $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \longrightarrow [Fe(H_2O)_5NO]^{2+} + H_2O$. Besonders reines Stickstoffmonoxid erhält man durch Reduktion schwefelsaurer Lösungen von Nitriten ($HNO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow NO + H_2O$; $E^\circ = +1.996\,V$) mit Iodid ($E^\circ = +0.5355\,V$) oder Eisen(II)-Salz ($E^\circ = 0.771\,V$): $2\,HNO_2 + 2\,I^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,NO + I_2 + 2\,H_2O$; $HNO_2 + Fe^{2+} + H^+ \longrightarrow NO + Fe^{3+} + H_2O$. Zur NO-Bildung beim Ansäuern von Nitriten vgl. S. 825.

Physikalische Eigenschaften. Stickstoffmonoxid ist ein farbloses, paramagnetisches, giftiges Gas (Smp./Sdp. −163.65/−151.77 °C; $\Delta H_f/\Delta G_f = +90.31/+86.6\,kJ\,mol^{-1}$). Bei tiefen Temperaturen geht NO als Folge der Paarung der Spin- und Bahnmomente des radikalischen Elektrons in den diamagnetischen Zustand über. In Wasser löst es sich nur wenig (0.07 Raumteile NO in 1 Raumteil Wasser bei 0 °C).

Struktur. NO ist eines der wenigen Hauptgruppen-Oxide mit ungerader Elektronenzahl (»odd-Molekül«; von engl. odd = ungerade); andere Beispiele hierfür sind ClO_2 und NO_2. Sein Elektronenzustand kann nach der VB-Theorie durch die Formel (b) wiedergegeben werden, da der gefundene NO-Abstand von 1.14 Å einem Zwischenzustand zwischen doppelter (ber. 1.16 Å)

und dreifacher Bindung (ber. 1.06 Å) entspricht:



(a) NO^+ (b) **NO** (c) NO^- (d) N_2O_2 (e) N_2O_2

Die Bindungsverhältnisse des NO-Radikals (11 Valenzelektronen) lassen sich nach der MO-Theorie, ausgehend vom MO-Schema des N_2-Moleküls (10 Valenzelektronen; S. 390), durch Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons beschreiben. Da dieses ein antibindendes π-MO besetzen muss, erniedrigt sich die Bindungsordnung von 3 des Stickstoffs auf 2.5. Auch lässt sich naturgemäß das zusätzliche Elektron aus seinem antibindenden Zustand leicht abionisieren ($IE_{NO} = 9.25\,eV$; $IE_{N_2} = 14.0\,eV$).

Das NO-Molekül kann entweder durch Abgabe oder durch Aufnahme eines Elektrons in ein »geradzahliges« Teilchen übergehen. Das im ersteren Fall entstehende, mit dem Kohlenoxid CO und Stickstoff N_2 isoelektronische »Nitrosyl-Kation« NO^+ (vgl. S. 825) enthält in Übereinstimmung mit Elektronenformel (a) eine Dreifachbindung (gef. 1.06, ber. 1.06 Å); dem im zweiten Fall gebildeten, mit dem molekularen Sauerstoff O_2 isoelektronische »Nitroxyl-Anion« NO^- kommt die Elektronenformel (c) mit Doppelbindung zu (gef. 1.20, ber. 1.20 Å).

Das Dimerisierungsgleichgewicht $2\,NO \rightleftharpoons N_2O_2 + 10.5\,kJ$ liegt trotz des Radikalcharakters von NO bei Raumtemperatur ganz auf der linken Seite (vgl. hierzu das andersartige Verhalten von NS, S. 679). Erst im flüssigen und namentlich im festen Zustand (diamagnetisch) ist das Stickoxid NO weitgehend zu N_2O_2 dimerisiert, wie z. B. aus der hohen Trouton-Konstante[8] ($= 113.6\,J\,mol^{-1}$) der Flüssigkeit und aus den Schwingungsspektren hervorgeht. Die dimeren Moleküle O=N−N=O stellen dabei ein Gemisch von *cis* und *trans*-Konformeren dar, von denen die erstere (d) die stabilere ist (NN-Abstand: 2.18 Å, NO-Abstand: 1.12 Å, $\sphericalangle NNO = 101°$). Das zu (d) Konstitutionsisomere (e) bildet sich als roter Stoff bei der Kondensation von NO in Gegenwart von Säuren wie HCl, SO_2, BX_3, SiF_4, $SnCl_4$, $TiCl_4$. Das ebenfalls denkbare Konstitutionsisomere N=O−O=N wurde bisher nicht nachgewiesen.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Der exotherme Zerfall von NO in N_2 und O_2 ist kinetisch so stark gehemmt, dass er erst bei hohen Temperaturen (1100–1200 °C) beobachtet wird. Bei hohen Drücken zersetzt sich NO bereits bei leicht erhöhter Temperatur (50 °C) nach $3\,NO \longrightarrow NO_2 + N_2O$, im flüssigen und komprimierten Zustand oder in Zeolithen unterliegt NO einer langsamen, exothermen Disproportionierung nach $4\,NO \longrightarrow N_2O_3 + N_2O$. Bzgl. der Dimerisierung von NO bei tiefen Temperaturen s. oben.

Redox-Verhalten. Charakteristisch für Stickstoffmonoxid, ist sein großes Bestreben, sich mit Sauerstoff zu braunem Stickstoffdioxid NO_2 zu verbinden:

$$2\,NO + O_2 \rightleftharpoons 2\,NO_2 + 114.2\,kJ \qquad (14.23)$$

Sobald daher das farblose NO mit Luft in Berührung kommt, bildet es braune Dämpfe von NO_2. Da es sich um eine exotherme Reaktion handelt, verschiebt sich das Gleichgewicht mit steigender Temperatur nach links. So kommt es, dass Stickstoffmonoxid oberhalb von 650 °C nicht mehr mit Sauerstoff in Reaktion tritt (S. 810).

Die Oxidation (14.23) erfolgt, wie M. Bodenstein bereits im Jahre 1918 erkannte, nach einem Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung ($v_{\rightarrow} = k \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$). Tatsächlich handelt es sich

[8] Die **Trouton-Konstante**, unter der man den Quotienten aus molarer Verdampfungsenthalpie beim Siedepunkt ($J\,mol^{-1}$) und absolutem Siedepunkt, d. h. die molare Verdampfungsenthalpie beim Siedepunkt versteht (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie), ist ein Maß für den Assoziationsgrad einer Flüssigkeit, verglichen mit der Gasphase. Bei normalen Flüssigkeiten, die in keiner Phase merklich assoziiert sind, hat sie den Wert ~88, während höhere Werte Assoziation im flüssigen Zustand anzeigen (bei Stoffen mit mittleren Siedetemperaturen). So beträgt etwa die Troutonkonstante beim nichtassoziierten HCl und H_2S 85.8 bzw. 87.9, beim flüssigkeitsassoziierten NH_3, H_2O und HF 97.5 bzw. 109.0 bzw. $103.4\,J\,mol^{-1}\,K^{-1}$.

jedoch um keine trimolekulare Reaktion, wie schon daraus folgt, dass die Geschwindigkeit des NO/O_2-Umsatzes entgegen der Regel mit steigender Temperatur abnimmt. Der Vorgang (14.23) läuft statt dessen auf dem Wege zweier Folgereaktionen ab, von denen die erste ein sich rasch einstellendes, zu NO_3 führendes, weitgehend auf der linken Seite liegendes Gleichgewicht darstellt: $ON + O_2 \rightleftarrows O{=}N{-}O{-}O\cdot$ ($K = c_{NO_3}/c_{NO} \cdot c_{O_2}$ und hieraus: $c_{NO_3} = K \cdot c_{NO} \cdot c_{O_2}$). Das intermediär in kleiner Konzentration gebildete Stickstofftrioxid reagiert dann weiter mit NO gemäß $O{=}N{-}O{-}O\cdot + NO \longrightarrow$ ($O{=}N{-}O{-}O{-}N{=}O$; vgl. S. 811) $\longrightarrow 2\,NO_2$ ($v_{\rightarrow} = k' \cdot c_{NO_3} \cdot c_{NO} = k'K \cdot c_{NO}^2 \cdot c_{O_2}$). Da sich das NO_3-Bildungsgleichgewicht mit steigender Temperatur auf die NO/O_2-Seite verschiebt, die NO_3-Konzentration mithin sinkt, verringert sich in gleicher Richtung die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit.

Mit Fluor, Chlor und Brom (aber nicht mit Iod) reagiert Stickstoffmonoxid unter Bildung von Nitrosylhalogeniden (s. dort; im Falle des Fluors entsteht auch NOF_3 (S. 792)), z. B.:

$$2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl + 77.12\,kJ.$$

In gleicher Weise wirkt es dehalogenierend (z. B. $ClNO_2 + NO \longrightarrow NO_2 + ClNO$; $XeF_2 + 2\,NO \longrightarrow Xe + 2\,NOF$). Bezüglich der Reaktion mit O- und N-Atomen vgl. S. 570, 656.

Durch starke Oxidationsmittel, deren Potential in der Spannungsreihe positiver als +0.96 V ist – z. B. durch Chromsäure ($E^\circ = 1.38\,V$), Permangansäure ($E^\circ = +1.51\,V$), Hypochlorige Säure ($E^\circ = +1.494\,V$) – wird NO in Umkehrung der Bildungsgleichung (s. oben) zu Salpetersäure oxidiert:

$$NO + 2\,H_2O \rightleftarrows NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^-.$$

Die Reaktion mit Permanganat, die quantitativ verläuft, kann zur analytischen Bestimmung von NO herangezogen werden.

Von starken Reduktionsmitteln wird NO in Stickstoff oder sogar Ammoniak übergeführt. So verbrennen z. B. Kohle, Phosphor, Magnesium lebhaft in Stickstoffmonoxid; ein Gemisch gleicher Raumteile NO und H_2 verpufft beim Entzünden und eine gasförmige Mischung von NO und CS_2 brennt bei Berührung mit einer Flamme mit blendend bläulich-weißer Flamme ab. Die Verbrennung schwächerer Reduktionsmittel (z. B. Schwefel) wird von Stickstoffmonoxid nicht unterhalten. Durch Schwefeldioxid wird NO zu N_2O, durch Cr^{2+} zu NH_3OH und durch $LiAlH_4$ zu $(HNO)_2$ reduziert. Große Bedeutung für die Rauchgasreinigung (s. unten) hat die Reduktion von NO mit Ammoniak zu molekularem Stickstoff.

Säure-Base-Verhalten. Hinsichtlich der Oxidationsstufe des Stickstoffs steht NO (+II) zwischen dem Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 (+III) und dem Hyposalpetrigsäure-Anhydrid N_2O (+I). Demgemäß reagiert NO mit konzentrierten Alkalilaugen bzw. mit Alkalioxiden bei 100 °C – auf dem Wege über seinerseits zerfallendes Hyponitrit $Na_2N_2O_2$ – unter Bildung von Nitrit und Distickstoffoxid (Hyponitrit zerfällt bei hohen Temperaturen, s. dort):

$$4\,NO + 2\,Na_2O \longrightarrow 2\,NaNO_2 + Na_2N_2O_2\ (\longrightarrow N_2O + Na_2O).$$

Mit Wasser reagiert NO – anders als NO_2 (s. unten) – nicht.

An Metallsalze (z. B. Fe(II)-sulfat, Cu(II)-chlorid) lagert sich NO leicht unter Bildung – meist farbiger – lockerer Additionsverbindungen an (z. B. Bildung von $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$; s. oben), die sich durch Erwärmen wieder in Stickstoffmonoxid und Metallsalz zerlegen lassen. In anderen Fällen bilden sich mit Fragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) auch sehr stabile Nitrosyl-Komplexe (vgl. [14]), in welchen NO über Stickstoff mit einem Metallzentrum (f, g) oder auch verbrückend mit zwei oder gar drei Metallzentren (h, i) verknüpft sein kann (Cp = π-gebundenes C_5H_5), wie in Abb. 14.21.

In den Komplexen L_nMNO liegt der Stickstoff teils linear (f), teils gewinkelt (g) vor. In ersteren Fällen wirkt NO dann als Dreielektronen-, in letzteren als Einelektronendonor (Näheres vgl. S. 2150).



(z. B. $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$) (f) (z. B. $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$) (g) (z. B. $\{CpCo\}_2NO$) (h) (z. B. $\{Cp(NO)Mn\}_3NO$) (i)

Abb. 14.21

Verwendung. NO wird als Radikalfänger genutzt und dient im Gemisch mit Cl_2 bzw. NO_2 zur Nitrosierung bzw. NH_4NO_2-Gewinnung.

Reinigung von Verbrennungsgasen (vgl. [16]). Durch Verbrennung fossiler Stoffe (Kohle, Erdöl, Erdgas) und von Müll zur Erzeugung von Energie und Heizwärme werden in Feuerungsanlagen und Motoren weltweit Abgase in großen Mengen erzeugt. Diese enthalten neben Stickstoff, Wasser und Kohlendioxid als Hauptbestandteile eine Reihe umweltschädlicher Nebenbestandteile (vgl. hierzu S. 582), nämlich Schwefeloxide SO_x (SO_2, untergeordnet SO_3) sowie Nitrose Gase NO_x (NO, untergeordnet NO_2; es bilden sich bei der Kohleverbrennung 0.5–2 g NO pro m^3 Rauchgas, wobei mit steigender Temperatur die NO-Bildung ab ca. 800 °C zunächst abnimmt, dann zunimmt und schließlich – als Folge des NO-Zerfalls – wieder abnimmt; in Motoren entsteht NO_x wegen der hohen Verbrennungstemperaturen allein aus den Komponenten N_2 und O_2 der Verbrennungsluft; vgl. S. 804). Darüber hinaus entstehen Kohlenstoffmonoxid sowie Kohlenwasserstoffe bei unvollständiger Verbrennung und schließlich Stäube (u. a. Oxide von Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Ti, P, As, Se). Die Verringerung der erwähnten Stoffe in den Abgasen durch Vorreinigung der Brennstoffe, Einhaltung optimaler Verbrennungsbedingungen und Nachreinigung der Verbrennungsabgase zählt derzeit zu den wichtigen chemischen Aufgaben. Die im einzelnen ergriffenen Maßnahmen sind für Abgase aus Feuerungsanlagen (»Rauchgase«) andere als für solche aus Motoren (z. B. »Autoabgase«).

Rauchgasreinigung. »Primärmaßnahmen« zur Verringerung der Bildung unerwünschter Verbrennungsstoffe umfassen im Falle von Feuerungsanlagen Verbrennungsbedingungen, welche eine vollständige Überführung des Brennstoffkohlenstoffs in Kohlenstoffdioxid gewährleisten und zu einer Erniedrigung des SO_x- und NO_x-Ausstoßes führen (es bewährten sich niedrige Verbrennungstemperaturen und kurze Verweilzeiten der Gase in Wirbelschichtöfen; vgl. S. 655). »Sekundärmaßnahmen« zur Verringerung gebildeter unerwünschter Verbrennungsstoffe betreffen neben den an anderer Stelle bereits besprochenen Verfahren zur Entfernung von SO_x durch Kalk (»Rauchgasentschwefelung«; S. 638) bzw. Fe_3O_4 (S. 644) sowie zur Staub-Abtrennung durch Elektrofiltration (»Rauchgas-Entstaubung«; vgl. S. 656) vor allem die Befreiung des Rauchgases von den Nitrosen Gasen NO_x (»Rauchgas-Entstickung«). Sie erfolgt mit Vorteil durch selektive katalytische Reduktion (engl. » selective catalytic reduction«) von NO_x mit Ammoniak an wabenförmigen WO_3- und V_2O_5-haltigen TiO_2-Katalysatoren (»DeNO_x-Katalysatoren«) bei 200–450 °C (»SCR-Verfahren«):

$$2\,NH_3 + 2\,NO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,N_2 + 3\,H_2O.$$

Um hierbei einen hohen NO_x-Reduktionsgrad bei gleichzeitig geringer SO_2-Oxidation und niedrigem NH_3-Verlust (»Schlupf«) zu erzielen, müssen optimale Strömungsgeschwindigkeiten, NH_3-, NO-, O_2-Stoffmengenverhältnisse sowie Reaktionstemperaturen eingehalten und Katalysatoren mit großen Oberflächen eingesetzt werden (das Katalysatorsystem besteht aus glasfaserverstärkten TiO_2-Quadern, die von vielen Längskanälen durchsetzt sind; vgl. Dreiweg-Autokatalysator, unten).

Autoabgasreinigung. Da die für Otto-Automotoren verwendeten Kraftstoffe weitestgehend von Schwefel und Stickstoff befreit sind (vgl. S. 600), enthalten die Autoabgase als Hauptschad-

stoffkomponenten nur CO und C_nH_m als Folge unvollständiger Kraftstoffverbrennung sowie NO_x als unumgängliche Verbrennungsbegleiterscheinung bei höheren Temperaturen (S. 804). Ihre Beseitigung erfolgt durch edelmetallkatalysierte Oxidation des Kohlenstoffmonoxids und der Kohlenwasserstoffe (z. B. Methan CH_4) ab ca. 400 °C zu Kohlenstoffdioxid mit anwesendem Stickstoffmonoxid (Reduktion zu N_2) sowie Sauerstoff:

$$2\,CO + 2\,NO \longrightarrow N_2 + 2\,CO_2 \qquad \text{bzw. } 2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2,$$
$$CH_4 + 4\,NO \longrightarrow 2\,N_2 + CO_2 + 2\,H_2O \text{ bzw. } CH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O.$$

Das Trägermaterial des ca. 20 cm langen, 15 cm dicken, zylinderförmigen von über 10 000 Längskanälen durchsetzten multifunktionellen Autoabgas-Katalysators (»geregelter Dreiweg-Katalysator«; vgl. Abb. 14.22) besteht in der Regel aus Cordierit (Magnesiumaluminiumsilicat mit sehr geringer Wärmeausdehnung). Die Oberfläche der einzelnen Kanäle (Querschnitt $< 1\,mm^2$; Wandstärke ca. 0.2 mm) ist mit einer γ-Al_2O_3-Zwischenhaftschicht sowie der Edelmetallschicht belegt (1–2 g Rh-haltiges Pt mit einer wirksamen Gesamtoberfläche von ca. 20 000 m^2 pro Liter Katalysator). Die Aktivität des Katalysators wird durch thermische Überbelastung, die zu Oberflächenverlusten an Edelmetallen führt, gemindert. Analoges bewirken Metallabrieb und Katalysatorengifte wie SO_2, Ba-, Zn-, Pb-, P-Verbindungen (Verwendung bleifreien Benzins).

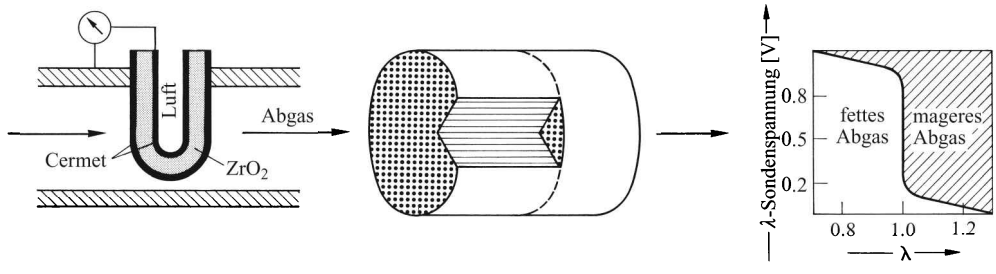


Abb. 14.22 λ-Sonde, Dreiweg-Katalysator und λ-Sondenspannung in Abhängigkeit von λ.

Soll das aus dem Motor über den (heißen) Dreiweg-Katalysator strömende Abgas frei von CO, C_nH_m und NO_x sein, so muss das Verhältnis des tatsächlich in den Verbrennungsraum gelangenden Sauerstoffs zu dem für eine vollständige Verbrennung gemäß: $C_nH_m + (n+\frac{m}{4})\,O_2 \longrightarrow n\,CO_2 + \frac{m}{2}\,H_2O$ benötigten Sauerstoff (»Lambda-Wert«) gleich eins sein: $\lambda = 1$. Da CO und C_nH_m rascher von O_2 als von NO katalytisch oxidiert werden, verbleibt bei Sauerstoffüberschuss ($\lambda > 1$; C_nH_m-mageres Abgas) NO, während die O_2- und NO-Menge bei Sauerstoffunterschuss ($\lambda < 1$; C_nH_m-fettes Abgas) für eine vollständige Oxidation von CO und C_nH_m nicht ausreichen, sodass CO und C_nH_m verbleiben. Nur innerhalb eines sehr engen Bereichs (»λ-Fenster«) des Luft/Brennstoff-Verhältnisses arbeitet der Autoabgaskatalysator optimal. Eine Regulation des optimalen Verhältnisses von Luftsauerstoff- und Kraftstoffmengen unter allen Betriebszuständen des Automotors bewirkt in geregelten Dreiweg-Katalysatoren eine dem Katalysator vorgeschaltete »λ-Sonde«, deren wesentlicher Teil gemäß Abb. 14.22 ein unten abgeschlossenes ZrO_2-Keramikrohr darstellt (ca. 15 mm lang, 7 mm dick; Wandstärke: 1 mm). Das Zirkoniumdioxid, das durch Zusatz von ca. 3 Mol-% Y_2O_3 in seiner tetragonalen Modifikation (verzerrte Fluoritstruktur) stabilisiert wird und mit einer porösen Platin/Keramik-Schicht (»Cermet«-Schicht) wie der Keramikkörper des Autoabgaskatalysators belegt ist, wirkt oberhalb 300 °C als guter Leiter für O^{2-}-Ionen. Setzt man die innere Seite des »Keramikrohrs« dem O_2-Luftpartialdruck $p(O_2)_{Luft}$, die äußere Seite dem O_2-Abgaspartialdruck $p(O_2)_{Abgas}$ aus, so tritt zwischen den beidseitig aufgebrachten Elektroden ein Potential auf, das gemäß der Nernstschen Gleichung (S. 250) vom Quotienten $p(O_2)_{Luft}/p(O_2)_{Abgas}$ abhängt und beim Übergang von $\lambda = 0.97$ (fettes Abgas) zu $\lambda = 1.03$ (mageres Abgas) durch einen Potentialsprung von ca. 0.8 V charakterisiert ist

(Abb. 14.22; da die Cermet-Schicht eine Redox-Komproportionierung des Abgases wie im Autokatalysator bewirkt, entspricht die O_2-Konzentration auf der Abgasseite der O_2-Konzentration des Abgases nach Durchgang durch den Katalysator). Die λ-Sonde steuert über das Potential (Arbeitspunkt: Wendepunkt der in Abb. 14.22 wiedergegebenen Kurve) das Luft/Brennstoff-Verhältnis.

1.4.4 Distickstofftrioxid N_2O_3

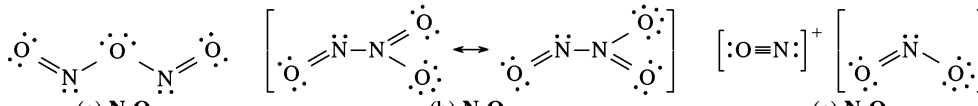
Darstellung. Lässt man Kupfer (oder ein anderes Reduktionsmittel, z. B. Arsentrioxid) nicht auf verdünnte, sondern auf konzentrierte Salpetersäure einwirken, so entsteht an Stelle von Stickstoffmonoxid NO (s. oben) Stickstoffdioxid NO_2 (s. unten), da NO von konzentrierter Salpetersäure zu NO_2 oxidiert wird. Bei Verwendung von mittelkonzentrierter Säure entstehen NO und NO_2 nebeneinander und vereinigen sich beim Abkühlen zu Distickstofftrioxid (»Stickstoffsesquioxid«[9], »Salpetrigsäure-Anhydrid«) N_2O_3:

$$NO + NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_3(g) + 39.7\,kJ, \quad NO + NO_2(fl) \rightleftharpoons N_2O_3(fl) + 30.2\,kJ \quad (14.24)$$

Entsprechend letzterer Gleichung kann N_2O_3 durch Sättigen von flüssigem NO_2 ($=N_2O_4$, s. unten) mit gasförmigem NO oder durch Zugabe der berechneten Menge O_2 zu NO ($2\,NO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow NO + NO_2 \longrightarrow N_2O_3$) gewonnen werden.

Physikalische Eigenschaften. Distickstofftrioxid (diamagnetisch, $\Delta H_f = +83.78\,kJ\,mol^{-1}$) ist nur bei sehr niedrigen Temperaturen als tiefblaue Flüssigkeit beständig, welche bei −100.7 °C zu blassblauen Kristallen erstarrt (Smp. −103 °C) und bei −40 bis +3 °C unter Bildung eines NO- und N_2O_3-haltigen Dampfes siedet, der mit steigender Temperatur zunehmende Mengen NO_2 aufweist (in der N_2O_3-Flüssigkeit reichert sich beim Siedevorgang zunächst NO_2 und – mit diesem im Gleichgewicht stehendes – N_2O_4 an). Der N_2O_3-Dampf enthält bei 25 °C und Atmosphärendruck nur noch 10 % undissoziiertes N_2O_3 ($K_{Diss.}$ (25 °C) = 1.91 atm). Auch in organischen Lösungsmitteln löst sich N_2O_3 mit blauer Farbe.

Struktur. Als Anhydrid der Salpetrigen Säure ONOH sollte N_2O_3 die (W-förmige) Struktur (a) besitzen:



(a) N_2O_3 (b) N_2O_3 (c) N_2O_3

und damit farblos wie Salpetrige Säure und ihre Ester ONOR sein. Die blaue Farbe im flüssigen Zustand spricht gegen diese Auffassung und für die tatsächlich vorliegende (planare) Struktur (b), da die nicht an Sauerstoff gebundene NO-Gruppe auch sonst vielfach farbgebend wirkt (Abstände NN/N=O/NO_2 = 1.864/1.142/ca. 1.21 Å (Gasphase) und 1.892/1.120/1.21 Å (Kristall); ber. für N−N 1.40 Å; Winkel ONN/NNO_2/ONO = 105.1/119.6 und 111.8/128.6 Å im Kristall). Die Form (a) entsteht jedoch aus (b) bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge um 720 nm (Rückumwandlung bei Bestrahlen von (a) mit Licht der Wellenlänge um 380 nm). Im festen Zustand (Aufhellung) liegt bei tiefen Temperaturen vielleicht die ionogene-Struktur (c) (»Nitrosylnitrit«) neben (b) vor (vgl. N_2O_5, unten).

Chemische Eigenschaften. Die leichte Verschiebbarkeit des Gleichgewichts (14.24) bedingt, dass ein Gemisch gleicher Raumteile NO und NO_2 in chemischer Hinsicht wie die Verbindung N_2O_3, das Anhydrid der Salpetrigen Säure ($N_2O_3 + H_2O \rightleftharpoons 2\,HNO_2$), wirkt. So wird z. B. ein

[9] sesqui (lat.) = anderthalb.

solches Gemisch ebenso wie N_2O_3 von Lösungen starker Basen glatt unter Bildung von Nitriten (Salzen der Salpetrigen Säure) absorbiert:

$$NO + NO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaNO_2 + H_2O,$$

indem das nitritbildende Anhydrid N_2O_3 nach Maßgabe des Verbrauchs immer wieder gemäß (14.24) nachgebildet wird. Ebenso entsteht beim Einleiten des Gemischs in Wasser Salpetrige Säure ($NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_2$), die aber schnell zu HNO_3 und NO zerfällt (S. 823). Bezüglich der Reaktion in konzentrierten starken Säuren ($\longrightarrow NO^+$) vgl. S. 827.

1.4.5 Stickstoffdioxid NO_2. Distickstofftetraoxid N_2O_4

i **Physiologisches.** NO_2 ist sehr toxisch (MAK-Wert $5\,mg\,m^{-3} \mathrel{\widehat{=}} 9$ ppm). Länger andauerndes Einatmen von NO_2 in geringer Konzentration führt zur Irritation der Atemwege, zur Reizung der Binde- und Schleimhäute sowie zu Störungen der Lungenfunktion (erhöhter Atemwiderstand, veränderte Lungendehnbarkeit). Als Folge schwerer Vergiftungen bilden sich Lungenödeme, wobei sich im Überlebensfall eine Fibrosierung der terminalen Bronchialen entwickelt, welche oft mit einem fatalen Lungenversagen verbunden ist.

Darstellung. Großtechnisch wird Stickstoffdioxid NO_2, das wie N_2O und NO spurenweise in der Atmosphäre vorkommt, aus NO und O_2 als Zwischenprodukt der Salpetersäuredarstellung (S. 830) erzeugt. Im Laboratorium gewinnt man es entweder auf gleichem Wege über NO ($2\,NO + O_2 \longrightarrow 2\,NO_2$) durch Reduktion von konz. Salpetersäure mit Kupfer (s. oben): $Cu + 2\,NO_3^- + 4\,H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2\,NO_2 + 2\,H_2O$ oder – besonders bequem – durch Erhitzen von Schwermetallsalzen der Salpetersäure, besonders Bleinitrat, auf 250–600 °C im O_2-Strom: $Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$.

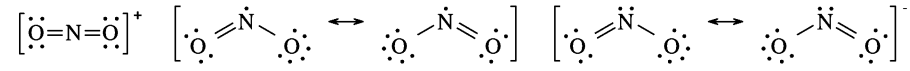
Physikalische Eigenschaften. Stickstoffdioxid ist ein braunrotes, charakteristisch riechendes, äußerst korrosives und stark giftiges Gas (vgl. Physiologisches), das sich leicht verflüssigen lässt. Die Flüssigkeit ist kurz unterhalb des Siedepunktes (21.15 °C) rotbraun, wird beim Abkühlen immer heller bis blassgelb und erstarrt bei −11.20 °C zu farblosen Kristallen. Erwärmt man umgekehrt das Gas von Zimmertemperatur ausgehend, so nimmt die Intensität der braunroten Farbe zu. Die Farbänderung rührt daher, dass sich das braune, paramagnetische Stickstoffdioxid NO_2 ($\Delta H_f = +33.20$, $\Delta G_f = +52.30\,kJ\,mol^{-1}$) im Gleichgewicht mit farblosem, diamagnetischem Distickstofftetraoxid N_2O_4 ($\Delta H_f(g) = +9.17$, $\Delta G_f(g) = +97.83$, $\Delta H_f(fl) = -19.51$, $\Delta G_f(fl) = -18.69\,kJ\,mol^{-1}$) befindet:

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4(g) + 57.23\,kJ, \quad 2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4(fl) + 85.91\,kJ \qquad (14.25)$$

und dass sich das Gleichgewicht (14.25) entsprechend der negativen Reaktionsenthalpie mit steigender Temperatur nach links, mit fallender Temperatur nach rechts verschiebt; und zwar sind beim Sdp. (21.15 °C) ca. 20 %, bei 50 °C 40 %, bei 100 °C 90 % und bei 140 °C fast 100 % des gasförmigen N_2O_4 in NO_2 gespalten (Gesamtdruck des NO_2/N_2O_4-Gases jeweils 1 bar). Flüssiges N_2O_4 liegt beim Sdp. (21.15 °C) noch zu 99.9 %, festes N_2O_4 beim Smp. (−11.20 °C) zu 99.99 % undissoziiert vor.

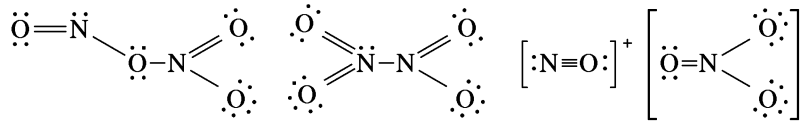
Struktur. Wie NO (S. 805) gehört auch NO_2 zu den seltenen Hauptgruppen-Oxiden mit ungerader Elektronenzahl. Gleich jenem kann es durch Abgabe und durch Aufnahme eines Elektrons in ein »geradzahliges« Molekül, das mit dem Kohlendioxid CO_2 isoelektronische »Nitryl-Kation« (»Nitronium-Ion«) NO_2^+ bzw. das mit dem Ozon O_3 isoelektronische »Nitrit-Anion« NO_2^- übergehen. Interessant ist die Abstufung der Bindungswinkel ONO in diesen Molekülen, die dadurch bedingt wird, dass die freien Elektronen am Stickstoffatom stärker abstoßend auf die NO-Bindungen wirken als die gebundenen Elektronen, sodass bei NO_2^+ (keine abstoßenden freien

Elektronen) ein Bindungswinkel von 180° (lineare Anordnung der Atome), bei NO_2 (ein abstoßendes freies Elektron) ein solcher von 134° und bei NO_2^- (zwei abstoßende freie Elektronen) ein solcher von 115° auftritt:



Der lineare Bau von NO_2^+ (16 Valenzelektronen) bzw. gewinkelte Bau von NO_2 und NO_2^- (17 bzw. 18 Valenzelektronen; C_{2v}-Symmetrie) folgt auch aus einer MO-Betrachtung (vgl. S. 390). Der Bindungsgrad der NO-Bindung nimmt entsprechend den Elektronenformeln in gleicher Richtung ab und entspricht beim NO_2^+ mit einem NO-Abstand von 1.154 Å einer Doppelbindung (ber. 1.16 Å), beim NO_2 und NO_2^- mit einer Bindungslänge von 1.197 bzw. 1.236 Å einem abnehmenden Doppelbindungscharakter (einfache NO-Bindung ber. 1.36 Å).

Für das NO_2-Dimere, das Distickstofftetraoxid N_2O_4, lassen sich wie im Falle von N_2O_3 (s. oben) zwei kovalente Strukturen (a, b) und eine ionische Form (c) diskutieren



(a) **N_2O_4** (b) **N_2O_4** (c) **N_2O_4**

von denen die Molekülart (b) (planar, D_{2h}-Symmetrie) vorherrscht (NN-Abstand in gasförmigem N_2O_4 1.78 Å, ber. für Einfachbindung 1.40 Å; alle NO-Abstände 1.19 Å; $\sphericalangle ONN = 112.3°$, $\sphericalangle ONO = 135.4°$). In Medien mit hoher Dielektrizitätskonstante (z. B. konz. H_2SO_4, Nitromethan) reagiert N_2O_4 häufig so, als sei das Oxid gemäß (c) (»Nitrosylnitrat«) dissoziiert. Reines N_2O_4 neigt nicht zur heterolytischen Dissoziation; demgemäß ist die elektrische Leitfähigkeit von flüssigem N_2O_4 klein ($1.3 \cdot 10^{-13}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 0 °C). Ein mit dem Distickstofftetraoxid $O_2N{-}NO_2$ isomeres, gelbes »Dinitrosylperoxid« ONO−ONO erhält man durch Einleiten von NO in flüssigen Sauerstoff.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Ab 150 °C beginnt der Zerfall des Stickstoffdioxids: $114.2\,kJ + 2\,NO_2 \rightleftharpoons 2\,NO + O_2$; bei 650 °C ist der Zerfall vollständig. Bzgl. der Dimerisieung von NO_2 s. oben.

Redox-Verhalten (vgl. Potentialdiagramm, S. 817). Wegen der leichten Sauerstoffabgabe ($2\,NO_2 \longrightarrow 2\,NO + O_2$) ist Stickstoffdioxid ein kräftiges Oxidationsmittel, das die Verbrennung (z. B. von Kalium, Phosphor, Kohle, Schwefel, Wasserstoff) viel lebhafter als die vorher besprochenen Stickstoffoxide N_2O und NO unterhält und das mit organischen Verbindungen explosionsartig reagieren kann (auslösender Schritt: $RH + ONO \longrightarrow R + HONO$). Seine Oxidationskraft entspricht etwa der des Broms ($NO_2 + 2\,H^+ + 2 \rightleftharpoons NO + H_2O$; $E^\circ = +1.03\,V$). Umgekehrt kann NO_2 gegenüber starken Oxidationsmitteln (z. B. O_3, H_2O_2) auch als Reduktionsmittel wirken ($NO_2 + H_2O \longrightarrow NO_3^- + 2\,H^+ + e^-$; $E^\circ = +0.803\,V$). Zur Umsetzung von NO_2 mit Halogenen vgl. S. 836, zur Chemie von NO_2 in der Atmosphäre S. 579.

Ein flüssiges Gemisch von N_2H_4 und 1,1-$N_2H_2Me_2$ (»Aerozin-50«) diente bei den Ab- und Aufstiegsmotoren der Mondlandefähre als Raketentreibstoff im amerikanischen »Apollo«-Programm der Raumschiffahrt: bei der Vermischung von Aerozin-50 mit N_2O_4 tritt in sehr stark exothermer Reaktion Selbstentzündung und Verbrennung mit roter Flamme ein: $2\,N_2H_4(fl) + N_2O_4(fl) \longrightarrow 3\,N_2 + 4\,H_2O(fl) + 1226\,kJ$.

Säure-Base-Verhalten. N_2O_4 steht in seiner Zusammensetzung zwischen dem Salpetrigsäure-Anhydrid N_2O_3 und dem Salpetersäure-Anhydrid N_2O_5 (s. unten) und kann als gemischtes Anhydrid der Salpetrigen und Salpetersäure aufgefasst werden. Dementsprechend reagiert N_2O_4 (bzw. NO_2 nach seiner Dimerisierung) mit Alkalilaugen unter Bildung von Nitrit und Nitrat:

$$N_2O_4 + 2\,NaOH \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$$

Auch mit Wasser bildet es Salpetrige Säure und Salpetersäure: $N_2O_4 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3$ (bezüglich der Umwandlung von N_2O_4 in Salpetersäure HNO_3 vgl. S. 830).

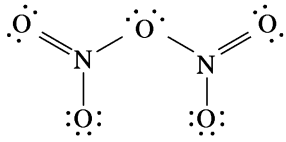
N_2O_4 als Reaktionsmedium. Flüssiges N_2O_4 wirkt gemäß $N_2O_4 \longrightarrow NO^+ + NO_3^-$ (formal) als Donator für Nitrosyl-Kationen und Nitrat-Anionen, wobei die NO^+-Kationen als Oxidationsmittel ($NO^+ + e^- \longrightarrow NO$) Metalle auflösen ($M \longrightarrow M^{n+} + n\,e^-$) bzw. als Lewis-Säuren Addukte mit Lewis-Basen wie Halogenid oder Oxid bilden ($NO^+ + X^- \longrightarrow NOX$), während sich die verbleibenden NO_3^--Anionen als Lewis-Basen betätigen und sich etwa an anwesende Metallkationen addieren ($M^{n+} + n\,NO_3^- \longrightarrow M(NO_3)_n$), z. B.: $M + 2\,N_2O_4 \longrightarrow M(NO_3)_2 + 2\,NO$ (M = Sn, Zn, Cu); $ZnCl_2 + 2\,N_2O_4 \longrightarrow 2\,NOCl + Zn(NO_3)_2$; $CaO + 2\,N_2O_4 \longrightarrow (NO)_2O\ (=N_2O_3) + Ca(NO_3)_2$. Derartige Reaktionen lassen sich zur Darstellung wasserfreier Nitrate insbesondere dadurch nutzen, dass man Metallbromide oder -iodide in N_2O_4 löst, da hierbei gebildetes NOBr bzw. NOI in NO und Br_2 bzw. I_2 zerfällt (z. B. $TiI_4 + 4\,N_2O_4 \longrightarrow Ti(NO_3)_4 + 4\,NO + 2\,I_2$). Auch lassen sich Nitratokomplexe gewinnen (z. B. $Zn(NO_3)_2 + 2\,N_2O_4 \longrightarrow (NO)_2[Zn(NO_3)_4]$, $Sc(NO_3)_3 + 2\,N_2O_4 \longrightarrow (NO)_2[Sc(NO_3)_5]$). Offensichtlich wirkt N_2O_4 nicht gemäß $N_2O_4 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_2^-$ als Donator für Nitryl- und Nitrit-Ionen. Bzgl. der Oxidation von Hyponitrit $N_2O_2^{2-}$ mit N_2O_4 (fl.) vgl. S. 842.

Verwendung. NO_2 dient als Oxidationsmittel (z. B. für Raketentreibstoffe), als Nitrierungsmittel, im Gemisch mit NO zur Gewinnung von NH_4NO_2 sowie HNO_3 und als nichtwässeriges Lösungsmittel.

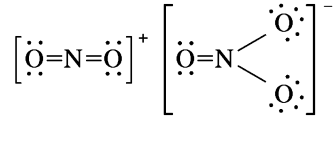
1.4.6 Sonstige Stickstoffoxide

Distickstoffpentaoxid (»Stickstoffpentaoxid«, »Salpetersäure-Anhydrid«) N_2O_5 lässt sich als Anhydrid der Salpetersäure ($2\,HNO_3 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_5$) durch Behandeln von Salpetersäure mit Phosphorpentaoxid als wasserentziehendes Mittel ($P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,HPO_3$) gewinnen und bildet farblose, an der Luft zerfließende Kristalle, welche unter Druck bei 41 °C schmelzen, bei 32.4 °C sublimieren.

Struktur. Für das Distickstoffpentaoxid N_2O_5 ist zum Unterschied von N_2O_3 (s. oben) und N_2O_4 nur eine kovalente (gewinkelte) Struktur (a) möglich:



(a) **N_2O_5**



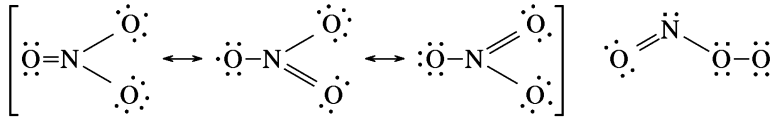
(b) **N_2O_5**

Diese Molekülart (NO-Abstand in den NO_2-Gruppen 1.19, im mittleren Teil 1.50 Å; ∢NON = 114°, ∢ONO = 133°) liegt auch im Gaszustand und in den CCl_4-Lösungen vor ($\Delta H_f(g) = 11.3$, $\Delta G_f(g) = 115.1\,kJ\,mol^{-1}$). Im festen Zustand ($\Delta H_f(f) = -43.1$, $\Delta G_f(f) = +113.8\,kJ\,mol^{-1}$) stellt N_2O_5 ein »Nitrylnitrat« (b) dar (lineares NO_2^+-Kation mit einer NO-Bindungslänge von 1.154 Å (Doppelbindung) und planarsymmetrisches NO_3^- Anion mit einem NO-Abstand von 1.243 Å (Zwischenzustand zwischen einfacher und doppelter Bindung)). Schreckt man gasförmiges N_2O_5 auf die Temperatur der flüssigen Luft ab, so bleibt die kovalente Form O_2NONO_2 auch im festen Zustand für einige Stunden erhalten; beim Erwärmen auf etwa −70 °C wandelt sie sich aber rasch in die ionogene Form $NO_2^+NO_3^-$ um.

Chemische Eigenschaften. N_2O_5 ist unbeständig und zerfällt bei raschem Erhitzen, oft auch schon bei Raumtemperatur ohne erkennbaren äußeren Anlass explosionsartig gemäß $N_2O_5 \longrightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$ (Mechanismus wohl: $N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3 \longrightarrow NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2N{-}O{-}O{-}NO_2 \longrightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$; S. 421). Wie zu erwarten, besitzt N_2O_5 stark oxidierende Eigenschaften, z. B. $N_2O_5 + I_2 \longrightarrow I_2O_5 + N_2$, $N_2O_5 + X_2 \longrightarrow 2\,NO_2X + \frac{1}{2}\,O_2$ (X = F, Cl). Auch zeigt N_2O_5

Säure- und Base-Verhalten. So reagiert es mit Wasser heftig zu Salpetersäure HNO_3, mit Wasserstoffperoxid zu Peroxosalpetersäure $HNO_4 = HOONO_2$. Mit BF_3 ergibt N_2O_5 ein 1 : 1-Addukt $N_2O_5 \cdot BF_3 = NO_2^+[F_3BONO_2]^-$, das ein gutes Nitrierungsmittel ist. Mit starken Säuren HY bildet N_2O_5 Nitrylsalze $NO_2^+Y^-$.

Stickstofftrioxid NO_3 entsteht aus NO_2 und überschüssigem O_2 bei niederem Druck in einer Glimmentladung und ist nur bei sehr tiefen Temperaturen ($< -142\,°C$) metastabil. Auch bei der Umsetzung von NO_2 oder N_2O_5 mit Ozon bzw. der thermischen Zersetzung von N_2O_5 ($\longrightarrow NO_2 + NO_3$) tritt es als Zwischenprodukt auf, wie spektroskopisch und reaktionskinetisch nachgewiesen werden konnte (vgl. Rolle von NO_3 für die Chemie der Atmosphäre, S. 579). Sein rascher Zerfall erfolgt in Umkehrung der Bildungsgleichung nach $2\,NO_3 \longrightarrow 2\,NO_2 + O_2$ möglicherweise über N_2O_6: $2\,NO_3 \longrightarrow O_2NOONO_2 \longrightarrow 2\,NO_2 + O_2$, s. oben. Mit NO_2 bildet NO_3 Distickstoffpentaoxid N_2O_5, so wie NO und NO_2 Distickstofftrioxid N_2O_3 ergeben. Die Struktur wird wohl durch die Formel (a) (D_{3h}-Symmetrie) zum Ausdruck gebracht,



(a) $\mathbf{NO_3^-}$ (b) $\mathbf{NO(O_2)^-}$

die für die dimere Form N_2O_6 die Struktur $O_2N{-}O{-}O{-}NO_2$ ergibt. Eine isomere Form (b) entsteht als Zwischenprodukt der Umsetzung von Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxid (S. 806). Bezüglich der Rolle von NO_3 für die Chemie der Atmosphäre vgl. S. 579.

Tetrastickstoffmonoxid und -dioxid N_4O und N_4O_2. Durch Umsetzung von Nitrosylchlorid NOCl mit NaN_3 ohne Lösungsmittel bildet sich unterhalb $-55\,°C$ das als blassgelbe Verbindung isolierbare, ab $-50\,°C$ in Distickstoff und Distickstoffoxid zerfallende Nitrosylazid $ONN_3{=}N_4O$ (14.26), durch Reaktion von Nitrylsalzen wie $NO_2^+BF_4^-$ mit NaN_3 bei tiefen Temperaturen in organischen Medien das bisher nur in Lösung nachgewiesene, nicht isolierte, ab $-10\,°C$ in Distickstoffoxid zerfallende Nitrylazid $O_2NN_3 = N_4O_2$ (14.27) (N_4O entsteht aus HNO_2 und HN_3 unter Normalbedingungen nur als Reaktionszwischenprodukt:

$$O{=}N{-}Cl \xrightarrow[<-50\,°C]{+\,N_3^-} O{=}N{-}N{=}N{=}N \xrightarrow[>-50\,°C]{} O{=}N{=}N + N{\equiv}N \qquad (14.26)$$

$$O_2N^+ \xrightarrow[<-10\,°C]{+\,N_3^-} O_2N{-}N{=}N{=}N \xrightarrow[>-10\,°C]{} O{=}N{=}N + O{=}N{=}N \qquad (14.27)$$

Nach spektroskopischen Untersuchungen und ab-initio Berechnungen ist Nitrosylazid $ONN_\alpha N_\beta N_\gamma$ im Sinne der Formel (a) der Abb. 14.23 acyclisch, *trans*-konformiert und planar (C_s-Symmetrie). Sein Valenzzustand lässt sich durch Mesomerie hauptsächlich mit folgenden Grenzstrukturen beschreiben: $O{=}N{-}N{-}N{\equiv}N$, $O{-}N{=}N{-}N{\equiv}N$, $O{=}N{-}N{=}N{=}N$, $O{=}N{-}N{-}N{=}N$ (Abstände $ON/NN_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\gamma = 1.177/1.472/1.117\,Å$, Winkel $ONN_\alpha/NN_\alpha N_\beta/N_\alpha N_\beta N_\gamma = 110.5/105.4/174.5°$; ber. für NN-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindung 1.40/1.20/1.10 bzw 1.37/1.17/1.07 Å). Energetisch etwas instabiler ist acyclisches, *cis*- konformiertes und planares Nitrosylazid (C_s-Symmetrie; vgl. Abb. 14.23b; Abstände und Winkel wie in *trans*-Nitrosylazid), stabiler cyclisches Oxatetrazol N_4O (Abb. 14.23c; isoelektronisch z. B. mit den 6π-Aromaten $C_5H_5^-$; C_{2v}-Symmetrie; Abstände $ON_\alpha/N_\alpha N_\beta/N_\beta N_\beta$ ca. 1.39/1.27/1.42 Å; Winkel NON ca. 107°) Der Zerfall (14.26) von *trans*-ONN_3 erfolgt auf direktem Wege über $O{=}N{-}N\,{\cdot\cdot}N{\equiv}N$ als Reaktionszwischenstufe und nicht indirekt über zwar stabileres aber energetisch schwerer erreichbares Oxatetrazol (vgl. Abb. 14.23). Letzteres, bisher nicht gewonnene N_4O-Isomer dürfte – wegen seiner sehr kleinen Zerfallsbarriere (Abb. 14.23) – nur bei sehr tiefen Temperaturen nachweisbar sein.

Das Nitrylazid ist wohl analog Nitrosylazid gebaut. Die im Zuge seines Zerfalls (14.27) in N_2O zu fordernde Umlagerung eines O-Atoms ließe sich zwanglos mit der Bildung eines Oxa-

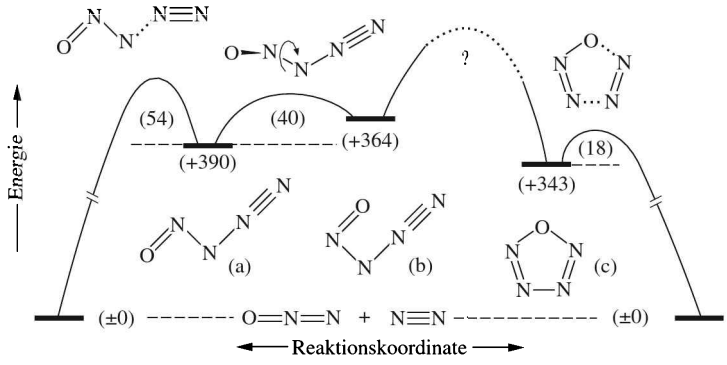


Abb. 14.23 Reaktionskoordinatendiagramm (schematisch) der Isomerisierung und des Zerfalls von N_4O (in Klammern ΔH_f relativ zu N_2O/N_2 sowie E_a [kJ mol^{-1}]).

tetrazoloxids (Bau analog (c), Abb. 14.23, mit einem exoständigen O-Atom an einem N-Atom der NON-Gruppe) als Zerfallszwischenstufe erklären.

1.5 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

1.5.1 Überblick

Systematik. Man kennt in protonierter und/oder deprotonierter Form Monostickstoff-Sauerstoffsäuren $H_3NO \mathrel{\widehat{=}} H_2NOH$ und HNO_n (n = 1bis4), Distickstoff-Sauerstoffsäuren $H_4N_2O_4$ und $H_2N_2O_n$ (n = 1 bis 3) sowie die Tristickstoff-Sauerstoffsäure HN_3O_4. Ihre Namen sowie die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 14.6 auf der nächsten Seite hervor, in welcher die einzelnen Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe geordnet sind. Unter den erwähnten Säuren sind das einbasige, sehr schwach sauer wirkende Hydroxylamin $H_3NO = H_2NOH$, die mittelstarke Salpetrige Säure $HNO_2 = HONO$ und die sehr starke Salpetersäure $HNO_3 = HONO_2$ seit langem bekannt und technisch von Bedeutung. Die Säuren H_3NO, HNO_3, HNO_4 ($= HOONO_2$) und $H_2N_2O_2$ ($= HON{=}NOH$) lassen sich in Substanz isolieren, von HNO_2 sind nur wässerige Lösungen erhältlich, die Säuren $H_2N_2O_3$, $H_4N_2O_4$ und HN_3O_4 existieren ausschließlich in Form von Salzen (z. B. $Na_2N_2O_3$, $Na_4N_2O_4$, NaN_3O_4). Weitere, in Anmerkungen der Tab. 14.6 auf der nächsten Seite aufgeführte Sauerstoffsäuren des Stickstoffs stellen reaktive Zwischenprodukte dar.

Strukturen. Die Stickstoffsauerstoffsäuren leiten sich von den Stickstoffwasserstoffen (s. dort) durch Austausch der H-Atome gegen OH-Gruppen ab, wobei freie N-Elektronenpaare der Endglieder gegebenenfalls noch O-Atome addieren können. So gelangt man etwa vom Ammoniak NH_3 zum Hydroxylamin 14.24(a), zur Orthoform $NH(OH)_2$ (b) des Nitrowasserstoffs HNO (e), zur Orthoform $N(OH)_3$ (c) der Salpetrigen Säure HNO_2 (f) sowie zur Orthoform $NO(OH)_3$ (d) der Salpetersäure HNO_3 (g). Da die Gruppierung $-N(OH)_2$ zur H_2O-Abspaltung unter Bildung der Gruppierung $-N{=}O$ neigt, (vgl. hierzu die NH_3-Abspaltung aus Stickstoffwasserstoffen), liegen nicht die Ortho-, sondern die wasserärmeren Metaformen der betreffenden Säuren vor (das Salz Na_3NO_4 der Orthosalpetersäure H_3NO_4 ist zugänglich).

Wegen der Tendenz zur Wassereliminierung sind auch die Hydroxyl-hydrazine $N_2H_3(OH)$, $N_2H_2(OH)_2$ und $N_2H(OH)_3$ sowie das Hydroxyl-diimin $N_2H(OH)$ zersetzlich. Es existieren hier ausschließlich die Endglieder $N_2(OH)_4 = H_4N_2O_4$ (wasserärmere Form $H_2N_2O_3$) bzw. $N_2(OH)_2$ (jeweils nur Salze). Ein – wohl gemäß $HOF + N_3^- \longrightarrow HON_3 + F^-$ zugängliches – Hydroxylderivat der Stickstoffwasserstoffsäure ist noch unbekannt (vgl. $O(N_3)_2$, S. 532).

Tab. 14.6 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

Oxid.-stufe	Monostickstoffsauerstoffsäuren Formel	Name	Salze	Oligostickstoffsauerstoffsäuren Formel	Name	Salze
−I	H_3NO ≙ H_2NOH	**Hydroxylamin**[a] Stickstoff(-I)-säure	**Hydroxylamide** (Nitrate(-I))	[b]	–	–
+I	**HNO**[c]	**(Nitroxyl-Anion)**	$H_2N_2O_2$[d,e]	**Hyposalpetrige Säure**[f]	**Hyponitrite**	
		Stickstoff(I)-säure	Nitrate(I)		Distickstoff(I)-säure	Dinitrate(I)
+II	–	–	–	**$H_2N_2O_3$**[g]. (nur Salze)	**Oxohyposalpetrige S.** Distickstoff(II)-säure	**Oxohyponitrite** Dinitrate(II)
+III	**HNO_2**[e]	**Salpetrige Säure**	**Nitrite**	HN_3O_4[d]	**Dinitramin**	**Dinitramide**
		Stickstoff(III)-säure	Nitrate(III)	(nur Salze)	Tristickstoff(III)-säure	Trinitrate(III)
+V	**HNO_3**[e,g]	**Salpetersäure** Stickstoff(V)-säure	**Nitrate** Nitrate(V)	–	–	–

a Anders als das Monoaminoderivat $H_3NO = H_2NOH$ des Wassers ist das Diaminoderivat $H_4N_2O = H_2NONH_2$ (»2-Oxatriazan«; formal Kondensationsprodukt von H_2NOH) nicht in Substanz bekannt; das isolierbare CF_3-Derivat entsteht u. A. gemäß $2\,CF_3N = CF_2 + OF_2 \longrightarrow (CF_3)_4N_2O$ in Anwesenheit von CsF bei −70 bis +25 °C.

b Als weitere niedrigwertige Stickstoffsauerstoffsäuren entstehen als (spektroskopisch nachweisbare) Zwischenprodukte der Umsetzungen von Salpetriger Säure mit Ammoniak bzw. Hydrazin »Nitrosoamin« $H_2N_2O = ON{-}NH_2$ ($\longrightarrow H_2O + N_2$) bzw. »Nitrosohydrazin« $H_3N_3O = ON{-}N_2H_3$ ($\longrightarrow N_2O + NH_3$ bzw. $HN_3 + H_2O$).

c Der auch als »Nitroxyl« bezeichnete Nitrosowasserstoff existiert nur in der Tieftemperaturmatrix; man kennt auch »Isonitrosowasserstoff« (»Hydroxylnitren« HON).

d Als **Nitroderivate des Ammoniaks** existieren $H_2NNO_2 = H_2N_2O_2$ (isomer mit Hyposalpetriger Säure) und $HN(NO_2)_2{=}HN_3O_4$.

e Es existieren auch **Peroxoderivate** $H_2N_2O_3 = HON{=}NOOH$ (isomer mit Salpetersäure) und $HNO_4 = NO_2(OOH)$.

f Die Namen werden üblicherweise für $H_2N_2O_2$ bzw. $N_2O_2^{2-}$, anstatt richtiger für HNO bzw. NO^- genutzt. Man kennt *trans*- und *cis*-$N_2O_2^{2-}$.

g Es existieren auch wasserreichere **Orthoformen** der Säuren $H_2N_2O_3$ und HNO_3 in Form von Salzen mit den Anionen $N_2O_4^{4-}$ (vgl. S. 840) und NO_4^{3-} (vgl. S. 835).

Bezüglich Einzelheiten zur Struktur der Säuren (z. B. NH_2OH: pyramidal; HNO/HONO: gewinkelt; $HONO_2$/HONNOH: planar), die sich zum Teil auch als Nitroso- oder Nitroderivate von Stickstoffwasserstoffen bzw. als Peroxoderivate der Stickstoffsauerstoffsäuren beschreiben lassen (z. B. H_2NNO, H_2NNO_2, $HN(NO_2)_2$, ONOOH, HONNOOH), siehe bei diesen.

Darstellung. Die Oxide N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 und N_2O_5 (vgl. S. 801) entsprechen in ihren Oxidationsstufen den Säuren $H_2N_2O_2$, $H_2N_2O_3$, HNO_2 und HNO_3. Jedoch kann man nur N_2O_3 ($\longrightarrow HNO_2$), NO_2 ($\longrightarrow HNO_2 + HNO_3$) und N_2O_5 ($\longrightarrow HNO_3$) als wahre Säureanhydride bezeichnen. Die übrigen Oxide N_2O und NO ergeben mit Wasser nicht die ihrer Oxidationsstufe entsprechende Säure. Sie werden demgemäß aus Salpetriger- bzw. Salpetersäure, die technisch aus N_2O_3 bzw. NO_2/O_2 gewonnen wird, durch Reduktion dargestellt. Näheres hierzu vgl. bei den einzelnen Säuren.

Redox-Verhalten. In Abbildung 14.25 sind Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen des Stickstoffs für pH = 0 und 14 wiedergegeben. Erwartungsgemäß ist die Oxidationskraft der Verbindungen in saurer Lösung, die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer (stärkstes Oxidationsmittel: $H_2N_2O_2$ gefolgt von HNO_3; stärkstes Reduktionsmittel: NH_2OH gefolgt von $N_2O_2^{2-}$).

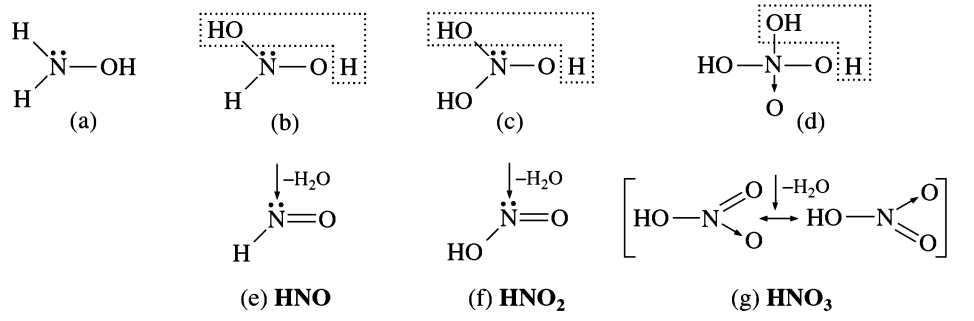


Abb. 14.24

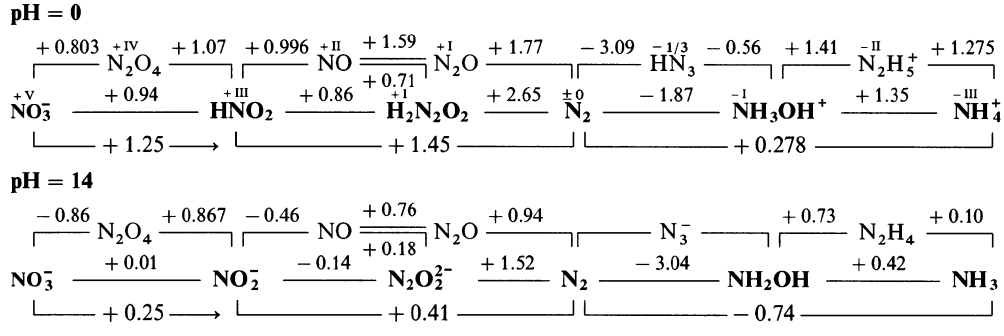


Abb. 14.25

Wie aus den Diagrammen weiterhin folgt, vermag Stickstoff weder in saurer noch in alkalischer Lösung gemäß

$$N_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons NH_4^+NO_2^-$$

in die Oxidationsstufen −III und +III zu disproportionieren. Die Gleichgewichtskonstante dieses Vorgangs, die sich aus dem Potential des Oxidations- und Reduktionsschritts mithilfe der auf S. 253 abgeleiteten Beziehung berechnen lässt, beträgt ca. 10^{-59}. Hiernach erfordert selbst die Bildung einer nur 0.000 001- molaren, also analytisch gerade noch nachweisbaren NH_4NO_2-Lösung einen Stickstoffdruck von etwa 10^{51} bar. Eine Fixierung des Luftstickstoffs (z. B. für Düngezwecke) kann also auf dem besprochenen Wege nicht erfolgen. Auch Disproportionierungen des Stickstoffs in andere Oxidationsstufen (z. B. in +I/ − I, +I/ − III, +III/ − I) sind – zum Unterschied von Komproportionierungen höherer und tieferer Oxidationsstufen in Stickstoff – unmöglich (vgl. Potentialdiagramme). Anders als Stickstoff kann unabhängig vom pH-Wert der wässerigen Lösung Hydroxylamin in Stickstoff und Ammoniak bzw. Hyposalpetrige Säure in Salpetrige Säure und Stickstoff bzw. Salpetrige Säure in Salpetersäure und Stickstoff disproportionieren.

Nachfolgend werden zunächst die Monostickstoffsauerstoffsäuren – nämlich die technisch wichtigen Verbindungen Hydroxylamin NH_2OH, Salpetrige Säure HNO_2, Salpetersäure HNO_3 und ihre Derivate sowie der – als reaktives Zwischenprodukt in der Chemie der Stickstoffsauerstoffsäuren wesentliche – Nitrosowasserstoff (Nitroxyl) HNO, dann Di- sowie Tristickstoffsauerstoffsäuren und schließlich Peroxoderivate von Stickstoffsauerstoffsäuren abgehandelt. Bezüglich einiger weiterer Säuren vgl. Anmerkungen der Tab. 14.6 auf der vorherigen Seite.

1.5.2 Hydroxylamin NH_2OH

Physiologisches. NH_2OH führt zu allergischen Reaktionen an der Haut, den Augen und der Schleimhäute.

Darstellung. Die Darstellung des Hydroxylamins NH_2OH, des Hydroxylderivats des Ammoniaks, erfolgt durch Reduktion höherer Oxidationsstufen des Stickstoffs (NO, NO_2^-, NO_3^-) durch Wasserstoff, Schweflige Säure oder den elektrischen Strom.

Reduktion von Stickstoffmonoxid. NO wird technisch in Hydroxylamin übergeführt, indem man ein Gemisch von Stickstoffmonoxid und Wasserstoff in eine schwefelsaure Lösung einleitet, in der als Katalysator Platin auf Aktivkohle (BASF-Verfahren) oder Palladium (Iventa-Verfahren) suspendiert ist:

$$2\,NO + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,NH_2OH$$

Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Es fällt nebenbei Ammoniumsulfat an.

Reduktion von Nitrit. Zur Reduktion der Salpetrigen Säure eignet sich insbesondere die Schweflige Säure:

$$HNO_2 + 2\,H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow NH_2OH + 2\,H_2SO_4$$

In der Technik verfährt man hierbei so, dass man die durch Reaktion von NO (aus der Ammoniak- Verbrennung, S. 830) und O_2 in wässeriger $(NH_4)HCO_3$-Lösung erhaltenen Ammoniumnitrit-Lösungen ($2\,NO + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,NH_4HCO_3 \longrightarrow 2\,NH_4NO_2 + 2\,CO_2 + H_2O$) bei 0–5 °C mit Schwefeldioxid zum Diammonium-hydroxylamin-bissulfonat umsetzt ($NH_4NO_2 + 2\,SO_2 + NH_3 + H_2O \longrightarrow HON(SO_3NH_4)_2$; vgl. S. 845), das bei 100 °C durch Wasser langsam in Hydroxylamin und Hydrogensulfat gespalten wird ($2\,HON(SO_3NH_4)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow NH_2OH + 2\,(NH_4)HSO_4$). Die Ausbeute beträgt ca. 90 %. Der Zwangsanfall von Ammoniumsulfat ist bei diesem »Raschig-Verfahren« größer als beim BASF- und Iventa-Verfahren (s. oben). Im Laboratorium gibt man Disulfit zu wässerigen Lösungen von Salpetriger Säure, wobei das zunächst gebildete Hydroxylamin-bis(sulfonat) rasch zum Hydroxylamin-mono(sulfonat) hydrolysiert, das durch Kochen mit Salzsäure in Hydroxylammonium-chlorid $NH_2OH \cdot HCl$ verwandelt wird.

Reduktion von Nitrat. Man kann Salpetersäure mithilfe des elektrischen Stromes zu Hydroxylamin reduzieren:

$$HNO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow NH_2OH + 2\,H_2O$$

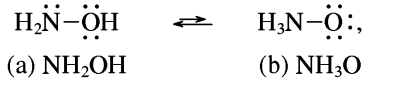
Als Elektrolyten benutzt man hierbei in der Technik z. B. eine Lösung von Salpetersäure in 50%-iger Schwefelsäure. Darüber hinaus lässt sich wässeriges Ammoniumnitrat in Gegenwart von Phosphorsäure mit Wasserstoff an einem suspendierten Edelmetallkatalysator auf Aktivkohle unter Druck reduzieren: $NH_4^+NO_3^- + 3\,H_2 \longrightarrow NH_3 + NH_2OH + 2\,H_2O$. Die erhaltene Lösung wird nach Abtrennung des Katalysators direkt zur Herstellung organischer Oxime (s. unten) genutzt. Die NH_2OH-Ausbeute beträgt ca. 60 %.

Abtrennung des Hydroxylamins . In allen Fällen erhält man nicht das freie Hydroxylamin, sondern Salze des Typus $NH_2OH \cdot HX$ (HX = H_3PO_4, H_2SO_4). Die freie Base NH_2OH gewinnt man aus diesen Salzen durch Zugabe einer die Säure bindenden starken Base. Nach Lobry de Bruyn (der im Jahre 1891 erstmals das freie Hydroxylamin darstellte) verwendet man als Base zweckmäßig Natriummethylat NaOMe (Me = CH_3) in methanolischer Lösung: $NH_2OH \cdot HX + NaOMe \longrightarrow NH_2OH + NaX + MeOH$. Es scheidet sich dann das Natriumsalz der Säure

HX aus, welches abfiltriert wird, worauf man das gleichzeitig gebildete leichtflüchtige Methanol CH_3OH unter vermindertem Druck abdestilliert. NH_2OH-Lösungen lassen sich darüber hinaus durch Lösen der Salze $NH_2OH \cdot HX$ in flüssigem Ammoniak (Abfiltration von unlöslichem NH_4X) oder dadurch gewinnen, dass man die wässerigen Salzlösungen durch Ionenaustauscher schickt. Das hinterbleibende freie Hydroxylamin kann anschließend durch Vakuumdestillation rein erhalten werden. Da die Gewinnung der freien Base wegen der Explosionsneigung des Hydroxylamins (s. unten) nicht gefahrlos ist, stellt man gewöhnlich aber nur die Salze her.

Physikalische Eigenschaften. Reines Hydroxylamin kristallisiert in langen, dünnen, geruchlosen, durchsichtigen, farblosen Nadeln ($\Delta H_f = -114\,kJ\,mol^{-1}$), die bei 33 °C schmelzen. Der Siedepunkt des flüssigen Hydroxylamins beträgt bei 22 mbar 56.5 °C (extrapoliert: 142 °C bei 1.013 bar), die Dichte 1.204 g cm^{-3} bei 33 °C.

Struktur. Man kann dem Hydroxylamin zwei tautomere Konstitutionsformeln zuweisen:



(a) NH_2OH (b) NH_3O

wonach das Hydroxylamin sowohl als Hydroxylderivat des Ammoniaks (a) wie als Oxid des Ammoniaks (b) aufgefasst werden kann. Das Tautomeriegleichgewicht liegt jedoch vollständig auf der linken Seite (im Massenspektrometer ließ sich auch das kurzlebige Isomere (b) erzeugen und nachweisen). Von beiden Formen leiten sich aber Derivate ab, z. B. $N(SO_3H)_2(OSO_3H)$ (S. 845) und NF_3O (S. 792). Der NO-Abstand beträgt in gasförmigem NH_2OH 1.46 Å, in kristallinem NH_2OH 1.47 Å. Weitere Bindungsparameter für NH_2OH in der Gasphase: OH-Abstand 0.96 Å, NH-Abstand 1.01 Å, ∢HON 103°, ∢HNO 105°, ∢HNH 107°. Bezüglich der inneren Rotation von NH_2OH vgl. S. 770.

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Hydroxylamin neigt zur Disproportionierung in Ammoniak sowie Stickstoff bzw. Distickstoffoxid:

$$3\,\overset{-I}{N}H_2OH \longrightarrow \overset{-III}{N}H_3 + \overset{\pm 0}{N}_2 + 3\,H_2O; \quad 4\,\overset{-I}{N}H_2OH \longrightarrow 2\,\overset{-III}{N}H_3 + \overset{+I}{N}_2O + 3\,H_2O$$

und ist nur in vollkommen reinem Zustande unter Abwesenheit von Luft einige Zeit (Wochen) in Substanz oder in wässeriger Lösung haltbar. Die Geschwindigkeit des wohl über Nitrosowasserstoff HNO (S. 821) führenden Zerfalls (formal: $2\,NH_2OH \longrightarrow NH_3 + HNO + H_2O$; $2\,HNO \longrightarrow N_2O + H_2O$; $NH_2OH + HNO \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$) erhöht sich mit wachsendem pH-Wert der Lösung. Unter gewöhnlichen Bedingungen (Anwesenheit von Luftsauerstoff) zersetzt sich reines bzw. wässeriges NH_2OH leicht, namentlich im alkalischen Milieu und bei geringer Erwärmung. Der Zerfall führt hierbei außer zu NH_3, N_2 und N_2O zu Produkten der Autoxidation von NH_2OH (s. unten). Oberhalb von 100 °C erfolgt die Zersetzung des reinen Hydroxylamins explosionsartig: $3\,NH_2OH \longrightarrow NH_3 + N_2 + 3\,H_2O + 561.4\,kJ$.

Säure-Base-Verhalten. Als Hydroxylderivat des Ammoniaks weist NH_2OH schwachen Basencharakter auf ($pK_B = 8.2$) und bildet mit Säuren **Salze**, die man in Analogie zu den Ammoniumsalzen »Hydroxylammoniumsalze« nennt:

$$NH_2OH + HCl \longrightarrow [NH_3OH]Cl; \quad 2\,NH_2OH + H_2SO_4 \longrightarrow [NH_3OH]_2SO_4$$

und aus denen es mit NaOMe wieder in Freiheit gesetzt werden kann (s. oben). Die Hydroxylammoniumsalze sind im Unterschied zu freiem NH_2OH ziemlich beständig. Bei trockenem Erhitzen zersetzen sich allerdings auch sie unter Disproportionierung in Ammoniak (als Ammoniumsalze) und Stickstoff. Da NH_2OH weniger basisch als NH_3 ist, reagieren die Hydroxylammoniumsalze in wässeriger Lösung stärker sauer ($pK_S = 5.8$) als die Ammoniumsalze ($pK_S = 9.25$).

Wie Ammoniak kann Hydroxylamin auch als basischer Ligand mit Metallionen Hydroxylamin-Komplexe (vgl. [17]) bilden, wobei die Koordination über den Stickstoff erfolgt:

$[Ni(NH_2OH)_6]^{2+}$. Man kennt darüber hinaus Komplexe der isomeren Form H_3NO (b) des Hydroxylamins H_2NOH (a), in welchen Sauerstoff mit den Metallionen koordiniert, sowie Komplexe des deprotonierten Hydroxylamins H_2NO^-, in welchen Stickstoff und Sauerstoff mit den Metallionen verknüpft sind: $[UO_2(ONH_3)_2(ONH_2)_2] \cdot 2\,H_2O$.

Der Säurecharakter von NH_2OH ist nur sehr schwach ausgeprägt ($pK_S = 13.7$; NH_2OH ist also etwas saurer als H_2O, dessen Aminderivat es darstellt). Immerhin gelingt es, durch Einwirkung von Natriummetall ein Salz $NaONH_2$ zu gewinnen. Ebenso kennt man z. B. ein Calciumsalz $Ca(ONH_2)_2$ und ein Zinksalz $Zn(ONH_2)_2$. Die »Hydroxylamide« sind sehr unbeständig und explosiv.

Redox-Verhalten. Der Stickstoff von Hydroxylamin zeigt große Neigung, in eine höhere Oxidationsstufe überzugehen, und wirkt daher als starkes Reduktionsmittel (z. B. $2\,NH_3OH^+ \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O + 4\,H^+ + 2\,e^-$; $E^\circ = -1.87\,V$; vgl. Potentialdiagramm auf S. 817). Als Oxidationsprodukte entstehen hierbei N_2 sowie N_2O und – falls überschüssiges Oxidationsmittel vorhanden ist – auch NO, NO_2^-, NO_2 sowie NO_3^-. Gegenüber Reduktionsmitteln wirkt Hydroxylamin andererseits auch als Oxidationsmittel ($NH_3OH^+ + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow NH_4^+ + H_2O$; $E^\circ = +1.35\,V$; vgl. Potentialdiagramm auf S. 817).

So führt etwa die Autoxidation von NH_2OH in alkalischer Lösung und Anwesenheit von Übergangsmetallionen in katalytischen Mengen auf dem Wege über das Anion NO^- und Peroxonitrit $NO(O_2)^-$ zu Nitrit: $NH_2O^- + O_2 \longrightarrow H_2O_2 + NO^-$; $NO^- + O_2 \longrightarrow ONOO^-$; $ONOO^- + NH_2O^-$ (in Anwesenheit von Cu^{2+}) $\longrightarrow NO_2^- + NO^- + H_2O$ usw. Einelektronenoxidationsmittel wie Ce^{4+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Cu^{2+}, Ag^+, Ag^{2+} bewirken gemäß $NH_2OH \longrightarrow NHOH + H^+ + e^-$ eine intermediäre Bildung des Radikals NHOH das zum Teil weiter in – seinerseits zu N_2O abreagierenden – Nitrosowasserstoff HNO überführt wird ($NHOH \longrightarrow HNO + H^+ + e^-$; $2\,HNO \longrightarrow N_2O + H_2O$; z. B. mit Ce^{4+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}), zum Teil in Stickstoff zerfällt ($2\,NHOH \longrightarrow HONHNHOH \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O$; z. B. mit Co^{3+}, $Fe(CN)_6^{4-}$; vgl. hierzu die über N_2H_3-Radikale führende Oxidation von N_2H_4, S. 769). Zweielektronenoxidationsmittel wie CrO_4^{2-}, MnO_4^-, ClO^- führen NH_2OH auf dem Wege über HNO in N_2O über. Erwähnt sei noch die Oxidation durch Salpetrige Säure, die beim Ammoniak zu Stickstoff, beim Hydroxylamin zu Distickstoffoxid führt, und der N_2O-Bildung aus Ammoniak und Salpetersäure analog ist:

$$NH_3 \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,HNO_2} N_2; \quad NH_2OH \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,HNO_2} N_2O; \quad NH_3 \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,HNO_3} N_2O.$$

Sn(II)-, V(II)- und Cr(II)-Salze reduzieren andererseits NH_2OH zu NH_3. Reduktionszwischenprodukt ist hierbei das Radikal NH_2 ($NH_2OH + e^- \longrightarrow NH_2 + OH^-$; $NH_2 + H^+ + e^- \longrightarrow NH_3$; vgl. hierzu die über OH-Radikale führende Reduktion von H_2O_2, S. 601).

Verwendung. Mit Aldehyden RHC=O und Ketonen R_2C=O bildet Hydroxylamin »Oxime«: Aldoxime RHC=NOH und Ketoxime R_2C=NOH. Solche Oxime spielen als Zwischenstufen bei der technischen Herstellung von Polyamid-Kunststoffen eine Rolle. Zu über 97 % wird NH_2OH (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) hierbei zur Gewinnung von Cyclohexanonoxim $C_6H_{10}NOH$ genutzt, das auf dem Wege über Caprolactam in Polyamid 6 (»Perlon«) verwandelt und als solches zu Textilien verarbeitet wird. Andere Oxime dienen in geringem Umfang als Pharmaka sowie Pflanzenschutzmittel; auch werden sie in Lacken zur Verhinderung der Hautbildung verwendet. Darüber hinaus nutzt man NH_2OH als Antioxidans in photographischen Entwicklern, zur Stabilisierung von Polymerisationsmonomeren, zur Reduktion von Cu^{2+} beim Färben von Acrylfasern.

1.5.3 Nitrosowasserstoff HNO

Darstellung. Nitrosowasserstoff (»Nitroxyl«) HN=O ist wie dessen Iminoderivat HN=NH (Diazen, Diimin; vgl. S. 193682a686) extrem thermolabil (s. unten) und lässt sich daher nur

in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Hierzu werden H-Atome (gebildet aus H_2-Molekülen in einer Mikrowellenentladung) und NO-Radikale zusammen mit einer großen Argongasmenge auf ein 10 K kaltes Matrixfenster kondensiert, worauf sich gemäß (14.28) Nitrosowasserstoff HNO sowie untergeordnet auch Isonitrosowasserstoff NOH (s. unten) und andere Substanzen bilden. Die gleichen Produkte entstehen auch nach Schleusen von H_2, NO, Ar im Verhältnis 2 : 1 : 250 durch eine Entladungszone und Abscheiden des Reaktionsgases auf 10 K kalten Flächen:

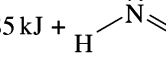
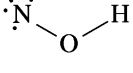
$$(^1/_2 H_2 \xrightarrow{\lightning})H + NO \longrightarrow H{-}N{=}O. \qquad (14.28)$$

HNO wird darüber hinaus als reaktives Zwischenprodukt bei einigen Oxidationen von NH_2OH, Reduktionen von HNO_2 oder bei der Hydrolyse von $HNCl_2$ postuliert. Eine gute HNO-Quelle stellt Dinatriumoxohyponitrit $Na_2N_2O_3$ (»Angeli-Salz«, s. dort) dar, welches sich bei pH 4–8 auf dem Wege (14.29a) zersetzt, sowie Akylsulfonylhydroxylamine, die bei pH 8–12 gemäß (14.29b) in HNO übergehen.

$$N_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HN_2O_3^- \longrightarrow HNO + NO_2^-; \qquad (14.29a)$$

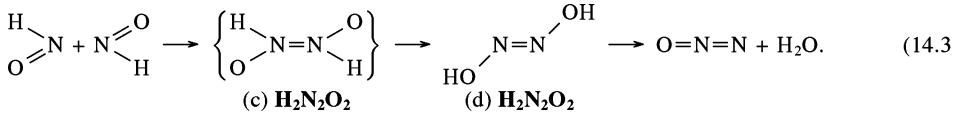
$$RSO_2NHO^- \rightleftharpoons RSO_2^- + HNO. \qquad (14.29b)$$

Physikalische Eigenschaften. Nach spektroskopischen und ab-initio Studien ist »Nitrosowasserstoff« HNO gewinkelt gebaut (a) und weist eine NH-Einfach- sowie eine NO-Doppelbindung auf (Abstände HN/NO = 1.026/1.211 Å; Winkel HNO = 108.5°). HNO absorbiert im langwelligen sichtbaren UV-Bereich (scharfe Banden bei 688, 709, 761 nm) und ist demgemäß wie die isolierbaren blauen bis grünen organischen Nitrosoverbindungen tieffarbig (Verbindungen XNO mit sehr elektronegativem X wie z. B. F sind farblos; vgl. die Verhältnisse bei XN=NX, S. 782). Beim Bestrahlen der HNO-Tieftemperaturmatrix mit Licht der Wellenlänge 313 nm isomerisiert Singulett-Nitrosowasserstoff HNO gemäß (14.30) in energiereicheren farblosen »Triplett-Isonitrosowasserstoff« NOH (»Hydroxylnitren«), der wie HNO gewinkelt gebaut ist (b) und NO- sowie OH-Einfachbindungen aufweist (Abstände NO/OH = 1.32/0.984 Å). Bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm wandelt sich NOH wieder in HNO zurück ($^3O \div O/^1O{=}O$ (S. 567) sind isoelektronisch mit $^3HN \div O/^1HN{=}O$; ΔH_f für $^3O_2 \longrightarrow {}^1O_2$ bzw. $^3NOH \longrightarrow {}^1HNO = +95/-75\,kJ\,mol^{-1}$).

ca. 85 kJ +  $\overset{h\nu}{\rightleftharpoons}$ {H + NO} $\underset{h\nu}{\rightleftharpoons}$  (14.30)

(a) **HNO** (b) **NOH**

Chemische Eigenschaften. Bei Entfernen der Kühlung thermolysiert Nitrosowasserstoff HNO rasch gemäß (14.31) auf dem Wege über sein Dimeres (c) und dessen Umlagerungsprodukt (d) (»Hyposalpetrige Säure«, vgl. S. 838) in N_2O und H_2O:

 (14.31)

(c) $H_2N_2O_2$ (d) $H_2N_2O_2$

Analog HNO dimerisieren organische Nitrosoverbindungen, wobei es anders als im Falle der HNO-Dimeren (c) zu keiner nachfolgenden Umlagerung kommt. Bei Verbindungen XNO mit anorganischen Resten X unterbleibt sogar häufig die Dimerisierung. Ganz allgemein tendieren Verbindungen XNO mit elektropositiveren Resten X wie H, Organyl, Silyl zur Dimerisierung, während Verbindungen mit elektronegativeren Resten wie NH_2, OH, F nicht dimerisieren (man bezeichnet XNO meist als »Nitrosoverbindungen« und bei sehr elektronegativem X wie Halogen als »Nitrosylverbindungen«). Eine Neigung zur Dimerisierung fehlt hiernach der in der Reihe der Monostickstoff-Sauerstoffsäuren (Tab. 14.6) auf HNO folgenden Säure HNO_2: das Gleichgewicht $2\,HNO_2 \rightleftharpoons (HNO_2)_2$ liegt vollständig auf der linken Seite. Demgegenüber vermögen

sich offensichtlich HNO und HNO_2 reversibel gemäß $HNO + HNO_2 \rightleftharpoons H_2N_2O_3$ zu vereinigen, wobei das Gleichgewicht im Alkalischen auf der rechten Seite, im Sauren auf der linken Seite liegt (vgl. Erzeugung (14.29a) von HNO aus $N_2O_3^{2-}$).

Nitrosowasserstoff HNO ist eine sehr schwache Säure von der Stärke etwa des Wasserstoffperoxids, sodass Salze MNO in Wasser sehr weitgehend hydrolysieren. Die konjugierte Base von HNO, das Nitroxyl-Anion NO^- (»Oxonitrat(I)«), ist mit molekularem Sauerstoff isoelektronisch und liegt analog O_2 als Triplett-Spezies vor (68 kJ + $^3NO^- \longrightarrow {}^1NO$). Demgemäß erfolgt die – mit einer Änderung der Spinmultiplizität verbundene – Protonierung (14.32) vergleichsweise langsam (in Sekunden bei pH 7):

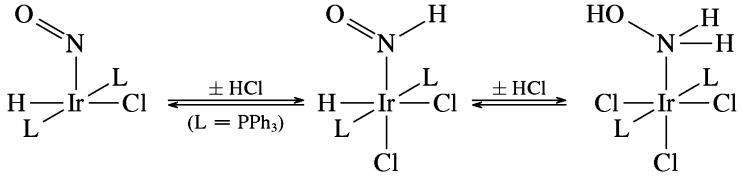
$$^3NO^- + H^+ \rightleftharpoons {}^1HNO_3 \quad (pK_S \text{ ca. } 11.6) \tag{14.32}$$

Salze M^INO des Nitroxyl-Anions ließen sich bisher nicht isolieren; doch kann das Anion NO^- in das schalenförmig gebaute Polyvanadat $V_{12}O_{32}^{4-}$ einlagert werden, wobei NO^- in der aus $NEt_4^+VO-_3$ und NO entstehenden Verbindung $[NEt_4]_5[V_{12}O_{32}(NO)]$ keine wesentlichen Wechselbeziehungen mit den V- und O-Atomen des Wirts eingeht (NO-Abstand in NO^- 1.198 Å; zum Vergleich NO-Abstände in NO^+/NO 1.06/1.14 Å). Basische Eigenschaften entwickelt Nitrosowasserstoff hinsichtlich geeigneter Komplexfragmente, mit denen es HNO-Komplexe bildet, z. B. $[L_2Re(CO)_2(HNO)]$, $[L_2OsCl_2(CO)(HNO)]$, $[L_2IrCl_2H(HNO)]$ (L=PPh_3). In den Komplexen, die sich u. a. durch Protonierung NO-haltiger Vorstufen erzeugen lassen (14.34), ist HNO über N an das Metallzentrum gebunden (e). Die Reaktion $[Ni(CN)_4]^{2-} + NO^- \longrightarrow [Ni(CN)_3(NO)]^{2-}$(violett) + CN^- dient als Nachweis für intermediär gebildetes HNO bzw. NO^-.

Die Oxidation des Anions NO^- führt in Anwesenheit von Sauerstoff gemäß (14.33) rasch zu Peroxonitrit, das sich seinerseits in saurer Lösung zu Salpetersäure isomerisiert (vgl. S. 841):

$$ON^- + O_2 \longrightarrow OONO^- \xrightarrow{+\,H^+} HNO_3. \tag{14.33}$$

Elektrochemisch lässt sich NO^- zu Stickstoffmonoxid oxidieren: $^3NO^- \rightleftharpoons NO + e^-$; $E^\circ = -0.81$ V ($^1NO^- \rightleftharpoons NO + e^-$; $E^\circ = -1.7$ V; die Reduktion von NO erfordert mithin mehr Energie als die von O_2). Andererseits beobachtet man in einigen Fällen wie (14.34) eine Reduktion von komplexgebundenem NO^- bzw. HNO in Säureanwesenheit unter Bildung von komplexgebundenem Hydroxylamin:



(14.34)

(e) **[IrHClL$_2$(HNO)]**

Nitrosowasserstoff HNO spielt in der anorganischen und Biochemie eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukt der Überführung von niedrig- in höherwertige Stickstoffverbindungen und umgekehrt ($NH_3 \rightleftharpoons HNO_3$); physiologisch weist HNO Ähnlichkeiten und Unterschiede zu NO auf (vgl. S. 803).

1.5.4 Salpetrige Säure HNO_2

i **Physiologisches.** Nitrit NO_2^- führt – im Kontakt – zu Haut- sowie Augenallergien und – eingenommen – zu Gefäßerweiterungen mit der Folge starken Blutdruckabfalls bis zum Kreislaufkollaps (die Wirkung besteht u. a. auf der Oxidation von Myoglobin zu Metmyoglobin bei gleichzeitiger Reduktion von NO_2^- zu NO). Nitrit unterdrückt das Wachstum von Bakterien wie Clostridium botulium (verantwortlich für Botulismus) oder Salmonellen (verantwortlich für Darmentzündungen, Typhus,

Paratyphus), weshalb es in Lebensmitteln in Form von Nitritpökelsalz (NaCl +0.4 bis 0.5 -% $NaNO_2$) zur Konservierung, aber auch wegen seiner Wirkung als Antioxidans sowie zur Erhöhung einer stabilen Pökelfarbe (u. a. Überführung von Myoglobin in leuchtend rotes Nitrosomyoglobin) zugesetzt wird (Tagesration höchstens 15 μg NO_2^-). Im sauren Magensaft kann Nitrit auf dem Wege über Salpetrige Säure mit Aminen R_2NH zu Nitrosoaminen R_2NNO reagieren, welchen hohe carcinogene, aber auch teratogene Wirkung zukommt. Die Tumorgefährdung einzelner Organe wird hierbei wesentlich durch R bestimmt (z. B. verursachen Nitrosoamine mit offenkettigen gleich- bzw. ungleichartigen Organylresten Leberkrebs bzw. Speiseröhrenkrebs).

Darstellung und Struktur

Salpetrige Säure ist nur in verdünnten, kalten, wässerigen Lösungen und in Form ihrer Salze, der Nitrite, beständig. Diese Nitrite lassen sich entweder durch Einleiten eines äquimolekularen Gemischs von NO und NO_2 in Lauge oder durch Erhitzen von Nitraten – zweckmäßig bei Gegenwart eines schwachen Reduktionsmittels wie Blei oder Eisen – darstellen:

$$N_2O_3 + 2\,NaOH \longrightarrow 2\,NaNO_2 + H_2O;$$
$$NaNO_3 + Pb \longrightarrow NaNO_2 + PbO$$

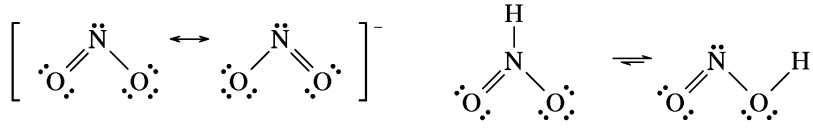
Zur technischen Gewinnung von Natriumnitrit leitet man »Nitrose Gase« in Natronlauge oder wässerige Soda und kristallisiert gebildetes $NaNO_2$ um. In der Natur entstehen Nitrite als Zwischenprodukte der Nitrifikation und Denitrifikation (s. dort).

Fügt man zu einer sehr verdünnten, kalten Nitritlösung (zweckmäßig Bariumsalze) die äquivalente Menge Säure (zweckmäßig Schwefelsäure) hinzu, so resultiert (nach Abtrennung des ausgefallenen Bariumsulfats) eine verdünnte Lösung freier Salpetriger Säure:

$$Ba(NO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2\,HNO_2 + BaSO_4$$

Die Säure lässt sich auch in der Gasphase als wasserfreies HNO_2-Molekül erhalten ($NO + NO_2 + H_2O(g) \rightleftarrows 2\,HNO_2(g)$; $K = 7.9\ bar^{-1}$ nicht aber im flüssigen Zustande.

Struktur. Die Konstitution der Nitrite ist eindeutig. Es handelt sich bei dem Nitrit-Ion NO_2^- um ein mit dem Ozon O_3 und Nitrosylfluorid NOF isoelektronisches, gewinkeltes Ion (18 Valenzelektronen, vgl. S. 390) mit einem Bindungswinkel von 115.4° und einem zwischen einer einfachen (1.36 Å) und einer doppelten Bindung (1.16 Å) liegenden NO-Abstand von 1.236 Å (a). Demgegenüber könnte die freie Salpetrige Säure theoretisch in zwei tautomeren Formen (b) und (c) (C_{2v}- bzw. C_s-Symmetrie) vorliegen, da das Proton H^+ sowohl am Stickstoff als auch am Sauerstoff sitzen kann (letztere Form ist im Gaszustande (s. unten) jedoch die allein nachgewiesene):

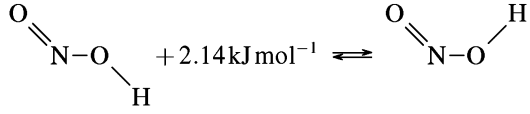


(a) **NO_2^-** (b) **HNO_2** (c)

Dennoch leiten sich von der Salpetrigen Säure – ähnlich wie von der Schwefligen Säure (s. dort) – zwei Reihen isomerer organischer Derivate ab: »Nitroverbindungen« $R-NO_2$ (gleichlange NO-Bindungen, z. B. 1.22 Å in CH_3NO_2) und »Salpetrigsäureester« $RO-NO$ (ungleichlange NO-Bindungen, z. B. 1.37 und 1.22 Å in $CH_3O-N=O$). Analoge Isomerien finden sich bei Komplexen mit NO_2^- als Ligand, da die Bindung an das Zentralmetall einmal über N (»Nitro-Komplexe«) und einmal über O (»Nitrito-Komplexe«) erfolgen kann. Die ersteren Komplexe

(einer der bekanntesten ist das Kalium-hexanitrocobaltat(III) $K_3[Co(NO_2)_6]$) sind wesentlich beständiger[10].

Von den beiden planaren Formen des gasförmigen HONO-Moleküls, der *trans*- und der *cis*-Form:



***trans*-HNO_2** ***cis*-HNO_2**

ist die erstere die stabilere (*trans*-Form: Bildungsenthalpie $\Delta H_f = -80.18$, cis-Form: $\Delta H_f = -78.04\,kJ\,mol^{-1}$; Rotationsbarriere $45.2\,kJ\,mol^{-1}$). Die NO-Abstände in der *trans*-Form haben die Werte 1.177 Å (O=N) und 1.433 Å (N−OH); die Bindungslänge O−H beträgt 0.954 Å, der Winkel ONO 110.7°, der Winkel HON 102.1°.

Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Beim Erwärmen – langsam auch schon bei Zimmertemperatur – und beim Konzentrieren zersetzt sich wässerige Salpetrige Säure unter Disproportionierung in Salpetersäure und Stickoxid.

$$\times 2 \mid \quad 2\,HNO_2 \rightleftharpoons H_2O + N_2O_3 \tag{14.35}$$

$$\times 2 \mid \quad N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2 \tag{14.36}$$

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 \tag{14.37}$$

$$N_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons HNO_3 + HNO_2 \tag{14.38}$$

$$\overset{+III}{3\,HNO_2} \longrightarrow \overset{+V}{HNO_3} + 2\,\overset{+II}{NO} + H_2O\,\cdot$$

Die Konstante des sich rasch einstellenden Gleichgewichts (14.35) (Bildung des Anhydrids der Salpetrigen Säure) beträgt bei 25 °C ca. 0.2. Hiernach stehen z. B. $0.1\,mol\,l^{-1}$ HNO_2 mit etwa $0.002\,mol\,l^{-1}$ N_2O_3 bzw. $0.8\,mol\,l^{-1}$ HNO_2 mit $0.1\,mol\,l^{-1}$ N_2O_3 im Gleichgewicht. Das Dissoziationsgleichgewicht (14.36) sowie das Assoziationsgleichgewicht (14.37) stellen sich analog (14.35) ebenfalls rasch ein (bezüglich des Dissoziations- und Assoziationsausmaßes vgl. S. 810 und S. 811). Der langsamste Schritt der Reaktionsfolge (14.35–14.38) ist die Hydrolyse (14.38) des gemischten Säureanhydrids N_2O_4. Bezüglich der Mechanismen der Reaktionen (14.35) und (14.38) vgl. S. 829.

Redox-Verhalten (vgl. Potentialdiagramm, S. 817). Die Salpetrige Säure wirkt – wie ihre leicht erfolgende Disproportionierung in eine höhere und tiefere Oxidationsstufe lehrt (s. oben) – sowohl als Reduktions- wie als Oxidationsmittel.

Als Reduktionsmittel ($HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3\,H^+ + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.94\,V$) tritt sie gegenüber starken Oxidationsmitteln wie Permanganat ($MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\,H_2O$), Bromat ($BrO^{3-} + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons Br^- + 3\,H_2O$), Sauerstoff ($O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$), Wasserstoffperoxid ($H_2O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$; Reaktionszwischenstufe HOONO, S. 828) oder Bleidioxid ($PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\,H_2O$) auf. Man benutzt die Reaktion mit Permanganat, um den Gehalt verdünnter Lösungen von Salpetriger Säure maßanalytisch zu bestimmen. Als Oxidationsmittel ($HNO_2 + H^+ + e^- \longrightarrow NO + H_2O$; $E^\circ = +0.996\,V$) oxidiert Salpetrige Säure beispielsweise Iodide ($2\,I^- \rightleftharpoons I_2 + 2\,e^-$), Eisen(II)-Salze ($Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$) und Oxalate ($C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,e^-$). Andere Reduktionsmittel führen die Salpetrige Säure

[10] In **Nitro-** bzw. **Nitrito-Komplexen** wirkt NO_2^- als einzähniger (η^1 -N bzw. η^1 -O) sowie zweizähnig-chelatbildender Ligand (η^2 -OO), z. B.: $[(NH_3)_5Co(\eta^1\text{-}NO_2)]^{2+}$, $[(NH_3)_5Co(\eta^1\text{-}ONO)]^{2+}$, $[(bipy)_2Cu(\eta^2\text{-}O_2N)]^+$. Darüber hinaus fungiert NO_2^- auch brückenbildend (μ-O, μ-ON), vgl. [19]

über die Oxidationsstufe des NO hinaus in $H_2N_2O_2$ (N_2O), N_2, N_3H, NH_2OH oder NH_3 über (vgl. Potentialdiagramm auf S. 817). So wird sie etwa von Zinn(II)-Salzen zu Distickstoffoxid ($2\,Sn^{2+} + 2\,HNO_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Sn^{4+} + N_2O + 3\,H_2O$), von Natriumamalgam zu Hyposalpetriger Säure (s. dort), von Natrium in fl. NH_3 zu $Na_4N_2O_4$ reduziert. Mit Hydroxylamin reagiert sie zu Hyposalpetriger Säure (vgl. S. 838) mit Hydrazin zu Stickstoffwasserstoffsäure (Reaktionszwischenprodukt: Hydroxyltriazen $H_2N{-}N{=}N{-}OH$), mit Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff und Distickstoffoxid (Reaktionszwischenprodukt: Nitrosylazid $ON{-}N_3$, vgl. S. 814), mit Ammoniak zu Stickstoff (Reduktionszwischenprodukt möglicherweise: Nitrosoamin $ON{-}NH_2$):

$$NH_2OH + HNO_2 \longrightarrow H_2N_2O_2 + H_2O; \qquad N_2H_4 + HNO_2 \longrightarrow N_3H + 2\,H_2O;$$
$$N_3H + HNO_2 \longrightarrow N_2 + N_2O + H_2O; \qquad NH_3 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O.$$

Letztere Reaktion benutzt man zur Stickstoffdarstellung, indem man Ammoniumnitrit ($NH_4NO_2 \rightleftharpoons NH_3 + HNO_2$) erhitzt: $NH_4NO_2 \longrightarrow N_2 + 2\,H_2O + 315\,kJ$. Als Beispiel einer zu Hydroxylamin führenden Reduktion haben wir auf S. 818 die Umsetzung von HNO_2 mit Schwefliger Säure kennengelernt, als Beispiel einer zu Ammoniak führenden Reduktion sei die Umsetzung von HNO_2 mit Schwefelwasserstoff genannt.

Mechanistisch stellt der erste Schritt der Redoxreaktionen der Salpetrigen Säure vielfach eine Nitrosierung des Redoxpartners dar (Wirkung von HNO_2 als Elektrophil: $HONO + Nu^- \longrightarrow OH^- + NuNO$; Näheres S. 829). Es sind aber auch Elektronenübertragungsreaktionen bekannt: $NO_2^- \rightleftharpoons NO_2 + e^-$ (Wirkung als Reduktionsmittel z. B. hinsichtlich Mn^{3+}, Co^{3+}) bzw. $e^- + NO_2^- \rightleftharpoons NO_2^{2-}$; $H^+ + NO_2^{2-} \longrightarrow NO + OH^-$ (Wirkung als Oxidationsmittel z. B. hinsichtlich Na/fl. NH_3: Bildung des mit O_3^- und NF_2 isoelektronischen Anions NO_2^{2-}, das in dimerer Form dem gelben, hydrolseempfindlichen Salz $Na_4N_2O_4$ zugrunde liegt ($N_2O_4^{4-} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,NO + 2\,OH^-$)). Schließlich vermag HNO_2 als Nucleophil einen Schwefelkettenabbau zu initiieren: $S_8 + 8\,NO_2^- \longrightarrow S_8NO_2^- + 7\,NO_2^- \longrightarrow \longrightarrow \longrightarrow 8\,SNO_2^-$. Das (wohl grüne) Thionitrat-Ion NO_2S^- konnte bisher nicht als Salz isoliert werden (man kennt aber den tert-Butylester der Thiosalpetersäure $HSNO_2$), da $S_xNO_2^-$ unter Redoxdisproportionierung u. a. in N_2O, $S_2O_3^{2-}$, S_3^- und NOS_2^- übergeht (formal: $2\,NO_2^- + 2\,S \longrightarrow N_2O + S_2O_3^{2-}$ bzw. $NOS_2^- + NO_3^-$). Das rote Oxodisulfidonitrit-Ion $NOS_2^- = O{=}N{-}S{-}S^-$ bildet sich auch durch Reaktion von NO_2^- und S_8 in Dimethylformamid oder -sulfoxid und lässt sich in Form von $[Ph_3PNPPh_3]^+\,NOS_2^-$ isolieren (vgl. hierzu NS_3^-, S. 685).

Säure-Base-Verhalten. Als Säure zählt HNO_2 zu den mittelstarken bis schwachen Säuren ($HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$; $pK_S = 3.29$ bei 25 °C). Die wässerigen Lösungen ihrer Salze enthalten daher infolge Hydrolyse freie Salpetrige Säure und sind infolgedessen wenig haltbar (vgl. oben).

Unter den Salzen lassen sich die Alkalimetallnitrite unzersetzt schmelzen ($NaNO_2$: Smp. 284 °C; KNO_2: Smp. 441 °C), während andere Salze in der Regel vor Erreichen des Schmelzpunktes zerfallen (z. B. $Ba(NO_2)_2 > 220$ °C; $AgNO_2 > 140$ °C; $Hg(NO_2)_2 > 75$ °C). NH_4NO_2 zerfällt gegebenenfalls explosionsartig. Bis auf das in kaltem Wasser nur mäßig lösliche gelbe $AgNO_2$ sind die Nitrite alle leicht wasserlöslich. Natriumnitrit $NaNO_2$, das nur schwach giftig ist (vgl. Physiologisches), dient zur Konservierung von Fleisch und wird zur Synthese von Hydroxylamin (s. dort) sowie für Diazotierungen aromatischer Amine benötigt (vgl. Nitrosierungen, unten). Beim Erhitzen äquimolarer Gemische von Alkalimetallnitriten MNO_2 mit Alkalimetalloxid M_2O als Basen erhält man gemäß $MNO_2 + M_2O \longrightarrow M_3NO_3$ gelbes Na_3NO_3, rotes K_3NO_3 bzw. rotbraunes Rb_3NO_3. Diese – früher als Orthonitrite bezeichneten – Salze enthalten nicht das Orthonitrit-Ion NO_3^{3-}, sondern stellen Mischkristalle der Salze MNO_2 und M_2O dar (anti-Perowskistruktur $(NO_2)ONa_3$).

Als Base ist Salpetrige Säure extrem schwach ($HNO_2 \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_2NO_2^+ \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + NO^+$; $pK_S(H_2NO_2^+) = -7$). Nur mit sehr starken, konzentrierten Säuren (z. B. 9-molare Schwefelsäure) reagiert sie unter Bildung des Nitrosyl-Kations NO^+ (vgl. S. 827) in kleiner Gleichge-

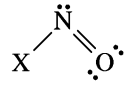
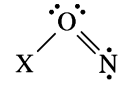
wichtskonzentration. NO^+ vermag sich als sehr starke Lewis-Säure mit der schwachen Lewis-Base HNO_2 weiter zu Distickstofftrioxid umzusetzen ($NO^+ + HNO_2 \longrightarrow N_2O_3 + H^+$). Übergießt man hiernach Nitrite mit konz. Schwefelsäure, so entweichen braune Dämpfe von NO_2 neben farblosem und NO ($2\,NaNO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,NaHSO_4 + H_2O + N_2O_3$; $N_2O_3 \longrightarrow NO + NO_2$). Hierdurch unterscheiden sich Nitrite von Nitraten, welche mit konzentrierter Schwefelsäure nicht unter Bildung braunen Stickstoffdioxids reagieren. (Bezüglich $H_2NO_2^+$ und NO^+ s. auch weiter unten.)

Verwendung. $NaNO_2$ dient zur Diazotierung bei der Herstellung von Azofarbstoffen, Saccharin, Coffein und Pestiziden, als Gegengift bei Cyanidvergiftungen, zum Brünieren und Abschrecken von Stahl, als Ausgangsstoff zur Darstellung vieler anorganischer und organischer Verbindungen (z. B. Hydroxylamin, Nitroverbindungen) und zum Bleichen von Naturfasern. Es ist Bestandteil von Korrosionsschutzmitteln, Reinigungsmitteln, Bohrölen usw. Bezüglich der Verwendung von Pöckelsalz (vgl. Anm. Physiologisches).

Nitrosylverbindungen und Nitrosierungen (vgl. [19])

Salpetrige Säure HONO stellt ein Beispiel aus der Reihe der Nitrosyl- bzw. Nitroso- Verbindungen XNO dar (X z. B. H, F, Cl, Br, OH, OOH, NH_2, NO_2, CH_3, C_6H_5; vgl. S. 823 und das dort hinsichtlich Name, Farbe und Dimerisierungsneigung Gesagte). Die N−X-Bindung der Nitrosylverbindungen weist, falls X vergleichsweise elektronegativ ist, eine unerwartet hohe Polarität im Sinne von $N^{\delta+}$-$X^{\delta-}$ auf. Kommt der Gruppe X zudem eine sehr geringe Basizität zu, d. h. ist die zu X korrespondierende Säure HX sehr stark, so sind die Nitrosylverbindungen sogar mehr oder weniger salzartig gebaut (z. B. $NO^+ClO_4^-$, $NO^+HSO_4^-$, $(NO^+)_2S_2O_7^{2-}$, $NO^+AsF_6^-$, $(NO^+)_2SnCl_6^{2-}$, $NO^+sBF_4^-$, $(NO^+)_2PtCl_6^{2-}$). Auch lässt sich das Kation NO^+ in den zylinderförmigen Innenraum eines mit *t*Bu- und Me-Gruppen arylsubstituierten Antracyclophans $(-CH_2-C_6H_4-)_4$ einlagern, wobei NO^+ durch nichtkovalente Wechselwirkungen mit den Arylgruppen des Wirts sehr fest gebunden ist ($K > 5 \cdot 10^8$) und nach Reduktion als NO entweicht.

Das in den Nitrosylsalzen enthaltene Nitrosyl-Kation NO^+ (Oxidationsstufe +III des Stickstoffs), welches mit den Teilchen CO, N_2, CN^- und C_2^{2-} isoelektronisch ist, enthält gemäß der Elektronenformel (a)

(a) $[:N\equiv O:]^+$ (b)  (c) 

eine dreifache Bindung zwischen N und O (Bindungslänge 1.06 Å; ber. für eine Dreifachbindung 1.06 Å; der NO-Abstand in $N\doteq O/N=O^-$ beträgt 1.14/1.20 Å). In den kovalenten Nitrosylverbindungen ist N gemäß (b) doppelt an O und einfach an X geknüpft. Ist X eine elektronegative Gruppe, so werden häufig Bindungslängen gefunden, die kleiner als eine NO-Doppel- bzw. größer als eine N−X-Einfachbindung sind (vgl. Tab. 14.7), was auf folgende Mesomerie deutet [$X-N=O \rightleftharpoons X^-N\equiv O^+$]. Im übrigen sind die Moleküle X−N=O gewinkelt gebaut (vgl. etwa ONOH (oben) bzw. Nitrosylhalogenide (Tab. 14.7)). In einer Tieftemperaturmatrix isomerisieren die Nitrosylhalogenide XNO (X = Cl, Br) bei Bestrahlung in ebenfalls gewinkelt gebaute Halogennitrosylnitrene XON (c), welche sich bei 10 K wieder langsam in XNO zurückverwandeln.

Nachfolgend werden zunächst Darstellung und Eigenschaften der Nitrosylhalogenide (einschließlich Pseudohalogenide) und der Nitrosylsalze und im Anschluss hieran Nitrosierungen mit Salpetriger Säure und anderen Nitrosierungsmitteln behandelt. Bezüglich weiterer XNO-Verbindungen vgl. Nitrosowasserstoff HNO (S. 819), Salpetrige Säure HONO (S. 822), Peroxosalpetrige Säure HOONO (S. 841), Dinitrosylperoxid ONOONO (S. 807), Distickstofftrioxid $ONNO_2$ (S. 810), Nitrosylazid ONN_3 (S. 814) sowie organische Derivate des Nitrosoamins $ONNH_2$ (Anm.).

Nitrosylhalogenide (vgl. Tab. 14.7). Nitrosylchlorid NOCl ist das gemischte Anhydrid der Salpetrigen und Salzsäure (Säurechlorid der Salpetrigen Säure): $ONOH + HCl \rightleftharpoons ONCl + H_2O$ und wird durch Wasser leicht rückwärts zu Salpetriger und Salzsäure zersetzt. Dementsprechend muss man die Darstellung bei Ausschluss von Wasser (Einleiten von Chlorwasserstoffgas in flüssiges N_2O_3 bei Gegenwart von Phosphorpentaoxid als wasserbindendem Mittel) vornehmen:

$$N_2O_3 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,NOCl + H_2O$$

Tab. 14.7 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Nitrosylhalogenide sowie des Nitrosyltrifluorids.

NOX		Smp. (°C)	Sdp. (°C)	ΔH_f (kJ mol^{-1})	d_{NO} (Å)	d_{NX} (Å)	∢XNO
NOF	Farbloses Gas	−132.5	−59.9	−66.6	1.13	1.52	110°
NOCl	Orangegelbes Gas	−59.6	−6.4	+51.75	1.14	1.98	113°
NOBr	Rotes Gas	−55.5	~0	+82.23	1.15	2.14	117°
NOF_3	Farbloses Gas	−160	−87.6		1.15	1.43	≈ tetr.

Einfacher lässt sich NOCl (Analoges gilt für Nitrosylfluorid NOF und Nitrosylbromid NOBr) durch Vereinigung von NO mit Cl_2 bei 40–50 °C oder durch Erwärmen von Nitrosylhydrogensulfat (s. unten) mit Natriumchlorid gewinnen:

$$2\,NO + Cl_2 \longrightarrow 2\,NOCl + 77.12\,kJ; \quad NOHSO_4 + NaCl \longrightarrow NOCl + NaHSO_4$$

Im Falle der Fluorierung von NO entsteht neben NOF darüberhinaus **Nitrosyltrifluorid NOF_3**.

Nitrosylchlorid ist ein organgegelbes Gas, das sich leicht zu einer gelbroten Flüssigkeit verdichten lässt, die ihrerseits zu blutroten Kristallen erstarrt (bezüglich Smp., Sdp., Bildungsenthalpien und Strukturparametern – auch von NOF, NOBr und NOF_3 – vgl. Tab. 14.7). Oberhalb von 100 °C beginnt NOCl in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung in Stickoxid und Chlor zu zerfallen. Die Zerfallsneigung nimmt in Richtung NOF ⟶ NOCl ⟶ NOBr zu; bezüglich des Iodids vgl. S. 828. Mit Halogenid-Akzeptoren bilden NOCl, NOF und NOBr Nitrosylsalze: $NOCl + SbCl_5 \longrightarrow NO[SbCl_6]$; $NOF + BF_3 \longrightarrow NO[BF_4]$; $NOF + ClF \longrightarrow NO[ClF_2]$; $NOF + ClF_3 \longrightarrow NO[ClF_4]$.

Nitrosylpseudohalogenide bilden sich durch Reaktion von $NO^+BF_4^-$ mit NaX′ oder NOCl bzw. NOBr mit AgX′ (X′=N_3, CN, OCN, SCN) als mehr oder weniger stabile Verbindungen N_3NO (Zerfall in N_2 und N_2O; S. 814), CNNO (blaugrünes, bei Raumtemperatur stabiles Gas), OCNNO (Zerfall in N_2 und CO_2), NCSNO (Zerfall in NO und NCS−SCN).

Nitrosylsalze. Farbloses Nitrosylhydrogensulfat $NO^+HSO_4^-$ kann aus Salpetriger und Schwefelsäure (14.39a) oder Schwefliger und Salpetersäure (14.39b) gewonnen werden. Die Reaktion muss unter Auschluss von Wasser durchgeführt werden, da das Nitrosylhydrogensulfat durch Wasser in Umkehrung von (14.39a) in Schwefelsäure und Salpetrige Säure zerlegt wird. Daher leitet man zur Darstellung entweder Salpetrigsäure-Anhydrid in konzentrierte Schwefelsäure ($N_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NO^+HSO_4^- + HNO_2$) oder Schwefligsäure-Anhydrid in konzentrierte Salpetersäure ($HNO_3 + SO_2 \longrightarrow NO^+HSO_4^-$). Als gemischtes Anhydrid der Salpetrigen und Salpetersäure ($2\,NO_2 + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + HNO_3$) gibt auch Stickstoffdioxid NO_2 sowohl mit Schwefel- wie mit Schwefliger Säure Nitrosylhydrogensulfat, wobei im ersteren Fall (14.40a) außerdem Salpetersäure, im letzteren Fall (14.40b) Salpetrige Säure auftritt:

$$HNO_2 + H_2SO_4 \underset{\mp H_2O}{\overset{(a)}{\rightleftharpoons}} NO^+HSO_4^- \underset{-H_2O}{\overset{(b)}{\rightleftharpoons}} HNO_3 + H_2SO_3; \qquad (14.39)$$

$$2\,NO_2 + H_2O + SO_3 \underset{-HNO_3}{\overset{(a)}{\rightleftharpoons}} NO^+HSO_4^- \underset{-HNO_2}{\overset{(b)}{\rightleftharpoons}} 2\,NO_2 + H_2O + SO_2 \qquad (14.40)$$

Die Reaktion (14.40b) spielt sich bei Wassermangel in den Bleikammern der heute nicht mehr durchgeführten Schwefelsäurefabriken ab, wobei sich das Nitrosylhydrogensulfat in Form blättriger, weißer, bei 73 °C schmelzender, rhombischer Kristalle (»Bleikammerkristalle«) abscheidet; bei genügender Wassermenge bleibt die Verbindung nicht erhalten, da sie sich gemäß (14.39a) zersetzt, sodass Schwefelsäure entsteht (S. 656). Die Reaktion (14.40a) geht bei der Schwefelsäurefabrikation im Gay-Lussac-Turm vor sich; das gebildete Nitrosylhydrogensulfat wird dabei von überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure zu »Nitroser Säure« (»Nitrose«) gelöst. Im Glover-Turm wird das gelöste Nitrosylhydrogensulfat durch Schweflige Säure in Schwefelsäure und Stickstoffmonoxid umgewandelt ($2\,NO^+HSO_4^- + H_2O + SO_2 \longrightarrow 2\,NO + 2\,H_2SO_4$), das mit $NO^+HSO_4^-$ die »Blaue« bzw. »Violette Säure« $N_2O_2^+HSO_4^-$ mit dem violettstichig-blauen $N_2O_2^+$-Kation bildet.

Andere Salze NO^+X^- (X z. B. ClO_4, SO_3F, BF_4) lassen sich durch Reaktion von starken Säuren wie $HClO_4$, HSO_3F, HBF_4 auf das Anhydrid N_2O_3 der Salpetrigen Säure gewinnen.

Nitrosierungen. Unter einer »Nitrosierung« versteht man die Übertragung der Nitrosogruppe einer Nitrosylverbindung ONX von X auf einen Reaktionspartner (Nucleophil) Y = *Nu*:

$$O{=}N{-}X + Y^- \text{(bzw. HY)} \rightleftharpoons O{=}N{-}Y + X^- \text{(bzw. HX)}. \qquad (14.41)$$

Beispiele hierfür sind etwa die Umsetzungen von Distickstofftrioxid N_2O_3 mit Wasser, Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure (Nitrosierung von H_2O, HCl, H_2SO_4 mit $ONNO_2$; vgl. S. 825 und S. 827), die Anhydridbildung der Salpetrigen Säure HNO_2 (Nitrosierung von HNO_2 mit ONOH vgl. S. 810 und weiter unten), die Hydrolyse von Nitrosylhalogeniden NOX (Nitrosierung von H_2O mit ONHal, vgl. 729) oder die Umsetzung von Nitrosyl-Salzen mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden wie Chlorid oder Azid (Nitrosierung von Cl^-, N_3^- mit NO^+X^- vgl. S. 827).

Die gebildeten Nitrosylverbindungen stellen in vielen Fällen nur Reaktionszwischenprodukte dar, die sich unter Molekülspaltung oder -isomerisierung weiter umsetzen. So ist etwa Nitrosyliodid ONI instabil und zersetzt sich rasch nach $2\,ONI \longrightarrow 2\,NO + I_2$. Nitrosiert man hiernach Iodid mit Salpetriger Säure, so entstehen letztlich auf dem Wege über ONI Stickoxid und I_2: HNO_2 wird durch I^- zu NO reduziert (S. 824). In entsprechender Weise verwandeln sich die durch Nitrosierung von Sulfanen oder Selenanen RYH (Y = *S*, Se) erhältlichen Nitrosoverbindungen RYNO in RYYR und NO (möglicherweise von biochemischer Relevanz). Weitere, bezüglich einer Molekülspaltung instabile Nitrosylverbindungen sind z. B. das Distickstofftrioxid $ONNO_2$ (Zerfall in NO und NO_2), das Dinitrosyloxalat ONOOC−COONO (Zerfall in 2 NO und $2\,CO_2$) oder das Nitrosylazid ONN_3 (Zerfall in ON_2 und N_2). Die Nitrosierung von Nitrit NO_2^-, Oxalat $C_2O_4^{2-}$ bzw. Azid N_3^- etwa mit HNO_2 führt somit letztlich zu NO und NO_2, NO und CO_2 bzw. N_2O und N_2: Salpetrige Säure wird von NO_2^- in die Oxidationsstufen +II und +IV übergeführt (vgl. S. 809), von $C_2O_4^{2-}$ zu NO und von N_3^- zu N_2O reduziert (vgl. S. 810).

Ein Beispiel einer bezüglich Molekülisomerisierung instabilen Nitrosylverbindung ist die Peroxosalpetrige Säure ON−OOH, die sich leicht gemäß $ON{-}OOH \longrightarrow O_2N{-}OH$ in Salpetersäure umwandelt. Setzt man also Wasserstoffperoxid mit Salpetriger Säure um, so bildet sich letztlich Salpetersäure: HNO_2 wird von H_2O_2 zu HNO_3 oxidiert. Auch die durch Nitrosierung von Aminen des Typs $R{-}NH_2$ (R = organischer oder anorganischer Rest wie z. B. C_6H_5, CH_3, NH_2, OH, H) z. B. mit HNO_2 erhältlichen Nitrosoamine R−NH−NO isomerisieren leicht nach: $R{-}NH{-}N{=}O \longrightarrow R{-}N{=}N{-}OH$, wobei die gebildeten Azoverbindungen R−N=N−OH teils isolierbar sind (z. B. $C_6H_5{-}N{=}N{-}OH$, $HO{-}N{=}N{-}OH$, vgl. S. 838) und sich teils weiter zersetzen (z. B. $H_3C{-}N{=}N{-}OH \longrightarrow$ u. a. $H_3C{-}OH + N{\equiv}N$; $H_2N{-}N{=}N{-}OH \longrightarrow HN{=}N{=}N + H_2O$ (vgl. S. 814); $H{-}N{=}N{-}OH \longrightarrow H{-}OH + N{\equiv}N$. Schließlich isomerisieren aromatische Nitrosoamine des Typs $Ar{-}NR{-}NO$ (Ar = aromatischer Rest wie C_6H_5, R = organischer Rest wie CH_3), die durch Nitrosierung von $Ar{-}NHR$ mit HNO_2 leicht zugänglich sind, unter Wanderung der Nitrosogruppe an den aromatischen Ring (»Fischer-Hepp-Umlagerung«), z. B. $H{-}C_6H_4{-}NR{-}NO \longrightarrow ON{-}C_6H_4{-}NHR$.

Mechanistisch stellen Nitrosierungen des Typs (14.41) nucleophile, im allgemeinen assoziativ verlaufende Substitutionsprozesse (S_N2-Reaktionen) am Stickstoff als elektrophilem Reaktionszentrum dar: $Y\!:^- + ON{-}X \longrightarrow [Y \cdot\cdot NO \cdot\cdot X] \longrightarrow Y{-}NO + :X^-$). Unter besonderen Bedingungen (z. B. HNO_2 in 60%-iger H_2SO_4) erfolgen auch dissoziative nucleophile Substitutionsprozesse (S_N1-Reaktionen): $ON{-}X \rightleftharpoons ON^+ + :X^-; ON^+ + :Y^- \longrightarrow ON{-}Y$. Die Geschwindigkeit der insgesamt sehr rasch erfolgenden Nitrosierungen wächst mit abnehmender Basizität der austretenden Gruppe X. Besonders wirksame Nitrosierungsmittel sind etwa die protonierte Salpetrige Säure $ON{-}OH_2^+$ sowie Nitrosylhalogenide ON−X (X=Cl, Br, I), für die Reaktionshalbwertszeiten $\tau_{c=1}$ von ca. 10^{-9} s gefunden werden. Etwas langsamer – aber immer noch vergleichsweise rasch – nitrosieren Distickstofftrioxid $ON{-}NO_2$ und protonierte Nitrosoamine $ON{-}NHR_2^+$ ($\tau_{c=1}$ um 10^{-7} s). Schlechtere Nitrosierungsmittel sind die Salpetrige Säure ON−OH, Salpetrigsäureester ON−OR sowie Nitrosoamine $ON{-}NR_2$. Die Geschwindigkeit der Nitrosierungen wird darüber hinaus durch die eintretende Gruppe beeinflusst, und zwar steigt deren Nucleophilität bezüglich ONX in Richtung $NO_3^- < H_2O < NH_3 < Cl^- < Br^- < I^-$, SCN^-, NO_2^-, $RS^- < RSe^-$, also näherungsweise mit zunehmender Weichheit des Nucleophils.

Hydroxylverbindungen HY = HOR (z. B. H_2O, H_2O_2, CH_3OH) bzw. Amine HY = HNR_2 (z. B. NH_3, N_2H_4, NH_2OH, N_3H, CH_3NH_2, $C_6H_5NH_2$) lassen sich in vielen Fällen mit Salpetriger Säure als Nitrosierungsmittel gemäß $ROH + HNO_2 \rightleftharpoons RONO + H_2O$ bzw. $R_2NH + HNO_2 \rightleftharpoons R_2NNO + H_2O$ in Nitrosoverbindungen überführen. Als NO-übertragendes Agens wirkt hierbei allerdings nicht die Salpetrige Säure selbst, sondern die wesentlich rascher nitrosierende protonierte Form $ONOH_2^+$ (»Nitritacidium-Ion«, »Dihydrogennitrit(1+)«) oder in sehr starken Säuren das hieraus gebildete Nitrosyl-Kation ($ONOH_2^+ + H^+ \rightleftharpoons NO^+ + H_3O^+$):

$$(ONOH \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons}) \; ONOH_2^+ + HY \rightleftharpoons H_2O + ONYH^+ (\overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} ONY) \qquad (14.42)$$

Da sich $ONOH_2^+$ mit abnehmendem pH-Wert der HNO_2-Lösung in steigendem – wenn auch insgesamt kleinem (vgl. S. 811) – Ausmaße aus HNO_2 bildet, erhöht sich die Nitrosierungsgeschwindigkeit bei Zusatz starker Mineralsäuren wie $HClO_4$ oder H_2SO_4 zu Salpetriger Säure, wobei eine messbar rasche Nitrosierung von HY = HOR, HNR_2) mit dem Nitritacidium-Ion $ONOH_2^+$ erst in stark saurer Lösung (ab pH = 1 bis 0) erfolgt.

Tatsächlich lässt sich jedoch HY auch in weniger saurer HNO_2-Lösung nitrosieren. Als nitrosierendes Agens wirkt dann allerdings Distickstofftrioxid $ONNO_2$, das sich durch Nitrosierung des mit HNO_2 im Gleichgewicht stehenden Nitrit-Ions ($HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$) mit $ONOH_2^+$ zunächst bildet:

$$2\,HNO_2 \rightleftharpoons ONOH_2^+ + NO_2^- \rightleftharpoons ONNO_2 + H_2O \qquad (14.43a)$$

$$ONNO_2 + HY \rightleftharpoons ONY + HNO_2 \qquad (14.43b)$$

$$HNO_2 + HY \rightleftharpoons ONY + H_2O. \qquad (14.43)$$

Insgesamt erfolgt in schwach saurer Lösung die indirekte Nitrosierung von HY auf dem Wege (14.43a, b), rascher als die direkte NO-Übertragung gemäß (14.42), da NO_2^- sowohl eine hervorragende eintretende als auch gute austretende Gruppe darstellt. Demgemäß sind etwa am Austausch eines Sauerstoffs von HNO_2 mit dem Sauerstoff des Lösungsmittels Wasser in schwächer saurer Lösung jeweils zwei Moleküle HNO_2 beteiligt ($ONOH + ONOH \rightleftharpoons N_2O_3 + H_2O$; $N_2O_3 + H_2O^* \rightleftharpoons ONO^*H + ONOH$), in stark saurer Lösung aber nur ein Molekül HNO_2($ONOH_2^+ + H_2O^* \rightleftharpoons ONO^*H_2^+ + H_2O$).

Dass Nitrosierungen mit HNO_2 nicht auch in stärker saurer Lösung über N_2O_3 verlaufen, rührt daher, dass die Konzentration an freiem Nitrit mit zunehmender Acidität der Lösung sinkt. Infolgedessen wächst das Verhältnis der Konzentration von HY zur Konzentration von NO_2^- mit steigender Acidität der Lösung, und das Nitritacidium-Ion (dessen Konzentration sich in gleicher Richtung erhöht) reagiert zunehmend rascher mit HY.

Wie aus der Summengleichung (14.43) folgt, wirkt Nitrit auf dem Wege (14.43a, b) formal als Nitrosierungskatalysator. Demgemäß erhöht sich die Geschwindigkeit der Nitrosierung mit HNO_2 bei Zusatz von NO_2^- zur Reaktionslösung. Wie NO_2^- fungieren auch Chlorid, Bromid und Iodid als Katalysatoren bezüglich der Nitrosierung von HY mit HNO_2. Die katalytische Wirksamkeit wächst dabei in Richtung $Cl^- < Br^- < I^- < NO_2^-$. Demgemäß erfolgt die Nitrosierung von Aminen mit stark verdünnter HNO_2 in 0.1-molarer Salzsäure rascher über Nitrosylchlorid als auf dem in 0.1-molarer $HClO_4$ beobachteten Reaktionsweg (14.43a, b): $ONOH + HCl \rightleftharpoons ONOH_2^+ + Cl^- \rightleftharpoons ONCl + H_2O$; $ONCl + HY \longrightarrow ONY + HCl$.

1.5.5 Salpetersäure HNO_3 (vgl. [1,20])

i **Geschichtliches.** HNO_3 war als ätzendes Lösungsmittel für Metalle schon den Alchimisten im 13. Jahrhundert bekannt. Die vom Salpeter sich ableitende Salpetersäure hat ihren **Namen** wie ersterer von sal petrae (lat.) = Felsensalz, die von der Salpetersäure sich ableitenden Nitrate werden nach nitrium (lat.) = Salpeter bezeichnet.

i **Physiologisches.** Salpetersäure und die darin gelösten Nitrosen Gase wirken stark ätzend und verursachen schlecht heilende Wunden sowie dauerhafte Haut-Gelbfärbungen (Reaktion mit Proteinen). Eingeatmet führen sie zu Bronchialkatarrh und Lungenentzündung (MAK-Wert 5 mg m^{-3} bzw. 2 ppm).

Darstellung

Die technische Darstellung der Salpetersäure (vgl. Geschichtliches), die zusammen mit ihren Salzen und neben Salz- und Schwefelsäure zu den wichtigsten Säuren der chemischen Industrie zählt, kann nach drei Verfahren erfolgen: 1. durch katalytische Ammoniakverbrennung zu Stickoxid NO, das anschließend in HNO_3 umgewandelt wird (seit 1908): $NH_3 + 2\,O_2 \longrightarrow$ 60%-ige $HNO_3 + H_2O +$ 369 kJ, 2. durch Luftverbrennung zu NO (S. 804), das wiederum in HNO_3 verwandelt wird (seit 1905): $N_2 + 2.5\,O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,HNO_3 +$ 30.3 kJ, 3. durch Umsetzung von Chilesalpeter mit Schwefelsäure (ältestes Verfahren): $NaNO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow NaHSO_4 + HNO_3$. Von diesen Verfahren wird heute großtechnisch nur noch das erste durchgeführt. Es sei daher hier allein besprochen. Im Laboratorium dient die Umsetzung von KNO_3 mit konz. H_2SO_4 (anschließende Hochvakuumdestillation) zur Gewinnung reiner Salpetersäure.

Katalytische Ammoniakverbrennung. Zur Darstellung von Salpetersäure nach dem Verfahren der katalytischen Ammoniakverbrennung (**»Ostwald-Verfahren«**) wird Ammoniak mit überschüssiger Luft bei 820–950 °C katalytisch in sehr rascher Reaktion ($\tau_{1/2}$ ca. 10^{-11} s) zu Stickstoffmonoxid verbrannt:

$$4\,NH_3 + 5\,O_2 \longrightarrow 4\,NO + 6\,H_2O(g) + 906.11\,kJ$$

Zur Erzielung einer guten Ausbeute an Stickstoffmonoxid (bis 98 %) ist es hierbei erforderlich, das Ammoniak-Luft-Gemisch nur sehr kurze Zeit (~$^1/_{1000}$ Sekunde) mit dem Katalysator in Berührung zu lassen, da sonst das – bei 700 °C ja nicht stabile, sondern nur metastabile (Abb. 14.20) – Stickstoffmonoxid katalytisch in Stickstoff und Sauerstoff zerfällt ($2\,NO \longrightarrow N_2 + O_2 +$ 180.62 kJ).

Eine solche kurze Berührungszeit wird besonders einfach durch Anwendung eines Netzkatalysators ermöglicht. Abb. 14.26 gibt ein auf diesem Prinzip beruhendes »Ammoniak-Verbrennungselement« für kleinere Leistungen wieder. Bei diesem ist zwischen zwei konischen Aluminiumteilen ein feinmaschiges Platin- oder Platin-Rhodiumnetz (3–10 % Rh; 1024 Maschen je cm^2; Drahtstärke 0.06 bzw. 0.076 mm) eingespannt, durch welches das Ammoniak-Luft-Gemisch von oben nach unten mit großer Geschwindigkeit geleitet wird und das nach dem Einleiten der Verbrennung infolge der hohen Verbrennungsenthalpie (s. oben) von selbst in Glut

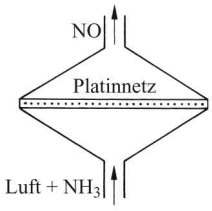


Abb. 14.26 Ammoniak-Verbrennungselement zur Stickoxid-Gewinnung mit Platinnetz-Katalysator.

gehalten wird. Größere Anlagen arbeiten mit bis zu 50 übereinander angeordneten bis zu 4 m breiten Drahtnetzen je Verbrennungselement. Da das Platin langsam verdampft (der Verlust beträgt weltweit mehrere Tonnen pro Jahr) müssen die Netze von Zeit zu Zeit ersetzt werden.

Oxidation von NO zu HNO_3. Das durch katalytische Ammoniakverbrennung (bzw. früher durch Luftverbrennung, S. 804) erzeugte Stickstoffmonoxid vereinigt sich während der Abkühlung in Wärmeaustauschern auf 20–30 °C mit noch vorhandenem sowie zugeführtem Sauerstoff zu Stickstoffdioxid NO_2, welches seinerseits bei noch tieferen Temperaturen zu Distickstofftetraoxid N_2O_4 dimerisiert (14.44), (14.45):

$$NO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2 + 57.11\,kJ \qquad \text{(vgl. S. 806, S. 810);} \qquad (14.44)$$

$$2\,NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + 57.23\,kJ \qquad \text{(vgl. S. 811)} \qquad (14.45)$$

Das N_2O_4/O_2-Gasgemisch wird dann in – mit Raschigringen gefüllten – Chromnickelstahl-Rieseltürmen unter Druck (1–15 bar) durch Zufuhr von Wasser in Salpetrige und Salpetersäure überführt (14.46), wobei sich erstere aber leicht in Salpetersäure und Stickstoffmonoxid zersetzt (14.47), sodass letzten Endes unter Mitwirkung von Sauerstoff nur Salpetersäure entsteht:

$$\times 3 \mid \quad N_2O_4 + H_2O \longrightarrow HNO_2 + HNO_3 \qquad \text{(vgl. S. 812)} \qquad (14.46)$$

$$3\,HNO_2 \longrightarrow HNO_3 + 2\,NO + H_2O \qquad \text{(vgl. S. 824)} \qquad (14.47)$$

$$2\,NO + O_2 \longrightarrow N_2O_4 \qquad \text{(vgl. S. 811)} \qquad (14.44, 14.45)$$

$$2\,N_2O_4 + 2\,H_2O + O_2 \longrightarrow 4\,HNO_3$$

Für die praktische Durchführung der teils an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit (Reaktion (14.46) und (14.47)), teils in der Gasphase (Reaktion (14.44, 14.45)) verlaufenden oxidativen Umsetzung von N_2O_4 mit Wasser zu HNO_3 ist zu beachten, dass alle Reaktionen exotherm sind, und dass die Oxidations- und Absorptionsreaktionen mit einer Volumenverminderung verbunden sind. Zur Erreichung hoher Ausbeuten und Konzentrationen an Salpetersäure muss infolgedessen bei niedrigen Temperaturen (20–35 °C; Reaktionsgeschwindigkeit bei tieferen Temperaturen zu klein) sowie unter Druck (3–10 bar) gearbeitet werden. Ein gewisses Umweltproblem stellen die im Abgas neben Stickstoff (97 %), Edelgasen (1 %) und Sauerstoff (2 %) verbleibenden »Nitrosen Gase« (bis 2000 ppm; NO, NO_2, N_2O) dar. Durch Arbeiten bei höheren Drücken und niedrigeren Temperaturen sowie mit optimalen Stoffaustauschböden lässt sich ihr Gehalt unter 200 ppm verringern. Die »Nitrosen Gase« lassen sich auch durch Waschen mit Natronlauge, durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff, Methan, Kohlenmonoxid oder Ammoniak sowie durch Adsorption der Gase an Molekularsieben entfernen.

Auf dem beschriebenen Wege erhält man – nach Verdrängung von gelösten Stickstoffoxiden mit Luft – eine 50–68%-ige Salpetersäure, die für die meisten Zwecke (Düngemittelherstellung) ohne weiteres verwendbar ist. Hochkonzentrierte 98–99-prozentige Salpetersäure (»Hoko-Säure«) für Nitrierungen in der organischen Chemie entsteht, wenn man Stickstoffmonoxid in

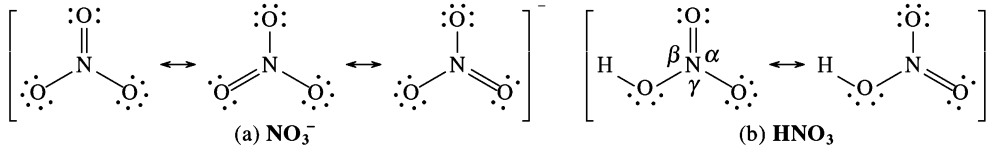
Anwesenheit von reinem Sauerstoff unter Druck (ca. 50 bar) in eine wässerige Salpetersäurelösung presst.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Aus einer wässerigen Salpetersäure-Lösung lassen sich zwei Hydrate auskristallisieren: $HNO_3 \cdot H_2O = [H_3O]^+[NO_3]^-$ (Smp. −37.63 °C) und $HNO_3 \cdot 3\,H_2O = [H_7O_3]^+[NO_3]^-$ (Smp. −18.47 °C). Erhitzt man wässerige Lösung, so konzentriert sie sich, da der entweichende Dampf prozentual mehr Wasser als die Lösung enthält. Mit steigender Temperatur nimmt der relative Gehalt des Dampfes an Salpetersäure zu, bis schließlich bei 121.8 °C Dampf und Lösung die gleiche Konzentration von 69.2 % HNO_3 aufweisen, sodass von hier ab der Salpetersäuregehalt der Lösung konstant bleibt (azeotropes Gemisch). Man nennt diese Säure »konzentrierte Salpetersäure« (Dichte 1.410 g cm^{-3}. Durch Vakuumdestillation unter Lichtausschluss in ungefetteten Glasapparaturen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure, Phosphorpentaoxid oder Magnesiumsulfat als wasserbindendem Mittel lässt sich die konzentrierte Säure in wasserfreie Salpetersäure überführen (s. oben).

Die reine, wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit der Dichte 1.504 g cm^{-3} bei 25 °C, die bei −41.60 °C zu weißen Kristallen erstarrt und bei 82.6 °C siedet. Beim Sieden – im Licht auch schon bei Zimmertemperatur – erfolgt teilweise Zersetzung unter Bildung von Stickstoffdioxid (s. unten), sodass man wasserfreie Salpetersäure unterhalb 0 °C aufbewahren muss. Das Stickstoffdioxid bleibt in der Salpetersäure gelöst und färbt sie gelb, bei größerer Konzentration rot. Man nennt die so entstehende, an der Luft rotbraune Dämpfe ausstoßende Lösung »rote rauchende Salpetersäure« (vgl. die rauchende Schwefelsäure, S. 657).

Struktur. Das der Salpetersäure zugrunde liegende Nitrat-Ion NO_3^- (a) ist symmetrisch trigonal-planar gebaut:



(a) NO_3^- (b) HNO_3

(Bindungswinkel ONO = 120°; NO-Abstand 1.218 Å, entsprechend einem zwischen einer einfachen (1.36 Å) und einer doppelten Bindung (1.16 Å) liegenden Wert. Durch die Einführung eines Wasserstoff-Ions unter Bildung von Salpetersäure HNO_3 (b) wird diese Symmetrie dahingehend gestört, dass die drei ONO-Winkel α, β und γ nunmehr nicht mehr gleich, sondern verschieden sind (130.116 und 114° statt 120°) und dass sich auch die NO-Bindungslängen voneinander unterscheiden (N−OH = 1.405 Å, also erwartungsgemäß größer als in NO_3^-; N−O = 1.206 Å, also erwartungsgemäß kleiner – da stärkerer Doppelbindungscharakter – als in NO_3^-). Der Bindungswinkel NOH beträgt 102°, die Bindungslänge OH 0.96 Å (ber. 0.96 Å). Die Rotation der OH-Gruppe um die ON-Bindung ist gehindert. Alle diese HNO_3-Daten beziehen sich auf das (planare) Gasmolekül (C_s-Symmetrie).

Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. *Wasserfreie Salpetersäure* zersetzt sich thermisch im abgeschlossenen System in Umkehrung ihrer Bildung gemäß

$$2\,HNO_3 \rightleftharpoons 2\,NO_2 + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2$$

bis zu einem Gleichgewichtszustand in Stickstoffdioxid und Sauerstoff (s. oben). Kann der Sauerstoff entweichen, so vermag auf gleiche Weise auch konzentrierte (wasserhaltige) HNO_3 in gewissem Ausmaße zu zerfallen.

Im abgeschlossenen Gefäß enthält das sich bildende Gleichgewichtsgemisch bei 30/40/50 °C 98/94/89 Gew.-% HNO_3. Die Einstellung des Gleichgewichts erfolgt bei Raumtemperatur sehr langsam (in einigen Jahren; Aktivierungsenergie 134 kJ mol^{-1}). Die nach 2. Reaktionsordnung erfolgende Thermolyse verläuft auf dem Wege über das Oxid N_2O_5 ($2\,HNO_3 \rightleftharpoons N_2O_5 + H_2O$), das in NO_2 und O_2 zerfällt (vgl. hierzu S. 422). Der Zerfallsweg wasserhaltiger Salpetersäure entspricht andererseits dem Rückweg der HNO_3-Bildung aus NO_2 und O_2 in Wasser (S. 831).

Oxidations-Verhalten. Wie schon auf S. 248 erwähnt, kann die Salpetersäure in wässeriger Lösung unter Normalbedingungen gegenüber allen Stoffen als Oxidationsmittel gemäß

$$NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons NO + 2\,H_2O$$

wirken, deren Oxidationspotential kleiner als +0.96 V ist (vgl. Potentialdiagramm, S. 817). So kommt es, dass z. B. Kupfer ($E^\circ = +0.337$ V), Silber ($E^\circ = +0.799$ V) und Quecksilber ($E^\circ = +0.788$ V) von Salpetersäure unter Stickstoffmonoxidentwicklung gelöst werden, während z. B. Gold ($E^\circ = +1.498$ V) und Platin ($E^\circ = 1.2$ V) – ebenso wie etwa Rh und Ir – nicht angegriffen werden. Unter dem Namen »Scheidewasser« benutzt man daher 50%-ige Salpetersäure zur Trennung von Gold und Silber.

Besonders stark ist die Oxidationskraft der konzentrierten Salpetersäure. Taucht man etwa einen brennenden Holzspan in siedende rauchende Salpetersäure, so verbrennt er in der Flüssigkeit lebhaft unter heller Feuererscheinung. Schwefel wird von konzentrierter Salpetersäure zu Schwefelsäure, Phosphor zur Phosphorsäure, Zucker zu Kohlendioxid und Wasser, Zinn zu Zinnoxid (Metazinnsäure) oxidiert, wobei als Reduktionsprodukt der Salpetersäure rotbraune Stickstoffdioxid-Dämpfe entweichen. Noch intensiver oxidierend wirkt ein Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure (1 : 3 Raumteile), da es aktives Chlor und Nitrosylchlorid entwickelt:

$$HNO_3 + 3\,HCl \longrightarrow NOCl + 2\,Cl + 2\,H_2O$$

Es löst fast alle Metalle, auch den »König der Metalle« – das Gold – auf und heißt daher »Königswasser« (»aqua regia«).

Eigentümlicherweise werden eine Reihe unedler Metalle (wie Aluminium, Chrom, Eisen) von konzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen. Man erklärt dieses Phänomen (»Passivierung«, s. dort) durch die Bildung einer äußerst dünnen, aber dichten, fest haftenden Oxidhaut, die das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff der oxidierenden Säure schützt. Die Erscheinung der Passivierung ist deshalb von technischer Bedeutung, weil sie es ermöglicht, mit konzentrierter Salpetersäure in Gefäßen aus Eisen oder Aluminium zu arbeiten.

Säure-Base-Verhalten. Als Säure gehört Salpetersäure zu den starken Säuren ($pK_S = -1.44$), als Base ist sie extrem schwach:

$$HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-; \quad HNO_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + H^+ \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^+$$

Das Kation $H_2NO_3^+$ (»Nitratacidium-Ion«) findet sich in wasserfreier Salpetersäure, die in geringem Ausmaße nach $2\,HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$ dissoziiert ist. Es wird ganz allgemein gebildet, wenn Salpetersäure mit konzentrierten starken Säuren zusammengebracht wird ($HNO_3 + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + HSO_4^-$; $HNO_3 + HClO_4 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + ClO_4^-$). Je acider dabei die zugegebene Säure ist, desto weiter liegt das Gleichgewicht auf der rechten Seite; so ist z. B. das Nitratacidium-perchlorat $H_2NO_3^+ClO_4^-$ als solches isolierbar.

Das mit der Kohlensäure H_2CO_3 isoelektronische Nitratacidium-Ion $H_2NO_3^+$ zerfällt wie jene (S. 1046) unter Bildung des Anhydrids ($H_2NO_3^+ \rightleftharpoons H_2O + NO_2^+$). Die so verursachte Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichts $2\,HNO_3 \rightleftharpoons H_2NO_3^+ + NO_3^-$ nach rechts (entsprechend einer Gesamtreaktion $2\,HNO_3 \rightleftharpoons NO_2^+ + NO_3^- + H_2O$) bedingt zusammen mit der dadurch möglichen zusätzlichen Ionenbildung gemäß $H_2O + HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_3^-$ die

verhältnismäßig hohe elektrische Eigenleitfähigkeit der wasserfreien Salpetersäure (Bruttogleichung: $3\,HNO_3 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^+ + 2\,NO_3^-$); bei Wasserzugabe zu reiner HNO_3 erniedrigt sich die Leitfähigkeit zunächst (Zurückdrängen der Autoprotolyse), um dann wieder anzusteigen (wachsende H_3O^+-Konzentration). Die Bildung des Nitryl-Kations (»Nitronium-Ion«) NO_2^+ (vgl. S. 836) in einer Mischung von konz. Salpeter- und Schwefelsäure (Bruttogleichung: $HNO_3 + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^+ + 2\,HSO_4^-$) ist weiterhin der Grund für die besonders starke nitrierende Wirkung dieses Säuregemisches (»Nitriersäure«) in der organischen Chemie (vgl. S. 837). Die zu NO_2^+ und NO_3^- führenden Gleichgewichtsprozesse bedingen zudem einen raschen gegenseitigen Austausch der Stickstoffatome zwischen den Molekülen in wasserfreier Salpetersäure.

Gemäß der erwähnten Autoprotolyse wirken in Salpetersäure als Reaktionsmedium Stoffe, die $H_2NO_3^+$- bzw. NO_2^+-Ionen bilden, als Säuren und Stoffe, die NO_3^--Ionen bilden, als Basen. Salze, welche weder NO_2^+ noch NO_3^- liefern, sind in der Regel unlöslich. N_2O_4 dissoziiert in HNO_3 vollständig in NO^+ und NO_3^-, N_2O_5 in NO_2^+ und NO_3^-.

Verwendung. Der größte Teil der Salpetersäure (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) wird zur Herstellung von Nitraten für Düngezwecke benutzt (vgl. S. 759). NH_4NO_3 dient auch als Sprengmittel z. B. im Bergbau sowie als Oxidationsmittel in der Glas- und Emailindustrie, KNO_3 als Bestandteil des Schwarzpulvers (vgl. S. 835), flüssige Alkali- und Erdalkalimetallnitrate zudem als Heizmedien. Salpetersäure als solche wird darüber hinaus zum Aufschluss von Rohphosphat (s. dort) sowie ausgedienter Brennstäbe von Kernreaktoren (s. dort), zur Nitrierung von Aromaten, Cellulose und anderen Stoffen sowie zum Beizen von Edelstahl genutzt.

Salze

Die Salze der Salpetersäure, die Nitrate (vgl. Geschichtliches), lassen sich durch Umsetzung von Salpetersäure mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxiden und nach anderen Methoden darstellen ($2\,HNO_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaNO_3 + H_2O + CO_2$; $HNO_3 + KOH \longrightarrow KNO_3 + H_2O$; $TiCl_4 + 4\,N_2O_4 \longrightarrow Ti(NO_3)_4 + 4\,NO + 2\,Cl_2$). Einige Nitrate wie $NaNO_3$, KNO_3, NH_4NO_3 werden technisch hergestellt (vgl. hierzu auch stickstoff- und kalihaltige Düngemittel, S. 759 und S. 1511). Neben einfachen Nitraten M^INO_3 kennt man darüber hinaus »Hydrogendinitrate« $M^I[H(NO_3)_2]$ (MI = große Kationen wie K, Rb, Cs, NH_4, $AsPh_4$) und »Dihydrogentrinitrate« $M^I[H_2(NO_3)_3]$ (M^I z. B. NH_4).

Im $H(NO_3)_2^-$-Anion sind zwei Nitrationen über eine symmetrische O−H−O- Wasserstoffbrücke (OO-Abstand 2.45 Å), im $H_2(NO_3)_3^-$-Anion zwei HNO_3-Moleküle über zwei asymmetrische O−H ··O-Wasserstoffbrücken (OO-Abstand 2.60 Å) mit einem Nitration verknüpft. Die Struktur von NO_3^- in ionischen Nitraten (Alkali-, Erdalkalinitrate) wurde bereits im Zusammenhang mit der HNO_3-Struktur besprochen (s. oben). Die wasserfreien Nitrate vieler Metalle enthalten allerdings meist keine ionisch, sondern koordinativ gebundene Nitratgruppen[11].

Die Nitrate sind alle in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Sauerstoffabspaltung. Die Alkali- und Erdalkalimetallnitrate gehen dabei in Nitrite, die Schwermetallnitrate unter gleichzeitiger Stickstoffdioxidbildung in Oxide über z. B.:

$$KNO_3 \longrightarrow KNO_2 + \frac{1}{2}O_2 \quad \text{bzw} \cdot \quad Cu(NO_3)_2 \longrightarrow CuO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

[11] In **Nitrat-Komplexen** (vgl. [20]) wirkt NO_3^- meist als zweizähnig chelatbildender (η^2) Ligand und ist über zwei seiner Sauerstoffatome mit einem Metallzentrum verknüpft, wobei die beiden MO-Abstände teils gleich lang (symmetrisch: z. B. in $Cu(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_3$, $Ti(NO_3)_4$, $Sn(NO_3)_4$, $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$, $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$, $[Th(NO_3)_6]^{2-}$), teils unterschiedlich lang sind (asymmetrisch: z. B. in $[Co(NO_3)_4]^{2-}$, $[Cu(H_2O)_2(NO_3)_2]$). Seltener tritt NO_3^- als einzähniger (η^1) Ligand auf (z. B. in $[Au(NO_3)_4]^-$). Darüber hinaus kennt man Komplexe mit NO_3^- als verbrückendem (μ) Liganden, wobei als Brücke sowohl ein einzelnes Sauerstoffatom (μ, η^1) oder die ONO-Gruppierung (μ, η^2) fungieren kann.

Einen Ausnahmefall stellt Ammoniumnitrat NH_4NO_3 dar, das bei 200–260 °C gemäß $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O + 124.1$ kJ und oberhalb 300 °C gemäß $NH_4NO_3 \longrightarrow N_2 + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,H_2O + 206.2$ kJ zerfällt. Die Nitrate haben vergleichsweise niedrige Schmelzpunkte und lassen sich deshalb vielfach ohne Zersetzung verflüssigen (Smp./Zersetzungsp. ($p(O_2) = 1$ atm) von Alkalimetallnitraten MNO_3; M = Li: 255/474; Na: 307/525; K: 333/533; Rb: 310/548; Cs: 414/584 °C). Wegen der leichten Sauerstoffabgabe sind die festen Nitrate bei erhöhter Temperatur ausgezeichnete Oxidationsmittel (vgl. Schwarzpulver, unten). In wässeriger Lösung wirken sie nur gegenüber starken Reduktionsmitteln (z. B. naszierendem Wasserstoff) oxidierend. Dabei können sie bis zu Ammoniak reduziert werden, wovon man in der analytischen Chemie sowohl zum qualitativen Nachweis als auch zur quantitativen Bestimmung von Nitraten Gebrauch macht (Kochen der alkalischen Lösung mit Zn, Al oder »Devardascher Legierung« = Cu/Al/Zn). Zum qualitativen Nachweis der Salpetersäure mittels des »braunen Rings« vgl. S. 805.

Erhitzt man Natriumnitrat $NaNO_3$ längere Zeit mit Natriumoxid auf 340 °C, so geht es in Orthonitrat über (entsprechendes gilt für Kaliumnitrat):

$$NaNO_3 + Na_2O \longrightarrow Na_3NO_4$$

Somit wirkt das Nitration hinsichtlich O^{2-} als Lewis-Säure. Die dem farblosen Orthonitrat (tetraedrisches NO_4^{3-}-Ion mit N in der Tetraedermitte; NO-Abstand 1.39 Å) zugrunde liegende Orthosalpetersäure H_3NO_4 ist unbekannt. Durch Wasser wird das Orthonitrat hydrolytisch zu normalem (Meta-)Nitrat zersetzt: $Na_3NO_4 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + NaH_2NO_4$ ($\longrightarrow NaNO_3 + H_2O$).

Kaliumnitrat ist ein wichtiger Bestandteil des Schwarzpulvers, eines schiefergrauen bis blauschwarzen, gekörnten Gemischs aus etwa 75 Gew.-% Kalisalpeter KNO_3, 15 Gew.-% Holzkohle (aus Erle, Linde, Buche, Pappel, Faulbaum) und 10 Gew.-% reinem Schwefel. Schwarzpulver entzündet sich bei 270 °C und explodiert unter Volumenzunahme auf das 3000fache bei 2400 °C (Reaktionswärme -2900 kJ kg^{-1}). Hierbei entstehen aus einem kg ca. 2300 Liter Gas (ca. 710 l N_2, 1130 l CO_2, 280 l CO, 60 l CH_4, 40 l H_2S, 80 l H_2 bei 25 °C) und 0.6 kg Rauch (ca. 290 g K_2CO_3, 110 g K_2SO_4, 125 g $K_2S_2O_3$ 30 g K_2S_2, 30 g KSCN, 15 g $(NH_4)_2CO_3$). Im Zuge der – gezündeten – Schwarzpulverreaktion setzt sich geschmolzenes, von Holzkohle aufgesogenes KNO_3 mit der Kohle u. a. zu Kohlenstoffmonoxid sowie Stickstoffmonoxid um (der billigere Natronsalpeter $NaNO_3$ ist wegen seiner Hygroskopizität hierzu weniger geeignet) und das hierbei gebildete Nitrit mit Schwefel u. a. zu Distickstoffoxid (vgl. S. 802). Die Gase CO, NO und N_2O entstehen – als Folge der vorgegebenen Stoffanteile von Kalisalpeter, Kohle und Schwefel – im explosiven Volumenverhältnis 31 : 21 : 7 und lösen unter Ablauf der Reaktionen $N_2O + CO \longrightarrow N_2 + CO_2$ sowie $NO + CO \longrightarrow \frac{1}{2}\,N_2 + CO_2$ die eigentliche Explosion aus. Nebenbei gebildetes Kaliumcyanid KCN, das wegen seiner hohen Giftigkeit die verheerenden Folgen der mit Schwarzpulver geführten Kriege im Mittelalter noch weiter gesteigert hätte, wird durch Schwefel in weniger schädliches Kaliumthiocyanat KSCN verwandelt.

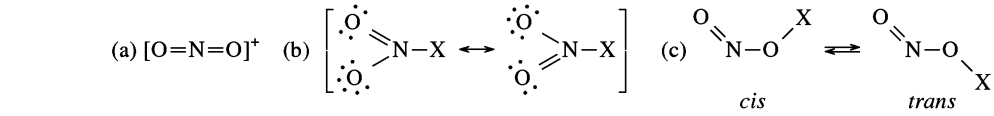
i **Geschichtliches, Verwendung.** Schwarzpulver (älteres Schießpulver) war den Chinesen bereits vor dem Jahre 1000 bekannt (zunächst nur friedliche Nutzung) und wurde um 1300 nach Europa gebracht (zunächst nur kriegerische Nutzung). Man ersetzt es seit etwa 1865 durch wirkungsvollere, rückstandsarme, rauchschwache Pulver auf Nitrocellulose-Basis (neuere Schießpulver). Wegen seiner mehr schiebenden, weniger zertümmernden Wirkung und seiner ausgezeichneten Anzündleistung wird es in besonderen Fällen heute noch verwendet, z. B. mit Korndurchmessern von 8 mm als Sprengpulver für Steinbrüche, von 2 mm als Böllerpulver (Artilleriemunition), von 0.2–0.7 mm als Zündschnurpulver und in der Feuerwerkerei, von 0.15–0.43 mm als feines Jagdpulver.

Nitrylverbindungen und Nitrierungen

Salpetersäure $HONO_2$ stellt ein Beispiel aus der Reihe der Nitryl- bzw. Nitro-Verbindungen XNO_2 dar (X z. B. F, Cl, OH, OOH, NH_2, NO_2, NO_3, CH_3, C_6H_5; vgl. S. 829 und das dort über den Namen von XNO_2 Gesagte). Die N–X-Bindung der Nitrylverbindungen ist mehr oder

minder polar. Kommt hierbei der Gruppe X eine sehr geringe Basizität zu, d. h. ist die zu X^- korrespondierende Säure HX sehr stark, so sind die Nitrylverbindungen mehr oder weniger salzartig gebaut (z. B. $NO_2^+ClO_4^-$, $NO_2^+SO_3F^-$, $NO_2^+S_2O_7H^-$, $NO_2^+BF_4^-$, $(NO_2^+)_2SiF_6^{2-}$, $NO_2^+SbCl_6^-$).

Das in den Nitrylsalzen enthaltene Nitryl-Kation NO_2^+ (Oxidationsstufe +V des Stickstoffs), welches mit den Teilchen CO_2, N_2O, OCN^-, CN_2^{2-} und N_3^- isoelektronisch ist, ist wie diese linear gebaut und enthält gemäß der Elektronenformel (a)



doppelte Bindungen zwischen N und O (gef. 1.154 Å; ber. 1.16 Å). Die kovalenten Verbindungen XNO_2 lassen sich durch die Mesomerieformel (b) beschreiben und sind planar gebaut (vgl. etwa $HONO_2$ (oben) sowie die mit NO_3^- sowie CO_3^- isoelektronischen, C_{2v}-symmetrischen Nitrylhalogenide (Tab. 14.8)). In einer Tieftemperaturmatrix isomerisieren die Nitrylhalogenide XNO_2 bei Bestrahlung in energiereichere *cis*- bzw. noch energiereichere *trans*-Halogennitrite XONO (c) (ΔH_f (*cis*/*trans*) = +79/+90 (F), +58/+70 (Cl), +88/+103 (Br)kJ mol^{-1}; FONO und ClONO wandeln sich thermisch in FNO_2 und $ClNO_2$ um, BrONO zerfällt in Br_2 und NO_2).

Nachfolgend werden zunächst Darstellung und Eigenschaften der Nitrylhalogenide sowie einiger anderer Nitrylverbindungen und im Anschluss hieran Nitrierungen mit Salpetersäure und anderen Nitrierungsmitteln besprochen. Bezüglich weiterer XNO_2-Verbindungen vgl. Salpetersäure $HONO_2$ (S. 830), Peroxosalpetersäure $HOONO_2$ (S. 843), Distickstofftri-, tetra- und -pentaoxid $ON-NO_2$, O_2N-NO_2, $O_2N-O-NO_2$ (S. 801 f), Nitrylazid N_3NO_2 (S. 814), Nitramin NH_2NO_2 (S. 840) und Dinitramin $NH(NO_2)_2$ (S. 841).

Tab. 14.8 Einige Eigenschaften und Strukturparameter der Nitrylhalogenide.

NO_2X		**Smp.** [°C]	**Sdp.** [°C]	ΔH_f [kJ mol^{-1}]	$d_{NO}/_{NX}$ [Å]	∢ONO [°]
NO_2F	Farbl. Gas	−166.0	−72.5	−80	1.23/1.35	1.25
NO_2Cl	Farbl. Gas	−145	−15.9	+12.6	1.202/1.840	130.6
NO_2Br	Gelbes Gas	?[a]	um 10[a]	+50.6	1.201/2.040	131.4

a Zersetzlich: $2\,NO_2Br \longrightarrow 2\,NO_2 + Br_2$.

Nitrylhalogenide (vgl. Tab. 14.8). Nitrylfluorid NO_2F, -chlorid NO_2Cl und -bromid NO_2Br (NO_2I ist unbekannt) stellen gemischte Anhydride von Halogenwasserstoffsäuren mit der Salpetersäure dar: $O_2NOH + HX \rightleftharpoons O_2NX + H_2O$. Die wenig beständigen, reaktionsfähigen Gase (vgl. Tab. 14.8) werden leicht in Umkehrung der Anhydridbildung hydrolysiert, sodass bei ihrer Darstellung Wasser ausgeschlossen werden muss. Dies kann z. B. dadurch geschehen, dass man das bei der Anhydridbildung entstehende Wasser bindet (z. B. $HNO_3 + HCl + H_2SO_4 \longrightarrow NO_2Cl + H_3O^+HSO_4^-$ bzw. $HNO_3 + HSO_3Cl \longrightarrow NO_2Cl + H_2SO_4$) oder die Salpetersäure in Form ihres Anhydrids N_2O_5 einsetzt:

$$N_2O_5 + NaX \longrightarrow XNO_2 + NaNO_3 \quad (X = F, Cl, Br)$$

Darüber hinaus sind die Nitrylhalogenide auch durch Halogenierung von NO_2 auf dem Wege über Halogennitrite bzw. durch Halogenierung von $NaNO_2$ zugänglich.

$$2\,NO_2 + X_2 \xrightarrow[X = F, Cl]{} 2\,XONO \xrightarrow{e} 2\,XNO_2; \quad NaNO_2 + X_2 \xrightarrow[X = F, Cl]{} XNO_2 + NaX.$$

$BrNO_2$ ist hinsichtlich einer Zersetzung in X_2 und NO_2 – anders als FNO_2 und $ClNO_2$ – thermodynamisch instabil und deshalb nicht aus Br_2 und NO_2 zugänglich (Br-Atome vereinigen sich mit NO_2 nur untergeordnet zu $BrNO_2$; gebildetes BrONO (Hauptprodukt) wandelt sich rascher

in Br_2 und NO_2 als in $BrNO_2$ um). In Abwesenheit von Katalysatoren (z. B. NO_x) zerfällt $BrNO_2$ allerdings bei Raumtemperatur in der Gasphase nur langsam (in mehreren zig Minuten). Es lässt sich durch Überleiten von $ClNO_2$-Gas über wässerige NaBr-Lösungen bzw. – noch vorteilhafter durch Leiten von BrNO-Gas zu O_3-Gas synthetisieren:

$$ClNO_2 + NaBr \longrightarrow BrNO_2 + NaCl; \quad BrNO + O_3 \longrightarrow BrNO_2 + O_2$$

Das rasch (in Minuten) entstehende $BrNO_2$ wird dann durch fraktionierende Tieftemperaturkondensation von anderen Produkten abgetrennt. Es ist bei −125 °C als gelber Feststoff mit über 95%-iger Reinheit isolierbar. Offensichtlich bildet sich $BrNO_2$ auch in der Atmosphäre (z. B. in der Troposphäre durch heterogene Reaktion von N_2O_5 oder $ClNO_2$ mit HBr- bzw. MBr-haltigen Meerwassersol-Partikeln) und betätigt sich aktiv am Ozonabbau in der Stratosphäre (vgl. Ozonloch; $BrNO_2$ bildet bei geringster Lichteinwirkung Br-Atome; $BrNO_2 + h\nu \longrightarrow Br + NO_2$; $Br + O_3 \longrightarrow BrO + O_2$; vgl. S. 580).

Nitrylpseudohalogenide bilden sich durch Reaktion von $NO_2^+BF_4^-$ mit NaX' oder NO_2Cl mit AgX' ($X' = N_3$, CN, OCN) als vergleichsweise thermolabile Verbindungen N_3NO_2 (Zerfall in $2\,N_2O$; vgl. S. 814), $CNNO_2$ (Zerfall in N_2O und CO), $OCNNO_2$ (Zerfall in N_2O und CO_2).

Nitrylsalze. Die (farblosen) Nitrylsalze der starken Säuren $HClO_4$, HSO_3F, $H_2S_2O_7$ bzw. HBF_4 lassen sich durch Einwirkung dieser Säuren bzw. der entsprechenden Säureanhydride auf reine Salpetersäure bzw. deren Anhydrid oder durch Umsetzung von Nitrylhalogeniden mit starken Lewis-Säuren gewinnen, z. B.

$$NO_2(OH) + 2\,HClO_4 \longrightarrow NO_2^+ClO_4^- + H_3O^+ClO_4^-; \quad NO_2(OH) + 2\,SO_3 \longrightarrow NO_2^+S_2O_7H^-;$$
$$NO_2^+NO_3^- + HSO_3F \longrightarrow NO_2^+SO_3F^- + HNO_3; \quad NO_2^+NO_3^- + HBF_4 \longrightarrow NO_2^+BF_4^- + HNO_3.$$
$$NO_2F + BF_3 \longrightarrow NO_2^+BF_4^-, \quad NO_2Cl + SbCl_5 \longrightarrow NO_2^+SbCl_6^-.$$

Nitrierungen. Unter einer »Nitrierung« versteht man die Übertragung der Nitrogruppe einer Nitroverbindung O_2NX von X auf einen Reaktionspartner (Nucleophil) Nu = Y, z. B. gemäß:

$$O_2N{-}X + Y^- \text{(bzw. HY)} \rightleftharpoons O_2N{-}Y + X^- \text{(bzw. HX)}$$

Beispiele hierfür sind etwa die Umsetzungen von Distickstoffpentaoxid N_2O_5 mit Wasser oder Wasserstoffperoxid (Nitrierung von H_2O bzw. H_2O_2 mit $O_2N^+NO_3^-$ s. S. 813), die Anhydridbildung von Salpetersäure (Nitrierung von HNO_3 mit O_2NOH vgl. S. 813), die Hydrolyse von Nitrylhalogeniden NO_2X (Nitrierung von Wasser mit NO_2F bzw. NO_2Cl, s. oben) oder die Umsetzung von Nitrylsalzen mit Halogeniden bzw. Pseudohalogeniden wie Fluorid oder Azid (Nitrierung von F^- bzw. N_3^- mit $NO_2^+X^-$ s. oben).

Insbesondere organische Aromaten lassen sich leicht mit Salpetersäure als Nitrierungsmittel gemäß

$$O_2N{-}OH + H{-}C\lessgtr \longrightarrow O_2N{-}C\lessgtr + H_2O$$

in Nitrosoverbindungen überführen. Die Nitrierungsgeschwindigkeit wächst mit zunehmender Konzentration der Salpetersäure in Wasser, Essigsäure, Nitromethan oder Schwefelsäure und ist in 90%-iger Schwefelsäure besonders groß. Als NO_2-übertragendes Agens wirkt hierbei nicht die Salpetersäure selbst, sondern die wesentlich rascher nitrierende, protonierte Form ($O_2NOH + H^+ \rightleftharpoons O_2NOH_2^+$), in welcher Wasser auf dem Wege einer dissoziativen nucleophilen Substitution (S_N1-Reaktion) durch den Reaktionspartner ersetzt wird, z. B. wie in Abb. 14.27 auf der nächsten Seite.

Es kann sowohl die Wasserabspaltung aus dem Nitratacidium-Ion $O_2NOH_2^+$ als auch die Anlagerung der Nucleophile an das Nitryl-Kation NO_2^+ reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein. Die Addition von Y^- an lineares NO_2^+ unter Bildung von NO_2Y (gewinkelte NO_2-Gruppierung)

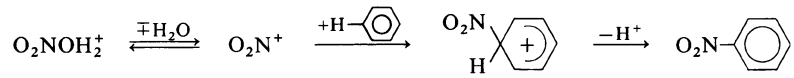


Abb. 14.27

erfolgt vergleichsweise langsam. Noch langsamer vereinigen sich Nucleophile mit dem NO_2^+-isoelektronischen Distickstoffoxid (z. B. $N_2O + NH_2^- \longrightarrow N_2NH + OH-$). Azid, das ebenfalls mit NO_2^+ isoelektronisch ist, reagiert nicht mehr mit Nucleophilen.

1.5.6 Di-und Tristickstoffsauerstoffsäuren

Hyposalpetrige Säure $H_2N_2O_2$. Die Hyposalpetrige Säure (zum Namen vgl. Tab. 14.6) existiert in einer *trans*- und einer konfigurationsisomeren bisher nur deprotoniert als $N_2O_2^{2-}$ nachgewiesenen *cis*-Form. Darüber hinaus kennt man mit Nitramid (s. unten) eine konstitutionsisomere Form (vgl. Abb. 14.28).

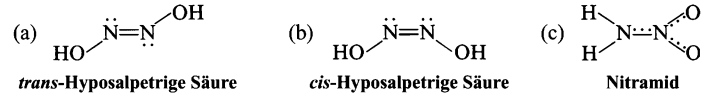


Abb. 14.28

Die Säure *trans*-$H_2N_2O_2$ (a) erhält man durch Oxidation von Hydroxylamin mit Kupfer-, Silber- oder Quecksilberoxid (schematisch: $HONH_2 + 2\,O + H_2NOH \longrightarrow HON{=}NOH + 2\,H_2O$), durch Reduktion von Salpetriger Säure mit Natriumamalgam (schematisch: $HONO + 4\,H + ONOH \longrightarrow HON{=}NOH + 2\,H_2O$) bzw. durch Komporportionierung von Hydroxylamin und Salpetriger Säure ($HONH_2 + ONOH \longrightarrow HON{=}NOH + H_2O$). Am bequemsten ist die $H_2N_2O_2$-Gewinnung durch Reduktion von HNO_2. Zu diesem Zweck schüttelt man eine wässerige Nitritlösung bei 0 °C mit flüssigem Natriumamalgam:

$$2\,NaNO_2 + 4\,Na_{Amalgam} + 2\,H_2O \longrightarrow Na_2N_2O_2 + 4\,NaOH$$

neutralisiert die Lösung nach Beendigung der Reaktion und fällt aus der Lösung mit Silbernitrat $AgNO_3$ das schwer lösliche gelbe Silberhyponitrit $Ag_2N_2O_2$. Aus letzterem kann man mit HCl-Gas in Ether die zugrunde liegende Säure *trans*-$H_2N_2O_2$ in Freiheit setzen.

Die freie *trans*-Hyposalpetrige Säure bildet weiße, in trockenem Zustande äußerst explosive Kristallstäbchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer ($pK_1 = 7.21$; $pK_2 = 11.54$) und zerfällt langsam schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen oder im Alkalischen auf dem Wege über $HO{-}N{=}N{-}O^-$ ($\longrightarrow HO^- + N{=}N{=}O$) unter Bildung von Wasser und Distickstoffoxid (Halbwertszeit bei 25 °C und pH 1–3 ca. 16 Tage):

$$H_2N_2O_2 \longrightarrow H_2O + N_2O$$

Die Reaktion ist nur bei Verwendung von Natriumoxid anstelle Wasser umkehrbar, wobei allerdings *cis*-$N_2O_2^{2-}$ entsteht: $Na_2O + N_2O \longrightarrow$ *cis*-$Na_2N_2O_2$. In letzterer Beziehung kann N_2O als Anhydrid der Hyposalpetrigen Säure aufgefasst werden. Von Iod wird *trans*-$H_2N_2O_2$ zu Salpetriger Säure und Salpetersäure oxidiert, von Salpetriger Säure zu Stickstoff reduziert (vgl. Potentialdiagramm in Abb. 14.25):

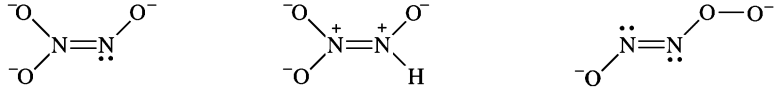
$$H_2N_2O_2 + 3\,I_2 + 3\,H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2 + 6\,HI,$$
$$H_2N_2O_2 + HNO_2 \longrightarrow N_2 + HNO_3 + H_2O$$

Als zweibasige Säure bildet *trans*-$H_2N_2O_2$ zwei Reihen von Salzen: sehr zersetzliche »saure trans Hyponitrite« $M^IHN_2O_2$ und beständigere »neutrale trans Hyponitrite« $M^I_2N_2O_2$ ($Na_2N_2O_2$ thermolysiert ab 260 °C in $Na_2O + NaNO_2$; *trans*-$N_2O_2^{2-}$ ist planar gebaut, C_{2h}-Symmetrie). Beide reagieren in wässeriger Lösung infolge weitgehender Hydrolyse alkalisch, *trans*-$N_2O_2^{2-}$ wirkt reduzierend (z. B. hinsichtlich I_2; s. oben) und ist gegen Reduktion bemerkenswert stabil (vgl. etwa Gewinnung von $Na_2N_2O_2$ aus $NaNO_2$ und Natriumamalgan). Erwähnenswert ist die Oxidation von *trans*-$N_2O_2^{2-}$ mit flüssigem N_2O_4, die rasch zu *trans*-Peroxohyponitrit $ONNOO^{2-}$ führt (s. unten) und darüber hinaus langsam weiter zu höher oxidierten Spezies $N_2O_n^{2-}$ ($n = 4$–6; in Nitromethan erfolgt die Oxidation gemäß $N_2O_2^{2-} + 2\,N_2O_4 \longrightarrow 2\,NO_3^- + \{ONON{=}NONO\} \longrightarrow N_2 + 2\,NO_2 + 2\,NO_3^-$). Im Zuge der Nitrifikation von Ammoniak (vgl. Kreislauf des Stickstoffs, S. 743) spielt Hyponitrit eine wesentliche Rolle als Oxidationszwischenprodukt.

Das Dinatriumsalz *cis*-$Na_2N_2O_2$ von *cis*-$H_2N_2O_2$ (b) lässt sich durch Einleiten von NO in eine Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak bei −50 °C neben geringen Mengen *trans*-$Na_2N_2O_2$, darüber hinaus in quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von N_2O-Gas auf Na_2O bei 300–400 °C gewinnen. Das Salz *cis*-$Na_2N_2O_2$ mit dem planaren Ion *cis*-$N_2O_2^{2-}$ (C_{2v}-Symmetrie; Abstand OH/NN = 1.40/1.20 Å, Winkel ONN = 119.5°) ist thermisch stabiler als *trans*-$Na_2N_2O_2$ (Zerfall ab 325 °C in $Na_2O \cdot NaNO_2$; vgl. S. 825) und hydrolysiert wie dieses (s. oben) auf dem Wege über $HO{-}N{=}N{-}O^-$ in N_2O und OH^-.

In Hyponitrit-Komplexen wirkt *cis*-N_2O_2- als zweizähniger Ligand sowohl chelatbildend (z. B. in gelbem $(Ph_3P)_2Pt(N_2O_2)$ mit fünfgliedrigem PtN_2O_2-Ring) als auch verbrückend (z. B. in rotem $[(NH_3)_5Co]_2(N_2O_2)^{4+}$ mit CoNNOCo Zick-Zack-Kette (man kennt auch isomeres schwarzes $(NH_3)_5Co(NO)^{2+}$ mit linearer CoNO-Gruppe). Ein SO_3 Addukt $O{-}N{=}N(SO_3){-}O^{2-}$ des *cis*-Hyponitrits entsteht beim Einleiten von NO in alkalische SO_3^{2-}-Lösungen. Im Komplex $[Ru_2(CO)_4(\mu'{-}'L)_3(\mu{-}\eta^2\text{-}L')]$ (L = H + $PtBu_2$ + $Ph_2PCH_2PPh_2$) bildet eine NO-Gruppe von L′ = *trans*-$N_2O_2^{2-}$ bzw. *trans*-$N_2O_2H^-$ mit der Diruthenium-Gruppe einen viergliedrigen Ring.

Oxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$. Die Oxohyposalpetrige Säure existiert nicht in freiem Zustande, sondern nur in Salzen mit dem Anion α-$N_2O_3^{2-}$ (d) oder – kurzzeitig – in Lösung (s. unten) in Form des Hydrogenoxohyponitrits $HN_2O_3^-$ (e) und der Säure $H_2N_2O_3$. Bzgl. der Konstitution von Peroxohyponitrit, β-$N_2O_3^{2-}$, vgl. Abb. 14.29 (f).



Oxohyponitrit (d) $N_2O_3^{2-}$ | **Hydrogenoxohyponitrit** (e) $HN_2O_3^-$ | **Peroxohyponitrit** (f) $N_2O_3^{2-}$

Abb. 14.29

Natriumsalz der Oxohyposalpetrigen Säure (»Angeli-Salz« $Na_2N_2O_3$) bildet sich bei der Nitrierung von Hydroxylamin NH_2OH mit Alkylnitrat RNO_3 in Natriummethylathaltigem Methanol bei 0 °C:

$$O_2N{-}OR + H_2N{-}OH \xrightarrow[-\,HOR]{} (O_2N{-}NH{-}OH) \xrightarrow[-\,2\,CH_3OH]{+\,2\,CH_3O^-} O_2N{=}NO^{2-}$$

Das Trioxodinitrat(II)-Ion $N_2O_3^{2-}$ (»Oxohyponitrit«) ist planar gebaut (NO-Abstand 1.32 Å, NN-Abstand 1.264 Å, Bindungswinkel an der O_2NN-Gruppe um 120°, N=N−O- Bindungswinkel 113°). Es ist in stark alkalischer Lösung einigermaßen stabil, bildet mit Erdalkalimetall-, Blei- bzw. Cadmium-Dikationen unlösliche Niederschläge und wird von Sauerstoff leicht oxidiert.

Im Gegensatz zum Dianion $N_2O_3^{2-}$ ist das in mittel alkalischer bis saurer Lösung neben $N_2O_3^{2-}$ im Protonierungsgleichgewicht vorliegende, sehr sauerstoffempfindliche Hydrogentrioxodinitrat(II)-Ion $HN_2O_3^-$ instabil und zersetzt sich auf dem Wege über Nitrosowasserstoff

HNO letztlich in Distickstoffoxid und Nitrit (zur wässerigen Lösung zugesetztes Nitrit stabilisiert hierbei das $HN_2O_3^-$-Ion (Verschiebung des $HN_2O_3^-$- Zersetzungsgleichgewichts nach links)):

$$\begin{array}{lll} \times 2 \mid & HN_2O_3^- \rightleftharpoons HNO + NO_2^- & \text{(vgl. S. 821)} \\ & 2\,HNO \longrightarrow N_2O + H_2O & \text{(vgl. S. 821)} \\ \hline & 2\,HN_2O_3^- \longrightarrow N_2O + 2\,NO_2^- + H_2O. & \end{array}$$

Die freie Oxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$, eine mittelstarke Säure ($pK_1 = 2.4$, $pK_2 = 9.4$), die in stärker angesäuerter $N_2O_3^{2-}$-Lösung vorliegt, ist ebenfalls unbeständig und zersetzt sich unter dem katalytischen Einfluss von Nitrit, das sich zunächst in Spuren durch $HN_2O_3^-$-Zerfall (s. oben) bildet, gemäß:

$$H_2N_2O_3 \xrightarrow{(NO_2^-)} 2\,NO + H_2O$$

Die Reaktion lässt sich nicht umkehren, sodass NO nicht als Anhydrid der Oxohyposalpetrigen Säure angesprochen werden kann.

Von einer (formalen) Orthoform $H_4N_2O_4 = (HO)_2N{-}N(OH)_2$ der Oxohyposalpetrigen Säure $H_2N_2O_3$ leitet sich das Salz $Na_4N_2O_4$ mit dem Tetraoxodinitrat-Ion $N_2O_4^{4-}$ ab, das bei der Einwirkung von Natrium auf Alkalinitrite in flüssigem Ammoniak als explosiver gelber Niederschlag entsteht ($2\,NaNO_2 + 2\,Na \longrightarrow Na_4N_2O_4$) und in Abwesenheit von Luft und Feuchtigkeit bei Raumtemperatur haltbar ist.

Nitramid $H_2N_2O_2{=}H_2NNO_2$ (richtiger: »Nitramin«), ein Strukturisomeres der Hyposalpetrigensäure HON=NOH (vgl. Formelbilder 14.28(a)–(c)) entsteht durch Nitrierung von Ammoniak bzw. Ammoniakderivaten, z. B. durch Reaktion von Distickstoffpentaoxid mit Ammoniak unterhalb von −120 °C ($N_2O_5 + 2\,NH_3 \longrightarrow H_2NNO_2 + NH_4NO_3$; oberhalb −120 °C bildet sich $NH_4^+N_3O_4^-$, s. unten), von Ethylnitrat mit dem Ethylester des Kohlensäureamids ($EtONO_2 + NH_2COOEt \longrightarrow O_2N{-}NHCOOEt + EtOH$; anschließend Ersatz von COOEt gegen H durch alkalische oder saure Hydrolyse) oder von Salpetersäure mit dem Natriumsalz der Amidoschwefelsäure (S. 843):

$$NaSO_3NH_2 + HNO_3 \longrightarrow H_2NNO_2 + NaHSO_4.$$

Auch im Zuge der zu N_2O führenden Zersetzung von NH_4NO_3 entsteht wohl Nitramid als Reaktionszwischenprodukt ($NH_4NO_3 \longrightarrow NH_3 + HNO_3 \longrightarrow H_2NNO_2 + H_2O \longrightarrow N_2O + 2\,H_2O$).

Nitramid wird wie die *trans*-Hyposalpetrige Säure in farblosen Kristallen erhalten, die thermisch aber viel beständiger als *trans*-$H_2N_2O_2$ sind, bei Raumtemperatur sublimiert werden können und bei 81–84 °C schmelzen. Die – im kristallinen Zustand über H-Brücken zu Schichten verknüpften – Nitramidmoleküle sind im Sinne der Formel (c) planar gebaut (C_{2v}-Symmetrie). Die Abstände HN/NN/NO betragen in festem Nitramid 0.86/1.32/1.23 Å (d_{NN} in gasförmigem H_2NNO_2 1.38 Å; ber. für NN-Einfach-/Doppelbindung 1.20/1.40 Å), die Winkel HNN/NNO/ ONO 116/119/123°. Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer ($pK_S = 6.6$), wobei gelöstes H_2NNO_2 wie Hyposalpetrige Säure langsam – und unter dem Einfluss von RO^- wachsender Basizität ($CH_3CO_2^- < H_2PO_4^- < OH^-$) zunehmend rasch – auf folgenden Wegen in N_2O und H_2O zerfällt:

$$\begin{array}{lll} O_2N{-}NH_2 + OR^- & \xrightleftharpoons{\text{langsam}} & O_2N{-}NH^- + HOR \\ O_2N{-}NH^- & \xrightarrow{\text{rasch}} & N_2O + OH^- \\ OH^- + HOR & \xrightarrow{\text{sehr rasch}} & H_2O + OR^- \\ \hline O_2N{-}NH_2 & \xrightarrow{(OR^-)} & N_2O + H_2O \end{array}$$

Dinitramin $HN_3O_4 = HN(NO_2)_2$ ist nur in Form von Salzen $M^IN_3O_4$ ($M^I = NH_4$, Alkalimetall) mit dem Dinitramid-Ion $N_3O_4^-$ bekannt ($NH_4N_3O_4$ weist die doppelte Molekülformel von H_2NNO_2 auf). Ammoniumdinitramid $NH_4^+N_3O_4^-$ bildet sich durch Nitrierung von Ammoniak bei niedrigen Temperaturen (z. B. −78 °C in CH_2Cl_2) mit Nitrylsalzen $NO_2^+X^-$ (vgl. S. 835) auf dem Wege über Nitramid H_2NNO_2 (vgl. Abb. 14.30).

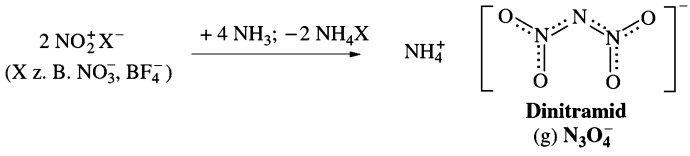


Abb. 14.30

Das als Explosivstoff z. B. für rauchlose Raketentreibstoffe anstelle von NH_4NO_3 oder NH_4ClO_4 genutzte, durch Reaktion mit Alkalimetallhalogeniden z. B. in $K^+N_3O_4^-$ bzw. $Cs^+N_3O_4$ (Smp. 81 °C) umwandelbare Ammoniumsalz $NH_4^+N_3O_4^-$ fällt in Form farbloser, bei 91.5 °C schmelzender Kristalle an. Das Anion (g) ist nicht planar gebaut; Die NO_2-Ebenen sind hinsichtlich der N_3-Ebene etwas in entgegengesetzter Richtung verdrillt (Winkel zwischen den NO_2-Ebenen 20–30° je nach Salz; Rotationsbarriere $< 12\,kJ\,mol^{-1}$). Die negative Ladung ist über das ganze $N_3O_4^-$-Ion verteilt (Abstände $O_{exo}N/O_{endo}N/NN$ ca. 1.23/1.23/1.37 Å; ber. für Einfach-/Doppelbindung: 1.35/1.16 (NO), 1.40/1.20 Å (NN); Winkel $O_{exo}NO_{endo}/O_{exo}NN/O_{endo}NN/NNN$ ca. 122.5/112.7/124.6/114.4°).

Geschmolzenes Ammoniumdinitramid zersetzt sich sehr langsam bereits bei 91.5 °C gemäß:

$$NH_4^+N(NO_2)_2^- \longrightarrow N_2O + NH_4^+NO_3^-$$

Offensichtlich erfolgt die – protonenkatalysierte – Thermolyse auf dem Wege über freies Dinitramin HN_3O_4 ($NH_4^+N_3O_4^- \longrightarrow NH_3 + HN_3O_4$), das als sehr starke Säure ($pK_S = -5.62$; stärker als H_2SO_4) unter Autoprotolyse neben dem Anion $N_3O_4^-$ das Kation $O_2NNNO(OH_2)^+$ liefert, welches in O_2N^+, NNO und H_2O übergeht ($NO_2^+ + NH_3 + 2\,H_2O \longrightarrow NH_4^+NO_3^- + H_3O^+$). Bei höheren Thermolysetemperaturen erhält man neben N_2O und $NH_4^+NO_3^-$ zudem N_2, NO und NO_2 (die Enthalpie der Thermolyse beträgt über $-1000\,kJ\,mol^{-1}$).

1.5.7 Peroxosäuren des Stickstoffs

Peroxosalpetrige Säure HNO_3. Darstellung. Die Peroxosalpetrige Säure HNO_3=HOONO bildet sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf eine wässerige Lösung von Salpetriger Säure (14.48) als kurzlebige gelbe Spezies, die sich unterhalb von pH = 5 rasch und ausschließlich in Salpetersäure umwandelt (14.49), aber im alkalischen Medium (Bildung von $OONO^-$) mit wachsendem pH-Wert zunehmend isomerisierungsstabiler wird, wobei dann nebenbei der langsame, durch Cu^{2+} katalysierte Zerfall (14.50) der Säure zum Zuge kommt ($\tau_{1/2}$ bei pH < 5/12/> 12 gleich Sekunden/Tage/Stunden; in Anwesenheit von Cu^{2+} ausschließlich Zerfall im basischen Milieu):

$$HONO + H_2O_2 \longrightarrow HOONO + H_2O; \qquad (14.48)$$

$$HOONO \longrightarrow HONO_2; \qquad (14.49)$$

$$2\,OONO^- \longrightarrow 2\,NO_2^- + O_2. \qquad (14.50)$$

Da die – über H_2ONO^+ führende (vgl. S. 828) – Bildung (14.48) von HOONO bei pH-Werten > 2 langsamer erfolgt als die Isomerisierung (14.49), führt man die Nitrosierung von Wasserstoffperoxid in stark saurem Milieu sowie Anwesenheit von Komplexbildnern für Metallionen durch und versetzt das Reaktionsgemisch sofort mit einer ausreichenden Menge an Base.

Die Isolierung eines Peroxonitrits $M^{I}OONO$ ist bisher nicht gelungen, doch lassen sich Nitrate $M^{I}NO_3$ durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge < 280 nm in gelbe bis orangefarbige, $M^{I}OONO$-haltige Salze umwandeln (Entsprechendes bewirken Röntgen-, Gamma-, Neutronen-, Elektronenstrahlen). Die festen Lösungen sind über Monate haltbar. Bestrahlung führt auch farblose Nitrat- in gelbe Peroxonitrit-Lösungen über. Als weitere Bildungsweisen für $OONO^-$ seien genannt: die Reaktion von intermediär aus NH_2OH erzeugtem Triplett-NO^- mit Triplett O_2 ($NO^- + O_2 \longrightarrow OONO^-$) sowie die – im Blut von Lebewesen erfolgende – Umsetzung von O_2^- mit NO ($O_2^- + NO \longrightarrow OONO^-$; u. a. verantwortlich für die kleine Halbwertszeit von NO in Lebewesen (S. 803); gebildetes $OONO^-$ isomerisiert sich dort über HOONO rasch nach (14.49)).

Eigenschaften. Gelbes, hinsichtlich Nitrat instabiles Peroxonitrit ($OONO^- \longrightarrow NO_3^- +$ 160 kJ mol^{-1}) ist als *cis*-Konformeres um ca. 4 kJ mol^{-1} enerrgieärmer als das *trans*-Konformere (Rotationsbarriere ca. 75 kJ mol^{-1}; Ordnung der Bindung OO–NO ca. 1.3), vgl. Abb. 14.31.

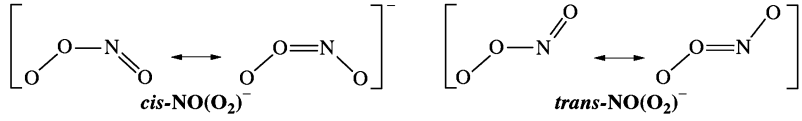


Abb. 14.31

In Wasser unterliegt die Peroxosalpetrige Säure einer raschen heterolytischen Spaltung gemäß (14.51):

$$HOONO \rightleftharpoons H^+ + OONO^- \quad (pK_S \text{ ca. } 6.7). \tag{14.51}$$

Die Stärke der Säure HOONO entspricht etwa der von Kohlensäure. Darüber hinaus erfolgt in Wasser eine langsamere – doch wegen der Beständikeit des NO_2-Radikals noch vergleichsweise rasche (s. oben) – homolytische Spaltung von HOONO gemäß (14.52) (E_a bei pH = 2 bis 5 ca. 85 kJ mol^{-1}, in starker Säure ($\longrightarrow H_2OONO^+$) ca. 65 kJ mol^{-1}, in starken Basen ($\longrightarrow OONO^-$) $\gg$ 85 kJ mol^{-1}):

$$HOONO \longrightarrow HO^{\bullet} + NO^{\bullet}_2. \tag{14.52}$$

HOONO kann hiernach als Quelle für Hydroxylradikale dienen und wirkt u. a. dadurch als starkes Oxidationsmittel, dass die OH-Radikale Elektronen entziehen (z. B. $Cl^- + OH^* \longrightarrow Cl^* + OH^-$), Wasserstoffatome abstrahieren (hierauf beruht die toxische Wirkung der Säure für Lebewesen), Benzol hydroxylieren oder Polymerisationen auslösen. In Abwesenheit von Reduktionsmitteln erfolgt eine Dimerisierung der gemäß (14.51) gebildeten Radikale zu Salpetersäure (vgl. Thermolyse (14.49); Oxidation von drei- zu fünfwertigem Stickstoff). Offensichtlich können Oxidationsreaktionen aber auch direkt von HOONO bzw. $OONO^-$ ausgehen (z. B. $HOONO + I^- \longrightarrow HOI + ONO^-$; $HOONO + R_2S \longrightarrow R_2SO + HNO_2$; $ONOO^- + CN^- \longrightarrow ONO^- + OCN^-$; ob der Zerfall (14.50) in ähnlicher Weise wie der anderer Peroxo-Sauerstoffsäuren erfolgt (vgl. S. 600), sollte geprüft werden). Die Wirkung von HOONO/$OONO^-$ als Reduktionsmittel ist wenig ausgeprägt. Die Reduktion von Permanganat gemäß: $2\,MnO_4^- + OONO^- + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,MnO_4^{2-} + O_2 + NO_2^- + H_2O$ in basischem Milieu dient zum analytischen (titrimetrischen) Nachweis der Säure.

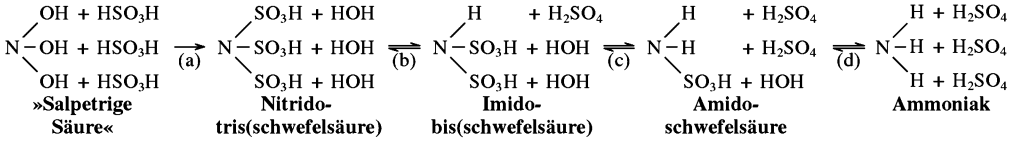
Peroxohyposalpetrige Säure $H_2N_2O_3$. Flüssiges N_2O_4 vermag *trans*-Hyponitrit $Na_2N_2O_2$ (S. 838) stufenweise zu oxidieren, wobei zunächst rasch Peroxohyponitrit $ON{=}NOO^{2-}$ entsteht, das als β-$N_2O_3^{2-}$ von konstitutionsisomerem α-$N_2O_3^{2-}$ (Oxohyponitrit $ON{=}NO_2^{2-}$) unterschieden wird (N_2O_4 führt β-$N_2O_3^{2-}$ langsam in sauerstoffreichere Spezies über). Die protonierte Form von β-$N_2O_3^{2-}$, die Peroxohyposalpetrige Säure, ist bisher unbekannt.

Peroxosalpetersäure HNO_4 ist durch Einwirkung von wasserfreiem H_2O_2 auf N_2O_5 bei −80 °C erhältlich ($N_2O_5 + H_2O_2 \longrightarrow O_2NOOH + HNO_3$) und in Form farbloser Kristalle isolierbar, welche bereits bei −30 °C explosionsartig zerfallen. Mittelkonzentrierte $HOONO_2$-Lösungen sind bei 20 °C kurze Zeit haltbar ($\tau_{1/2}$ ca. 50 s); bei Verdünnung erfolgt zunehmende Hydrolyse zu H_2O_2 und HNO_3. Oberhalb pH = 5 zerfällt die Säure in wässeriger Lösung nach: $NO_4^- \longrightarrow NO_2^- + O_2$. Salze mit dem Peroxonitrat-Ion $OONO_2^-$ ließen sich bisher nicht gewinnen.

1.6 Schwefelverbindungen des Stickstoffs

Von den Schwefelstickstoff-Verbindungen wurden die Schwefelnitride (einschließlich Schwefelimide, Schwefelnitrid-Kationen und -Anionen) sowie Schwefelnitrid-halogenide und -oxide bereits auf S. 675 f. behandelt (Entsprechendes gilt Selen- und Tellurnitride, -nitridhalogenide und -nitridoxide). Nachfolgend sei noch auf **Sulfonsäurederivate der Stickstoffwasserstoffe** NH_3, NH_2OH, N_2H_4, N_2H_2 und N_3H eingegangen.

Sulfonsäuren des Ammoniaks. Lässt man eine konzentrierte Natriumhydrogensulfitlösung unter Eiskühlung auf Natriumnitrit einwirken, so erfolgt nach (14.53a) die Bildung eines in Wasser leicht löslichen Natriumsalzes der Nitrido-tris(schwefelsäure) (»Azan-trisulfonsäure«) $N(SO_3H)_3$ (die Gleichung (14.53a) gibt nicht den Mechanismus der Reaktion wieder; vgl. Reaktion von HNO_2 bzw. NH_2OH mit SO_2, unten). Durch Zusatz einer kalt gesättigten Kaliumchlorid-Lösung kann diese Verbindung als schwerlösliches Kaliumsalz $N(SO_3K)_3$ auskristallisiert werden. In saurer Lösung unterliegt die Nitrido-tris(schwefelsäure) der Hydrolyse. Diese führt aber nicht in Umkehrung der Bildungsreaktion (14.53a) zur Stufe der Salpetrigen und Schwefligen Säure zurück, sondern ergibt als Endprodukte Ammoniak (als Ammoniumsalz) und Schwefelsäure (als Hydrogensulfat) gemäß (14.53b, c, d). Als Zwischenprodukte treten dabei »Imido-bis(schwefelsäure)« (»Imino-disulfonsäure«) und »Amidoschwefelsäure« (»Aminosulfonsäure«) auf:



(14.53)

Die hydrolytische Abspaltung der ersten Sulfonsäuregruppe erfolgt schon beim Stehenlassen der sauren Lösung; die weitere Hydrolyse schreitet erst beim Kochen mit genügender Geschwindigkeit fort.

In Umkehrung der Hydrolysereaktion (14.53) können die Sulfonsäuren des Ammoniaks auch aus Ammoniak und Schwefelsäure gewonnen werden. Allerdings muss man dann unter weitgehendem Ausschluss von Wasser arbeiten. Leitet man z. B. Schwefeltrioxid in konzentrierte wässerige Ammoniaklösungen ein, so entsteht über die Stufe der Amidoschwefelsäure hinweg in sehr guter Ausbeute das Triammonium-salz (s. unten) der Imido-bis(schwefelsäure). In der Technik stellt man demgemäß Amidoschwefelsäure (vgl. [23]) aus Harnstoff und konzentrierter Schwefelsäure beziehungsweise Oleum dar: $CO(NH_2)_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow CO_2 + NH_2(SO_3H) + NH_4^+ + HSO_4^-$. Darüber hinaus kann die Amidoschwefelsäure gewonnen werden, wenn man von Hydroxylamin ausgeht, welches bereits die beiden Wasserstoffatome am Stickstoff trägt und bei der Umsetzung mit Schwefliger Säure (Sättigen einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Schwefeldioxid) in einer der Reaktion (14.53a) analogen Reaktion in Amidoschwefelsäure übergeht: $NH_2OH + HSO_3H \longrightarrow NH_2(SO_3H) + H_2O$.

Die farblose, bei 205 °C schmelzende, vorzüglich kristallisierende Amidoschwefelsäure $H_2N{-}SO_3H$ ist thermisch bis 210 °C stabil und hydrolysiert erst bei höheren Temperaturen. In festem Zustand liegt sie als Zwitterion $^+H_3N{-}SO_3^-$ vor (gestaffelte Konformation; C_{3v}-

Symmetrie; Abstände HN/NS/SO = 1.02/1.76/1.44 Å; Winkel HNS/NSO = 111/103 °C). Sie wirkt als starke Säure (pK_S ca. 1) und bildet Salze mit dem Amidosulfat-Ion (Sulfamat-Ion) $H_2N{-}SO_3^-$, die ihrerseits mit einer Reihe von Metalloxiden gut kristallisierende Verbindungen mit Metall-Stickstoff-Bindungen bilden: $HgN(SO_3Na)$, $AgNH(SO_3K)$, $Au_2(NSO_3K)_3$. Man verwendet sie in Metallreinigern, Kesselsteinentfernern, Waschmitteln sowie als Standard in der Acidimetrie. Sie dient auch zur Stabilisierung chlorhaltigen Wassers, da sie in reversibler Gleichgewichtsreaktion Chlor binden und wieder freisetzen kann ($H_2N{-}SO_3^- + Cl_2 \rightleftharpoons HNCl{-}SO_3^- + HCl$). Ihre Salze werden als Flammschutzmittel, Unkrautvertilger sowie bei der Galvanisierung genutzt.

Die Imido-bis(schwefelsäure) $NH(SO_3H)_2$ ist nur in Lösung, nicht aber in freiem Zustand bekannt. Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sich nicht nur die Wasserstoffatome der Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ durch Metalle ersetzen lassen, sondern dass auch das am Stickstoff gebundene Wasserstoffatom sauren Charakter besitzt. So entsteht z. B. bei Zugabe von gelbem Quecksilberoxid zum farblosen Kaliumsalz $NH(SO_3K)_2$ das sehr schwer lösliche, weiße Quecksilber(II)-salz $Hg[N(SO_3K)_2]_2$. Auch ein Kaliumsalz $K[N(SO_3K)_2]$ und ein Ammoniumsalz $NH_4[N(SO_3NH_4)_2]$ sind bekannt. Noch stärker sauer als $HN(SO_3H)_2$ ist die Imido-bis(fluoroschwefelsäure) $HN(SO_2F)_2$ (pK_S-Wert 1.28; Smp. −79.9 °C, Sdp. 60 °C; gewinnbar aus Harnstoff und Fluorsulfonsäure).

Die Amidoschwefelsäure $HO{-}SO_2{-}NH_2$ leitet sich von der Schwefelsäure $HO{-}SO_2{-}OH$ durch Ersatz einer Hydroxylgruppe OH durch die einwertige Amidogruppe NH_2 ab. Die Substitution beider OH durch NH_2-Gruppen führt zum Sulfuryldiamid (»Sulfamid«) $H_2N{-}SO_2{-}NH_2$, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid bzw. auf Schwefeltrioxid ($4\,NH_3 + O_2SCl_2 \longrightarrow O_2S(NH_2)_2 + 2\,NH_4Cl$; $SO_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow SO_2(NH_2)_2 + H_2O$) neben Sulfurylimid (»Sulfimid«) O_2SNH (vgl. S. 644) als farblose, bei 92.1 °C schmelzende Festsubstanz entsteht. Auch hier zeigen die am Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome sauren Charakter. So bildet Sulfuryldiamid Salze wie $O_2S(NHK)_2$ und $O_2S(NHAg)_2$. Kocht man Sulfuryldiamid kurz in Natronlauge, so kondensiert es zu »Imido-bis(sulfuryl-amid)« $H_2N{-}SO_2{-}NH{-}SO_2{-}NH_2$ (farblose Nadeln, Smp. 168–169 °C). Beim Erhitzen auf 180–210 °C kondensiert es zu trimerem »Sulfurylimid«: $3\,SO_2(NH_2)_2 \longrightarrow (SO_2NH)_3 + 3\,NH_3$.

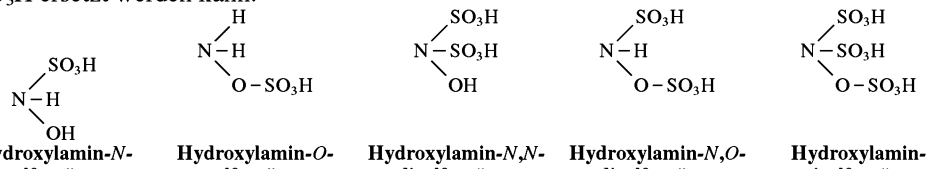
Sulfonsäuren des Hydroxylamins. Wendet man bei der Einwirkung von Natriumhydrogensulfit auf Natriumnitrit (14.53a) nicht 3 mol sondern nur 2 mol Sulfit je mol Nitrit an, so entsteht – in analoger Weise wie dort – das Natriumsalz der Hydroxylamin-disulfonsäure, das durch Umsetzung mit Kaliumchlorid als schwerlösliches Kaliumsalz ausgefällt werden kann. Auch hier führt die Hydrolyse in saurer Lösung nicht zur Stufe der Salpetrigen und Schwefligen Säure zurück, sondern ergibt letztlich Hydroxylamin (als Sulfat) und Schwefelsäure; als Zwischenstufe tritt dabei – vgl. (14.54) – Hydroxylamin-monosulfonsäure (»Hydroxylamido-*N*-schwefelsäure«) auf, die als Kaliumsalz $HO{-}NH(SO_3K)$ (Abstände ON/NS = 1.48/ 1.69 Å; Winkel ONS 108.5°) auskristallisiert werden kann:

$$N(OH)_3 \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,2\,HSO_3H} N(SO_3H)_2OH \underset{\mp\,H_2SO_4}{\overset{\pm\,H_2O}{\rightleftharpoons}} NH(SO_3H)OH \underset{\mp\,H_2SO_4}{\overset{\pm\,H_2O}{\rightleftharpoons}} NH_2OH \quad (14.54)$$

Die Reaktionsfolge (14.54) dient zur Darstellung von Hydroxylamin (s. dort). Umgekehrt lässt sich Hydroxylamin beispielsweise mit Schwefeltrioxid über die Stufe der Mono- und Disulfonsäure hinaus bis zur Hydroxylamin-trisulfonsäure sulfurieren: $NH_2OH + 3\,SO_3 \longrightarrow NO(SO_3H)_3$.

Die Hydroxylamin-monosulfonsäure und die Hydroxylamin-disulfonsäure kommen in je zwei isomeren Formen vor, da im Hydroxylamin-Molekül einmal der an Stickstoff gebundene Was-

serstoff und einmal der an Sauerstoff gebundene Wasserstoff durch die Sulfonsäuregruppen $-SO_3H$ ersetzt werden kann:



Hydroxylamin-*N*-sulfonsäure | **Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure** | **Hydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure** | **Hydroxylamin-*N,O*-disulfonsäure** | **Hydroxylamin-trisulfonsäure**

Auf den Darstellungswegen (14.54) entstehen die N-Sulfonsäuren, während die Einführung einer Sulfonsäuregruppe am Sauerstoff unter Bildung von farbloser Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (»Hydroxylamido-*O*-schwefelsäure«) z. B. mit Chlorsulfonsäure (Chloroschwefelsäure) gelingt:

$$H_2NO{:}H + Cl{:}SO_3H \longrightarrow H_2NOSO_3H + HCl$$

Die Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure liegt im kristallisierten Zustand als Zwitterion $^+H_3NOSO_3^-$ vor. Sie wirkt als Säure:

$$\underset{pH<3}{^+H_3NOSO_3^-} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{pH\ 3\text{–}13}{H_2NOSO_3^-} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} \underset{pH>13}{HNOSO_3^{2-}}.$$

In stark saurer Lösung hydrolysiert sie langsam gemäß: $H_3NOSO_3 + H_2O \longrightarrow NH_3OH^+ + HSO_4^-$ (»Spaltung der OS-Bindung«). In alkalischer Lösung zersetzt sie sich nach der Summengleichung (es entstehen auch NH_2OH, NO bzw. H_2 in Spuren):

$$2\,NH_2OSO_3^- \xrightarrow[-\,2\,H_2O,\,-\,2\,SO_4^{2-}]{+\,2\,OH^-} \frac{2+x}{4+x}\,N_2 + \frac{2-x}{4+x}\,N_2H_4 + \frac{2x}{4+x}\,NH_3 \qquad (14.55)$$

($x = 0$ bis 2; mit abnehmender OH^--Konzentration geht x gegen 2: $2\,NH_2OSO_3^- + 2\,OH^- \longrightarrow \frac{2}{3}\,N_2 + \frac{2}{3}\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,SO_4^{2-}$).

Die mechanistisch sehr verwickelte Reaktion (14.55) wird durch eine nucleophile Substitution von Sulfat durch das Hydroxid-Ion eingeleitet: $HO^- + H_2N{-}OSO_3^- \longrightarrow H_2N{-}OH + SO_4^{2-}$ (geschwindigkeitsbestimmender Schritt; $\tau_{c=1}^{26.6°} = 1.54\,h$); $H_2NOSO_3^-$ stellt wie H_2NCl (S. 793) ein wirksames elektrophiles Aminierungsmittel dar. Anschließend aminiert $H_2NOSO_3^-$ die konjugierte Base des gebildeten Hydroxylamins rasch zu – seinerseits sehr rasch über Diimin in Hydrazin und Stickstoff zerfallendem (S. 795) – Hydroxylhydrazin: $NH_2O^- + H_2NOSO_3^- \longrightarrow H_2N{-}NHOH + SO_4^{2-}$ ($\tau_{c=1}^{26.6°} = 6.2\,s$); $H_2N{-}NHOH \longrightarrow HN{=}NH + H_2O$; $2\,HN{=}NH \longrightarrow H_2N{-}NH_2 + N{\equiv}N$. Auf analogem Wege wird N_2H_4 von $H_2NOSO_3^-$ angegriffen: $N_2H_4 + H_2NOSO_3^- \longrightarrow N_3H_6^+ + SO_4^{2-}$ ($\tau_{c=1}^{26.6°} = 100\,s$); $N_3H_6^+ \longrightarrow N_2H_2 + NH_4^+$; $2\,N_2H_2 \longrightarrow N_2H_4 + N_2$. Bei hoher OH^--Konzentration ist die einleitende $OH^-/H_2N{-}OSO_3^-$-Umsetzung vergleichbar rasch wie die $N_2H_4/H_2N{-}OSO_3^-$-Umsetzung; gebildetes N_2H_4 wird dann nicht vollständig verbraucht.

Die Hydroxylamin-*N,N*-disulfonsäure ist wie die Iminodisulfonsäure (s. oben) nur in Lösung, nicht aber in freiem Zustand bekannt. Sie bildet aber eine Reihe stabiler Salze. Oxidiert man das Kaliumsalz mit Kaliumpermanganat, so entsteht eine schön violette Lösung, die das Kaliumsalz der »Nitroso-disulfonsäure« enthält.

$$2\,HO{-}N(SO_3K)_2 \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,O} 2\,ON(SO_3K)_2,$$

einer Verbindung mit vierbindigem Stickstoff. Im festen Zustande ist das Salz orangegelb und hat die doppelte Molekulargröße (»Fremy Salz«). Die Nitroso-disulfonsäure zeigt also die gleiche Neigung zur Dimerisierung wie das Stickstoffdioxid, das sich ja ebenfalls vom vierbindigen Stickstoff ableitet:

$2\,NO_2$	$\rightleftharpoons$	$[NO_2]_2$;	$2\,NO(SO_3K)_2$	$\rightleftharpoons$	$[NO(SO_3K)_2]_2$	
braun		*farblos*	*violett*		*gelb*	.

Hier wie dort hellt sich die Farbe bei der Dimerisierung auf. Verdünnung (Expandieren des N_2O_4-Dampfes, Auflösen von $[NO(SO_3K)_2]_2$ in Wasser) verschiebt in beiden Fällen entsprechend dem Massenwirkungsgesetz das Gleichgewicht nach links.

Sulfonsäure des Hydrazins, des Diimins und der Stickstoffwasserstoffsäure. In analoger Weise wie beim Ammoniak kann auch beim Hydrazin durch Einwirkung von Schwefeltrioxid ein Wasserstoffatom durch den $-SO_3H$-Rest ersetzt werden:

$$H_2N{-}NH_2 \xrightarrow{+\,SO_3} H_2N{-}NH(SO_3H).$$

Es entsteht so ein Hydrazinium-Salz $N_2H_5^+\,H_3N_2SO_3^-$ der »Hydrazin- monosulfonsäure« (»Hydrazido-schwefelsäure«) $N_2H_3SO_3H$ (Struktur: $H_3N{-}NH{-}SO_3^-$; $pK_S = 3.85$). Auch Salze der »Hydrazin- disulfonsäure« $N_2H_2(SO_3H)_2$ (symmetrisches und unsymmetrisches Derivat) sowie der Hydrazin- trisulfonsäure $N_2H(SO_3H)_3$ und »Hydrazin-tetrasulfonsäure« $N_2(SO_3H)_4$ sind bekannt. Die Säure $N_2H_2(SO_3H)_2$ lässt sich zur Disulfonsäure des Diimins (»Azo-disulfonsäure«, »Diimin-disulfonsäure«) $N_2(SO_3H)_2$ oxidieren. So liefert das Pyridinsalz der Hydrazin-disulfonsäure bei der Behandlung mit verdünnter, stark alkalischer Natriumhypochloritlösung und Zugabe von Kaliumchlorid das gelbe »Kalium-azo-disulfonat« $N_2(SO_3K)_2$:

$$HO_3S{-}NH{-}NH{-}SO_3H \xrightarrow[-\,2\,H]{} HO_3S{-}N{=}N{-}SO_3H,$$

welches beim Erwärmen auf 80 °C sowie beim Verreiben heftig explodiert.

Ebenso wie man das Hydrazin durch Oxidation mit Salpetriger Säure in Stickstoffwasserstoffsäure umwandeln kann (S. 772), kann man auch die Salze der Hydrazin-sulfonsäure $N_2H_3(SO_3H)$ in die – explosiven – Salze der »Azidoschwefelsäure« $N_3(SO_3H)$ überführen:

$$N_2H_3(SO_3H) + HNO_2 \longrightarrow N_3(SO_3H) + 2\,H_2O.$$

2 Der Phosphor

Nachfolgend wird zunächst der elementare, in mehreren allotropen Modifikationen sowie in ionischen Formen existierende Phosphor behandelt. Es schließt sich die Besprechung von Phosphor in Verbindungen, dann der Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen-, Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Phosphors an.

2.1 Das Element Phosphor

i **Geschichtliches.** Entdeckt wurde der Phosphor durch den Alchimisten Hennig Brand, der 1669 auf der Suche nach einem Stein der Weisen zur Umwandlung von Silber in Gold u. a. goldgelben Harn zur Trockne eindampfte und den Rückstand unter Luftabschluß glühte. Dabei erhielt er ein im Dunkeln leuchtendes Produkt, weil das im Harn enthaltene Phosphorsalz $NaNH_4HPO_4$ beim Glühen von dem durch Verkohlung organischer Substanzen entstandendem Kohlenstoff zu weißem Phosphor P_4 reduziert wurde. Lange Zeit hindurch war die beschriebene Methode der einzige Darstellungsweg für Phosphor, bis E. Aubertin und L. Boblique im Jahre 1867 die Phosphorerzeugung durch Erhitzen von Phosphatgestein mit Sand und Koks im Ofen (später von J. B. Readman durch einen elektrischen Ofen ersetzt) fanden. 1848 entdeckte A. Schrötter die Umwandlung von P_4 in roten Phosphor, 1865 J. W. Hittorf die in violetten Phosphor, 1914 P. W. Bridgeman die in schwarzen Phosphor und 2005 M. Ruck die in faserigen Phosphor. Den **Namen** hat das Leuchten des weißen Phosphors dem Element gegeben: phosphorus (griech.) = Lichtträger (vgl. F. Krafft: Phosphor – von der Lichtmaterie zum chemischen Element, Angew. Chem. **81** (1969) 634–645; Int. Ed. **8** (1969) 660).

i **Physiologisches.** Weißer Phosphor ist sehr giftig (MAK-Wert 0.1 mg m^{-3} und führt nach oraler Aufnahme bzw. Resorption durch die Haut zu Kollaps, Atemlähmung, Koma, Erbrechen, Durchfall, Nierenschäden, Lebernekrom. 0.1 g P_4 können, in den Magen gebracht, zum Tod führen (Gegenmaßnahmen: Einnahme wässeriger Lösungen von Kupfersulfat, das Phosphor als Kupferphosphid bindet und zugleich als Brechmittel wirkt). Chronische Vergiftungen führen zu Knochendegeneration. Auf der Haut verursacht P_4 schwere Verbrennungen mit tiefen, schlecht heilenden Wunden. Roter Phosphor ist, verglichen mit weißem Phosphor, ungiftig. Der Mensch enthält ca. 700 g des essentiellen Elements in Form von Phosphaten (Knochen, Zähne) und Phosphorsäureestern (Nucleotide, ATP; vgl. Lehrbücher der Biochemie). Er benötigt ca. 1–1.2 g Phosphor pro Tag. Viele Süßwasserorganismen reichern Phosphat aus der Wasserumgebung stark an, z. B. Algen bis auf das 1000-fache, Fische bis auf das 13 000-fache, Planktonkrebse bis auf das 40 000-fache.

2.1.1 Vorkommen

Phosphor kommt in der Natur wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff zum Unterschied vom homologen Stickstoff nicht in freiem Zustande, sondern nur in Form von Derivaten der Phosphorsäure H_3PO_4 in der Litho- und Biosphäre vor und steht mit einem Vorkommen von 0.1 Gew.-% an 13. Stelle der Elementhäufigkeit.

Lithosphäre. Besonders ausgedehnte Phosphat-Lagerstätten finden sich in Afrika (Marokko, Westsahara, Algerien, Tunesien, Ägypten, Togo, Senegal, Angola, Südafrika), in Nordamerika (Florida, Tennessee, Carolina, Utah, Idaho, Montana, Georgia, Wyoming, Mexiko), in Südamerika (Peru, Chile, Brasilien, Columbien), in Australien, im Nahen Osten (Israel, Jordanien), in Ost- und Westeuropa, in Russland, Indien und in China. Die wichtigsten natürlichen Mineralphosphate sind »Calciumphosphate«, nämlich der Apatit[12] $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ $(= 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH,F,Cl)_2)$ und – als sedimentäres Verwitterungsprodukt von magmatischen Apatitgesteinen sowie organischen Massen tierischen Ursprungs – der Phosphorit $Ca_3(PO_4)_2$ (= dichte knollige oder kugelige Aggregate mit hohen Anteilen an Hydroxyl- und Carbonatapatiten $Ca_5(PO_4)_3(OH, \frac{1}{2}\,CO_3)$). Nur vereinzelt finden sich »Eisen-« und »Aluminiumphosphate«: Vivianit (Blaueisenerz) $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ und Wavellit $Al_3(PO_4)_2(OH,F)_3 \cdot 5\,H_2O$ $(= 2\,AlPO_4 \cdot Al(OH,F)_3 \cdot 5\,H_2O)$ sowie »Seltenerdphosphate«: z. B. Monazit $(Ce,Th)(PO_4, SiO_4)$. Wichtig ist der Phosphatgehalt mancher »Eisenerze«, vor allem der lothringischen Eisenerze (»Minette«) und der nordschwedischen – Magnetit Fe_3O_4 enthaltenden – Eisenerze; er fällt bei der Eisenerzeugung als Thomasmehl (s. dort) an.

Biosphäre. Weiterhin bilden »Phosphorsäureester« neben »Phosphaten« einen wesentlichen Bestandteil des lebenden Organismus, wo sie eine bedeutsame Rolle im biochemischen Geschehen spielen (S. 924). Blut, Eidotter, Milch, Muskelfasern, Nerven- und Hirnsubstanz sind besonders phosphorreich. Die Zähne und Knochen der Wirbeltiere enthalten viel Phosphor als Hydroxylapatit $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ $(= 3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH)_2)$. Reich an Phosphor sind auch die menschlichen und tierischen Exkremente als Folge der Verdauung aufgenommenen Nahrung. Ein großer Teil der heutigen Phosphatlager – z. B. in Nordafrika und an der Westküste von Peru und Chile – geht auf Ablagerungen von tierischen Ausscheidungen und Anhäufungen von Tierleichen in früheren Epochen zurück. Noch heute beobachtet man auf Inseln des Stillen Ozeans und der Südsee die Entstehung solcher gewaltiger Kotablagerungen in Form der »Guano«-Bildung, indem dort die Seevögel ein Calciumphosphat-haltiges Gemisch als »Guano« (»Sombrerit«) abscheiden, welches schon lange als Stickstoff- und Phosphatdünger geschätzt ist und bei der Verwitterung und Verwesung (Zersetzung der organischen Stoffe zu Kohlendioxid und Ammoniak) in Phosphorit übergeht.

[12] Der Name Apatit rührt her von apate (griech.) = Täuschung, weil das Mineral früher oft mit den Edelsteinen Beryll (s. dort) und Turmalin (s. dort) verwechselt wurde.

Isotope (vgl. Anhang III). Natürlich vorkommender Phosphor besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{31}_{15}P$ es wird in Phosphorverbindungen für NMR-spektroskopische Studien genutzt. Das künstlich erhältliche radioaktive Nuklid $^{32}_{15}P$ (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 14.3$ Tage) dient zur Markierung von Phosphorverbindungen sowie in der Medizin.

2.1.2 Darstellung

Der **weiße Phosphor** P_4 wird aus Apatiten $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ mit erhöhtem Fluoridgehalt (»Fluorapatite«: > 30 Gew.-% P_2O_5, 2.3–4.8 Gew.-% F, geringe Mengen Al, Mg, Lanthanoide, U, Carbonat u. A.) technisch durch Umsetzung mit Koks (Hüttenkoks) und Kies (Quarzit) in einem elektrischen Lichtbogenofen bei 1400–1500 °C hergestellt. Hierbei wird der CaO-Anteil des Calciumphosphats $Ca_3(PO_4)_2 (= 3\,CaO \cdot P_2O_5)$ durch den Quarzsand SiO_2 zu Calciumsilicat $CaSiO_3 (= »CaO \cdot SiO_2«)$ verschlackt, während der P_2O_5-Anteil durch den Kohlenstoff C zu P_2 reduziert wird, welches beim Abkühlen zu P_4 dimerisiert ($2\,P_2 \longrightarrow P_4$). Der durch Destillation gereinigte Phosphor kommt, in Stangenform gegossen, als weißer Phosphor P_4 in den Handel.

$$1542\,kJ + Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 + 5\,C \longrightarrow 3\,CaSiO_3 + 5\,CO + P_2 \qquad (14.56)$$

Auf 1 Tonne (1000 kg) Phosphaterz entfallen in der Praxis 350 kg SiO_2, 160 kg C und 6 kg Elektrodenmasse. Je Tonne P fallen als Nebenprodukte an: 7.7 Tonnen $CaSiO_3$-Schlacke, 150 kg Fe_2P-Schlacke (s. unten) sowie 2500 m^3 Ofengas (85 % CO; Rest: 40 g Staub + 400 g Phosphordampf pro m^3), dem mit Cotrell-Elektrofiltern (vgl. S. 656) oberhalb 280 °C der Staub mechanisch entzogen wird, worauf man in Sprühtürmen (Einspritzen von Wasser) den Phosphor niederschlägt, der sich zu 90 % als flüssiger gelber Phosphor P_4 (Smp. 44.2 °C) am Boden unter 10 % »Phosphorschlamm« (Phosphor-Wasser-Feststoff-Emulsion) ansammelt, während das CO (genutzt für Heizzwecke) entweicht.

Die »Ofenwanne« des zur Phosphordarstellung verwendeten elektrischen Niederschachtofens (8 m Durchmesser, 6–10 m Höhe) besteht gemäß Abb. 14.32 aus einem Stahlmantel, der im unteren Teil mit Formsteinen aus Hartbrandkohle als Elektrodenmasse, im oberen Teil mit Schamottesteinen ausgemauert ist. Die Ofendecke besteht aus armiertem Spezialbeton und einem darüber liegenden Deckel aus antimagnetischem Stahl, der den gasdichten Abschluss bildet. Die Ofenbeschickung (»Möller«) wird über Beschickungsrohre zugeführt. Zwischen den drei symmetrisch angeordneten Kohleelektroden[13] (1.5 m Durchmesser, je 20–25 t Gewicht) und dem

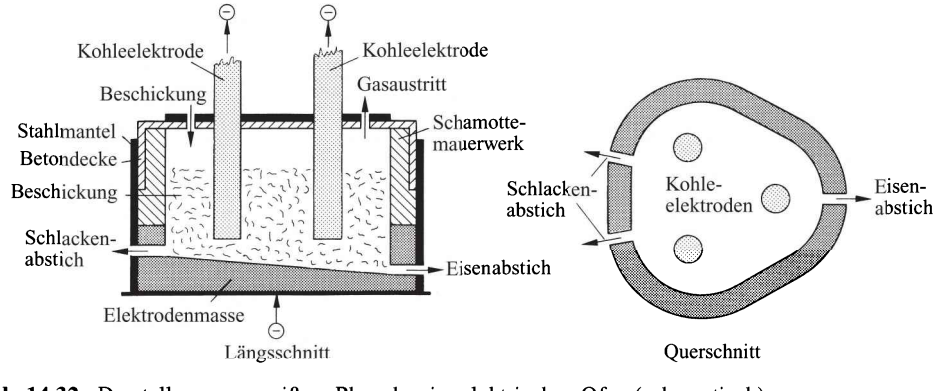


Abb. 14.32 Darstellung von weißem Phosphor im elektrischen Ofen (schematisch).

[13] Statt vorgebrannter Kohleelektroden können auch **Söderberg-Elektroden** verwendet werden, bestehend aus einem zylindrischen Stahlblechmantel von bis zu 1.5 m Durchmesser, in den von oben eine angewärmte Mischung aus graphitiertem Anthrazit (oder Kohlestaub), Teer und Pech eingestampft wird, wobei man die Elektrodenmasse in dem Maße, in dem sie unten abbrennt (Abbrand einige cm/Stunde) nachschiebt und oben neu einstampft.

Ofenboden springt ein Lichtbogen über, der die Energie für den Vorgang (14.56) liefert. In regelmäßigen Abständen wird die sich im Schmelzofen unten ansammelnde $CaSiO_3$-Schlacke (Dichte $= 2.5\,g\,cm^{-3}$), die im Gegensatz zu der Hochofenschlacke (s. dort) nur schwierig Verwendung findet, abgestochen. Das mit den Rohstoffen als Verunreinigung eingebrachte Eisen bildet vanadiumhaltigen Ferrophosphor (Dichte $= 6.5\,g\,cm^{-3}$), der am tiefsten Punkt des Bodens getrennt abgezogen wird und auf Vanadiumoxid bzw. -chlorid hin aufgearbeitet wird.

Die Phosphorgewinnung aus Calciumphosphat ist sehr energieintensiv (benötigte Energie pro kg Phosphor theoretisch $24\,886\,kJ\,mol^{-1}$, praktisch $46\,000\,kJ\,mol^{-1}$). Ein moderner Phosphatofen wird mit Stromstärken von 50–60 kA bei 200–600 V Wechselstrom und Stromdichten von $5–6\,A\,cm^{-2}$ betrieben.

Für den Reaktionsablauf werden 2 Wege diskutiert: (i) Verdrängung der leichter flüchtigen Säure P_2O_5 durch die schwerer flüchtige, geschmolzene Säure SiO_2 : $Ca_3(PO_4)_2 + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3\,CaSiO_3 + P_2O_5$; Reduktion von P_2O_5 mit Kohlenstoff: $P_2O_5 + 5\,C \longrightarrow P_2 + 5\,CO$. (ii) Reduktion des Phosphats durch zunächst gebildetes Kohlenmonoxid: $Ca_3(PO_4)_2 + 5\,CO \longrightarrow 3\,CaO + 5\,CO_2 + P_2$; Bildung von Schlacke: $CaO + SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3$; Reduktion von Kohlendioxid mit Kohlenstoff: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$ (vgl. S. 1140 und Fe-Darstellung).

Das Verfahren zur Herstellung von Phosphor gehört zu den so genannten »elektrothermischen Verfahren«, bei denen mithilfe von elektrischer Widerstands- oder Lichtbogenheizung bzw. einer Kombination von beiden z. B. feste Nichtmetall- oder Metalloxide die sich durch besonders hohe Stabilität auszeichnen, mittels Koks in stark endothermer Reaktion reduziert werden. Dabei können die zugehörigen Elemente in freiem Zustande oder in Form von Carbiden anfallen. Beispiele:

Nichtmetalloxide
$$\begin{cases} 939.9\,kJ + P_2O_5 + 5\,C \longrightarrow \frac{1}{2}\,P_4 + 5\,CO & (S.\ 848); \\ 625.1\,kJ + SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO & (S.\ 1138); \end{cases}$$

Metalloxide
$$\begin{cases} 491.5\,kJ + MgO + C \longrightarrow Mg + CO; \\ 465.2\,kJ + CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO. & (S.\ 1466) \end{cases}$$

Der **rote Phosphor** P_n entsteht aus dem weißen durch Erhitzen auf 200–400 °C. Da bei dieser Umwandlung eine erhebliche Wärmemenge frei wird (17.7 kJ pro Mol P $\widehat{=}$ $569\,kJ\,kg^{-1}$), erhitzt man bei der technischen Darstellung, die in geschlossenen eisernen Kesseln erfolgt, ganz langsam (im Laufe von 20–30 Stunden) auf 200 °C. Erst nach dem Nachlassen der Wärmeentwicklung wird die Temperatur auf 300–400 °C gesteigert. Geringe Mengen Iod beschleunigen den Vorgang außerordentlich (s. unten). Der entstehende violettrote, spröde Phosphorkuchen wird nach dem Erkalten in einer Nassmühle gemahlen, durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge von weißem Phosphor befreit, gewaschen, getrocknet und in Blechdosen verpackt. Bezüglich der Darstellung von **schwarzem**, **violettem** und **faserigem Phosphor** vgl. nachstehendes Unterkapitel.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Phosphor kommt in mehreren definierten kristallinen Modifikationen als weißer, violetter, faseriger und schwarzer Phosphor vor, wozu noch eine rote, amorphe Form kommt. Ihre thermodynamische Stabilität bei Zimmertemperatur nimmt in der Reihenfolge $P_{weiß} \longrightarrow P_{rot} \longrightarrow P_{violett} \longrightarrow P_{schwarz}$ zu (ΔH für $P_{weiß} \longrightarrow P_{rot}$ ca. $15\,kJ\,mol^{-1}$ P; $P_{rot,violett,schwarz}$ haben ähnlichen Energieinhalt). Doch ist die Umwandlungsgeschwindigkeit unter normalen Bedingungen so klein, dass weißer, roter, violetter und faseriger Phosphor bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck neben dem hier thermodynamisch allein stabilen schwarzen Phosphor als metastabile Modifikationen existenzfähig sind. Mit steigender Temperatur ändern sich die Stabilitäten; so ist oberhalb 550 °C der violette, oberhalb von 620 °C der weiße Phosphor die stabilste Molekülart (vgl. Abb 14.33).

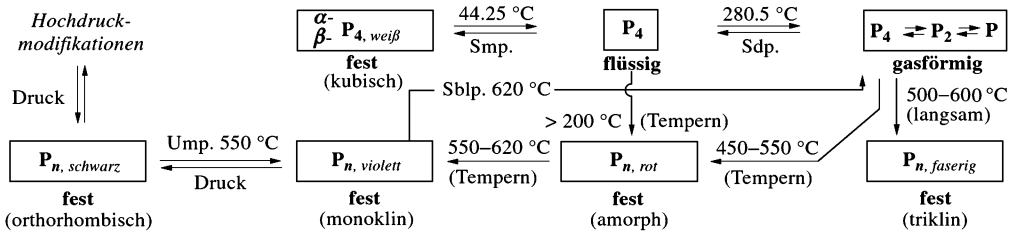


Abb. 14.33

Nachfolgend werden zunächst die Modifikationen des festen Phosphors, nämlich niedrigmolekularer weißer sowie hochmolekularer schwarzer (einschließlich der Hochdruckformen), violetter, faseriger und roter Phosphor behandelt. Es schließt sich eine Beschreibung des flüssigen und gasförmigen Phosphors sowie des Zustandsdiagramms von Phosphor an.

Weißer Phosphor (vgl. Tafel III). Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Phosphormodifikationen ist der kubische weiße Phosphor P_4. Er bildet in der Kälte eine spröde, glasklare Substanz von muscheligem Bruch, bei Raumtemperatur eine wachsweiche, farblose, im Falle der käuflichen Phosphorstangen meist milchig-durchscheinende, den elektrischen Strom nicht leitende Masse (Dichte 1.8232 g cm^{-3}), welche bei 44.25 °C zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit schmilzt und bei schnellem Erhitzen bei 280.5 °C unter Bildung eines farblosen Dampfes siedet (bei einem Druck von 11 600 bar verbleibt P_4 bis 64.4 °C fest). In Wasser ist P_4 nur spurenweise löslich, sodass man den oxidationsempfindlichen weißen Phosphor unter Wasser aufbewahren kann (das überstehende Wasser ist trotz seines geringen P_4-Gehaltes giftig (vgl. Physiologisches). In Kohlenstoffdisulfid, Benzol oder Tetrahydrofuran löst sich P_4 gut.

Struktur. Die vier Phosphoratome des P_4-Moleküls bilden gemäß Abb. 14.34 ein Tetraeder. Jedes P-Atom ist durch drei einfache Bindungen mit drei anderen P-Atomen verknüpft (PP-Abstand gef. 2.21 Å; ber. 2.20 Å; PPP-Winkel 60°). Auf diese Weise weicht der Phosphor im Einklang mit der Doppelbindungsregel unter Normalbedingungen eine Mehrfachbindung aus, wie sie beim leichteren Homologen der ersten Achterperiode, dem zweiatomigen Stickstoff :N≡N:, auftritt.

Als Folge der Spannungsenergie der aus kondensierten P_3-Ringen bestehenden P_4-Moleküle von ca. 25 kJ mol^{-1} P (vgl. Schwefel, S. 614) ist $P_{weiß}$ thermodynamisch instabiler als die aus kondensierten P_5- und/oder P_6-Ringen bestehenden P_n-Modifikationen $P_{schwarz,violett,rot,faserig}$. Die bis 200 °C noch gehemmte Umwandlung von P_4 in P_n verläuft ab 200 °C sehr langsam und wird bei 250 °C so schnell, dass die Hauptmenge an P_4 im Laufe eines Tages polymerisiert. Die im Kristall von weißem Phosphor erfolgende Rotation der P_4-Moleküle wird unterhalb −76.9 °C eingefroren; hierbei geht ungeordneter α-Tetraphosphor (α-P_4) unter Verdichtung von 1.82 auf 1.88 g cm^{-3} und Abgabe von 15.9 kJ mol^{-1} P_4 in geordneten β-Tetraphosphor (β-P_4) über.

Schwarzer Phosphor. Der schwarze Phosphor ist dichter (Dichte = 2.69 g cm^{-3}) als der weiße (Dichte = 1.82 g cm^{-3}) und der violette (Dichte = 2.36 g cm^{-3}). Hoher Druck begünstigt daher seine Entstehung. So wurde er erstmals (vgl. Geschichtliches) dadurch hergestellt, dass weißer Phosphor bei 200 °C einem Druck von 12 000 bar ausgesetzt wurde (bei Anwendung sehr hoher Drücke (100 000 bar) genügt zur quantitativen Umwandlung von weißem in schwarzen Phosphor schon ein kurzer Stoßdruck). Erhitzt man weißen Phosphor in Gegenwart von fein-

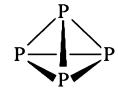


Abb. 14.34 Struktur des weißen Phosphors.

verteiltem metallischem Quecksilber als Katalysator einige Tage lang auf 380 °C und gibt noch Impfkristalle von schwarzem Phosphor hinzu, so entsteht der schwarze Phosphor auch ohne Anwendung hoher Drücke. Die schwarze, den elektrischen Strom als Halbleiter leitende (vgl. S. 1672) und damit mehr metallische Modifikation des Phosphors ist bis 550 °C haltbar. Darüber hinaus wandelt sich schwarzer in violetten Phosphor um (s. unten).

Struktur. Der orthorhombische schwarze Phosphor ist aus parallel übereinander liegenden stark gewellten Schichten (Doppelschichten) aufgebaut (Abb. 14.35a). In der oberen und unteren Hälfte einer solchen Doppelschicht liegen parallel zueinander Zickzackketten aus Phosphoratomen. Die dritte noch freie Valenz eines jeden Atoms dieser Ketten verknüpft die Ketten der oberen und unteren Schichthälfte miteinander. So entstehen gemäß Abb. 14.35b gewellte Bänder (schraffiert) von kondensierten P_6-Ringen in Sesselform. Bezüglich der PP-Abstände und PPP-Winkel vgl. Abb. 14.35b. Der kleinste PP-Abstand zwischen zwei Doppelschichten beträgt 3.59 Å. PPP-Winkel innerhalb einer Kette: 96.34°, PPP-Winkel zwischen oberer und unterer Kette einer Doppelschicht: 102.09°. Entsprechend dem Schichtenaufbau ist der schwarze Phosphor schuppig wie Graphit (s. dort) und gut spaltbar.

Bei 80 000 bar geht der orthorhombische schwarze Phosphor reversibel in eine rhomboedrische schwarze und bei 110 000 bar in eine kubische metallische Hochdruckmodifikation über. Erstere hat die gleiche Struktur wie das auf S. 942 behandelte graue Arsen (arsenanaloger Phosphor; Dichte 3.56 g cm^{-3}) und leitet sich von der in Abb. 14.35 wiedergegebenen Form des schwarzen Phosphors dadurch ab, dass die durch Schraffur hervorgehobenen gewellten Bänder aus kondensierten P_6-Ringen (Sesselform) nicht parallel nebeneinander (»*endo*«-Verknüpfung; Abb. 14.35b), sondern schräg untereinander angeordnet sind (»*exo*«-Verknüpfung; Abb. 14.35d). In der durch einen Pfeil in Abb. 14.35 markierten Richtung gesehen, hat die P-Anordnung das in Abb. 14.35c) wiedergegebene, wabennetzförmige Aussehen (P-Atome abwechselnd in einer oberen und unteren Schicht, wobei der kürzeste PP-Abstand zwischen den Doppelschichten

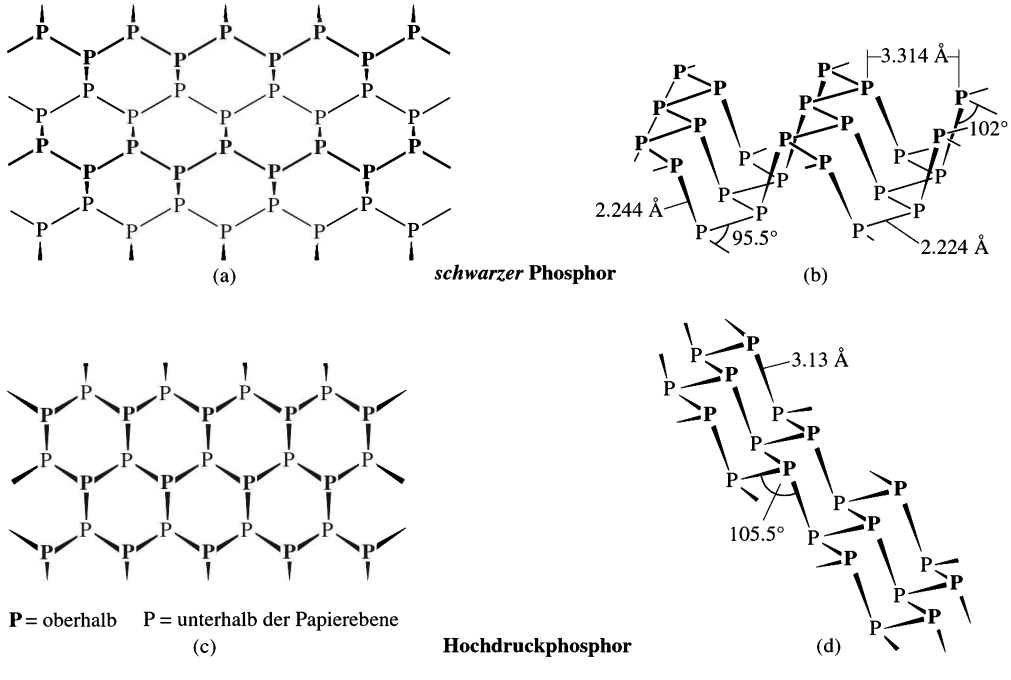


Abb. 14.35 Struktur (Doppelschicht) des schwarzen orthorhombischen Phosphors (a, b) und hexagonalen (rhomboedrischen) Hochdruckphosphors (c, d), jeweils von oben (a, b) und von der Seite (b, d) gesehen.

3.56 Å beträgt. Metallischer Phosphor (Dichte 3.83 g cm^{-3}) besitzt eine kubisch einfache Struktur (Po-Struktur, S. 696), in welcher jedes P-Atom oktaedrisch von sechs P-Atomen im Abstand 2.377 Å umgeben ist (PPP-Winkel 90°).

Violetter Phosphor. Der violette Phosphor (»Hittorf'scher Phosphor«, vgl. Geschichtliches) entsteht bei ein- bis zweiwöchigem Erhitzen von weißem Phosphor auf über 550 °C in Form klar roter, durchscheinender, an den Rändern violettstichiger, tafelförmiger, wie Glimmer spaltbarer Kriställchen (Dichte 2.36 g cm^{-3}), die wie schwarzer und zum Unterschied von weißem Phosphor in Kohlenstoffdisulfid unlöslich sind. Er stellt die im Temperaturbereich von 550 bis 620 °C thermodynamisch stabile Modifikation dar und sublimiert bei 620 °C unter Bildung von gasförmigem P_4 bzw. schmilzt bei einem Druck von ca. 49 bar unter Bildung von flüssigem P_4. Die Temperatur von 620 °C stellt somit die »Depolymerisationstemperatur« des polymeren Phosphors dar.

Struktur. Dem violetten Phosphor (monoklin) liegt ein kompliziert gebautes Schichtengitter zugrunde. Die einzelnen Schichten bestehen aus parallel zueinander angeordneten fünfeckigen Röhren aus Phosphoratomen (vgl. Abb. 14.36), die an bestimmten Stellen (in Abb. 14.36 b rechts oben) mit einer kreuzweise darüberliegenden Schicht parallel angeordneter Röhren zu Doppelschichten vernetzt sind. Hierbei ist jeweils nur jede übernächste Röhre der unteren Hälfte der Doppelschicht mit jeder übernächsten Röhre der oberen Hälfte der Doppelschicht verbunden. Eine Doppelschicht besteht somit aus zwei ineinander gestellten, chemisch nicht miteinander verknüpften Systemen. Die Doppelschichten ihrerseits liegen auf Lücke übereinander und werden nur durch van-der-WaalsKräfte zusammengehalten.

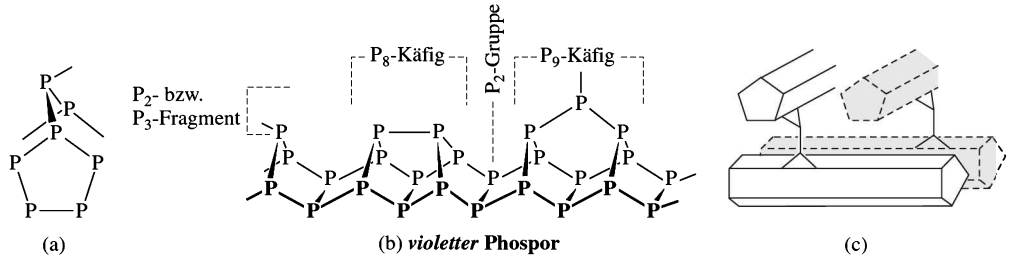


Abb. 14.36 Struktur des violetten Phosphors: (a) Röhre von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen; (c) Ineinanderschichtung der Doppelschichten.

Die einzelnen Röhren des violetten Phosphors bestehen aus α-P_4S_4-analogen P_8-Käfigen, sowie aus β-P_4S_5-analogen P_9-Käfigen (vgl. S. 900), die – in abwechselnder Reihenfolge – jeweils über eine P_2-Gruppe miteinander verbunden sind (Abb. 14.36b). Der PP-Abstand beträgt im Mittel 2.2 Å, der PPP-Bindungswinkel im Mittel 101°. Die Röhrenstruktur lässt sich darüber hinaus wie folgt beschreiben: Den Röhren des violetten Phosphors liegen gewellte Bänder (schraffiert) aus kondensierten P_6-Ringen (Bootform) zugrunde, die sich nicht wie im Falle des schwarzen Phosphors oder arsenanalogen Hochdruckphosphors (s. oben) durch »zwischenmolekulare« Verknüpfung absättigen, sondern »innermolekular« durch Verknüpfung mit P_2- und P_3-Fragmenten. Insgesamt resultiert hierbei ein Röhrenaufbau aus miteinander kondensierten P_6- und P_5-Ringen (vgl. Abb. 14.36b). Im Unterschied hierzu besteht der schwarze Phosphor und orthorhombische Hochdruckphosphor nur aus anellierten P_6-Ringen, der metallische Hochdruckphosphor aus anellierten P_4-Ringen und der weiße Phosphor aus anellierten P_3-Ringen.

Faseriger Phosphor. Nadeln eines faserförmigen Allotrops des Phosphors werden durch langsame Abscheidung aus der Gasphase im Temperaturbereich zwischen 500 und 600 °C erhalten. Die Kristalle sind luftstabil und spalten bei mechanischer Belastung in dünne Fasern auf. Häufig

sind sie mit plättchenförmigen Kristallen des HittorfPhosphors verwachsen, dem sie in der Farbe gleichen.

Struktur. Die polymere Struktur des faserigen Phosphors gleicht jener des Hittorf'schen Phosphors hinsichtlich des Aufbaus der Röhren (vgl. Abb. 14.37) sowie in den Bindungsabständen und -winkeln. Der

wesentliche Unterschied besteht in der Anordnung der Röhren. In der triklinen Kristallstruktur der faserigen Modifikation liegen sie parallel und sind paarweise zu Doppelröhren verknüpft. Die räumliche Anordnung hat erkennbaren Einfluss auf die kovalenten Bindungen, welche die Röhren verknüpfen. Im Hittorf'schen Phosphor wirken aufgrund der großen Oberflächen der zweidimensional ausgedehnten Röhrengitter starke van-der-Waal'sche Kräfte. Diese ziehen die Röhren aufeinander zu und verkürzen die PP-Bindung zwischen den Brückenatomen auf 2.17 Å. Zwischen den parallel ausgerichteten Röhren im faserigen Allotrop sind die attraktiven Kräfte weitaus schwächer; der Abstand in der Brücke entspricht mit 2.22 Å einer typischen PP-Einfachbindung (vgl. schwarzer Phosphor).

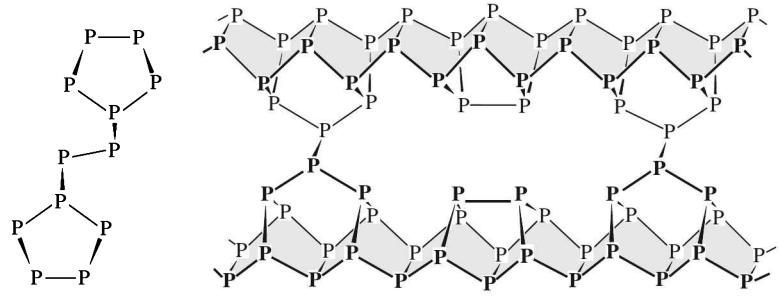


Abb. 14.37 Struktur des faserigen Phosphors: (a) Doppelröhren von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen.

Roter Phosphor. Bei der Umwandlung des weißen in den violetten Phosphor entstehen durch Polymerisation von flüssigem P_4 oberhalb 200 °C zunächst rote, schleimige Produkte, die im Laufe der Reaktion fester und fester werden. Auch in ihnen ist jedes P-Atom mit drei anderen P-Atomen verbunden, aber derart, dass sich ein unregelmäßiges Netzwerk bildet. Bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen tritt eine gewisse Ordnung ein, wobei sich die rote Farbe vertieft. Aber erst bei 450 °C werden die durch drei kovalente Bindungen fest fixierten Atome so weit beweglich, dass sie sich zu einem einigermaßen geordneten Atomverband ausrichten können. Man bezeichnet das so erhaltene (käufliche) amorphe Produkt als **roten Phosphor** (Dichte ca. 2.2 g cm^{-3}, vgl. Physiologisches). Es sublimiert je nach seiner Vorgeschichte bis zu 30 °C tiefer als der intakt-kristalline violette Phosphor (Sblp. 620 °C), der aus ersterem durch langes Erhitzen auf 550 °C entsteht (s. oben)[14].

[14] Die Umwandlung des weißen in roten Phosphor wird durch Halogene beschleunigt. Besonders wirksam ist hierbei das Iod, weniger das Brom, während die Wirkung des Chlors nur sehr gering ausgeprägt ist. Man kann das Halogen auch in Form von Phosphorverbindungen, z. B. als P_2I_4 oder PBr_3 zugeben. Das Halogen wird unter Bildung eines **Mischpolymerisats** in das amorphe Netzwerk des entstehenden roten Phosphors eingebaut, indem einzelne Valenzen des Phosphors nicht durch andere Phosphoratome, sondern durch Halogen abgesättigt werden. Kocht man weißen Phosphor z. B. in PBr_3, so entsteht ein hellrotes Produkt (SchenckPhosphor), der je nach den Darstellungsbedingungen 10–30 Atom-% Brom enthält. Dieses Brom läßt sich durch Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxidgruppen austauschen. Dagegen lässt sich mit Kohlenstoffdisulfid kein PBr_3 extrahieren. Wird weißer Phosphor unter Wasser aufbewahrt, so verwandelt er sich unter dem Einfluss des Lichtes oberflächlich langsam in weiße, gelbe, orangefarbene und rote Produkte. Sie enthalten bis 12 % Wasser. Auch hier handelt es sich um ein Mischpolymerisat, und zwar mit den Elementen des Wassers.

Nach neueren Erkenntnissen (Röntgen-, Neutronenbeugungsexperimente, ab-initio Berechnungen) baut sich roter Phosphor ähnlich wie violetter oder faseriger aus Phosphoratom-Röhren auf, unter denen offensichtlich Stränge aus P_2-verbrückten P_{10}-Käfigen einen Bestandteil bilden (vgl. Abb. 14.42a auf Seite 859). Der Grund für den amorphen Zustand des aus P_n-Röhren bestehenden roten Phosphors rührt offensichtlich daher, dass sich die unterschiedlich gebauten P_n-Stränge nicht in energiegünstiger Weise packen lassen.

Flüssiger und gasförmiger Phosphor. Die aus festem weißem Phosphor bei 44.25 °C/1 bar erhältliche Flüssigkeit bzw. der bei 280.5 °C entstehende Dampf besteht – wie erwähnt – aus P_4-Molekülen, die hinsichtlich des Übergangs in thermodynamisch stabileren polymeren Phosphor metastabil (Schmelze) bzw. instabil sind (Gas). Der oberhalb 550 °C/1 bar thermodynamisch stabile violette Phosphor schmilzt andererseits

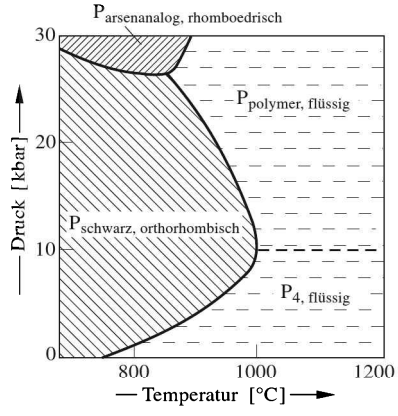


Abb. 14.38 Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Phosphors. $P_{schwarz}$ (orthorhombisch) verwandelt sich in $P_{violett}$ bei 550 °C/1 bar, $P_{violett}$ in P_4(fl) bei 620 °C/49 bar bzw. in P_4(g) bei 620 °C/1 bar.

bei 620 °C/45 bar bzw. sublimiert bei 620 °C/ 1 bar unter Bildung von nunmehr thermodynamisch stabilem flüssigem bzw. gasförmigem P_4. Oberhalb von 800 °C zerfallen die P_4-Moleküle in der Gasphase mehr und mehr in P_2-Moleküle (Dissoziationsgrad bei 800/1200/2000 °C = 1/ > 50/fast 100 %). Der PP-Abstand beträgt in den :N≡N: -analogen Molekülen :P≡P: 1.893 Å (ber. für die Dreifachbindung 1.90 Å). Bei weiterer Erwärmung auf über 2000 °C dissoziieren die P_2-Moleküle zunehmend in P-Atome (Dissoziationsenergien: 279.6 kJ + P_4(g) ⟶ 2 P_2; 489.5 kJ + P_2(g) ⟶ 2 P; zum Vergleich: N_4 ⟶ 2 N_2 + 766 kJ; 995.3 kJ + N_2 ⟶ 2 N). Schreckt man den P_2-Dampf auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so erhält man ein braunes Kondensat (»brauner Phosphor«), der wohl u. a. P_2-Moleküle enthält.

Der Schmelzpunkt des bei höheren Drücken und oberhalb 550 °C thermostabilen Phosphors wächst gemäß Abb. 14.38, die einen Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Phosphors wiedergibt, mit zunehmendem Druck – typischerweise – an, um dann – atypischerweise – ab ca. 1000 °C bei weiterer Druckerhöhung wieder abzusinken. Letzterer Sachverhalt ist immer dann gegeben, wenn der Schmelzvorgang mit einer Volumenverminderung verbunden ist. Tatsächlich sprechen Röntgenbeugungsexperimente für die Existenz zweier flüssiger Phasen, und zwar einer weniger dichten aus Molekülen P_4 des weißen Phosphors bestehenden Flüssigkeit bei weniger hohen Drücken und einer dichteren, aus Molekülen P_n des roten Phosphors (s. oben) bestehenden dichteren Flüssigkeitsphase bei höheren Drücken. Beide flüssige Zustände gehen bei ca. 10 000 bar (vgl. gestrichelte Linie in Abb. 14.38) reversibel und schnell ineinander über (die Polymerisation von P_4 bzw. Depolymerisation von P_n breitet sich durch die Flüssigkeit wie eine Kettenreaktion aus; das Phänomen eines abrupten Strukturwechsels einer Flüssigkeit wur-

de erstmals im Jahre 2000 im Zusammenhang mit Studien am Phosphor durch ein japanisches Forscherteam entdeckt).

2.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Thermisches Verhalten. Vgl. hierzu das in vorstehendem Unterkapitel Besprochene.

Redox-Verhalten. Weißer Phosphor ist chemisch äußerst reaktionsfähig. In feinverteiltem Zustand (wie man ihn etwa erhält, wenn man eine Lösung von weißem Phosphor in Kohlenstoffdisulfid auf einem Filtrierpapier-Bogen verdunsten lässt) entzündet er sich an der Luft von selbst schon bei Raumtemperatur, in kompakter Form wenig oberhalb von 50 °C, wobei er mit gelblich-weißer, hell-leuchtender Flamme und intensiver Wärmeentwicklung zu Phosphorpentaoxid $P_2O_5 = \frac{1}{2}P_4O_{10}$ verbrennt:

$$P_4 + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10} + 2986\,kJ$$

Wegen dieser leichten Entzündbarkeit darf man den weißen Phosphor nur unter Wasser schneiden, zumal brennender Phosphor auf der Haut tiefgehende, gefährliche Brandwunden erzeugt. Die Affinität von Phosphor zu Sauerstoff ist so groß, dass geschmolzener weißer Phosphor sogar unter Wasser brennt, wenn man durch ein Rohr Sauerstoffgas hinzuleitet. An feuchter Luft oxidiert sich weißer Phosphor vorwiegend zu Säuren der Oxidationsstufe P_2O_3 (Phosphonsäure H_3PO_3), P_2O_4 (Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$) und P_2O_5 (Phosphorsäure H_3PO_4). Auch das bläuliche Leuchten des weißen Phosphors im Dunkeln (»Chemolumineszenz«)[15] beruht auf einer Oxidation, indem die vom Phosphor spurenweise abgegebenen Dämpfe durch den Luftsauerstoff zunächst zu Phosphortrioxid P_2O_3 und dann unter Abgabe von Licht – statt wie gewöhnlich von Wärme – zu Phosphorpentaoxid P_2O_5 oxidiert werden. Das Leuchten wird durch manche Stoffe – z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Chlor, Ammoniak – geschwächt oder unterdrückt; auch in reinem Sauerstoff von Atmosphärendruck bleibt das Leuchten aus, während es bei Druckverminderung ($p_{O_2} < 600\,mbar$ bei 15 °C) wieder auftritt[16].

Wegen seiner großen Affinität zum Sauerstoff wirkt der weiße Phosphor als kräftiges Reduktionsmittel: Schwefelsäure wird durch Erwärmen mit Phosphor zu Schwefeldioxid, Salpetersäure zu Stickstoffoxiden reduziert; aus Salzlösungen leicht reduzierbarer (edler) Metalle (z. B. Gold, Silber, Kupfer, Blei) werden in der Wärme die Metalle als solche oder als Phosphide (z. B. Cu_3P) ausgeschieden. Auch mit Halogenen und mit Schwefel reagiert weißer Phosphor lebhaft, ebenso mit vielen Metallen (z. B. Fe, Co, Ni, Cu, Pt; mit Ausnahme der Edelgase, Sb, Bi, Te) bildet Phosphor mit allen Elementen binäre Verbindungen). In warmer Natron- oder Kalilauge disproportioniert er – analog dem Chlor (S. 515) – unter Bildung von Phosphorwasserstoff und Phosphinat; darüber hinaus oxidiert er sich – analog dem Silicium (S. 1067) – unter Bildung von Phosphonat (Reduktion des Wassers zu Wasserstoff):

$$\overset{\pm 0}{P_4} + 3\,OH^- + 3\,H_2O \longrightarrow \overset{-III}{PH_3} + 3\,\overset{+I}{H_2PO_2^-} \quad \text{oder} \quad \overset{\pm 0}{P_4} + 8\,OH^- + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,\overset{+III}{HPO_3^{2-}} + 6\,H_2.$$

---

[15] lumen (lat.) = Licht. Von der Chemolumineszenz ist zu unterscheiden die Thermolumineszenz – von thermos (griech.) = heiß –, die allen Stoffen bei hoher Temperatur zukommt, die Elektrolumineszenz (das Leuchten elektrischer Gasentladungen), die Triboluminеszenz (das Leuchten unter Druckeinwirkung) und die Bioluminszenz (das Leuchten von Organismen wie Leuchtkäfern, Glühwürmchen, Leuchtbakterien). Bei den durch Bestrahlung angeregten Lumineszenzerscheinungen (Photolumineszenz) unterscheidet man zwischen Phosphoreszenz (länger anhaltend) und Fluoreszenz (rasch abklingend). Vgl. S. 411.

[16] Wegen der hohen Giftigkeit von P_4 ist der **Nachweis von weißem Phosphor** in der gerichtlichen Chemie von Bedeutung. Er erfolgt nach der **Probe von Mitscherlich** zweckmäßig so, dass man den Mageninhalt in einem mit einem Liebig-Kühler versehenen Kolben mit Wasser erhitzt. Eventuell vorhandener weißer Phosphor verflüchtigt sich dann mit dem Wasserdampf und kommt im Kühlerrohr an der Stelle, an der sich der Wasserdampf kondensiert, mit der am anderen Ende des Kühlerrohres eindringenden Luft in Berührung. Im Dunkeln beobachtet man daher an dieser Stelle einen leuchtenden Ring.

Aufgrund der vergleichsweise hohen Tendenz von Phosphor zum Übergang in die Stufe des Phosphats ($\frac{1}{4}P_4 + 4H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^-$; $E^\circ = -0.412\,V$; vgl. Potentialdiagramm, S. 905), d. h. der vergleichsweise kleinen Oxidationswirkung von Phosphat, sind für den Kreislauf des Phosphors in der Natur – anders als für die Kreisläufe der Periodennachbarn C, N, O, S (s. dort) – keine Redoxprozesse maßgebend (Näheres S. 923).

Der violette Phosphor ist viel weniger reaktionsfähig als der weiße Phosphor. So entzündet er sich z. B. erst oberhalb von 400 °C, ist nicht giftig, leuchtet nicht an der Luft, schlägt keine Metalle aus Metallsalzlösungen nieder, reagiert mit Halogenen und Schwefel erst bei höherer Temperatur als der weiße Phosphor und verhält sich bei 20 °C weitgehend indifferent gegenüber Alkalilauge. Der schwarze Phosphor ist in seinem chemischen Verhalten dem violetten sehr nahe verwandt. Die Geschwindigkeit der Reaktion mit Oxidationsmitteln ist ungefähr die gleiche. Merkwürdigerweise oxidiert er sich an feuchter Luft etwas schneller und überzieht sich dabei mit einer farblosen, viskosen, aus Säuren des Phosphors bestehenden Flüssigkeitshaut. Der Zutritt des Sauerstoffs ist dadurch gehemmt, sodass sich schwarzer Phosphor nur schwierig entzünden lässt. Der rote Phosphor steht in seiner Reaktionsfähigkeit zwischen dem weißen und dem violetten Phosphor. So explodiert er im Gemisch mit starken Oxidationsmitteln (z. B. Kaliumchlorat) bereits beim Verreiben, was schon oft zu schweren Verletzungen geführt hat. Noch weniger stabil ist das – z. B. durch Kochen von weißem Phosphor in Phosphortribromid hergestellte Mischpolymerisat[14]; es entzündet sich bereits bei 300 °C, oxidiert sich merklich schon bei Zimmertemperatur an feuchter Luft, leuchtet in ozonhaltiger Luft, wird in Alkalilauge gelöst und schlägt aus Kupfersulfatlösung Kupfer (neben Kupferphosphid) nieder.

Säure-Base-Reaktionen. Bezüglich Lewis-saurer Metallfragmente L_nM (L = geeigneter Ligand) weist Tetraphosphor P_4 Lewis-basische Eigenschaften auf und addiert sich an diese »end-on« (terminal, η^1) oder »side-on« (kantenverbrückend, η^2) unter Bildung von Phosphor-Komplexen(vgl. [25], Abb. 14.39 a–d). Die überbrückte PP-Kante des Komple-

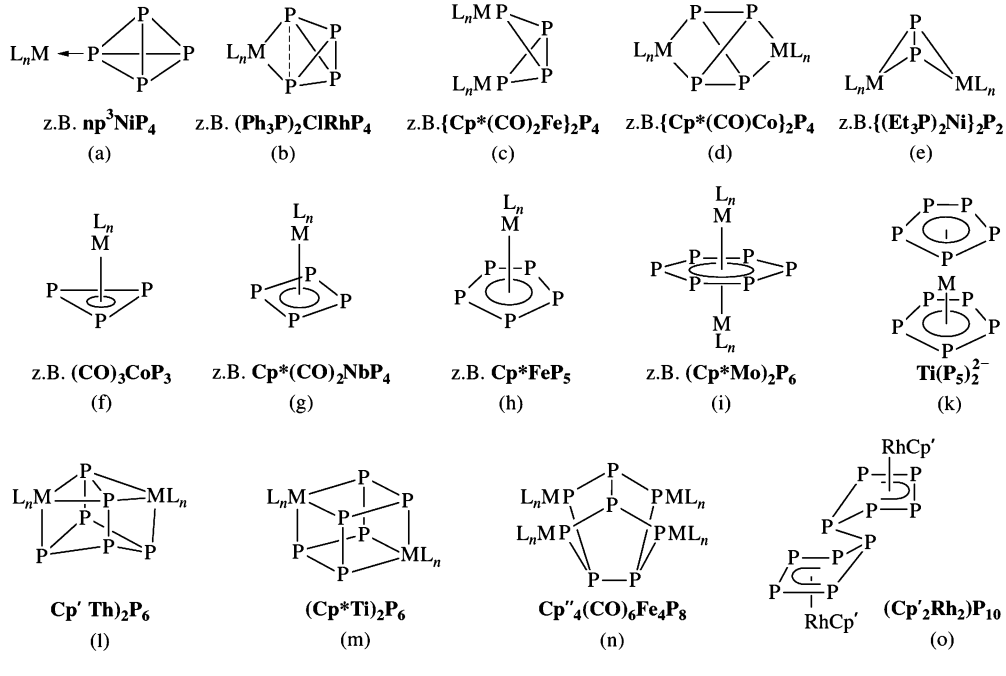


Abb. 14.39 Phosphorkomplexe ($np_3 = N(CH_2CH_2PPh_2)_3$; Cp = C_5H_5; Cp* = C_5Me_5; Cp′ = $C_5H_3t\,Bu_2$; Cp″ = C_5H_4Me).

xes $(Ph_3P)_2ClRhP_4$ (Abb. 14.39b) weist hierbei einen PP-Abstand von 2.46 Å auf, der für eine schwache PP- Bindungsbeziehung spricht (PP-Abstände in P_4 = 2.21 Å). Im Komplex $Ag(P_4)_2^+$, in welchem Ag^+ durch η^2-Koordination zweier P_4-Moleküle planar von P-Atomen umgeben ist, deutet der Abstand der mit Ag^+-verknüpften P-Atome von 2.329 Å auf stärkere PP-Bindungsbeziehungen. Entsprechendes gilt für das – im Massenspektrometer erzeug- und nachweisbare – Kation HP_4^+, in welchem nach Berechnungen eine HP_2-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung vorliegt. In $Cp \cdot (CO)CoP_4$ beträgt der betreffende PP-Abstand andererseits 2.61 Å, sodass hier die koordinierten P-Atome – wie übrigens auch in den Komplexen vom Typ der Abb. 14.39c,d – nicht mehr chemisch miteinander verknüpft sind. In seiner N_2-analogen Form bildet Diphosphor P_2 Komplexe mit »doppelt-side-on« verknüpften L_nM-Fragmenten (Abb. 14.39e; die beiden L_n-Gruppen können wie in $\{(CO)_3Co\}_2P_2$ durch eine Metallbindung verknüpft sein; PP-Abstände im Doppelbindungsbereich um 2.05 Å). Darüber hinaus sind »Sandwich-Komplexe« (vgl. S. 2191) mit cyclisch-planarem P_3, P_4, P_5, P_6 bekannt, in welchen ein oder zwei L_nM-Fragmente in der in Abb. 14.39f–i wiedergegebenen Weise die Phosphorringe koordinieren (analog P_6 vermögen auch P_3 und P_5 zwei L_nM-Gruppen zu binden, z. B. $\{LNi\}_2P_3^{2+}$ mit L = $MeC(CH_2PPh_2)_3$ und $\{LCr\}_2P_5$ mit L z. B. C_5H_5). Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang insbesondere das Dianion $Ti(P_5)_2^{2-}$ (Abb. 14.39k), in welchem ein Metallatom aussschließlich mit P_5-Ringen verknüpft ist (erstes Verbindungsbeispiel dieses Typs). Schließlich sind »Käfig-Komplexe« u. A. mit P_6-, P_8- und P_{10}-Gruppen als Clusterbestandteil bekannt (vgl. Abb. 14.39l–o; zu diesem Verbindungstyp können auch die Komplexe der Abb. 14.39b–e gezählt werden.

Die Bindungsverhältnisse der P_n-Liganden weisen bemerkenswerte Parallelen zu den Strukturen der P_n-Gerüste in Phosphiden M_mP_n und Phosphanen P_nR_m auf (S. 860, 865). Die Verbindungen lassen sich demgemäß auch als Komplexe aus Metallfragmenten L_nM und Phosphid-Anionen P_2^{m-} beschreiben: P_4^{2-} (Abb. 14.39 b, c), P_4^{4-} (d), P_2^{2-} (e), P_3^{3-} (f), P_4^{2-} (g), P_5^- (h, k), P_6 (i), P_6^{4-} (l), P_6^{6-} (m), P_8^{4-} (n), P_{10} (o). Demgemäß kann man etwa P_5-Sandwichverbindungen aus Komplexen L_nMHal und dem Phosphid P_5^- synthetisieren (vgl. S. 883; Analoges gilt für andere isolierbare Polyphosphide, vgl. S. 861). Mit dem Monophosphid P^{3-} lassen sich ähnlich wie mit Nitrid N^{3-} (vgl. S. 756) Komplexe mit terminaler Phosphorkoordination (η^1; z. B. $(RO)_3W{\equiv}P$, $(Ph\mathit{t}BuN)_3Mo{\equiv}P$) sowie mit verbrückender Koordination ($\mu_{2,3,4,} > 4$) gewinnen (z. B. μ_2: $[Cp^*(CO)_2Mn{=}P{=}Mn(CO)_2Cp^*]^+$ mit linearem P; μ_3: $\{(CO)_5Cr\}_2\{(CO)_5Mn\}P$ mit planarem P; μ_6: $\{(CO)_3Os\}_6P$ mit trigonal-prismatischem P; μ_8: $\{(CO)_{21}Ru_9\}P$ mit antikubischem P).

Verwendung. Mehr als 90 % des erzeugten elementaren Phosphors (Weltjahresproduktion Megatonnenmaßstab) werden zu Phosphorpentaoxid P_2O_5 verbrannt, das seinerseits zur Herstellung von Phosphorsäure H_3PO_4 bzw. Pentanatriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10}$ (für Waschmittel) sowie Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Calciumphosphaten für Düngemittel verwendet wird. Darüber hinaus wird Phosphor in bescheidenem Umfange zur Produktion von Phosphorchloriden (PCl_3, PCl_5, $POCl_3$), Phosphorsulfiden (P_4S_{10}) sowie phosphororganischen Verbindungen und phosphorhaltigen Legierungen eingesetzt. Schließlich findet Phosphor in der Zündholzfabrikation Verwendung[17].

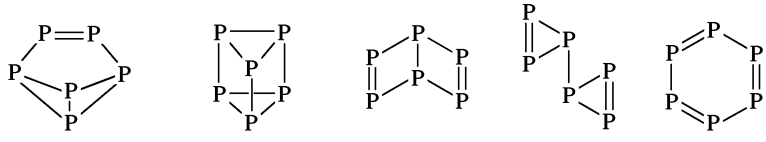
[17] Die ersten **Phosphorzündhölzer** wurden 1845 in den Handel gebracht. Sie enthielten im Kopf noch weißen Phosphor im Gemisch mit sauerstoffabgebenden Mitteln (z. B. Salpeter, Mennige) und brennbaren Bindemitteln (wie Leim, Dextrin, Gummi arabicum) und waren an jeder Reibfläche zündbar. Wegen ihrer Giftigkeit und allzu leichten Entzündbarkeit wurden sie 1903 wieder verboten. An ihre Stelle traten die schon seit dem Jahre 1848 durch Rudolph Christian Boettger (1806–1881) bekannten Sicherheitszündhölzer. Diese bedienen sich des ungiftigen und weniger leicht entzündlichen roten Phosphors. Und zwar befindet sich der Phosphor nicht im Streichholzkopf, sondern – im Gemisch mit Glaspulver – in der an den beiden Seiten der Zündholzschachtel angebrachten Reibfläche. Der Kopf des Zündholzes besteht aus Antimonsulfid oder Schwefel (als brennbarer Substanz), Kaliumchlorat (als sauerstoffabgebendem Mittel) und Bindemitteln. Beim Anstreichen des Zündholzes an der Reibefläche wird etwas Phosphor losgerieben, der dann bei der erhöhten Temperatur mit dem Chlorat Feuer fängt und so den brennbaren Zündholzkopf zur Entzündung bringt. Zur besseren Übertragung der Flamme werden die Hölzer mit etwas Paraffin und zum Schutze gegen Weiterglühen nach dem Erlöschen mit Ammoniumphosphat oder Natriumsilicat getränkt.

2.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Phosphor. Phosphide, vgl. [24,26]

Phosphor-Allotrope

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, weitere nieder- und hochmolekulare Phosphor-Allotrope neben den auf S. 848 abgehandelten Modifikationen (weißer, schwarzer, violetter, faseriger, roter, arsenanaloger, metallischer Phosphor) experimentell zu gewinnen bzw. theoretisch vorherzusagen. Auf sie sei nachfolgend eingegangen.

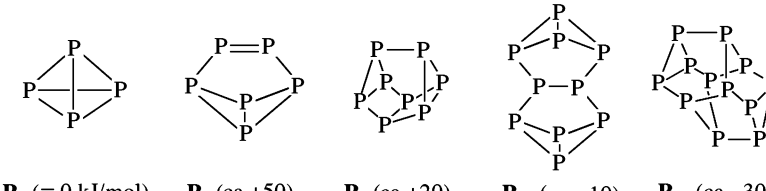
Niedermolekulare Allotrope P_n, in welchen alle P-Atome dreibindig sind, d. h. in welchen P-Atome drei einfach- bzw. einen einfach- und einen doppelt-gebundenen P-Nachbarn besitzen, weisen eine gerade Anzahl n von P-Atomen auf. Berücksichtigt man nur diesen Sachverhalt, so ergeben sich immer mehrere Isomere für Allotrope gleicher P-Atomzahl, z. B. für P_6 – geordnet nach abnehmender thermodynamischer Stabilität – die Phosphor-Allotrope (a)–(e) in Abb. 14.40.



(a) **P_6** (b) **P_6** (c) **P_6** (d) **P_6** (e) **P_6**

Abb. 14.40

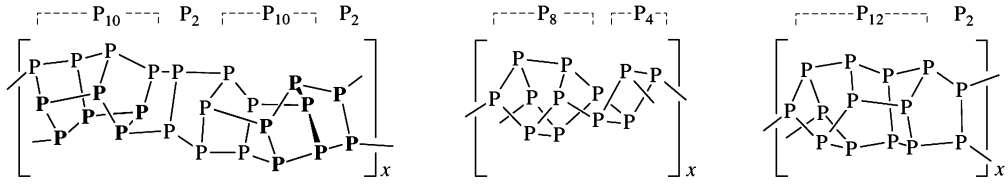
Die Stabilitätsreihenfolge lässt sich bei Berücksichtigung der Regeln erklären, dass niedermolekulare P_n-Moleküle (n bis ca. 12) Käfigstrukturen mit möglichst vielen anellierten P_5- und möglichst wenigen P_4-Ringen anstreben (günstig: (a); ungünstig: (b), (c); Ringstabilitätsreihenfolge: $P_5 > P_3$, $P_6 \gg P_4$, vgl. S. 879 sowie S_n-Ringe auf S. 818). Hierbei sind Strukturen mit Einfachbindungen energetisch günstiger als solche mit Doppelbindungen (günstig: (b); ungünstig: (e) > (d), (c) > (a)). Doch ist auch das P_6-Benzvalen (a) um über 50 kJ mol^{-1} P_4 energiereicher als das P_4-Tetrahedran. In Abb. 14.41 sind die energetisch günstigsten Strukturen der P_n-Isomeren mit $n = 4, 6, 8, 10, 12$ wiedergegeben. Ersichtlicherweise nimmt deren relative, auf P_4 bezogene Stabilität zunächst bis P_6 ab, dann in Richtung P_8, P_{10}, P_{12}, d. h. in Richtung polymeren Phosphors zu (P_∞ ist ca. 65 kJ mol^{-1} P_4 energieärmer als P_4).



P_4 (≡ 0 kJ/mol) **P_6** (ca.+50) **P_8** (ca.+20) **P_{10}** (ca.–10) **P_{12}** (ca.–30)

Abb. 14.41

Dass trotzdem P_4 über schmelzendem oder sublimierendem $P_{violett}$ bei 620 °C die stabile Phase darstellt (S. 850), erklärt sich damit, dass nicht die wiedergegebenen, sondern nur die freien Stabilitätsenergien (-enthalpien) Aussagen über Reaktionsgleichgewichte ermöglichen (S. 53), wobei in den vorliegenden Fällen der Gewinn an Bewegungsfreiheit (Entropie) beim Übergang von P_x in P_4 die Gleichgewichte $\frac{1}{x} P_x \rightleftharpoons \frac{1}{4} P_4$ zugunsten von P_4 verschiebt (z. B. läge nach



(a) $(CuI)_3P_{12}$ (b) $(CuI)_8P_{12}$ (c) $(CuI)_2P_{14}$

Abb. 14.42 Struktur der Röhren aus P-Atomen in $(CuI)_3P_{12}$, $(CuI)_8P_{12}$ und $(CuI)_2P_{14}$.

thermodynamischen Berechnungen selbst für P_{12} das Gleichgewicht bei 44 °C (Smp. von P_4) praktisch vollständig auf der P_4-Seite).

Für die Isolierbarkeit eines niedermolekularen P-Allotrops spielt naturgemäß die thermodynamische Stabilität eine weit geringere Rolle als die kinetische Stabilität. So ist P_4 hinsichtlich seines thermodynamisch begünstigten Übergangs in P_∞ schon deshalb erstaunlich metastabil, weil erst die Vereinigung von 3 Molekülen P_4 einen Phophorcluster liefert, der stabiler als P_4 ist.

Nun konnte mit P_6-Benzvalen (a), das wegen seiner PP-Doppelbindung wohl sehr dimerisierungslabil ist, erstmals die kurzzeitige Existenz eines zweiten niedermolekularen Phosphor-Allotrops durch Neutralfragment-Reionisations-Technik (S. 73) im Massenspektrometer nachgewiesen werden (P. Jutzi, 1999) und zwar liefert die chemische Ionisation (He oder Xe) von $Cp_2{}^*P_6$ ($Cp^* = C_5Me_5$), in welchem das P_6-Gerüst vorgebildet vorliegt (S. 879), neben dem Molekülion $Cp_2{}^*P_6{}^+$ die Kationen $Cp^*P_6{}^+$ und Cp^+ im Verhältnis 1.5 : 1 als dominierende Fragmente, wobei das ebenfalls gebildete Neutralteilchen $P_6{}^+$ in einem zweiten Ionisationsschritt in $P_6{}^+$ übergeführt und dadurch nachweisbar wurde. Sicherlich ist P_8-Cunean (vgl. obige Formel) kinetisch stabiler als P_6-Benzvalen, sodass seine Synthese wohl in naher Zukunft gelingen wird. Gelungen ist die Isolierung von Diphospin :P≡P: in einer auf Raumtemperatur ohne P_2-Zersetzung erwärmbaren Adamantan-Tieftemperaturmatrix (A. Kornath, 2002).

Hochmolekulare Allotrope P_x sind energieärmer als niedermolekulare, wobei eine kettenförmige Verknüpfung von P_n-Käfigen zu Röhren energetisch besonders stabil ist (die Röhren können wie im violetten Phosphor miteinander verbunden sein; eine schichtförmige Verknüpfung von P_n-Käfigen ist energetisch weniger vorteilhaft, eine solche von Bändern aus anellierten P_6-Ringen – vgl. schwarzer Phosphor – möglich). Nach ab-initio Berechnungen sind Stränge aus über P_2-Einheiten verknüpten P_8-, P_9-, P_{10}-Käfigen energetisch besonders vorteilhaft (ca. 60 kJ mol^{-1} P_4 energieärmer als P_4). Röhrenförmige Allotrope ließen sich als Gäste in Kupfer(I)-iodid (Wirt) durch Erhitzen von CuI oder Cu/I_2 in rotem Phosphor auf 300–500 °C synthetisieren. Unter ihnen enthält gemäß Abb. 14.42 $(CuI)_3P_{12}$ Röhren aus P_2-verknüpften P_{10}-Käfigen, $(CuI)_8P_{12}$ Röhren aus P_4-verknüpften P_8-Cunean-Käfigen und $(CuI)_2P_{14}$ Röhren aus P_2-verknüpften P_{12}-Käfigen. Die P_{10}-Käfige setzen sich im Sinne der Abb. 14.42a aus zwei, durch drei Bindungen miteinander verknüpften P_5-Ringen in Twistform (grau unterlegt) zusammen. Ihre Verknüpfung über P_2-Gruppen führt hierbei zu einer Verdrillung des fast linearen Strangs $\cdot\cdot P_2P_{10}P_2P_{10}P_2P_{10}\cdot\cdot$, welcher nur aus miteinander kondensierten P_5- und P_6-Ringen aufgebaut ist (bzgl. eines P_6-Rings vgl. Abb. 14.42a, linke Seite, fett ausgeführte P-Atome). Alternativ läßt sich der $[P_{12}]_x$-Strang in $(CuI)_3P_{12}$ auch durch Anellierung von P_7-Norbornanfragmenten über zwei gemeinsame P-Atome zu P_{12}-Einheiten beschreiben, welche beidseitig mit P_{12}-Einheiten über jeweils drei P−P-Bindungen zur Kette $[P_{12}]_x$ verknüpft vorliegen.

Durch Behandeln von $(CuI)_3P_{12}$ und $(CuI)_8P_{12}$ mit einer wässerigen KCN-Lösung (1-molar) konnte CuI aus beiden Verbindungen herausgelöst und zwei neue molekulare Allotrope des Phosphors als wasserunlösliche Feststoffe (dunkelrotbrauner Phosphor) freigelegt werden, deren Eigenschaften deutlich von jenen des roten Phosphors abweichen (A. Pfitzner, 2004).

Phosphor-Kationen

Feste Phase. Bisher ließen sich keine Salze mit Phosphor-Kationen P_2^{m+} isolieren (Entsprechendes gilt für Salze mit As-, aber nicht mit N-, Sb- sowie Bi- bzw. mit Chalkogen- sowie Halogen-Kationen (Ausnahme F; s. dort)). Die Ursache ist in der hohen Reduktionskraft niedrigwertigen Phosphors und der ausgeprägten Elektrophilie kationischen Phosphors zu suchen. So entstehen bei der Oxidation von P_4 mit $S_2O_6F_2$ in Fluorsulfonsäure anstelle von Salzen mit Phosphorkationen solche mit Schwefelkationen (S. 620) als Folge der Reduktion des Schwefels in $S_2O_6F_2$ mit P_4. Selbst das hypothetische Salz $P_5^+Sb_2F_{11}^-$ mit dem sehr reduktionsstabilen Anion $Sb_2F_{14}^-$ würde – wie sich abschätzen lässt – gemäß $P_5^+Sb_2F_{11}^-(f) \longrightarrow PF_3(g) + SbF_3(f) + SbF_5(fl) + P_4(f) + ca.\ 200\,kJ$ unter Reduktion von Sb(V) zu Sb(III) exotherm zerfallen (die entsprechende Zersetzung von $N_5^+Sb_2F_{11}^-$ ist demgegenüber trotz der Bildung von $2\,N_2$ ein endothermer Prozess: ΔH_r ca. $+100\,kJ\,mol^{-1}$). Auch würde P_5^+ als starke Lewis-Säure das besonders reduktionsstabile Anion $AlCl_4^-$ im hypothetischen Salz $P_5^+AlCl_4^-$ dehalogenidieren, wobei gebildetes P_5Cl anschließend in P_4 und PCl_3 zerfiele. Nur mit Gegenionen sehr niedriger Oxidationsstufe sowie extrem kleiner Lewis-Baszität ($(RO)_3AlFAl(OR)_3^-$ mit $R = (CCF_3)_3$?) sollten hiernach Salze mit Phosphorkationen zugänglich sein.

Gasphase. Die Ionisierung des durch Laserbestrahlung über rotem Phosphor erzeugten Phosphordampfes oder die chemische Ionisation von P_{rot} z. B. durch He-Ionen jeweils im Massenspektrometer liefert Hinweise auf die Existenz von Kationen P_2^+ (n bis 91). Hierbei erscheinen jeweils größere Massenpeaks für die Kationen mit einer ungeraden P-Atomzahl, was – in Übereinstimmug mit ab-initio Berechnungen – auf eine schwerere (leichtere) Isolierbarkeit der stabileren (instabileren) P_n-Spezies mit einer geraden (ungeraden) P-Atomzahl deutet. Als Beispiele sind in Abbildung 14.43 die – berechneten – Strukturen einiger »ungeradzahliger« Phosphorkationen (positive Ladung jeweils delokalisiert) wiedergegeben: trigonal-planares P_3^+ (D_{3h}- Symmetrie; 2π- Aromat mit kurzen PP- Abständen von 2.14 Å), quadratisch- pyramidales P_5^+ (C_{4v}-Symmetrie; vgl. V-förmigen Bau von N_5^+, S. 746), überkappt-trigonal-prismatisches P_7^+ (C_{2v}-Symmetrie), röhrenförmiges P_9^+ (D_{2d}-Symmetrie; formal ein $P(P_4)_2^+$-Komplex, vgl. $Ag(P_4)_2^+$, S. 857). Im Sinne der Wade-Mingos-Regeln ist P_5^+ als nido-, P_7^+ als arachno-Cluster zu klassfizieren (vgl. S. 1234).

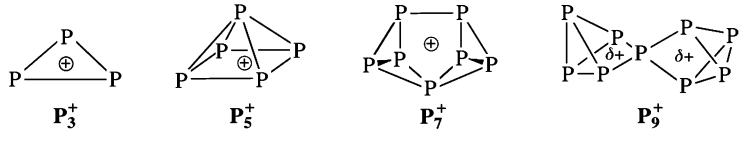


Abb. 14.43

Phosphor-Anionen. Phosphide

Von Phosphor existieren viele, als Zintl-Phasen (S. 1069) aufzufassende salzartige Phosphide M_mP_n (M z. B. Alkalimetall, Erdalkalimetall, Lanthanoid), in welchen – extrem formuliert – Phosphoranionen P_n^{m-} vorliegen.

Darstellung. Sie lassen sich aus weißem bzw. rotem Phosphor durch Reduktion mit den betreffenden Metallen M oder aus einfachen Metallphosphiden durch Oxidation z. B. mit Halogenen bei normalen oder erhöhten Temperaturen sowie in Ab- oder Anwesenheit von Solvenzien wie Ammoniak (fl), Tetrahydrofuran, Monoglyme, Dimethylformamid gewinnen und weisen u. a. folgende Zusammensetzung auf: $P_2^{(n+2)-}$ ($n = 1$–$8, \infty$), P_4^{2-}, P_5^-, P_6^{4-}, P_7^{3-}, P_{11}^{3-}, P_{14}^{4-}, P_{16}^{2-}, P_{19}^{3-}, P_{21}^{3-}, P_{22}^{4-}, P_{26}^{4-}, $[P_5^-]_\infty$, $[P_6^{4-}]_\infty$, $[P_7^-]_\infty$, $[P_{15}^-]_\infty$. Die Anionen lassen sich u. a. zur Synthese von Komplexen

mit Oligophosphid-Liganden nutzen (z. B. Bildung von $\{Cp_2(CO)_2Fe\}_3P_7$, $(Bu_3P)_2NiK_4P_{14}$ aus $Cp(CO)_2FeBr$ oder $(Bu_3P)_2NiCl_2$ und Li_3P; $Cp = C_5H_5$, $Bu = C_4H_9$).

Beispielsweise kennt man Alkaliphosphide folgender Stöchiometrien:

Li_3P	LiP	–	–	Li_3P_7	–	LiP_5	LiP_7	–	–	LiP_{15}
Na_3P	NaP	–	–	Na_3P_7	Na_3P_{11}	–	NaP_7	–	–	NaP_{15}
K_3P	KP	–	K_4P_6	K_3P_7	K_3P_{11}	–	–	$KP_{10.3}$	–	KP_{15}
–	–	–	Rb_4P_6	Rb_3P_7	Rb_3P_{11}	–	RbP_7	$RbP_{10.3}$	RbP_{11}	RbP_{15}
–	–	Cs_2P_4	Cs_4P_6	Cs_3P_7	Cs_3P_{11}	–	CsP_7	–	CsP_{11}	CsP_{15}

Die in prächtigen Kristallen (Nadeln, Tafeln, Prismen) erhältlichen Produkte sind schwarz (z. B. M^I_3P, M^IP, $M^I_4P_6$), gelb (z. B. $M^I_3P_7$, $Cs_2P_4 \cdot 2\,NH_3$), orangefarben ($M^I_3P_{11}$, $M^I_3P_{21}$) oder rot bis dunkel- oder braunrot (z. B. LiP_5, MIP_7, $M^I_2P_{16}$, $M^IP_{10.3}$, M^IP_{11}, M^IP_{15}). Die Verbindungen mit niedermolekularen Anionen (z. B. M^I_3P, $M^I_4P_6$, $M^I_3P_7$, $M^I_3P_{11}$) hydrolysieren leicht unter Bildung von Phosphorwasserstoffen (s. dort), die Verbindungen mit hochmolekularen Anionen sind – mit Ausnahme der hydrolyseempfindlichen Phosphide M^IP-hydrolysestabil. Einige Phosphide lösen sich in fl. NH_3 oder $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

Strukturen. Die Metallphosphide enthalten isolierte Phosphor-Ionen P^{3-} oder anionisch geladene Ketten, Ringe, Käfige, Röhren bzw. Schichten aus Phosphoratomen. So haben etwa die Phosphid-Ionen P_2^{4-}, P_3^{5-}, P_4^{6-}, P_5^{7-} ... (allgemeine Formel: $P_n^{(n+2)-}$) einen (linearen oder auch verzweigten) kettenförmigen Bau. Sie leiten sich formal vom dreifach geladenen Monophosphid $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:^{3-}$ bzw. vom vierfach geladenen Diphosphid $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:^{4-}$ durch Anlagerung einfach geladener Phosphor-Anionen $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}^{1-}$ (isoelektronisch mit S) an freie Phosphidelektronenpaare ab:

$[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:]^{3-}$ $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:]^{4-}$ $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:]^{5-}$ $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:]^{6-}$ $[(:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}-)_3P-P(-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{P}}:)_3]^{10-}$

Phosphid(3–) **Diphosphid**(4–) **Triphosphid**(5–) **Tetraphosphid**(6–) **Octaphosphid**(10–)

Monophosphid P^{3-} liegt etwa in Alkali- und Erdalkaliphosphiden Li_3P, Na_3P, K_3P, Mg_3P_2, Ca_3P_2, Sr_3P_2, Ba_3P_2, Diphosphid P_2^{4-} in CaP und SrP, Tri- und Pentaphosphid P_3^{5-} und P_5^{7-} in LaP_2, Tetraphosphid P_4^{6-} in CeP_2, verzweigtes Octaphosphid (vgl. Formel) in Ca_5P_8 und Polyphosphid $[P^-]_\infty$ in LiP, NaP und KP vor. Die unverzweigten Phosphid-Ionen P_n^{m-} sind mit Sulfid-Ionen S_m^{2-} gleicher Atomzahl isoelektronisch und wie diese gebaut (gewinkelte Ketten, vgl. S. 622). Zum Beispiel bildet das in LiP, NaP bzw. KP vorliegende Polyphosphid analog Polysulfid eine schraubenförmige Atomkette (»helicaler« Bau). Darüber hinaus kennt man – ähnlich wie im Falle der Chalkogene (s. dort) – mit schwarz-blauem P_3^{4-} (isoelektronisch mit O_3^-, S_3^-) auch ein Phosphid-Radikal (isoliert als K_4P_3; PP-Abstände 2.183 Å, PPP-Winkel 118.1°).

Ein planarer gleichseitiger P_4^{2-}-Ring liegt dem Diammoniakat von Cs_2P_4 zugrunde (PP-Abstände 2.15 Å, PPP-Winkel ca. 90°), planare gleichseitige P_6^{4-}-Ringe enthalten die Phosphide K_4P_6, Rb_4P_6 und Cs_4P_6. Der relative kurze PP-Abstand von 2.15 Å spricht hier für einen teilweisen Mehrfachbindungscharakter der PP-Ringbindungen (ber. für Einfachbindung: 2.2 Å, für Doppelbindung: 2.0 Å), die gleichlangen PP-Bindungen für eine gleichmäßige Verteilung der negativen Ladung über die 4 oder 6 Ringatome. Auch in Bariumphosphid $Ba_2P_6 \mathrel{\widehat{=}} BaP_3$ liegen P_6^{4-}-Sechsringe vor, die aber zum Unterschied von ersteren eine gewellte (Sessel-)Konformation aufweisen (Lokalisierung der 4 negativen Ringladungen in 2-, 3-, 5- und 6-Stellung des Ringes) und die in 1- und 4-Stellung zu eindimensional-unendlichen Ketten verknüpft sind (c). In den homologen Phosphiden SrP_3 bzw. CaP_3 (a, b) sind demgegenüber gewellte Phosphorsechsringe

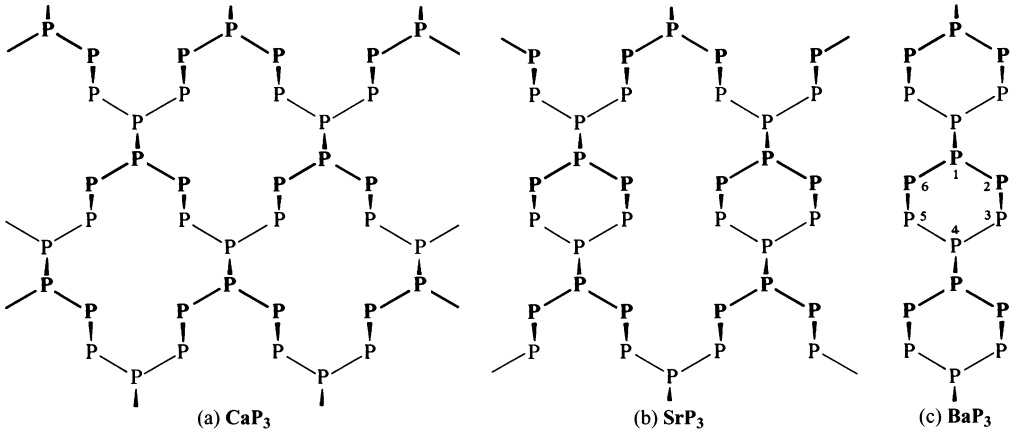


Abb. 14.44

mit Phosphorketten bzw. Phosphorketten mit Phosphorketten zu zweidimensional-unendlichen Schichten verbunden (vgl. Abb. 14.44).[18]

Isolierte P_7^{3-}-Käfige liegen in den Alkalimetallphosphiden $M_3^IP_7$ (M^I = Li bis Cs) sowie Erdalkaliphosphiden Sr_3P_{14} und Ba_3P_{14} vor, isolierte P_{11}^{3-}-Käfige in den Phosphiden $M_3^IP_{11}$ (M^I = Na, Cs, NR_4). Die Struktur von P_7^{3-} (d) leitet sich vom isoelektronischen Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 (S. 900) durch Ersatz zweibindiger Schwefelatome durch gleichfalls zweibindige, einfach negativ geladene Anionen P^- ab (zur Valenztautomerie von P_7^{3-} vgl. S. 881), während P_{11}^{3-} (e) aus zwei (basisgeöffneten) PP_3-Tetraedern aufgebaut ist (obere Tetraeder fett ausgeführt), welche durch drei negativ-geladene P-Atome verknüpft sind. Zwei P_7^{3-}- bzw. P_{11}^{3-}-Käfige liegen – über eine PP-Einfachbindung verknüpft – in $[Li(MH_3)_4]_4P_{14}$ (f) bzw. $[EtMe_3N]_4P_{22}$ (g) vor. Weitere Phosphide, die anionische Phosphorkäfige enthalten, sind Li_2P_{16} und Na_2P_{16} (zwei über eine P_2-Gruppe verknüpfte P_7-Käfige; (h)), $M_3^IP_{21}$ und $M_4^IP_{26}$ (M^I = Li, Na, K; zwei über eine oder zwei P_7-Gruppen verknüpfte P_7-Käfige; (i, k)) bzw. $M_3^IP_{19}$ (M^I = Li, Na, K; zwei über eine P_5-Gruppe verknüpfte P_7-Käfige; (l)). Phosphide mit P_8^{4-}-Käfigen (vgl. Ausschnitt aus (n); isoelektronisch mit P_4S_4 bzw. mit P_7^{5-}-Einheiten (vgl. Ausschnitt aus (n)) sind bisher unbekannt (vgl. Abb. 14.45 und Abb. 14.46).

In RbP_7 und CsP_7 sind P_7-Käfige zu eindimensional unendlichen Röhren der Zusammensetzung $[P_7^-]_x$ verknüpft (m). Eine etwas verwickeltere, zu einer helicalen Kettenstruktur führende Verknüpfungsart von P_7-Käfigen (d), in welchen eine P–P-Bindung des P_3-Rings aufgebrochen ist (vgl. Mitte von (i)), den Phosphor-Anionen in den Verbindungen LiP_7 und NaP_7 zugrunde. Ein KP_7 existiert unter den Metallphosphiden der Stöchiometrie MIP_7 nicht. Die Metallphosphide der Zusammensetzung M^IP_{15} (M^I = Li bis Cs) enthalten fünfeckige Phosphidröhren der Formel $[P_{15}^-]_\infty$, welche an die Röhren des violetten Phosphors (Abb. 14.36 auf Seite 852) erinnern. In ihnen (n) sind abwechselnd P_7-Einheiten (vgl. Mitte von (i)) und P_8-Käfige miteinander verbunden (vgl. Abb. 14.45). $[P_{15}^-]_\infty$-Röhren liegen – neben $[P_7^-]_\infty$-Röhren auch in Rubidium- und Cäsiumphosphid $\frac{1}{2}M_2^I[P_7^-,P_{15}^-] = M^IP_{11}$ vor (die Verbindungen $KP_{10.3}$ und $RbP_{10.3}$) enthalten kompliziert gebaute Phosphid-Ionen).

Neben den erwähnten salzartigen Phosphiden der stark elektropositiven Metalle gibt es wie im Falle der homologen Nitride (S. 747) auch hochmolekulare kovalente Phosphide wie BP

[18] Die Phosphid-Ionen der Verbindungen $M^{II}P_3$ (M^{II}=Ca, Sr, Ba) leiten sich vom schwarzen Phosphor (Abb. 14.35a auf Seite 851) durch Herausnahme eines Viertels der Phosphoratome ab. Gewellte Phosphor-Sechsringe liegen auch in LiP_5 vor. Diese sind zu eindimensional unendlichen Bändern kondensiert (die Phosphoratome 2 und 3 sowie 4 und 5 gehören jeweils zwei P_6-Ringen gemeinsam an; vgl. $P_{schwarz}$, S. 850). Die Phosphorbänder sind ihrerseits über Phosphoratome zu einem Raumnetzverband verknüpft. Bezüglich LiP_5 und NaP_5 in Lösung mit monomeren P_5^--Ionen (P_5-Ringe; gleichlange PP-Bindungen mit Mehrfachbindungscharakter) vgl. Formel (g) auf S. 896 sowie Formel (d) auf S. 883.

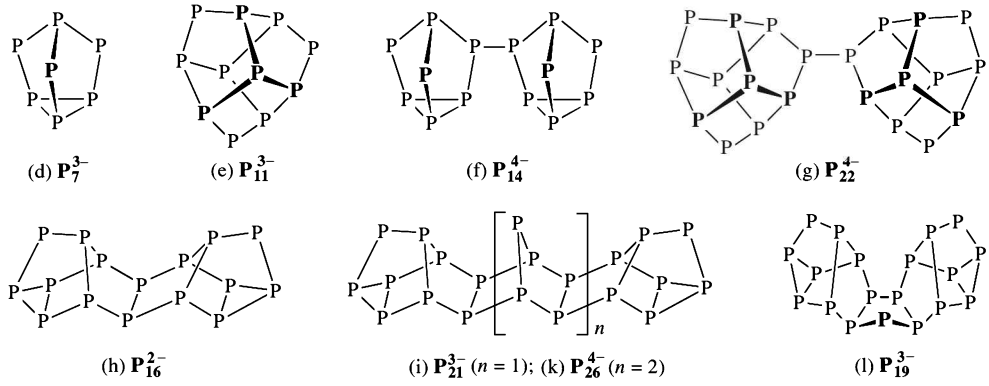


Abb. 14.45

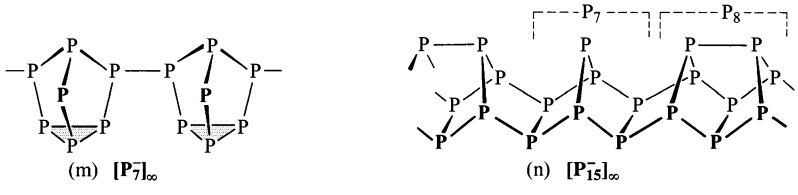


Abb. 14.46

(S. 1311), $B_{12}P_n$ ($n = 2, 1.8$; S. 1221), SiP_2 und metallartige Phosphide wie Fe_3P, Fe_2P, Ni_2P (»metallreiche Phosphide« $M_{>1}P$ mit P der Koordinationszahl 6 bis 9: wasserunlöslich, elektrisch leitend, hoch schmelzend, thermostabil, hart), CrP, MnP, MoP (»Metallmonophosphide« MP mit trigonal-prismatisch und oktaedrisch koordiniertem P), MP_2, MP_3, MP_4, MP_7 usw. (»metallarme Phosphide« $M_{<1}P$ mit P_2-Inseln in FeP_2, RuP_2, OsP_2, PtP_2, P_4-Ringen (planar) in CoP_3, NiP_3, RhP_3, PdP_3, IrP_3, P_n-Ketten in PdP_2, NiP_2, CdP_2, BaP_3, P_n-Doppelketten in $ZnPbP_{14}$, $CdPbP_{14}$, $HgPbP_{14}$ und P_n-Schichten in CuP_2, AgP_2, CdP_4; elektrisch halbleitend, niedrig schmelzend, geringere thermische Stabilität und Härte).

2.1.6 Phosphor in Verbindungen

Wie der Stickstoff, vermag auch Phosphor lückenlos alle Oxidationsstufen von −III bis +V einzunehmen, wie folgende Verbindungsreihe zeigt:

$$\overset{-III}{PH_3}\quad \overset{-II}{P_2H_4}\quad \overset{-I}{(PH)_n}\quad \overset{\pm 0}{P_4}\quad \overset{+I}{H_3PO_2}\quad \overset{+II}{H_4P2O_4}\quad \overset{+III}{H_3PO_3}\quad \overset{+IV}{H_4P_2O_6}\quad \overset{+V}{H_3PO_4}$$

Hierbei kann er folgende Koordinationszahlen betätigen: Eins (z. B. P≡P, HC≡P), zwei (gewinkelt in H−P=CH_2, $[NC-P-CN]^-$), drei (pyramidal in PH_3, P_4; planar in $P(SiiPr_3)_3$), vier (tetraedrisch in PH_4^+, $POCl_3$, PO_4^{3-}, planar in $(Cp_2HZr)_4P$), fünf (trigonal-bipyramidal in PF_5, PPh_5; quadratisch-pyramidal in $[Co_4(CO)_{10}(\mu_4\text{-}PPh)_2]$), sechs (oktaedrisch in PF_6^-, UP; trigonal-prismatisch in Rh_4P_3), sieben (zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch in Ta_2P), acht (kubisch in Ir_2P), neun (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in Ti_3P, Fe_2P; überkappt-quadratisch-antiprismatisch in $[Rh_9(CO)_{21}P]^{2-}$).

Vergleich von Phosphor mit Stickstoff (siehe Überblick, S. 338). Die gleichwohl vorhandenen chemischen Unterschiede zwischen Stickstoff und Phosphor kommen zum einen dadurch zustande, dass der Phosphor eine weit geringere Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen aufweist als der Stickstoff (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der Elementhomologen

Sauerstoff und Schwefel (S. 622) bzw. Kohlenstoff und Silicium (S. 1073)). So kommt es, dass Stickstoffverbindungen mit $p_\pi p_\pi$-Bindungen wie N_2, $(NH)_2$ oder N_2O_3 ihr Analogon in der Phosphorchemie fast ausschließlich in Form mehrfachbindungsfreier oligo- oder polymerer Moleküle finden: P_4 bzw. P_n (S. 849), $(PH)_n$ (s. unten), $(P_2O_3)_2$ (S. 897). Nur bei erhöhter sterischer Abschirmung (im Falle von $RP{=}CR'_2$ genügen sperrige Gruppen R′) bzw. bei mesomerer Stabilisierung der $p_\pi p_\pi$-Bindungen sind »ungesättigte« Phosphorverbindungen mit $p_\pi p_\pi$-gebundenem Phosphor selbst unter Normalbedingungen in kondensierter Phase mehr oder weniger polymerisationsstabil. Auch bei sehr niedrigen Drücken und hohen Temperaturen lassen sich $p_\pi p_\pi$-ungesättigte Phosphorverbindungen wie P≡P (S. 854), P≡N (S. 930), H−C≡P (»Phosphaethin«, das Phosphor-Analogon zur Blausäure H−C≡N; CP-Abstand 1.54 Å, ber. für Dreifachbindung 1.57 Å; S. 939) erzeugen. Als Beispiele seien genannt (vgl. Abb. 14.47): die Phosphaalkene (a) (R z. B. C_6H_5, Cl; R′ z. B. C_6H_5, Me_3Si), die Phospha-alkine (b) (R z. B. Me_3C, Me_3Si), das Imino-phosphan (Phospha(III)-azen; vgl. S. 933) (c), das Phospha-diazonium-Ion (d) sowie Diphospha-ethen (e) (Ar jeweils Supermesityl 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$), das Phospha-benzol (f) (vgl. hierzu S. 938), das Pentaphospha-cyclopentadienid-Ion (g) (vgl. S. 883), das Diiminophosphoran (h) sowie Trimethylen-phosphoran (i) (in letzteren drei Verbindungen sind die π-Elektronen mesomer über die fünf P-Atome, die zwei PN- bzw. drei PC-Bindungen verteilt.)

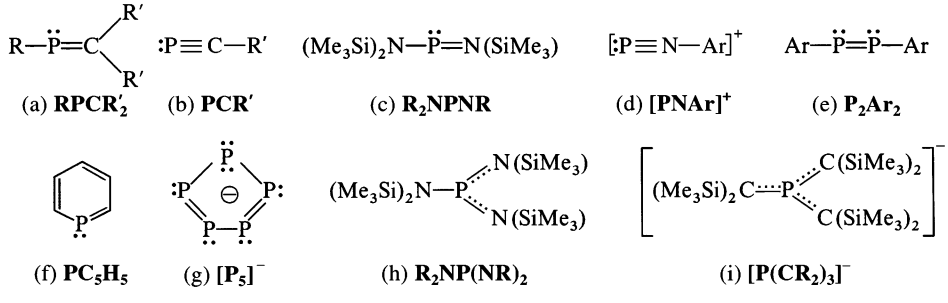


Abb. 14.47

Zum anderen besteht beim Phosphor im Gegensatz zum Stickstoff die Möglichkeit zur Ausbildung größeren Koordinationszahlen (KZ > 4) (vgl. hierzu die Elementhomologen Sauerstoff/Schwefel (S. 622) bzw. Kohlenstoff/Silicium (S. 1073) und das dort bezüglich der Bindungsverhältnisse Besprochene). So existieren kovalente Phosphorverbindungen wie PF_5 oder PF_6^- mit den Kooradinationszahlen 5 und 6 des Zentralatoms, während die maximale Koordinationszahl von N in kovaltenen Stickstoffverbindungen 4 beträgt. In seiner Möglichkeit zur Ausbildung hochkoordinierter Zustände weist der Phosphor eine augenfällige Beziehung zu Silicium auf, wogegen Verbindungen mit Phosphor mittlerer Koordinationszahlen (KZ = 3,4) vielfach Beziehungen zu Sticksotff und solche mit niedrig koordiniertem Phosphor (KZ ⩽ 3) Beziehungen zu Kohlenstoff erkennen lassen. Im Sinne der letztgenannten Schrägbeziehung besitzt Phosphor zum Unterschied vom leichteren Gruppenhomologen Stickstoff eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von Elementketten, -ringen und -netzwerken, wie u. a. aus den allotropen Phosphormodifikationen P_n, den Phosphanen P_nH_m (s. unten), den Organylphosphanen (siehe P_nR_m, unten), den Polyphosphiden P_n^{m-} (S. 861) bzw. einer Reihe niederer Sauerstoffsäuren des Phosphors (S. 924) hervorgeht. Tatsächlich ist Phosphor nach Kohlenstoff das Element mit der am stärksten ausgeprägten Fähigkeit zur Bildung homonuklearer Element-Element-Bindungen.

2.2 Wasserstoffverbindungen des Phosphors

2.2.1 Überblick

Systematik. Phosphor bildet eine große Anzahl von Wasserstoffverbindungen (**Phosphane**; »Phosphorhydride«; veralteter, doch meist noch gebrauchter Name: **Phosphine**). Sie haben die Zusammensetzung P_nH_{n+m} (n = ganzzahlig, $m = 2, 0, -2, -4, -6 \ldots$), wie der Tab. 14.9 entnommen werden kann, in welcher die bisher bekannten Phosphorwasserstoffe mit dreibindigem Phosphor zusammengestellt sind, wobei zweifellos viele Phosphorhydride bisher noch nicht erschlossen wurden. Man kennzeichnet die Phosphane, deren grundlegende Erforschung der deutschen Chemikerin Marianne Baudler (1921–2003; Alfred-Stock-Gedächtnispreis 1986) zu verdanken ist, in Analogie zu den Borwasserstoffen (Borane, s. dort) durch die Angabe der Zahl n der Phosphoratome (dem Namen Phosphan vorangestelltes griechisches Zahlwort) und der Wasserstoffatome $n + m$ (dem Namen Phosphan in Klammern beigefügte arabische Zahl), z. B. Triphosphan(5) für P_3H_5, Heptaphosphan(3) für P_7H_3, Heptaphosphan(5) für P_7H_5 (bezüglich einer weiterreichenden Nomenklatur der Phosphane vgl. nachfolgende Formelbilder sowie Anh. VIII).

Die Phosphane entstehen u. a. bei der Hydrolyse von Metallphosphiden sowie der thermischen und photochemischen Zersetzung von Diphosphan P_2H_4 und höheren Phosphanen als sauerstoffempfindliche, thermisch – mit Ausnahme von PH_3 – disproportionierungslabile Verbindungen, deren Flüchtigkeit und Selbstentzündlichkeit mit steigendem Phosphorgehalt abnimmt, während ihre Ähnlichkeit mit Phosphor in gleicher Richtung wächst. Von den vielen in Tab. 14.9 aufgeführten Phosphanen P_nH_{n+m} konnten bisher nur die Verbindungen PH_3, P_2H_4, P_3H_5, P_5H_5, P_7H_3 (Isomerengemisch) und $(PH)_x$ in Substanz isoliert werden. Die übrigen wiedergegebenen Phosphane wurden nur (weitgehend aufgetrennt oder angereichert) in Phosphangemischen isoliert und massenspektrometrisch sowie (zum Teil) NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Löslichkeit der Phosphane nimmt mit wachsendem P- und sinkendem H-Gehalt in allen denkbaren Lösungsmitteln rasch ab. In gleicher Richtung erniedrigt sich die Flüchtigkeit sowie die Kristallisationsneigung drastisch. Viele Phosphane sind infolgedessen bislang keinen NMR-spektroskopischen Strukturaufklärungen in der Lösungsphase (günstige Solvenzien z. B. Benzol-, 1-Methylnaphthalin) oder gar röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen in der festen Phase zugänglich.

Eine den Pentahalogeniden PX_5 entsprechende Wasserstoffverbindung PH_5 (**»Phosphoran«**, **»λ^5-Phosphan«**) mit fünfbindigem Phosphor existiert nicht. Versucht man, sie durch Hydridolyse von PCl_5 mittels $LiAlH_4$ zu gewinnen, so erhält man statt ihrer die Zerfallsprodukte $PH_3 + H_2$. Dagegen kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen die Wasserstoffatome des Phosphorans teilweise oder vollständig durch andere Gruppen ersetzt sind, z. B. H_3PF_2, H_2PF_3 und HPF_4 (S. 890), $H_2PO(OH)$, $HPO(OH)_2$ und $PO(OH)_3$ (S. 903), PX_5 (X z. B. F, Cl, OPh, Ph). H_4PF sowie H_3PO sind unbekannt.

Ähnlich wie Phosphoran PH_5 mit fünfbindigem Phosphor (2 PH-Bindungen mehr als in stabilem Phosphan PH_3 mit dreibindigem Phosphor) ist auch **PH** (**»Phosphen«**, **»λ^1-Phosphan«**, **»Phosphanyliden«**) mit einbindigem Phosphor (2 PH-Bindungen weniger als in PH_3) nicht isolierbar. Es lässt sich jedoch in der Gasphase als instabiles Zwischenprodukt nachweisen (vgl. Tab. 14.9).

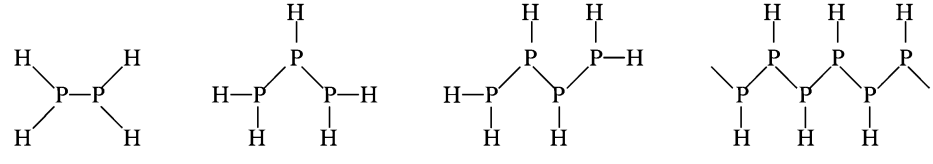
Strukturen. Die Phosphane P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4 \ldots$) enthalten in der Regel pyramidalen Phosphor mit drei σ-Bindungen (**»gesättigte Phosphorhydride«**, **»Phosphane«** im engeren Sinn). Den Phosphanen der Zusammensetzung P_nH_{n+2} liegt ein Bau mit Phosphorketten (catena-Phosphane) zugrunde (vgl. z. B. Abb. 14.48).

Die verbleibenden Phosphane enthalten isolierte bzw. miteinander kondensierte Phosphor-Ringe, und zwar sind die Phosphane P_nH_n wie etwa P_5H_5 monocyclisch (cyclo-Phosphane), die

Tab. 14.9 Bisher isolierte (fett) und nachgewiesene Phosphane.

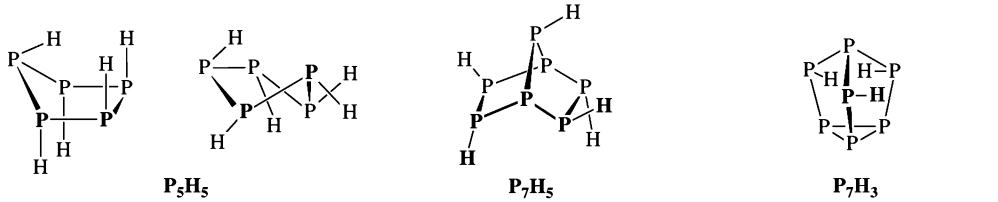
Summenformel	Phosphane (**isoliert**, nachgewiesen)										P_nH_{n+m} bekannt	
											n	*m*
P_nH_{n+2}	**PH_3**	**P_2H_4**	**P_3H_5**	P_4H_6	P_5H_7	P_6H_8	P_7H_9	P_8H_{10}	P_9H_{11} ...		1–9	−2
P_nH_n	PH[a]		P_3H_3	P_4H_4	**P_5H_5**	P_6H_6	P_7H_7	P_8H_8	P_9H_9	$P_{10}H_{10}$	3–10	0
P_nP_{n-2}		P_4H_2	P_5H_3	P_6H_4	P_7H_5	P_8H_6	P_9H_7	$P_{10}H_8$	$P_{11}H_9$	$P_{12}H_{10}$	4–12	−2
P_nH_{n-4}	P_5H	P_6H_2	**P_7H_3**[b]	P_8H_4	P_9H_5	$P_{10}H_6$	$P_{11}H_7$	$P_{12}H_8$	$P_{13}H_9$....		5–13	−4
P_nH_{n-6}	P_7H	P_8H_2	P_9H_3	$P_{10}H_4$	$P_{11}H_5$	$P_{12}H_6$	$P_{13}H_7$	$P_{14}H_8$	$P_{15}H_9$....		7–15	−6
P_nH_{n-8}		$P_{10}H_2$	$P_{11}H_3$	$P_{12}H_4$	$P_{13}H_5$	$P_{14}H_6$	$P_{15}H_7$	$P_{16}H_8$	$P_{17}H_9$....		10–17	−8
P_nH_{n-10}		$P_{12}H_2$	$P_{13}H_3$	$P_{14}H_4$	$P_{15}H_5$	$P_{16}H_6$	$P_{17}H_7$	$P_{18}H_8$	$P_{19}H_9$	$P_{20}H_{10}$.	12–20	−10
P_nH_{n-12}	$P_{13}H$	$P_{14}H_2$	$P_{15}H_3$	$P_{16}H_4$	$P_{17}H_5$	$P_{18}H_6$	$P_{19}H_7$	$P_{20}H_8$			13–20	−12
P_nH_{n-14}	$P_{15}H$	$P_{16}H_2$	$P_{17}H_3$	$P_{18}H_4$	$P_{19}H_5$	$P_{20}H_6$	$P_{21}H_7$				15–21	−14
P_nH_{n-16}	$P_{17}H$		$P_{19}H_3$	$P_{20}H_4$	$P_{21}H_5$	$P_{22}H_6$					17.19–22	−16
P_nH_{n-18}	$P_{19}H$	$P_{20}H_2$	$P_{21}H_3$	$P_{22}H_4$							19–22	−18

a **Monophosphan(1) (»Phosphen«)** $:\dot{\underset{\cdot}{P}}H$ (d_{PH} = 1.43 Å; Triplett-Grundzustand, vgl. NH, S. 779) – gewinnbar aus Wasserstoff und Phosphor bei hohen Temperaturen oder durch Schockwellenzersetzung von PH_3/Ar-Gemischen – existiert nur in der Gasphase als kurzlebiges Teilchen. **Polyphosphan(1)** $(PH)_\infty$ (gelb, nicht flüchtig) – gewinnbar durch Hydrolyse von Lithiumphosphid LiP bzw. durch Hydridolyse von $Cl_3P{=}O$ ($Cl_3PO + 3\,H^- \longrightarrow 3\,Cl^- + H_3PO \longrightarrow 3\,Cl^- + H_2O + {}^1/_x\,(PH)_x$) – ist unter Normalbedingungen metastabil.
b Isomerengemisch.



P_2H_4 Diphosphan(4) | **P_3H_5** Triphosphan(5) | **P_4H_6** *n*-Tetraphosphan(6) | **$(PH)_\infty$** Polyphosphan

Abb. 14.48



P_5H_5 Pentaphosphan (5) (Cyclopentaphosphan) | **P_7H_5** Heptaphosphan (5) (Bicyclo[2.2.1]heptaphosphan) | **P_7H_3** Heptaphosphan (3) (Tricyclo[2.2.1.$0^{2,6}$]heptaphosphan)

Abb. 14.49

Phosphane P_nH_{n-2} wie etwa P_7H_5 bicyclisch (bicyclo-Phosphane) und die Phosphane P_nH_{n-4} wie P_7H_3 käfigartig tricyclisch gebaut (vgl. Abb. 14.49).

Auch den Phosphanen P_nH_{n+m} ($m = -6, -8, -10 \ldots$) liegen – isolierte oder miteinander verknüpfte – Phosphor-Käfige zugrunde, die sich aus Phosphanringen mit gemeinsamen (»kondensierten«, »anellierten«) Phosphoratomen aufbauen (im Falle von P_7H_5 z. B. zwei miteinander über drei P-Atome kondensierte P_5-Ringe). Die Verknüpfung der Phosphankäfige kann ihrerseits über P−P-Bindungen oder gemeinsame P-Atome erfolgen (conjuncto-Phosphane). Bezüglich weiterer Einzelheiten vgl. S. 879.

Wie im Falle der Stickstoffwasserstoffe ist auch bei den höheren Phosphorwasserstoffen eine Reihe von Isomeriemöglichkeiten gegeben. So bildet etwa das acyclische Tetraphosphan(6)

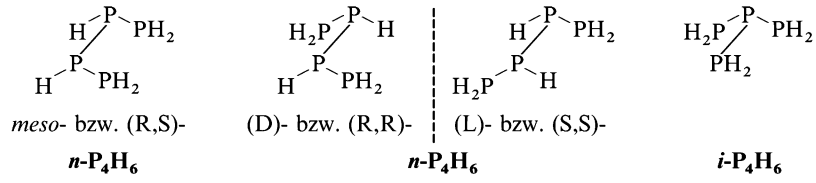


Abb. 14.50

P_4H_6 zwei Konstitutionsisomere, nämlich unverzweigtes *n*-P_4H_6 und verzweigtes i-P_4H_6 (vgl. Abb. 14.50), wobei für unverzweigtes Tetraphosphan $H_2P^-{}^*PH^-{}^*PH-PH_2-$ ähnlich wie für die stereochemisch vergleichbare Weinsäure $HOOC^-{}^*CHOH^-{}^*CHOH-COOH$ – seinerseits drei Konfigurationsisomere möglich sind, nämlich *meso-n*-P_4H_6 mit entgegengesetzt konfigurierten enantiomeren Chiralitätszentren und die hierzu Diastereomeren, (D)- und (L)-*n*-P_4H_6, mit gleichkonfigurierten Chiralitätszentren (vgl. S. 444).

In entsprechender Weise wie die acyclischen Phosphane bilden auch die cyclischen Phosphane Konstitutions- und Konfigurationsisomere. So könnte etwa Hexaphosphan (6) P_6H_6 als Cyclohexaphosphan oder als konstitutionsisomeres Phosphino-cyclopentaphosphan existieren. Tatsächlich ließ sich bisher nur das Cyclopentaphosphan $P_5H_4-PH_2$ nachweisen, während vom Cyclohexaphosphan lediglich Derivate P_6R_6 mit R = Ph, Cl, Br erhalten wurden. Ähnlich wie von Hexaphosphan (6) sind etwa für Octaphosphan(4) P_8H_4 zwei Konstitutionsisomere denkbar und in diesem Falle auch nachweisbar (vgl. Abb. 14.51).

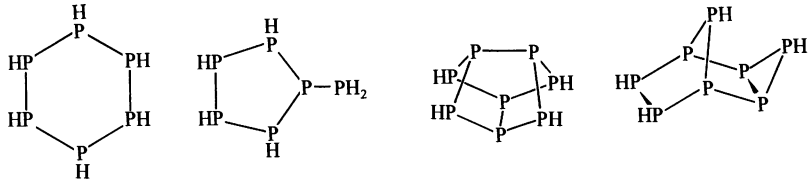


Abb. 14.51

Andererseits wurde im Falle des Heptaphosphans (3) P_7H_3 neben dem oben wiedergegebenen Isomeren mit symmetrischer Anordnung der Wasserstoffatome zusätzlich ein Konfigurationsisomeres mit unsymmetrischer Wasserstoffanordnung (zwei PH-Bindungen gleich-, eine PH-Bindung entgegengesetzt gerichtet) nachgewiesen. Von den möglichen Konfigurationsisomeren der cyclischen und polycyclischen Phosphane (bzw. Phosphanderivate) ist jeweils dasjenige mit maximaler anti-Anordnung der freien Elektronenpaare sowie Wasserstoffatome bzw. PH_2-Gruppen am stabilsten (vgl. die obigen Strukturformeln für Cyclopentaphosphan(5) und Bicycloheptaphosphan(5)). Es bildet sich im Allgemeinen bevorzugt.

Zur Veranschaulichung der konfigurationsisomeren Phosphane *n*-P_4H_6 (s. oben) wurde die energetisch weniger bevorzugte ekliptische Konformation gewählt. Tatsächlich bevorzugen acyclische Phosphane ähnlich wie Azane (S. 771) eine gestaffelte Konformation mit gauche-Stellung benachbarter freier Elektronenpaare und – nachrangig – *trans*-Stellung benachbarter PH_2-Gruppen. In diesem Sinne haben etwa meso-, (D)- und (L)-*n*-P_4H_6 die in Abb. 14.52 veranschaulichten Konformationen, während für i-P_5H_7 ein energieärmeres und ein energiereicheres Konformeres mit einem bzw. keinem Paar *trans*-orientierter PH_2-Gruppen existieren (in den nachfolgenden Newman-Projektionsformeln mit Sicht entlang der PP-Bindung (vgl. S. 771) sind die freien Elektronenpaare durch Striche symbolisiert).

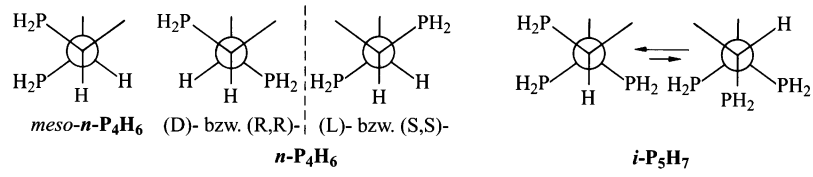
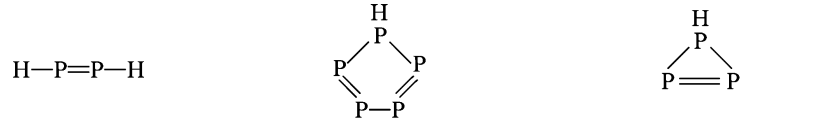


Abb. 14.52

Phosphorwasserstoffe, deren dreibindige Phosphoratome außer durch σ- auch durch π- Bindungen miteinander verknüpft sind (»ungesättigte Phosphane«, »Phosphene«), stellen – anders als die ungesättigten Stickstoffwasserstoffe (Azene) – die seltene Ausnahme dar. Als Beispiel seien der – bisher nur in Form von Derivaten bekannte – Phosphorwasserstoff P_2H_2 (»Diphosphen«) sowie der – in deprotonierter Form (S. 883) z. B. durch Reaktion von P_4 mit $LiPH_2$ in Tetrahydrofuran gewinnbare – acide Phosphorwasserstoff P_5H und der bisher unbekannte Phosphorwasserstoff P_3H angeführt (vgl. Abb. 14.53).



P_2H_2
Diphosphen
(Diphosphaethen)

P_5H
Pentaphosphol
(Pentaphosphacyclopentadien)

P_3H
Triphosphiren
(Triphosphacyclopropen)

Abb. 14.53

Stabilität. Thermodynamische Aspekte. (i) Abgesehen von den Grundkörpern EH_3 (vgl. S. 307) sind die Phosphor- wie die Stickstoffwasserstoffe endotherme Verbindungen. Ähnlich wie bei den Polyazanen ist aber auch bei den Polyphosphanen der Zerfall in die Elemente vielfach gehemmt. Thermodynamisch etwas vorteilhafter als der Zerfall ist die Disproportionierung der Elementwasserstoffe E_nH_{n+m} in EH_3 und E_x. Letzterer Prozess wird bei einigen Stickstoffhydriden beobachtet (S. 750) und ist für die Zersetzung der Phosphorhydride von großer Bedeutung. Allerdings erfolgt die Eliminierung von PH_3 aus den Phosphanen in der Regel anders als die NH_3-Eliminierung aus Azanen nicht intramolekular unter Ausbildung von π- Bindungen, sondern intermolekular unter Ausbildung von σ-Bindungen (vgl. Abb. 14.54).

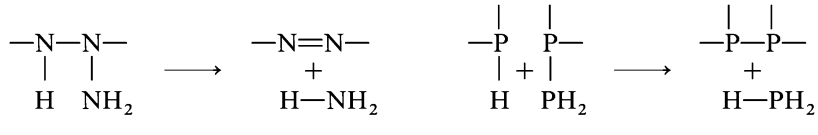


Abb. 14.54

Diphosphan geht z. B. durch derartige Kondensationsprozesse auf dem Wege über phosphorreichere und wasserstoffärmere acyclische und cyclische Phosphane (S. 869 und S. 876 f.) letztendlich in die thermodynamisch stabilsten Produkte des Systems, Monophosphan PH_3 und Phosphor P_x, über.– (ii) Die thermodynamische Stabilität der Cyclophosphane P_nH_n sinkt in der Reihe Cyclopentaphosphan ($n = 5$) > Cyclotriphosphan($n = 3$), Cyclohexaphosphan ($n = 6$) ≫ Cyclotetraphosphan ($n = 4$), übrige Cyclophosphane (vgl. hierzu den für $n = 8$ besonders stabilen Schwefelring S_n bzw. den für $n = 6$ besonders stabilen Cycloalkanring $(CH_2)_n$). Demgemäß bevorzugen monocyclische Phosphane P_nH_n von $n = 6$ an statt eines Baus mit n-gliedrigem

Ring einen konstitutionsisomeren Bau mit seitenkettensubstituiertem Phosphanring (vgl. z. B. die konstitutionsisomeren Hexaphosphane(6) auf S. 876). Aus gleichem Grunde werden polycyclische Phosphane jeweils aus der maximal möglichen Anzahl von Cyclopentaphosphanringen gebildet. Darüber hinaus enthalten die käfigartigen polycyclischen Phosphane gegebenenfalls Cyclotri- und/oder Cyclohexa-, nicht jedoch Cyclotetra- und Cycloheptaphosphanringe.

Kinetische Aspekte. (i) Die thermische Zersetzung von P_2H_4 und anderen Phosphorhydriden führt stets zu Gemischen, die unterschiedliche, von der Art der Edukte und der Reaktionsbedingungen abhängige Mengen an Phosphanen verschiedener Formel, Konstitution sowie Konfiguration enthalten. Maßgebend für die Bildung eines Phosphans in kleinerer oder größerer Ausbeute sind in der Regel neben thermodynamischen vor allem kinetische Gründe. Und zwar ist naturgemäß die aufgefundene Menge eines Phosphans bestimmter Konstitution und Konfiguration im Phosphangemisch umso größer, je rascher es aus den Edukten hervorgeht und je langsamer es durch Weiterreaktion mit sich selbst und anderen im Gemisch vorhandenen Phosphanen verbraucht wird. So sinkt der Anteil an acyclischen Phosphanen P_nH_{n+2} in P_2H_4-Thermolysaten ab $n > 5$ u. a. deswegen drastisch, weil die Geschwindigkeit der Cyclopentaphosphanbildung größer ist als die der Phosphorkettenverlängerung. Infolgedessen überwiegen in solchen Thermolysaten von $n = 5$ an zunächst monocyclische Phosphane P_nH_n und von $n = 7$ an polycylische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -2, -4, -6, \ldots$ vgl. hierzu auch S. 876 f.). (ii) Der (NMR-spektroskopisch mögliche) Nachweis von meso- und (D,L)-*n*-P_4H_6 (s. oben) veranschaulicht eindrucksvoll die vergleichsweise hohe kinetische Inversionsstabilität des dreibindigen pyramidalen Phosphors (vgl. hierzu S. 763 und S. 870), was eine Isolierung optisch-aktiver Enantiomerer von bestimmten Phosphan-Diastereomeren ermöglichen sollte, falls diese ausreichend disproportionierungsstabil wären. Allerdings nimmt die Inversionsbarriere der Phosphoratome in acyclischen Phosphanen mit der Anzahl von PP-Bindungen im Molekül ab.

Eigenschaften. Die Phosphane P_nH_{n+m} wirken als mehr oder weniger starke Reduktionsmittel und können deshalb nur unter Ausschluss von Luft gehandhabt werden. Auch kommen ihnen saures Verhalten zu, wobei die Säurestärke der Phosphane mit wachsendem n/m-Verhältnis zunimmt. Allerdings kann die Reaktion: Phosphan $\rightleftharpoons$ Phosphid$(p-)$ + pH^+ in der Regel nicht ohne weiteres verifiziert werden, da sowohl deren Deprotonierung als auch die Protonierung der entsprechenden Phosphide meist rasche Zersetzungsreaktionen nach sich ziehen.

Nachfolgend wird zunächst auf das Monophoshan eingegangen. Es schließt sich die Besprechung der acyclischen, der mono-, di- und oligocyclischen Phosphane an.

2.2.2 Acyclische gesättigte Phosphane

Monophosphan PH_3

i **Physiologisches.** Eingeatmetes PH_3 (MAK-Wert 0.15 mg m^{-3} bzw. 0.1 ppm) bewirkt Blutdruckabfall, Erbrechen, Krämpfe, Lungenödeme, Koma. Es ist ab Konzentrationen von 2 ppm wahrnehmbar.

Darstellung. Ähnlich wie sich Chlor oder Schwefel mit Lauge unter Disproportionierung zur Stufe des Chlorwasserstoffs und der Hypochlorigen Säure bzw. der Stufe eines Polyschwefelwasserstoffs und der Thioschwefelsäure umsetzen ($Cl_2 + H_2O \longrightarrow HCl + HClO$; $2\,S_8 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_2S_7 + H_2S_2O_3$), disproportioniert der Phosphor in Natron- oder Kalilauge in die Stufe des Monophosphans und der Phosphinsäure, die ihrerseits bei höheren Temperaturen auf dem Wege über Phosphonsäure weiter in Monophosphan und Phosphorsäure disproportionieren kann:

$$\overset{\pm 0}{2\,P_4} + 12\,H_2O \longrightarrow \overset{-III}{2\,PH_3} + 6\,\overset{+I}{H_3PO_2} \longrightarrow \overset{-III}{4\,PH_3} + 4\,\overset{+III}{H_3PO_3} \longrightarrow \overset{-III}{5\,PH_3} + 3\,\overset{+V}{H_3PO_4}$$

Zur technischen Darstellung von PH_3 behandelt man weißen Phosphor entweder bei etwas erhöhter Temperatur mit der berechneten Menge Natronlauge in höher siedenden Alkoholen ($P_4 + 3\,NaOH + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,NaH_2PO_2 + PH_3$) oder oberhalb 250 °C im Autoklaven in Phosphorsäure mit der berechneten Menge Wasser ($2\,P_4 + 12\,H_2O \longrightarrow 5\,PH_3 + 3\,H_3PO_4$).

Im Übrigen stehen für die Gewinnung des Phosphans PH_3 die schon beim homologen Ammoniak NH_3 (S. 751) besprochenen Methoden zur Verfügung, nämlich die Darstellung aus den Elementen (Erhitzen von Phosphor und Wasserstoff unter hohem Druck auf 300 °C oder Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Phosphor bzw. Phosphorverbindungen), die Protolyse von Phosphiden (z. B. Ca_3P_2, Zn_3P_2, AlP) mit Wasser und die Hydridolyse von Phosphorhalogeniden (z. B. PCl_3) mit Lithiumalanat in Ether:

$$P_4 + 6\,H_2 \longrightarrow 4\,PH_3; \quad Ca_3P_2 \xrightarrow[-\,3\,Ca(OH)_2]{+\,6\,H_2O} 2\,PH_3; \quad 4\,PCl_3 \xrightarrow[-\,3\,LiAlCl_4]{+\,3\,LiAlH_4} 4\,PH_3$$

Das nach den besprochenen Methoden gewonnene PH_3 ist meist durch Diphosphan P_2H_4 verunreinigt; es lässt sich durch fraktionierende Destillation und Kondensation leicht von PH_3 abtrennen.

In reinster Form (ohne P_2H_4 und höhere Phosphane) erhält man PH_3 im Laboratorium durch Verdrängung aus Phosphoniumiodid mit Kalilauge, wobei PH_4I seinerseits durch Reaktion von weißem Phosphor mit Iod in Wasser erhalten wird:

$$\frac{1}{2}\,P_4 + I_2 \xrightarrow[-\,HI,\,-H_3PO_4]{+\,4\,H_2O} PH_4^+I^- \xrightarrow[-\,I^-,\,-H_2O]{+\,OH^-} PH_3$$

Physikalische Eigenschaften. Monophosphan ist ein farbloses, giftiges (vgl. Physiologisches), knoblauchartig, »nach Carbid« riechendes Gas (dass sein Geruch demjenigen gleicht, den man beim Eintragen von Calciumcarbid CaC_2 in Wasser beobachtet, rührt daher, dass CaC_2 stets Spuren Ca_3P_2 enthält, sodass dem entstehenden – geruchslosen – Acetylen C_2H_2 Monophosphan PH_3 beigemengt ist). PH_3 (Smp./Sdp. −133.8/−87.7 °C) ist im flüssigen Zustand zum Unterschied von NH_3 nicht assoziiert ist. In Wasser ist PH_3 bei Normaldruck nur wenig löslich (ca. 0.01 mol pro Liter H_2O); die Lösung reagiert neutral. Besser löst sich PH_3 in flüssigem Ammoniak NH_3, Schwefelkohlenstoff CS_2 oder Trichloressigsäure Cl_3CCO_2H.

Struktur. Das PH_3-Molekül ist wie NH_3 trigonal-pyramidal mit Phosphor an der Spitze und einem HPH-Winkel von 93.42° gebaut ($r_{PH} = 1.412$ Å, C_{3v}-Symmetrie). Der HPH-Winkel ist damit wesentlich kleiner als der HNH-Winkel in Ammoniak (107.3°). Bezüglich einer Erklärung hierfür vgl. S. 151 und S. 398. Die Energiebarriere für die PH_3-Inversion ist mit ca. 155 kJ mol^{-1} wesentlich höher als die Inversionsbarriere für NH_3 (24.5 kJ mol^{-1}, S. 764).

Chemische Eigenschaften. Monophosphan zersetzt sich wie Ammoniak bei erhöhter Temperatur in Umkehrung seiner Bildung aus den Elementen in Wasserstoff und Phosphor, eine Reaktion die etwa zum Dotieren von Halbleiter-Silicium mit Phosphor oder zur Abscheidung von Phosphorfilmen auf Oberflächen genutzt werden kann. Die Blitzlichtphotolyse bzw. Schockwellenzersetzung von PH_3 unter vermindertem Druck führt u. a. zu den kurzlebigen Radikalen PH_2 und PH. Chemisch unterscheidet sich PH_3 von NH_3 vor allem durch sein stärkeres Reduktionsvermögen und seinen schwächeren basischen Charakter.

Redox-Verhalten. Die verglichen mit NH_3 stärker reduzierenden Eigenschaften von PH_3 beziehen sich sowohl auf die Reduktionskraft für den Vorgang $PH_3 \longrightarrow \frac{1}{4}\,P_4 + 3\,H^+ + 3\,e^-$ ($E^\circ = -0.063$ V im sauren, −0.89 V im alkalischen Milieu; zum Vergleich: $NH_3 \longrightarrow \frac{1}{2}\,N_2 + 3\,H^+ + 3\,e^-$; $E^\circ = +0.278/-0.74$ V) als auch auf die Reduktionsgeschwindigkeit. Aus letzterem Grunde entzündet sich reines Monophosphan im Gegensatz zum Ammoniak an der Luft bereits bei 150 °C unter Verbrennung zu Phosphorsäure:

$$PH_3 + 2\,O_2 \longrightarrow H_3PO_4 + 1270\,kJ$$

Auch liefert es beim Erhitzen mit Schwefel leicht Schwefelwasserstoff sowie ein Gemisch von Phosphorsulfiden (S. 900).

PH_3 reduziert Ag^+- und Cu^{2+}-Ionen in wässerigen Lösungen von $AgNO_3$ oder $CuSO_4$ zu Metall (im Gemisch mit Metallphosphid), wogegen NH_3 mit beiden Ionen Komplexe ($Ag(NH_3)_2^+$, $Cu(NH_3)_4^{2+}$) bildet. Führt man in einen mit PH_3 gefüllten Glaszylinder einen vorher in rauchende Salpetersäure eingetauchten Glasstab ein, so verbrennt PH_3 mit Flammenerscheinung, während NH_3 mit Salpetersäure nur unter Salzbildung (NH_4NO_3) reagiert.

Monophosphan kann andererseits als schwaches Oxidationsmittel wirken und setzt sich etwa mit Natrium in flüssigem Ammoniak unter Bildung von Natriumdihydrogenphosphid und Wasserstoff um ($PH_3 + Na \longrightarrow NaPH_2 + \frac{1}{2} H_2$).

Säure-Base-Verhalten. Die verglichen mit NH_3 schwächer basischen Eigenschaften von PH_3 (pK_B-Werte der Base-Dissoziation $EH_3 + HOH \rightleftharpoons EH_4^+ + OH^-$ gleich 4.75 (E = N) bzw. ca. 27 (E = P)) erkennt man daran, dass der Gleichgewichtszustand der Salzbildung mit Halogenwasserstoffen:

$$EH_3 + HX \rightleftharpoons EH_4^+X^-,$$

der bei Ammoniak ganz auf der rechten Seite der Reaktionsgleichung liegt, beim Monophosphan weitgehend nach links verschoben ist und dass die **Phosphonium-Salze** $PH_4^+X^-$ (tetraedrisch gebautes PH_4^+-Ion, PH-Abstand 1.414 Å) in wässeriger Lösung hydrolytisch zu Phosphan und Halogenwasserstoffsäuren zersetzt werden ($PH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons PH_3 + H_3O^+$). Die Beständigkeit der Salze in festem Zustand nimmt vom Chlorid zum Iodid hin zu. Beim Sublimieren erfolgt – ähnlich wie im Falle der Ammoniumsalze – in Umkehrung der obigen Bildungsgleichung völlige Dissoziation in die Komponenten EH_3 und HX (Sblp. von $PH_4Cl/Br/I = -28/30/80\,°C$).

Monophosphan ist wie Ammoniak eine extrem schwache Säure (pK_S-Wert für $PH_3 \rightleftharpoons PH_2^- + H^+$ ca. 29); beide Verbindungen dissoziieren demgemäß in Wasser nicht unter H_3O^+-Bildung. In flüssigem Ammoniak löst sich PH_3, das etwas saurer als NH_3 ist, demgegenüber unter teilweiser Dissoziation: $PH_3 + NH_3 \rightleftharpoons PH_2^- + NH_4^+$. Die Wasserstoffatome lassen sich auch durch Reaktion von PH_3 mit starken Basen ($NaNH_2$, LiBu) durch Alkali- oder Erdalkalimetalle unter Bildung von (Hydrogen-)**Phosphiden** ersetzen, z. B.:

$$PH_3 \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Dihydrogenphosphid}}{LiPH_2} \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Hydrogenphosphid}}{Li_2PH} \xrightarrow[-\,BuH]{+\,LiBu} \underset{\textbf{Phosphid}}{Li_3P}.$$

Im Falle völliger Substitution gelangt man so zu Phosphiden wie Na_3P oder Ca_3P_2 (vgl. S. 860).

Monophosphan PH_3 stellt nach oben Gesagtem eine sehr schwache Brönsted-Base dar, kann aber in Komplexen eine beachtliche Lewis-Basizität entwickeln (S. 2125). Beispielsweise bildet es mit BF_3 das Addukt $H_3P{\rightarrow}BF_3$; auch sind eine Reihe von Phosphan-Metallkomplexen bekannt, z. B. $[Cr(CO)_2(PH_3)_4]$, $[Co(CO)_2(NO)(PH_3)]$, $[Ni(PF_3)_2(PH_3)_2]$, $[CuCl(PH_3)]$. Starke Komplexbildungstendenz weisen nicht nur $:PH_3$ und seine Derivate $:PR_3$ auf (vgl. S. 935), sondern auch die durch Deprotonierung aus PH_nR_{3-n} erhältlichen Ionen PR_2^-, PR^{2-} und P^{3-} (Bildung von Phosphanido-, Phosphanylideno- und Phosphido-Komplexen).

Verwendung. Monophosphan dient zur Herstellung von lichtemittierenden Dioden, zur Dotierung von Silicium (S. 1673) und zur Synthese organischer Wirkstoffe (Feuerschutzimprägnierung, Insektizide usw.)

Höhere acyclische Phosphane P_nH_{n+2}

Die kettenförmigen Phosphane P_nH_{n+2} (bekannt mit n = 1–9; vgl. Tab. 14.9) zeigen eine mit wachsendem n zunehmend ausgeprägte Tendenz zur Disproportionierung (vgl. S. 868). Infolgedessen konnten bisher nur die Homologen bis $n = 3$ (PH_3, P_2H_4, P_3H_5) rein isoliert werden,

während die höheren Homologen wegen ihrer Hyperreaktivität nur – mehr oder weniger angereichert – in Phosphangemischen nachgewiesen ($n = 4$–9) bzw. nicht aufgefunden wurden ($n > 9$). Bezüglich der nach vollständiger Deprotonierung acyclischer Phosphane verbleibenden Metallphosphide sowie ihrer Komplexe vgl. S. 860 und S. 857.

Diphosphan P_2H_4 lässt sich durch Hydrolyse von Calciumphosphid darstellen:

$$2\,CaP + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,Ca(OH)_2 + P_2H_4$$

Es entsteht darüber hinaus gewöhnlich als Nebenprodukt der Monophosphangewinnung (S. 865). Insbesondere bei der Zersetzung von Phosphiden (z. B. Ca_3P_2), die außer P^{3-}-Ionen in unterschiedlichem Maße auch P_2^{4-}-Ionen enthalten (z. B. in Form von CaP) bilden sich auch geringe Mengen Diphosphan, das sich aber wegen seines höheren Schmelz- und Siedepunktes (–99 bzw. +63.5 °C, extrap.) leicht durch Kühlung als farblose Flüssigkeit vom gasförmigen Monophosphan abtrennen lässt.

Struktur. P_2H_4 stellt ein Derivat des Monophosphans PH_3 dar, in welchem ein Wasserstoffatom durch die PH_2-Gruppe ersetzt ist ($d_{PP} = 2.219$, $d_{PH} = 1.451$ Å, ∢HPH 93.3°, ∢HPP 95.2°). Das Molekül ist gauchekonformiert (C_2- Symmetrie; S. 771). Die PP-Bindungsenergie beträgt 183 kJ mol^{-1}.

Eigenschaften. Diphosphan ist thermo- und photolabil. Bereits oberhalb –30 °C disproportioniert P_2H_4 in merklichem Maße in Monophosphan und farblose bis gelbe, flüssige bis feste höhere Phosphane P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) bis herab zu elementarem Phosphor (s. unten):

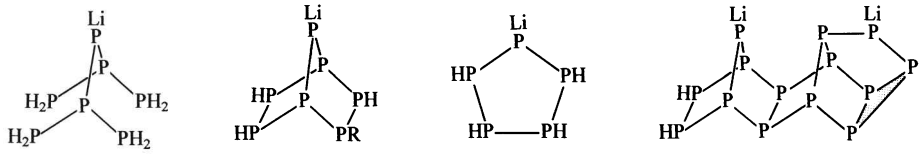
$$\left(2 - \frac{m}{2}\right) P_2H_4 \longrightarrow P_nH_{n+m} + (n-m)\,PH_3$$

Diphosphan ist zum Unterschied von Monophosphan selbstentzündlich und bedingt die Selbstentzündlichkeit des rohen, P_2H_4-haltigen Monophosphans. Gelegentlich zu beobachtende Explosionen von rohem Monophosphan gehen auf die Anwesenheit von – im Zuge der PH_3-Synthesen ebenfalls gebildetem – Wasserstoff zurück, der bei Sauerstoffzutritt ein – durch das spontan entflammbare Diphosphan gezündetes – Knallgasgemisch liefert. Die Oxidation von P_2H_4 führt gemäß: $P_2H_4 + 3.5\,O_2 \longrightarrow P_2O_5 + 2\,H_2O$ letztendlich zu P_2O_5 (isolierte Zwischenprodukte: $H_4P_2O_2$, P_2O_3).

Diphosphan weist wie Monophosphan keine basischen und sauren Eigenschaften in Wasser auf. In flüssigem Fluorwasserstoff als starker Säure lässt sich P_2H_4 unter Bildung eines Diphosphonium-Salzes $P_2H_5^+X^-$ protonieren: $P_2H_4 + 2\,HF \longrightarrow P_2H_5^+HF_2^-$. Das Ion $H_2P{-}PH^{3+}$ zersetzt sich jedoch unter Mitwirkung von HF langsam gemäß $P_2H_5^+HF_2^- + 2\,HF \longrightarrow PH_4^+HF_2^- + PH_3F_2$. In analoger Weise bewirken HCl, HBr und HI eine Spaltung der PP-Bindung des Diphosphans. Mit starken Basen wie Lithiumbutyl LiBu oder Lithium-dihydrogenphosphid $LiPH_2$ lässt sich P_2H_4 in inerten Lösungsmitteln (Tetrahydrofuran C_4H_8O, Dimethoxyethan $MeOCH_2CH_2OMe$) (Hydrogen-)Diphosphiden deprotonieren: $P_2H_4 + LiBu \longrightarrow LiP_2H_3 + BuH$. Allerdings ist das gebildete Lithium-trihydrogendiphosphid selbst bei tiefen Temperaturen (–78 °C) in Gegenwart von Diphosphan instabil und reagiert rasch mit weiterem P_2H_4 unter Phosphor-Kettenaufbau nach

$$LiP_2H_3 \xrightarrow[-\,PH_3]{+\,P_2H_4} LiP_3H_4 \xrightarrow[-\,PH_3]{+\,P_2H_4} LiP_4H_5 \xrightarrow[-\,PH_3]{+\,P_2H_4} LiP_5H_6 \xrightarrow[-\,PH_3]{+\,P_2H_4} \text{usw.}$$

zunächst zu höheren acyclischen und anschließend zu cyclischen Hydrogenphosphiden weiter (vgl. hierzu Schwefelkettenaufbau und -abbau; S. 618). Die Reaktion kommt zu einem gewissen (vorläufigen) Stillstand, wenn Phosphorhydrid-Anionen mit vergleichsweise kleiner Nucleophilie bezüglich P_2H_4 entstanden sind. Erste nachweisbare Produkte der Umsetzung von LiBu und P_2H_4 sind u. a. LiP_7H_8 (a) und – daraus hervorgehend – LiP_7H_4 (b) sowie LiP_8H_5 (c). Bei weiterer Zugabe von LiBu zur Reaktionslösung über das Molverhältnis LiBu : $P_2H_4 = 1 : 8$ hinaus,



(a) LiP_7H_8 (b) LiP_7H_4 (R = H) (c) LiP_8H_5 (R = PH_2) (d) LiP_5H_4 (e) $Li_2P_{14}H_2$

Abb. 14.55

verwandeln sich LiP_7H_4 und LiP_8H_5 bei tiefer Temperatur (−78 °C) unter Phosphor-Kettenabbau zunächst in LiP_5H_4 (d), dann in $LiPH_2$, LiP_2H_3 sowie LiP_3H_4 und bei höherer Temperatur unter Phosphor-Kettenumwandlung in Li_3P_7 (S. 880) sowie $Li_2P_{14}H_2$ (e) (vgl. Abb. 14.55).

Im Falle vollständiger Substitution von H in P_2H_4 gegen M gelangt man zu Diphosphiden CaP und SrP $\widehat{=}$ M_2P_2 (vgl. S. 860).

Triphosphan(5) P_3H_5. Im Zuge der 25-stündigen Thermolyse von reinem P_2H_4 bei 35 °C bildet sich ein klares, gelbes, flüssiges, fast cyclophosphanfreies Verbindungsgemisch, das neben PH_3 und unumgesetztem P_2H_4 größere Mengen (ca. 20 % des Gesamtphosphans) P_3H_5 und kleinere bis sehr geringe Mengen P_nH_{n+2} mit $n > 3$ enthält. P_3H_5 lässt sich hieraus durch fraktionierende Kondensation bei −40 °C von PH_3, P_2H_4 (bei −40 °C nicht kondensierbar) sowie P_4H_6, P_5H_7 ...(Kondensationsrückstand) abtrennen und als farblose Flüssigkeit in 96-prozentiger Reinheit gewinnen. Es zersetzt sich bei Raumtemperatur im diffusen Tageslicht rasch unter Gelbfärbung und Bildung höherer Phosphane, ist jedoch bei −80 °C unter Luft- und Lichtausschluss tagelang beständig. Bezüglich der Bildung von (Lithium-tetrahydrogen-) Triphosphid LiP_3H_4 (Konstitution: $H_2P{-}PLi{-}PH_2$) in Lösung aus P_2H_4 und LiBu vgl. bei Diphosphan. P_3H_5 stellt ein Derivat des Monophosphans dar, in welchem zwei Wasserstoffatome durch PH_2-Gruppen ersetzt sind: $PH(PH_2)_2$ (vgl. S. 865). Der PPP-Winkel beträgt 104.5°.

Höhere acyclische Phosphane P_nH_{n+2} (n = 4–9). Darstellung. In den flüchtigen Hydrolyseprodukten von Calciumphosphiden $Ca_3P_2 \cdot xCaP$ und in den Thermolyseprodukten von P_2H_4 finden sich viele höhere Phosphane. Die thermische Zersetzung von P_2H_4 führt hierbei zunächst zu den acyclischen Phosphanen P_nH_{n+2}:

$$P_2H_4 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_3H_5 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_4H_6 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_5H_7 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} P_6H_8 \xrightarrow[-PH_3]{+P_2H_4} \text{usw.}$$

Der gelbe, feststofffreie Kondensationsrückstand der P_3H_5-Gewinnung (s. oben) enthält etwa neben P_3H_5 (ca. 55 % des Phosphors im Rückstand) und geringen Mengen Cyclopentaphosphan P_5H_5 (< 5 P-%; s. unten) Tetraphosphan(6) P_4H_6 (ca. 35 P-%) sowie untergeordnet Pentaphosphan(7) P_5H_7 (ca. 5 P-%), Hexaphosphan(8) P_6H_8 (< 5 P-%) sowie Oligophosphane P_nH_{n+2} mit n = 7,8,9 (Spuren). Eine weitere Anreicherung der acyclischen Phosphane P_nH_{n+2} ($n > 3$) durch Abkondensation flüchtigerer Phosphane ist wegen der Zersetzlichkeit der betreffenden Verbindungen nicht möglich. Ein besonders hoher Gehalt an P_4H_6 (ca. 50 P-%) lässt sich durch Thermolyse von reinem P_3H_5 bei 10 °C im ziehenden (dynamischen) Hochvakuum erreichen: $2\ P_3H_5 \longrightarrow P_4H_6 + P_2H_4$ (P_2H_4 wird laufend abgepumpt). Tetraphosphan(6) ist unter diesen Bedingungen bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbar, während Pentaphosphan(7) selbst in größerer Verdünnung (< 10 P-%) schon bei −70 °C langsam unter Bildung von Cyclophosphanen zerfällt. Bezüglich der acyclischen (Hydrogen-)Oligophosphide $P_nH_{n+1}^-$ siehe oben, bezüglich $P_n^{(n+2)-}$ S. 860.

Strukturen. Im Unterschied zu Triphosphan(5) können die höheren acyclischen Phosphane P_nH_{n+2} ($n > 3$) in mehreren konstitutions- und stereoisomeren Formen existieren, wobei die Zahl denkbarer isomerer Phosphorwasserstoffe P_nH_{n+2} mit der P-Atomzahl rasch

wächst (4, 6, 19 für $n = 4, 5, 6$). Die 4 möglichen Isomeren des Tetraphosphans(6) P_4H_6 (3 stereoisomere *n*- und 1 hierzu konstitutionsisomeres i-P_4H_6) wurden bereits auf S. 866 abgehandelt. Von den beiden Konstitutionsisomeren des Pentaphosphans(7) P_5H_7 hat das i-Pentaphosphan $H_2P-{}^*PH-P(PH_2)_2$ ein Asymmetrie-Zentrum und bildet somit zwei Enantiomere (R- und S-i-P_5H_7; vgl. nachfolgende Formeln sowie S. 867). Das *n*-Pentaphosphan $H_2P-{}^*PH-(^*)PH-{}^*PH-PH_2$ weist andererseits zwei asymmetrische Zentren (zweites und viertes P-Atom) und ein »pseudoasymmetrisches« Zentrum (drittes P-Atom) auf. Letzteres ist, falls die beiden Reste $^*PH-PH_2$ gleich konfiguriert sind, achiral, falls sie ungleich konfiguriert sind, chiral (r- bzw. s-konfiguriert; vgl. S. 358). Demgemäß existieren von *n*-P_5H_7, wie nachfolgende Fischer-Projektionsformeln zum Ausdruck bringen, drei Diastereomere, nämlich ein Enantiomerenpaar (R,R-*n*-P_5H_7 + S,S-*n*-P_5H_7; drittes P-Atom ist achiral) und zwei meso-Formen (RrS-*n*-P_5H_7 ≙ SsR-*n*-P_5H_7 und RsS-*n*-P_5H_7 ≙ SrR-*n*-P_5H_7; vgl. gestrichelte Molekül-Spiegelebene in nachfolgenden Formeln). Entsprechend der ungleichen bzw. gleichen Konfiguration benachbarter Phosphoratome bezeichnet man die betreffenden drei Diastereomeren auch als erythro,threo-, erythro,erythro- und threo,threo-*n*-Pentaphosphan. Insgesamt sind also für Pentaphosphan(7) 6 Isomere (4 isomere *n*- und 2 isomere i-Pentaphosphane) denkbar (vgl. Abb. 14.56).

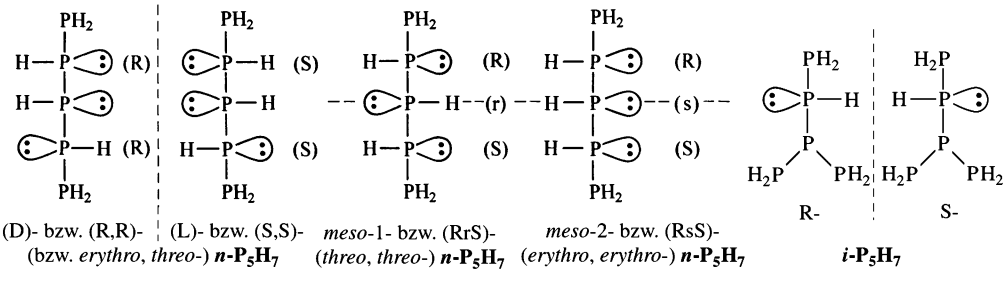
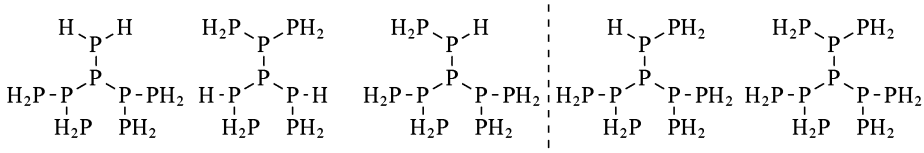


Abb. 14.56

Von den vier Konstitutionsisomeren des Hexaphosphans(8) P_6H_8 hat das unverzweigte n-Hexaphosphan $H_2P-{}^*PH-{}^*PH-{}^*PH-{}^*PH-PH_2$ vier Asymmetriezentren und kann – wie sich ableiten lässt (vgl.S. 358) – 6 Diastereomere, nämlich vier Enantiomerenpaare und zwei meso-Formen, also insgesamt 10 Stereoisomere bilden, während man von den einfach-verzweigten Isomeren $H_2P-P(PH_2)-{}^*PH-{}^*PH-PH_2$ (zwei diastereomere Enantiomerenpaare) sowie $H_2P-{}^*PH-{}^*P(PH_2)-{}^*PH-PH_2$ (vgl. *n*-Pentaphosphan(7)) jeweils 4 Stereoisomere und vom doppelt-verzweigten Isomeren $H_2P-P(PH_2)-P(PH_2)-PH_2$ keine Stereoisomeren erwartet (Isomerenzahl insgesamt: $10 + 4 + 4 + 1 = 19$).

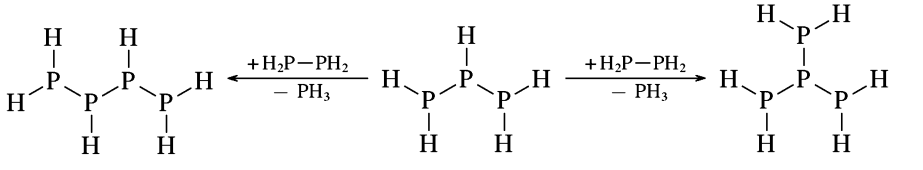
Tatsächlich entstehen im Zuge der P_2H_4- oder P_3H_5-Thermolyse immer Isomerengemische einzelner Phosphane P_nH_{n+2}, wobei jedoch mit wachsendem n die Menge weniger verzweigter zugunsten stärker verzweigter Isomerere abnimmt und schließlich unmessbar klein wird. So konnten zwar von P_5H_7 noch alle Isomeren aufgefunden werden, aber von dem oben erwähnten Phosphan P_6H_8 bisher nur Isomere mit verzweigter P_6-Kette und von Heptaphosphan(9) P_7H_9 nur noch die beiden Diastereomeren eines der Isomeren mit maximal-verzweigter P_7-Kette, nämlich $H_2P-{}^*P(PH_2)-{}^*P(PH_2)-{}^*PH-PH_2$ (das ebenfalls doppelt verzweigte P_7H_9-Isomere $H_2P-{}^*P(PH_2)-{}^*PH-{}^*P(PH_2)-PH_2$ entsteht wohl nur in nicht nachweisbarer Menge, wurde aber als Lithiumsalz LiP_7H_8 nachgewiesen (vgl. Abb. 14.55a auf der vorherigen Seite). Offensichtlich werden hiernach P_nH_{n+2}-Isomere, die mindestens sechs P-Atome in geradliniger Kette enthalten (z. B. *n*-P_6H_8 oder *i*-P_7H_9 = $H_2P-P(PH_2)-PH-PH-PH-PH_2$) rasch unter PH_3-Eliminierung in Cyclopentaphosphane umgewandelt (s. oben; thermodynamische Bevorzugung der Bildung verzweigter Phosphane). Unter Berücksichtigung des Sachverhalts, dass nur Isomeren mit höchstens fünf P-Atomen in geradliniger Kette eine gewisse Lebensdauer zukommt,

erwartet man für nachgewiesenes Octaphosphan(10) P_8H_{10} zwei achirale Konstitutionsisomere (a), für nachgewiesenes Nonaphosphan(11) P_9H_{11} zwei Konfigurationsisomere (b) und für bisher nicht nachgewiesenes Decaphosphan(12) $P_{10}H_{12}$ nur eine achirale Verbindung mit der Konstitution (c) (letztere Phosphane stellen PH_2-Derivate von *i*-P_4H_6 dar). Höhere acyclische Phosphane sind – bei Gültigkeit der 5-P-Atome-Regel – nicht denkbar. Bezüglich möglicher Konformerer der acyclischen Phosphane vgl. S. 867.



(a) $\mathbf{P_8H_{10}}$ (b) $\mathbf{P_9H_{11}}$ (c) $\mathbf{P_{10}H_{12}}$

Der in P_2H_4-Thermolysaten aufgefundene vergleichsweise hohe Anteil verzweigter acyclischer Tetra- und Pentaphosphane spricht zudem für eine kinetische Bevorzugung der Bildung verzweigter Phosphane. So ist die Weiterreaktion des auf dem Wege Diphosphan ⟶ Tetraphosphan zwischendurch gebildeten Triphosphans $H_2P{-}PH{-}PH_2$ in *n*-P_4H_6 durch Substitution eines von 4 H-Atomen der PH_2-Gruppen gemäß (14.57a), in *i*-P_4H_6 durch Substitution nur eines H-Atoms gemäß (14.57b) möglich:



n-$\mathbf{P_4H_6}$ (a) $\mathbf{P_3H_5}$ (b) *i*-$\mathbf{P_4H_6}$ (14.57)

Bei gleicher Substitutionsgeschwindigkeit sollten hiernach *n*- und *i*-P_4H_6 im Molverhältnis 4 : 1 entstehen (gefundenes Verhältnis 2 : 1). Die PH_3-Eliminierung erfolgt hiernach mit H-Atomen sekundärer P-Atome (14.57b) rascher als mit H-Atomen primärer P-Atome (14.57a). Das Isomerenverhältnis wird allerdings auch durch den PH_2-Lieferanten beeinflusst. So ist der Anteil an iP_4H_6 in P_3H_5-Thermolysaten (P_3H_5 anstelle von P_2H_4 als PH_2-Überträger auf P_3H_5) stets kleiner als in P_2H_4-Thermolysaten.

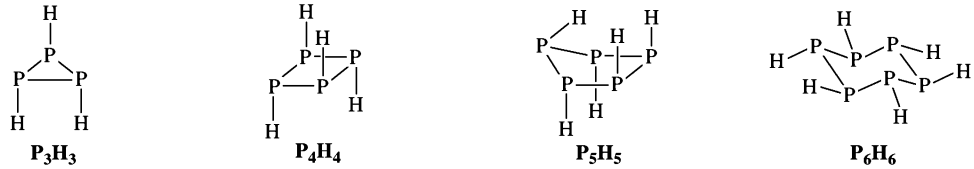
Derivate. Von den acyclischen Phosphanen sind sowohl einige anorganische Derivate (z. B. P_2Hal_4, *i*-P_4F_6 (S. 889); $PH(PHNH_2)_2$) sowie organische Derivate (z. B. $R_2P{-}PH{-}PR_2$ $RHP{-}PR{-}PHR$, $RHP{-}PR{-}PR{-}PHR$, $P(PH^tBu)_3$, $(^tBu_2P)_2P{-}P(P^tBu_2)_2$) bekannt. Die partiell organosubstituierten acyclischen Phosphane sind thermostabiler als die Grundkörper, insbesondere wenn die Phosphorkette raumerfüllende Substituenten wie die tert-Butylgruppe ($^tBu = CMe_3$) trägt. Strukturen der Organylphosphane lieferen wertvolle Einsichten in Konstitution, Konfiguration und Konformation der betreffenden nicht isolierbaren Grundkörper. Allerdings wird die Konfiguration und Konformation existierender Isomerer mit wachsender Sperrigkeit der Organylsubstituenten in zunehmendem Maße durch sterische Einflüsse bestimmt. So beobachtet man eine Bevorzugung der *trans*-Konformation sperriger benachbarter Gruppen anstelle der gauche-Konformation benachbarter freier Elektronenpaare (S. 878, 882). Auch wandelt sich das im Zuge seiner Synthese als symmetrisches Diastereomeres gebildete *i*-Tetraphosphan $P(PHtBu)_3$ (gleich konfigurierte chirale-$PHtBu$-Gruppen) bereits bei −78 °C langsam in ein 1 : 3 Gleichgewichtsgemisch von symmetrischen and asymmetrischen Diastereomeren um (zwei $-PHtBu$-Gruppen gleichkonfiguriert, eine $-PHtBu$-Gruppe spiegelbildlich konfiguriert). Interessanterweise lassen sich die Konstitutionsisomeren $H_3P{-}PH$ sowie

$H_3P{-}P{-}PH_2$ des Di- und Triphosphans $H_2P{-}PH_2$ sowie $H_2P{-}PH{-}PH_2$ nach Ersatz aller H-Atome durch andere Gruppen isolieren: $R_3P{-}PR$ sowie $R_3P{-}P{-}PR_2$ (z. B. $t\mathrm{Bu_2P{-}P{-}P}t\mathrm{Bu_2^-}$ + $\mathrm{Hal_2} \longrightarrow t\mathrm{Bu_2HalP{-}P{-}P}t\mathrm{Bu_2} + \mathrm{Hal^-}$; $t\mathrm{Bu_2P{-}P{-}P}t\mathrm{Bu_2^-} + \mathrm{RHal} \longrightarrow t\mathrm{Bu_2P{-}PR{-}P}t\mathrm{Bu_2}$/ $t\mathrm{Bu_2RP{-}P{-}P}t\mathrm{Bu_2} + \mathrm{Hal^-}$). Thermisch oder photochemisch zersetzen sich die Verbindungen $R_3P{-}P{-}PR_2$ in R_3P und $(R_2P)_nP_n$.

2.2.3 Cyclische gesättigte Phosphane

Monocyclische Phosphane P_nH_n

Mit Ausnahme von P_5H_5 konnten bisher monocyclische Phosphane P_nH_n (bekannt mit $n = 3$–10) nur in Phosphangemischen nachgewiesen werden. Cyclotriphosphan(3) P_3H_3 ließ sich aus den oben erwähnten Phosphangemischen gaschromatographisch in kleinen – durch Spuren anderer Phosphane verunreinigten – Mengen als thermolabile, rasch in P_5H_5 übergehende Verbindung mit *cis,trans*-Konfiguration der H-Atome isolieren. Cyclotetraphosphan(4) P_4H_4 soll bei der Elektrolyse von weißem Phosphor in Essigsäure neben anderen Phosphanen entstehen und ist – laut ab-initio Berechnungen – planar gebaut. Cyclopentaphosphan(5) P_5H_5 wird durch thermische Zersetzung von Phosphangemischen mit einem hohen Gehalt an P_3H_5 und P_4H_6 bei −20 °C im ziehenden Hochvakuum als Hauptprodukt neben kleinen Anteilen des Phosphans P_6H_6 erhalten, wobei letztere Verbindung strukturell kein Cyclohexaphosphan(6) mit Sesselkonformation, sondern – energetisch vor cyclo-P_6H_6 bevorzugtes – konstitutionsisomeres Phosphanylcyclopentaphosphan $P_5H_4{-}PH_2$ darstellt. Durch Extraktion mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und anschließender Entfernung ebenfalls gelöster flüchtiger Hydride im Vakuum kann Cyclopentaphosphan, welches halbsesselförmig (bzw. twistartig) gebaut und fluktuierend (S. 866) ist, in Form einer praktisch reinen verdünnten, relativ beständigen Lösung erhalten werden (letztere ist zudem – in undurchsichtiger Weise – durch Methanolyse des Cyclotetraphosphans $P_4(SiMe_3)_4$ gewinnbar).



P_3H_3 Cyclotriphosphan(3) Triphosphiran

P_4H_4 Cyclotetraphosphan(4) Tetraphosphetan

P_5H_5 Cyclopentaphosphan(5) Pentaphopholan

P_6H_6 Cyclohexaphosphan(6) Hexaphosphinan

Abb. 14.57

Während der P_5H_5-Ring weitestgehend spannungsfrei ist, betragen die berechneten Ringspannungsenergien für $P_3H_3/P_4H_4/P_6H_6$ ca. 28/18/> 0 kJ mol^{-1} (zum Vergleich: $C_3H_6/C_4H_8/C_6H_{12}$ ca. 110/110/0 kJ mol^{-1}; $S_3/S_4/S_5/S_6/S_7/S_8$ ca. 93/84/58/24/21/0 kJ mol^{-1}). Der P_3-Ring in P_3H_3 wird zusätzlich durch eine nichtklassische Mehrzentrenbindung stabilisiert (Entsprechendes gilt für die P_3-Ringe des weißen Phosphors), während der P_4-Ring in P_4H_4 eine Destabilisierung erfährt, falls er nicht all-*trans* konfiguriert ist (vgl. bicyclische Phosphane). Die PP-Bindungsabstände sind in P_4H_4 und hypothetischem P_6H_6 alle gleich und entsprechen PP-Einfachbindungen (2.21 Å), während die PP-Bindung in P_3H_3 und P_5H_5 mit *cis*-ständigen H-Atomen geringfügig verlängert ist.

Die nachgewiesenen Cyclooligophosphane P_nH_n mit $n > 5$ besitzen offensichtlich wie P_6H_6 Phosphanylseitenketten. Unter Berücksichtigung der erwähnten 5-P-Atom-Regel kann P_5H_5 maximal fünf PH_2-Substituenten unter Bildung von $P_5(PH_2)_5 = P_{10}H_{10}$ aufnehmen. Hiernach sind monocyclische Phosphane P_nH_n mit $n > 10$ nicht denkbar.

Was die Bildung von (Hydrogen-)Cyclophosphiden betrifft, so wurde das Cyclopentaphosphid LiP_5H_4 bereits auf S. 873 angesprochen. Es ist in Lösung bei tiefen Temperatur aus P_2H_4 und LiBu rein erhältlich und disproportioniert oberhalb –30 °C gemäß 2 $LiP_5H_4 \longrightarrow Li_2HP_7 + P_2H_4 + PH_3$ (möglicherweise verläuft die Reaktion über das Phosphid $Li_2P_5H_3$, welches sich wohl in das Cyclotriphosphanderivat $P_3H(PHLi)_2$ mit weiter voneinander entfernten negativen Ladungen umlagert). Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die vollständig deprotonierten Cyclophosphide P_5^{7-} (S. 861), P_6^{4-} (S. 861) sowie Komplexe mit P_3-, P_4-, P_5-, und P_6-Ringen (S. 856).

Derivate. Röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte organische und anorganische Derivate P_nR_n ($n = 3,4,5$; R = Alkyl, Phenyl, Fluorphenyl, Silyl; $n = 6$: R = Phenyl, Cl, Br) der Cyclophosphane P_nH_n bilden sich durch Enthalogenierung von $RPCl_2$ mit Li, Na, Mg, LiH (Strukturen analog P_nH_n; raumerfüllende und elektronegative Reste R führen zu einer Faltung des in P_4H_4 planaren P_4-Rings). Unter ihnen sind die Cyclopentaphosphane P_5R_5 relativ am stabilsten. Cyclophosphane anderer Ringgröße wandeln sich infolgedessen in diese um, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Raumerfüllung von R (H < Me < Et < iPr < tBu) sinkt. Sehr sperrige Substituenten führen andererseits zu einer Destabilisierung der P_5-Ringe und Stabilisierung kleinerer Ringe. Von Interesse im Zusammenhang mit Komplexen der Cyclophosphane ist die Verbindung $Ni(PtBu)_6$, in welcher das Cyclohexaphosphan P_6tBu_6 Nickel hexagonal-planar umgibt.

Bicyclische Phosphane P_nH_{n-2}

Aus der Gruppe der bicyclischen Phosphane P_nH_{n-2} (bekannt mit $n = 4 - 12$) ließ sich bisher keine Verbindung aus den oben genannten Phosphangemischen in Reinsubstanz isolieren. Sie gehen strukturell – wie die Formeln (a)–(g) belegen – aus einer Anellierung[19] von P_3-, P_4- und P_5-Ringen hervor (eine Ringverknüpfung über eine PP-Bindung ist nicht bevorzugt). So stellen schmetterlingsförmiges Bicyclotetraphosphan(2) P_4H_2 (a), halbsesselförmiges Bicyclopentaphosphan(3) P_5H_3 (b) und sesselförmiges Bicyclohexaphosphan(4) P_6H_4 (c) Kombinationen von cyclischem P_3H_3 mit cyclischem P_3H_3, P_4H_4 bzw. P_5H_5 dar, wobei die Stellung der P_3-ringgebundenen H-Atome im ersten Fall *exo,exo* bzw. *exo,endo* bzw. *endo,endo*, im zweiten und dritten Fall *exo* bzw. *endo* sein kann (wiedergegeben ist jeweils die energiegünstigere *exo*-Konfiguration). Das wannenförmig gebaute P_6H_4 (c') ist energiereicher und existiert allenfalls in kleiner Gleichgewichtskonzentration neben sesselförmig gebautem P_6H_4 (c). Energetisch weniger begünstigt ist die Anellierung von cyclischem P_4H_4 mit cyclischem P_3H_3, P_4H_4 und P_5H_5, da die P_4-Ringe in den betreffenden Bicyclen nicht die bevorzugte all-*trans*-Konfiguration einnehmen können. Demgemäß sind P_6H_4 und P_7H_5 nicht gemäß (d) und (e), sondern gemäß (c) und (f) gebaut. Energetisch besonders begünstigt ist die Anellierung zweier P_5H_5-Ringe über zwei oder drei gemeinsame P-Atome unter Bildung von Bicycloheptaphosphan(5) P_7H_5 (f) mit Norbornan-Gerüst[19] sowie Bicyclooctaphosphan(6) P_8H_6 (g) mit Pentalen-Gerüst (in letzterem Falle sind Strukturen mit *exo,endo*- oder *endo,endo*-Gerüsten (g') energiereicher und existieren höchstens in kleinen Gleichgewichtskonzentrationen neben *exo,exo*-P_8H_6). Höhere Bicyclophosphane P_nH_{n-2} ($n = 9$–12) leiten sich wohl von den erwähnten Phosphanen durch Substitution von H-Atomen gegen Phosphanyl-Gruppen ab.

Was die Bildung von (Hydrogen-)Bicyclophosphiden betrifft, so wurden die Bicyclopentaposphide LiP_7H_4 und $LiP_7H_3{-}PH_2$ bereits auf S. 872 angesprochen. Sie sind in Lösung bei tiefen Temperaturen metastabil und gehen bei höheren Temperaturen in Anwesenheit von LiBu

[19] **Abkürzungen. Anellierung** von lat. anellus = kleiner Ring steht für Kombinationen von Ringen aus Elementatomen über gemeinsame Atome; nor (Herkunft unbekannt) steht für Fehlen einer CH_2- oder isoelektronischen (z. B. PH) Gruppe; homo von griech. homos = gemeinsam, gleichartig steht für Hinzufügen einer CH_2- oder isoelektronischen Gruppe; Me, Et, *i*Pr, Bu, iBu, *t*Bu, *c*Hex, Ph stehen für Methyl CH_3, Ethyl C_2H_5, iso-Propyl $CHMe_2$, Butyl C_4H_9, *iso*-Butyl CH_3CH_2CHMe, *tert*-Butyl CMe_3, *cyclo*-Hexyl C_6H_{11}, Phenyl C_6H_5; Cp* = C_5Me_5; Mes* = 2,4,6-$tBu_3C_6H_2$.

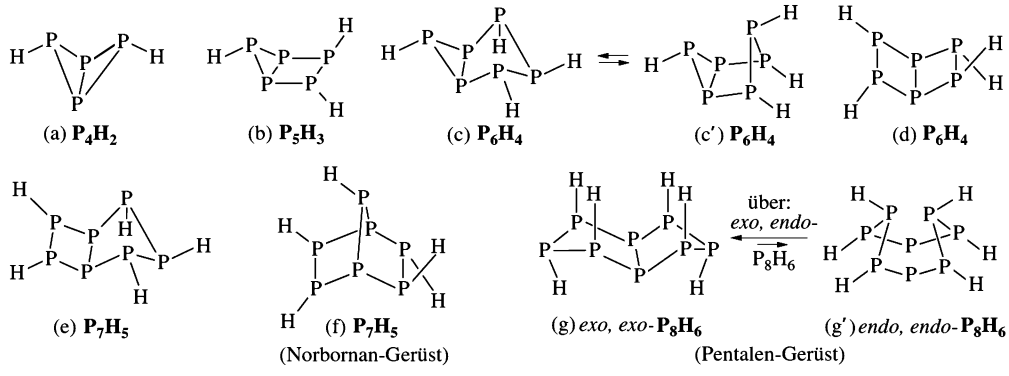


Abb. 14.58

in LiP_5H_4 über. Die Bicyclotetraphosphide M^IP_4H (M^I = Li, Na, K) bilden sich in guter Ausbeute durch Reaktion des weißen Phosphors mit Naphthaleniden $M^IC_{10}H_8$ in Dimethoxyethylen $MeOCH_2CH_2OMe$ bei tiefen Temperaturen als Deprotonierungsprodukte von P_4H_2 (a) mit *endo*-H-Konfiguration. Bei Raumtemperatur zerfallen die gelösten Phosphanide hauptsächlich in $M^I_2P_{16}$ (S. 862).

Derivate. Von allen aufgeführten Bicyclophosphanen (a)–(g), ausgenommen (e), existieren organische – und zum Teil auch anorganische – röntgenstrukturanalytisch aufgeklärte Derivate P_nR_{n-2}. Sie bilden sich gezielt durch Metathese aus bicyclischen Phosphiden und RHal sowie ungezielt durch Thermolyse von Phosphanen P_nR_{n+m} sowie Enthalogenierungen von Halogenophosphanen $RPCl_2$ bzw. $RPCl_2/PCl_3$ bzw. PCl_3/P_nR_n bzw. $RPCl_2/P_4$ mit Mg, Li, Na, LiH. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang eine Überführung von P_4 in P_4Mes_2* gemäß: P_4 + LiMes* ⟶ LiP_4Mes*; LiP_4Mes* + Mes*Br ⟶ P_4Mes*2 + LiBr[65]. Hergestellt wurde etwa P_4R_2 (Derivat von (a)) mit R = $N(SiMe_3)_2$, Cp*, Mes* bzw. P_4HR mit R = $SnMe_3$, $SnPh_3$, $Sn(cHex)_3$; P_5R_3 (b) mit R = $SitBu_3$; P_6R_4 (c) mit R = iPr, *t*Bu, Cp*; P_7R_5 (f) und P_8R_6 mit R = Me, Et, *i*Pr[19]. Sperrigere Substituenten führen andererseits zu einer Destabilisierung der P_5- und Stabilisierung der P_4- und P_3-Ringe, welche dann zudem auch über einzelne PP-Bindungen miteinander verknüpft sein können. Als Beispiele seien genannt P_6tBu_4 (es existiert auch ein Konstitutionsisomeres mit P_6H_4-Gerüst (c)), P_7tBu_5, P_8tBu_6 und P_9tBu_7 (die Struktur von P_9H_7 ist noch unbekannt).

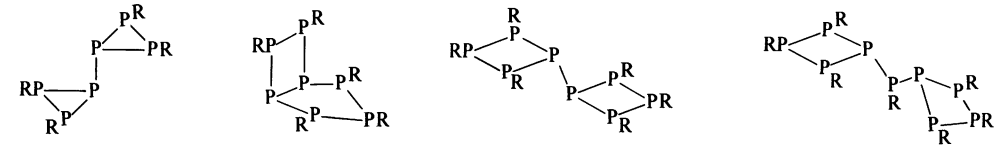


Abb. 14.59

Oligocyclische(käfigartige) Phosphane P_nH_{n+m}

Oligocyclische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -4, -6, \ldots$) lassen sich wie die mono- und bicyclischen Phosphane P_nH_n und P_nH_{n-2} durch Thermolyse von Diphosphan oder Gemischen niedriger Phosphane darstellen (S. 872). Als weitere Methode der Erzeugung bietet sich die Protolyse von (Hydrogen-)Oligophosphiden (S. 860, 873) oder geeigneten Oligophosphanderivaten an. Mit der Protolyse ist allerdings häufig eine Zersetzung der thermo- und baselabilen

(Hydrogen-)Oligophosphide verbunden. Bisher ließ sich aus der Gruppe der oligocyclischen Phosphane nur P_7H_3 isolieren (s. unten), andere Verbindungsbeispiele jedoch in Gemischen nachweisen.

Die Klärung der Strukturen vieler Phosphane auf direktem Wege ist aus dem auf S. 865 erwähnten Gründen sehr erschwert oder bisher noch nicht möglich. Strukturuntersuchungen an Metallphosphiden $M^{I}_{n+m}P_m$ (S. 860) sowie an Phosphanderivaten P_nR_{n+m} (S. 875, 878, 882) mit mono-, di- bzw. oligocyclischen P_n-Gerüsten eröffnen jedoch die Möglichkeit zu experimentell fundierten Strukturaussagen auch für die zugrunde liegenden Phosphane P_nH_{n+m}. Nach bisherigen Erkenntnissen besteht für die Mehrzahl letzterer Phosphane eine enge Verwandtschaft ihrer P_n-Gerüste. Dem Bau dieser Gerüste liegen folgende Strukturprinzipien zugrunde:

(i) Das dominierende Strukturelement in den mono-, bi- und oligocyclischen Phosphanen ist der – energetisch vor P_n-Ringen anderer Größe – bevorzugte P_5-Ring. Aufgrund besonderer Spannungsverhältnisse können auch P_3- und P_6-Ringe (ca. 30 kJ mol^{-1} mehr Spannungsenergie als der P_5-Ring) auftreten[20]. P_4- und P_7-Ringe (erheblich höhere Ringspannung in oligocyclischen Phosphanen) spielen nur eine untergeordnete Rolle.

(ii) Die bevorzugte Verknüpfung von P_n-Ringen besteht in der – zu P_n-Käfigen führenden – Anellierung über zwei oder auch drei P-Atome (eine zu P_n-Bändern oder -Schichten führende Verknüpfung der Ringe über PP-Bindungen ist nicht bevorzugt).

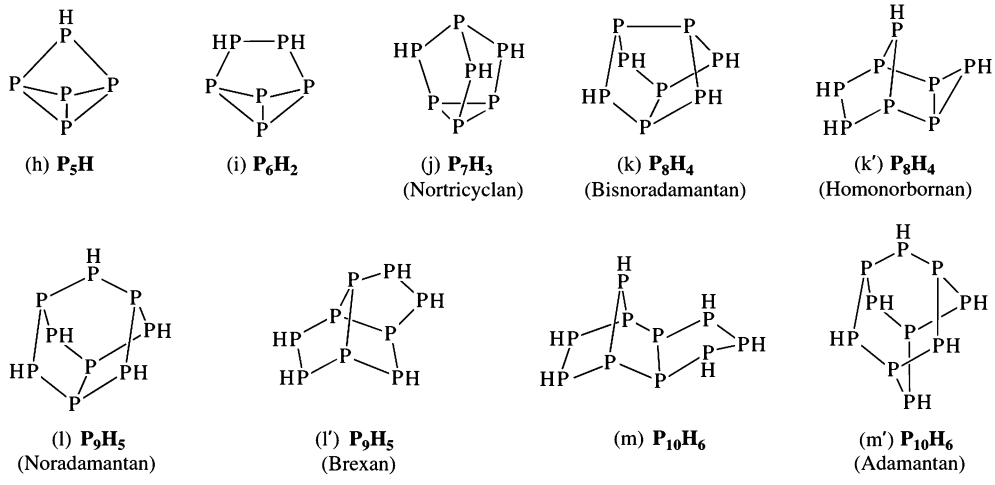
(iii) Die begünstigte Veränderung bzw. Erweiterung offener und geschlossener P_n-Gerüste erfolgt durch intermolekulare Atomverknüpfung bzw. durch Angliederung von R_2PH- oder $-PH-PH-$-Einheiten an die P-Gerüste oligocyclischer Phosphane unter Bildung neuer P_5-Ringe.

(iv) Phosphane P_nH_{n+m} enthalten bei steigender Zahl von P-Atomen in zunehmendem Maße conjuncto-Phosphangerüste, d. h. sie bauen sich aus käfigartigen Phosphanen des oben besprochenen Typus auf, die durch intermolekulare Atomverknüpfung oder (häufiger) über zwei gemeinsame P-Atome miteinander verknüpft sind. Nachfolgend werden die oligocyclischen Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -4, -6, -8, -10$) der Reihe nach und anschließend die conjuncto-Phosphane behandelt, wobei die Konfigurationsisomeren mit unterschiedlicher Anordnung der P–H-Bindungen nicht besprochen werden.

Tricyclische Phosphane P_nH_{n-4} (bekannt mit $n = 5$–13). Die dehydrierende PP-Verknüpfung oder die Erweiterung durch PH- bzw. P_2H_2-Gruppen führt etwa, ausgehend von P_4H_2 (a), zu weißem Phosphor P_4, (S. 848), zu energetisch ungünstigerem P_5H (h) sowie zu energetisch günstigerem P_6H_2 (i). Auch erhält man, ausgehend von P_7H_5 (f) bzw. P_8H_6 (g′), nach intramolekularer PP-Atomknüpfung die Tricyclophosphane P_7H_3 (j) mit Nortricycloan-Gerüst (s. oben) bzw. P_8H_4 (k) mit Bisnoradamantan-Gerüst, des weiteren nach Erweiterung um eine PH-Gruppe das P_8H_4-Isomere (k′) bzw. das Phosphan P_9H_5 (l) und nach Erweiterung um eine P_2H_2-Gruppe das P_9H_5-Isomere (l′). $P_{10}H_6$ (m) ist ein Produkt der Anellierung von P_7H_5 (f) mit dem Cyclus P_5H_5 und damit bereits ein conjuncto-Phosphan. Das Phosphan P_8H_4 (k) enthält (wie übrigens auch $P_{11}H_3$, s. unten) einen P_n-Atomkäfig, der nur aus anellierten P_5-Ringen besteht. Ein entsprechendes, nur aus anellierten P_6-Ringen bestehendes Phosphan $P_{10}H_6$ (m') mit Adamantan-Gerüst, das aus P_9H_5 (l) durch Eingliederung einer PH-Gruppe hervorgeht, ist unbekannt. Die in P_6H_2 (i), P_7H_3 (j), P_8H_6 (k′) und P_9H_3 (l) vorliegende weniger bevorzugte Anellierung von P_3- und P_6 mit

[20] Durch Mehrfach-Anellierung von P_5-Ringen kann sich eine erhebliche **Spannungsenergie** aufbauen, die gegebenenfalls durch zusätzlichen Einbau von P_3- und/oder P_6-Ringen in das Gerüst kondensierter P_5-Ringe oder durch Umorganisation des P_5-Ringgerüstes in ein Gerüst kondensierter P_3- oder P_6-Ringe gemindert wird. Beispielsweise liegen dem polymeren Phosphor in seiner thermodynamisch stabilsten Form (schwarzer Phosphor) anellierte P_6-Ringe zugrunde, während die P_5-Ringe enthaltende Form (violetter Phosphor) instabiler ist. Auch baut sich die niedermolekulare (thermodynamisch instabilste) Form des Phosphors (weißer Phosphor) nicht aus anellierten P_5-, sondern P_3-Ringen auf (vgl. S. 856). Schließlich lässt sich der P_6-Ring des Cyclohexaphosphans, das normalerweise nur als energieärmeres Phosphanylcyclopentaphosphan $P_5H_4-PH_2$ existiert, durch Überbrückung mit einer PH-Gruppe stabilisieren, vgl. P_7H_5 (f).

P_5-Ringen wird durch die käfigartigen P_n-Strukturen begünstigt.[20] Konstitutionsisomere oligocyclischer Phosphane treten bei vergleichbarem Energiegehalt der P_n-Gerüste auf; in den erwähnten Fällen ist (k) und (l) etwas energiereicher als (k′) und (l′). (Hydrogen-)Tricyclophosphide sind bisher nur mit dem P_7-Gerüst (j) bekannt (vgl. Abb. 14.60).



(h) **P_5H** (i) **P_6H_2** (j) **P_7H_3** (Nortricyclan) (k) **P_8H_4** (Bisnoradamantan) (k′) **P_8H_4** (Homonorbornan)

(l) **P_9H_5** (Noradamantan) (l′) **P_9H_5** (Brexan) (m) **$P_{10}H_6$** (m′) **$P_{10}H_6$** (Adamantan)

Abb. 14.60

Zur Darstellung von Heptaphosphan(3) P_7H_3 (j), des einzigen bisher in Substanz isolierten Tricyclophosphans, führt man das im Sinne von

$$7\,P_4 + 12\,Na \longrightarrow 4\,Na_3P_7; \qquad 9\,P_2H_4 + 3\,LiPH_2 \xrightarrow[(Solvens)]{-20\,^\circ C} Li_3P_7 + 14\,PH_3;$$

$$3\,P_4 + 6\,LiPH_2 \xrightarrow[(Solvens)]{T} 2\,Li_3P_7 + 4\,PH_3; \qquad 9\,P_2H_4 + 3\,LiBu \xrightarrow[(Solvens)]{-20\,^\circ C} Li_3P_7 + 11\,PH_3 + 3\,BuH.$$

gewinnbare Phosphid $M^I_3P_7$ (Solvens = $MeOCH_2CH_2OMe$) mit Me_3SiCl gemäß $M^I_3P_7 + 3\,Me_3SiCl \longrightarrow P_7(SiMe_3)_3 + 3\,M^ICl$ in das Trimethylsilyl-Derivat über und behandelt letzteres schonend mit Methanol: $P_7(SiMe_3)_3 + 3\,MeOH \longrightarrow P_7H_3 + 3\,Me_3SiOMe$. Der – auch im Zuge der P_2H_4-Thermolyse (S. 872) erhältliche – Phosphorwasserstoff P_7H_3 (2 Konfigurationsisomere mit gleich- oder gegengerichteten P−H-Bindungen; vgl. S. 867) fällt als hellgelber, in allen organischen Lösungsmitteln unlöslicher, bei ca. 60 °C sublimierbarer, sich ab ca. 300 °C zersetzender, einigermaßen luftstabiler und bei längerem Einwirken von Wasser in verschiedene Phosphorsäuren übergehender Festkörper an.

Durch starke Basen wie LiBu oder $LiPH_2$ lässt sich P_7H_3 unter Bildung von (Hydrido-)Heptaphosphiden teilweise oder vollständig deprotonieren: $P_7H_3 + n\,LiPH_2 \longrightarrow Li_nP_7H_{3-n} + n\,PH_3$ (LiP_7H_2 und Li_2P_7H: hellorangefarben; gewinnbar auch aus $P_7H_3 + Li_3P_7$ bzw. Li_3P_7 + Säure bzw. P_2H_4 + BuLi). Dilithiumhydrogenheptaphosphid Li_2P_7H und Lithiumdihydrogenheptaphosphid LiP_7H_2 zersetzen sich bei Raumtemperatur u. a. unter Bildung der Phosphide Li_2P_{16}, Li_3P_{21} und Li_4P_{26} (Struktur vgl. Formeln (h), (i) auf S. 862). Wie aus ^{31}P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des Heptaphosphid-Trianions P_7^{3-} in Lösung folgt, ordnen sich bei Raumtemperatur die P−P-Bindungen des P_7^{3-}-Ions unter gleichzeitiger Wanderung der negativen Ladung und damit die den P_7^{3-}-Käfig bildenden, miteinander kondensierten Phosphorringe (ein Dreiring, drei Fünfringe) rasch um, z. B. wie in Abb. 14.61.

Insgesamt existieren 1680 Tautomere des nicht-starren (fluktuierenden) P_7^{3-}-Ions, die sich in keiner Eigenschaft außer in der Numerierung der P-Atome unterscheiden. Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\neq}$ des allgemein als »Valenztautomerie« bezeichneten Umordnungsprozesses beträgt

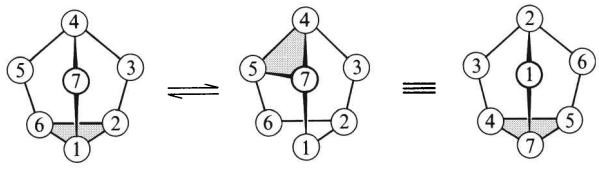


Abb. 14.61

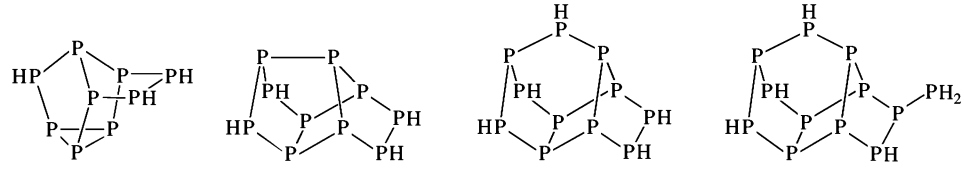
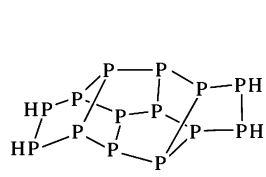


Abb. 14.62

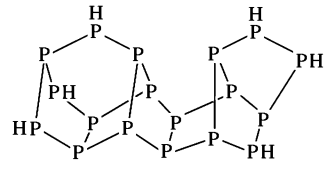
ca. 60 kJ mol^{-1} (vgl. hierzu auch die Cope-Umlagerung und die Valenztautomerie des Bullvalens $C_{10}H_{10}$, Lehrbücher der Organischen Chemie). Valenztautomerie beobachtet man auch im Falle von P_7H^{2-} (2 Tautomere), nicht jedoch im Falle von $P_7H_2^-$ und P_7H_3 ($Ph_4P^+P_7H_2^-$ ließ sich isolieren).

Höhercyclische Phosphane P_nH_{n+m} ($m = -6, -8, \ldots$). Die Angliederung einer P_2H_2-Gruppe an P_7H_3 (j), P_8H_4 (k) und P_9H_5 (l) führt zu tetracyclischen Phosphanen P_nH_{n-6} (bekannt mit $n = 7 - 13$), nämlich zu P_9H_3 (n) mit Deltacyclan-Gerüst, $P_{10}H_4$ (o) sowie $P_{11}H_5$ (p) (P_9H_3 folgt auch aus P_9H_5 (l') durch Knüpfung einer PP-Bindung). Das Phosphan $P_{11}H_3$ (r) mit einem Ufosan-Gerüst aus der Gruppe der pentacyclischen Phosphane P_nH_{n-8} (bekannt mit $n = 10–17$) lässt sich aus den Phosphanen P_7H_5 (f) durch Angliederung von zwei miteinander zu einer HPPPPH-Kette verknüpften P_2H_2-Gruppen herleiten (bzgl. einer anderen $P_{11}H_3$-Strukturdeutung vgl. P_{11}^{3-} auf S. 860). $P_{11}H_3$ lässt sich in Form von (Hydrogen-)Decaphosphiden $M_3^IP_{11}$ und $(R_4N^+)_2HP_{11}^-$ isolieren. Die zur gleichen homologen Phosphangruppe P_nH_{n-8} zu zählenden Verbindungen $P_{12}H_4$ (s) und $P_{13}H_5$ (t) leiten sich von P_8H_4 (k) und P_9H_5 (l) durch Angliederung zweier P_2H_2-Gruppen ab. $P_{14}H_6$ (u) ist ein Produkt der Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit dem Cyclus P_5H_5 und damit eigentlich den conjuncto-Phosphanen (s. unten) zuzurechnen. Weitere (höhere) Phosphane P_nH_{n+m} mit $m = -6, -8$ stellen wohl Phosphan-Substitutionsprodukte der besprochenen Spezies dar (z. B. $P_{12}H_6$ (p')) oder sind den nun zu behandelnden conjuncto-Phosphanen (ebenfalls z. B. $P_{12}H_6$) zuzurechnen (vgl. Abb. 14.62).

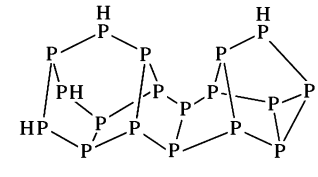
Conjuncto-Phosphane. Hierzu kann man – wie erwähnt – die tri-, tetra- und pentacyclischen Phosphane $P_{10}H_6$ (m), $P_{12}H_6$ (Anellierung von P_9H_5 (i) mit *cyclo*-P_5H_5) und $P_{14}H_6$ (n) rechnen. Das zur Gruppe der »hexacyclischen Phosphane« P_nH_{n-10} (bekannt mit $n = 12–20$) zu zählende Phosphan $P_{14}H_4$ (v) stellt strukturell eine Verknüpfung zweier Moleküle P_7H_5 (f) über drei PP-Einfachbindungen dar (es ließe sich auch vom bisher unbekannten Phosphan $P_{10}H_4$ durch



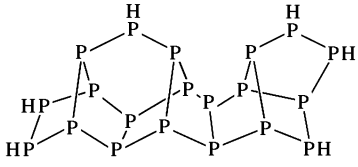
(v) $\mathbf{P_{14}H_4}$ ($m = -10$)



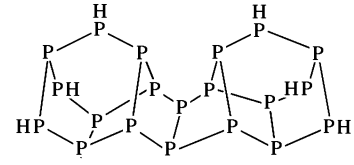
(w) $\mathbf{P_{18}H_6}$ ($m = -12$)



(x) $\mathbf{P_{18}H_4}$ ($m = -14$)



(y) $\mathbf{P_{20}H_6}$ ($m = -14$)



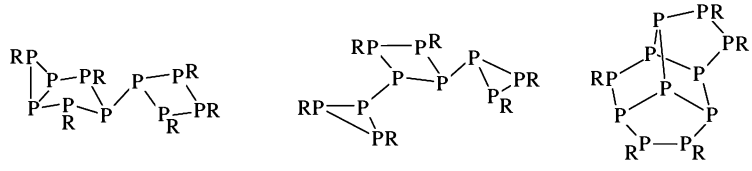
(y′) $\mathbf{P_{20}H_6}$ ($m = -14$)

Abb. 14.63

Anellierung zweier P_2H_2-Gruppen herleiten). Es existiert offensichtlich auch eine isomere $P_{14}H_4$-Form, der das auf S. 873 wiedergegebene $H_2P_{14}^{2-}$-Gerüst zugrunde liegt (Anellierung von P_7H_5 (f) mit P_9H_3 (n)). Ein Beispiel für ein »heptacyclisches Phosphan« P_nH_{n-12} (bekannt mit $n = 13$–20) ist die Verbindung $P_{18}H_6$ (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit P_9H_5 (l′)), Beispiele für »octacyclische Phosphane« P_nH_{n-14} (bekannt mit $n = 15$–21) sind die Verbindungen $P_{10}H_2$ (Anellierung zweier Moleküle P_9H_3 (n); vgl. P_{16}^{2-} auf S. 863), $P_{18}H_4$ (x) (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) und P_9H_3 (n)) und $P_{20}H_6$ (y, y′) (Anellierung von $P_{11}H_5$ (p) mit P_9H_5 (i) bzw. zweier Moleküle P_9H_3 (n)), ein Beispiel für ein »nonacyclisches Phosphan« P_nH_{n-16} (bekannt mit $n = 17$–22) ist die Verbindung $P_{19}H_3$ (vgl. Struktur des Ions P_{19}^{3-} auf S. 863), ein Beispiel für ein »decacyclisches Phosphan« P_nH_{n-18} (bekannt mit $n = 19$–22) die Verbindung $P_{21}H_3$ (vgl. Struktur des Ions P_{21}^{3-} auf S. 863).

Derivate. Organische Derivate P_nR_{n+m} ($m = -4, -6 \ldots$) wurden von allen oben aufgeführten Phosphanen isoliert und röntgenstrukturanalytisch geklärt oder in Produktgemischen nachgewiesen (bzgl. P_5R vgl. $P_5Hal_2^+$, S. 890). Ihre Darstellung erfolgt nach den im Zusammenhang mit den cyclischen Phosphanen diskutierten Methoden (s. oben). Bekannt sind insbesondere Verbindungen mit R = Me, Et (in vielen Fällen) und R = *i*Pr (in fast allen Fällen; von P_6H_2 ist nur das Derivat $P_6Cp_2^*$ synthetisiert worden)[20]. Besonders viele Derivate kennt man von P_7H_3 (j): R z. B. Me, Et, *i*Pr, Bu, iBu, EMe_3 und EPh_3 mit E = Si, Ge, Sn, $Si\mathit{t}Bu_3$, $E\mathit{t}Bu_2$ mit E = P, As, Sb. Die oligocyclischen Organylphosphane P_nR_{n+m} weisen in den einzelnen Verbindungsklassen (n, m = konstant) bei Variation von R im Bereich weniger sperriger Alkylgruppen (Me, Et, *i*Pr) gleiche Phosphorgerüste auf. Infolgedessen kann ein Strukturwechsel auch bei Ersatz von R durch Wasserstoff ausgeschlossen werden. Sperrige Substituenten führen andererseits zur Stabilisierung ungewöhnlicher Strukturen, sodass Phosphane P_nR_{n+m} mit R = *t*Bu vielfach (aber nicht immer) andere als die P_{n+m}-Gerüststrukturen aufweisen (vgl. hierzu etwa das P_3- und P_4-Ringe enthaltende $P_{10}\mathit{t}Bu_6$ sowie das einen P_7-Ring enthaltende $P_{11}\mathit{t}Bu_5$).

Nur am Rande sei bemerkt, dass sich die P-Atome der oligocyclischen Organophosphane wie die von Monophosphanen mit dreibindigem Phosphor oxidativ angreifen lassen: $R_3P: + \frac{1}{2}O_2$ bzw. $\frac{1}{8}S_8 \longrightarrow R_3P{-}O$ bzw. $R_3P{-}S$ (z. B. Bildung von $P_6\mathit{t}Bu_4O$, $P_7\mathit{t}Bu_5O$, $P_8\mathit{t}Bu_6O$, $P_3\mathit{t}Bu_3S$). Die Labilität gegenüber Luftsauerstoff nimmt mit steigendem P-Gehalt der Verbindungen und zunehmender Raumerfüllung der P-Gruppe ab.

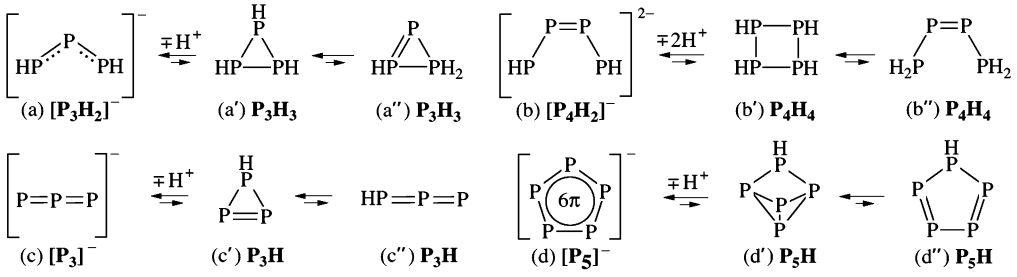


$P_{10}tBu_6$ $P_{11}tBu_5$

Abb. 14.64

2.2.4 Ungesättigte Phosphane (Phosphene)

Konstitutionsisomer mit monocyclischen gesättigten Phosphanen sind acyclische ungesättigte Phosphane (»Phosphene«), konstitutionsisomer mit bicyclischen gesättigten Phosphanen monocyclische ungesättigte Phosphane (»Cyclophosphene«) oder acyclische doppelt-ungesättigte Phosphane (»Phosphdiene«) usw., wie nachfolgende Beispiele lehren:



(a) $[P_3H_2]^-$ (a′) P_3H_3 (a″) P_3H_3 (b) $[P_4H_2]^-$ (b′) P_4H_4 (b″) P_4H_4

(c) $[P_3]^-$ (c′) P_3H (c″) P_3H (d) $[P_5]^-$ (d′) P_5H (d″) P_5H

Abb. 14.65

jedem Falle sind die gesättigten Phosphane (a′, b′, c′, d′) energieärmer als die entsprechenden ungesättigten (vgl. Abb. 14.65a, b, c, d), sodass nur erstere Verbindungen unter normalen Bedingungen existieren und Phosphene (z. B. HP=PH, HP_3 (c′)) höchstens als reaktive Intermediate nachweisbar oder in der Tieftemperaturmatrix isolierbar sind. Mit der Deprotonierung der betreffenden cyclischen Verbindungen (→ »Phosphenide«) werden allerdings die ungesättigten Phosphanformen (a, b, c, d) energetisch stabiler und lassen sich dann gegebenenfalls sogar isolieren. Auch nach Ersatz von H-Atomen gegen raumerfüllende organische Reste werden Phosphene »metastabiler« und lassen sich gegebenenfalls in Substanz isolieren. Nachfolgend sei zunächst auf Pentaphosphorcyclopentadienid, dann auf einige Phosphenid- und Diphosphenderivate eingegangen.

Pentaphosphorcyclopentadienid (Pentaphospholid) P_5^- (d; D_{5h}-Symmetrie) lässt sich in Form von verdünnten M^IP_5-Lösungen gewinnen. Salze M^IP_5 bilden sich etwa bei der Einwirkung von Natrium in siedendem Diglyme (= $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) bzw. von Lithiumdihydrogenphosphid $LiPH_2$ in siedendem Tetrahydrofuran auf weißen Phosphor oder – vorteilhafter – durch Einwirkung von Kaliumdihydrogenphosphid KPH_2 in siedendem Dimethylformamid (DMF, Me_2NCHO) auf roten Phosphor (Molverhältnis P_{rot} : KPH_2 ca. 2 : 1). In letzterem Falle entstehen praktisch nur die Polyphosphide KP_5 und K_2P_7H im Molverhältnis 2.5:1, von denen K_2PH_7 bei Anwendung geringer Solvensmengen größtenteils ausfällt, sodass weitgehend reine Lösungen von KP_5 in DMF erhalten werden. Die hohe Bildungstendenz von P_5^- beruht offensichtlich auf einer merklichen Mesomeriestabilisierung des P_5-Systems (6π-Elektronensystem; vgl. S. 864). Die roten, extrem oxidationsempfindlichen, verdünnten KP_5/DMF-Lösungen (c ca. $5 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1}) sind bei Raumtemperatur über Wochen beständig, zersetzen sich aber beim Konzentrieren oder bei Zugabe unpolarer Lösungsmittel unter Bildung

P-reicherer, gesättigter Phosphide (vorzugsweise K_2P_{16}, K_3P_{21}). Ähnlich wie das »hydridisostere« Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ vermag auch Pentaphosphacyclopentadienid P_5^- als η^5-Ligand in Übergangsmetallkomplexen zu wirken (z. B. Bildung von $[M(CO)_3(\eta^5\text{-}P_5)]^-$ mit M = Cr, Mo, W und von $[Mn(CO)_3(\eta^5\text{-}P_5)]$; zur Struktur vgl. Abb. 14.39). In der Existenz von P_5^- und η^5-P_5-Komplexen dokumentieren sich somit enge verwandtschaftliche Beziehungen (»Schrägbeziehung«) zwischen der Phosphor- und Kohlenstoffchemie.

Derivate von Phospheniden. Lösungen mit Salzen M^IP_3 des Triphosphaazid-Ions P_3^- (c) wurden bisher nicht gewonnen. Demgegenüber konnte das Triphosphenid-Ion $P_3H_2^-$ (a) in Form des violetten Salzes $Na(THF)_4^+P_3R_2^{*-}$ (THF = Tetrahydrofuran; R* = Si*t*Bu$_3$) isoliert werden (gewinnbar u. a. durch Reaktion von PCl_3 mit NaR* oder $(P_3R^*)_n$ mit NaR*, s. unten). Es weist ein planares, w-förmig gebautes SiPPPSi-Gerüst mit fast gleich langen PP-Bindungen auf (PP-Abstände im Mittel 2.10 Å; PPP-Winkel 104.2°; Na liegt in der P_3-Ebene und ist an die äußeren P-Atome ionisch gebunden). Erwartungsgemäß verwandelt sich $P_3R_2{*}PH{-}PH_2^-$ bei Protonierung in *cyclo*-P_3HR_2* mit der Struktur (a′). Die Oxidation führt zu $R_2{*}P_3{-}P_3R_2$* (vgl. Struktur von tBu$_2P_3{-}P_3t$Bu$_2$, S. 879) sowie zu P_6R_4* (Derivat von P_6H_4 (c) auf S. 878). Das Tetraphosphenid-Ion $P_4H_2^{2-}$ (b) ließ sich in Form des tiefroten Salzes $[Na(THF)_n^+]_2P_4R_2^{*2-}$ isolieren (gewinnbar aus P_4 + 2 NaR* in THF; *cis*-konfiguriertes Tetraphosphan-Gerüst). Das Ion $P_4R_2^{*2-}$ steht gemäß $2\,P_4R_2^{*2-} \rightleftharpoons P_8R_4^{*4-}$ mit seinem [2 + 2]-Cycloaddukt, dem Cyclotetraphosphan $P_4(PR^*)_4^{4-}$, im Gleichgewicht. Letzteres liegt in THF-Lösung auf der linken, in tBuOMe-Lösung auf der rechten Seite. Die Oxidation von $P_4R_2^{*2-}$ führt zu P_4R_2* (Derivat von P_4H_2 (a) auf S. 878), die Protolyse nicht zu einem Derivat von P_4H_4 (b), sondern unter PP-Bindungsspaltung gemäß $P_4R_2^{*2-} + 2\,H^+ \longrightarrow R^*PH_2 + {}^1/_n(P_3R^*)_n$ zu den Phosphanen R^*PH_2 sowie $(P_3R^*)_n$ (n möglicherweise 2 oder 3; vgl. Struktur von P_6H_2 (i) auf S. 880 bzw. P_9H_3 (n) auf S. 881).

Derivate RP=PR des Diphosphens (»Diphosphaalkene«) gewinnt man hauptsächlich durch Dehalogenierung von $RPCl_2$ z. B. mit Li, $NaC_{10}H_8$, LitBu, $LiCH(SiMe_3)_2$, $LiC(SiMe_3)_3$ Li-$Si(SiMe_3)_3$, $LiN(SiMe_3)_2$, $GeCl_2$ oder durch Kondensation von $RPCl_2$ und RPH_2, des Weiteren durch Umwandlung von Diphosphaalkenen:

$$RPCl_2 + Cl_2PR \xrightarrow{-\,4\,Cl} RP{=}PR \xleftarrow{-\,2\,HCl} RPCl_2 + H_2PR; \quad RP{=}PR' \xrightarrow[-\,R'H]{+\,HX} RP{=}PX$$

Beispiele der auf diese Weise erhältlichen und in Substanz isolierten, meist gelben bis roten, *trans*-konfigurierten, planaren oder nahezu planaren Diphosphaalkene mit sterisch überladenen Resten R sind etwa: $(Me_3Si)_3CP = PC(SiMe_3)_3$, Mes*P = PMes* (Mes* = 2,4,6-tBu$_3C_6H_2$, tBu = CMe_3; bei Bestrahlung in die *cis*-Form umwandelbar), Mes*P = PPh (PhP = PPh ist bereits oligomerisierungslabil), Cp*P = PCp* (Cp* = C_5Me_5), Mes*P = PX (X z. B. Cl, N*i*Pr$_2$, PtBu$_2$, OtBu, StBu), XP=PX (X z. B. $N(SiMe_2tBu)_2$). Die PP-Abstände betragen hierbei 2.00–2.04 Å (ber. für P=P 2.00 Å), die PPP-Winkel um 105°.

Die Diphosphaalkene sind sehr reaktiv und addieren z. B. HHal, Hal_2, LiR, Chalkogene (vgl. Abb. 14.66: Bildung von (a), (b)), cycloaddieren Carbene, 1,3-Diene (vgl. Abb. 14.66: Bildung von (c), (d)), lassen sich in andere Diphosphene umwandeln (s. oben) und reagieren mit Komplexfragmenten ML_n zu Diphosphenkomplexen (vgl. Abb. 14.66), wobei ML_n sowohl »end-on« (e) als auch »side-on« (f) und darüber hinaus nicht nur einmal, sondern auch zweimal (g) oder dreimal (h) gebunden sein kann (RP=PR kann in den Komplexen sowohl in der *trans*- als auch *cis*-Form vorliegen; nur erstere Formen sind in Abb. 14.66 wiedergegeben). Auch lassen sich Diphosphene alkylieren (z. B. Bildung von Mes*MeP = *P*Mes*$^+$; Reduktion zum grünen Radikal Mes*MeP = PMes* möglich).

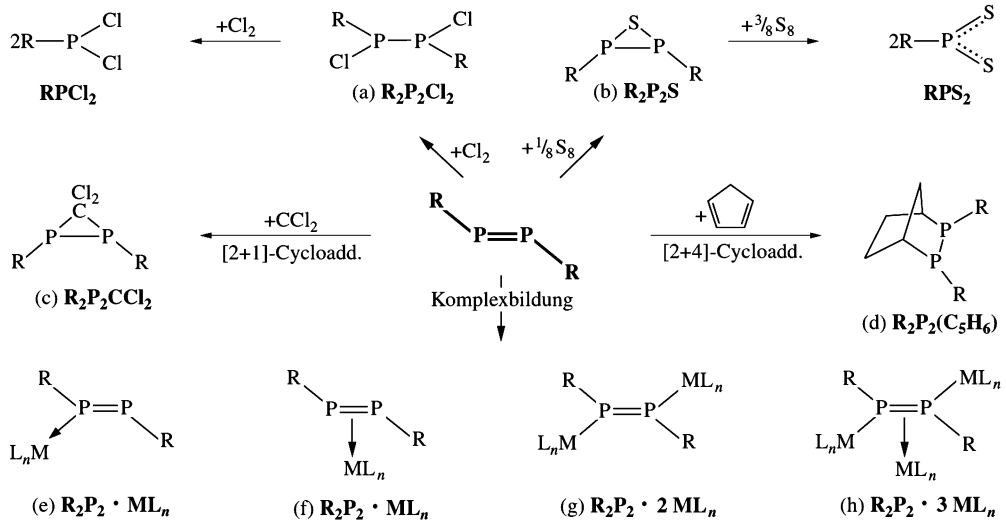


Abb. 14.66 Einige Reaktionen von Diphosphaalkenen.

2.3 Halogenverbindungen des Phosphors

Überblick

Systematik. Phosphor bildet **Halogenide** des Typus PX_3, P_2X_4 und PX_5; darüber hinaus sind die Halogenide P_3X_5 (X = I), P_4X_6 (X = F), P_4X_2 (X = Cl, Br), P_6X_6 (X = Cl, Br) und P_7X_3 (X = Br, I) bekannt (Tab. 14.10) sowie die Phosphor-Halogen-Kationen PX_4^+ (X = F, Cl, Br, I), $P_2X_5^+$ (X = Br, I), $P_3X_6^+$ (X = I) und $P_5X_2^+$ (X = Br, I). Sie leiten sich von den acyclischen Phosphanen P_nH_{n+2} (n = 1–4), von den cyclischen und oligocyclischen Phosphanen P_nH_n (n = 6), P_nH_{n-2} (n = 4) und P_nH_{n-4} (n = 7) oder vom Phosphoran PH_5 durch Ersatz aller Wasserstoffgegen Halogenatome ab bzw. stellen (formal) X^+-Addukte an bekannte oder unbekannte Halogenphosphane dar.

Daneben existieren gemäß Tab. 14.10 auch gemischte Tri- und Pentahalogenide $PX_mX_n^9$ ($m + n$ = 3 und 5), Polyhalogenide $PX_{<5}$, teilhalogenierte Wasserstoffverbindungen H_mPX_n sowie Pseudohalogenide PX_3 (X u. A. CN, NCO, NCS). Darüber hinaus bildet Phosphor Halogenidoxide des Typus POX_3 (»Phosphorylhalogenide«), $[POX]_x$ und $[PO_2X]_x$, die in ihrer Zusammensetzung den Nitrosyl- sowie Nitrylhalogeniden NOX_3, NOX und NO_2X entsprechen. Sie werden als Derivate der Phosphorsäure $PO(OH)_3$, der Metaphosphonsäure $[PO(OH)]_x$ und der Metaphosphorsäure $[PO_2(OH)]_x$ bei diesen Säuren zusammen mit anderen Sauerstoff-Halogen-Verbindungen des Phosphors besprochen. Bezüglich der »Thiophosphorylhalogenide« PSX_3 vgl. S. 917.

Strukturen. Die Trihalogenide PX_3, deren Beständigkeit wie die der Pentahalogenide mit steigender Masse des Halogens abnimmt (vgl. Tab. 14.10), sind trigonal-pyramidal (P an der Pyramidenspitze, C_{3v}-Symmetrie), die Pentahalogenide PX_5 trigonal-bipyramidal (P im Zentrum, D_{3h}-Symmetrie; vgl. S. 887) gebaut, während den »niederen Phosphorhalogeniden« P_2X_4 (»Dihalogenide«, *trans*-konformiert) und P_6X_6 (»Monohalogenide«, Sessel-konformiert) eine Struktur mit PP-Einfachbindungen zukommt. Bzgl. der Strukturen anderer Phosphorhalogenide vgl. Formeln (a)–(h) auf S. 890. Die PX-Abstände (vgl. Abb 14.67) entsprechen in allen Halogenverbindungen des Phosphors Einfachbindungen (ber. für PF/PCl/PBr/PI 1.74/2.09/2.24/2.43 Å; die kurzen PF-Abstände weisen auf zusätzliche elektrovalente PF-Bindungsanteile).

Tab. 14.10 Phosphorhalogenide[a-e] und -pseudohalogenide.[f]

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
PX_3[a,f] **Phosphor-trihalogenide** (Trihalogenphosphane)	PF_3[e] Farbloses Gas Smp. −151.5 °C Sdp. −101.2 °C ΔH_f = −946.3 kJ mol^{-1}	PCl_3 Farblose Flüssigk. Smp. −93.6 °C Sdp. −76.1 °C ΔH_f = −319.9 kJ mol^{-1}	PBr_3 Farblose Flüssigk. Smp. −41.5 °C Sdp. 173.2 °C ΔH_f = −198.9 kJ mol^{-1}	PI_3 Rote Kristalle Smp. 61.2 °C Sdp. > 200°/Zers. ΔH_f = −45.6 kJ mol^{-1}
P_2X_4 **Diphosphor-tetrahalogenide** (Tetrahalogendiphosphane)	P_2F_4[b] Farbloses Gas Smp. −86.5 °C Sdp. −6.2 °C	P_2Cl_4 Farblose Flüssigk. Smp. −28 °C Sdp. ~180 °C	P_2Br_4[b] (Als Zwischenprodukt nachgewiesen)	P_2I_4[b] Hellrote Krist. Smp. 125.5 °C ΔH_f = −82.73 kJ mol^{-1}
PX_5[c,d] **Phosphor-pentahalogenide** (Pentahalogen-phosphorane)	PF_5[e] Farbloses Gas Smp. −93.7 °C Sdp. −84.5 °C ΔH_f = −1596.8 kJ mol^{-1}	PCl_5 Farblose Kristalle Smp. 167 °C[g] Sblp. 150 °C ΔH_f = −444 kJ mol^{-1}	PBr_5 Rotgelbe Kristalle Zers. 84 °C ΔH_f = −46 kJ mol^{-1}	»PI5« Schwarzbraune Krist. Zers. 41 °C

a **Gemischte Phosphortrihalogenide PX_nX_n'** (gewinnbar durch Reaktion von PX_3 und PX_3'; nur im Falle X=F isolierbar): PF_2Cl (Smp. −164.8°, Sdp. −47.3 °C); $PFCl_2$ (Smp. −144.0°, Sdp. 13.85 °C); PF_2Br (Smp. −133.8°, Sdp. −16.1 °C); $PFBr_2$ (Smp. −115.0 °C, Sdp. 78.4 °C); PF_2I (Smp. −93.8°, Sdp. 26.7 °C).

b Man kennt auch P_3I_5, P_4F_6, P_6Cl_6, P_6Br_6, P_4Cl_2, P_4Br_2, P_7Cl_3 und P_7Br_3 sowie die Kationen PX_4^+ (X = F—I), $P_2X_5^+$ (X = Br, I), $P_3X_6^+$ (X = I) und $P_5X_2^+$ (X = Br, I).

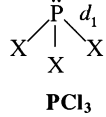
c Gemischte Phosphorpentahalogenide PX_nX_n' (gewinnbar durch Reaktion von PX_nX_{3-n}' mit X_2' bzw. von PF_5 mit BX_3'): PF_4Cl (Smp. −132°, Sdp. −43.4 °C); PF_3Cl_2 (Smp. −124°, Sdp. 2.5 °C); PF_2Cl_3 (Smp. −61°, Sdp. 50.4 °C); $PFCl_4$ (Smp. −30.5°, Sdp. 105.9 °C); PF_3Br_2 (Zers. 135 °C), $PFBr_4$ (Zers. 87 °C).

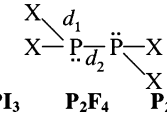
d **Phosphorpolyhalogenide $PX_{>5}$:** u. a. $PBr_7 = PBr_4^+Br_3^-$; $PBr_9 = PBr_4^+Br_5^-$; $PCl_6I = PCl_4^+ICl_2^-$; $PBrCl_5I = PCl_4^+BrICl^-$; $PBr_6I = PBr_4^+IBr_2^-$; $PBr_5ClI = PBr_4^+BrICl^-$; $PBr_4Cl_3 = PBr_4^+Cl_3^-$.

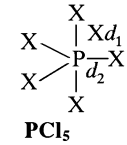
e **Teilhalogenierte Phosphorhydride: HPF_2** (Smp. −124.0°, Sdp. −64 °C; Gewinnung z. B.: $PF_2I + HI + Hg \longrightarrow HPF_2 + HgI_2$); $H_2P_2F_2$ (farbloses Gas; Gewinnung: $PF_2I + PH_3 \longrightarrow F_2P{-}PH_2 + HI$); HPF_4 (Smp. ≈ −89°, Sdp. −39 °C; Gewinnung: $H_3PO_3 + 4\,HF \longrightarrow HPF_4 + 3\,H_2O$; $PF_5 + Me_3SiH \longrightarrow HPF_4 + Me_3SiF$); H_2PF_3 (Smp. ≈ −51°, Sdp. 3.8 °C; Gewinnung: $H_3PO_2 + 3\,HF \longrightarrow H_2PF_3 + 2\,H_2O$; $PF_5 + 2\,Me_3SnH \longrightarrow H_2PF_3 + 2\,Me_3SnF$); H_3PF_2 (Gewinnung im Gemisch mit $PH_4^+F^- \cdot n\,HF$ aus P_2H_4 und fl. HF; 100 % Zersetzung in 2 Wochen bei −78 °C). Teiliodierte Phosphane H_nPI_{3-n} ($n = 1, 2$) wurden im Gleichgewichtsgemisch mit PH_3 und PI_3 nachgewiesen.

f **Phosphorpseudohalogenide PX_3:** $P(CN)_3$ (Smp. 203 °C); $P(NCO)_3$ (Smp. −2°, Sdp. 169.3 °C); $P(NCS)_3$ (Smp. −4°, Sdp. ≈ 120 °C bei 1.3 mbar); $PF(NCO)_2$ (Smp. −55°, Sdp. 98.7 °C); $PF_2(NCO)$ (Smp. −108°, Sdp. 12.3 °C); $PCl(NCO)_2$ (Smp. −50°, Sdp. 134.6 °C); $PCl_2(NCO)$ (Smp. −99°, Sdp. 104.5 °C); $PF_2(NCS)$ (Smp. −95°, Sdp. 90.3 °C); $PCl_2(NCS)$ (Smp. −76°, Sdp. 148 °C).

g 930 mbar.







	PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3	P_2F_4	P_2I_4	PF_5	PCl_5	PF_3Cl_2
d_1 [Å]	1.546	2.039	2.22	2.43	1.587	2.48	1.577	2.124	1.591
d_2 [Å]	–	–	–	–	2.281	2.21	1.534	2.020	1.539/2.001
∢XPX	97.4°	100.1°	101.0°	102°	99.1°	102°	90° /120°	90° /120°	89.3° /122.2°

Abb. 14.67

Die aus trigonal-bipyramidal gebauten Phosphoranderivaten PR_5 (R = anorganischer bzw. organischer Rest) durch geringe RPR-Winkelverkleinerungen und -vergrößerungen hervorgehende quadratisch-pyramidale Struktur (D_{3h}- und C_{4v}-Symmetrie; vgl. hierzu nachfolgende Formeln (b) und (a) sowie auch Pseudorotation von PR_5, S. 893) ist meist um etwa 20–30 kJ mol^{-1} energiereicher. Verbindungen PR_5 sind deshalb in der Regel trigonal-bipyramidal gebaut, wobei

die axiale PR-Bindung immer länger ist als die äquatoriale. Sind jedoch vier Reste R in der Weise miteinander verbunden, dass Phosphor das Zentrum zweier kleiner Ringe, d. h. das Zentrum eines »Spirocyclus« wird, so kann die Konformation (a) aus Ringspannungsgründen die energetisch bevorzugte werden (z. B. ist $MeP(OCH_2CH_2O)_2$ quadratisch-pyramidal strukturiert). Bilden andererseits drei Reste zusammen mit Phosphor einen kleineren Bicyclus, so beobachtet man gelegentlich auch die Konformation (c), die aus (b) durch RPR-Winkelveränderungen hervorgeht, die dem Übergang (b) → (a) gerade entgegengesetzt sind (vgl. Abb. 14.68):

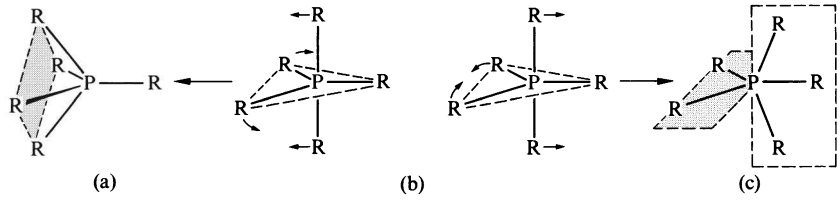


Abb. 14.68

Die Bevorzugung einer Gruppe R in trigonal-bipyramidalen Phosphoranderivaten PR'_nR_{5-n} für einen axialen (apicalen) Platz, die so genannte »Apicophilie«[21] wächst in der Reihenfolge (Me = CH_3; Ph = C_6H_5):

$$Ph < Me < NMe_2 < OMe < SMe < Cl < OPh < CF_3 < H < F.$$

Sperrigere Gruppen und/oder elektropositivere Gruppen und/oder Gruppen, die als π-Donator wirken, bevorzugen äquatoriale Plätze. Entsprechendes gilt allgemein für trigonal-bipyramidal gebaute Moleküle ER'_nR_{5-n} (R′ kann auch ein freies Elektronenpaar sein). Ist der Phosphoranphosphor Teil eines vier- oder fünfgliederigen Rings, so betätigt der Phosphor – unabhängig von der Apicophilie seiner fünf Bindungsnachbarn – eine axiale und eine äquatoriale Ringbindung.

Der wiedergegebenen Apicophilie-Reihe ist zu entnehmen, dass etwa die Wasserstoffatome in HPF_4 und H_2PF_3 oder die Chloratome in $PClF_4$, PCl_2F_3 und PCl_3F_2 oder die Methylgruppen in $MePF_4$ und Me_2PF_3 oder die Aminogruppen in $(R_2N)PF_4$ und $(R_2N)_2PF_3$ äquatorial gebunden sind. Eine besonders hohe Apicophilie besitzt Fluor, eine besonders niedrige haben Organylgruppen. Infolgedessen ist z. B. $MePF_4$ mit apicaler Methylgruppe um etwa 160 kJ mol^{-1} energiereicher als $MePF_4$ mit äquatorialem Methyl.

Nachfolgend werden zunächst Halogenderivate von Monophosphan (Phosphor(III)-halogenide), dann solche von Oligophosphanen (Phosphor(< III)-halogenide) und von Phosphoran (Phosphor(V)-halogenide) und im Anschluss hieran Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse bei Phosphorpentahalogeniden und anderen Elementhalogeniden besprochen. Technische Bedeutung haben insbesondere PCl_3, PCl_5 und $POCl_3$ erlangt.

Phosphor(III)-halogenide

Phosphortrifluorid PF_3 wird am besten durch Fluorierung von PCl_3 mittels ZnF_2 oder AsF_3 gewonnen. Es stellt ein farbloses, in kleiner Konzentration geruchloses Gas dar (vgl. Tab. 14.10 und zur Struktur oben) und ist wie CO giftig, da es gleich diesem mit Hämoglobin einen Komplex bildet, der die Sauerstoffatmung unterbindet (vgl. S. 555). Von Wasser wird es nur langsam, von Alkalien dagegen rasch unter Bildung von Phosphonsäure bzw. Phosphonaten hydrolysiert (vgl. PCl_3). Im Gegensatz zum AsF_3 wirkt es nur als sehr schwache Lewis-Säure, bildet aber mit wasserfreiem $NMe_4^+F^-$ (vgl. S. 498) in Acetonitril das NMe_4^+-Salz des farblosen Fluorokomplexes PF_4^- (pseudo-trigonal-bipyramidal; Abstände $PF_{ax}/PF_{äq}$ = 1.74/1.60 Å;

[21] apex (lat.) = Spitze.

$\sphericalangle F_{ax}PF_{ax}/F_{äq}PF_{äq} = 168.3/99.9°$; in Lösung fluktuierend; Zers. 150 °C in NMe_3, MeF, PF_3). PF_4^- hydrolysiert im Alkalischen über POF_2^- und HPO_2F^- letztendlich zu HPO_3^- und addiert H^+ bzw. HF unter Bildung von HPF_4 bzw. HPF_5^- (vgl. S. 891). Als äußerst schwache Brönsted-Base lässt sich PF_3 nur durch extrem starke Säuren wie SbF_5/HF protonieren ($PF_3 + SbF_5 + 2\,HF \longrightarrow HPF_3^+SbF_6^- \cdot HF$). Andererseits ist PF_3 eine sehr starke Lewis-Base, die mit vielen Lewis-Säuren stabile Komplexe bildet (z. B. $F_3P{\rightarrow}BH_3$) und z. B. in Metallcarbonylen das CO zu vertreten vermag (Näheres S. 2125).

Phosphortrichlorid PCl_3. Die technische Darstellung von PCl_3 erfolgt durch direkte Umsetzung von trockenem Chlorgas mit gasförmigem weißem Phosphor in einem Brenner:

$$\frac{1}{4}P_4 + 1\,\frac{1}{2}Cl_2 \longrightarrow PCl_3 + 320\,kJ$$

Der Phosphor entzündet sich dabei von selbst und verbrennt mit fahler Flamme, während in die gekühlte Vorlage ein Gemisch von Phosphortrichlorid PCl_3 (Hauptprodukt) und Phosphorpentachlorid PCl_5 destilliert. Um letzteres zu entfernen, fügt man zum Destillat etwas weißen Phosphor hinzu und destilliert erneut ($6\,PCl_5 + P_4 \longrightarrow 10\,PCl_3$). Die technische Gewinnung von PCl_3 erfolgt auch durch Einleiten von Chlor in eine P_4-haltige PCl_3-Lösung. Hierbei wird P_4 kontinuierlich zugegeben, gebildetes PCl_3 kontinuierlich abdestilliert.

Eigenschaften. Phosphortrichlorid (Struktur S. 886) ist eine farblose, stechend riechende, bei 75 °C siedende und bei −93.6 °C erstarrende Flüssigkeit (Dichte = $1.57\,g\,cm^{-3}$; MAK-Wert $3\,mg\,m^{-3}$ bzw. 0.5 ppm). Von Wasser wird PCl_3 sehr leicht unter Bildung von Phosphonsäure und Salzsäure zersetzt und raucht daher an feuchter Luft stark (geringe Mengen H_2O führen PCl_3 in $(POCl)_x$, eine paraffinähnliche feste Masse, über):

$$PCl_3 + 3\,HOH \longrightarrow HPO(OH)_2 + 3\,HCl$$

Ähnlich wie durch OH^- lässt sich das Chlorid von PCl_3 auch leicht durch andere Gruppen Y^- austauschen: $PCl_3 + 3\,Y^-$ (bzw. 3 HY) $\longrightarrow PY_3 + 3\,Cl^-$ (bzw. 3 HCl). So wird PCl_3 etwa durch Fluorid F^- in PF_3, durch Alkohole ROH in $P(OR)_3$, durch Thioalkohole RSH in $P(SR)_3$, durch Ammoniak in $P(NH_2)_3$, durch Amine R_2NH in $P(NR_2)_3$, durch Cyanid in $P(CN)_3$ bzw. durch Metallorganyle MR in PR_3 überführt. Die Umsetzung mit Carbonsäuren wird zur Synthese von Carbonsäurechloriden RCOCl genutzt: $PCl_3 + 3\,RCOOH \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,RCOCl$.

Phosphortrichlorid hat ausgeprägte reduzierende Eigenschaften. So wird es durch viele Oxidationsmittel (z. B. Chlorat, Schwefeltrioxid, Chromtrioxid) in Phosphorylchlorid $POCl_3$ (S. 916) übergeführt. Selbst molekularer Sauerstoff wirkt langsam oxidierend: $2\,PCl_3 + O_2 \longrightarrow 2\,POCl_3$. Mit Schwefel reagiert es unter Bildung von Thiophosphorylchlorid $PSCl_3$ (S. 917), mit Chlor unter Bildung von Phosphorpentachlorid PCl_5 (s. unten). Schwächer ausgeprägt ist die oxidierende Wirkung von PCl_3. Beispielsweise wird es von Arsen oder Antimon zu Phosphor reduziert.

Phosphortrichlorid stellt eine Lewis-Base dar und weist infolgedessen ganz allgemein eine starke Tendenz zur Bildung von **Trichlorphosphan-Komplexen** wie $Cl_3P{\rightarrow}BBr_3$, $Cl_3P{\rightarrow}PtCl_4$ oder $Ni(PCl_3)_4$ (vgl. S. 2125). Es kann aber auch als Lewis-Säure fungieren, wie die Komplexverbindungen PCl_4^- oder $Me_3N \longrightarrow PCl_3$ zeigen.

Das farblose Ion $:PCl_4^-$ ist in Form des Salzes $Et_4N^+PCl_4^-$ aus Methylenchlorid, das $Et_4N^+Cl^-$ und PCl_3 in gleichen Anteilen enthält, kristallisierbar. Es hat pseudotrigonal-bipyramidale Struktur (äquatoriales freies Elektronenpaar) mit zwei unterschiedlich langen axialen PCl-Bindungen (1.40/1.04 Å), aber gleichlangen äquatorialen PCl-Bindungen (2.04 Å; $\sphericalangle Cl_{ax}PCl_{ax}/Cl_{äq}PCl_{äq} = 171.4/95.7°$; die Winkel $Cl_{ax}PCl_{äq}$ betragen für das weiter/näher entfernte axiale Cl-Atom ca. 90/98°). Weniger unsymmetrisch gebaut sind die farblosen Ionen $:PBr_4^-$ und insbesondere $:PBr_2(CN)_2^-$ ($PBr_{ax} = 1.18/1.14$ Å bzw. 1.12/1.12 Å), symmetrisch gebaut das Ion PF_4^- (s. oben). Die diskutierten Strukturen muten wie Momentaufnahmen einer nucleophilen Substitution am

dreibindigen Phosphan an: $R_2PX + Nu^- \longrightarrow R_2PNu + X^-$. Das Nucleophil nähert sich hiernach dem Phosphor etwa in Richtung auf die PX-Bindung, wobei sich jene verlängert und ihren Winkel zu den beiden PR-Bindungen verkleinert (der RPR-Winkel ändert sich im Zuge der Substitution praktisch nicht). Im Übergangszustand sind die sich lösende und die sich bildende Bindung um 12–15 % länger als im Ausgangs- bzw. Endzustand der Substitution. Wie sich berechnen lässt, treten unsymmetrische lineare Gruppen $X{-}E \cdot\cdot X \rightleftharpoons X \cdot\cdot E{-}X$ mit doppeltem Stabilitätsminimum – wie sie in PX_4^-, aber auch in Verbindungen mit H-Brücken oder in Trihalogeniden X_3^- (s. dort) auftreten – immer bei weniger stabilen Addukten aus Lewis-Basen X^- und Lewis-Säuren EX_n auf (große mittlere Länge von d_{X-E} und $d_{E\cdots X}$).

Verwendung. PCl_3 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) ist Ausgangsprodukt für Phosphonsäure, Di- und Trialkylphosphite, Hydroxyethandiphosphonsäure, PCl_5, $POCl_3$, $PSCl_3$ und viele andere Phosphorverbindungen (Öladditive, Weichmacher, Flammschutzmittel, Insektizide).

Phosphortribromid PBr_3 bildet sich bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit flüssigem Brom, Phosphortriiodid PI_3 wird am Besten aus Iod und weißem Phosphor in trockenem reinem Kohlenstoffdisulfid gewonnen (vgl. Tab. 14.10) und bzgl. der Strukturen S. 886). Die Lewis-Acidität der Phosphortrihalogenide sinkt in der Reihe $PF_3 > PCl_3 > PBr_3 > PI_3$. Doch bildet selbst PBr_3 noch Komplexe (z. B. gelbes $Me_3P \longrightarrow PBr_3$; dimer über Br-Brücken). In gleicher Richtung wächst die Lewis-Basizität: z. B. Bildung von PX_2^+ (X = Br, I) als kurzlebige Intermediate bei der Reaktion von $Ag^+Al(OR)_4^-$ ($R = C(CF_3)_3$) mit PX_3 (s. unten). Für gemischte bzw. teilhydrierte Phosphortrihalogenide vgl. Tab. 14.10.

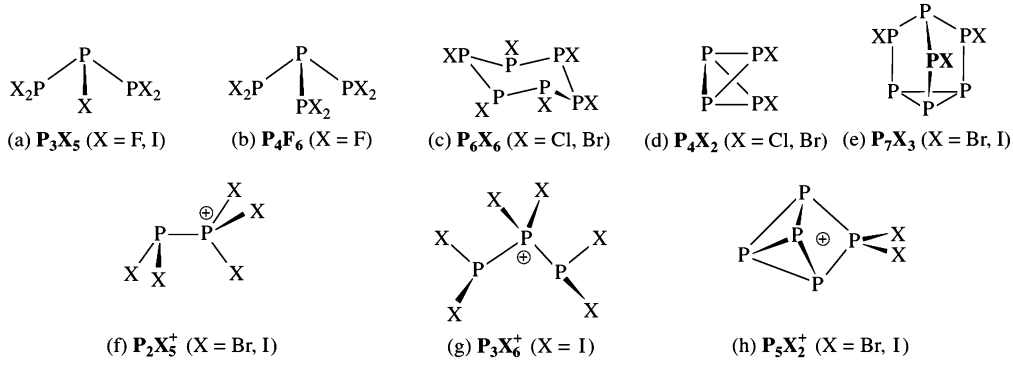
Phosphor (< III)-halogenide

Phosphor(II)-halogenide P_2X_4 (Tab. 14.10; Strukturen S. 886). P_2F_4 entsteht durch Enthalogenierung von PF_2I mit Hg ($2\,PF_2I + 2\,Hg \longrightarrow P_2F_4 + Hg_2I_2$) als stabiles farbloses Gas (bzgl. PF_2I vgl. Tab. 14.10). P_2F_4 dissoziiert im Gegensatz zu N_2F_4 (S. 799) erst bei vergleichsweisen hohen Temperaturen und niedrigen Drücken gemäß $F_2P{-}PF_2 \rightleftharpoons 2\,PF_2$ (Dissoziation ab ca. 350 °C, noch nicht vollständig bei 900 °C). Das durch Abschrecken des P_2F_4-Gases von 900 auf ca. −200 °C gewonnene Kondensat enthält neben PF_3 und P_2F_4 auch PF_2-Radikale sowie $P(PF_2)_3$ (s. unten). Mit Wasser erfolgt nach $2\,F_2P{-}PF_2 + H_2O \longrightarrow 2\,PHF_2 + F_2P{-}O{-}PF_2$ rasch Hydrolyse, mit HI entstehen PHF_2 und PF_2I. P_2Cl_4 bildet sich bei der Cokondensation von PCl_3 mit Cu-Dampf oder bei der elektrischen Durchladung eines Gemisches aus PCl_3 und H_2 als farblose Flüssigkeit. P_2Cl_4 ist zersetzlich ($P_2Cl_4 \longrightarrow PCl_3 + \frac{1}{x}(PCl)_x$), wenn auch weit weniger als N_2Cl_4 (S. 792). P_2Br_4 konnte bisher nur in Lösung als zersetzliches Produkt der Enthalogenierung von PBr_3 mit Mg oder P_4 bzw. der Reaktion von $(Et_2N)_4P_2$ mit HBr nachgewiesen werden. P_2I_4 (stabiler als P_2Cl_4 und P_2Br_4) liegt neben gelöstem PI_3 in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor: $2\,PI_3 \rightleftharpoons P_2I_4 + I_2$ (vgl. $2\,SX_2 \rightleftharpoons S_2X_2 + X_2$; S. 630). Man erhält das Tetraiodid durch Reaktion von P_{rot} bei 180 °C bzw. $P_{weiß}$ bei Raumtemperatur mit I_2 (in letzterem Falle bildet sich zunächst PI_3, das anschließend – etwas langsamer – von P_4 reduziert wird: $4\,PI_3 + \frac{1}{2}\,P_4 \longrightarrow 3\,P_2I_4$). Auch gemäß $8\,PH_3 + 5\,I_2 \longrightarrow P_2I_4 + 6\,PH_4I$ ist P_2I_4 zugänglich. Es fällt in Form oxidations- und hydrolyseempfindlicher roter Kristalle an und reagiert mit Schwefel unter Addition von S-Atomen an die freien Elektronenpaare der P-Atome (ziegelrotes P_2I_4S; orangerotes $P_2I_4S_2$).

Phosphor(II/I)-halogenide P_nX_{n+2} stellen bisher wenig untersuchte Verbindungen dar. Farblosflüssiges P_4F_6 (b) ($n = 4$; Smp. −66 °C, Zers. > 10 °C) entsteht – wie erwähnt – in kleiner Ausbeute durch P_2F_4-Thermolyse, darüber hinaus auch durch Reaktion von $P(SnR_3)_3$ (R = Butyl C_4H_9) mit $PBrF_2$ ($P(SnR_3)_3 + 3\,PBrF_2 \longrightarrow P(PF_2)_3 + 3\,R_3SnBr$; bzgl. $PBrF_2$ vgl. Tab. 14.10). P_3I_5 (a) ($n = 3$) ist bisher nur in Lösung nachgewiesen worden. Es bildet sich durch mehrwöchige Reduktion von PI_3 mit Zn in $PSCl_3$.

Phosphor(I)-halogenide P_nX_n. Das Halogenid P_6Cl_6 bildet sich durch Reduktion von PCl_3 mit LiH bei −40 °C in Tetrahydrofuran (THF) neben PH_3, P_6Br_6 durch Reduktion von PBr_3 mit reaktivem Mg bei −60 °C in THF neben P_4 und P_2Br_4. Die erhaltenen Lösungen (0.01 molar) sind hellgelb und bei Raumtemperatur nur einige Stunden haltbar. Die monocyclischen P_6X_6-Moleküle weisen sesselförmigen Bau auf (c). P_6Cl_6 reagiert mit LiPh glatt zu P_6Ph_6, das sich in P_5Ph_5 umlagert. Die Hydrolyse führt nach $P_6X_6 + 12\,H_2O \longrightarrow 2\,PH_3 + 4\,H_3PO_3 + 6\,HX$ vollständig zu Monophosphan und Phosphorsäure. P_2Cl_2, ein Chlorderivat von Diphosphen HP=PH, ließ sich komplexchemisch in Form von $(CO)_5W_3P_2Cl_2$ stabilisieren.

Phosphor(< I)-halogenide. Beispiele für bicyylische Halogenphosphane P_nX_{n-2} sind das durch vorsichtige Bromierung von P_4 mit Br_2 in CS_2-Lösung zugängliche P_4Br_2 (d) und das daraus durch Reaktion mit Me_3SnCl gewinnbare P_4Cl_2 (d). In beiden Fällen entstehen jeweils Isomere mit *exo,exo-* und *exo,endo*-Konfiguration. Unter den tricyclischen Halogenphosphanen P_nX_{n-4} ließen sich P_7X_3 (e) mit X = Br, I in Lösung nachweisen.



(a) $\mathbf{P_3X_5}$ (X = F, I) (b) $\mathbf{P_4F_6}$ (X = F) (c) $\mathbf{P_6X_6}$ (X = Cl, Br) (d) $\mathbf{P_4X_2}$ (X = Cl, Br) (e) $\mathbf{P_7X_3}$ (X = Br, I)

(f) $\mathbf{P_2X_5^+}$ (X = Br, I) (g) $\mathbf{P_3X_6^+}$ (X = I) (h) $\mathbf{P_5X_2^+}$ (X = Br, I)

Abb. 14.69

Phosphor-Halogen-Kationen. Setzt man die Trihalogenide PX_3 (X = Br, I) in Anwesenheit von $AgZ = Ag^+Al(OR)_4^-$ (R = $C(CF_3)_3$) in Methylenchlorid bei tiefen Temperaturen mit PX_3, P_2X_4 bzw. P_4 um, so bilden sich über kurzlebige, zunächst entstehende, mit Carbenen CX_2 und Silylenen SiX_2 isovalenzelektronische Kationen PX_2^+ ($PX_3 + AgZ \longrightarrow PX_2^+Z^- + AgX$) die Kationen $P_2X_5^+$ (f), $P_3X_6^+$ (g) oder $P_5X_2^+$ (h) als Folge der Reaktionen:

$$PX_3 + PX_2^+ \longrightarrow P_2X_5^+; \quad P_2X_4 + PX_2^+ \longrightarrow P_3X_6^+; \quad P_4 + PX_2^+ \longrightarrow P_5X_2^+$$

Analog PX_2^+ entstehen offenbar kurzlebige Kationen $P_2X_3^+$ aus P_2X_4 (X = I) und AgZ.

Die Kationen PX_4^+ (Näheres unten), $P_2X_5^+$ und $P_3X_6^+$ sind Glieder der homologen Reihe $[P_nX_{n+3}]^+$ ($n = 1,2,3$; Oxidationsstufen von Phosphor: +V, +III, +2.33), die Kationen PX_2^+ und $P_2X_3^+$ solche der Reihe $[P_nX_{n+1}]^+$ ($n = 1,2$; Oxidationsstufen +III, +II) und die Kationen $P_5X_2^+$ solche der Reihe $[P_nX_{n-3}]^+$ ($n = 5$; Oxidationsstufe +0.6; bisher keine Beispiele für Kationen der Reihe $[P_nX_{n-1}]^+$). Sowohl Pentabromdiphosphonium $P_2Br_5^+$ (f) als auch Pentaioddiphosphonium $P_2I_5^+$ (f) sowie Hexaiodtriphosphonium $P_3I_6^+$ (g) verhalten sich in CH_2Cl_2-Lösung fluktuierend, wobei die Dynamik nach NMR-spektroskopischen Studien offensichtlich auf folgende Gleichgewichte zurückgeht: $P_2Br_5^+ \rightleftharpoons PBr_2^+ + PBr_3$; $2\,P_2I_5^+ \rightleftharpoons PI_4^+ + P_3I_6^+$ ($K = 0.57$ bei −30 °C); *acyclo*-$P_3I_6^+ \rightleftharpoons$ *cyclo*-$P_3I_6^+$. Farbloses Dibrompentaphosphonium $P_5Br_2^+$ (h) ließ sich als temperatur-, luft- und hydrolyseempfindliches, bei −30 °C metastabiles Salz $P_5Br_2^+Z^-$ isolieren. Dem Kation liegt der für P_5H postulierte P_5-Käfig zugrunde (S. 868); es stellt das Br^+-Addukt von Brompentaphosphan(1) dar, in das es sich vielleicht unter geeigneten Bedingungen überführen lässt (weitere Derivate P_5R und $P_5R_2^+$ sind bisher unbekannt; auch ließ sich Diiodpentaphosphonium $P_5I_2^+$ (h) bisher nicht isolieren).

Phosphor(V)-halogenide

Phosphorpentafluorid PF_5 (Tab. 14.10; Struktur S. 886) kann u. a. durch Fluorierung von PCl_5 mittels AsF_3 als farbloses, hydrolyseempfindliches Gas gewonnen werden und stellt eine starke Lewis-Säure dar, die mit Aminen, Phosphanen, Ethern und anderen Lewis-Basen Addukte (z. B. $F_5P \leftarrow NMe_3$, $F_5P \leftarrow PMe_3$) bildet und mit Metallfluoriden und anderen Fluoriddonatoren (z. B. $SF_4 \longrightarrow SF_3^+ + F^-$, $NO_2F \longrightarrow NO_2^+ + F^-$) zu oktaedrisch gebauten Fluorokomplexen PF_6^- (isoelektronisch mit SF_6, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}) zusammentritt. Die den Hexafluorophosphaten MPF_6 zugrunde liegende Säure kann hierbei ebensowenig wie die Säure H_2SiF_6 (S. 1094) in wasserfreiem Zustand isoliert werden, da sie wie diese unter HF-Abspaltung zerfällt. Wässerige HPF_6-Lösungen enthalten die Ionen H_3O^+ und PF_6^-. Ähnlich wie F^- addieren sich die Ionen SH^- und S^{2-} an PF_5 (Bildung von F_5PSH^-, das zu $F_4PS_2PF_4^{2-}$ mit viergliederigem P_2S_2-Ring kondensiert, sowie von $F_5PSPF_5^{2-}$). Gegenüber sehr starken Lewis-Säuren vermag PF_5 auch als Fluoriddonator, d. h. als Lewis-Base aufzutreten, z. B. $PF_5 + 3\,SbF_5 \longrightarrow PF_4^+Sb_3F_{16}^-$.

In den Fluorphosphoranen HPF_4, H_2PF_3 und H_3PF_2 (Tab. 14.10) sind äquatoriale Fluoratome durch H-Atome ersetzt. Die Verbindungen vermögen wie PF_5 als Lewis-Säuren und -Basen zu wirken (z. B. $HPF_4 + F^- \longrightarrow HPF_5^-$; $H_2PF_3 + F^- \longrightarrow$ *trans*-$H_2PF_4^-$; $H_3PF_2 + F^- \longrightarrow$ statt $H_3PF_3^-$ u. a. PF_6^-, PH_3; $HPF_4 + 2\,SbF_5 \longrightarrow HPF_3^+Sb_2F_{11}^-$; $H_2PF_3 + SbF_5 \longrightarrow H_2PF_2^+SbF_6^-$; $H_3PF_2 + SbF_5 \longrightarrow H_3PF^+SbF_6^-$). In Anwesenheit von Basen wie Me_3N zersetzen sich die Phosphorane unter Abspaltung von HF, das sich an die Base und ein unversehrtes Molekül Phosphoran addiert (z. B. $2\,HPF_4 + NMe_3 \longrightarrow PF_3 + Me_3NH^+F^- + HPF_4 \longrightarrow PF_3 + Me_3NH^+HPF_5^-$).

Phosphorpentachlorid PCl_5. Die technische Darstellung von PCl_5 erfolgt in mit Blei ausgekleideten Türmen, in welchen man PCl_3 (von oben) und Cl_2 (von unten) einander entgegenführt:

$$PCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons PCl_5 + 124\,kJ$$

PCl_5 sammelt sich am Boden an und wird dort (mit einer Schnecke) ausgetragen.

Physikalische Eigenschaften. PCl_5 stellt im reinen Zustand eine weiße, gewöhnlich aber wegen teilweiser Spaltung in PCl_3 und Cl_2 grünlich weiße Masse dar (MAK-Wert 1 mg m^{-3}). Beim Erhitzen unter Normaldruck sublimiert Phosphorpentachlorid bei 159 °C, ohne zu schmelzen. Der Schmelzpunkt kann nur im geschlossenen Rohr unter dem eigenen Druck der Dissoziationsprodukte PCl_3 und Cl_2 bestimmt werden und liegt dann bei 160.5 °C. Als endotherme Reaktion nimmt die Spaltung in Phosphortrichlorid und Chlor mit steigender Temperatur zu. Bei 180 °C sind rund 40 %, bei 250 °C rund 80 % des Phosphorpentachlorids dissoziiert, und bei 300 °C besteht der Dampf fast völlig aus den Dissoziationsprodukten. Dementsprechend nimmt der bei niedriger Temperatur nahezu farblose Dampf mit steigender Temperatur immer mehr die Farbe des Chlors an. In einer Atmosphäre von Chlorgas oder Phosphortrichlorid-Dampf verdampft Phosphorpentachlorid gemäß dem Massenwirkungsgesetz (Verschiebung des Bildungsgleichgewichts nach rechts) nahezu unzersetzt.

Strukturen. Phosphorpentachlorid zeigt die Erscheinung der Bindungsisomerie. So ist PCl_5 im gasförmigen Zustand trigonal-bipyramidal gebaut (S. 886, bezüglich der Pseudorotation von PCl_5 vgl. S. 893). Im festen, kristallisierten Zustand liegt PCl_5 in ionischer Form als $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ vor, wobei das PCl_4^+-Ion (isoelektronisch mit $SiCl_4$) tetraedrisch, das PCl_6^--Ion (isoelektronisch mit noch unbekanntem SCl_6) oktaedrisch gebaut ist. Der PCl-Abstand beträgt im PCl_4^+-Ion 1.97, im PCl_6^--Ion 2.04 Å (zum Vergleich PCl_3: 2.04 und PCl_5: 2.12/2.02 Å; S. 886). Scheidet man PCl_5-Gas rasch an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfinger ab, so besteht der erhaltene Festkörper aus PCl_5-Molekülen, die sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur in $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ umlagern. In unpolaren Lösungsmitteln löst sich PCl_5 teils monomer (z. B. in Benzol C_6H_6, Kohlenstoffdisulfid CS_2), teils dimer (z. B. in Kohlenstofftetrachlorid CCl_4). Im

dimeren Molekül $(PCl_5)_2$, das auch in der Gasphase untergeordnet vorliegt, sind die Phosphoratome über zwei Chlorbrücken miteinander verknüpft (jedes P ist oktaedrisch von 6 Cl umgeben; die beiden Cl-Oktaeder haben eine gemeinsame Kante). In polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril MeCN oder Nitrobenzol $PhNO_2$ löst sich PCl_5 ionisch als $[PCl_4]^+[PCl_6]^-$ bzw. – bei sehr kleiner Konzentration – auch als $[PCl_4]^+Cl^-$.

Chemische Eigenschaften. Wegen der leichten Abspaltbarkeit von Chlor wird Phosphorpentachlorid vielfach als Chlorierungsmittel benutzt. An der Luft zieht Phosphorpentachlorid Wasser an und geht in Phosphorylchlorid bzw. – auf dem Wege über rasch weiter hydrolysierende Zwischenstufen – letztendlich in Phosphorsäure sowie Chlorwasserstoff über und raucht daher an feuchter Luft:

$$PCl_5 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,H_2O} POCl_3 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,H_2O} PO(OH)Cl_2 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,H_2O} PO(OH)_2Cl \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,H_2O} PO(OH)_3.$$

Ähnlich wie mit Wasser reagiert PCl_5 mit vielen anderen Stoffen unter Substitution des Chlors. So wird es etwa durch Fluorid F^- in PF_6^-, durch Ammoniak NH_3 in $P(NH_2)_4^+Cl^-$ und andere Phosphor-Stickstoff-Chlor-Verbindungen (S. 930), durch Anilin $PhNH_2$ in Cl_3PNPh, durch Hydrazin N_2H_4 in $Cl_3PN{-}NPCl_3$, durch Phosphorpentaoxid bzw. -sulfid P_2O_5 bzw. P_2S_5 in $POCl_3$ bzw. $PSCl_3$ überführt. Die Umsetzung mit Säuren gemäß: $AcOH + PCl_5 \longrightarrow AcCl + POCl_3 + HCl$ wird zur Synthese von Säurechloriden genutzt (Ac z. B. RCO, R_2PO, RPO(OH)).

Wie PF_5 stellt auch PCl_5 eine Lewis-Säure dar und bildet z. B. mit Chloriddonatoren Chlorokomplexe PCl_6^-. Außerdem wirkt PCl_5 als Lewis-Base und verbindet sich mit vielen lewissauren Chloridakzeptoren zu Phosphonium-Salzen gemäß: $PCl_5 + MCl_n \longrightarrow PCl_4^+[MCl_{n+1}]^-$ (MCl_n z. B. BCl_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$, $SnCl_4$, PCl_5 (vgl. festes PCl_5), $SbCl_5$, $NbCl_5$).

Verwendung. PCl_5 (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) dient vor allem als Chlorierungsmittel in der organischen Chemie sowie zur Gewinnung von seinerseits in Kunststoffe verwandelbares Phosphornitriddichlorid $PNCl_2$ (S. 930).

Phosphorpentabromid PBr_5 entsteht durch Bromierung von PBr_3 mit überschüssigem Brom in Form rotgelber, hydrolyseempfindlicher Kristalle (Tab. 14.10), die sich aus Ionen $PBr_4^+Br^-$ aufbauen. Die Verbindung zersetzt sich bereits oberhalb von 35 °C in PBr_3 und Br_2. Zum Unterschied von PF_5 und PCl_5 bildet sie mit Metallbromiden keine Bromokomplexe PBr_6^-, sondern wird von Br^- reduziert: $PBr_5 + Br^- \longrightarrow PBr_3 + Br_3^-$.

Phosphorpentaiodid PI_5 liegt in Lösung in Form von PI_3/I_2-Gemischen und in fester Phase als Cokristallisat von PI_3 und I_2 ohne wesentliche Charge-Transfer-Bindungsbeziehungen vor. Letztere werden erst zwischen Lewis-basischeren Phosphanen und Iod beobachtet und verstärken sich bei gleichzeitiger Verlängerung und zunehmender Abionisation von Iodid mit der Phosphanbasizität; $d_{Ia}I$ 2.715 Å (I_2), 2.829 Å (Me_3NI_2), 3.005 Å (Ph_3AsI_2), 3.161 Å (Ph_3PI_2), 3.326 Å ($tBu_3PI^+I^-$). Das blassgelbe 1Tetraiodphosphonium-Ion PI_4^+ entsteht als zersetzliches Hexafluoroarsenat gemäß: $2\,I_2 + AsF_6^- + PI_3 \longrightarrow PI_4AsF_6^- + I_3^-$; $PI_4^+AsF_6^- \longrightarrow PF_3 + AsF_3 + 2\,I_2$ (instabiler ist $PI_4^+SbF_6^-$).

Gemischte Phosphor (V)-halogenide. Bei einer Reihe gemischter Pentahalogenide $PX_{5-n}X'_n$ lassen sich die bei PCl_5 im gasförmigen und kristallinen Zustand beobachteten Bindungsisomeren bei Zimmertemperatur getrennt isolieren. So erhält man z. B. PCl_4F, PCl_3F_2, PCl_2F_3, $PClF_4$, PBr_4F, PBr_2F_3 bei der Darstellung in Form von Gasen oder Flüssigkeiten (Tab. 14.10), deren Moleküle trigonal-bipyramidal gebaut sind (Fluorid in axialer Position). Bei mehrtägigem Stehen in kondensierter Phase verwandeln sie sich in ionisch aufgebaute isomere Festsubstanzen z. B.: $PCl_4^+F^-$ (Smp. 177 °C), $PBr_4^+F^-$ (Smp. 87 °C), $PCl_4^+PF_6^-$ (Sblp. 135 °C), $PBr_4^+PF_6^-$ (Sblp. 135 °C). Die Vorgänge sind in der Wärme reversibel. PBr_4Cl hat den Bau $PBr_4^+Cl^-$.

Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse

Intramolekulare Vorgänge. Trigonal-bipyramidal gebaute Moleküle EX_5 (z. B. PF_5, PCl_5, AsF_5) stellen im allgemeinen nicht-starre (fluktuierende) Moleküle dar, in welchen sich die Gruppen X in der nachfolgend dargestellten Weise umordnen. An der Bewegung nehmen zwei axiale (apicale) und zwei äquatoriale Reste teil (in Abb. 14.70 durch 1 und 5 sowie 2 und 3 symbolisiert). Eine äquatoriale Gruppe, der sogenannte »Fix-« oder »Angelpunkt« (in Abb. 14.70 z. B. der Rest 4) ist jeweils an der Bewegung nicht beteiligt:

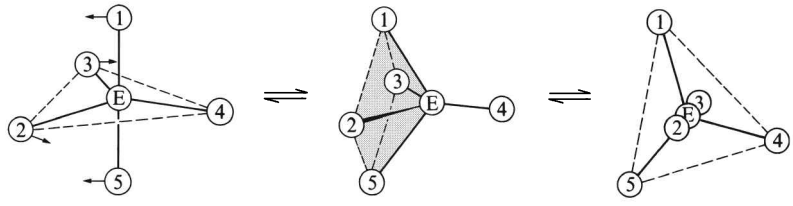


Abb. 14.70

Abb. 14.70 im einzelnen zu entnehmen ist, bewegen sich die beiden axialen Reste 1 und 5 in einer durch diese Reste sowie den Fixpunkt gegebenen Ebene aufeinander zu (Verkleinerung des Winkels 1–E–5 von 180 auf 120°), während sich gleichzeitig die beiden äquatorialen Gruppen 2 und 3 in der Äquatorebene voneinander wegbewegen (Vergrößerung des Winkels 2–E–3 von 120 auf 180°). Im Übergangszustand ist das Molekül quadratisch-pyramidal $\sphericalangle$ 1–E–5 $=\sphericalangle$ 2–E–3.

Man bezeichnet den Umlagerungsvorgang, bei dem die ER_5-Eduktmoleküle scheinbar durch Drehung um 90° (in Abb. 14.70 um die 2–E–3-Winkelhalbierende) in die ER_5-Produktmoleküle übergehen, nach dem Entdecker R. S. Berry als **»Berry-Pseudorotation«**[22]. Durch fortwährende Wiederholung dieser Pseudorotation wandern dann – bei stets unterschiedlichem Fixpunkt – alle äquatorialen Reste der Reihe nach in axiale Positionen, dann wieder zurück in äquatoriale usw. In rasch »pseudorotierenden« trigonal-bipyramidalen Molekülen ER_5 wie z. B. PF_5 (Pseudorotationsfrequenz ca. $10^5\ s^{-1}$ bei Raumtemp.; Barriere $< 20\ kJ\,mol^{-1}$), PCl_5 (Pseudorotationsfrequenz ca. $10^2\ s^{-1}$ bei Raumtemp.), $SbMe_5$, $Fe(CO)_5$, $Fe(PF_3)_5$ usw. verhalten sich demnach die Gruppen R im zeitlichen Mittel so, als wären sie gleichartig mit E verknüpft.

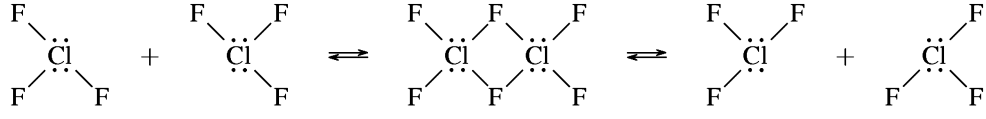
Im Gegensatz zu den trigonal-bipyramidal gebauten Molekülen ER_5 neigen oktaedrisch gebaute Moleküle ER_6 (z. B. SF_6, PF_6^-, SiF_6^{2-}, $Te(OH)_6$, XeO_6^{4-}) ähnlich wie die tetraedrisch gebauten Verbindungen (S. 765) im Allgemeinen nicht zu Pseudorotationen. Ausnahmen bilden einige Komplexverbindungen wie $M(PR_3)_4H_2$, (M = Fe, Mn). Kleinere Pseudorotationsbarrieren weisen demgegenüber Moleküle $ER_{>6}$ auf. So unterliegt das pentagonal-bipyramidale IF_7 einer raschen Pseudorotation. Auch im Falle von Molekülen $:ER_n$ und $\ddot{E}R_n$, in denen das Zentralelement E sowohl gebundene Atome oder Atomgruppen R als auch freie Elektronenpaare aufweist (pseudo-tetraedrische, -trigonal-bipyramidale, -oktaedrische, -pentagonal-bipyramidale Moleküle z. B. $:NH_3$, $\ddot{O}H_2$, $:SF_4$, $:IF_5$, $:XeF_6$) beobachtet man vielfach Ligandenumordnungsprozesse durch Pseudorotation (vgl. hierzu auch S. 765).

Wird in PF_5 ein Fluor gegen eine Gruppe R ausgetauscht, welche wie der CH_3- oder $N(CH_3)_2$-Rest einen äquatorialen Platz bevorzugt (s. unten), so nimmt die betreffende Gruppe (zumindest bei Temperaturen $<\sim 50\,°C$) nicht an der Pseudorotation teil. Es findet dann nur ein paarweiser

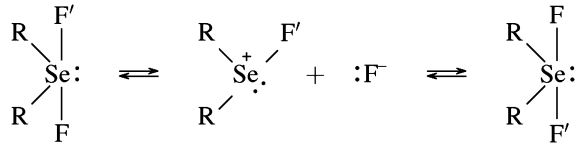
[22] Außer durch Pseudorotation kann die Umordnung der Reste R in ER_5 unter besonderen Umständen (z. B. wenn drei Reste R zusammen mit E Bestandteile kleiner mehrcyclischer Ringe sind) auch durch **Turnstile Rotation** in der Weise erfolgen, dass sich die aus einem äquatorialen und einem axialen Rest bestehende Ligandengruppe gegen die aus den verbleibenden Resten zusammengesetzte Gruppe dreht, wobei das Zentralelement E den Drehpunkt bildet.

wechselseitiger Austausch von axial und äquatorial gebundenen Fluoratomen mit R als Fixpunkt statt. Substituiert man zwei Fluoratome durch derartige Reste R, so nimmt die Frequenz der Pseudorotation unter Normalbedingungen ab, da die Rotation in jedem Falle zu einer energetisch ungünstigeren Molekülkonformation mit axial gebundenem Rest R führt. Nur dann, wenn wie im Falle von Cl_2PF_3 die Konformationen mit axial oder äquatorial gebundenen Resten vergleichbaren Energieinhalt haben, beobachtet man auch im Falle von R_2PF_3 rasche Pseudorotation, wobei dann allerdings dem stabileren Konformeren eine höhere Lebensdauer zukommt. Analoges wie für die PF_5-Derivate trifft allgemein für Derivate $R'ER_4$ und R'_2ER_3 von trigonal-bipyramidal gebauten Molekülen ER_5 zu.

Intermolekulare Vorgänge. Führt der intramolekulare Gruppenaustausch durch Pseudorotation eines trigonal-bipyramidal bzw. auch pseudo-trigonal-bipyramidal gebauten Moleküls $ER_n'R_{5-n}$ (R' = Atomgruppe bzw. Elektronenpaar) zu einer energetisch ungünstigen Molekülkonformation (s. oben), so erfolgt sie erst bei entsprechend hohen Temperaturen. Da Ligandenaustauschprozesse häufig ohne allzu hohe Hemmung rascher auch intermolekular ablaufen können, beobachtet man in den angesprochenen Fällen vielfach statt einer intramolekularen Pseudorotation Umlagerungen auf letztgenannte Weise. So erfolgt etwa der Fluoraustausch in T-förmig gebautem Chlortrifluorid ClF_3 (pseudotrigonal-bipyramidales Zentrum, zwei freie Elektronenpaare) anders als in PF_5 nicht intra-, sondern intermolekular, und zwar auf assoziativem Wege:



Ebenfalls intermolekular, aber auf dissoziativem Wege wird Fluor etwa in pseudotrigonal-bipyramidal gebautem Diorganylselendifluorid R_2SeF_2 (pseudotrigonal-bipyramidales Zentrum, ein freies Elektronenpaar) ausgetauscht:



Erwartungsgemäß wächst hierbei die Fluorid-Austauschgeschwindigkeit mit steigender Sperrigkeit der selengebundenen Organylreste R ($Me < CH_2Me < CHMe_2 < CMe_3$; vgl. hierzu sterische Beschleunigung von S_{N1}-Prozessen).

2.4 Chalkogenverbindungen des Phosphors

Überblick

Systematik. Phosphor bildet monomolekulare **Oxide** P_4O_n (n = 6–10, 18) sowie P_8O_{14}, **Sulfide** P_4S_n (n = 2–10) und **Selenide** P_4Se_n (n = 3–5) sowie P_2Se_5, darüber hinaus hochmolekulare Oxide $(P_2O_5)_x$ und – noch wenig erforschte – hochmolekulare Sulfide $(PS_n)_x$ sowie Selenide $(PSe_n)_x$; binäre **Telluride** des Phosphors sind bisher unbekannt.[23] Tetraphosphorhexa-

[23] Man kennt auch **Oxidsulfide** des Phosphors $P_4O_nS_{10-n}$ (n = 1–9), z. B.: $P_4O_6S_4$ (gewinnbar aus P_4O_{10} + P_4S_{10}; Smp. 110 °C, Sdp. 295 °C; P_4O_6-Grundgerüst, exoständige, P-gebundene S-Atome), $P_4O_4S_6$ (gewinnbar aus $POCl_3$ + $(Me_3Si)_2S$; Smp. 290–295 °C; P_4S_6-Gerüst analog P_4O_6, exoständige, P-gebundene O-Atome). Weitere Oxidsulfide leiten sich von anderen Phosphorsulfiden oder -oxiden durch Ersatz einiger S- durch O-Atome oder O- durch S-Atome ab, z. B. $P_4O_4S_3$ (gewinnbar aus P_4S_3 + Luft), P_4OS_3 (bisher nur matrixisoliert; zwei Formen mit exoständigem O an P_4S_3, eine Form mit POP-Brücke in P_4S_3), P_4O_6S (P_4O_6-Struktur, exoständiger Schwefel). Darüber hinaus kennt man **Oxidselenide** $P_4O_6Se_n$ (n = 1–4; P_4O_6-Grundgerüst, exoständige Se-Atome), **Sulfidselenide** $P_4S_nSe_{3-n}$ (n = 1, 2) sowie **Sulfidtelluride** $P_4S_nTe_{3-n}$ (n = 1, 2) des Phosphors, die durch Zusammenschmelzen der Elemente entstehen.

und -decaoxid P_4O_6 und P_4O_{10}, die man aus historischen Gründen als »Phosphortrioxid« P_2O_3 und »Phosphorpentaoxid« P_2O_5 bezeichnet, sind Anhydride der Phosphon- und Phosphorsäure ($P_2O_3/P_2O_5 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_3/2\,H_3PO_4$; s. dort). Die durch Thermolyse von P_2O_3 erhältliche und als »Phosphortetraoxid« P_2O_4 bezeichnete Mischung von P_4O_7, P_4O_8 und P_4O_9 (mittlere Molekülmasse P_4O_8) kann als gemischtes Anhydrid der Phosphon- und Phosphorsäure angesehen werden ($P_2O_4 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + H_3PO_4$).

Außer den erwähnten, unter Normalbedingungen isolierbaren Phosphorchalkogeniden existieren noch instabile, nur in der Gasphase bei niedrigen Drücken und/oder hohen Temperaturen bzw. in der Matrix bei niedrigen Temperaturen zugängliche mononukleare Chalkogenide des Phosphors. Unter ihnen entsteht P_4O, ein Oxid der Summenformel P_4O_n mit $n = 1$ (Oxide mit $n = 2$–5) sind noch unbekannt), neben P_2O, PO, PO_2 (isovalenzelektronisch mit N_2O, NO, NO_2) durch Abschrecken eines P_4- und O-haltigen Argongases (Erzeugung von O z. B. durch Photolyse von O_3) auf 12 K. Von PO ($d = 1.48$ Å), dem wohl häufigsten P-haltigen Molekül in interstellaren Wolken, sowie PS ($d = 1.90$ Å) kennt man einige Metallkomplexe (»Phosphoryl«- bzw. »Thiophosphoryl-Komplexe«).

Strukturen (vgl. Abb. 14.71). Unter den Phosphoroxiden leitet sich der Bau von P_4O_6 vom P_4-Molekül dadurch ab, dass jede der sechs PP-Bindungen des P_4-Tetraeders durch eine P−O−P-Bindung ersetzt ist. Die so zustandekommende Adamantan-analoge Struktur (Abb. 14.71d) ist von hoher Symmetrie (tetraedrische Anordnung der P-Atome, oktaedrische Anordnung der O-Atome; PO-Abstände 1.638 Å, POP/OPO-Winkel 126.4/99.8°; ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å). Die betreffende Anordnung findet sich außer bei Adamantan $(CH)_4(CH_2)_6$ z. B. auch noch bei Arsenik As_4O_6 (s. dort), Phosphorimid $P_4(NR)_6$ (R=Me, Et, *i*Pr) oder Urotropin $N_4(CH_2)_6$. Zum Unterschied von N_2O_3 ist demnach homologes P_2O_3 dimer und vermeidet damit die in N_2O_3-Molekülen vorliegenden Doppelbindungen. Übrigens wird die Struktur (q) in Abb. 14.71 für P_4O_6, die keine sechs-, sondern vier- und achtgliedrige Ringe aufweist, zwar nicht beim Oxid, aber im Falle von dessen Iminoderivat $P_4(NR)_6$ (R=*i*Pr, *t*Bu) aufgefunden.

Die höheren Oxide leiten sich vom P_4O_6-Molekül in der Weise ab, dass ein, zwei, drei oder alle vier P-Atome an ihre freien Elektronenpaare »exoständige« (»terminale«) O-Atome unter Bildung von P_4O_7, P_4O_8, P_4O_9 und P_4O_{10} angelagert haben (in P_4O_{10} (e) betragen die Abstände PO_{endo}/PO_{exo} 1.60/1.40 Å, die Winkel $P{-}O{-}P/O_{endo}PO_{exo}/O_{endo}PO_{endo}$ 124/116.5/101.5°). In P_4O_{18} sind an die vier P-Atome in P_4O_6 anstelle von Sauerstoffatomen O Ozonmoleküle O_3 angelagert, sodass also ein Tetraozonid von P_4O_6 vorliegt (P verzerrt quadratisch-pyramidal von O koordiniert). Andererseits folgen die niedrigen Oxide durch Herausnahme der »endoständigen« O-Atome aus dem P_4O_6-Gerüst. Nach ab-initio Berechnungen bevorzugt dabei P_4O_5 die Struktur (k) der Abb. 14.71 (O anstelle von S), P_4O_4 die Struktur (h) und (i), P_4O_3 die Struktur (g), P_4O_2 die Struktur (f) und P_4O die Oxatetraphosphol-Struktur (a) (vgl. hierzu isoelektronisches Oxatetrazol N_4O, S. 814). Die in der Argonmatrix bei tiefen Temperaturen abgefangenen P_4O-Moleküle besitzen nach spektroskopischen Studien die energiereicheren Strukturen (b) und (c) der Abb. 14.71. Bezüglich des Baus von P_8O_{14} sowie $(P_2O_5)_x$ vgl. Formeln auf S. 898.

Die Strukturen der Phosphorsulfide P_4S_n ($n = 2$–10: es existieren von $P_4S_{4/5/6/7/8/9}$ drei/drei/fünf/vier/drei/zwei isomere Formen) leiten sich vom P_4O_6-Homologen, dem Hexasulfid P_4S_6 (Abb. 14.71) ab, dessen Existenz aber bisher nicht nachweisbar war (offenbar ist das Molekül stark ringgespannt). Die isolierbaren schwefelreicheren Verbindungen δ-P_4S_7, α-P_4S_8, α-P_4S_9, P_4S_{10} gehen aber aus P_4S_6 durch exocyclische Addition von S-Atomen an die freien Elektronenpaare der P-Atome hervor, ebenso resultieren die isolierbaren schwefelärmeren Verbindungen β-P_4S_5, α-P_4S_4, β-P_4S_4, P_4S_3 und P_4S_2 aus P_4S_6 durch Herausnahme von endocyclischen S-Atomen aus den PSP-Brücken (vgl. Abb. 14.71). Ersichtlicherweise existieren zwei P_4S_4-Formen ohne exocyclische S-Atome: hochsymmetrisches α-P_4S_4 (näherungsweise tetraedrische Anordnung der P-Atome, planare Anordnung der S-Atome; analog gebaut ist homologes S_4N_4 mit S anstelle P und N anstelle S; S. 676) und weniger symmetrisches β-P_4S_4 (erstes Glied von S-Atom-

Einlagerungsprodukten in PP-Bindungen von P_4S_3 (g); zweites/drittes/viertes Glied: β-P_4S_4 (i), β-P_4S_5 (h), P_4S_6 (l)). α- und β-P_4S_4 sowie β-P_4S_5 vermögen bis zu vier S-Atome an die freien Elektronenpaare der P-Atome anzulagern. Die Addition von 1 S-Atom führt etwa ausgehend von α-P_4S_4 zu einer einzigen Pentasulfidform (γ-P_4S_5), ausgehend von β-P_4S_4 zu drei isomeren Pentasulfidformen (bisher nur α-P_4S_5 mit der P_4Se_5-Struktur (o) bekannt), ausgehend von β-P_4S_5 zu drei isomeren Hexasulfidformen (bisher nur β-P_4S_6 und δ-P_4S_{10} bekannt; vgl. Abb. 14.71) usw.

Entsprechend der Abnahme der Tendenz der Chalkogene in Richtung O, S, Se, Te, Po zur Bildung von Chalkogeniden der Elemente in hohen Oxidationsstufen (vgl. hierzu Phosphorhalogenide), nimmt Phosphor in den Phosphorseleniden maximal die Oxidationsstufe +III ein. Demgemäß weist das Selenid P_2Se_5 nicht den Bau des Phosphoroxids oder -sulfids gleicher Zusammensetzung auf (vgl. Abb. 14.71 e), sondern leitet sich gemäß Abb. 14.71 p strukturell vom Heptaphosphan(5) P_7H_5 (S. 878) durch Ersatz aller PH-Gruppen gegen hydridisostere Se-Atome ab (Anellierung zweier P_2Se_3-Fünfringe über eine gemeinsame SePSe-Gruppe). Die weiteren bisher bekannt gewordenen Selenide P_4Se_3, P_4Se_4, P_4Se_5 sind analog bestimmter Formen der Sulfide gleicher Zusammensetzung gebaut (vgl. Abb. 14.71 m, n, o), wobei die Struktur des Pentaselenids (o) insofern überrascht, als die Bildung von Chalkogeniden mit exoständigem Se weniger bevorzugt ist als die mit exoständigem S, sodass man für P_4Se_5 eher die β-P_4S_5-Struktur (k) erwarten würde.

Darstellung. Die Phosphorchalkogenide entstehen aus den Elementen unter starker Wärmeentwicklung. Bezüglich Einzelheiten der Reaktion von Phosphor und Sauerstoff siehe unten. Tempert man Phosphor-Schwefel-Schmelzen bei 400 °C und schreckt anschließend die

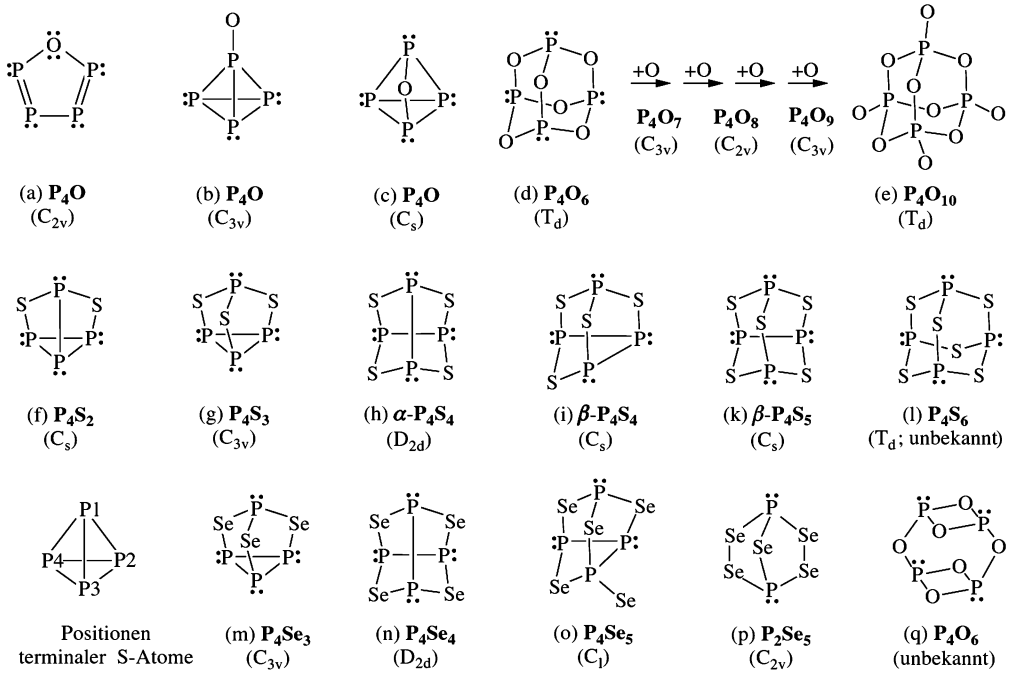


Abb. 14.71 Räumliche Strukturformeln von Phosphoroxiden, -sulfiden, -seleniden (in Klammern Molekülsymmetie). Die Existenz folgender 23 Phosphorsulfide wurde bisher nachgewiesen (bzgl. Positionen terminaler S-Atome vgl. P_4-Formel, unten links): P_4S_2 (f); P_4S_3 (g); P_4S_4: α-, β-, γ-Form (h, i, g + S2); P_4S_5: α-, β-, γ-Form (i + S2, k, i + S1); P_4S_6: α-, β-, γ-, δ-, ε-Form (i + S2/3, k + S1, i + S3/4, k + S3, h + S1/3); P_4S_7: α-, β-, γ-, δ-Form (k + S1/3, k + S2/4, k + S1/2, l + S1); P_4S_8: α-, β-, γ-Form (l + S1/2, k + S1/2/3, k + S1/2/4); P_4S_9: α-, β-Form (l + S1/2/3, k + S1/2/3/4); P_4S_{10} (l + S1/2/3/4).

Schmelzen mit Eiswasser ab, so bilden sich – in CS_2-lösliche – Gemische von Phosphorsulfiden P_4S_n, die noch – CS_2-unlösliche – Anteile an rotem Phosphor bzw. Phosphorpolysulfiden enthalten, falls Schmelzen mit weniger als 44 bzw. mehr als 70 Mol-% Schwefel eingesetzt wurden. Dabei ist der Gehalt bestimmter Sulfide P_4S_n bei der jeweiligen stöchiometrischen Zusammensetzung der Schmelzen am höchsten. Flüssiger weißer Phosphor P_4 reagiert bereits bei 100 °C langsam mit Octaschwefel S_8, wobei in den ersten Stunden hauptsächlich α-P_4S_6 und α-P_4S_7, dann zusätzlich weitere in Abb. 14.71 wiedergegebene Phophorsulfide entstehen. Aus Phosphor-Selen-Schmelzen lassen sich die niedermolekularen Phosphorselenide P_4Se_3 und P_2Se_3 gewinnen (Extraktion mit CS_2), während Schmelzen mit der für P_4Se_4 und P_4Se_5 zutreffenden Zusammensetzung nur hochmolekulare Produkte liefern. Gezielt lassen sich Phosphorsulfide und -selenide durch Umwandlung gewinnen, etwa durch Dechalkogenierung (z. B. $Ph_3P + S \longrightarrow Ph_3PS$; $P_4S_{10} \longrightarrow \alpha$-$P_4S_9 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_8 \longrightarrow \delta$-$P_4S_7$), Chalkogenierung (z. B. $Ph_3SbS \longrightarrow Ph_3Sb + S$; β-$P_4S_4 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_5 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_6 \longrightarrow \beta$-$P_4S_6 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_7 \longrightarrow \beta$-$P_4S_8 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_8 \longrightarrow \alpha$-$P_4S_9$) oder Chalkogenidierung (vgl. Darstellung von α-P_4S_4, P_4Se_4, unten).

Nachfolgend sei auf einige Phosphorchalkogenide, unter denen insbesondere $P_4O_{10} \mathrel{\widehat{=}} P_2O_5$ und P_4S_{10} technische Bedeutung haben, eingegangen. Bezüglich der Chalkogenidhalogenide des Phosphors vgl. S. 906, 908, 914. Bzgl. der Thio- und Selenoderivate von Phosphorsäuren vgl. S. 918, 924.

Phosphoroxide

Diphosphortrioxid P_2O_3 (»Phosphortrioxid«, exakter: »Tetraphosphorhexaoxid«). Verbrennt man Phosphor bei beschränktem Luftzutritt und niedriger Temperatur, so entsteht unter starker Wärmeentwicklung neben rotem »Phosphorsuboxid« Phosphortrioxid:

$$P_4 + 3\,O_2 \longrightarrow P_4O_6 + 1641.2\,\text{kJ}.$$

Von gleichzeitig gebildetem Phosphorpentaoxid kann es wegen seiner größeren Flüchtigkeit leicht abgetrennt werden. P_4O_6 entsteht darüber hinaus bei der Oxidation von P_4 mit N_2O unter vermindertem Druck.

Phosphortrioxid (Struktur in Abb. 14.71) bildet eine weiße, wachsartige, kristalline, sehr giftige, in Ether, Kohlendisulfid, Chloroform und Benzol lösliche Masse (Dichte $= 2.134\,\text{g cm}^{-3}$), die bei 23.8 °C schmilzt und (in Stickstoffatmosphäre) bei 175.3 °C siedet.

Bei mehrtägigem Erhitzen auf über 210 °C in einem evakuierten Rohr disproportioniert Phosphortrioxid in roten Phosphor und »Phosphortetraoxid« (s. unten); bei 70 °C entzündet es sich an der Luft und verbrennt zu Phosphorpentaoxid:

$$2\,\overset{+III}{P_4O_6} \longrightarrow 2\,\overset{\pm 0}{P} + 3\,\text{„}\overset{+IV}{P_2O_4}\text{“}; \quad \overset{+III}{P_4O_6} + 2\,O_2 \longrightarrow \overset{+V}{P_4O_{10}} + 1344 \times 8\,\text{kJ}.$$

Die Vereinigung mit Sauerstoff erfolgt bei Gegenwart kleiner Mengen von P_4 langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur; dabei beobachtet man eine Leuchterscheinung (vgl. S. 855). Mit Ozon O_3 wird Phosphortrioxid in CH_2I_2 bei −78 °C in ein farbloses Tetraozonid übergeführt: $P_4O_6 + 4\,O_3 \longrightarrow (O_3)_4P_4O_6 = P_4O_{18}$, das sich in Lösung oberhalb −35 °C unter O_2-Entwicklung in Phosphorpentaoxid zersetzt: $P_4O_{18} \longrightarrow P_4O_{10} + 4\,O_2$. Mit kaltem Wasser setzt sich Phosphortrioxid langsam unter Bildung von Phosphonsäure um: $P_4O_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_3$, welche nicht wieder zu P_4O_6 entwässert werden kann. Einwirkung von heißem Wasser führt in heftiger und wenig übersichtlicher Reaktion zur Bildung von rotem Phosphor, Phosphorwasserstoffen, Phosphonsäure und Phosphorsäure. Mit HCl reagiert P_4O_6 unter Bildung von Phosphonsäure und Phosphortrichlorid: $P_4O_6 + 6\,HCl \longrightarrow 2\,P(OH)_3 + 2\,PCl_3$, mit Cl_2 und Br_2 zu Phosphorylhalogeniden, mit I_2 im geschlossenen Rohr zu P_2I_4. P_4O_6 wirkt auch als **Komplexligand** und vermag etwa CO in $Ni(CO)_4$ unter Bildung von $Ni(CO)_{4-n}(P_4O_6)_n$ ($n = 1,2,3$) zu verdrängen.

Auch bildet sich mit BH_3 ein Addukt $P_4O_6(BH_3)$ (BH_3 an P geknüpft), das analog P_4O_7 dimerisiert ($\longrightarrow P_8O_{12}(BH_3)_2$).

Diphosphorpentaoxid P_2O_5 (»Phosphorpentaoxid«, exakter: »Tetraphosphordecaoxid«).

Darstellung. Verbrennt man Phosphor bei genügender Luft- oder Sauerstoffzufuhr, so entsteht unter außerordentlicher Wärmeentwicklung Phosphorpentaoxid als weißer Rauch:

$$P_4 + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10} + 2986.0\,\text{kJ}.$$

Technisch erfolgt die Darstellung durch Verbrennung von weißem Phosphor mit sorgfältig getrockneter Luft in wassergekühlten Brennkammern. Von gleichzeitig gebildeten niederen Phosphoroxiden lässt sich P_4O_{10} durch Sublimation im Sauerstoffstrom bei Rotglut befreien. Etwa 85 % des aus Apatiten gewonnenen weißen Phosphors werden auf diese Weise in P_4O_{10} übergeführt, das seinerseits zum allergrößten Teil mit Wasser in Phosphorsäure verwandelt wird.

Physikalische Eigenschaften (Struktur in Abb. 14.71). Phosphorpentaoxid bildet bei Raumtemperatur ein weißes, schneeartiges, geruchloses Pulver (MAK-Wert 1 mg m^{-3}), das nach vorheriger Bestrahlung mit grünem Lichtschein leuchtet. Durch Erhitzen kann es verflüchtigt (Sblp. 358.9 °C) und bei langsamer Abkühlung des Dampfes an kälteren Stellen in Form stark lichtbrechender, hexagonaler Kristalle (Dichte = 2.30 g cm^{-3}) wieder verdichtet werden, die unter Druck (5 bar) bei 422 °C unter Bildung einer farblosen Flüssigkeit von nur geringer Viskosität schmelzen.

Säure-Base-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft des Phosphorpentaoxids ist sein außerordentliches Bestreben, sich mit Wasser begierig zu Metaphosphorsäure (hauptsächlich Tetrametaphosphorsäure $(HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12}$) und weiter auf dem Wege über Polyphosphorsäuren zu Orthophosphorsäure H_3PO_4 zu vereinigen; schematisch:

$$P_4O_{10} \xrightarrow{+\,2\,H_2O} H_4P_4O_{12} \xrightarrow{+\,2\,H_2O} 2\,H_4P_2O_7 \xrightarrow{+\,2\,H_2O} 4\,H_3PO_4,$$

weshalb es in Berührung mit Luft sofort feucht wird und bald zu einem sirupösen Gemisch von Polyphosphorsäuren zerfließt (Näheres vgl. S. 922). Es ähnelt in diesem Bestreben zur Bindung von Wasser dem benachbarten Schwefeltrioxid SO_3.

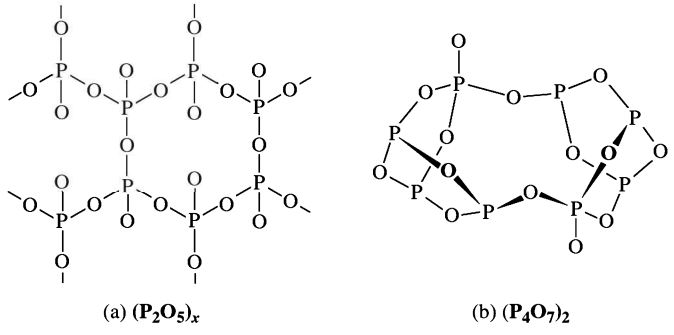
P_4O_{10} ist eines der wirksamsten wasserentziehenden Mittel, das man kennt (Wasserdampfdruck über P_4O_{10} bei 20 °C 10^{-6} mbar), und wird deshalb in Exsiccatoren und Trockenrohren zum Entfernen auch der geringsten Spuren von Wasserdampf benutzt. Auch zur Wasserabspaltung aus chemischen Verbindungen (z. B. zur Darstellung von Säure-Anhydriden aus Säuren: $2\,HNO_3 \longrightarrow N_2O_5 + H_2O$ (S. 813); $H_2SO_4 \longrightarrow SO_3 + H_2O$ (S. 642); $2\,HClO_4 \longrightarrow Cl_2O_7 + H_2O$ (S. 540) oder zur Gewinnung von Nitrilen aus Säureamiden: $R{-}CO(NH_2) \longrightarrow R{-}C{\equiv}N + H_2O$) wird es vielfach verwendet. Besonders bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang die Bildung des »Kohlensuboxids« C_3O_2 bei der Entwässerung von Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ mittels P_4O_{10} (S. 1041).

Spaltet man die P–O–P-Bindung von P_4O_{10} mit Ether R_2O statt mit Wasser H_2O, so erhält man Ester der – im Falle der P_4O_{10}/H_2O-Umsetzung nur untergeordnet gebildeten – Isotetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$ (vgl. S. 922): $P_4O_{10} + 2\,R_2O \longrightarrow R_4P_4O_{12}$. Alkohole ROH führen gemäß der Gesamtgleichung $P_4O_{10} + 6\,ROH \longrightarrow 2\,H_2RPO_4 + 2\,HR_2PO_4$ letztlich zu Mono- und Diestern der Monophosphorsäure. Ein der Solvolyse von P_4O_{10} mit Wasser und seinen Organylderivaten entsprechendes Reaktionsschema wird auch für die P_4O_{10}-Solvolyse mit Ammoniak NH_3 und seinen Organylderivaten aufgefunden. Vgl. hierzu auch die solvolytische Spaltung des Sulfids P_4S_{10} (S. 901).

Redox-Verhalten. Im Gegensatz zu N_2O_5 ist $(P_2O_5)_2$ wegen der hohen Affinität von P und O kein Oxidationsmittel; dementsprechend wird es z. B. von Kohlenstoff erst bei sehr hoher Temperatur zu elementarem Phosphor reduziert (vgl. Phosphordarstellung). Mit Metalloxiden wie Na_2O

oder BaO reagiert es beim Erwärmen heftig unter Phosphatbildung. Metallfluoride wie CaF_2 verwandeln es bei hohen Temperaturen in Phosphorpentafluorid PF_5, Metallchloride wie NaCl in Phosphorylchlorid ($P_4O_{10} + 6\,NaCl \longrightarrow 2\,POCl_3 + 2\,Na_3PO_4$).

Thermisches Verhalten. Erhitzt man hexagonal kristallisiertes $(P_2O_5)_2$ (»H-Form«) in einem abgeschlossenen System 24 Stunden lang auf 450 °C, so verwandelt sich das anfangs flüssige Pentaoxid über glasiges $(P_2O_5)_x$ (Smp. 565 °C) und orthorhombisch kristallisiertes $(P_2O_5)_x$ (»O-Form«, Smp. 562 °C, Sdp. 605 °C, Dichte = 2.72 g cm^{-3}) letztlich in eine weitere unter den Reaktionsbedingungen stabile orthorhombische Modifikation $(P_2O_5)_x$ (»O′-Form«, Smp. 580 °C, Sdp. 605 °C, Dichte = 2.89 g cm^{-3}). Die polymeren Formen reagieren mit Wasser erwartungsgemäß viel langsamer als das dimere $(P_2O_5)_2$ (zunehmende Hydrolysebeständigkeit: H < O < O′). Bei sehr hohen Temperaturen geht $(P_2O_5)_2$ in P_2O_5 über. Die O′-Form $(P_2O_5)_x$ baut sich aus wabennetzartigen Schichten auf, die aus Ringen von jeweils 6 PO_4 Tetraedern gebildet werden (Abb. 14.72a).



(a) $(P_2O_5)_x$ (b) $(P_4O_7)_2$

Abb. 14.72 Strukturformeln von $(P_2O_5)_x$ (O′-Form, schematisch) und $(P_4O_7)_2$.

Jedes P-Atom ist wie in $(P_2O_5)_2$ tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen umgeben, von denen eines ihm allein zugeordnet ist, während die 3 übrigen als Brückenatome zu anderen Phosphoratomen fungieren. Da die P_2O_5-Einheit mit der $Si_2O_5^{2-}$-Einheit der blattförmigen Silicate isoelektronisch ist, ähnelt die O′-Struktur verständlicherweise der Struktur von letzteren (vgl. S. 1109). Die O-Form $(P_2O_5)_x$ bildet dreidimensional unendlich verknüpfte Ringe aus jeweils 10 PO_4-Tetraedern mit gemeinsamen O-Atomen. Monomeres P_2O_5 ist analog N_2O_5 gebaut.

Verwendung. Außer zur Phosphor- und Polyphosphorsäureerzeugung wird P_2O_5 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) zur Herstellung von Phosphorsäureestern, als Trocknungs- und Dehydratisierungsmittel genutzt.

»Diphosphortetraoxid P_2O_4« entsteht bei der thermischen Zersetzung von P_4O_6 (s. oben) bzw. durch gesteuerte Oxidation von P_4O_6 mit Sauerstoff in CCl_4-Lösung bzw. durch vorsichtige Reduktion von P_4O_{10} mit rotem Phosphor bei 450–525 °C im Bombenrohr. Man erhält auf diese Weise eine farblose rhomboedrische, P_4O_8 und P_4O_9 in wechselnden Mengen enthaltende α-Form $P_4O_{8.1—9.0}$ bzw. eine farblose, monokline, P_4O_7 und P_4O_8 in wechselnden Mengen enthaltende β-Form $P_4O_{7.7—8.0}$ (Strukturen in Abb. 14.71). Reines Tetraphosphorheptaoxid P_4O_7 lässt sich durch Oxidation von P_4O_6 in einem Schenkel eines abgeschlossenen Zweischenkelgefäßes unter »sauerstoffgepufferter« Atmosphäre gewinnen, wobei man letztere durch Erhitzen von Ag_2O im anderen Schenkel auf 190–210 °C erzeugt. In entsprechender Weise lassen sich wohl P_4O_8 und P_4O_9 rein erzeugen. P_4O_7 bildet ein Dimeres, Octaphosphortetradecaoxid $(P_4O_7)_2 = P_8O_{14}$ (vgl. Abb. 14.72b), das sich bei erhöhter Temperatur und auch in Lösung in P_4O_7 zurückverwandelt. Die Triebkraft ist im Enthalpiegewinn durch Ringspannungsverkleinerung zu sehen, der bei niedrigen Temperaturen den mit der Dimerisierung verbundenen Entropieverlust

überkompensiert. Bei Raumtemperatur ist die Dimerisierung kinetisch gehemmt, sodass man P_4O_7 isolieren kann.

Phosphorsulfide und -selenide

Tetraphosphortrisulfid P_4S_3 (Abb. 14.71g), gewinnbar aus den Elementen kristallisiert, aus Kohlenstoffdisulfid, in welchem es leicht löslich ist, in Form schwach gelber, bei 174 °C schmelzender und bei 408 °C unzersetzt destillierbarer Prismen (Dichte = 2.03 g cm^{-3}). Bei 40–60 °C zeigt es an Luft ein dem Leuchten des farblosen Phosphors ähnliches Leuchten; bei 100 °C entzündet es sich. Da es weniger gefährlich als weißer Phosphor ist, wurde es eine Zeit lang zur Herstellung von Zündhölzern benutzt, welche an jeder Reibfläche zünden. In Kohlenstoffdisulfidlösung lässt es sich durch Einwirkung von Iod in β-$P_4S_3I_2$ (Smp. 112 °C) überführen, das bei Raumtemperatur langsam zu α-$P_4S_3I_2$ (Smp. 124 °C) isomerisiert (vgl. Abb. 14.73).

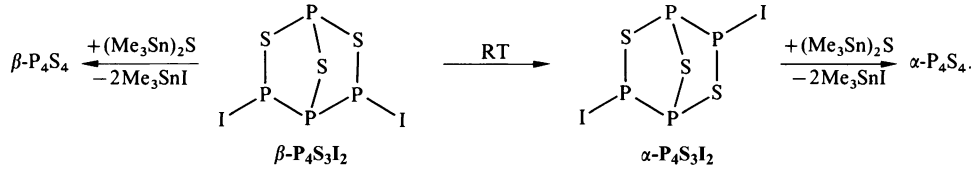


Abb. 14.73

In analoger Weise lässt sich P_4Se_3 mit Iod in β- und α-$P_4Se_3I_2$ verwandeln. Durch Reaktion mit AgX, HgX_2 oder BiX_3 (X = Cl, Br) werden die Iodide $P_4Y_3I_2$ (Y = S, Se) ihrerseits in die entsprechenden Chloride $P_4S_3Cl_2$ und Bromide $P_4S_3Br_2$ überführt. $NbCl_5$ bildet mit P_4S_3 den Komplex β-$P_4S_3(NbCl_5)_2$.

Tetraphosphortetrasulfid P_4S_4 entsteht gemäß obigem Formelschema durch Einwirkung von $(Me_3Sn)_2S$ auf α- bzw. β-$P_4S_3I_2$ in einer α-Form bzw. einer β-Form (blassgelb, Smp. 230 °C). γ-P_4S_4 bildet sich bei langsamem Abkühlen eines auf 400 °C erhitzten Gemischs von P_4S_3 und P_4S_5 im Molverhältnis 1 : 1. In Phosphor-Schwefel-Schmelzen polymerisiert P_4S_4 unter Energiegewinn, sodass sich P_4S_4 höchstens in kleinen Ausbeuten aus den Elementen gewinnen lässt. P_4S_4 lässt sich in CS_2-Lösung mit Schwefel zu Tetraphosphorpentasulfid P_4S_5 sulfurieren (α-Form bei höherer, β-Form bei niederer Temperatur), das sich beim Erhitzen in P_4S_3 und Tetraphosphorheptasulfid P_4S_7 (Smp. 308 °C, Sdp. 523 °C; Dichte = 2.19 g cm^{-3}) disproportioniert. P_4S_7 ist in Kohlendisulfid sehr schwer löslich und wird im Gegensatz zu P_4S_3, das sich an feuchter Luft nicht verändert, von Wasser langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Triphenylphosphan vermag es zu entschwefeln; hierbei bildet sich auf dem Wege über Tetraphosphorhexasulfid P_4S_6 das Pentasulfid: $P_4S_7 + Ph_3P \longrightarrow P_4S_6 + Ph_3PS$; $P_4S_6 + Ph_3P \longrightarrow P_4S_5 + Ph_3PS$. Bzgl. der Struktur vgl. Abb. 14.71.

Tetraphosphordecasulfid P_4S_{10} (»Phosphorpentasulfid« P_2S_5). Darstellung. P_4S_{10} wird technisch aus flüssigem weißen, gegebenenfalls nachgereinigtem Phosphor und flüssigem Schwefel bei 300 °C gewonnen und durch Erhitzen im Vakuum auf 100 °C (Abdestillation von S_8 und $P_4O_6S_4$) gereinigt (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab).

Eigenschaften. P_4S_{10} (Struktur in Abb. 14.71) ist in CS_2, ziemlich löslich. Es schmilzt bei 288 °C (Dichte = 2.09 g cm^{-3} bei 25 °C) und siedet bei 514 °C unter Bildung eines gelben, aus Molekülen der Masse P_2S_5 bestehenden Dampfes (MAK-Wert 1 mg m^{-3}). An der Luft verbrennt das Decasulfid mit bläulich weißer Flamme. Eine Lösung von P_4S_{10} in Kresol (Methylphenol) dient unter dem Namen »Phosphokresol« als Flotationsmittel bei der Bleierzaufbereitung (s. dort). Mit P_{rot}, P_4S_7, PCl_3 oder Ph_3P kann es zum Tetraphosphornonasulfid P_4S_9 entschwefelt

werden, welches sich mit Ph_3P auf dem Wege über »Tetraphosphoroctasulfid« P_4S_8 zum »Tetraphosphorheptasulfid« P_4S_7 weiter entschwefeln lässt. Beim Erwärmen mit Wasser wird das Decasulfid in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff überführt. Mit »Alkoholen« reagiert es gemäß $P_4S_{10} + 8\,ROH \longrightarrow 4\,PS(OR)_2(SH) + 2\,H_2S$ und somit anders als P_4O_{10} (Bildung der Mono- und Diester, S. 898) unter alleiniger Bildung von Diestern, da die primär mitentstehenden Monoester $PS(OR)(SH)_2$ reaktionsfähiger als ihre Sauerstoffhomologen $PO(OR)(OH)_2$ sind und gemäß $PS(OR)(SH)_2 + ROH \longrightarrow PS(OR)_2(SH) + H_2S$ weiterreagieren. Die Reaktion ist deshalb wichtig, weil Dialkyl- und Diaryl-dithiophosphorsäuren die Grundlage für viele Hochdruckschmiermittel, Öladditive und Flotationsmittel bilden. Mit Ammoniak setzt sich P_4S_{10} bei erhöhter Temperatur gemäß $3\,P_4S_{10} + 20\,NH_3 \longrightarrow 4\,P_3N_5 + 30\,H_2S$ unter Bildung eines Phosphornitrids P_3N_5 (vgl. S. 928) um. Als Zwischenstufen dieser Reaktion lassen sich durch Einwirkung von flüssigem NH_3 auf P_4S_{10} Ammoniumsalze der Tetrathiophosphorsäure $PS(SH)_3$ sowie ihrer Amide $PS(SH)_2(NH_2)$, $PS(SH)(NH_2)_2$ und $PS(NH_2)_3$ isolieren.

Verwendung. P_4S_{10} wird zur Herstellung von Insektiziden genutzt und dient als Flotationshilfsmittel und Schmierölzusatz.

Tetraphosphortriselenid P_4Se_3, gewinnbar aus den Elementen, kristallisiert aus CS_2 in orangeroten, bei 246 °C schmelzenden und 360–400 °C siedenden Nadeln. Es lässt sich analog P_4S_3 mit I_2 in β- und α-$P_4Se_3I_2$ verwandeln (vgl. oben; Halogenidierung zu $P_4Se_3Cl_2$ und $P_4Se_3Br_2$ möglich) und bildet mit $NbCl_5$ den Komplex $P_4Se_3(NbCl_5)$. Tetraphosphortetraselenid P_4Se_4 lässt sich wie Tetraphosphorpentaselenid P_4Se_5 nicht aus den Elementen synthetisieren (Phosphor-Selen-Schmelzen liefern hier nur polymere Produkte). Man erhält P_4Se_4 analog P_4S_4 durch Reaktion von α-$P_4Se_3I_2$ mit $(Me_3Sn)_2Se$ bei Temperaturen unter −30 °C. Oberhalb −30 °C polymerisieren P_4Se_4. Das Pentaselenid P_4Se_5 entsteht bei der Einwirkung von Br_2 auf P_4Se_3 in CS_2 bei 0 °C als Reaktionsnebenprodukt und lässt sich aus CS_2 in tiefroten Nadeln gewinnen. Diphosphorpentaselenid P_2Se_5 bildet sich beim Schmelzen stöchiometrischer Mengen roten Phosphors und grauen Selens. Es kristallisiert aus CS_2 in schwarzen Nadeln. Bezüglich der Strukturen der Phosphorselenide vgl. Abb. 14.71m–p.

2.5 Sauerstoffsäuren des Phosphors

2.5.1 Überblick

Systematik. Phosphor bildet Sauerstoffsäuren der allgemeinen Zusammensetzung H_3PO_n (»Orthosäuren«, $n = 2,3,4,5$ und 6), HPO_{n-1} (wasserärmere »Metasäuren«, $n = 3$ und 4) und $H_4P_2O_n$ (»Disäuren«, $n = 4,5,6,7$ und 8) sowie zahlreiche Polyphosphorsäuren u. a. der Stöchiometrie $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ mit drei und mehr Phosphoratomen je Molekül. Die Bezeichnungen der niedermolekularen Säuren und die ihrer Salze gehen aus Tab. 14.11 hervor, in welcher die Verbindungen nach steigender Oxidationsstufe des Phosphors angeordnet sind.

In den Phosphorsäuren und Phosphat-Ionen, die wie z. B. $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ oder $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$ (s. unten) P−H-Gruppen enthalten, ist der phosphorgebundene Wasserstoff einerseits aufgrund der Elektronegativität von P (2.06) und H (2.20; vgl. S. 158), andererseits aufgrund der Ergebnisse quantenmechanischer Berechnungen sowie spektroskopischer Untersuchungen (Messungen der nichtlinearen optischen Koeffizienten an Einkristallen von LiH_2PO_3) und chemischer Einsichten (in heißem Alkali entwickeln H_3PO_2 und H_3PO_3 Wasserstoff, vgl. S. 904) negativ polarisiert. Demgemäß kommt ihm tatsächlich die Oxidationsstufe −I zu, womit sich etwa die Oxidationsstufen von H_3PO_2 und H_3PO_3 zu jeweils +V ergeben, was mit dem Befund in Einklang steht, dass die Säurestärken H_3PO_n vergleichbar sind ($n = 2$; $pK_S = 1.23$, $n = 3$; $pK_S = 2.00$; $n = 4$: $pK_S = 2.16$). Per definitionem kommt jedoch dem an Nichtmetalle gebundenen Wasserstoff – zum Teil entgegen den wahren Bindungsverhältnissen – immer die Oxidationsstufe +I zu.

Tab. 14.11 Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Ox.-stufe	Säuren des Typus H_3PO_n			Säuren des Typus $H_4P_2O_n$		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
±»0«				$H_4P_2O_2$	**Hypodiphosphinsäure**[b] Diphosphor(0)-säure	**Hypodiphosphinate** Diphosphate(0)
+»I«	H_3PO_2	**Phosphinsäure**[a] Phosphor(I)-säure	**Phosphinate**[a] Phosphate(I)	$H_4P_2O_3$ unbekannt	**Diphosphinsäure**[b] Diphosphor(I)-säure	**Diphosphinate**[b] Diphosphate(I)
+»II«				$H_4P_2O_4$	**Hypodiphosphonsäure**[a] Diphosphor(II)-säure	**Hypodiphosphonate**[a] Diphosphate(II)
+»III«	**H_3PO_3**[c]	**Phosphonsäure**[a] Phosphor(III)-säure	**Phosphonate**[a] Phosphate(III)	$H_4P_2O_5$[d]	**Diphosphonsäure**[a] Diphosphor(III)-säure	**Diphosphonate**[a] Diphosphate(III)
+»IV«				$H_4P_2O_6$[d,e]	**Hypodiphosphorsäure** Diphosphor(IV)-säure	**Hypodiphosphate** Diphosphate(IV)
+V	H_3PO_4[c]	**Phosphorsäure** Phosphor(V)-säure	**Phosphate** Phosphate(V)	$H_4P_2O_7$[e]	**Diphosphorsäure** Diphosphor(V)-säure	**Diphosphate** Diphosphate(V)
+V[f]	H_3PO_5[g]	**Peroxophosphorsäure** Peroxodiphosphor(V)-säure	**Peroxophosphate** Peroxodiphosphate-(V)	$H_4P_2O_5$	**Peroxodiphosphorsäure** Peroxophosphor(V)-säure	**Peroxophosphate** Peroxophosphate(V)

a Früher hießen $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ Hypophosphorige Säure (Salze: Hypophosphite), $H_3PO_3 = PHO(OH)_2$ Phosphorige Säure (Salze: Phosphite), $H_4P_2O_4 = (HO)(O)HP{-}PH(O)(OH)$[c] Hypodiphosphorige Säure (Salze: Hypodiphosphite) und $H_4P_2O_5 = (HO)(O)HP{-}O{-}PH(O)(OH)$[c] Diphosphorige Säure (Salze: Diphosphite). Vorstehende Namen sollten nur noch für Derivate der Säuren in ihren tautomeren Formen $HP(OH)_2$, $P(OH)_3$, $(HO)_2P{-}P(OH)_2$ und $(HO)_2P{-}O{-}P(OH)_2$ verwendet werden.

b Namen nicht eingeführt. Die Säuren $H_4P_2O_2 = HPO(OH)(PH_2)$ bzw. $H_4P_2O_3 = PO(OH)_2(PH_2)$ können als »Phopshidophosphonsäure« (»Phosphanylphosphinsäure«) bzw. »Phoshidophosphorsäure« (»Phosphanylphosphonsäure«) bezeichnet werden. Während $PO(OH)_2(PH_2)$ und $PO(PH_2)_3$ bisher unbekannt sind, existiert eine »Diphosphidophosphorsäure« (»Diphosphanylphosphinsäure«) $H_5P_3O_2 = PO(OH)(PH_2)_2$ (Oxidationsstufe von P: –0.33).

c Man kennt auch die von den Orthosäuren H_3PO_3 und H_3PO_4 abgeleiteten (polymeren) Metasäuren $(HPO_2)_x$ und $(HPO_3)_x$.

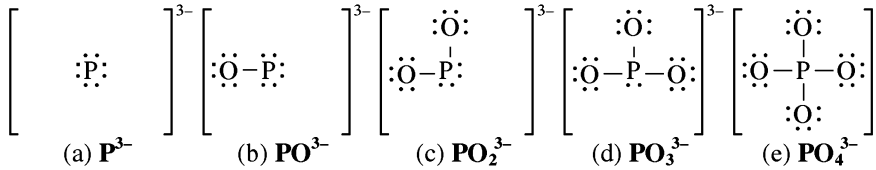
d Neben symmetrisch gebauter $H_4P_2O_5$[a] mit P—O—P- bzw. $H_4P_2O_6$[a] mit P—P-Gruppierung kennt man unsymmetrisch gebaute isomere Säuren $H_4P_2O_5 = (HO)(O)HP{-}PO(OH)_2$ (**Diphosphor(II,IV)-säure**) mit P—P- bzw. $H_4P_2O_6 = (HO)(O)HP{-}O{-}PO(OH)_2$ (**Diphosphor(III,V)-säuren**) mit P—O—P-Gruppierung.

e Man kennt darüber hinaus noch höhere Phosphorsäuren $H_{n+2}P_{3n+1}$ sowie zugehörige höhere »Hypophosphorsäuren« $H_{n+2}P_nO_{2n+2}$.

f Die Verbindungen enthalten Peroxogruppen —O—O⁻ mit der Oxidationsstufe –I (statt sonst –II) des Sauerstoffs.

g Man kennt auch eine **Diperoxophosphorsäure** H_3PO_6 (Salze: Diperoxophosphate).

Strukturen. Der Aufbau der Monophosphorsäuren H_3PO_n (n = 1–4) lässt sich am einfachsten wie bei den Sauerstoffsäuren des Chlors (S. 164) oder Schwefels (S. 647) vom einfachen Ion des Zentralatoms – dem Phosphid-Ion P^{3-} (a) – aus ableiten, woraus durch Anlagerung von 1, 2, 3 und 4 Sauerstoffatomen an die vier freien Elektronenpaare die Anionen (b), (c), (d) und (e) entstehen:

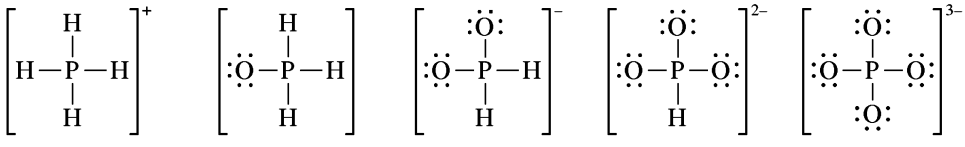


(a) $\mathbf{P^{3-}}$ (b) $\mathbf{PO^{3-}}$ (c) $\mathbf{PO_2^{3-}}$ (d) $\mathbf{PO_3^{3-}}$ (e) $\mathbf{PO_4^{3-}}$ (14.58)

Von diesen Anionen sind diejenigen mit freien Elektronenpaaren am Phosphor (a–d) in wässeriger Lösung unbeständig, weil der Phosphor in diesen Verbindungen ein großes Bestreben zeigt, Wasserstoff-Ionen des Wassers an die freien Elektronenpaare anzulagern. Löst man also z. B. $[PO_2]^{3-}$ oder $[PO_3]^{3-}$ in Wasser auf, so vollzieht sich sofort die Umsetzung:

$$[PO_2]^{3-} + 2\,H_2O \longrightarrow [H_2PO_2]^- + 2\,OH^- \quad \text{bzw.} \quad [PO_3]^{3-} + H_2O \longrightarrow [HPO_3]^{2-} + OH^-.$$

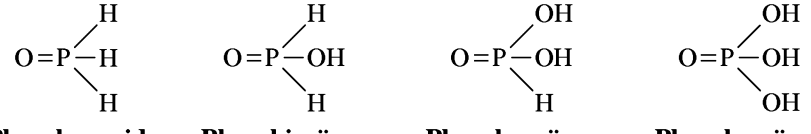
Das Gleichgewicht dieser Reaktion liegt dabei ganz auf der rechten Seite. Es gelingt daher nicht, in Umkehrung der Reaktion etwa durch Einwirkung von Lauge auf das Phosphonat-Ion $[HPO_3]^{2-}$ das P-gebundene letzte (dritte) Wasserstoffatom der zugrunde liegenden Phosphonsäure H_3PO_3 zu neutralisieren (bei Wasserausschluss ist natürlich auch das dritte H-Atom durch Metalle wie Na ersetzbar). Die Phosphonsäure H_3PO_3 ist mit anderen Worten trotz ihrer drei Wasserstoffatome zum Unterschied von der dreibasigen Phosphorsäure H_3PO_4 in wässriger Lösung nur eine zweibasige Säure. Ebenso fungiert die Phosphinsäure H_3PO_2 trotz ihrer drei Wasserstoffatome in wässeriger Lösung nur als einbasige Säure, da auch hier die direkt an P gebundenen H-Atome nicht acid sind. Analoges gilt vom Phosphid-Ion P^{3-}. Bringt man z. B. Calciumphosphid mit Wasser zusammen, so lagern sich an drei – in stark saurer Lösung sogar in alle vier – Elektronenpaare des Phosphors Wasserstoff-Ionen an, so dass Phosphorwasserstoff PH_3 bzw. das Phosphonium-Ion $[PH_4]^+$ entsteht. Somit geht die obige Anionenreihe (14.58) in die folgende Reihe (14.59) mit tetraedrisch koordiniertem Phosphor über:



Phosphonium-Ion	**Phosphanoxid**	**Phosphinat**	**Phosphonat**	**Phosphat**
(T_d-Symmetrie)	(C_{3v}-Symmetrie)	(C_{2v}-Symmetrie)	(C_{3v}-Symmetrie)	(T_d-Symmetrie)

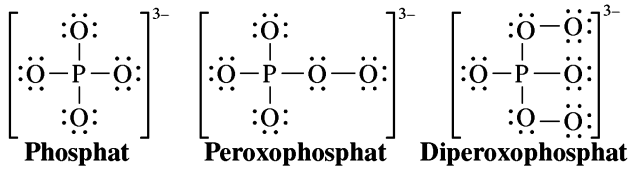
(14.59)

Man erkennt daraus, dass eine lückenlose Reihe vom $[PH_4]^+$ bis zum $[PO_4]^{3-}$ besteht und dass die Ladung des Ions bei jedem Schritt – entsprechend dem jeweiligen Ersatz eines positiv geladenen Wasserstoff-Ions H^+ durch ein neutrales Sauerstoffatom O – um je eine negative Einheit zunimmt. Den Anionen $H_2PO_2^-$, HPO_3^{2-}, PO_4^{3-} entsprechen die Säuren H $[H_2PO_2]$, $H_2[HPO_3]$ und $H_3[PO_4]$, bzw. – da die aciden H-Atome nicht ionogen, sondern an Sauerstoff gebunden sind als Konstitutionsformeln geschrieben (unter Hinzunahme von H_3PO (bisher nur R_3PO, R_2HPO, RH_2PO)):



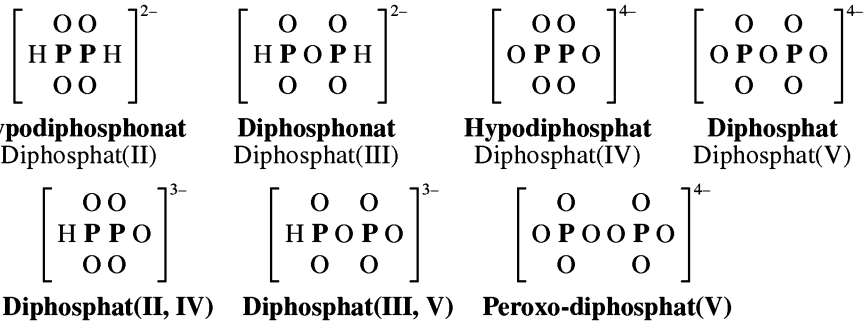
Phosphanoxid	**Phosphinsäure**	**Phosphonsäure**	**Phosphorsäure**

Die Peroxophosphorsäuren H_3PO_n ($n = 5,6$) enthalten ein oder zwei Sauerstoffatome mehr als die Phosphorsäure H_3PO_4. Da der Phosphor im Phosphat-Ion kein freies Elektronenpaar mehr aufweist, kann die Bindung des fünften bzw. sechsten Sauerstoffatoms nur durch eines oder zwei der vier Sauerstoffatome des Phosphat-Ions erfolgen:



Phosphat	**Peroxophosphat**	**Diperoxophosphat**

Auch in den Diphosphorsäuren $H_4P_2O_n$ ($n = 4$–8) bleibt die Koordinationszahl 4 des Phosphors gewahrt (tetraedrisch koordinierter Phosphor):



Entsprechend den wiedergegebenen Komplexformeln der Säureanionen ist die Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4$ zweibasig, die Diphosphonsäure $H_4P_2O_5$ zweibasig und die isomere Diphosphor(II,IV)-säure dreibasig, die Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ vierbasig und die isomere Diphosphor(III,V)-säure dreibasig, die Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ sowie die Peroxodiphosphorsäure $H_4P_2O_8$ vierbasig. Die Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ stellt das erste Kondensationsprodukt der Orthophosphorsäure H_3PO_4 dar: $2\,H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O$. Höhere Kondensationsprodukte sind die kettenförmigen Oligo-(Poly-)phosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ wie Tri- und Tetraphosphorsäure (Anionen: $O_3P{-}O{-}PO_2{-}O{-}PO_3^{5-}$, $O_3P{-}O{-}PO_2{-}O{-}PO_2{-}O{-}PO_3^{6-}$) bzw. ringförmigen Oligometaphosphorsäuren $(HPO_3)_n$ (cyclo-Oligophosphorsäuren) wie Tri- und Tetrametaphosphorsäure (siehe Formeln; charakteristisches Strukturelement: P–O–P-Gruppen). Neben diesen Säuren gibt es auch sauerstoffärmere Hypopoly- und Hypometaphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{2n+2}$ und $(HPO_2)_n$ wie Hypodiphosphonsäure, Hypotriphosphorsäure (Anion: $O_3P{-}PO_2{-}PO_3^{5-}$) bzw. Cyclohexametaphosphorige Säure (Anion: $(PO_2^-)_6$; vgl. Formeln; charakteristisches Strukturelement: P–P-Gruppen). Man kennt auch Säuren, die sowohl POP- als auch PP-Gruppierungen enthalten, zum Beispiel: $[O_3P{-}PO_2{-}O{-}PO_2{-}PO_3]^{6-}$ ($P_4O_{11}^{6-}$); $[O_2HP{-}O{-}PO_2{-}PO_3]^{4-}$ ($HP_3O_8^{4-}$).

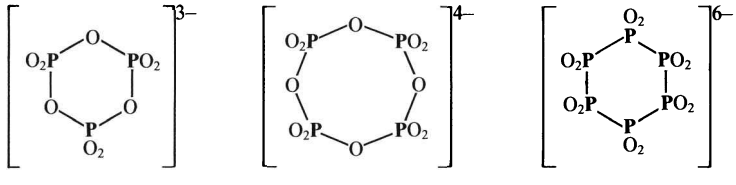


Abb. 14.74

Die Zusammensetzung der »Metasäuren« $(HPO_2)_n$ und $(HPO_3)_n$ entspricht formal der vom phosphorhomologen Stickstoff abgeleiteten Salpetrigen Säure HNO_2 und Salpetersäure HNO_3 (deren Orthoformen H_3NO_3 und H_3NO_4 im Gegensatz zu H_3PO_3 und H_3PO_4 unbeständig sind). Diese Übereinstimmung ist aber nur äußerlich; denn die Struktur der polymeren Metasäuren des Phosphors und ihrer Salze ist von der der entsprechenden monomeren Stickstoffsäuren und ihrer Salze ganz verschieden und entspricht cyclischen Formeln (s. oben). Die monomeren Metasäuren $HPO_2 = HOPO$ und $HPO_3 = HOPO_2$ sowie ihre Derivate XPO und XPO_2 sind nur unter extremen Bedingungen erhältlich (s. dort).

Darstellung. Unter den Sauerstoffsäuren des Phosphors, die fast alle auch im freien Zustand bekannt sind, sind die Phosphonsäure und insbesondere die Phosphorsäure sehr wichtig. Beide Säuren können über ihre Anhydride dargestellt werden ($P_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_3$; $P_2O_5 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_4$). Durch Kondensation unter geeigneten Bedingungen (s. nachfolgende Unterkapitel) lässt sich H_3PO_3 in Diphosphonsäure $H_4P_2O_5$ bzw. H_3PO_4 in Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ (oder Poly- bzw. Metaphosphorsäuren) überführen, durch Oxidation geht H_3PO_4 in Peroxodiphosphorsäure $H_4P_2O_8$ (hieraus durch Hydrolyse Peroxophosphorsäure H_4PO_5) über. Phosphinsäure H_3PO_2 entsteht durch Disproportionierung von weißem Phosphor ($P_4 + 6\,H_2O \longrightarrow PH_3 + 3\,H_3PO_2$), Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ durch Oxidation von rotem Phosphor ($\frac{2}{n}\,P_n + 2\,O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_4P_2O_6$), Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4$ durch Hydrolyse von Diphosphortetraiodid. Technisch wichtig sind H_3PO_4, H_3PO_3 und H_3PO_2.

In Abb. 14.75 sind Potentialdiagramme (vgl. Anh. VI) einiger Oxidationsstufen des Phosphors für pH = 0 bzw. 14 wiedergegeben, denen zu entnehmen ist, dass die Oxidationskraft der Phosphorsauerstoffsäuren bzw. ihrer Anionen – wie im Falle anderer Elementsauerstoffsäuren – in saurer Lösung stärker ist, während die Reduktionskraft in alkalischer Lösung größer ist (stärkstes Oxidationsmittel unter den aufgeführten Verbindungen: Hypodiphosphorsäure, gefolgt von Phosphor und Phosphorsäure; stärkstes Reduktionsmittel: Hypodiphosphat gefolgt von Phosphor und Phosphinat). Wie aus dem Diagramm zudem folgt, kann Phosphor sowohl in saurer als auch alkalischer Lösung in die Stufen Phosphor (−III) einerseits und Phosphor (+I) bzw. Phosphor (+III) bzw. Phosphor (+V) andererseits disproportionieren.

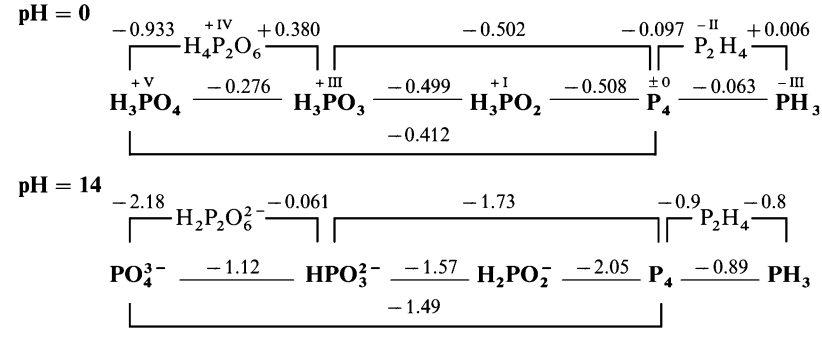


Abb. 14.75

2.5.2 Phosphinsäure H_3PO_2

Darstellung. Beim Erwärmen mit Wasser disproportioniert weißer Phosphor u. a. (vgl. S. 855) zu einer tieferen (Phosphorwasserstoff) und einer höheren Oxidationsstufe (Phosphinsäure):

$$\overset{\pm 0}{P_4} + 6\,H_2O \rightleftharpoons \overset{-III}{PH_3} + 3\,\overset{+I}{H_3PO_2}.$$

Entfernt man die entstehende Phosphinsäure durch Salzbildung aus dem Gleichgewicht, d. h. kocht man weißen Phosphor nicht mit Wasser, sondern mit Natronlauge NaOH oder Kalkmilch $Ca(OH)_2$, so verschiebt sich das Gleichgewicht nach rechts, sodass die entsprechenden Salze – NaH_2PO_2 bzw. $Ca(H_2PO_2)_2$ – isolierbar sind. Das im Zuge der Umsetzung zusätzlich neben H_2 gebildete Phosphonat kann als unlösliches Salz $CaHPO_3$ abgetrennt werden. Durch Umsetzung des Calciumsalzes mit Schwefelsäure gewinnt man in der Technik dann die freie Säure:

$$Ca(H_2PO_2)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,H_3PO_2.$$

Beim Eindampfen der wässerigen Lösung kristallisiert sie in Form farbloser Blättchen (Smp. 26.5 °C) aus. Ihre Isolierung erfolgt darüber hinaus durch Extraktion der wässerigen Lösung mit Diethylether. Auch durch Oxidation von PH_3 mit I_2 in Wasser kann die freie Säure (neben H_3PO_3 als Hauptprodukt) gewonnen werden:

$$PH_3 + 2\,I_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_3PO_2 + 4\,HI.$$

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Phosphinsäure ist eine mittelstarke einbasige Säure (pK_S = 1.23) und bildet Phosphinate MH_2PO_2, die alle in Wasser leicht löslich sind. Als sehr schwache Base bildet sie mit starken Säuren das Phosphonium-Ion $H_2P(OH)_2^+$ ($H_3PO_2 + H^+ \rightleftharpoons H_4PO_2^+$; K ca. 0.02) –

Redox-Verhalten. H_3PO_2 wirkt wesentlich stärker reduzierend als Phosphonsäure, in welche sie übergeht: $H_3PO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_3 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ (vgl. Potentialdiagramm, oben). So reduziert sie sich z. B. beim Erwärmen auf 130–140 °C selbst zu Phosphorwasserstoff:

$$H_3PO_2 + 2\,H_3PO_2 \longrightarrow H_3P + 2\,H_3PO_3;$$

die dabei entstehende Phosphonsäure disproportioniert bei stärkerem Erhitzen weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. Gold, Silber, Quecksilber, Nickel, Cobalt usw. werden sowohl durch die freie Säure als auch durch deren Salze aus den Lösungen ihrer Salze gefällt. Von der Phosphonsäure unterscheidet sie sich durch ihr Verhalten gegen Kupfersulfatlösung, indem sie Kupfersulfat nicht nur zu metallischem Kupfer, sondern zu »Kupferhydrid« CuH (s. dort) reduziert.

In stark alkalischer Lösung reduziert Phosphinsäure – und zwar mit steigendem pH-Wert zunehmend rasch – auch die Protonen des Wassers zu Wasserstoff:

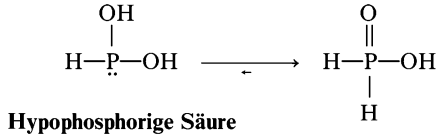
$$H_2PO_2^- + OH^- \longrightarrow HPO_3^{2-} + H_2.$$

Mechanistisch erfolgt diese Redox-Reaktion auf dem Wege einer nucleophilen Substitution von Hydrid H^- durch Hydroxid OH^- ($HO\!:^- + O_2HP{-}H^- \longrightarrow (HO)O_2HP^- + :H^-$), wobei H^- im Zuge seiner Bildung mit Wasser unter H_2-Entwicklung reagiert ($H^- + H_2O \longrightarrow H_2 + OH^-$).

Struktur. Im tetraedrisch gebauten $H_2PO_2^-$-Ion (P in der Mitte des Tetraeders) beträgt der PO-Abstand 1.51 Å (ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å), der PH-Abstand ca. 1.5 Å, der Winkel OPO 120° (NH_4^+-Salz) bzw. 109° (Mg^{2+}-Salz), der Winkel HPH 92°.

Verwendung. Die Salze von H_3PO_2 (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) – und zwar insbesondere das Na-Salz – dienen zur stromlosen Abscheidung von phosphorhaltigen Nickelschichten aus $NiCl_2$- oder $NiSO_4$- und NaH_2PO_2-haltigen Lösungen auf Metallen (Bedingungen: pH 4–6; 90 °C) und Kunststoffen sowie anderen nichtleitenden Materialien (Bedingungen: pH 7–10; 25–50 °C).

Derivate. Die Säure H_3PO_2 lässt sich durch zwei tautomere Formen beschreiben, in welchen entweder ein Wasserstoff an Phosphor und zwei Wasserstoffe an Sauerstoff oder zwei Wasserstoffe an Phosphor und ein Wasserstoff an Sauerstoff gebunden vorliegen:



Hypophosphorige Säure (Phosphonige Säure) **Phosphinsäure**

Abb. 14.76

Tautomeriegleichgewicht liegt praktisch vollständig auf der Phosphinsäure-Seite (das Verhältnis der Konzentrationen $HP(OH)_2$ zu $H_2PO(OH)$ ist kleiner 10^{-12}); man kennt jedoch von beiden Formen Organylderivate, nämlich Hypophosphorigsäure-ester (»Phosphonigsäure-ester«) $RP(OR)_2$ und Phosphinsäure-ester R_2PO). Das $HP(OH)_2$-Tautomere lässt sich in Komplexen stabilisieren (Herausfangen des Gleichgewichtspartners bei Zugabe geeigneter Komplexpartner).

2.5.3 Phosphonsäure H_3PO_3

Darstellung. Die Phosphonsäure wird bequem durch Umsetzen von Phosphortrichlorid bzw. Phosphortrioxid mit Wasser dargestellt:

$$PCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3PO_3 + 3\,HCl \quad \text{bzw.} \quad P_4O_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_3.$$

In der Technik versprüht man hierbei PCl_3 bei 190 °C in Wasserdampf, wobei die Reaktionswärme zur Abdestillation von gebildetem Chlorwasserstoff und überschüssigem Wasser genutzt wird.

Eigenschaften. Die reine Phosphonsäure H_3PO_3 bildet farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Dichte = $1.65\,g\,cm^{-3}$) vom Schmelzpunkt 73.8 °C. –

Säure-Base-Verhalten . Als zweibasige Säure dissoziiert H_3PO_3 in zwei Stufen ($pK_1 = 2.00$, $pK_2 = 6.59$) und bildet zwei Reihen von Salzen: primäre Phosphonate $M^IH[HPO_3]$ (Hydrogenphosphonate) und sekundäre Phosphonate $M^I{}_2[HPO_3]$ (Phosphonate). Von diesen sind die Alkaliphosphonate in Wasser leicht, die anderen schwer löslich. Die primären Phosphonate gehen beim Erwärmen unter vermindertem Druck in Diphosphonate über: $2\,H_2PO_3^- \longrightarrow HO_2P{-}O{-}PO_2H^{2-} + H_2O$. –

Redox-Verhalten. Charakteristisch für die Phosphonsäure ist ihr starkes Reduktionsvermögen, da sie das Bestreben hat, in die höhere Oxidationsstufe der Phosphorsäure überzugehen: $H_3PO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^-$ (vgl. Potentialdiagramm, oben). So reduziert sie sich z. B. beim Erhitzen im trockenen Zustande unter gleichzeitigem Übergang in Phosphorsäure selbst zu Phosphorwasserstoff:

$$H_3PO_3 + 3\,H_3PO_3 \longrightarrow H_3P + 3\,H_3PO_4,$$

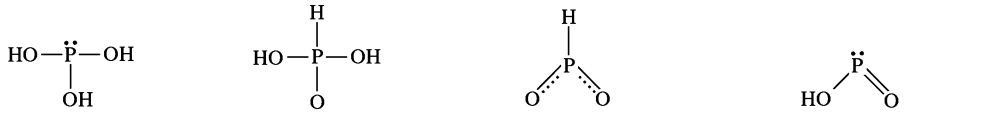
führt Halogene in Halogenwasserstoffe, Schwefelsäure in Schweflige Säure über und fällt aus Lösungen von Salzen edlerer Metalle (z. B. Silber) die Metalle aus. An der Luft oxidieren sich Phosphonate nicht, Phosphonsäure nur langsam zur Stufe der Phosphorsäure.

Durch starke Reduktionsmittel (z. B. naszierenden Wasserstoff) wird Phosphonsäure, deren oxidierende Eigenschaften nur schwach sind ($H_3PO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \rightleftharpoons H_3P + 3\,H_2O$; $E^\circ = -0.284\,V$) in Monophosphan überführt (vgl. hierzu auch die obige Eigenreduktion zu Phosphorwasserstoff). Verglichen mit der homologen Salpetrigen Säure ist die Phosphonsäure ein stärkeres Reduktions- und schwächeres Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramm, oben).

Struktur. Im »Phosphonat-Ion« HPO_3^{2-} sind die H- und O-Atome tetraedrisch um das P-Atom gruppiert. In der kristallisierten, durch H-Brücken vernetzten Phosphonsäure $HPO(OH)_2$ betragen die PO-Abstände 1.48 (1×)/1.54 Å (ber. für PO-Einfach-/Doppelbindung 1.76/1.56 Å).

Verwendung. Phosphonsäure dient zur Herstellung von basischem Bleiphosphonat (PVC-Stabilisator), von Aminomethylenphosphonsäure, von Hydroxyethandiphosphonsäure sowie als Reduktionsmittel.

Derivate. Die Säure H_3PO_3 lässt sich wie die Säure H_3PO_2 durch zwei Tautomere, als Phosphorige und Phosphonsäure bezeichnete Formen beschreiben, in welchen die Wasserstoffatome entweder nur an Sauerstoff oder an Sauerstoff (a) und Phosphor (b) gebunden sind (vgl. Abb. 14.77).



(a) **Phosphorige Säure** (b) **Phosphonsäure** (c) **Metaphosphonsäure** (d) **Metaphosphorige Säure**

Abb. 14.77

Tatsächlich liegt das Tautomeriegleichgewicht praktisch ganz auf der Phosphonsäure-Seite (b) (K ca. 10^{10}). Man kennt jedoch von beiden Formen Organylderivate, nämlich Phosphorigsäureester $P(OR)_3$ und Phosphonsäure-ester $RPO(OR)_2$, von denen die ersteren in die letzteren überzugehen vermögen. $P(OPh)_3$ wird als Stabilisator (Antioxidans) Kunststoffen, Gummi und Schmierölen zugesetzt. $P(OMe)_3$ und $P(OEt)_3$ sind Edukte für Insektizide und tierärztliche Produkte, $RPO(OH)_2$-Derivate finden praktische Verwendung in Reinigungsmitteln und Kühltürmen zur Unterbindung der Kalkabscheidung. Das Tautomere (a) lässt sich in Komplexen stabilisieren (Herausfangen des Gleichgewichtspartners bei Zugabe geeigneter Komplexpartner).

Während im Falle der Stickstoff(III)-säure nur die wasserärmere Metaform HNO_2, nicht jedoch die wasserreiche Orthoform H_3NO_3 existiert ($HNO_2 + H_2O \longleftarrow H_3NO_3$), liegt das analoge Gleichgewicht im Falle der Phosphor(III)-säure unter normalen Bedingungen ganz auf der Seite der Orthoform H_3PO_3 ($HPO_2 + H_2O \longrightarrow H_3PO_3$). Die (monomere) Metaform HPO_2 lässt sich ihrerseits durch zwei tautomere, als Metaphosphon- und Metaphosphorige Säure zu bezeichnende Formen (c) und (d) beschreiben, wobei wiederum von beiden Formen Derivate erzeugbar sind. Die Säure HPO_2 (d?) existiert nur bei sehr hohen Temperaturen und niedrigen Drücken und entsteht etwa durch Hydrolyse von PCl_3 bei 1000 °C. Halogenderivate X−P=O der Metaphosphorigen Säure (Ersatz von OH durch X = F, Cl, Br) sowie Chalkogenderivate X−P=Y (Ersatz von O durch Y = S) lassen sich bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken gewinnen und in der Matrix bei tiefen Temperaturen isolieren[23]. Interessanterweise kommen den betreffenden »Phosphorylhalogeniden« sogar negativere Bindungsenthalpien zu als den entsprechenden »Nitrosylhalogeniden« (ΔH_f(NOF/POF) = −65.7/−404.4 kJ mol^{-1}; ΔH_f(NOCl/POCl) = +51.7/−215.1 kJ mol^{-1}; ΔH_f(NOBr/POBr) = +82.1/+10.8 kJ mol^{-1}); zum Unterschied von letzteren weisen sie aber eine ausgesprochene Tendenz zur Oligomerisierung auf. Die Moleküle X−P=O sind ähnlich wie die isovalenzelektronischen Moleküle SiF_2 und SO_2 gewinkelt gebaut (z. B. Winkel an Si/P/S in SiF_2/POF/SO_2 = 100/110/119°; PO/PF-Abstände in POF ca. 1.46/1.58 Å). Arylderivate $ArPO_2$ der Metaphosphonsäure (»Aryldioxophosphorane«; Ersatz von H durch Ar) sowie Chalkogenderivate $ArPY_2$ (Ersatz von O durch Y = S, Se) lassen sich u. a. durch Chalkogenierung von Diphosphenen gewinnen: ArP=PAr + 4 O_3 (bzw. $\frac{1}{2}$ S_8, $\frac{1}{2}$ Se_8) ⟶ 2 $ArPO_2$ + 4 O_2 (bzw. 2 $ArPY_2$). $ArPO_2$ (Ar = 2,4,6-*t*$Bu_3C_6H_2$) bildet sich hierbei als mit MeOH abfangbares Intermediat (⟶ ArPO(OH)(OMe)), $ArPS_2$ lässt sich isoglieren (planarer Phosphor mit ∢CPS/SPS = 117/126°).

2.5.4 Phosphorsäure H_3PO_4 (vgl. [24,31])

i **Physiologisches.** H_3PO_4 wirkt weniger ätzend als H_2SO_4 und erst bei höheren Temperaturen oxidierend. Insbesondere sind von wässrigen H_3PO_4-Lösungen keine gesundheitsschädigenden Wirkungen bekannt. Der Mensch enthält Phosphorsäure in Form von Phosphorsäureestern, Phospholipiden und -proteinen sowie Nucleinsäuren (insgesamt ca. 700 g P) und benötigt ca. 0.8–1.2 g Phosphor pro Tag (Aufnahme durch die Nahrung).

Darstellung

Zur technischen Darstellung von Phosphorsäure, die eine der am längsten bekannten und wichtigsten Phosphorverbindungen ist, dienen als Ausgangsmaterial insbesondere Apatite

$Ca_5(PO_4)_3(F,OH,Cl)$ (vgl. Vorkommen von Phosphor; Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab). Ihre Überführung in Phosphorsäure erfolgt durch »nassen Aufschluss« mit Schwefelsäure (»Aufschluss-Phosphorsäure«) und durch »trockenen Aufschluss« mit Koks und Quarz im elektrischen Ofen auf dem Wege über weißen Phosphor (vgl. Darstellung von Phosphor), welcher in H_3PO_4 (»thermische Phosphorsäure«) überführt wird.

Aufschlussphosphorsäure. Der Calciumphosphat-Anteil des gemahlenen Apatits reagiert mit Schwefelsäure gemäß

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow 3\,CaSO_4 + 2\,H_3PO_4,$$

wobei man das entstehende, je nach dem Verfahren in unterschiedlicher Form als Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (»Dihydratprozess«, Aufschluss bei 80 °C) oder als $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ (»Hemihydratprozess«, Aufschluss bei ca. 95 °C) anfallende Calciumsulfat abfiltriert und die zurückbleibende nicht sehr reine 30–50-prozentige Phosphorsäurelösung auf über 70 % konzentriert.

Im Zuge des »nassen Aufschlusses« verflüchtigt sich der Fluorid-Anteil in Gegenwart von Kieselsäure als SiF_4, der Carbonat-Anteil als CO_2. Weitere Apatitkomponenten (z. B. Eisen, Aluminium, Uran, Kieselsäure) gehen entweder in Lösung oder werden zusammen mit $CaSO_4$ während des Aufkonzentrierens ausgefällt (vorhandenes F^- wird in Gegenwart von SiO_2 und Na^+ als Na_2SiF_6 mitgefällt). Die auf diese Weise erhältliche, noch unreine Phosphorsäure-Lösung (Verunreinigungen u. a.: Kupfer, Eisen, Aluminium, Magnesium, Arsenit, Sulfat, Fluorid, organische und wasserunlösliche Anteile) lässt sich durch Fällung der störenden Ionen (z. B. Cu^{2+} als CuS, AsO_3^{3-} als As_2S_3, SO_4^{2-} als $BaSO_4$) oder Extraktion von H_3PO_4 mit Lösungsmitteln wie Methanol, Butanol, Tri-*n*-butylphosphat weiter reinigen, sodass sie günstigenfalls sogar Lebensmittelqualität erreicht.

Thermische Phosphorsäure. Der aus Apatiten gewonnene weiße Phosphor (vgl. S. 847) wird mit Luftüberschuss zu Phosphorpentaoxid verbrannt: $P_4 + 5\,O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$. Die Verbrennungsgase, die das Pentaoxid in Form von Rauch enthalten, werden dann in 75–85-prozentiger Phosphorsäure absorbiert:

$$P_4O_{10} + 6\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3PO_4,$$

wobei die dadurch bedingte Konzentration der Säure durch kontinuierliche Wasserzugabe ausgeglichen wird (vgl. Absorption von SO_3 in H_2SO_4, S. 656). Man gewinnt so 85-prozentige, recht reine Lösungen, aus denen man das als H_3AsO_3 enthaltene Arsen mit H_2S als As_2S_3 ausfällen kann. Mehr als 90 % des insgesamt erzeugten Phosphors werden in dieser Weise zu thermischer Phosphorsäure weiterverarbeitet.

Beim Eindampfen wässeriger Lösungen beginnt sich die Phosphorsäure H_3PO_4 zu Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und höheren Phosphorsäuren (S. 918) zu kondensieren, sobald die Zusammensetzung $H_3PO_4 \cdot H_2O$ erreicht ist. Reine Phosphorsäure kristallisiert aus konzentrierter wässeriger Phosphorsäure nach Zugabe der berechneten Menge P_4O_{10} aus.

Physikalische Eigenschaften und Struktur

Phosphorsäure bildet bei gewöhnlicher Temperatur farblose, wasserklare, harte, geruchlose, in Wasser äußerst leicht lösliche Kristalle, die bei 42.35 °C schmelzen und die Dichte 1.8683 g cm^{-3} bei 25 °C besitzen (Smp./Dichte für D_3PO_4, 46.0 °C/1.9083 g cm^{-3}). Geschmolzene Phosphorsäure unterliegt einer langsamen Autodehydratisierung ($2\,H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O$), wobei der Smp. bis auf 34.6 °C bei einem Gleichgewichtsanteil von 6.5 % Diphosphorsäure absinkt (aus der Schmelze kristallisiert unter Umkehrung des Gleichgewichts nur reine Phosphorsäure aus). In den Handel kommt H_3PO_4 gewöhnlich als sirupöse 85-prozentige Lösung (Dichte 1.6870 g cm^{-3}, Smp. 21.1 °C, Sdp. 158 °C), da sich stärker konzentrierte Lösungen infolge ihrer Viskosität nicht mehr abhebern lassen. Für diese Viskosität der konzentrierten Phosphorsäure

sind wie bei der wasserfreien Phosphorsäure intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen der H_3PO_4-Moleküle verantwortlich. Aus der sirupösen Phosphorsäure kristallisiert das Halbhydrat $H_3PO_4 \cdot 0.5\,H_2O$ (Dichte 1.7548 g cm^{-3}; Smp. 29.30 °C) aus.

Struktur. Das den Salzen der Phosphorsäure H_3PO_4 zugrunde liegende PO_4^{3-}-Ion ist wie die isoelektronischen Ionen SiO_4^{4-}, SO_4^{2-} und ClO_4^- tetraedrisch aufgebaut. Die in den vier Fällen gefundenen EO-Abstände von 1.63 (E = Si), 1.55 (P), 1.51 (S) und 1.46 Å (Cl) sind als Folge zusätzlicher elektrovalenter Bindungsanteile kürzer als EO-Einfachbindungen (ber. für Einfachbindung: 1.83, 1.76, 1.70 bzw. 1.65 Å). Wasserfreie Phosphorsäure $OP(OH)_3$: Wasserstoffverbrückte Schichtstruktur; P−O-Abstand 1.52, P−OH-Abstand 1.57, O−H-Abstand 1.0, HO ··H-Abstand 2.53 Å, (HO)P(OH)-Winkel 111°.

Chemische Eigenschaften

Säure-Verhalten. Phosphorsäure H_3PO_4 ist eine dreibasige mittelstarke Säure und bildet dementsprechend drei Reihen von Salzen: primäre Phosphate (Dihydrogenphosphate) $M^IH_2PO_4$, sekundäre Phosphate (Hydrogenphosphate) $M_2^IHPO_4$ und tertiäre Phosphate (Phosphate) $M_3^IPO_4$. Die Dissoziation der Säure erfolgt in drei Stufen:

$$H_3PO_4 \underset{}{\overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons}} H_2PO_4^- \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} HPO_4^{2-} \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} PO_4^{3-}$$

($pK_1 = 2.161$; $pK_2 = 7.207$; $pK_3 = 12.325$). Aus den pK_S-Werten ergibt sich für den Zusammenhang zwischen pH-Wert und Phosphationengehalt einer Phosphorsäure- oder Phosphatlösung das untenstehende, der Einfachheit halber auf pK_S-Werte 2, 7 und 12 bezogene Bild (Abb. 14.78; vgl. auch Abb. 7.3).

Man ersieht aus dem Diagramm, daß beispielsweise in einer Phosphorsäurelösung bei einem pH-Wert −0.5 nur undissoziierte Phosphorsäure H_3PO_4 vorhanden ist, während bei einem pH-Wert 2 die Hälfte der Phosphorsäuremoleküle als H_3PO_4 und die andere Hälfte als $H_2PO_4^-$ vorliegt. Mit zunehmendem pH-Wert der Lösung (also bei Zusatz von Lauge) nimmt das Molverhältnis $H_3PO_4 : H_2PO_4^-$ infolge Verschiebung des Gleichgewichts nach $H_2PO_4^-$ ab, bis bei einem pH-Wert 4.5 (angezeigt durch den Indikator Methylrot) praktisch nur $H_2PO_4^-$-Ionen vorliegen. Weiterer Zusatz von Lauge führt zur Bildung von HPO_4^{2-}-Ionen (pH 6: 90 %$H_2PO_4^-$ + 10 % HPO_4^{2-}; pH 8: 10 %$H_2PO_4^-$ + 90 %HPO_4^{2-}) und schließlich – nachdem bei einem pH-Wert 9.5 (angezeigt durch den Indikator Phenolphthalein) praktisch das gesamte Phosphat in Form von HPO_4^{2-}-Ionen vorliegt, zur Bildung von PO_4^{3-}-Ionen (pH 12: 50 %$H_2PO_4^-$ + 50 %PO_4^{3-}; pH 14.5: 100 % PO_4^{3-}). Wie weiterhin aus dem Diagramm ersichtlich ist, reagieren wässerige Lösungen von Phosphorsäure mittelstark sauer, von primären Phosphaten schwach sauer (pH 4.5), von sekundären schwach basisch (pH 9.5) und von tertiären stark basisch. Letztere sind nach dem Diagramm nur bei einem pH-Wert 14.5, also in stark alkalischer Lösung ohne Hydrolyse auflösbar. In Wasser (pH 7) erfolgt weitgehende Hydrolyse: $PO_4^{3-} + HOH \longrightarrow HPO_4^{2-} + OH^-$, wobei die Lösung alkalisch wird. Ein geeignetes Puffergemisch (vgl. S. 221) ist nach Abb. 14.78 ein Gemisch von primärem und sekundärem Phosphat, welches im pH-Gebiet 6–8 (90 %$H_2PO_4^-$ + 10 %HPO_4^{2-} bis 10 %$H_2PO_4^-$ + 90 %HPO_4^{2-}) gut puffert.

Base-Verhalten. Auch im geschmolzenen Zustande leitet die wasserfreie Phosphorsäure gut den elektrischen Strom, was auf die Bildung von »Phosphatacidium-Ionen« $P(OH)_4^+$ gemäß der »Autoprotolyse«

$$2\,H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4PO_4^+ + H_2PO_4^-$$

zurückzuführen ist (vgl. die Eigendissoziation der wasserfreien Salpetersäure unter Bildung von Nitratacidium-Ionen $H_2NO_3^+$, S. 833, und der wasserfreien Schwefelsäure unter Bildung von Sulfatacidium-Ionen $H_3SO_4^+$, S. 660). Das Phosphatacidium-Ion $P(OH)_4^+$ (tetraedrischer Bau) bildet sich auch beim Mischen von Phosphorsäure mit starken Säuren und kann z. B. in Salzen

$P(OH)_4^+X^-$ ($X = ClO_4$, AsF_6, SbF_6) isoliert werden, die in Nitromethanlösung den elektrischen Strom gut leiten.

Wegen der in der Schmelze zusätzlich erfolgenden langsamen »Autodehydratisierung« $2\,H_3PO_4 \rightleftharpoons H_4P_2O_7 + H_2O$ (s. oben), die ihrerseits Folgereaktionen wie $H_4P_2O_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_3P_2O_7^-$; $H_3P_2O_7^- + H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2P_2O_7^{2-} + H_4PO_4^+$ auslöst, ist geschmolzene Phosphorsäure ionenreich und enthält im Gleichgewicht je Kilogramm (ca. 10 mol) H_3PO_4 ca. 0.28 mol H_3O^+, 0.28 mol $H_2P_2O_7^{2-}$, 0.26 mol $H_2PO_4^-$ und 0.54 mol $H_4PO_4^+$ (die Ionenkonzentration ist fast 30 mal höher als in reiner H_2SO_4).

Redox-Verhalten. Zum Unterschied von der homologen Salpetersäure ist die Phosphorsäure in wässeriger Lösung praktisch kein Oxidationsmittel ($H_3PO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$; $E^\circ = -0.276$ V; vgl. Potentialdiagramm, S. 905), da die Affinität des Phosphors zu Sauerstoff wesentlich größer als die des Stickstoffs ist und dementsprechend umgekehrt die Phosphonsäure ein gutes Reduktionsmittel darstellt (S. 906). Dagegen greift wasserfreie Phosphorsäure in der Hitze (oberhalb 400 °C) selbst edle Metalle wie Au und Pt an.

Verwendung. Phosphorsäure (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) dient hauptsächlich als Ausgangsprodukt für Mono-, Di-, Oligo- und Polyphosphate, welche insbesondere als Düngemittel (S. 913), aber auch als Wasch-, Lebens-, Futter-, Zahnpasta-, Reiniger-, Wasserbehandlungs-, Flammenschutzmittel usw. (s. unten) Verwendung finden. Phosphorsäure als solche wird zur Metallbehandlung eingesetzt (Korrosionsschutz der Metallteile von Werkzeugen, Autos, Kühlschränken, Waschmaschinen durch Eintauchen der Teile in 90 °C heiße, Mn-, Fe-, Zn-ionenhaltige H_3PO_4-Lösungen; die gebildeten Zinkphosphat-Überzüge sind ca. 0.6 µm dick). Darüber hinaus nutzt man H_3PO_4 zum Polieren von Aluminiumteilen und zur Stabilisierung tonhaltiger Böden. Vielen Getränken (Limonaden, Colas, Malzbieren) verleiht H_3PO_4 herbsauren Geschmack.

Salze und Phosphatdünger

Allgemeines. Löslichkeiten. Die primären Phosphate (Dihydrogenphosphate) $M^I H_2PO_4$ lösen sich alle in Wasser, während von den sekundären Phosphaten (Hydrogenphosphaten) $M_2^I HPO_4$ bzw. tertiären Phosphaten (Phosphaten) $M_3^I PO_4$ nur die Alkalisalze in Wasser, die übrigen (M^I = Metalläquivalent) lediglich in Mineralsäuren löslich sind (mit Ausnahme der auch in

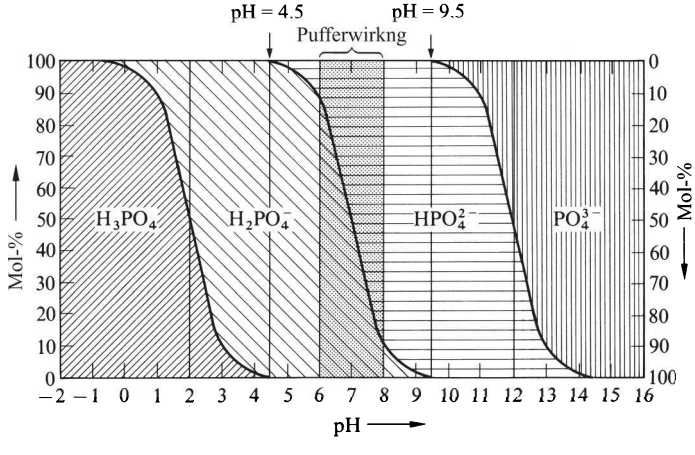


Abb. 14.78 Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung.

Säuren unlöslichen Phosphate der vierwertigen Metalle Ti, Zr, Hf, Sn, Ce, Th, U). Die natürlich vorkommenden Phosphate sind durchweg tertiäre Phosphate.

Die unlöslichen Phosphate entstehen aus den löslichen durch doppelte Umsetzung. Analytisch wichtig sind: der auf Zusatz von Silbernitrat zu Phosphorsäure entstehende gelbe Niederschlag von »Silberphosphat« ($2\,HPO_4^{2-} + 3\,Ag^+ \rightleftharpoons Ag_3PO_4 + H_2PO_4^-$), der bei Zugabe von Magnesiumsalzen, Ammoniak und Ammoniumsalz (»Magnesiamixtur«) ausfallende weiße, kristalline Niederschlag von »Ammonium-magnesium-phosphat« ($HPO_4^{2-} + Mg^{2+} + NH_3 \rightleftharpoons MgNH_4PO_4$) und der in salpetersaurer Lösung auf Zusatz von Ammoniummolybdat $(NH_4)_2MoO_4$ gebildete gelbe Niederschlag von »Triammonium-dodecamolybdophosphat« $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ (vgl. S. 1884). Für den Kreislauf des Phosphats (s. unten) ist andererseits die Bildung von unlöslichem Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ (»Phosphorit«; Löslichkeitsprodukt 10^{-29}) aus PO_4^{3-}- und Ca^{2+}-Ionen bei pH-Werten um 7 von Bedeutung, das sich langsam in den weniger löslichen »Hydroxylapatit« $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ umwandelt und schließlich – in Anwesenheit von Fluorid – in noch unlöslicheren »Fluorapatit« $Ca_5(PO_4)_3F$ übergeht. Mit vielen Übergangsmetallen bildet die Phosphorsäure gleich ihren Salzen und Estern Phosphat-Komplexe, was man technisch zur Extraktion von Metallionen aus wässerigen Lösungen ausnutzt.

Thermisches Verhalten. Beim Glühen gehen die sekundären Phosphate HPO_4^{2-} unter Abspaltung eines Mols Wasser je 2 Mole Phosphat in Diphosphate (Pyrophosphate) $P_2O_7^{4-}$ und die primären Phosphate $H_2PO_4^-$ unter analoger Wasserabspaltung über die Stufe von Oligophosphaten $H_2P_nO_{3n+1}^{n-}$ (z. B. Diphosphate $H_2P_2O_7^{2-}$, Triphosphate $H_2P_3O_{10}^{3-}$, Tetraphosphate $H_2P_4O_{13}^{4-}$) in acyclische Polyphosphate bzw. cyclische Polyphosphate (Metaphosphate) $P_nO_{3n}^{n-}$ (z. B. Trimetaphosphate $P_3O_9^{3-}$, Tetrametaphosphate $P_4O_{12}^{4-}$) über (vgl. S. 918):

$$2\,HPO_4^{2-} \longrightarrow P_2O_7^{4-} + H_2O; \quad n\,H_2PO_4^- \longrightarrow H_2P_nO_{3n+1}^{n-} + (n-1)\,H_2O \longrightarrow P_nO_{3n}^{n-} + n\,H_2O.$$

Analog verhalten sich die Ammoniumderivate $(NH_4)PO_4^{2-}$ und $(NH_4)PO_4^-$ solcher Phosphate (Abspaltung von Wasser und zusätzlich Ammoniak).

Einzelverbindungen. Von technischer Bedeutung sind neben Di-, Oligo- und Polyphosphaten (s. weiter unten) Natrium-, Kalium-, Ammonium- und Calciumphosphate (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab). Die Natriumphosphate (mit oder ohne Hydratwasser) gewinnt man durch Zufügen thermischer oder nachgereinigter Aufschluss-Phosphorsäure zu einer Sodalösung oder zu Natronlauge:

$$2\,H_3PO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{pH 4.5}} 2\,NaH_2PO_4 + CO_2 + H_2O;$$

$$H_3PO_4 + 2\,NaOH \xrightarrow{\text{pH 9.5}} Na_2HPO_4 + 2\,H_2O;$$

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{pH 9.5}} Na_2HPO_4 + CO_2 + H_2O;$$

$$H_3PO_4 + 3\,NaOH \xrightarrow{\text{pH 14.5}} Na_3PO_4 + 3\,H_2O.$$

Das Salz Na_3PO_4 ist aufgrund seiner basischen Wirkung Bestandteil von Metallreinigern, Farbbeizen, Fettlösern, das Salz Na_2HPO_4 dient wegen seiner puffernden Wirkung als Emulgator sowie Stabilisator in Lebens- und Futtermitteln (Käse, Milchpulver, Fleisch, Stärke, Puddingpulver, Mehlspeisenprodukte), das Salz NaH_2PO_4 wird aufgrund seiner sauren Wirkung zur Phosphatierung von Stahloberflächen, zur pH-Regulierung von Kesselwasser und als Bestandteil in Farbgrundierungen sowie Brause-Abführtabletten genutzt. Das besonders häufig verwendete »Dinatriumhydrogenphosphat-Dodecahydrat« $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ (meist geringfügiger NaOH-Einschluss) bildet farblose Säulen oder Tafeln, welche an der Luft unter Bildung eines Dihydrats $Na_2HPO_4 \cdot 2\,H_2O$ verwittern und bei 40 °C schmelzen. Das bei dessen Umsetzung mit Ammoniumchlorid gemäß $Na_2HPO_4 + NH_4Cl \longrightarrow Na(NH_4)HPO_4 + NaCl$ entstehende und auch mit dem Urin in Grammengen pro Tag ausgeschiedene »Natrium-ammoniumhydrogenphosphat« (»Phosphorsalz«) $Na(NH_4)HPO_4$ kristallisiert aus wässeriger Lösung in

Form farbloser, monokliner Kristalle als Tetrahydrat aus. Es geht beim Erhitzen in Natriumphosphat $[NaPO_3]_x$ über (s. oben) und dient in der qualitativen Analyse zur Herstellung charakteristisch gefärbter »Phosphorsalzperlen« zwecks qualitativer Erkennung von Metalloxiden, z. B. $x\,Na(NH_4)HPO_4 + y\,CoO \longrightarrow x\,NaPO_3 \cdot y\,CoO$(blau) $+ x\,NH_3 + x\,H_2O$ (vgl. »Boraxperlen«, S. 1294).

Die kostspieligeren Kaliumphosphate gewinnt man analog den Natriumphosphaten und nutzt sie u. a. zur Absorption von H_2S (K_3PO_4) und als Korrosionshemmer im Autokühlwasser (K_2HPO_4). Die Ammoniumphosphate (mit oder ohne Hydratwasser) $(NH_4)H_2PO_4$ und $(NH_4)_2HPO_4$ (aus NH_3 und H_3PO_4; letzteres Phosphat hat bei Raumtemperatur bereits einen merklichen NH_3-Partialdruck) dienen außer zu Düngezwecken (s. unten) zur Tierernährung sowie zum Flammenschutz (Zusatz zu Feuerlöschmitteln, Papieren, Textilien, Anstrichen usw.; ihre Wirkung beruht wohl auf der Bildung von schlecht brennbarem Ammoniak NH_3 sowie von Phosphorsäure H_3PO_4, welche die Entwicklung flüchtiger brennbarer Stoffe aus Cellulose hemmt). Unter den Calciumphosphaten ist »Calciumhydrogenphosphat« $CaHPO_4$ (aus CaO und H_3PO_4) besonders wichtig; es wird außer zu Düngezwecken (s. unten) z. B. als Bestandteil im Tierfutter, als Putzmittel in fluoridfreien Zahnpasten und in Scheuermitteln sowie als Säuerungsmittel in Backpulver und dergleichen verwandt. »Calciumdihydrogenphosphat« $Ca(H_2PO_4)_2$ (aus CaO und H_3PO_4) sowie entfluorierter Apatit $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ (gewinnbar durch Erhitzen von Apatit auf 1500 °C in Gegenwart von SiO_2 und H_2O) dienen zur Verbesserung der Streufähigkeit von Tafelsalz, Kristallzucker, Backpulver, Düngemitteln usw.

Phosphorhaltige Düngemittel. Die grüne Pflanze braucht zum Wachstum und Gedeihen außer Licht, Luft, Wärme und Wasser (S. 559) eine Reihe von Nährsalzen, in denen vor allem die Nichtmetalle Stickstoff, Phosphor, Schwefel und die Metalle Kalium, Calcium, Magnesium sowie Eisen enthalten sein müssen. Von diesen Stoffen müssen nach der Ernte im allgemeinen nur Stickstoff (S. 759), Kalium (S. 1511) und Phosphor – gelegentlich auch Calcium (S. 1471) – in Form von Düngemitteln (Ammonium-, Kalium-, Calciumsalze, Nitrate, Phosphate) dem Boden wieder zugeführt werden, die übrigen Grundlagen sind stets in jedem Boden reichlich vorhanden. So kommt es, dass Phosphate als Düngemittel (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) eine wichtige Rolle spielen. Und zwar verwendet man zur Düngung Calcium-, Ammonium- oder Nitrophosphate:

i **Geschichtliches.** Als Dünger verwendet man: Chilesalpeter seit 1830, Superphosphat seit 1850, Kali seit 1860, Thomasmehl seit 1878, Kokerei-Ammoniumsulfat seit 1890, Kalkstickstoff seit 1903, Norgesalpeter seit 1905, Ammoniumsalze aus synthetischem Ammoniak seit 1913, Rhenaniaphosphat seit 1916 (vgl. bei den betreffenden Elementen).

Calciumphosphate. Das in der Natur in Form des Carbonat-Apatits $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaCO_3$ und Fluor-Apatits $3\,Ca_3(PO_4)_2 \cdot Ca(OH,F,Cl)_2$ vorkommende tertiäre Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ ist in Wasser praktisch unlöslich und wird von Pflanzen nicht ohne weiteres aufgenommen. Es muss daher erst in das wasserlösliche primäre Calciumphosphat umgewandelt werden. Dies geschieht auf nassem Wege durch Aufschließen des Rohphosphats mit einer durch Vorversuche ermittelten Menge an halbkonzentrierter Schwefelsäure:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2\,CaSO_4$$

Das dabei entstehende Gemisch von primärem Calciumphosphat und Gips ($CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$) heißt **»Superphosphat«** und enthält – umgerechnet – typischerweise 16–22 Gew.-% wasserlösliches P_2O_5. Zur Erzielung eines höheren Phosphatgehalts schließt man das Calciumphosphat vorteilhaft statt mit Schwefelsäure mit Phosphorsäure auf:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4\,H_3PO_4 \longrightarrow 3\,Ca(H_2PO_4)_2$$

Man erhält so **»Doppelsuperphosphat«** mit ca. 35 Gew.-% P_2O_5 und **»Tripelsuperphosphat«** mit über 46 Gew.-% P_2O_5. Der Gipsgehalt des einfachen Superphosphats fällt hier weg.

In der Technik versetzt man zur Erzeugung von Superphosphat auf nassem Wege gemahlenen Apatit (> 30 % P_2O_5) in Mischaggregaten mit 70-prozentiger H_2SO_4, wobei in rascher Reaktion unter SiF_4- und CO_2-Abgabe eine flüssige Aufschlussmischung aus H_3PO_4 und $CaSO_4$ entsteht. Anschließend lässt man den erstarrten und zerkleinerten Aufschluss mehrere Wochen »reifen«, wobei – zunächst nach $\frac{2}{3}\,Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow \frac{4}{3}\,H_3PO_4 + 2\,CaSO_4$ – gebildete Phosphorsäure langsam mit verbleibendem Apatit abreagiert: $\frac{1}{3}\,Ca_3(PO_4)_2 + \frac{4}{3}\,H_3PO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2$. Letzterer Prozeß entspricht der Doppel- und Tripelsuperphosphatdarstellung, wobei in der Technik gemahlener Apatit mit 52–54-prozentiger ungereinigter Aufschlussphosphorsäure versetzt wird.

Auch auf trockenem Wege kann der Aufschluss von Phosphaten erfolgen, indem man ein Gemisch von Phosphat mit Soda, Kalk und natürlichen Alkalisilicaten bei 1100–1200 °C im Drehrohrofen sintert. Das so entstehende Glühphosphat, in dem die Phosphorsäure im wesentlichen in Form von Mischkristallen $3\,CaNaPO_4 \cdot Ca_2SiO_4$ vorliegt, kommt – zu Pulver vermahlen – z. B. als »Rhenaniaphosphat« (seit 1916) in den Handel. Es enthält kein wasserlösliches Phosphat, wird aber durch organische Säuren, wie sie von den aufsaugenden Wurzelhaaren der Pflanzen ausgeschieden werden, zersetzt, sodass es als Düngemittel Verwendung finden kann. Gleiches gilt von dem bei der Eisenerzeugung als Nebenprodukt anfallenden »Thomasmehl« (S. 1940). In der Praxis bewertet man solche wasserunlöslichen Phosphordünger nach dem Grad der Löslichkeit in 2-prozentiger Zitronensäurelösung.

Infolge ihres Gehaltes an wasserlöslichem Phosphat eignen sich die Superphosphate vor allem für schnellwachsende Pflanzen, die ein starkes Bedürfnis für leicht aufnehmbare Phosphorsäure haben. Thomasmehl und Rhenaniaphosphat werden von den Pflanzen naturgemäß langsamer aufgenommen und vom Regen weniger leicht ausgewaschen. Daher streut man z. B. Thomasmehl bereits im Herbst und Winter aus, während man Superphosphate erst im Frühjahr auf die Felder gibt.

Ammoniumphosphate. Unter den drei möglichen Ammoniumphosphaten spielt für Düngezwecke das Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ als Festdünger die Hauptrolle; das Monosalz $NH_4H_2PO_4$ ist zu stickstoffarm, und das Triammoniumphosphat geht an der Luft von selbst in das Diammoniumsalz über: $(NH_4)_3PO_4 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4 + NH_3$, da die dritte Säurestufe der Phosphorsäure sehr schwach ist (S. 910). Die Herstellung des Diammoniumphosphats erfolgt in der Technik durch Einleiten von Ammoniak in Phosphorsäurelösung: $H_3PO_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2HPO_4$. Es bildet den Bestandteil einiger wichtiger Mischdünger: »Leunaphos« ($(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4$), »Nitrophoska« ($(NH_4)_2HPO_4 + (NH_4)_2SO_4 + KNO_3$), »Hakaphos« ($(NH_4)_2HPO_4 + CO(NH_2)_2 + KNO_3$). Darüber hinaus verwendet man wässerige Lösungen von »Ammoniumpolyphosphat« $(NH_4PO_3)_x$ als Flüssigdünger (Gewinnung aus Polyphosphorsäuregemischen mit gasförmigem NH_3 bei 230–240 °C bzw. aus Phosphorsäure mit Ammoniak bei 300 °C).

Nitrophosphate. Ähnlich wie die Ammoniumphosphate enthalten auch die Nitrophosphate neben Phosphor (als Phosphat) Stickstoff (als Nitrat) für Düngezwecke. Zur Herstellung wird in der Technik Apatit mit 60-prozentiger Salpetersäure bei 45–80 °C aufgeschlossen (vgl. den zu Superphosphaten führenden Apatit-Aufschluss mit H_2SO_4 bzw. H_3PO_4): $Ca_3(PO_4)_2 + 6\,HNO_3 \longrightarrow 3\,Ca(NO_3)_2 + 2\,H_3PO_4$. Das gebildete Gemisch wird in der Regel nicht direkt, sondern nach Behandlung mit Ammoniak und Kohlendioxid ($\longrightarrow NH_4NO_3/CaCO_3/CaHPO_4$; »Carbonitric-Verfahren«) oder mit Ammoniumsulfat ($\longrightarrow NH_4NO_3/CaSO_4/CaHPO_4$; »Sulfonitric-Verfahren«) zur Düngung verwendet.

Derivate

Ersetzt man in der Phosphorsäure Wasserstoffatome durch organische Reste R, so gelangt man je nach der Anzahl substituierter H-Atome zu primären, sekundären oder tertiären Phosphorsäu-

reresten $PO(OH)_2(OR)$, $PO(OH)(OR)_2$, $PO(OR)_3$, ersetzt man andererseits ein, zwei oder alle drei Hydroxylgruppen durch einwertige anorganische Reste X wie H, Hal, OOH, SH, NH_2PH_2, so kommt man etwa zu (Mono-, Di-, Tri-) Hydrido-, Halogeno-, Peroxo-, Mercapto-, Amido-, Phosphidophosphorsäuren $PO(OH)_{3-x}X_n$ ($n = 1$–3; Anionen $[PO_{4-n}X_n]^{(3-n)-}$, vgl. z. B. Halogenophosphate weiter unten), Phosphorylverbindungen POX_3 (vgl. Abb. 14.79).

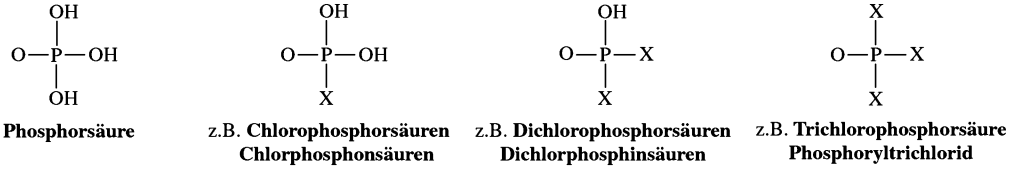


Abb. 14.79

Der Ersatz von Sauerstoffatomen der Phosphorsäure oder des Phosphat-Ions durch zweiwertige Reste wie S, Se, NH führt zu (Mono-, Di-, Tri-, Tetra-) Thio- oder Selenophosphorsäure bzw. Thio-, Seleno-, Imidophosphat. Auch von einer wasserreichen Form der Phosphorsäure, $H_5PO_5 = P(OH)_5$, die als solche nicht existenzfähig ist, leiten sich beständige Ester $P(OR)_5$ oder Halogenide $PHal_5$ ab. Ebenso leitet sich von der Phosphorsäure eine wasserärmere Form, die Metaphosphorsäure HPO_3 ab, die aber wie H_5PO_5 unter Normalbedingungen instabil ist (Entsprechendes gilt für viele Derivate der Säure).

Alle H_3PO_4-Derivate enthalten tetraedrisch-koordinierten Phosphor, die H_5PO_5- und HPO_3-Derivate trigonal-bipyramidal bzw. -planar koordinierten Phosphor.

Metaphosphorsäure und ihre Derivate. Das mit SO_3 isovalenzelektronische Metaphosphation PO_3^- entsteht u. a. als kurzlebiges Intermediat der dissoziativ-aktivierten nucleophilen Substitution von OR^- in Phosphatestern bzw. der basenkatalysierten β-Eliminierung von β-Halogenophosphaten (vgl. Abb. 14.80).

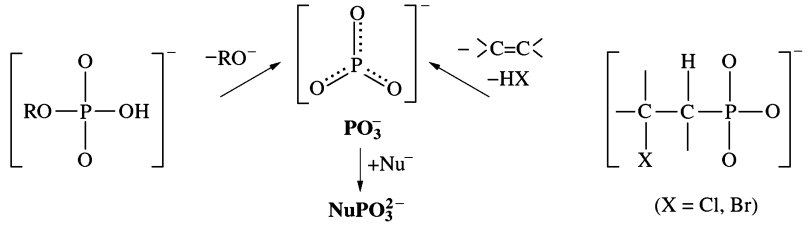


Abb. 14.80

Nach ab-initio Berechnungen ist das PO_3^--Ion trigonal-planar (D_{3h}-Symmetrie; PO-Abstand 1.475 Å) und eine extrem schwache Brönsted-Base ($HOPO_2$ soll die stärkste aller Elementsauerstoffsäuren darstellen). Trithiometaphosphat PS_3^-, das durch Reaktion von P_4S_{10} mit KCN und H_2S in Acetonitril neben $(NC)S_2PSPS_2(CN)^{2-}$ gewinnbar ist, lässt sich als bei 183 °C thermolysierendes Salz $Ph_4As^+PS_3^-$ isolieren. Als weitere Derivate der Metaphosphorsäure und Metatrithiophosphorsäure seien genannt: $ROPO_2$ (instabil), $RSPS_2$ (isolierbar), XPO_2 und XPS_2 (X = F, Cl, Br; instabil, vgl. S. 925), $XP(NR)_2$ und $XP(CR_2)_2$ (X = Hal, OR, NR_2, CR_3; isolierbar, vgl. S. 934, 939).

Hydridophosphorsäuren. Ist X in obigen Formeln gleich H, so gelangt man zur bereits besprochenen Phosphonsäure $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$ (S. 907) bzw. Phosphinsäure $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ (S. 905). Phosphoryltrihydrid (Phosphanoxid) H_3PO ist bisher nicht bekannt. Vielfach werden die oben besprochenen Phosphorsäurederivate auch als Derivate von H_3PO_n (n = 1–3; Substitution von P-gebundenem Wasserstoff durch X) beschrieben, z. B. Organylphosphonsäuren $RPO(OH)_2$, Diorganylphosphinsäure-ester $R_2PO(OR)$, Chlorphosphon- bzw. Dichlorphosphinsäuren (vgl. Formeln).

Phosphorsäureester. Die technisch aus P_2O_5 und ROH (→ primäre + sekundäre Ester) bzw. $POCl_3$ und ROH (→ tertiäre Ester) in großer Menge gewonnenen, unter Bildung von Phosphorsäuren hydrolysierbaren Ester (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) werden vielseitig genutzt: z. B. Triphenyl- und Trikresylphosphat als flammenhemmende Weichmacher in Kunststoffen, Tributylphosphat als Entschäumer in der Papierindustrie, als Hydraulik- Flüssigkeit sowie als Extraktionsmittel für Lanthanoid- und Actinoidionen (z. B. Purex-Prozess), Gemische von Mono- und Dibutylphosphat in Reinigungsmitteln. Zur großen biologischen Bedeutung von Phosphorsäureestern (z. B. Adenosinphosphate, Nucleotide) vgl. Lehrbücher der Biochemie und S. 924.

Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide. Phosphorylchlorid $POCl_3$ (exakter Phosphoryltrichlorid) kann durch Versetzen von Phosphorpentachlorid mit der berechneten Menge Wasser gewonnen werden:

$$PCl_5 + H_2O \longrightarrow POCl_3 + 2\,HCl$$

Zur Darstellung ist es aber, um weitere Zersetzung zu Phosphorsäure zu vermeiden, zweckmäßiger, Verbindungen einwirken zu lassen, die verhältnismäßig schwer Wasser abgeben: z. B. Oxalsäure ($H_2C_2O_4 \longrightarrow H_2O + CO + CO_2$) oder Borsäure ($2\,H_3BO_3 \longrightarrow 3\,H_2O + B_2O_3$). Auch bei der Oxidation von Phosphortrichlorid mit Kaliumchlorat (oder anderen Oxidationsmitteln): $3\,PCl_3 + KClO_3 \longrightarrow 3\,POCl_3 + KCl$ oder bei der Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Phosphorpentaoxid ($3\,PCl_5 + P_2O_5 \longrightarrow 5\,POCl_3$) bzw. Schwefeldioxid ($PCl_5 + SO_2 \longrightarrow POCl_3 + SOCl_2$) entsteht Phosphorylchlorid. Die technische Darstellung von $POCl_3$ erfolgt durch Oxidation von PCl_3 mit Sauerstoff bei 20–50 °C:

$$PCl_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow POCl_3 + 277.6\,kJ$$

oder durch Oxichlorierung von weißem Phosphor ($\frac{1}{4}\,P_4 + \frac{1}{2}\,O_2 + 1\,\frac{1}{2}\,Cl_2 \longrightarrow POCl_3 + 597.5\,kJ$).

Phosphorylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit (Dichte = $1.72\,g\,cm^{-3}$; MAK-Wert $1\,mg\,m^{-3}$ oder 0.2 ppm), die bei 105.1 °C siedet und bei 1.25 °C erstarrt (vgl. Tab. 14.12), also etwa so flüchtig ist wie Wasser. Es vermag als Lewis-Base zu fungieren und bildet z. B. mit $AlCl_3$ einen stabilen Komplex $Cl_3POAlCl_3$, der mit Hexachlordisiloxan $Cl_3SiOSiCl_3$ isoelektronisch ist. Seine Chloratome lassen sich nucleophil leicht durch andere Gruppen ersetzen, z. B. durch Alkoxygruppen (⟶ $POCl_{3-n}(OR)_n$), Aminogruppen (⟶ $POCl_{3-n}(NR_2)_n$), organische Gruppen (⟶ $POCl_{3-n}R_n$). $POCl_3$ (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) wird vor allem zur Herstellung von Derivaten POX_3 (X=OR, NHR, R) genutzt, welche als Öladditive, Insektizide, Weichmacher, Benetzungsmittel, Flammschutzmittel dienen.

Phosphorylfluorid POF_3 entsteht u. a. bei der Fluoridierung von $POCl_3$ mit ZnF_2, PbF_2 bzw. AgF als giftiges, hydrolyseempfindliches, Glas angreifendes farbloses Gas (Tab. 14.12). Es addiert F^- unter Bildung des mit SOF_4 isoelektrischen Anions POF_4^- (pseudotrigonal-bipyramidal), das mit POF_3 das Anion $F_5PO{-}POF_2^-$ liefert, welches sich seinerseits mit F^- in PF_6^- und $PO_2F_2^-$ umwandelt. Farbloses Phosphorylbromid $POBr_3$ lässt sich am einfachsten durch gleiches Erwärmen einer festen Mischung von PBr_5 und P_2O_5 gewinnen: $3\,PBr_5 + P_2O_5 \longrightarrow 5\,POBr_3$

Tab. 14.12 Phosphoryl- und Thiophosphorylhalogenide[a,b] sowie -pseudohalogenide.[c]

POX_3		Smp. [°C]	Sdp. [°C]	d_{PO} [Å]	d_{PX} [Å]	∢XPX
POF_3	Farbloses Gas	−39.1/1.05 bar	−39.7	1.436	1.524	101°
$POCl_3$	Farblose Flüssigkeit	1.25	105.1	1.449	2.002	106°
$POBr_3$	Farblose Kristalle	55	191.7	1.44	2.06	108°
POI_3	instabil[d]	–	–	–	–	–

a **Gemischte Phosphorylhalogenide** $POX_{3n}X'_n$: POF_2Cl (Smp. −96.4 °C, Sdp. 3.1 °C), $POFCl_2$ (Smp. −80.1 °C, Sdp. 52.9 °C), POF_2Br (Smp. −84.8 °C, Sdp. 31.6 °C), $POFBr_2$ (Smp. −117.2 °C, Sdp. +110.1 °C), $POCl_2Br$ (Smp. 12 °C, Sdp. 137.6 °C), $POClBr_2$ (Smp. 31 °C, Sdp. 165 °C), POFClBr (Sdp. 79 °C), $POCl_2I$/$POClI_2$ (als Intermediate nachgewiesen).

b **Thiophosphorylhalogenide** PSX_3 und $PSX_{3n}X'_n$: PSF_3 (Smp. −148.8 °C, Sdp. −52.5 °C), $PSCl_3$ (Smp. 40.8° (α), −36.2° (β), Sdp. 125 °C), $PSBr_3$ (Smp. 37.8°, Sdp. 212 °C), PSI_3 (Smp. 48 °C), PSF_2Cl (Smp. −155.2°, Sdp. 6.3 °C), $PSFCl_2$ (Smp. −96.0°, Sdp. 64.7 °C), PSF_2Br (Smp. −136.9°, Sdp. 35.5 °C), $PSFBr_2$ (Smp. −75.2°, Sdp. 125.3 °C).

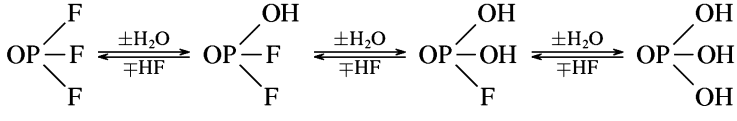
c **Phosphoryl- und Thiophosphorylpseudohalogenide:** $PO(NCO)_3$ (Smp. 5.0°, Sdp. 193.1 °C), $PO(NCS)_3$ (Smp. 8.8°, Sdp. 215 °C), PS $(NCS)_3$ (Sdp. 123 °C bei 0.4 mbar), PO(NCO)FCl (Sdp. 103 °C), $PS(NCS)F_2$ (Sdp. 90 °C).

d $I_3PO \longrightarrow Al(OR)_3$ (R = $C(CF_3)_3$) bildet sich untergeordnet durch Thermolyse von $PI_4^+Al(OR)_4^-$.

(Tab. 14.12). Phosphoryliodid POI_3 bildet sich bei der Reaktion von $POCl_3$ mit KI in Benzol nicht.

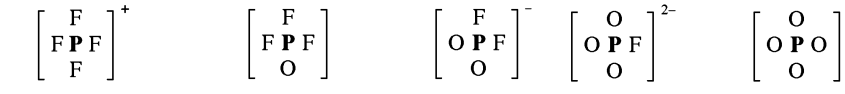
Thiophosphorylchlorid $PSCl_3$, das Schwefelanalogon des Phosphorylchlorids $POCl_3$ ist entsprechend letzterem aus Phosphorpentachlorid und Schwefelwasserstoff erhältlich: $PCl_5 + H_2S \longrightarrow PSCl_3 + 2\,HCl$. Technisch gewinnt man es aus Phosphortrichlorid und Schwefel bei 180 °C im Autoklaven: $PCl_3 + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow PSCl_3$. Es stellt eine farblose, bei −35 °C erstarrende und bei 125 °C siedende Flüssigkeit dar, welche durch Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt wird: $PSCl_3 + 4\,H_2O \longrightarrow PO(OH)_3 + H_2S + 3\,HCl$. Die Verbindung dient als Vorprodukt für Insektizide. Bezüglich Thiophosphorylfluorid, -bromid und -iodid PSX_3 (X=Cl, Br, I) vgl. Tab. 14.12, bezüglich weiterer Phosphorhalogenidsulfide S. 925.

Halogenophosphorsäuren. »Monofluorophosphorsäure« H_2PO_3F (Fluorphosphonsäure) und »Difluorophosphorsäure« HPO_2F_2 (Difluorphosphinsäure) entstehen als Zwischenprodukte der vorsichtigen Hydrolyse von Phosphorylfluorid:



sowie durch Reaktion von Fluorwasserstoff mit Phosphorpentaoxid. Die einbasige, starke Säure HPO_2F_2 stellt eine farblose, bei 100 °C zerfallende, in Wasser nur langsam hydrolysierende Flüssigkeit dar (Smp. −93.8 bis −93.1 °C, Sdp. 116.5 °C). H_2PO_3F ist eine mittelstarke zweibasige, in Wasser ebenfalls langsam hydrolysierende Säure. In wasserfreiem Zustand ist sie wie konzentrierte Schwefelsäure farblos und ölig.

Das Fluorophosphat- und das Difluorophosphat-Ion PO_3F^{2-} und $PO_2F_2^-$ lassen sich auch als Derivate des Phosphonat- bzw. Phosphinat-Ions HPO_3^- und $H_2PO_2^-$ auffassen – ähnlich wie PF_4^+ und POF_3 Derivate des Phosphonium-Ions PF_4^+ bzw. Phosphanoxids H_3PO darstellen (jeweils Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluoratome):



Tetrafluoro-phosphonium	**Trifluorophosphat (Phosphoryltrifluorid)**	**Difluoro-phosphat**	**Fluoro-phosphat**	**Phosphat (Tetraoxophosphat)**

Das PO_3F^{2-}-Ion entspricht in Aufbau und Ladung hierbei dem Sulfat-Ion SO_4^{2-}, das $PO_2F_2^-$-Ion dem Perchlorat-Ion ClO_4^-; dementsprechend ähneln sich die Reaktionen der genannten Ionen. Salze von PO_3F^{2-} werden als Bestandteil in Zahnpasten zur Kariesprophylaxe genutzt.

Die Dichlorophosphorsäure HPO_2Cl_2 (Dichlorphosphinsäure) lässt sich durch vorsichtige Hydrolyse von Phosphorylchlorid bei −60 °C als bei Raumtemperatur farblose, hydrolyseempfindliche Flüssigkeit gewinnen (Smp. −18 °C), die Monochlorophosphorsäure H_2PO_2Cl (Chlorphosphonsäure) entsteht bei der vorsichtigen Hydrolyse von Phosphorpentachlorid.

Peroxophosphorsäuren. Vgl. S. 927.

Thio- und Selenophosphorsäuren. Unter den Thiophosphaten $PO_{4-n}S_n^{3-}$ und Selenophosphaten $PO_{4-n}Se_n^{3-}$, die sich von den Phosphaten PO_4^{3-} durch Austausch einzelner oder aller O-Atome gegen S-Atome ableiten, seien erwähnt die Natriumsalze $Na_3[PO_3S] \cdot 12\,H_2O$ (farblose Blättchen vom Smp. 60 °C) und $Na_3[PO_2S_2] \cdot 11\,H_2O$ (farblose Prismen vom Smp. 45.5 °C). Gewisse Ester der Monothiophosphorsäure H_3PO_3S dienen unter dem Namen »E 605« als Kontaktinsektizide. Sie stellen nicht nur für Insekten, sondern auch für den Menschen ein tödliches Gift dar, weshalb bei ihrem Gebrauch Vorsicht am Platze ist. Ester der Dithiophosphorsäure (Zn-Salze) werden als Schmieröladditive und Flotationsmittel eingesetzt. Die durch Umsetzung von Na_3PS_4 mit HCl bei tiefen Temperaturen gewinnbare freie »Tetrathiophosphorsäure« H_3PS_4 zerfällt schon oberhalb von −20 °C unter Thioanhydrid-Bildung gemäß $2\,H_3PS_4 \rightleftharpoons 3\,H_2S + P_2S_5$, während bei der Sauerstoffverbindung das entsprechende Gleichgewicht $2\,H_3PO_4 \rightleftharpoons 3\,H_2O + P_2O_5$ ganz auf der linken Seite liegt (S. 898). Ähnlich wie Oxid O^{2-} in PO_4^{3-} lässt sich Sulfid S^{2-} in PS_4^{3-} durch Halogenid X^- substituieren: $PbS_4^{3-} \longrightarrow PS_3X^{2-} \longrightarrow PS_2X_2^- \longrightarrow PSX_3$ (s. oben). Das Anion $PS_2X_2^-$ (als Ph_4P^+-Salz, X = Cl, Br) entsteht etwa durch Reaktion von P_4S_{10} mit $Ph_4P^+X^-$ und HX. In ihm lassen sich ein oder zwei X^- durch Pyridin unter Bildung von $pyPS_2X$ bzw. $py_2PS_2^+$ (= »donorstabilisiertes PS_2^+-Kation«) ersetzen.

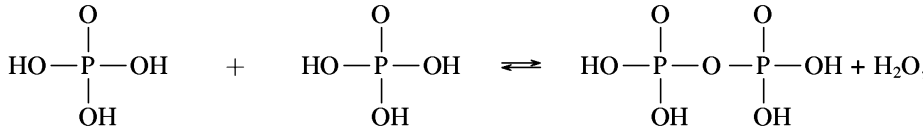
Amido-, Imido- und Nitridophosphorsäuren. Die Chlorverbindungen $OP(OR)_2Cl$, $OP(OR)Cl_2$ und $OPCl_3$ (R = Kohlenwasserstoffrest) ergeben bei der Umsetzung mit Ammoniak und nach anschließender Verseifung die zweibasige »Monoamido«-, einbasige »Diamido«- und nichtacide »Triamidophosphorsäure«: $OP(OH)_2(NH_2)$, $OP(OH)(NH_2)_2$ bzw. $OP(NH_2)_3$, farblose, in Wasser leicht lösliche, kristalline Verbindungen, die hydrolytisch unter Abspaltung von NH_3 angegriffen werden (bzgl. $P(NH_2)_4^+$ vgl. S. 932; die Deprotonierung ersterer beiden Säuren führt zu Mono- und Diamidophosphaten $PO_3(NH_2)^{2-}$ und $PO_2(NH_2)_2^-$). Das nach $POCl_3 + 6\,Me_2NH \longrightarrow (Me_2N)_3PO + 3\,Me_2NH_2Cl$ gewinnbare »Hexamethylphosphorsäuretriamid« $(Me_2N)_3PO$(»HMPT«) wird vielseitig als nichtwässeriges Medium, als Ligand für Metallkomplexe sowie als Lösungsmittel für Alkalimetalle (vgl. blaue Na-Lösungen in fl. NH_3) verwendet. Auch ein Thioderivat $SP(NH_2)_3$, gewinnbar aus $SPCl_3$ und NH_3, und ein Imidoderivat $HNP(NH_2)_3$ (gewinnbar als Lithiumsalz) sind bekannt. Das formal aus $HNP(NH_2)_3$ durch Abspaltung zweier NH_3-Moleküle folgende Derivat HNPN (»Phospham«) entsteht bei 500–600 °C als polymerer Stoff durch Ammonolyse u. a. von PCl_5, P_{rot} und P_3N_5 (Näheres S. 928). Die Verbindung $Li(THF)_4^+P(NR)_4\times [Li(THF)_2]_2^-$ (R = Naphthyl $C_{10}H_7$) enthält das Tetraimidophosphat-Ion $P(NR)_4^{3-}$ (gewinnbar aus $P_2I_4/RNH_2/LiBu$ in THF/NEt_3), in welchem jeweils zwei Imidogruppe n durch $Li(THF)_2^+$ verbrückt vorliegen.

Phosphidophosphorsäuren. Aus der Gruppe der Derivate $PO(OH)_{3-n}PH_2)_n$ (n = 1–3) ist bisher nur die Bis(phosphido)phosphorsäure $PO(OH)(PH_2)_2$ bekannt. Sie entsteht neben Phosphidophosphonsäure $HPO(OH)(PH_2)$ durch Oxidation von Diphosphan P_2H_4 mit H_2O_2 oder – vorteilhafter – $C_6H_5CMe_2OOH$ (Cumolhydroperoxid) in THF bei −30 °C. Beide Verbindungen disprotonieren sehr leicht in Phosphane und Monophosphorsäuren. Etwas thermostabiler sind die Triethylammoniumsalze $Et_3NH^+\,H_4P_3O_2^-$ und $Et_3NH^+\,H_3P_2O_2^-$.

2.5.5 Kondensierte Phosphorsäuren (vgl. [24,32])

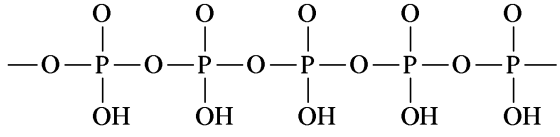
Beim Erhitzen wandelt sich Monophosphorsäure H_3PO_4 unter intermolekularer Wasserabspaltung (»Kondensation«; vgl. S. 424) in **Diphosphorsäure** $H_4P_2O_7$ um (vollständige Gleichge-

wichtsverschiebung nach rechts bei 200 °C):



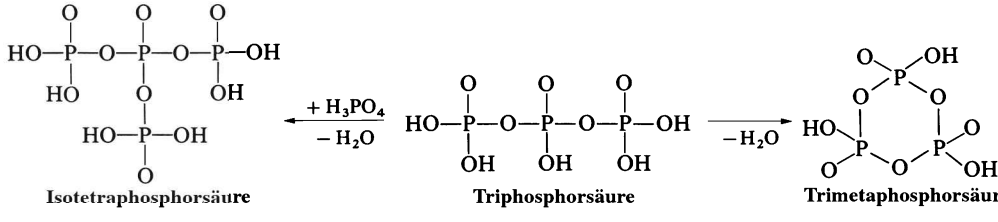
Monophosphorsäure **Monophosphorsäure** **Diphosphorsäure**

die ihrerseits oberhalb von 300 °C unter weiterem Wasseraustritt auf dem Wege über kettenförmige **Oligophosphorsäuren** $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (Tri-, Tetra-, Pentaphosphorsäure usw.; $n = 3,4,5$ usw.) in ebenfalls kettenförmige **Polyphosphorsäuren** $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ (n = sehr groß, s. unten) übergeht:



Polyphosphorsäure

Ab der Triphosphorsäure ist neben einer inter- auch eine intramolekulare Kondensation unter Bildung ringförmiger **Oligometaphosphorsäuren** (»Cyclooligophosphorsäuren«) $H_nP_nO_{3n} = (HPO_3)_n$ (Tri-, Tetrametaphosphorsäure usw.; $n = 3,4$ usw.), andererseits neben einer kettenverlängernden auch eine kettenverzweigende Kondensation unter Bildung verzweigter niedermolekularer **Isophosphorsäuren** (z. B. Isotetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$) oder hochmolekularer **Ultraphosphorsäuren** (s. unten) möglich (Endprodukt der Kondensation ist polymeres Phosphorpentaoxid). Der (endotherme) Kondensationsprozess entspricht ganz der – leichter erfolgenden – Kondensation von Monokieselsäure H_4SiO_4 (linker Periodennachbar) über Dikieselsäure $H_6Si_2O_7$, Polykieselsäuren zu Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$ (S. 1110) oder der – schwerer erfolgenden – Entwässerung von Monoschwefelsäure H_2SO_4 (rechter Periodennachbar) über Dischwefelsäure $H_2S_2O_7$ und Polyschwefelsäuren zu Schwefeltrioxid $(SO_3)_x$ (S. 618). Die Hydrolysebeständigkeit der Endprodukte nimmt dabei vom Silicium über den Phosphor zum Schwefel hin ab.



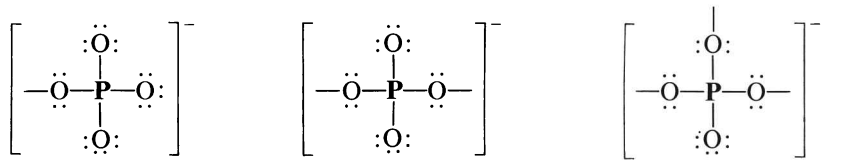
Isotetraphosphorsäure **Triphosphorsäure** **Trimetaphosphorsäure**

Abb. 14.81

Wie den in Abb. 14.81 wiedergegebenen Formeln zu entnehmen ist, enthalten kondensierte Phosphorsäuren bzw. Phosphate an den Enden einbindige H_2PO_4- bzw. PO_4^{2-}-Einheiten und in der Mitte zweibindige HPO_4- bzw. PO_4^--Ketteneinheiten oder dreibindige PO_4- Verzweigungseinheiten, wobei letztere Einheiten energiereicher als zweibindige Mitteleinheiten sind (vgl. Abb. 14.82).

Diese lassen sich nicht nur chemisch (die Verzweigungseinheit wird z. B. besonders schnell hydrolysiert), sondern auch durch ihre ^{31}P-NMR-Spektren unterscheiden.

In den Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) tragen alle P-Atome je eine stark acide OH-Gruppe, die beiden endständigen P-Atome zusätzlich noch je eine schwach acide OH-Gruppe (z. B. $H_5P_3O_{10}$: 3 stark und 2 schwach acide H-Atome; $H_6P_4O_{13}$: 4 stark und 2 schwach acide



einbindige Endeinheit | zweibindige Mitteleinheit | dreibindige Verzweigungseinheit

Abb. 14.82

H-Atome). Man kann so durch potentiometrische Titration die Kettenlänge von Polyphosphorsäuren ermitteln. In den Polymetaphosphorsäuren $H_nP_nO_{3n}$ sind alle H-Atome stark acid.

In allen Phosphorsäuren und Phosphaten teilen die aufbauenden PO_4-Tetraeder miteinander nur Ecken, nie Kanten oder gar Flächen. Die POP-Winkel besitzen Werte zwischen 120 und 180°.

Oligophosphorsäuren

Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ lässt sich durch Umsetzung von Phosphorpentaoxid mit Wasser (Molverhältnis 1:2) (Näheres s. unten) oder aus ihrem Natriumsalz $Na_4P_2O_7$ durch H-Ionen-Austauscher (S. 588) darstellen:

$$P_2O_5 + 2\,H_2O \longrightarrow H_4P_2O_7 \quad \text{bzw.} \quad Na_4P_2O_7 + 4\,H^+ \longrightarrow H_4P_2O_7 + 4\,Na^+$$

Sie bildet eine farblose, glasige, in kristallisiertem Zustand bei 71.5 °C schmelzende Masse, die sich in Wasser leicht löst und in dieser Lösung unter Wasseraufnahme überaus langsam – schneller beim Kochen, besonders in Gegenwart von Salpetersäure – in Orthophosphorsäure übergeht (die Schmelze enthält eine Mischung von Oligophosphorsäuren sowie deren Autoprotolyseprodukten, nämlich 35 % Mono-, 43 % Di-, 15 % Tri-, 5 % Tetra-, 2 % Penta-, 1 % Hexa-, 0.3 % Hepta-, 0.1 % Octaphosphorsäure usw. (jeweils Molprozente). Wie alle Polyphosphorsäuren ist sie eine stärkere (vierbasige) Säure als die Monophosphorsäure ($pK_1 = 1.52$, $pK_2 = 2.36$, $pK_3 = 6.60$, $pK_4 = 9.25$) und bildet vier Reihen von **Salzen** des Typus $M^IH_3P_2O_7$ (»Trihydrogendiphosphate«), $M^I_2H_2P_2O_7$ (»Dihydrogendiphosphate«), $M^I_3HP_2O_7$ (»Hydrogendiphosphate«) und $M^I_4P_2O_7$ (»Diphosphate«). Die sauren Salze sind meist in Wasser – unter schwach saurer Reaktion – löslich; von den neutralen Salzen lösen sich nur die Alkalisalze, und zwar mit schwach basischer Reaktion. Die Diphosphorsäure unterscheidet sich von der Monophosphorsäure dadurch, dass die Lösungen ihrer Salze mit Silbernitratlösung nicht einen gelben, sondern einen rein weißen Niederschlag ($Ag_4P_2O_7$) ergeben, von der Trimetaphosphorsäure (weißes Silbersalz) dadurch, dass sie Eiweiß nicht zum Gerinnen bringt und mit Bariumchloridlösung kein schwerlösliches Bariumsalz bildet.

Struktur. Das Anion $P_2O_7^{4-}=[O_3P-O-PO_3]^{4-}$ von Diphosphaten enthält eine gewinkelte P−O−P-Brücke; der Valenzwinkel ist mit 130–160° erheblich größer als ein Tetraederwinkel (z. B. $Na_4P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$: ∢POP 130°; PO endständig 1.52, PO mittelständig 1.61 Å). Die beiden PO_3-Gruppen sind zueinander teils gestaffelt (kleine Kationen), teils ekliptisch (große Kationen) angeordnet.

Verwendung findet Dinatriumdihydrogendiphosphat $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 10\,H_2O$ (Smp. 79 °C) als Backpulver, Tetranatriumdiphosphat $Na_4P_2O_7$ (Smp. 98.5 °C) bzw. Tetrakaliumdiphosphat $K_4P_2O_7$ in Reinigungsmitteln. Sie werden in der Technik durch Erhitzen von NaH_2PO_4 auf 245 °C, von Na_2HPO_4 auf 300–500 °C bzw. von K_2HPO_4 auf 350–400 °C in Drehrohröfen oder Sprühtürmen hergestellt.

Tri-, Tetraphosphorsäure. Phosphorsäure $H_3PO_4 = P_2O_5 \cdot 3\,H_2O$ (formale Zusammensetzung 72.4 % P_2O_5, 27.6 % H_2O) verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasserabgabe bzw. beim Eintragen von Phosphorpentaoxid in ein Gemisch kettenförmiger Oligophosphorsäuren, deren Zusammensetzung durch den jeweiligen prozentualen Anteil an P_2O_5 festgelegt ist. Ein Gemisch aus 13.8 % Mono-, 38.2 % Di-, 23.0 % Tri-, 13.0 % Tetra-, 6.9 % Penta-, 3.4 % Hexa- sowie 1.7 Mol-% Hepta-, Octa- und Nonaphosphorsäure enthält beispielsweise 80.5 % P_2O_5. Bei höheren prozentualen Anteilen an P_2O_5 steigt die Kettenlänge der Phosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ stark an. Darüber hinaus enthalten dann die Gemische auch Oligometaphosphorsäuren und wahrscheinlich in geringem Ausmaße Ultraphosphorsäuren.

Die einzelnen kettenförmigen Oligophosphorsäuren, die sich unter Normalbedingungen rasch in das ihrem P_2O_5-Gehalt entsprechende Gemisch verschiedener Phosphorsäuren umwandeln, gewinnt man zweckmäßig protolytisch aus ihren Salzen bei 0 °C und darunter durch H-Ionen Austausch (S. 588). Die betreffenden Salze stellt man ihrerseits durch Entwässern einer Mischung von primären und sekundären Monophosphaten in verschiedenen Molverhältnissen und bei verschiedenen Temperaturen dar:

$$\underset{\textbf{Mittel-Einheit}}{(n-2)\,NaH_2PO_4} + \underset{\textbf{End-Einheit}}{2\,Na_2HPO_4} \longrightarrow \underset{\textbf{Oligophosphat}}{Na_{n+2}P_nO_{3n+1}} + (n-1)\,H_2O$$

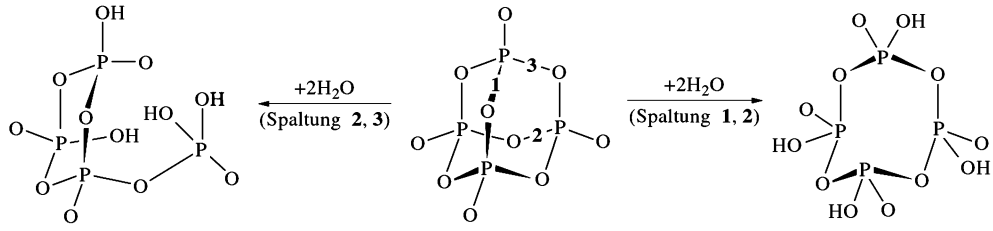
Als Beispiel seien etwa die fünfbasige »Triphosphorsäure« $H_5P_3O_{10}$ (pK_1 bis $pK_5 = 1.0; 2.2; 2.3; 3.7; 8.5$) und die sechsbasige »Tetraphosphorsäure« $H_6P_4O_{13}$ (Smp. 34 °C; pK_3–$pK_6 = 1.36; 2.23; 7.38; 9.11$) sowie ihre Salze, die Triphosphate $P_3O_{10}^{5-}$ und Tetraphosphate $P_4O_{13}^{6-}$, angeführt. Bei der Hydrolyse von $P_3O_{10}^{5-}$ entstehen je ein Mol Mono- und Diphosphat. Die Hydrolyse von $P_4O_{13}^{6-}$ führt zu zwei Molen Diphosphat.

Verwendung. Niedermolekulare Polyphosphate werden als Wasserenthärter in Wasch- und Reinigungsmitteln verwandt, da die Anionen mit Metallionen wie Ca^{2+} und Mg^{2+} lösliche Komplexe bilden und so z. B. die Ausfällung der Härtebildner des Wassers auf der Faser verhindern. Anfangs wurde dafür bevorzugt $Na_4P_2O_7$ eingesetzt; heute verwendet man wegen des höheren Kalkbindungsvermögens fast nur noch Pentanatrium-triphosphat $Na_5P_3O_{10}$ (Smp. 526 °C): $Na_4P_2O_7$ bindet 4.7 g, $Na_5P_3O_{10}$ 11.5 g Ca je Mol Oligophosphat. In der Technik stellt man das Triphosphat (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab), dessen Einsatz aus ökologischen Gründen zurückgeht (S. 923), durch Erhitzen von 2 mol Na_2HPO_4 mit 1 mol NaH_2PO_4 (gewonnen durch Zugabe von 3 mol NaOH zu 2 mol H_3PO_4) auf 300–550 °C in Sprühtürmen oder Drehrohröfen dar: $2\,Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 \longrightarrow Na_5P_3O_{10} + 2\,H_2O$. Höhermolekulare Natriumphosphate $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ (n bis ca. 25; gewinnbar aus Na_2HPO_4 und $\frac{n}{2}\,NaH_2PO_4$ bei 600–800 °C) werden als Stabilisatoren dem Schmelzkäse, der Kondensmilch, den Brühwürsten während der Herstellung zugesetzt und für Pigment-Suspensionen sowie bei der Ledergerbung genutzt.

Oligometaphosphorsäuren. Die Phosphate $M_nP_nO_{3n} = (MPO_3)_n$ entstehen beim Erhitzen primärer Monophosphate auf dem Wege über Oligophosphate $M_nH_2P_nO_{3n+1}$ durch Ringschluss und H_2O-Austritt ($n = 3$–8):

$$n\,NaH_2PO_4 \xrightarrow{-(n-1)\,H_2O} Na_nH_2P_nO_{3n+1} \xrightarrow{-H_2O} Na_nP_nO_{3n}$$

Die wässerigen Lösungen dieser Salze reagieren neutral, da die zugrunde liegenden »Oligometaphosphorsäuren« (cyclo-Oligophosphorsäuren) $(HPO_3)_n$ verhältnismäßig starke Säuren sind. Am bekanntesten sind Trimethaphosphate (cyclo-Triphosphate) $M_3P_3O_9$ ($P_3O_9^{3-}$=$(PO_3^{''})_3$ ist isoelektronisch mit $(SO_3)_3$ (S. 643) und $(SiO_3^{2-})3$ (S. 1115)) und Tetrametaphosphate (*cyclo*-Tetraphosphate) $M_4P_4O_{12}$. Die letzteren Salzen zugrundeliegenden »Tetrametaphosphorsäure« (cyclo-Tetraphosphorsäure) $H_4P_4O_{12}$ kann z. B. durch vorsichtige hydrolytische Aufspaltung des kondensierten P_4O_{10}-Ringsystems (langsame Zugabe von P_4O_{10} zu Eiswasser) mit 75-prozentiger Ausbeute erhalten werden: $P_4O_{10} + 2\,H_2O \longrightarrow H_4P_4O_{12}$. Man kennt dabei sowohl



Iso-tetrametaphosphorsäure (a) **Tetraphosphordecaoxid** **Tetrametaphosphorsäure** (b)

Abb. 14.83

eine Sessel- wie eine Wannenform des P_4O_4-Ringgerüsts (b), in dem alle PO-Abstände praktisch gleich groß sind (vgl. Abb. **??**).

Weiterhin entsteht bei der P_4O_{10}-Hydrolyse auch eine isomere verzweigt-cyclische Isotetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$. Sie leitet sich von der Trimetaphosphorsäure $H_3P_3O_9$ (sesselförmiger P_3O_3-Ring) durch Austausch einer OH-Gruppe gegen einen Phosphorsäure-Rest H_2PO_4 ab. Gemäß Formel (a) enthält sie außer zwei zweibindigen Mittel-Einheiten und einer einbindigen End-Einheit noch eine dreibindige Verzweigungs-Einheit, die sich nicht »abhydrolysieren« lässt. Die Hydrolyse des Tetrametaphosphat-Rings $(PO_3^-)_4$ in alkalischer Lösung erfolgt langsamer als die des Trimetaphosphat-Rings $(PO_3^-)_3$.

Durch Einwirkung von Wasser wird sowohl die Tetrametaphosphorsäure als auch die Isotetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$ in Tetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$, dann unter hydrolytischem Abbau in Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und letztlich in Monophosphorsäure H_3PO_4 übergeführt. Iso-tetrametaphosphorsäure geht darüber hinaus über Iso-tetraphosphorsäure $H_6P_4O_{13}$ (s. oben) bzw. Trimetaphosphorsäure $H_3P_3O_9 = (HPO_3)_3$ in Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$, Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$ und schließlich Monophosphorsäure H_3PO_4 über.

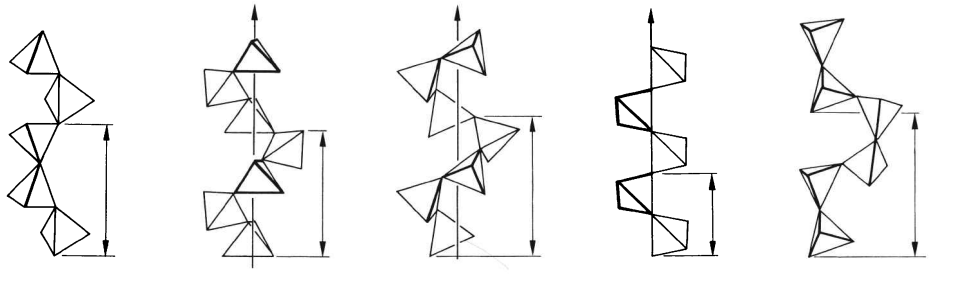
Polyphosphorsäuren

Polyphosphate. Unter den höheren bis hochmolekularen unverzweigten Polyphosphaten $M^I_nH_2P_nO_{3n+1}$ ($n > 50$, meist 500–10 000) sind zu nennen: das »Graham Salz«, das »Maddrell Salz« und das »Kurrol Salz«. Sie haben alle die gleiche Formel $Na_nH_2P_nO_{3n+1}$ (zwei endständige H-Atome sind nur wenig acid). Neben Polyphosphaten mit einwertigen Gegenionen (z. B. Alkalimetalle, NH_4^+, Ag^+) kennt man auch solche mit zwei- oder dreiwertigen Gegenionen (z. B. Erdalkalimetalle, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}). Hochmolekulare verzweigte Polyphosphate (»Ultraphosphate«) liegen etwa den Salzen CaP_4O_{11} (vgl. hierzu Bandsilicate $Si_4O_{11}^{6-}$, S. 1115) und NdP_5O_{14} oder den Phosphatgläsern zugrunde.

Das Graham'sche Salz entsteht beim Erhitzen von NaH_2PO_4 auf über 600 °C und anschließendem Abschrecken der Schmelze in Form einer klar durchsichtigen, hygroskopischen, glasigen Masse. Sie besteht aus einem Gemisch linearer Polyphosphate neben wenig (~10 %) ringförmigen Oligophosphaten $Na_nP_nO_{3n}$ ($n = 3$–8). Als »Calgon« dient es – z. B. in Waschmitteln – zur Wasserenthärtung durch Ionenaustausch (S. 588), da die Anionen $H_2P_nO_{3n+1}^{n-}$ Kationen mit höherer Ladung als Na^+ (z. B. Ca^{2+}-Ionen) fester als Na^+ binden. Bei 580 °C geht es in Kurrol'sches Salz über (s. unten). Das Maddrell'sche Salz erhält man durch Erhitzen von NaH_2PO_4 (oder von $Na_2H_2P_2O_7$) auf 250 °C oder durch Tempern (längeres Erhitzen) von Kurrol'sches Salz bei 380 °C als kristallines lineares Polyphosphat. Oberhalb 300 °C geht die Niedertemperaturform in die Hochtemperaturform und oberhalb 400 °C die letztere in Trimetaphosphat $Na_3P_3O_9$ über. Das Kurrol'sche Salz entsteht beim Erhitzen von NaH_2PO_4 auf über 600 °C und anschließendem langsamen Abkühlen der Schmelze in Form kristalliner Plättchen (A-Form; Dichte = 2.85 g cm^{-3}). Beim Zerreiben oder beim Liegen an feuchter Luft wird es in feine, asbe-

startige Fasern (B-Form; Dichte = 2.56 g cm^{-3}) aufgespalten. Die Plättchen gehen beim Erhitzen auf etwa 380 °C in Maddrell'sches Salz (Dichte = 2.67 g cm^{-3}), die Fasern in Natriumtrimetaphosphat $Na_3P_3O_9$ (Dichte = 2.52 g cm^{-3}) über. Wie die beiden anderen kondensierten Polyphosphate besitzt auch das Kurrol'sche Salz Kationen-Austauschvermögen. Wenn man Mischungen von NaH_2PO_4 und NaH_2AsO_4 schmilzt und die Schmelze abkühlt, resultieren Mischkondensate von »Phosphat« und »Arsenat« (»Arsenatophosphate«) mit einer statistischen Verteilung von PO_4- und AsO_4-Tetraedern. In ihnen sind die AsO_4-Tetraeder der Angriffspunkt der Hydrolyse, sodass die Arsenatophosphate in wässeriger Lösung schnell zu Monoarsenaten und Polyphosphaten zerbrechen. Auch cyclische Arsenatphosphate sind bekannt. Erhitzt man NaH_2AsO_4 für sich allein, so entstehen Langketten-Polyarsenate, deren Struktur der des Graham-, Maddrell- und Kurrol-Salzes ähnelt. Man kennt auch Mischkondensate von »Phosphat« mit »Sulfat« SO_4^{2-}, »Silicat« SiO_4^{4-}, »Vanadat« VO_4^{3-} und »Chromat« CrO_4^{2-}.

Strukturen. Die unverzweigten Polyphosphate enthalten Ketten $-O-PO_2-O-PO_2-O-PO_2^-$, in welchen PO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Atome miteinander verknüpft sind. Die – spiralig um Achsen angeordneten – Ketten können sich wie folgt unterscheiden (vgl. Silicate, S. 1115): (i) Zahl der PO_4-Tetraeder pro Identitätsperiode (z. B. zwei, drei, vier im Falle des Kalium-, Natrium-, Calciumpolyphosphats; vgl. Abb. 14.84 d, a–c, e). – (ii) Konformation der Kette (z. B. KurrolSalze A und B; vgl. Abb. 14.84 b, c). – (iii) Kettenlänge (z. B. n ca. 10 000 im Falle von α- und β-Form, 200–600 im Falle von γ- und δ-Form des Calciumpolyphosphats).



Natriumpolyphosphat (a) **(Maddrell)** | **Natriumpolyphosphat** (b) **(Kurrol A)** | **Natriumpolyphosphat** (c) **(Kurrol B)** | **Kaliumpolyphosphat** (d) | **Calciumpolyphosphat** (e)

Abb. 14.84 Strukturen von Polyphosphaten (P in Mitte der wiedergegebenen Tetraeder; Pfeillänge = Identitätsperiode).

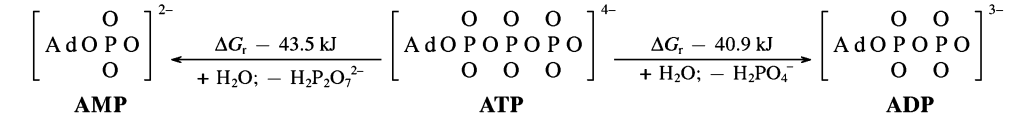
Phosphate in der Natur (vgl. [31])

Der Kreislauf des Phosphors unterscheidet sich von den Kreisläufen anderer lebensnotwendiger Nichtmetalle wie Sauerstoff (S. 558), Schwefel (S. 612), Stickstoff (S. 741), Kohlenstoff (S. 1013) dadurch, dass er keine Redoxreaktionen beinhaltet und sich nur auf der Stufe des Phosphats vollzieht (neuere Studien schließen allerdings nicht aus, dass in geringerem Ausmaße auch niedrigere Oxidationsstufen des Phosphors am Kreislauf beteiligt sind). Auch bilden sich keine flüchtigen Elementverbindungen, sodass die Atmosphäre am Phosphatcyclus in der unbelebten und belebten Natur nicht beteiligt ist. Der anorganische Phosphatkreislauf, der sich in Jahrmillionen vollzieht, besteht im Herauslösen von Phosphaten aus Vulkan- und Sedimentgestein (»Verwitterung«), im Transport wassergelösten Phosphats zum Meer, im Ausfällen der Phosphate als Phosphorit, Hydroxyl- und Fluorapatit (»Sedimentierung«) und schließlich in der Bildung neuer Landmassen aus dem Meer. Der biologische Phosphatkreislauf vollzieht sich auf dem Lande innerhalb von Jahren und setzt mit der Aufnahme von vorhandenem oder dem Boden zugesetztem $H_2PO_4^-$ durch Pflanzen oder Mikroorganismen ein. Von dort gelangt er über die Nahrung in Menschen, Tiere, Vögel, Insekten und durch Verwesung der Lebewesen wieder

zurück in den Boden. In analoger Weise wandert das in Wasser gelöste Phosphat in Wochen bis Tagen über das Phytoplankton (z. B. Algen), die Pflanzenfresser (Zooplankton) und Fleischfresser (z. B. Fische) wieder – nach Verwesung der betreffenden Organismen – zurück in Flüsse, Seen und Meere. Das Meer enthält pro Tonne ca. 90 mg $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} und PO_4^{3-} im Molverhältnis von ca. 7 : 1 : 0.1. Wegen der raschen Aufnahme des Phosphats durch das Phytoplankton nimmt die Phosphatkonzentration in Richtung Wasseroberfläche ab. »Überdüngte« Gewässer (großer Zufluss von Phosphaten aus Dünge- und Waschmitteln) führen zu übermäßigem Wachstum u. a. von sauerstoffverbrauchenden Algen mit der Folge, dass z. B. die sauerstoffatmenden Fische absterben (Gegenmaßnahme: Zugabe von Al^{3+} zur Fällung des Phosphats).

Phosphat in der Biosphäre. Phosphat ist für lebende Organismen in Form von »Hydroxylapatit« für den Aufbau der Knochen und Zähne wichtig (S. 847); auch spielt Phosphat in Form von »Phosphorsäureestern« eine herausragende Rolle bei Prozessen der Gen- und Proteinsynthese, der Energieübertragung (s. unten), des Stoffwechsels, der Stickstoffixierung (S. 1922) und der Photosynthese (S. 1449).

Besonders wichtig als biologischer Energiespeicher für letztere Prozesse ist das Adenosintriphosphat (ATP), ein Adenosinester des Hydrogentriphosphats $HP_3O_{10}^{4-}$ (zur Struktur vgl. Abb. 30.6). Die bei seiner durch Enzyme und Mg^{2+} katalysierten Hydrolyse zu Adenosindi- und -monophosphat freigesetzten Energiemengen (pH 7.4, 10^{-4} mol l^{-1}, Mg^{2+}):



ermöglichen den Ablauf zahlreicher biologischer Vorgänge (vgl. Lehrbücher der Biochemie). Einen Monophosphatdiester enthält Desoxyribonucleinsäure (DNA), die den genetischen Informationsspeicher der Organismen darstellt (Phosphat verknüpft in ihr die aus Adenin, Cytosin, Thymin bzw. Guanin und Desoxyribose zusammengesetzten »Nucleoside« (vgl. Adenosin, S. 1058) zu Strängen, wobei jeweils zwei Stränge über H-Brücken verknüpft sind und eine »Doppelhelix« bilden (vgl. Lehrbücher der Biochemie). Nur jeweils einen Strang bilden die ähnlich strukturierten Ribonucleinsäuren RNA (Ribose anstelle von Desoxyribose; vgl. S. 2004), welche Syntheseprodukte der DNA darstellen und selbst als Proteinerzeuger wirken.

Weitere phosphathaltige Wirkstoffe sind »Phosphocreatin« (= Phosphorsäureamid; zur ATP-Regenierung), »Uridintriphosphat« (= Triphosphatmonoester; zur Glykosesynthese), »Nicotinamid-adenindinucleotid« (= Diphosphatdiester; zum Citronensäureabbau zu Bernsteinsäure), »Nicotinamid-adenindinucleotid-2-phosphat« (= Diphosphatdiester und Phosphatmonoester; zur Photosynthese in Gegenwart von Chlorophyll).

Derivate kondensierter Phosphorsäuren

Derivate kondensierter Phosphorsäuren leiten sich ähnlich wie jene der Phosphorsäure (S. 914) durch Ersatz von Wasserstoffatomen, Hydroxylgruppen oder Sauerstoffatomen gegen ein- oder zweiwertige Reste ab. Nachfolgend sei auf kondensierte Thio- und Selenophosphorsäuren sowie auf deren Halogenderivate kurz eingegegangen.

Kondensierte Thio- und Selenophosphorsäuren. Thio- und Selenooligophosphaten $[P_nY_{3n+1}]^{(n+2)-}$ (Y = S, Se) kommen Strukturen wie den Oligophosphaten (Y = O) zu. Demgegenüber weisen Oligometathio- bzw. -selenophosphate $(PY_3^-)_n$ im Unterschied zu den Oligometaphosphaten (Y = O), die bevorzugt mit sechs- bzw. achtgliederigen P_nO_n-Ringen existieren (n = 3,4; s. dort), viergliederige Ringe auf (n = 2; vgl. Abb. 14.85 sowie Strukturen von SiO_2 und SiS_2). Auch planares PS_3^- (n = 1; Gegenion Ph_4As^+) ist isolierbar. Die Phosphate $(PS_4^-)_2$ und $(PS_5^-)_2$ leiten sich von $(PS_3^-)_2$ durch Einschieben weiterer S-Atome in die PSP-Gruppen ab (vgl. Abb. 14.85). $(PSe_4^-)_2$ ist analog $(PS_4^-)_2$ gebaut (ein $(PO_4^-)_2$ existiert

nicht). $P_2S_6^{4-}$ sowie $P_6S_{12}^{6-}$ besitzen andererseits die gleiche Struktur wie $P_2O_6^{4-}$ (S. 925) und $P_6O_{12}^{6-}$ (S. 927). Statt des P_6-Ringes enthalten $P_5S_{10}^{5-}$ und $P_4S_8^{4-}$ einen fünf- bzw. viergliederigen Ring aus P-Atomen (vgl. Abb. 14.85). Beispiele für Ringe, die neben P–P-Gruppen auch Chalkogenatome enthalten stellen etwa die Selenophosphate $P_3Se_8^{3-}$ (Abb. 14.85) oder $P_8Se_{18}^{6-}$ (= Se_6P_3–Se–PSe_2–Se–$P_3Se_6^{6-}$) dar. Die Darstellung der Anionen erfolgt u. a. durch Einwirkung von Sulfiden oder Seleniden $M_2^IY_n$ auf weißen Phosphor.

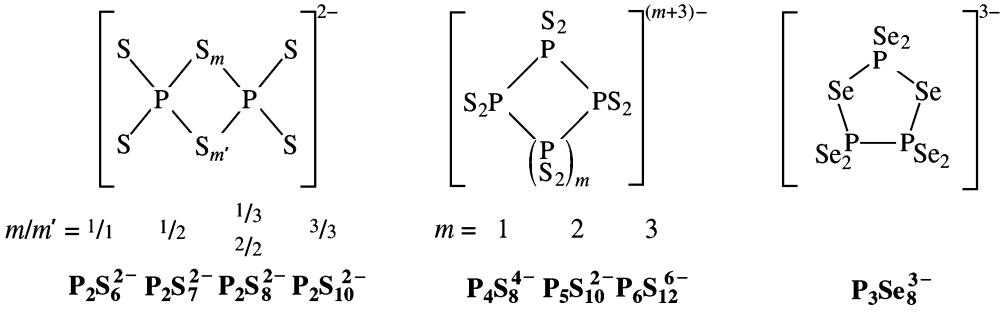


Abb. 14.85

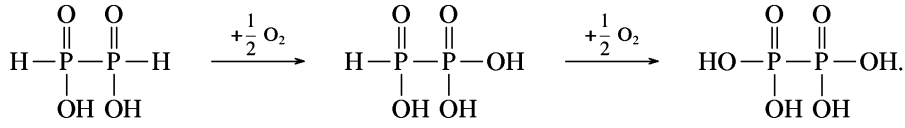
Halogenderivate kondensierter Chalgenophosphorsäuren. Wie Phosphorsäure H_3PO_4 bilden in gleicher Weise höhere Phosphorsäuren Halogenderivate. So leiten sich $P_2O_3F_4$ (»Pyrophosphorylfluorid«, farblose Flüssigkeit, Smp. 0.1 °C, Sdp. 72.0 °C, gewinnbar aus $POF_3 + O_2$ in einer elektrischen Entladung) sowie $P_2O_3Cl_4$ (»Pyrophosphorylchlorid«, ölige Flüssigkeit, Smp. −16.5 °C, Sdp. 215 °C; aus $PCl_5 + P_2O_5$) von der Diphosphorsäure $(HO)_2OP–O–PO(OH)_2$ ab und $(PO_2F)_4$ (Nebenprodukt der $P_2O_3F_4$-Gewinnung) sowie $(PO_2Cl)_x$ (aus $PCl_3 + N_2O$) von der Cyclotetraphosphorsäure $(–PO(OH)–O–)_4$ und der Polyphosphorsäure $–PO(OH)–O–PO(OH)–O^-$ ab (jeweils Ersatz aller OH-Gruppen durch Halogenatome). Als Halogenderivate höherer Thiophosphorsäuren seien genannt: $P_2S_4F_4$ (Sdp. 60 °C bei 13 mbar; gewinnbar durch Fluoridierung von P_4S_{10}; Struktur: $F_2(S)PSSP(S)F_2$), $P_2S_6Br_2$ (Smp. 118 °C; gewinnbar durch Bromierung von P_4S_7 in CS_2; Struktur: $Br(S)P(S_2)_2P(S)Br$ mit zentralem bootkonformiertem sechsgliederigem P_2S_4-Ring), $P_2S_5Br_4$ (Smp. 90 °C; gewinnbar durch Bromierung von P_4S_7 in CS_2). Man kennt auch $P_4S_3I_2$ sowie $P_4Se_3I_2$ (vgl. S. 900) und $P_2S_2I_4$ (Smp. 94 °C; aus P_2I_4 und S_8 in CS_2; Struktur $I_2(S)P–P(S)I_2$).

2.5.6 Niedere Phosphorsäuren

Als niedere Phosphorsäuren bezeichnet man Säuren mit Phosphor in der Oxidationsstufe <V. Unter ihnen wurden die Phosphorsäuren H_3PO_3 (Phosphonsäure), H_3PO_2 (Phosphinsäure), $H_4P_2O_2$ (Phosphidophosphonsäure) und $H_5P_3O_2$ (Bis(phosphido)phosphorsäure) bereits behandelt (S. 905, 907, 918). Nachfolgend wird auf niedere Di- und Hexaphosphorsäuren eingegangen.

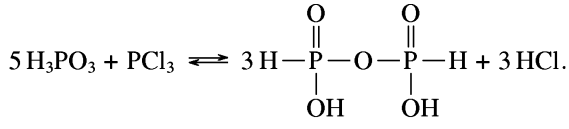
Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4$ (»Diphosphor(II,II)-säure«; früherer Name Hypodiphosphorige Säure) bildet sich bei der Hydrolyse von Diphosphortetraiodid P_2I_4 in Kohlenstoffdisulfid bei 0 °C. Sie ist in wässriger Lösung bei pH = 7 in Abwesenheit von Sauerstoff beständig und bildet ein schwer lösliches Bariumsalz $BaH_2P_2O_4$. Bei pH < 7 disproportioniert sie in Phosphor und Phosphon- bzw. Phosphorsäure. Durch Sauerstoff wird sie zu Diphosphor (II,IV)-säure (s. un-

ten) sowie Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ (s. unten) oxidiert:



Hypodiphosphonsäure **Diphosphor(II,IV)-säure** **Hypodiphosphorsäure**

Diphosphonsäure $H_4P_2O_5$ (»Diphosphor(III,III)-säure«; früherer Name: Diphosphorige Säure). Salze der Diphosphonsäure erhält man durch Erhitzen von Phosphonaten $H_2PO_3^-$ auf 150 °C im Vakuum: $2\,H_2PO_3^- \longrightarrow H_2P_2O_5^{2-} + H_2O$. Die freie Säure (Smp. 38 °C, Zers. 130 °C) lässt sich aus dem Bariumsalz mittels Schwefelsäure gewinnen. Auch bei der Reaktion von Phosphonsäure mit Phosphortrichlorid entsteht sie, sofern man den gebildeten Chlorwasserstoff zur Verschiebung des Gleichgewichts bindet:



Diphosphonsäure

Verwendet man statt PCl_3 Phosphortribromid oder -iodid, so bildet sich nicht die Diphosphor(III,III)-säure (P–O–P-Gerüst), sondern eine isomere Diphosphor(II,IV)-säure (P–P-Gerüst; Strukturformel s. oben). Die Diphosphonsäure hydrolysiert in neutraler wässriger Lösung langsam unter Bildung von Phosphonsäure $H_4P_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_3$ ($\tau_{1/2}$ ca. 1000 h). Rasche Hydrolyse erfolgt in alkoholischer bzw. saurer Lösung (z. B. pH = 3, $\tau_{1/2}$ = 8 h).

Hypodiphosphorsäure $H_4P_2O_6$ (»Diphosphor(IV,IV)-säure«) entsteht bei der Oxidation von fein verteiltem roten Phosphor mit einer wässerigen Natriumchlorit-Lösung bei 15–18 °C:

$$\frac{2}{n}P_n + 2\,NaClO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow H_4P_2O_6 + 2\,NaCl.$$

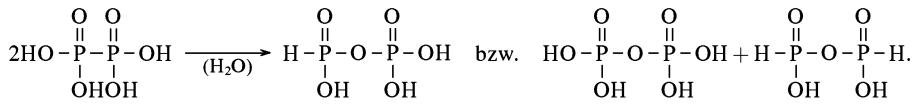
Beim Neutralisieren der erhaltenen Lösung mit Soda Na_2CO_3 kristallisiert das ziemlich schwerlösliche »Natriumsalz« $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6\,H_2O$ in monoklinen Tafeln (bei pH 10: Dekahydrat) aus. Das Salz kann auch durch Oxidation von rotem Phosphor mit Wasserstoffperoxid in stark alkalischer Lösung mit guter Ausbeute gewonnen werden. Etwas schwerer löslich ist das »Bariumsalz« $BaH_2P_2O_6$, unlöslich das »Bleisalz« $Pb_2P_2O_6$ und »Thoriumsalz« ThP_2O_6. Aus dem Ba-Salz lässt sich mittels verdünnter Schwefelsäure (Ausfällung von schwerlöslichem Bariumsulfat) eine wässerige Lösung der freien Säure herstellen:

$$BaH_2P_2O_6 + H_2SO_4 \longrightarrow BaSO_4 + H_4P_2O_6,$$

ebenso aus dem Na-Salz durch Ionenaustauscher.

Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert die vierbasige $pK_{1/2/3/4}$ = 2.19/2.81/7.27/10.03), stärker als H_3PO_3 reduzierend wirkende Säure wasserhaltig in Form zerfließlicher Kristalle der Zusammensetzung $H_4P_2O_6 \cdot 2\,H_2O = [H_3O]_2H_2P_2O_6$ (Smp. 62 °C) aus. Trocknen des Hydrats im Vakuum über Phosphorpentaoxid führt zur wasserfreien Verbindung $H_4P_2O_6$ (Smp. 73 °C), die auch durch Reaktion des Pb-Salzes mit H_2S erhältlich ist ($Pb_2P_2O_6 + 2\,H_2S \longrightarrow 2\,PbS + H_4P_2O_6$). Die Diphosphor(IV,IV)-säure $(HO)_2OP–PO(OH)_2$ ist nicht beständig, sondern wandelt sich allmählich in die mit ihr isomere Diphosphor(III,V)-säure $(HO)HPO–O–PO(OH)_2$

um und disproportioniert zugleich in Diphosphor- und Diphosphonsäure ($\tau_{1/2} = 180$ Tage bei pH 0 und Raumtemp.):



Hypodiphosphorsäure **Diphosphor(III,V)-säure** **Diphosphorsäure** **Diphosphonsäure**

Die isomere Diphosphor(III,V)-säure entsteht auch gemäß $PCl_3 + 2\,H_2O + H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_6 + 3\,HCl$ in Wasser bei 50 °C, das zugehörige Trinatriumsalz gemäß $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O + NaH_2PO_3 \cdot 2.5\,H_2O \longrightarrow Na_3HP_2O_6 + 15.5\,H_2O$ bei 150 °C.

Hexametaphosphorige Säure $(HPO_2)_6$ (»Cyclohexaphosphor(III)-säure« $H_6P_6O_{12}$) existiert in Form von »Alkalimetallhexametaphosphaten(III) (6P-P)« $M_6P_6O_{12}$ (M = Na, K, Rb, Cs). Die – u. a. durch Oxidation von rotem Phosphor mit Hypochloriten MOCl in stark alkalischer Lösung gewinnbaren – Salze enthalten das Anion $P_6O_{12}^{6-}$, mit P_6-Ring in Sesselkonformation (D_{3d}-Symmetrie; vgl. S. 904).

2.5.7 Peroxophosphorsäuren

Die Salze der vierbasigen Peroxodiphosphorsäure $H_4P_2O_8$ ($pK_1 = -0.3$; $pK_2 = 0.5$; $pK_3 = 5.18$; $pK_4 = 7.67$), einem Derivat der Diphosphorsäure, lassen sich analog den Peroxo-disulfaten $M_2S_2O_8$ (S. 674) durch anodische Oxidation von Phosphaten gewinnen: $2\,PO_4^{3-} \longrightarrow P_2O_8^{4-} + 2\,e^-$. Hieraus entsteht die dreibasige Peroxomonophosphorsäure H_3PO_5 ($pK_1 = 1.1$; $pK_2 = 5.5$; $pK_3 = 12.8$) analog der Peroxomonoschwefelsäure H_2SO_5 (S. 675) durch Hydrolyse. Durch Umsetzung von P_2O_5 mit Wasserstoffperoxid ist sowohl H_3PO_5 als auch Diperoxomonophosphorsäure H_3PO_6 erhältlich:

$$H_4P_2O_8 + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_5 + H_3PO_4; \quad P_2O_5 + 2\,(3)H_2O_2 + 1\,(0)H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_5(H_3PO_5 + H_3PO_6).$$

Die Säuren sind unbeständig und gehen leicht unter Sauerstoffabspaltung in Phosphorsäure über; demgemäß wirken sie als Oxidationsmittel. Auch »Peroxophosphonsäure« OPH(OH)(OOH), ein Isomeres der Phosphorsäure $H_3PO_4 = OP(OH)_3$, ist bekannt (vgl. Peroxosalpetrige Säure HNO_3, S. 841).

2.6 Stickstoffverbindungen des Phosphors

2.6.1 Überblick

Phosphor bildet Stickstoffverbindungen, in welchen der Phosphan- bzw. Phosphoranphosphor P(III) bzw P(V) mit Amino- bzw. Iminogruppen oder einem Stickstoffatom verknüpft ist, wobei die P-gebundenen Amino- und Iminogruppen ihrerseits an weitere Phosphanyl- bzw. Phosphoranyl-Reste gebunden sein können (vgl. Abb. 14.86).

Die Aminoverbindungen werden auch als »Phosphazane«, die Iminoverbindungen als »Phosphazene«, die Nitridoverbindungen als »Phosphazine« bezeichnet (jeweils Phosph(III)-, Phosph(V)-azane, -azene, -azine). Da Phosphor maximal nur vier kovalente Bindungen ausbilden kann (S. 166), stellen zwar Diiminophosphorane $\left[-N{=}\overset{|}{P}{-}N- \longleftrightarrow -N{-}\overset{|}{P}{=}N-\right]$, nicht aber Monoiminophosphorane $\left[\gtrless P^+{-}N^- \longleftrightarrow \gtrless P{=}N-\right]$ Phosphazene dar (vgl. SO_2, SO_4^{2-}); tatsächlich werden sie ebenfalls zu den Phosphazenen gezählt. Ebenso sind Nitridophosphorane keine Phosphazine $\gtrless P{\equiv}N$ sondern Isophosphazene $\gtrless P{=}N$. (In den Imino- und Nitridophosphoranen bildet Phosphor vier kovalente und eine elektrovalente, also insgesamt fünf Bindungen aus; in den Aminophosphoranen liegen 2z2e- neben 3z4e-Bindungen vor.)

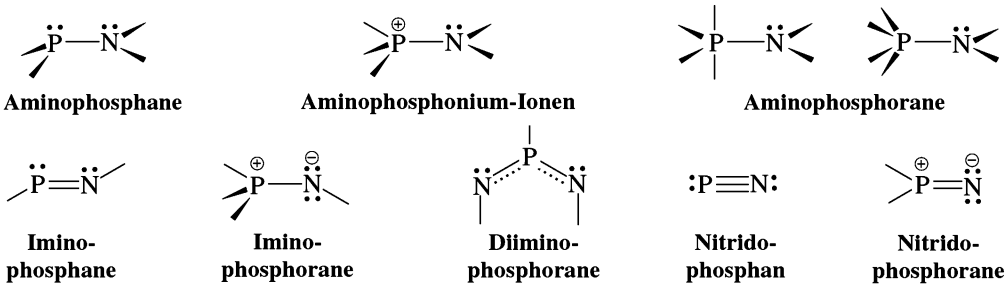


Abb. 14.86

Strukturen. Zweizähliger Phosphor ist in den Iminophosphanen gewinkelt, dreizähliger in den Aminophosphanen pyramidal (P an der Pyramidenspitze) bzw. in den Diiminophosphanen planar, vierzähliger in den Aminophosphonium-Ionen sowie den Iminophosphoranen tetraedrisch und fünfzähliger trigonal-bipyramidal (selten quadratisch-pyramidal) von Bindungspartnern koordiniert (es existieren auch Aminophosphorane mit der Koordinationszahl sechs). Stickstoff hat in den Aminen einen planaren oder fast planaren, in den Iminen einen gewinkelten Bau. Die PN-Abstände der Amino-, Imino- und Nitrido-Verbindungen sind in der Regel kürzer als die für PN-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindungen berechneten Längen von 1.80/1.60/1.50 Å, da P mit N außer durch kovalente zusätzlich durch elektrovalente Bindungen verknüpft ist (für Einzelheiten s. unten).

Nachfolgend werden zunächst nur aus Phosphor und Stickstoff zusammengesetzte Nitride, dann Amino- und Iminophosphorane sowie -phosphane behandelt. Technisch wichtig: »Cyclo«- und »Polyphosphazene« $(-X_2P-N-)_n$.

2.6.2 Phosphornitride

Phosphor(V)-nitrid P_3N_5. Bei der Ammonolyse von PCl_5 oder $(PNCl_2)_3$ (s. unten) mit NH_4Cl bildet sich bei 780 °C im Laufe von 2 Tagen im abgeschlossenen Rohr ein Gemenge von α- und β-P_3N_5, wogegen bei der dreitägigen thermischen Kondensation von $P(NH_2)_4^+I^-$ (s. unten) bei 825 °C in einer Quarzampulle mit einer Öffnung für entweichendes Ammoniak nach raschem Abkühlen einphasiges α-P_3N_5 als feinkristallines, beiges in gängigen Medien sowie heißen Säuren und Basen unlösliches Pulver (Dichte = 2.77 g cm^{-3}) entsteht, das sich ab 850 °C unter N_2-Eliminierung zersetzt (s. unten):

$$(PNCl_2)_3 + 2\,NH_4Cl \xrightarrow[-\,8\,HCl]{780\,^\circ C} \alpha\text{-, }\beta\text{-}P_3N_5 \quad \text{bzw.}$$

$$3\,P(NH_2)_4^+I^- \xrightarrow[-\,4\,NH_3,\,-\,3\,NH_4I]{825\,^\circ C} \alpha\text{-}P_3N_5 \xrightarrow[110\,kbar]{1500\,^\circ C} \gamma\text{-}P_3N_5.$$

α-P_3N_5 verwandelt sich bei 110 kbar und 1500 °C (bei hohem Druck ist P_3N_5 auch oberhalb 850 °C thermostabil) in kurzer Zeit (Minuten) in die Hochdruckphase γ-P_3N_5, welche nach Abschrecken der Probe auf Raumtemperatur und nach Entspannung auf Normaldruck als feinkristallines Pulver (Dichte = 3.65 g cm^{-3}) ausfällt.

Strukturen. α-P_3N_5 bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften PN_4-Tetraedern, wobei zwei Fünftel der N-Atome durch drei P-Atome planar (Winkelsumme 360°), die anderen drei Fünftel durch zwei P-Atome gewinkelt (∢PNP 142–171°) koordiniert sind (PN-Abstände 1.51–1.74 Å). Und zwar treten Zweier-Einfachketten (a) auf (vgl. hierzu S. 1115), in welchen PN_4-Tetraeder abwechselnd über Kanten und Ecken verbunden sind. Die Verknüpfung der Ketten (a) erfolgt über gemeinsame N-Atome mit PN_4-Tetraedern. Die Kristallstruktur von β-P_3N_5 (offensichtlich eine geordnete Stapelvariante von α-P_3N_5) ist noch nicht im

Detail bekannt. γ-P_3N_5 bildet eine dreidimensionale Raumstruktur aus PN_4-Tetraedern (ein Drittel; PN-Abstände 1.59–1.70 Å) sowie aus verzerrten PN_5-Pyramiden (zwei Drittel; PN-Abstände 1.66–1.77 Å; P in Pyramidenmitte), wobei vier Fünftel der N-Atome durch drei P-Atome planar (Winkelsumme 360°), ein Fünftel durch zwei P-Atome gewinkelt ($\sphericalangle$111°) koordiniert sind. Stäbe aus *trans*-kantenverknüpften PN_5-Einheiten sind hierbei über Ecken zu Schichten verknüpft (b), welche mit – parallel zu den PN_5-Stäben orientierten – Einer-Einfach-Ketten (S. 1115) eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder über gemeinsame N-Atome verbunden sind. Die mit der Druckbehandlung von α-P_3N_5 erfolgende Volumenabnahme von 32 % bewirkt also eine Erhöhung der Koordinationszahl eines Teils der P-Atome von 4 auf 5 bzw. eines zusätzlichen Teils der N-Atome von 2 auf 3 (in der Hochdruckphase γ-Si_3N_4 sowie in Nitridosilicaten $MYbSi_4N_7$ mit M = Sr, Ba ist N mit vier Si-Atomen tetraedrisch koordiniert; entsprechendes gilt wohl für eine Hochdruckphase von HPN_2 für P-Atome).

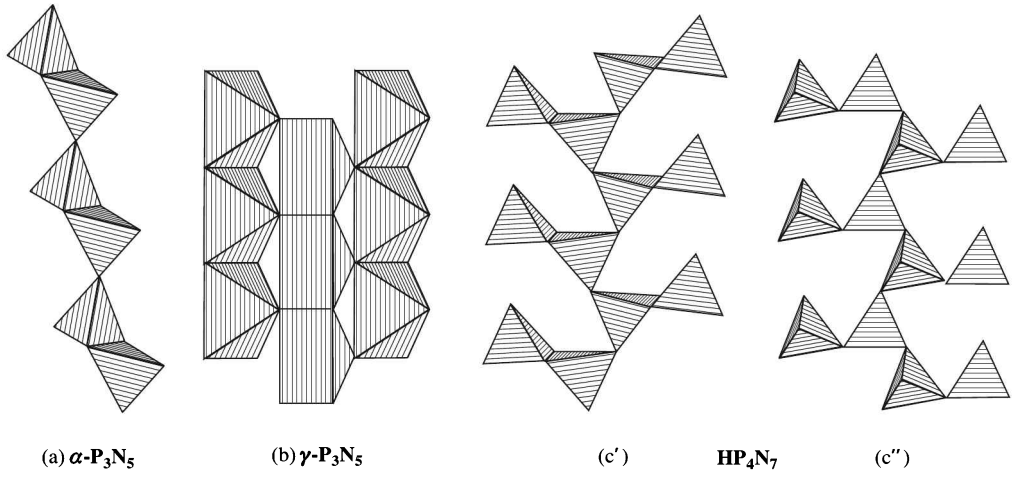


Abb. 14.87 Ausschnitte aus den Kristallstrukturen (a) von α-P_3N_5 (Zweier-Einfachketten kanten- und eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder), (b) von γ-P_3N_5 (eckenverknüpfte Stränge kantenverknüpfter verzerrter PN_5-Pyramiden), (c) HP_4N_7 (kantenverzweigte (c′) und eckenverzweigte (c″) Zweier-Einfachketten. (Bzgl. weiterer Einzelheiten vgl. Text.)

Nitridophosphate(V). Durch Umsetzung von P_3N_5 und Li_3N bei hohen Temperaturen (600–700 °C) entstehen – je nach dem Molverhältnis der Elemente P und N – die Nitridophosphate Li_7PN_4, $Li_{12}P_3N_9$, $Li_{10}P_4N_{10}$ oder $LiPN_2$. Die salzartig aufgebauten, als Li^+-Ionenleiter wirkende Verbindungen enthalten die Ionen PN_4^{7-}, $P_3N_9^{12-}$, $P_4N_{10}^{10-}$ bzw. $[PN_2^-]_x$, welche wie die isoelektronischen Teilchen PO_4^{3-}, $P_3O_9^{3-}$ (vgl. α-Wollastonit, S. 1115), P_4O_{10} bzw. SiO_2 (Cristobalitform, vgl. S. 1100) aufgebaut sind. Als weitere Nitridophosphat-Ionen seien genannt (Alkali- bzw. Erdalkalimetallgegenionen; gewinnbar u. a. durch thermische Reaktionen von Metallamiden oder -aziden mit P_3N_5 bei erhöhten Drücken): $[PN_4^{4-}]_x$ (Ketten eckenverknüpfter PN_4-Tetraeder, vgl. Polyphosphate, β-Wollastonit), $[P_4N_7^-]_x$ (s. HP_4N_7, unten), $[P_6N_{11}^{3-}]_x$ (Raumnetzstruktur aus eckenverknüpften PN_4-Tetraedern; planare NP_3-, gewinkelte PN_2-Gruppen).

Die konjugierten Säuren der erwähnten Nitridophosphate, die »Hydrogennitridophosphate« sind ebenfalls zum Teil bekannt. So lässt sich reines und kristallines »Phospham« HPN_2 = P(NH)N (»Phosphor(V)-imidnitrid«) durch heterogene Druckammonolyse von P_3N_5 bei 6 kbar und 550 °C im Laufe von 14 Tagen gewinnen ($P_3N_5 + NH_3 \longrightarrow 3\,HPN_2$). Es enthält wie dessen Lithiumsalz $LiPN_2$ das polymere, analog SiO_2 (Cristobalitform) strukturierte Gerüst $[PN_2^-]_x$, wobei die H-Atome kovalent an die Hälfte der N-Atome gebunden sind.

Das Tetraphosphor(V)-imidhexanitrid $HP_4N_7 = P(NH)N_6$ entsteht gemäß: $4\,P_3N_5 + NH_4Cl \longrightarrow 3\,HP_4N_7 + HCl$ bei 820 °C sowie gemäß: $2\,(H_2N)_2SPNP(NH_2)_3 \longrightarrow HP_4N_7 + 2\,H_2S + 5\,NH_3$ bei 750 °C, und zwar im letzteren Falle einphasig als mikrokristallines, in allen Medien, Säuren und Basen unlösliches farbloses Pulver, das unter Sauerstoffausschluss bis 800 °C stabil ist und oberhalb 800 °C unter NH_3-Eliminierung in P_3N_5 übergeht. Dem Nitrid liegt eine Raumnetzstruktur zugrunde, die in zwei verschiedene offen-verzweigte Zweier-Einfachketten (c′) und (c″) separierbar ist, deren Hauptstränge durch eckenverknüpfte PN_4-Tetraeder gebildet werden, wobei die Verzweigung in einem Falle durch Kanten-, in anderem Falle durch Eckenverknüpfung eines PN_4-Tetraeders erfolgt. Die alternierend angeordneten Stränge sind über gemeinsame N-Atome, welche teils mit zwei, teils mit drei P-Atomen koordiniert sind, miteinander verknüpft (polymeres »Tetraphosphor(V)-hexanitrid-oxid« P_4ON_6, gewinnbar aus polymerem »Phosphornitridoxid« PNO und NH_3 bei 850 °C, enthält wie isoelektronisches $P_4(NH)N_6$ neben eckenauch kantenverknüpfte PN_4-Tetraeder).

Man kennt auch »Nitridosodolithe« $M_7^{II}[P_{12}N_{24}]Cl_2$ (M^{II} z. B. Co, Ni, Zn), deren (Cl^--haltige) Baueinheit $P_{12}N_{24}^{12-}$ wie die isoelektronische Baueinheit $Al_6Si_6O_{24}^{6-}$ des Zeoliths $Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$ (»Sodalith«; vgl. S. 1123) aufgebaut ist.

Phosphor(III)-nitrid PN. Oberhalb 800 °C zersetzt sich P_3N_5 unter Stickstoffentwicklung gemäß $P_3N_5 \longrightarrow 3\,PN + N_2$ in gasförmiges monomeres Phosphor(III)-nitrid PN (»Phosphazin«, »Nitridophosphan« P≡N; Bindungsabstand 1.491 Å; ber. für Dreifachbindung 1.50 Å; isovalenzelektronisch mit SiO), welches hinsichtlich seines Zerfalls in P_2und N_2 bei 800 °C noch metastabil ist ($PN \longrightarrow \frac{1}{2}P_2 + \frac{1}{2}N_2 + 98\,kJ$), aber bei niedrigen Temperaturen in farbloses, auch aus Phosphortrichlorid und Ammoniak bei höheren Temperaturen erhältliches polymeres »Phosphor(III)-nitrid« der angenäherten Formel $(PN)_x$ unbekannter Struktur übergeht.

Sonstige PN-Verbindungen. Man kennt darüber hinaus hochschmelzende, gelbe bis braune Nitride mit Stöchiometrien zwischen PN und P_3N_5. Auch existieren noch weitere – ebenfalls nur aus Phosphor und Stickstoff zusammengesetzte – Phosphorazide der Stöchiometrie $PN_9 = P(N_3)_3$ (»Phosphortriazid«), $PN_{15} = P(N_3)_5$ (»Phosphorpentaazid«) und $P_3N_{21} = [PN(N_3)_2]_3$ (trimeres »Phosphornitriddiazid«). Sie lassen sich durch Reaktion der Chloride PCl_3, PCl_5 bzw. $(PNCl_2)_3$ mit Natriumazid als explosive Verbindungen gewinnen. Von $P(N_3)_5$ leiten sich die Azidokomplexe $[P(N_3)_4]^+$ und $[P(N_3)_6]^-$ ab, wobei letzteres Ion auch als Salz $N_5^+P(N_3)_6^- = PN_{23}$ (91 Gew.-% N) existiert.

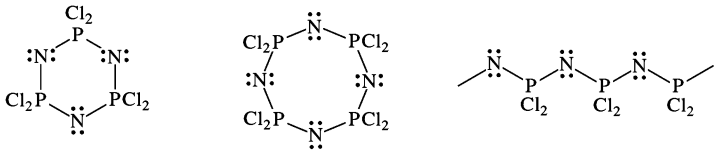
2.6.3 Imino- und Nitridophosphorane (Phosph(V)-azene, -azine)

Iminophosphorane $\geq P{=}N-$ stellen N-Analoga der Phosphorsäure und ihrer Derivate $\geq P-O$ sowie der Alkylidenphosphorane $\geq P-C<$ Nitridophosphane $>\overset{\oplus}{P}{=}\overset{\ominus}{N}$ Isomere der Phosphazene $-P{=}N-$ dar. Insbesondere die »Phosphornitrid-dichloride« $(-Cl_2P-N-)_n$ ($n = 3, 4, \ldots, \infty$) und ihre Derivate sind von technischer Bedeutung.

Cyclischeund polymere Iminophosphorane $(-X_2P-N-)_n$ (X = anorganische oder organische Reste). Darstellung. Durch Erhitzen von PCl_5 mit NH_4Cl im Autoklaven auf 120 °C oder in sym-Tetrachlorethan (Sdp. 146.3 °C), Chlorbenzol (Sdp. 132 °C) bzw. 1,3-Dichlorbenzol (Sdp. 179 °C) auf 120–150 °C bilden sich gemäß

$$PCl_5 + NH_4Cl \longrightarrow \frac{1}{n}(NPCl_2)_n + 4\,HCl$$

als Hauptprodukte das cyclische trimere bzw. tetramere Phosphornitrid-dichlorid (»Hexachlorcyclotriphosphazen«, »Octachlorcyclotetraphosphazen«) $(NPCl_2)_3$ bzw. $(NPCl_2)_4$ (vgl. Abb. 14.88).



trimeres | tetrameres | polymeres

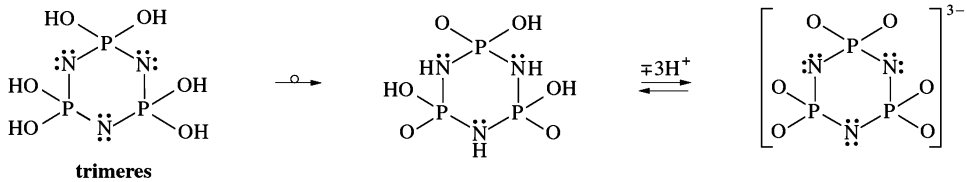
Phosphornitridchlorid

Abb. 14.88

i **Geschichtliches.** Die Darstellung von $(NPCl_2)_n$ erfolgte erstmals 1834 durch J. Liebig sowie F. Wöhler aus PCl_5 und NH_3 und wurde 1924 durch R. Schenk und G. Römer methodisch verbessert. $(NPF_2)_n$ wurde erstmals 1956, $(NPBr_2)_n$ 1960 synthetisiert.

Untergeordnet entstehen darüber hinaus cyclische Verbindungen größerer Ringgliederzahl ($n > 4$) sowie acyclisches $(NPCl_2)_n$. Phosphornitrid-dibromide erhält man gemäß $PBr_3 + NaN_3 \longrightarrow \frac{1}{n}(NPBr_2)_n + NaBr + N_2$ ($n = 3,4,5$). Die erwähnten kettenförmigen Polyphosphazene $(NPCl_2)_n$ bilden sich in hoher Ausbeute bei mehrstündigem Erhitzen von $(NPCl_2)_3$ auf 150–300 °C. Cyclophosphazene $(X_2PN)_n$ kleinerer Ringgliederzahl ($n = 2$) entstehen durch Dimerisierung von **Nitridophosphoranen $X_2P{\equiv}N$**, die sich – als Isomere der Phosphazene XP=NX – im Zuge der Photolyse $X_2PN_3 + h\nu \longrightarrow X_2PN + N_2$ als reaktive, di-, tri- und polymerisierende, durch MeOH, Me_2NH, Me_3SiCl, PhNCS abfangbare Intermediate bilden: $2\,X_2PN \longrightarrow (NPX_2)_2$ (nach Berechnungen ist Singulett-Isophosphazen über 150 kJ mol^{-1} energieärmer als Phosphazen HP=NH und 25 kJ mol^{-1} energieärmer als H_2PN im Triplettzustand; vgl. $H_2N{-}N$ und energieärmeres HN=NH; S. 779).

Die beiden phosphorgebundenen Cl-Atome der cyclischen und acyclischen Phosphornitriddichloride $(NPCl_2)_n$ können gegen zahlreiche andere einwertige Reste X wie F, Br, OH, SH, SCN, NH_2, NR_2, N_3, Organyl ausgetauscht werden. Angeführt seien etwa die Difluoride $(NPF_2)_n$ (bis mindestens $n = 17$ bekannt), gemischte Chlorbromverbindungen $N_3P_3Br_nCl_{6-n}$ (Isomere im Falle $n = 2,3,4$) oder die beim Versetzen von $(NPCl_2)_3$ mit Wasser über das Dihydroxid $[NP(OH)_2]_3$ durch Protonenverschiebung erhältliche farblose, hydrolyselabile und deprotonierbare »Trimetaphosphimsäure« (vgl. Abb. 14.89).



trimeres Phosphornitriddihydroxid | Trimetaphosphimsäure | Trimetaphosphimat

Abb. 14.89

Strukturen. Der sechsgliederige Ring der Verbindung $(NPCl_2)_3$ ist fast planar gebaut (Sesselkonformation mit angenäherter D_{3h}-Symmetrie; Entsprechendes gilt für die Derivate $(NPX_2)_3$). Die – gleich langen – PN-Abstände sind mit 1.58 Å vergleichsweise kurz (vgl. Überblick S. 927). Die Winkel PNP/NPN betragen 131.4/118.4° (PCl-Abstand 1.97 Å, ∢ClPCl 102°). Dem achtgliederigen Ring der Verbindung $(NPCl_2)_4$ liegt eine Sattelform zugrunde (S_4-Symmetrie), wobei die P-Atome in einer Ebene liegen und die N-Atome alternierend ober- und unterhalb dieser Ebene (PN-Abstände 1.56 Å, PNP/NPN-Winkel 135.6/120.6°; zum Vergleich $(PNF_2)_4$: 1.54 Å, 140.4/123.1°). Man kennt bei Derivaten $(NPX_2)_4$ zudem Sessel-, Boot- und Kronenformen. Höhergliederige Ringe der Verbindungen $(NPX_2)_n$ ($n > 4$) sind ebenfalls nicht planar strukturiert,

während Verbindungen $(NPX_2)_2$ einen ebenen PNPN-Ring aufweisen. Die kettenbildenden Atome der Polyphosphazene $(NPCl_2)_n$ (n um 15 000) sind wie im Falle des Schwefels (S. 615) oder der Polyphosphate (S. 923) spiralig angeordnet.

Eigenschaften. Die Schmelzpunkte der farblos-kristallinen Phosphornitrid-dichloride $(NPCl_2)_n$ steigen und fallen abwechselnd bei wachsendem n (z. B. $(NPCl_2)_{3/4/5/6/7/8}$): Smp. 112.8/122.8/41.3/92.3/293/58 °C; Sdp. 256.5/328.5/224/262/293 °C; letzte drei Sdp. bei 13 mbar). Die Cyclophosphazene sind vergleichsweise redoxstabil. Das N-Atom wirkt basisch gegenüber starken Brönsted-Säuren HY wie $HClO_4$, HF: $(NPX_2)_n + HY \longrightarrow HN_nP_nX_{2n}^+Y^-$ (pK_B für $n = 3$ und X = NEt_2/Et/Ph/OEt = 8.2/6.4/1.5/–0.2). Auch bilden viele Lewis-Säuren Cyclophosphazen-Komplexe (z. B. $[PtCl_2(\eta^2\text{-}N_4P_4Me_8)]$, $[CuCl(\eta^4\text{-}N_6P_6X_{12})]^+$ mit X = NMe_2).

Mechanismen der PCl_5-Ammonolyse. Der Reaktionsverlauf der zur Bildung von Phospornitrid-dichlorid führenden Ammonolyse von Phosphorpentachlorid ist weitgehend aufgeklärt. Bei Einwirkung von Ammoniak im Überschuss bei niedrigen Temperaturen (Eintragen von PCl_5 in flüssiges NH_3) entsteht unter Substitution von Cl durch NH_2 letztlich Tetraaminophosphoniumchlorid $P(NH_2)_4Cl$ (S. 934).

$$PCl_5 \xrightarrow[-\,NH_4Cl]{+\,2\,NH_3} [PCl_3(NH_2)]Cl \xrightarrow[-\,NH_4Cl]{+\,2\,NH_3} [PCl_2(NH_2)_2]Cl \xrightarrow[-\,NH_4Cl]{+\,2\,NH_3}$$

$$[PCl(NH_2)_3]Cl \xrightarrow[-\,NH_4Cl]{+\,2\,NH_3} [P(NH_2)_4]Cl.$$

Da alle Substitutionsreaktionen sehr rasch ablaufen, lässt sich nur das Endglied der Reihe isolieren. Es bilden sich in kleinen Ausbeuten u. a. $[(H_2N)_3PNP(NH_3)_3]Cl$ sowie $PN(NH_3)_3$ wohl als Folge der Ammonolyse von zunächst gebildetem $[Cl_3PNPCl_3]Cl$ (s. unten) bzw. der Deprotonierung von $[P(NH_2)_4]Cl$.

Bei Einwirkung von Ammoniak im Unterschuss bei hohen Temperaturen entsteht durch Kondensation des zunächst gebildeten Aminotrichlorophosphonium-chlorids $[PCl_3(NH_2)]Cl$ (s. oben) mit Phosphorpentachlorid die Verbindung $[Cl_3NPCl_3]Cl$, die ihrerseits weiter mit $[PCl_3(NH_2)]Cl$ zu $[Cl_3PNPCl_2NPCl_3]Cl$ reagiert (isoliert als farblose PCl_6^--Salze).

$$PCl_5 \xrightarrow[-\,2\,HCl]{+\,[PCl_3(NH_2)]Cl} [Cl_3P{=}N{-}PCl_3]Cl \xrightarrow{+\,[PCl_3(NH_2)Cl][-\,{}_2HCl]} [Cl_3P{=}N{-}PCl_2{=}N{-}PCl_3]Cl.$$

Analog bilden sich durch Kondensation noch längere Ketten $[Cl_3P{-}N{-}(PCl_2{-}N)_{n-3}\text{-}PCl_3]Cl$, welche mit Ammoniak unter Ringschluss in Phosphornitrid-dichloride $(PNCl_2)_n$ übergehen, z. B.:

$$[Cl_3P{-}N{-}PCl_2{-}N{-}PCl_3]Cl + NH_3 \longrightarrow [Cl_2P{-}N{-}PCl_2{-}N{-}PCl_2{-}N] + 3\,HCl$$

Lässt man Ammoniak und Phosphorpentachlorid im Molverhältnis von etwa 2 : 1 bei höheren Temperaturen miteinander reagieren, so erhält man gemäß $2\,NH_3 + PCl_5 \longrightarrow \frac{1}{n}(NPNH)_n + 5\,HCl$ »Phospham« $(NPNH)_n$ (S. 929).

Verwendung. Die kautschukartigen Eigenschaften des hochpolymeren Phosphornitrid-dichlorids (»anorganischer Kautschuk«) sind wie beim normalen Kautschuk oder beim plastischen Schwefel (S. 609) auf die Kräfte zurückzuführen, die bei der durch Dehnung des Stoffes bewirkten Parallelrichtung der Ketten wirksam werden. Ersetzt man im polymeren Phosphornitrid-dichlorid das Chlor durch andere Reste (z. B. OR, NR_2, R) oder durch kettenverbindende Gruppen (z. B. –NR–, –O–), so resultieren hydrolysebeständige Materialien, die gummielastisch (zum Teil bis –90 °C) bis glashart sind, zu Fasern, Geweben, Folien, Schläuchen sowie Röhren (z. B. Erdöl) verarbeitet werden und zum wasserabstoßenden bzw. flammenhemmenden Imprägnieren anderer Stoffe dienen (Polymere des Typs $(NPR_2)_x$ mit R = Organylrest sind isoelektro-

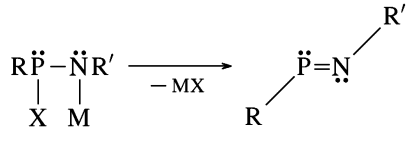
nisch mit den Siliconen $(OSiR_2)_x$, vgl. S. 1146). Polymere Phosphornitride NPX_2 mit Substituenten X wie OCH_2CF_3 greifen organische Gewebe nicht an; aus ihnen lassen sich infolgedessen künstliche Herzklapepn und andere Organersatzteile herstellen. Oligophosphazene wie $[NP(NHCH_2COOEt)_2]_n$ zersetzen sich im Organismus unter Bildung einigermaßen verträglicher Stoffe (Aminosäuren, Phosphate, Ammoniak) und werden deshalb zu chirurgischem Nähmaterial verarbeitet.

Monomere Iminophosphorane $R_3P{-}NR'$ (R, R′ = anorganische, organische Reste, »Phosphazene« in weiterem Sinn) lassen sich u. a. durch Reaktion von Phosphanen PR_3 mit Aziden $R'N_3$ ($R_3P + R'N_3 \longrightarrow R_3PNR' + N_2$; »Staudinger-Reaktion«) oder von Phosphoranen R_3PHal_2 mit Aminen $R'NH_2$ ($R_3PHal_2 + R'NH_2 \longrightarrow R_3PNR' + 2\,HHal$) gewinnen und zeichnen sich durch kurze PN-Abstände um 1.6 Å aus (vgl. Überblick S. 927). Man kennt »Diphosphazene« $R_3P{-}N{-}PR_2''$ (R″ z. B. Hal, OPh, Organyl) und davon ableitbare Kationen des Typus $R_3P{-}N{-}PR_3^+$ (»Diphosphazenium-Kationen«) mit nicht linearer PNP-Gruppierung, in welchen R′ der Phosphazene $R_3P{-}NR'$ die Gruppen PR_2'' bzw. PR_3^+ darstellen. Als Salze mit den betreffenden Kationen seien genannt: $[(H_2N)_3PNP(NH_2)_3]^+Cl^-$ (Produkt der Ammonolyse von PCl_5, s. oben), $[Ph_3PNPPh_3]^+Cl^-$ (das voluminöse Kation wird zur Stabilisierung zersetzlicher Anionen wie etwa NS_n^- mit $n = 3,4$ genutzt (S. 685) sowie $[(Me_2N)_3PNP(NMe_3)_3]^+X^-$ (das Kation zeichnet sich durch besonders geringe Basizität aus; das Fluorid ist in organischen Medien löslich und dient als Salz mit extrem reaktivem »nacktem« Fluorid für synthetische Zwecke).

Diiminophosphorane $R'N{-}PR{-}NR''$ (R, R′, R″0 = anorganische, organische Reste) werden meist durch Reaktion von Iminophosphanen $R'N{=}PR$ (s. unten) und Aziden $R''N_3$ gewonnen: $RP{=}NR' + R''N_3 \longrightarrow R'N{-}PR{-}NR'' + N_2$. Als Verbindungsbeispiele seien genannt: $Me_3SiP(NMes^*)2$, $(Me_3Si)_2NP(NSiMe_3)_2$, $(Me_3Si)_2CHP(NSiMe_3)_2$, $HalP(NMes^*)2$ ($Mes^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3C_6H_2$). Die PN-Abstände in $RP(NR')_2$ sind gleich lang und vergleichsweise kurz (z. B. in $RP(NSiMe_3)_2$ mit $R = (Me_3Si)_2N$ 1.515 Å; ∢NPN/PNSi: 143.3/146.8°). Bromid lässt sich in $BrP(NMes^*)2$ mit dem Donor D = p-Dimethylaminopyridin $NC_5H_5(NMe_2)$ in Methylenchlorid unter Bildung des donorstabilisierten »Bis(imino)phosphonium«-Kations $P(NMes)_2^+$ verdrängen: $BrP(NMes^*)2 + 2\,D \longrightarrow [D_2P(NMes^*)_2]^+Br^-$ (PN-Abstände 152.7 Å; ∢NPN 135.9°; vgl. hierzu $D_2PS_2^+$, S. 918).

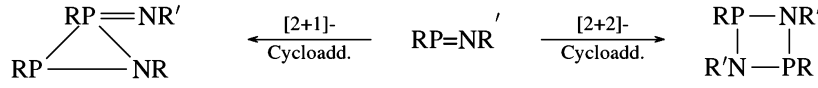
2.6.4 Iminophosphane (Phosph(III)-azene)

Für die Darstellung der reaktiven Iminophosphane $RP{=}NR'$ (»Phosphazene« im engeren Sinne; R, R′ = anorganische oder organische Reste bzw. Teile eines Ringsymstems) haben vor allem thermische Eliminierungen gemäß:



(MX=LiHal, HHal, Me_3SiHal) präparative Bedeutung. Die ungesättigten Verbindungen weisen ein planares zentrales Atomgerüst auf und sind in der Regel *trans*-, in Ausnahmefällen fast linear oder *cis*-konfiguriert. Die PN-Bindungslängen hängen von den Substituenten R und R′ ab und liegen im Bereich 1.5–1.6 (vgl. Überblick, S. 927), die RPN/PNR′-Winkel betragen normalerweise 100–115/115–150° (z. B. *trans*-HP=NH (ber.)/ArP=N*t*Bu/$Me_2NP{=}NMes^*$/$ClP{=}NMes^*$: PN-Abstände 1.55/1.56/1.54/1.50 Å; ∢RPN 100/100.6/115.9/112.4°; ∢PNR′ 118/122.7/140.7/154.8 ($Mes^* = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3C_6H_2$); *cis*-HPNH ist 6.3 kJ mol^{-1} energiereicher als *trans*-HPNH (Inversions-/Rotationsbarriere 62.9/184.4 kJ mol^{-1})). Die Iminophosphane lassen sich, falls die Substituenten sperrig sind, unter normalen Bedingungen isolieren; anderenfalls stabilisieren sie

sich durch Dimerisierung, und zwar unter [2 + 1]-Cycloaddition (R z. B. Organylgruppen) oder [2 + 2]-Cycloaddition (R z. B. Aminogruppen):



Unter Addition bilden die Iminophosphane mit Säuren HX Aminophosphane RXP−NHR′, mit Halogenen X_2 Iminophosphorane RX_2P−NR′, mit Chalkogenen Y_n Iminophosphanchalkogenide Y−PR−NR′, mit Aziden RN_3 (N_2-Eliminierung) Diiminophosphorane RN⩶PR⩶NR′, mit Verbindungen, die Mehrfachbindungen enthalten, Cycloaddukte. Darüber hinaus lassen sich elektronegativere Reste R wie Halogene oder Aminogruppen nucleophil substituieren, das Chlor in ClP=NMes* mit $AlCl_3$ abionisieren (Bildung eines blassgelben »Phosphannitrilium-Kations« $Mes^*N{\equiv}P^+$, der ersten stabilen Verbindung mit PN-Dreifachbindung; PN-Abstand 1.475 Å, ∢CNP = 177.0°; vgl. Überblick). Das P-Atom der Iminophosphane (Phosphazene) wirkt schwach Lewis-acid (z. B. RP=NR′ + H^- ⟶ RHP−NR'^- ⟶ Folgereaktion), das N-Atom Lewis-basisch (z. B. RP=NR′ + $AlCl_3$ ⟶ RP=NR′$AlCl_3$ ⟶ Folgereaktion). Erwähnt seien auch Phosphapentazole (Ersatz von N in RN_5 gegen P), z. B.: $GaCl_3$-Addukte von RN_3P_2 (R = $N(SiMe_3)_2$). Iminophosphan-Komplexe enthalten Komplexpartner ML_n (L = Ligand) teils »end-on« (η^1) über Phosphor oder Stickstoff, teils »side-on« über das π-System gebunden.

2.6.5 Aminophosphane, -phosphorane (Phosph(III und V)-azane)

Aminophosphane. Typische »Phosph(III)-azane« sind etwa R_2NPX_2, $(R_2N)_2PX$, $(R_2N)_3P$ (X = Halogen). Sie lassen sich u. a. durch Einwirkung von R_2NH auf PX_3 gewinnen und weisen verkürzte PN-Bindungslängen auf (z. B. 1.628 Å im »Monoaminophosphan« Me_2NPX_2; vgl. Überblick, S. 927), wobei die Rotation der planaren R_2N-Gruppen um die PN-Bindungen gehemmt ist (z. B. Rotationsbarriere in Me_2NPCl_2: 35 kJ mol^{-1}; in $(Me_2N)PhPCl$: 50 kJ mol^{-1}). Die »Diaminophosphane« $(R_2N)_2PX$ können in CH_2Cl_2 oder flüssigem SO_2 mit Halogenidakzeptoren in »Diaminophosphenium-Kationen« $(R_2N)_2P^+$ verwandelt werden (z. B. $(i{Pr}_2N)_2PCl$ + $AlCl_3$ ⟶ $(i{Pr}_2N)_2P^+AlCl_4^-$: planares $C_2N-P-NC_2$-Gerüst mit gewinkeltem Phosphoratom (114.8°) und kurzen PN-Abständen (1.613 Å). Man kennt auch »Monoaminophosphenium-Kationen« R_2NPX^+ (X = Halogen, Pseudohalogen, Organyl). Das »Triaminophosphan« $(Me_2N)_3P$ stellt eine wichtige Ausgangsverbindung der Phosphorchemie dar und reagiert etwa mit Halogenen, Sauerstoff, Schwefel zu $(Me_2N)_3PHal^+Hal^-$, $(Me_2N)_3PO$, $(Me_2N)_3PS$, mit Chloramin, Iodmethan zu $(Me_2N)_3PNH_2^+Cl^-$, $(Me_2N)_3PMe^+I^-$, mit Phenylazid zu $(Me_2N)_3PNPh$, mit Phosphortrichlorid zu $(Me_2N)_2PCl$, Me_2NPCl_2, mit Diboran zu $(Me_2N)_3PBH_3$ und mit Cadmiumiodid zu $J(Me_2N)_3PK_2CdI_2$. Das farblose »Tetraammonium-phosphonium-Kation« $P(NH_2)_4^+$ (tetraedrischer Phosphor) liegt etwa den durch Ammonolyse von PCl_5 (S. 930) oder von $[P(NH_2)_3SMe]^+I^-$ (gewinnbar aus $(NH_2)_3PS$ und MeI) erhältlichen Salzen $P(NH_2)_4^+X^-$ (X = Cl, I) zugrunde. Das Methylderivat $P(NMe_2)_4^+F^-$ ist in organischen Medien löslich und dient als starkes Fluoridierungsmittel (vgl. S. 498).

Setzt man PX_3 nicht mit R_2NH, sondern mit RNH_2 um, so bilden sich cyclische Aminophosphane $(RNPX)_2$ mit viergliederigem PNPN-Ring oder $P_4(NR)_6$ (R z. B. Me) mit P_4N_6-Adamantangerüst (vgl. S. 895). Setzt man $(t{BuNPCl})_2$ mit Magnesium in siedendem Tetrafuran um, so entsteht polycyclisches $P_4(Nt{Bu})_4$, das sich von α-P_4S_4 durch Ersatz der S-Atome durch N*t*Bu-Gruppen ableitet.

Aminophosphorane. Beispiel: »Phosph(V)-azan« $(Cl_3P-NMe)_2$ mit viergliederigem PNPN-Ring.

2.7 Organische Verbindungen des Phosphors

i **Geschichtliches.** Phosphororganische Verbindungen wurden in der lebenden Natur erstmals 1811 durch N.-L. Vauquelin nachgewiesen (Lecithin aus Gehirnsubstanz) sowie im Laboratorium 1820 durch J. L. Lassaigne synthetisiert. Als einige wenige weitere Meilensteine in der Entwicklung der phosphororganischen Chemie seien genannt: die Michaelis-Abusov-Reaktion (A. Michaelis, 1898; A. E. Abusov, 1906: $P(OR)_3 + R'Hal \longrightarrow R'PO(OR)_2 + RHal$), die Wittig-Reaktion (G. Wittig, 1953; Nobelpreis 1979: $R_3P{-}CR_2' + R_2''CO \longrightarrow R_3PO + R_2'C{=}CR_2''$; vgl. R. W. Hoffmann Angew. Chem. **113** (2001) 1457–1462; Int. Ed. **40** (2001) 1411); erstmalige Synthese eines isolierbaren Phosphabenzols (2,4,6-$PC_5H_2Ph_3$: G. Märkel 1966; PC_5H_5: A. J. Ashe III 1971), Phosphalkene $RP{=}CtBu(SiMe_3)$ mit R = Me, Ph; G. Becker, 1976; Diphosphene (Mes*P=PMes* mit Mes* = 2,4,6-$tBu_3C_6H_2$; M. Yoshifuji et. al., 1981), Phosphaalkine ($tBuC{\equiv}P$; G. Becker 1981; erster experimenteller Hinweis auf $HC{\equiv}P$: T. E. Grier 1961).

i **Physiologisches.** Viele phosphororganische Verbindungen wirken toxisch und teilweise tödlich. Sie werden demgemäß als Herbizide und Pestizide oder leider auch als Nervengase genutzt, welche zu biologischen Störungen, zur Paralyse, zum Tode führen können.

Überblick

Bisher kennt man kein unter Normalbedingungen isolierbares, nur aus Phosphor und Kohlenstoff zusammengesetztes Phosphorcarbid P_mC_n, doch lässt sich »1,4-Diphospha-1,3-butadiin« $P{\equiv}C{-}C{\equiv}P$ durch Vakuumblitzthermolyse erzeugen, indem man verdünntes $CH_3{-}CH_2{-}PCl_2$-Gas (10^{-4} mbar) kurzzeitig einer Temperatur von 950 °C aussetzt (u. a. Bildung von $P{\equiv}CH$ sowie $P{\equiv}C^{\bullet}$.) und das Reaktionsgas rasch auf −200 °C abschreckt. Das hierbei gebildete dimere PC lässt sich durch Reaktanden, die gleichzeitig mit PC ausgefroren wurden, abfangen und dadurch sichtbar machen.

Anders als Phosphorcarbide kennt man eine große Anzahl phosphororganischer Verbindungen P_nR_p (R = Alkyl $-CH_3$ und Derivate, Alkyliden $=CH_2$ und Derivate, Alkylidin $\equiv CH$ und Derivate, Aryl $-C_6H_5$ und Derivate). Unter ihnen wurden die Oligophosphororganyle ($m > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen aus miteinander einfach oder doppelt verknüpften P-Atomen bereits beschrieben (vgl. S. 873, 876, 877, 881). In den nachfolgend zu behandelnden Monophosphororganylen PR_p kommen dem Phosphor die Koordinationszahlen 1–6 zu, wie nachfolgendes Formelschema zum Ausdruck bringt (auch Verbindungen PR_n, in welchen einige Reste R anorganischer Natur sind, werden zu den phosphororganischen Verbindungen gezählt). Zur Klassifizierung des jeweils vorliegenden gebundenen Phosphors bezeichnet man dessen Koordinationszahl auch mit σ, die Zahl der vom Phosphor ausgehenden Bindungen (einschließlich Elektrovalenzen) mit λ (vgl. Formelschema; Phosphor bildet maximal vier kovalente Bindungen aus; siehe Iminophosphorane, S. 930). Größere Bedeutung haben insbesondere Phosphane und Phosphoniumsalze erlangt (vgl. Abb.14.90).

Organylphosphane und -phosphoniumsalze

Die organischen Phosphane werden in Analogie zu den organischen Aminen je nach der Zahl substituierter H-Atome in PH_3 als »primäre«, »sekundäre« bzw. »tertiäre Phosphane« R_nPH_{3-n} ($n = 1, 2$ bzw. 3) unterschieden. Ihre Darstellung erfolgt u. a. aus PCl_3 durch Reaktion mit RCl/Na bzw. RMgBr ($PCl_3 + 1/2/3\,RMgBr \longrightarrow RPCl_2/R_2PCl/R_3P + 1/2/3\,MgBrCl$), aus PH_3 durch Addition an Olefine ($PH_3 + 3\,H_2C{=}CHR' \longrightarrow P(CH_2{-}CH_2R')_3$) sowie aus R_3PO durch Reduktion (z. B. $R_3PO + Si_2Cl_6 \longrightarrow PR_3 + Si_2OCl_6$).

Eigenschaften. Die farblosen organischen Derivate des Phosphans sind wie PH_3 trigonal-pyramidal gebaut (z. B. selbstentzündliches »Trimethylphosphan« Me_3P: farblose Flüssigkeit, Sdp. 37–39 °C, PC-Abstand 1.843 Å, CPC-Winkel 98.9°; luftstabiles »Triphenylphosphan« Ph_3P:

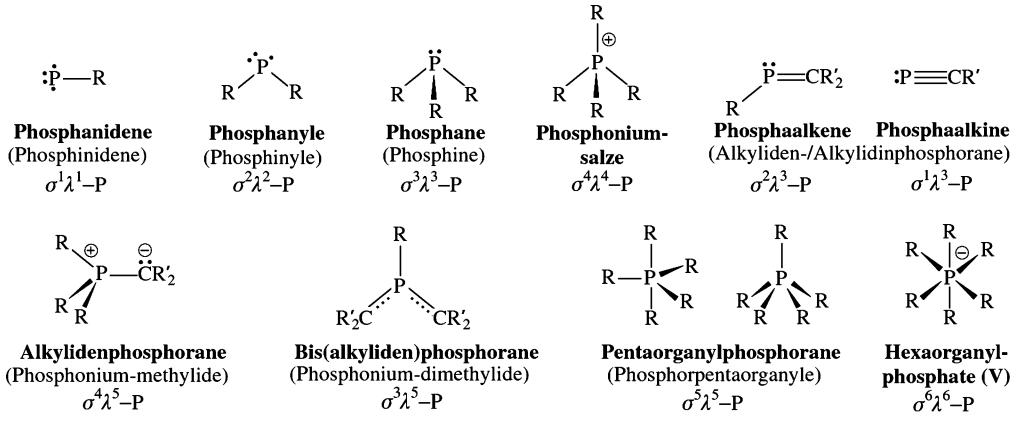


Abb. 14.90

farblose Festsubstanz, Smp. 79–81 °C; »Methylphosphan« $MePH_2$: farbloses Gas, Sdp.–14 °C; »Dimethylphosphan« Me_2PH: farblose Flüssigkeit, Sdp. 20 °C). Raumerfüllende Reste R können zu einer Planarisierung des Phosphors führen (z. B. planares $(i\text{Pr}_3\text{Si})_3\text{P}$). Die tertiären Phosphane R_3P lassen sich z. B. mit H_2O_2 zu Phosphanoxiden R_3PO oxidieren. Die Brönsted-Basizität von R_nPH_{3-n} ist von der des Grundkörpers PH_3 (pK_B ca. 27) stark verschieden (z. B. $MePH_2$: 14, Me_2PH: 10.1, Me_3P: 5.3), die Brönsted-Acidität sehr gering (die mit stark basischen Anionen wie R^- oder $NR_2'^-$ erhältlichen Anionen R_2P^- und RP^{2-} bilden mit den Gegenionen meist oligomere Strukturen aus; ein »nacktes« Phosphanid liegt in $K(\text{Krone})^+ArPH^-$ mit $Ar = 2,6\text{–}(CF_3)_2C_6H_3$ vor).

Organische Phosphane zeigen darüber hinaus mehr oder weniger große Lewis-Basizität und bilden als gute Liganden in der Regel leicht Phosphan-Komplexe $M(PR_3)_n$ (vgl. [35]). Und zwar führen Phosphane in der Reihe $P(OPh)_3 < PF_3 < PH_3 < PPh_3/PMe_3 < P(OMe)_3 < PtBu_3$ zu zunehmend stärkeren Kovalenzen und in der Reihe $PtBu_3 < PPh_3/PMe_3 < P(OMe)_3 < PH_3 < P(OPh)_3 < PF_3$ zu zunehmend stärkeren Elektrovalenzen zwischen M und P, wobei ihre Sperrigkeit in Richtung $PH_3 < PF_3 < P(OMe)_3 < PMe_3 < P(OPh)_3 < PPh_3 < PtBu_3$ wächst. Ein Maß der Sperrigkeit eines komplexgebundenen Phosphans ist der Winkel (»Kegelwinkel«, engl. »cone angle«) einer Hohlkugel, in welche das Fragment MPR_3 gerade hineinpasst (Metallatommitte = Kegelspitze). Der Kegelwinkel hängt etwas vom Metallatomradius ab und beträgt für Ni-gebundene Phosphane PR_3 (in Klammern R) 87 (H), 104 (F), 107 (OMe), 118 (Me), 145 (Ph), 160 (*i*Pr), 182(*t*Bu), 212 (Mes). Über ihre elektronischen und sterischen Effekte vermögen die Phosphane PR_3 (R = anorganischer oder organischer Rest, der gegebenenfalls weitere PR_2-Gruppen enthält) den Ablauf von Reaktionen an Metallzentren von $M(PR_3)_n$ zu steuern. Diese Eigenschaft wird in der Technik und im Laboratorium vielfach genutzt (vgl. S. 454, 1554).

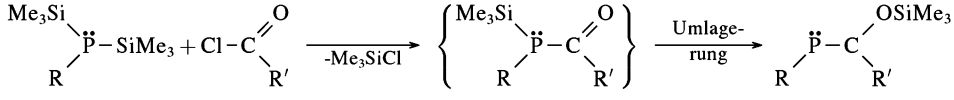
Wie der Grundkörper bilden organische Phosphane »quartäre« Phosphoniumsalze $R_4P^+X^-$ ($R_3P + RHal \longrightarrow R_4P^+Hal^-$; R z. B. Me, Bu, Ph; man kennt auch $(Me_3E)_4P^+X^-$ mit E = Si, Ge, Sn), die als wertvolle Fällungsreagenzien für große Anionen dienen (Entsprechendes gilt für die Arsoniumsalze $R_4As^+Hal^-$ und Stiboniumsalze $R_4Sb^+Hal^-$). Technisch wichtig ist auch »Tetrakis(hydroxymethyl)phosphoniumchlorid« $P(CH_2OH)_4^+Cl^-$ ($PH_3 + 4\,CH_2{=}O + HCl \longrightarrow P(CH_2OH)_4^+Cl^-$) als Bestandteil für Mittel zur feuerfesten Imprägnierung von Baumwolltextilien. Von Bedeutung sind darüber hinaus Phosphoniumsalze $R_3PCH_2R'^+Hal^-$ als Vorstufen für Alkylidenphosphorane (s. unten).

Raumerfüllende Gruppen R führen nicht nur zur Planarisierung des PR_3-Phosphors, sondern auch zu einer Stabilisierung von Phosphanyl-Radikalen PR_2. So bildet sich etwa gewinkeltes PR_2' ($R' = CH(SiMe_3)_2$; ∢CPC 103.9°) beim Schmelzen oder Verdampfen des Diphosphans $R_2'P{-}PR_2'$ (PP-Abstand mit 2.31 Å länger als bei anderen Diphosphanen). Phosphandiyl-

Radikale (»Phosphanidene«; »Phosphene«) PR ließen sich bisher nur als Triplett-Intermediate z. B. als Folge der Thermolyse von Cyclophosphanen $(PR)_n$ erzeugen und durch geeignete Abfangreaktionen nachweisen (z. B. PMe: im Triplett-Zustand ($d_{PC} = 2.270$ Å) um ca. 140 kJ mol^{-1} energieärmer als im Singulett-Zustand ($d_{PC} = 2.249$ Å). Isolierbar sind Phosphaniden-Komplexe L_nMPR wie $(CpMe)_2WPMes^*$, die sich allerdings leicht in Folgeprodukte umwandeln. Phosphenium-Kationen R_2P^+ (gewinkelt, Singulett-Grundzustand, erhältlich aus R_2PHal und $AlHal_3$) werden mit raumerfüllenden Gruppen isolierbar (z. B. tBu$(C_5Me_5)P^+$) und stellen wie die isoelektronischen Silylene SiR_2 Komplexliganden dar.

Phosphaalkene und Phosphaalkine

Da die Bindung $-P{=}C\lessgtr$ hoch reaktiv ist, werden Phosphaalkene $RP{=}CR'_2$ nur nach Abschirmung der Doppelbindung durch raumerfüllende Gruppen R, R′ (z. B. $MesP{=}CPh_2$; Mes = $2,3,5{-}Me_3C_6H_2$, Ph = C_6H_5) oder nach mesomerer Stabilisierung dieser Bindung durch elektronenliefernde Gruppen R′ (z. B. $PhP{=}CH{-}NMe_2$) isolierbar. Die Darstellung der Phosphaalkene kann in einfacher Weise durch Reaktion von $RP(SiMe_3)_2$ mit Carbonsäurederivaten wie R′COCl erfolgen (Nutzung der Oxophilie des Siliciums im zweiten Reaktionsschritt; erstmalige Phophaalkensyntheses auf diesem Wege (vgl. Geschichtliches):

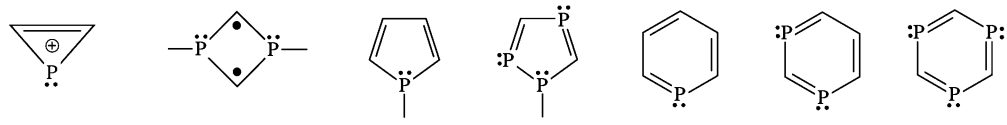


Die Bildung der Phosphaalkene durch »Doppelbindungsverschiebung« gelingt auch ausgehend von Vinylphosphanen, z. B. $RHP{-}CMe{=}CH_2 \longrightarrow RP{=}CMe_2$. Weitere wichtige Methoden zur Phosphaalkengewinnung bestehen in der Kondensation von Phosphanen und Aldehyden ($RPH_2 + O{=}CHR' \longrightarrow RP{=}CHR'$) sowie der basenkatalysierten Eliminierung von HCl aus Chlorphosphanen ($RClP{-}CHR'_2 \longrightarrow RP{=}CR'_2 + HCl$).

Eigenschaften. In den Phosphaalkenen $RP{=}CR'_2$ (RPC-Gruppierung gewinkelt; P=C-Abstände typischerweise 1.6–1.7 Å; ber. für PC-Einfach-/Doppel-/Dreifachbindung 1.87/1.67/1.57 Å) ist der Phosphor normalerweise positiv, der Kohlenstoff negativ polarisiert ($P^{\delta+}{=}C^{\delta-}$); trägt der Kohlenstoff Aminoreste, so findet man eine inverse PC-Bindungspolarisation ($P^{\delta-}{=}C^{\delta+}$). Die Addition von HX (X = Hal, OR, NR_2) führt demgemäß im Falle »normaler« (»inverser«) Phosphaalkene zu $RXP{-}CHR'_2$ (zu $RHP{-}CXR'_2$). Die Chalkogenierung mit O_3, S_8, Se_8, liefert $RYP{=}CR'_2$ (Y = O, S, Se). Hinsichtlich Cycloadditionen verhalten sich die Doppelbindungen $\gtrless C{=}C\lessgtr$, $-P{=}C\lessgtr$ und $-P{=}P-$ ähnlich (»Schrägbeziehung«). So entstehen [2 + 1]-Cycloaddukte mit Carbenen oder Schwefel (Bildung von Verbindungen mit PCC- oder PCS-Dreiringen), [2 + 2]-Cycloaddukte als Folge der Phosphaalkenthermolyse (»Kopf-Kopf«- bzw. »Kopf-Schwanz«- Dimere mit PPCC- bzw. PCPC-Vierringen), [2 + 3]-Cycloaddukte mit Aziden (Bildung von PCNNN-Fünfringen), [2 + 4]-Cycloaddukte mit Verbindungen wie $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$ (Bildung von PCCCCC-Sechsringen). In Phosphaalken-Komplexen sind die Komplex-Fragment ML_n wie im Falle von Diphosphaalkenen (vgl. S. 883) teils »end-on« an das P-Atom, teils »side-on« an die PC-Doppelbindung gebunden (Gleichgewicht zwischen beiden Formen im Falle von $MesP{=}CH_2{\times}\ Pt(PPh_3)_2$). Wie Diphosphaalkene koordinieren Phosphaalkene ML_n-Fragmente nicht nur einmal, sondern auch zwei- oder dreimal.

Doppelbindungen des Typs $-P{=}C\lessgtr$ enthalten auch Phosphaaromaten, d. h. ringförmige Kohlenwasserstoffe mit $(4n + 2)$ π-Elektronen. Als Beispiele seien genannt: das Phosphirenylium-Kation (a) die Phosphole (c) und (d) sowie die Phosphinine (e), (f) und (g) (die durch Ecken symbolisierten C-Atome tragen in der Regel Substituenten, vgl. Abb. 14.91):

Das dreizählige P-Atom der Phosphole ist in Abhängigkeit von R (aber auch von α-Ringsubstituenten) mehr oder weniger pyramidal (z. B. beträgt die Winkelsumme an P in (c) für $R{=}CN/CH_2Ph/2,4,6{-}t Bu_3C_6H_2$ 290/302/332°). Mit der Planarität des betreffenden P-Atoms



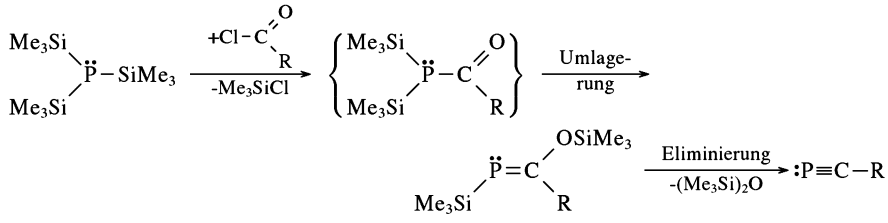
Phosphiren-ylium-kation (a) | **Phosphete** (b) | **Phosphole** (c) | **Tri-phosphole** (d) | **Phosinin** (e) | **Di-phosphinin** (f) | **Tri-phosphinin** (g)

Abb. 14.91

wächst die Aromatizität des Phosphols (6π-Aromat) mit der Folge einer PC-Abstandsverkürzung. Phospholide, die aus dem Phosphol durch Deprotonierung des dreizähligen P-Atoms (R=H) hervorgehen, verhalten sich naturgemäß hocharomatisch und bilden mit ML_n Phospholid-π-Komplexe (vgl. hierzu Komplexe mit dem P_5-Ion, S. 883). Die Pyramidalisierung der beiden P-Atome der Phosphete (b) (tiefrote diamagnetische Feststoffe) verhindert eine signifikante Beteiligung der *n*-Elektronenpaare der P-Atome an einer 6π-Delokalisierung, sodass die Verbindung einen Singulett-Diradikalzustand einnimmt. Das unsubstituierte Phosphinin PC_5H_5 (e) weist wie homologes Pyridin NC_5H_5 hohe Aromatizität auf. Entsprechendes gilt für Phosphinine mit zwei und mehr P-Atomen (die Aromizität von (g) ist höher als die von Benzol). Anders als in Pyridin wirkt das freie Elektronenpaar von Phosphinin (e) nicht Brönsted-basisch. Die π-Elektronen der Phosphinine entwickeln aber gegenüber Metallfragmenten ML_n eine hohe Lewis-Basizität: Bildung von Phosphinin-π-Komplexen (vgl. hierzu Komplexe mit P_6, S. 856). Als Lewis-Säure addiert Phosphinin Organyl-Anionen an das P-Atom unter Störung der Aromatizität.

Metastabiler als die Phosphaalkene sind die Phosphaalkine RC≡P. Sie lassen sich demgemäß selbst mit wenig raumerfüllenden Gruppen R isolieren. Z. B. ist sogar HC≡P in Ether unterhalb −20 °C monatelang haltbar (Polymerisation bei Lösungsmittelabwesenheit zu einem schwarzen Feststoff); auch lassen sich Salze mit den Anionen $C{\equiv}P^-$, $O{-}C{\equiv}P^-$ (Homologe von Cyanid $C{\equiv}N^-$ bzw. Cyanat $O{-}C{\equiv}N^-$) gewinnen.

Die Darstellung der Phosphaalkine kann analog der der Phosphaalkene (s. oben) durch Reaktion von $P(SiMe_3)_3$ mit Carbonsäurederivaten wie RCOCl auf dem Wege einer Kondensation, Umlagerung und Eliminierung erfolgen (erstmalige Phosphaalkinsynthese auf diesem Wege (vgl. Geschichtliches):

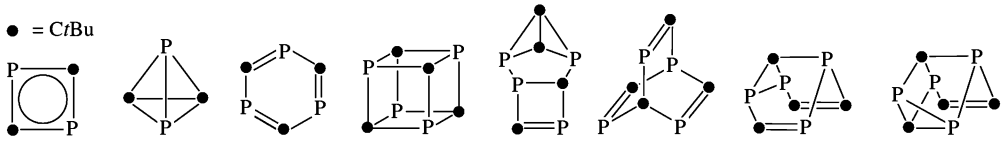


Auch durch doppelte Umlagerung (z. B. $RC{\equiv}C{-}PH_2 \longrightarrow RCH_2{-}C{\equiv}P$) oder doppelte Eliminierung (z. B. $F_3C{-}PH_2 \longrightarrow FC{\equiv}P$; $(Me_3Si)_3C{-}PCl_2 \longrightarrow Me_3Si{\equiv}P + 2\,Me_3SiCl$) lassen sich Phosphaalkine gewinnen (beide Reaktionen basenkatalysiert).

Eigenschaften. Die farblosen Phosphaalkine RC≡P (R = u. a. H, Alkyl, Aryl, Hal, OR, NR_2) weisen ein lineares RCP-Gerüst mit kurzer CP-Bindung auf (typischerweise 1.5–1.6 Å; z. B. HC≡P: farbloses Gas, d_{CP} = 1.542 Å, Ionisierungsenergien 10.79 (π)/12.86 eV (n_p); *t*BuP≡C: farblose Flüssigkeit, Sdp. 61 °C, d_{CP} = 1.548 Å). Das n-Elektronenpaar des Phosphors zeigt nur geringe Basizität, sodass sich die Addition von MX gleich HX (X = Hal, OR, NR_2), R_3SnH oder RMgBr auf folgendem Wege abwickelt: $RC{\equiv}P + MX \longrightarrow \{RMC{=}P^+X^-\} \longrightarrow RMC{=}PX$; gegebenenfalls: $RMC{=}PX + MX \longrightarrow RM_2C{-}PX_2$. Die Phosphaalkine cycloaddieren wie die

Phosphaalkene geeignete Reaktanden (z. B. Bildung von [2 + 1]-Cycloaddukten mit Carbenen, Silylenen, Phosphinidenen, von [2 + 2]-Cycloaddukten mit Phosphaalkenen, von [2 + 3]-Cycloaddukten mit Aziden, Diazoalkanen, Nitriloxiden, von [2 + 4]-Cycloaddukten mit Butadien und seinen Derivaten). Ein hochinteressanter Aspekt der Phosphaalkinchemie ist die große Vielfalt thermisch- oder metall-initiierter Oligomerisierungen von RC≡P. Im Falle von *t*BuC≡P (das am besten studierte Phosphaalkin) führt etwa die Thermolyse bei 95 °C zu den Tetrameren (m), (o) und (p), bei 180 °C zu den Tetrameren (l) und (m). Offensichtlich erfolgt zunächst eine Dimerisierung unter Bildung von (h) sowie (i) (das Tetrahedran soll nach Berechnungen etwas stabiler sein als das Diphosphet). Das nur als Intermediat auftretende Dimere (h) lässt sich in den Koordinationssphären von Co, Ir, Rh isolieren ($CpM(C_2H_4)_2 + 2\,t\text{BuC}{\equiv}P \longrightarrow CpM(\eta^4\text{-}P_2C_2t\text{Bu}_2) + 2\,C_2H_4$; es lassen sich mit anderen Komplexfragmenten auch Kopf-Kopf-Dimere stabilisieren), das Dimere (i) in der Koordinationssphäre von Zr ($Cp_2ZrCl_2 + Mg + 2\,t\text{BuC}{\equiv}P \longrightarrow Cp_2Zr(\eta^2\text{-}C_2t\text{Bu}_2) + MgCl_2$; Zr überbrückt die CC-Kante des Tetraeders). Die Kombination von (h) mit (h) oder (i) könnte dann die Tetrameren (l), (m) und (p) liefern (das Tetramere (o) lagert sich thermisch in (p) um, (p) photochemisch in (o), vgl. Abb. 14.92).

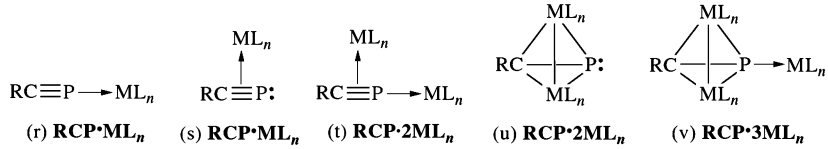
Das Trimere (k) bildet sich aus *t*BuC≡P in Anwesenheit von $Cl_3V{=}N\,t\text{Bu}$, das Tetramere (n) in Anwesenheit von $Zr(C_8H_8)_2$. Ebenso ließen sich viele weitere mit (l)–(p) isomere Tetramere, aber auch ein Penta- und ein Hexameres von *t*BuC≡P unter geeigneten Bedingungen erzeugen (vgl. Abb. 14.92).



Diphosphet (h) **Diphospha-tetrahedran** (i) **Tri-phosphin** (k) **Tetraphospha-cuban** (l) (m) **Tetraphospha-barrelen** (n) **Tetraphospha-semibullvalen** (o) (p)

Abb. 14.92

Die Phosphaalkine RP≡C bilden Phosphaalkin-Komplexe mit »end-on« (r) oder »side-on« (s) gebundenen Komplexfragmenten ML_n, wobei letztere auch zweimal (t, u) oder dreimal (v) gebunden sein können (vgl. Abb. 14.93).



(r) **RCP•ML$_n$** (s) **RCP•ML$_n$** (t) **RCP•2ML$_n$** (u) **RCP•2ML$_n$** (v) **RCP•3ML$_n$**

Abb. 14.93

Organylphosphorane

Tetraorganylphosphonium-halogenide $[R_3P{-}CH_2R']^+X^-$ (R insbesondere Ph) bilden durch HX-Entzug mit starken Basen wie LiBu oder $NaNH_2$ Alkylidenphosphorane (»Phosphan-Ylide«) $R_3P{-}CHR'$ (der PC-Abstand beträgt in $Ph_3P{-}CH_2$ 1.66 Å; vgl. hierzu S. 935). Letztere spielen bei den Wittig-Reaktionen (vgl. Geschichtliches) zur Synthese von Olefinen aus Aldehyden oder Ketonen $R_2C{=}O$ z. B. gemäß $R_2C{=}O + Ph_3P{-}CHR' \longrightarrow Ph_3PO + R_2C{=}CHR'$ eine Rolle. Bemerkenswert sind in diesem Zusammenhang das gelbe Alkylidenphosphoran $Ph_3P{-}C{-}PPh_3$ mit

nichtlinearer Diphosphaallen-Gruppierung $\geq P-\ddot{C}-P\leq$ sowie die Bis(alkyliden)phosphorane (»Phosphan-Bisylide«) $R_2C{=}PR{=}CR_2'$, die u. A. durch Addition von Carbenen CR_2' an Phosphaalkene $RP{=}CR_2'$ entstehen können und ein planares zentrales Atomgerüst mit verkürzten P−C-Bindungen enthalten.

Weisen Phosphonium-Verbindungen $R_4P^+X^-$ keine Gruppierungen mit α-ständigem Wasserstoff auf, so können sie mit Lithiumorganylen LiR zu Pentaorganylphosphoranen PR_5 abreagieren (z. B. »Pentaphenylphosphoran«: farblose Kristalle vom Smp. 125 °C; trigonal-bipyramidaler Bau mit $PC_{axial}/PC_{äquat.} = 1.99/1.85$ Å; Phosphoran $PPhR_2(OR)_2$ mit $R_2 = -Me_2CCHMeCMe_2^-$ und $(OR)_2 = -OCH_2CH_2O^-$: quadratisch-pyramidaler Bau mit axial angeordneter Ph-Gruppe). Beispiele für Hexaorganylphosphate(V) PR_6^- sind $PhPF_5^-$, $Ph_2PF_4^-$, $Ph_2HPF_3^-$, Tris(phenylen)phosphat $P(C_6H_4{-}C_6H_4)_3^-$ mit oktaedrisch koordiniertem Phosphor.

3 Das Arsen, Antimon und Bismut

3.1 Die Elemente Arsen, Antimon, Bismut

i **Geschichtliches** (vgl. Tafel II). Die Isolierung elementaren Arsens (ca. 1250) schreibt man bisweilen Albertus Magnus (1193–1280) zu. Die Erzeugung von Antimon wird in einem im 15. Jahrhundert erschienenen Buch Triumphwagen des Antimons (Autor möglicherweise der Benediktinermönch Basilius Valentinus), die des Bismuts in Büchern von Georgius Agricola (1494–1555) sowie Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493–1541) beschrieben. Tatsächlich waren letztere beide Elemente bereits in der Antike gewinnbar (elementares Bismut wurde in Deutschland erstmals um 1400 erzeugt). Die **Namen** der schon im Altertum z. B. in Form des medizinisch verwendeten gelben Auripigments As_2S_3 bzw. des kosmetisch genutzten Grauspießglanzes Sb_2S_3 bekannten Elemente Arsen und Antimon (Symbole As, Sb) leiten sich vom persischen Namen az-zarnikh (zar = Gold) bzw. von der griechischen Bezeichnung arsenikon für As_2S_3 sowie von der lateinischen Bezeichnung antimonium bzw. stibonium für Sb_2S_3 ab. Der frühere Name Wismut (bis 1979) tauchte schon 1472 auf und bezog sich möglicherweise auf den ersten Ort der Nutzung (Ausbeutung) in den Wiesen am Schneeberg (Erzgebirge). Agricola latinisierte den Namen zu bismutum, wovon sich die heutige Bezeichnung Bismut (Symbol Bi) ableitet.

i **Physiologisches.** Das essentielle Element **Arsen** findet sich in allen organischen Geweben (z. B. menschliches Blut: ca. 0.008 Gew.-%) und wird bevorzugt in Haut und Haaren, gebunden an SH-Gruppen des Keratins abgelagert (es ist dort in Leichen bei As-Vergiftungen noch nach Jahrzehnten nachweisbar). Biologisch wirkt es wohl als Inhibitor für freie SH-Gruppen bestimmter Enzymsysteme und bewirkt eine Steigerung der Hämolysevorgänge, Vermehrung der Blutzellenbildung, Hemmmung von Oxidationsreaktionen, Senkung des Grundumsatzes und Erhöhung des Kohlenhydratstoffwechsels (Arsenikesser). Elementares Arsen und schwerlösliche As-Verbindungen (z. B. Sulfide) sind nahezu ungiftig, leicht resorbierbare As(III)-Verbindungen wie AsH_3, As_2O_3 hoch toxisch und krebserregend (TRK-Wert 0.1 mg m^{-3}); As(V)-Verbindungen wirken nach Reduktion zu As(III)-Verbindungen giftig. Akute Arsen-Intoxikationen haben blutige Brechdurchfälle, Graufärbung der Haut, Kollaps und Atemlähmung, Arsen-Inhalationen Schleimhautreizung (Arsenschnupfen), Lungenödeme, Leber- und Nierenschädigung, chronische Arsen-Vergiftungen Hautkribbeln, Kopfschmerzen, polyneutritische Erscheinungen und Tumorbildung zur Folge (vgl. R. Sur, H. Hajimirajha, J. Bergerov, L. Dunemann: Arsen Metabolismus in Menschen, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 248–257). Die Verbindungen des **Antimons** wirken – ins Blut gespritzt – ähnlich giftig wie entsprechende Arsenverbindungen. Da sie aber schlechter resorbiert werden, sind akute Sb-Vergiftungen seltener als As-Vergiftungen. Zudem rufen Sb-Vergiftungen einen starken Brechreiz hervor, wodurch sie nach Einnahme rasch wieder ausgeschieden werden. Elementares **Bismut** gilt als nichttoxisch. Seine Verbindungen haben – wie seit alters her bekannt ist – adstringierende, antiseptische und diuretische Wirkung.

Nachfolgend werden zunächst Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Arsen, Antimon und Bismut, dann allotrope und ionogene Formen dieser Elemente besprochen.

3.1.1 Vorkommen

Als Nichtmetalle kommen Stickstoff und Phosphor in der Lithosphäre nur anionisch (in Form von Nitraten und Phosphaten) vor. Der vom Stickstoff zum Bismut hin zunehmende metallische Charakter äußert sich beim Arsen bereits darin, dass es nicht nur wie ein Nichtmetall anionisch (in Form von Metallarseniden), sondern wie ein Metall auch kationisch polarisiert (in Form von Arsensulfiden und -oxiden) auftritt. Das gleiche gilt für das höhere Elementhomologe, das Antimon, während das Bismut, das nur noch metallische Eigenschaften besitzt, in der Natur ausschließlich kationisch (in Form von Sulfiden und Oxiden) vorkommt.

In der Natur kommt Arsen gediegen nur gelegentlich vor, z. B. als Scherbencobalt (Fliegenstein) und vergesellschaftet mit Antimon als Allemontit. Unter den Metallarseniden ist das verbreitetste der Arsenkies (Giftkies, Arsenopyrit, Misspickel) Fe[AsS] (= »$FeAs_2 \cdot FeS_2$«), ein gemischtes Arsenid-Sulfid (Pyrit-Struktur). Ganz entsprechend zusammengesetzt sind Glanzcobalt Co[AsS] und Arsennickelkies (Gersdorffit) Ni[AsS]. Es gibt aber auch schwefelfreie Arsenide, z. B. Arsenikalkies (Löllingit) Fe[As_2], Weißnickelkies (Chloanthit) Ni[As_{2-3}], Rotnickelkies (Nickelin) Ni [As], Rammelsbergit Ni[As_2], Speiscobalt (Smaltin, Skutterudit) Co[As_{2-3}]. In der Natur vorkommende Arsenchalkogenide sind die »Sulfide« Realgar (Rauschrot) As_4S_4 und Auripigment (Rauschgelb) As_2S_3, ferner Arsensilberblende (Proustit) Ag_3AsS_3 (= »$3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$«), Enargit Cu_3AsS_4 (= »$3\,Cu_2S \cdot As_2S_5$«) und Tennantit (lichtes Fahlerz) $(Cu,Fe,Zn)_3AsS_{3-4}$ (selten). Als Verwitterungsprodukt von Arsenerzen findet sich schließlich noch das »Oxid« As_2O_3 als Arsenolith und als Claudetit.

Das Antimon findet sich in der Natur in analogen Formen wie das Arsen. Das verbreitetste Erz unter den Antimonchalkogeniden ist der Grauspießglanz (Antimonglanz, Antimonit, Stibnit) Sb_2S_3. Andere »Sulfide« sind der Tetraedrit (dunkles Fahlerz, Antimonfahlerz) $(Cu,Zn,Fe,Ag,Hg)_3(Sb,As,Bi)S_{3-4}$, die Antimonsilberblende (Pyrostilpnit, Feuerblende) Ag_3SbS_3 (= »$3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$«), der Bournonit $CuPbSbS_3$ (= »$Cu_2S \cdot 2\,PbS \cdot Sb_2S_3$«), der Wolfsbergit (Kupferantimonglanz, Chalkostibit) $CuSbS_2$ (= »$Cu_2S \cdot Sb_2S_3$«), der Zinckenit (Bleiantimonglanz) $Pb_6Sb_{14}S_4S_{27}$ (= »$6\,PbS \cdot 7\,Sb_2S_3$«), der Jamesonit $Pb_2Sb_2S_5$ (= »$2\,PbS \cdot Sb_2S_3$«), der Boulangerit $Pb_5Sb_4S_{11}$ (= »$5\,PbS \cdot 2\,Sb_2S_3$«), der Stephanit (Melanglanz, Sprödglaserz) Ag_5SbS_4 (= »$5\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$«), der Polybasit (Mildglanzerz) $Ag_{16}Sb_2S_{11}$ (= $8\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$) und der Silberantimonglanz $AgSbS_2$ (= »$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$«). Als Zersetzungsprodukt des Grauspießglanzes tritt das »Oxid« Sb_2O_3 als Weißspießglanz (Valentinit, Antimonblüte) und als Senarmontit auf. In Form des »Sulfid-oxids« Sb_2S_2O (= »$2\,Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$«) kommt dieses Oxid auch als Rotspießglanz (Kermesit, Pyrostibit, Antimonblende) in der Natur vor. Unter den Metallantimoniden seien erwähnt: der Breithauptit NiSb (isomorph mit NiAs), der Ullmannit NiSbS (isomorph mit Pyrit FeS_2) und der Dykrasit (Antimonsilber) Ag_3Sb. Gelegentlich findet sich Antimon auch gediegen als Element, meist in isomorpher Mischung mit Arsen (Allemontit).

Das Bismut kommt in der Natur nicht in größeren Mengen vor. Es wird hauptsächlich in Südamerika (Mexiko, Peru, Bolivien) und Spanien gefunden, und zwar sowohl gediegen als Element wie auch kationisch in Chalkogeniden, so im »Sulfid« Bi_2S_3 (Bismutglanz, Bismutin), »Selenid« Bi_2Se_3 (Selenbismutglanz) und »Oxid« Bi_2O_3 (Bismutocker, Bismit) vor. Wie Arsen und Antimon kommt es weiterhin gelegentlich in Form von »Doppelsulfiden« vor, z. B. als Galenobismutit $PbBi_2S_4$ (= »$PbS \cdot Bi_2S_3$«), Lillianit $Pb_3Bi_2S_6$ (= »$3\,PbS \cdot Bi_2S_3$«), Silberbismutglanz (Argentobismutit, Schapbachit) $AgBiS_2$ (= »$Ag_2S \cdot Bi_2S_3$«), Kupferbismutglanz (Emplektit) $CuBiS_2$ (= »$Cu_2S \cdot Bi_2S_3$«) und Kupferbismutblende (Wittichenit) $Cu_6Bi_2S_6$ (= »$3\,Cu_2S \cdot Bi_2S_3$«). Bekannt ist auch noch ein gemischtes »Tellurid-Sulfid« in Form von Tellurbismut (Tetradymit) Bi_2Te_2S (= »$2\,Bi_2Te_3 \cdot Bi_2S_3$«) und ein Silicat in Form von Eulytin $Bi_4(SiO_4)_3$. Ein anionisches Vorkommen in Form von Bismutiden analog den Arseniden und Antimoniden beobachtet man beim Bismut nicht.

Isotope (vgl. Anhang III). Natürlich vorkommendes Arsen besteht zu 100 % aus dem Isotop $^{75}_{33}As$ (für NMR-Untersuchungen). Unter den künstlich gewonnenen Isotopen werden $^{73}_{33}As$ (K-

Einfang; $\tau_{½} = 80.3$ Tage), $^{74}_{33}As$ (β^--, β^+-Strahler; $\tau_{½} = 17.9$ Tage) und $^{76}_{33}As$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 26.5$ Stunden) für Tracer-Experiments genutzt. Natürlich vorkommendes Antimon besteht zu 57.3 -% aus dem Isotop $^{121}_{51}Sb$ und zu 42.7 -% aus dem Isotop $^{123}_{51}Sb$ (für NMR-Studien). Als wichtige künstlich gewonnene Isotope seien $^{122}_{51}Sb$ (β^--, β^+-Strahler; $\tau_{½} = 2.80$ Tage), $^{124}_{51}Sb$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 60.4$ Tage) und $^{125}_{51}Sb$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 2.71$ Jahre) genannt; sie werden für Verbindungsmarkierungen genutzt. Natürlich vorkommendes Bismut besteht zu 100 -% aus dem Isotop $^{209}_{83}Bi$ (für NMR-Untersuchungen). Es stellte bisher das schwerste der stabilen Elementnuklide dar; tatsächlich zerfällt es mit $\tau_{½} = 19 \cdot 10^{18}$ Jahre, also extrem langsam, sodass also die natürlichen Pb-Isotope die schwersten stabilen Elementnuklide darstellen. Die künstlich dargestellten Isotope $^{210}_{83}Bi$ (K-Einfang; $\tau_{½} = 6.3$ Tage) und $^{210}_{83}Bi$ Bi (β^--, α-Strahler; $\tau_{½} = 5.01$ Tage) werden für Tracerexperimente genutzt.

3.1.2 Darstellung

Die technische Darstellung des **Arsens** erfolgt durch Erhitzen von Arsenkies oder Arsenikalkies auf 650–700 °C unter Luftabschluss in liegenden Tonröhren, wobei Arsen absublimiert und in kalten Vorlagen verdichtet wird:

$$FeAsS \longrightarrow FeS + As; \quad FeAs_2 \longrightarrow FeAs + As.$$

Die Befreiung des so erhaltenen Arsens von As_2O_3- sowie As_2S_3-Verunreinigungen erfolgt durch Sublimation. Eine weitere wichtige Quelle für Arsen stellt As_2O_3 dar (Nebenprodukt der Arsengewinnung aus FeAsS sowie der Blei- und Kupfergewinnung; Röstprodukt von As_2S_3), das mit Aktivkohle bei 700–800 °C zu elementarem Arsen reduziert wird: $2\,As_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,As + 3\,CO_2$.

Zur Gewinnung hochreinen Arsens für die Halbleitertechnik (vgl. S. 1672) wird es aus Lösungen in flüssigem Blei sublimiert (Pb hält den Schwefel in Form von PbS zurück) bzw. aus geschmolzenem Arsen bei hohen Temperaturen auskristallisiert bzw. in Arsan AsH_3 umgewandelt, welches nach dessen Reinigung bei 600 °C in Arsen und Wasserstoff zersetzt wird.

Metallisches Antimon wird technisch nach mehreren Verfahren aus Sb_2S_3 gewonnen. Sulfiderze mit 40–60 -% Sb-Gehalt verschmilzt man mit Eisen in Tiegeln oder Flammöfen bei 550–600 °C (»Niederschlagsarbeit«), wobei sich der Schwefel mit dem Eisen verbindet:

$$Sb_2S_3 + 3\,Fe \longrightarrow 2\,Sb + 3\,FeS.$$

Sulfide mit geringerem Sb-Gehalt werden geröstet, wobei Sb_2S_3 unter Abdestillation von leicht flüchtigem As_2O_3 in das beständige, nichtflüchtige Tetraoxid Sb_2O_4 übergeht, das dann in Flammöfen durch Glühen mit Koks oder Holzkohle in Gegenwart von Alkalicarbonat oder -sulfat als Flussmittel zu Metall reduziert wird (»Röstreduktionsarbeit«):

$$Sb_2S_3 + 5\,O_2 \longrightarrow Sb_2O_4 + 3\,SO_2; \quad Sb_2O_4 + 4\,C \longrightarrow 2\,Sb + 4\,CO.$$

Erfolgt das Abrösten bei begrenzter Luftzufuhr, so entsteht statt des Tetraoxids das in der Hitze flüchtige Trioxid Sb_2O_3, das in Kondensationseinrichtungen niedergeschlagen wird.

Das so erhaltene Rohantimon enthält meist noch Schwefel, Arsen, Kupfer, Blei und Eisen. Um diese Beimengungen zu entfernen, schmilzt man es mit Soda und Natriumnitrat, wobei die Verunreinigungen oxidiert werden und sich in der Schlacke ansammeln.

Grauspießglanzerze, welche größere Mengen an mineralischen Beiprodukten (»Gangart«) enthalten, werden vor der Verarbeitung auf Antimon so weit erhitzt, dass das verhältnismäßig leicht schmelzende Antimonsulfid (Smp. 547 °C) auf schräger Unterlage ausfließt (»Seigerarbeit«). Das so »ausgeseigerte« Antimonsulfid (92–98-% Sb_2S_3) wird seit altersher »antimonium crudum« genannt.

Zur technischen Darstellung des **Bismuts** kann man von den oxidischen oder von den sulfidischen Erzen ausgehen. Die oxidischen Erze werden in Tiegeln oder Flammöfen mit Kohle zu Bismut reduziert (Reduktionsarbeit):

$$2\,Bi_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 3\,CO_2 + 4\,Bi.$$

Die sulfidischen Erze werden wie beim Antimon nach dem Niederschlagsverfahren ($Bi_2S_3 + 3\,Fe \longrightarrow 2\,Bi + 3\,FeS$) oder dem Röstreduktionsverfahren ($Bi_2S_3 + 4\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Bi_2O_3 + 3\,SO_2$; $2\,Bi_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,Bi + 3\,CO_2$) verarbeitet. Das so erhaltene Rohbismut wird von Beimengungen wie Arsen, Antimon, Blei, Eisen, Schwefel durch oxidierendes Schmelzen befreit; Kupfer lässt sich durch Schmelzen mit Natriumsulfid (Überführung in Kupfersulfid), Silber bzw. Gold durch Extraktion des geschmolzenen Bismuts mit Zinn beseitigen (vgl. S. 1710).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Festes Arsen, Antimon, Bismut (vgl. Tafel III) existieren wie Phosphor in mehreren kristallinen allotropen Modifikationen sowie in amorphen Formen (vgl. Abb. 14.94 auf der nächsten Seite). Die beständigsten Modifikationen sind hierbei die hexagonal-rhomboedrisch kristallisierten (»graues« oder »metallisches Arsen, Antimon, Bismut«; Dichten 5.72, 6.69, 9.80 g cm^{-3}). Die ungiftigen (vgl. Physiologisches) Kristalle (Smp./Sdp. für As: 817 °C (27.5 bar)/616 °C (Sblp.); für Sb: 631/1635 °C; für Bi 271.3/1580 °C; in Schmelze und Gas liegen As_4, Sb_4 bzw. Bi_4 vor, vgl. Abb. 14.94 auf der nächsten Seite) sind glänzend-stahlgrau (As), -silberweiß (Sb), -rötlichsilberweiß (Bi) und leiten den Strom als Halbmetalle (As, Sb) bzw. als Metall (Bi; elektrische Leitfähigkeit $9.36 \cdot 10^3\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Auffallend ist die große Sprödigkeit der Kristalle: sie lassen sich in einer Reibschale leicht pulverisieren, weshalb man sie auch als »Sprödmetalle« bezeichnet.

Die Strukturen von grauem As, Sb und Bi gleichen einander, sie zeigen eine gewisse Verwandtschaft zur Struktur des schwarzen Phosphors (S. 850) und sind identisch mit der des rhomboedrischen Hochdruck-Phophors (S. 852). Und zwar liegen parallel übereinander angeordnete Atomdoppelschichten vor, die durch miteinander kondensierte sesselförmige sechsgliedrige Ringe gebildet werden (vgl. Abb. 14.95a auf der nächsten Seite). Die Packung der Doppelschichten ist außerordentlich dicht, sodass die drei nächstbenachbarten Atome einer darüber (bzw. darunter) liegenden Doppelschicht von einem gegeben As-, Sb- bzw. Bi-Atom nicht sehr wesentlich weiter entfernt sind als die drei nächstbenachbarten Atome innerhalb der gleichen Doppelschicht (vgl. Abb. 14.95a) auf der nächsten Seite. Es müssen aber zwischen den Doppelschichten noch Kräfte wirksam sein, die zugleich für die hohe Lichtreflexion (den Glanz) und das elektrische Leitvermögen verantwortlich zu machen sind. In der verzerrt-oktaedrischen Anordnung von 6 As-Atomen um ein As-Atom (vgl. Abb. 14.95a auf der nächsten Seite) dokumentiert sich der beim rhomboedrischen Hochdruck-Phosphor begonnene und beim Antimon sowie Bismut fortgesetzte Übergang zu einer einfach-kubischen Metallstruktur, in welcher jedes Metallatom oktaedrisch in gleichem Abstand von sechs weiteren Metallatomen umgeben ist. Demgemäß verringert sich das Verhältnis $d_2 : d_1$ des kürzesten Element-Element-Abstands zwischen den Schichten (d_2) und innerhalb der Schichten (d_1) bzw. der Element-Element-Element-Winkel innerhalb der Schichten in P_n, As_n, Sb_n, und Bi_n von 1.49 über 1.24 und 1.153 nach 1.149 bzw. von 105 über 96.7 und 96.6 nach 95.5° (vgl. hierzu Hochdruckmodifikationen, unten).

Schreckt man Arsendampf ab, z. B. durch Kühlung mit flüssiger Luft, so erhält man das »gelbe Arsen« als metastabile, nicht metallische, den elektrischen Strom nicht leitende Modifikation, welche sich in CS_2 leicht auflöst und aus dieser Lösung beim Abkühlen in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, wachsweichen, kubischen Kristallen ausfällt (Dichte = 1.97 g cm^{-3}). Das Molekül As_4 bildet wie das Molekül P_4 ein Tetraeder aus vier Atomen (vgl. Abb. 14.95b auf der nächsten Seite). Es ist instabiler als P_4 und geht schon bei Raumtemperaturen langsam in graues

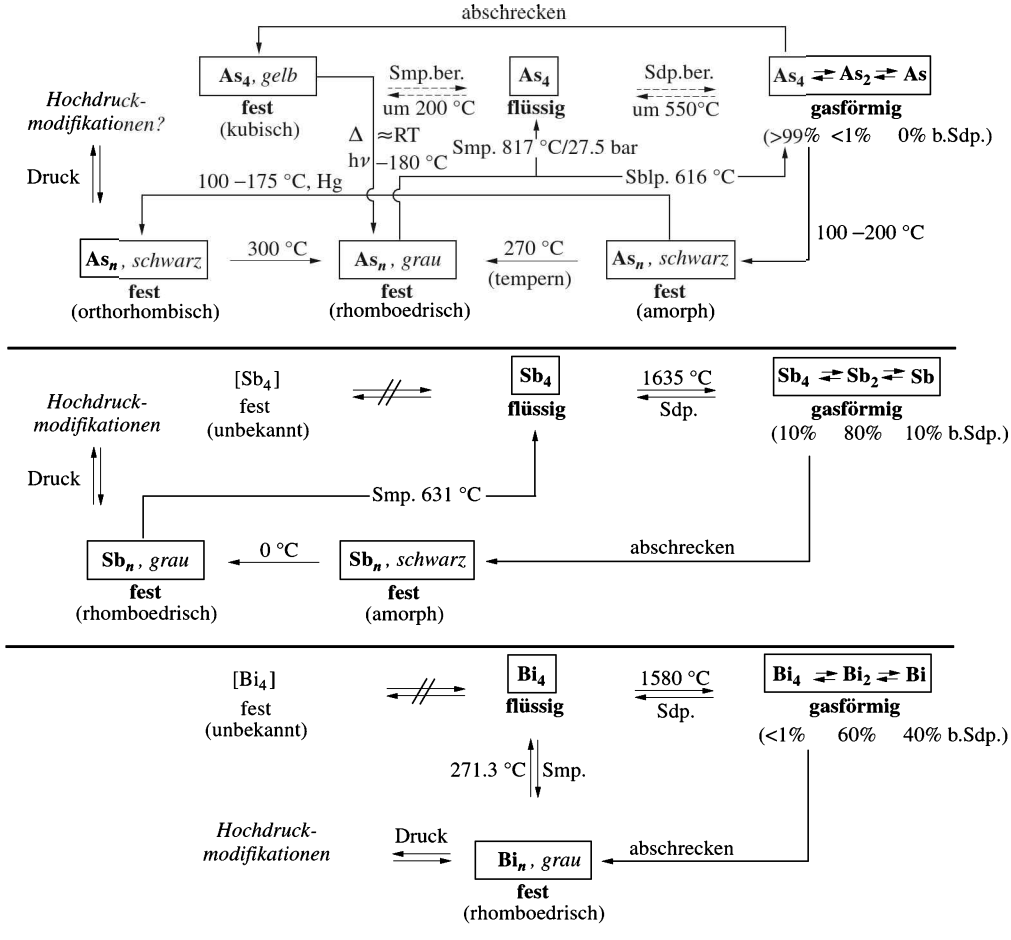
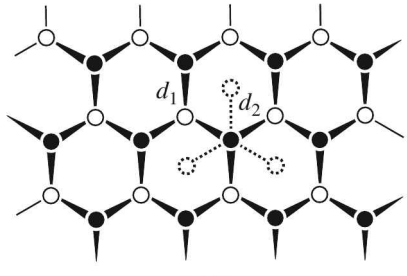
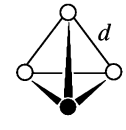


Abb. 14.94 Formen des Arsens (oben), Antimons (Mitte) und Bismuts (unten) in der kondensierten, flüssigen und gasförmigen Phase.



(a) $\mathbf{E}_n$

$\mathbf{E}_n$	d_1[Å]	d_2[Å]
N	–	–
P	2.231	3.324
As	2.517	3.120
Sb	2.908	3.355
Bi	3.072	3.529



(b) $\mathbf{E}_4$

	d[Å]
N	1.447(ber.)
P	2.210
As	2.435
Sb	2.871(ber.)
Bi	2.983(ber.)

●/○ Atome ober-/unterhalb Papierebene
◌ Atome der nächsten Schicht

Abb. 14.95 Strukturen (a) des arsenanalogen Hochdruckphosphors (S. 852) sowie des grauen Arsens, Antimons, Bismuts, (b) der tetraedrischen Pentelformen.

Arsen über (vgl. Abb. 14.95). Die Umwandlungsgeschwindigkeit wird stark durch Licht beeinflusst. Lässt man z. B. im Dunkeln eine CS_2-Lösung von As_4 auf weißem Filterpapier verdunsten, so zeigt die verbleibende Festsubstanz nur für wenige Augenblicke eine gelbe Farbe, um sich dann sehr schnell braun und schließlich grau zu färben. Die Umwandlung unter dem Einfluss von Licht geht selbst bei −180 °C noch schnell vor sich. Eine dem weißen Phosphor und gelben Arsen entsprechende, aus Sb_4- bzw. Bi_4-Molekülen bestehende feste Modifikation gibt es nicht. Die in der flüssigen und Gasphase existierenden Sb_4- und Bi_4-Moleküle sind so instabil, dass selbst beim Abschrecken mit flüssiger Luft gleich eine Umwandlung in eine polymere amorphe Sb-Phase bzw. in graues Bi erfolgt (vgl. hierzu S. 947).

Kondensiert man Arsendampf auf Flächen, die 100–200 °C warm sind, oder Antimondampf auf gekühlte Flächen, so erhält man schwarz-glänzende amorphe Elementformen (»amorphes schwarzes Arsen« bzw. »Antimon«), die glashart und spröde sind (Dichte 4.7–5.1 g cm^{-3} (As)) und möglicherweise dem roten Phosphor (S. 853) entsprechen. Sie leiten den elektrischen Strom nicht und wandeln sich oberhalb von 270 °C (As) bzw. 0 °C (Sb) in graues Arsen bzw. Antimon um. Erhitzt man das amorphe schwarze Arsen zusammen mit metallischem Quecksilber auf 100–175 °C, so entsteht eine metastabile, kristalline Arsenmodifikation (»orthorhombisches schwarzes Arsen«; »ε-Arsen«, Mineral »Arsenolamprit«), die die gleiche Kristallstruktur wie schwarzer Phosphor (S. 850) aufweist und mit diesem leicht Mischkristalle bildet. Eine entsprechende Sb-Modifikation ist unbekannt.

Setzt man Antimon bzw. Bismut unter Druck, so entstehen Hochdruck-Modifikationen. Und zwar bildet sich aus Sb_{grau} bei 85 000 bar eine Form mit primitiv-kubischer Struktur, bei der jedes Sb-Atom regulär-oktaedrisch von sechs anderen Sb-Atomen im Abstand von 2.96 Å umgeben ist (vgl. α-Po, S. 696), und bei 100 000 bar eine Form mit hexagonal-dichtetester Atompackung. Graues Bismut geht andererseits bei 9000 bar in eine Modifikation mit kubisch-raumzentrierter Anordnung der Bi-Atome über (BiBi-Abstände 3.291 Å). Hochdruckmodifikationen des Arsens sind bisher unbekannt.

Arsen, Antimon und Bismut bilden neben den erwähnten kristallinen und amorphen Formen wie Phosphor zudem »Mischpolymerisate«[24].

Flüssiges und gasförmiges Arsen, Antimon, Bismut. Ähnlich wie Phosphor schmilzt auch Arsen nur unter Druck ($P_{violett}$: 620 °C/43 bar; As_{grau}: 817 °C/36 bar), während beide Elemente bei 1 atm sublimieren ($P_{violett}$: 620 °C; As_{grau}: 616 °C); andererseits bilden Sb_{grau} und Bi_{grau} bei Normaldruck und 631 bzw. 271.3 °C eine Schmelze, die bei 1635 bzw. 1580 °C verdampft (vgl. Abb. 14.94). Der Schmelzvorgang ist bei Sb und Bi – ähnlich wie im Falle von Si, Ge, Ga (s. dort) – mit einer Volumenvergrößerung verbunden, sodass etwa mit Bi gefüllte Glaskugeln beim Schmelzen von Bi zersprengt werden. Die As-, Sb- und Bi-Schmelzen enthalten wohl hauptsächlich Moleküle As_4, Sb_4 und Bi_4, welche mit steigender Temperatur – und zwar in Richtung $As_4 \longrightarrow Sb_4 \longrightarrow Bi_4$ zunehmend leichter – in Diarsen As_2 (As-As-Abstand = 2.10 Å), Diantimon Sb_2 bzw. Dibismut Bi_2 und schließlich in As-, Sb-, und Bi-Atome übergehen (zitronengelber As_4-Dampf spaltet ab 800 °C in As_2; vollständige Spaltung in As_2 und beginnende Spaltung in As ab 1700 °C; bezüglich der Zusammensetzung von As-, Sb- und Bi-Dampf beim Sdp. vgl. Abb. 14.94).

[24] **Mischpolymerisate. Arsen**. In dem bei der Reduktion von As-Verbindungen in wässeriger Lösung entstehenden **braunen Arsen** sind ein Teil der Valenzen des Arsens durch OH-Gruppen abgesättigt. – **Antimon**. So genanntes **explosives Antimon** entsteht bei der Elektrolyse von $SbCl_3$, $SbBr_3$ oder SbI_3 in salzsaurer Lösung bei tiefen Temperaturen. Es ist glasartig, amorph und geht beim Ritzen, Pulvern oder schnellen Erhitzen auf 200 °C unter Aufglühen und Versprühen explosionsartig in graues Antimon über. Das behandelte Antimon ist wie graues Sb aufgebaut, doch ist der Schichtabstand etwas größer, die Schichtübereinanderlagerung etwas anders, die Schichtausdehnung begrenzt, die Schichtrandvalenzen mit Halogen (bis zu 20 Atom-%) abgesättigt. Bei der Umwandlung zur kristallinen Phase verdampft die Hauptmenge des Halogens als $SbHal_3$.

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Bei gewöhnlichen Temperaturen verändert sich kristallines Arsen, Antimon bzw. Bismut an der Luft nicht. Beim Erhitzen verbrennt Arsen mit bläulicher Flamme unter Verbreitung eines knoblauchartigen Geruchs zu einem weißen Rauch von As_2O_3 und As_2O_5, Antimon mit bläulichweißer Flamme zu Sb_2O_3 und höheren Oxiden sowie Bismut mit bläulicher Flamme zu gelbem Bi_2O_3 (oberhalb 300 °C ist die Oxidation von As mit Phosphoreszenz verbunden). In gleicher Weise vereinigen sich die Elemente mit Fluor bzw. Chlor schon ohne vorherige Erwärmung unter Feuererscheinung (Bildung von AsF_5, $AsCl_3$, SbF_5, $SbCl_5$, BiF_3, $BiCl_3$). Ebenso reagieren sie mit den übrigen Halogenen und Chalkogenen; dagegen vereinigen sie sich nicht unmittelbar mit Stickstoff oder Phosphor. In nichtoxidierenden Säuren wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure lösen sich die Elemente As, Sb und Bi entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe nicht:

$As + 3\,H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3\,H^+ + 3\,e^-$	$E° = +0.248\,V$	$As + 4\,H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 5\,H^+ + 5\,e^-$	$E° = +0.373\,V$
$2\,Sb + 3\,H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$	$= +0.152\,V$	$2\,Sb + 5\,H_2O \rightleftharpoons Sb_2O_5 + 10\,H^+ + 10\,e^-$	$= +0.360\,V$
$Bi + H_2O \rightleftharpoons BiO^+ + 2\,H^+ + 3\,e^-$	$= +0.320\,V$	$2\,Bi + 5\,H_2O \rightleftharpoons Bi_2O_5 + 10\,H^+ + 10\,e^-$	$= +1\,V$

In oxidierenden Säuren (HNO_3, H_2SO_4 usw.) lösen sich As und Sb – je nach der Säurekonzentration – unter Bildung von Arseniger – bzw. Antimoniger Säure oder Arsen- bzw. Antimonsäure, Bi unter Bildung von Bismut(III)-Salzen BiX_3 (X = Säureäquivalent). In Alkalihydroxid-Schmelzen bilden sich Arsenit, Antimonit bzw. Bismutit.

Ähnlich wie Phosphor entwickeln auch Arsen, Antimon und Bismut in der diatomaren Form E_2 hinsichtlich bestimmter Lewis-saurer Komplex-Fragmente ML_n (L = geeigneter Ligand) Lewis-basische Eigenschaften und bilden Komplexe (vgl. [24], [36]) mit zwei- oder dreifach side-on verknüpftem ML_n (z. B. $\{(Ph_3P)_2Pd\}_2As_2$, $\{(CO)_5W\}_3E_2$ mit E = As, Sb, Bi, $\{(CO)_3Co\}_2As_2$, $\{(C_5H_5)(CO)_2Mo\}_2Sb_2$). Als Beispiele für Komplexe mit monoatomarem Pentel E seien $N_4W{\equiv}As$ und $N_4W{\equiv}Sb$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NSiMe_3)_3$ genannt (vgl. S. 857). Auch kennt man Sandwich-Komplexe mit *cyclo*-As_n- und -Sb_n-Liganden (z. B. $(CO)_3CoAs_3$, $(C_5H_5)(CO)_2MoSb_3$, $(CO)_2NbAs_4$, $(C_5Me_5)FeAs_5$, $\{(C_5H_5)Mo\}_2As_5$, $\{(C_5Me_5)Mo\}_2As_6$; vgl. S. 856). Erwähnt seien schließlich Komplexe mit As_6 in Dewar-Benzolform (z. B. $\{(C_5Me_5)Co\}_2As_6$), mit As_7 in der Norbornadienform (z. B. $(CO)_3CrAs_7^{3-}$) sowie mit As_8 in der Cyclooctatetraenform (z. B. $\{C_5H_3tBu_2Nb\}_2As_8$). Die Verbindungen lassen sich auch als Komplexe mit Anionen As^{3-}, As_2^{2-}, As_3^{3-}, As_5^-, As_6^{4-}, As_7^-, As_8^{8-} usw. beschreiben.

3.1.5 Verwendung, Legierungen

Verwendung. Arsen (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) nutzt man als Legierungsbestandteil (z. B. in Bi-Legierungen für Flintenschrot, Letternmetall, Bleiakkumulatoren; in CuSn-Legierungen für Spiegel) und zur Herstellung von GaAs- bzw. InAs-Halbleitern (für Leucht- und Tunneldioden, Laserfenster, IR-Strahler, Halleffekt-Geräten). Arsenverbindungen (insbesondere As_2O_3) dienen als Unkraut-, Schädlingsbekämpfungs- sowie Holzkonservierungsmittel (siehe bei As_2O_3, H_3AsO_4). Arsenpräparate in der Medizin haben heute nur noch untergeordnete Bedeutung (vgl. organische As-Verb.). – **Antimon** (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) wird hauptsächlich für Legierungen verwendet, da es die Eigenschaft besitzt, weiche Metalle wie Zinn oder Blei bedeutend zu härten. Einige wichtige Blei-Antimon-Legierungen (Hartblei, Letternmetall, Lagermetalle, Platten für Pb-Akkus) und Zinn-Antimon-Legierungen (Britanniametall, Lagermetalle) werden beim Blei (S. 1162) und Zinn (S. 1161) behandelt. Sb wird darüber hinaus wie As zur Herstellung von Halbleitern verwendet (AlSb, GaSb, InSb für IR- und Halleffekt-Geräte sowie Dioden). – **Bismut** (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) wird zur Herstellung leichtschmelzender Legierungen sowie gelegentlich als Zusatz zu Britanniametall (s. dort) und zu Lagermetallen (s. dort), gebundenes Bismut in pharmazeutischen Präparaten mit adstringierender, antiseptischer und diuretischer Wirkung verwendet. Von den leichtschmelzenden Legierungen seien hier erwähnt: das »Rose-Metall« (2 Gewichtsteile

Bi, 1 Teil Pb, 1 Teil Sn) vom Schmelzpunkt 94 °C, das »Wood-Metall« (4 Teile Bi, 2 Teile Pb, 1 Teil Sn, 1 Teil Cd) vom Schmelzpunkt 70 °C und die »Lipowitz-Legierung« (15 Teile Bi, 8 Teile Pb, 4 Teile Sn, 3 Teile Cd) vom Schmelzpunkt 60 °C (»Eutektikum«, S. 1651). Alle diese Legierungen schmelzen schon in heißem Wasser und können z. B. für elektrische Sicherungen und Sicherheitsverschlüsse verwandt werden. Zur Anfertigung von Abgüssen (Münzen, Klischieren von Holzschnitten usw.) verwendet man zweckmäßig die bei 130 °C schmelzende Legierung aus 1 Teil Bi, 1 Teil Pb und 1 Teil Sn, die infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren auch die feinsten Konturen der Vorlage scharf wiedergibt. Weiterhin dient Bi als Wärmeübertragungsmittel in der Kerntechnik, als Katalysator in der Kunstfaserproduktion sowie im Bereich der Photo- und Thermoelektrizität.

3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Arsen, Antimon, Bismut. Pentelide

Allotrope

Alle isolierten Formen elementaren Arsens (gelbe, graue, schwarze kristalline Modifikationen, schwarze amorphe Form), Antimons (graue kristalline, schwarze amorphe Form; kubisch-primitive sowie hexagonal-dichtetste Hochdruckform) und Bismuts (graue kristalline Form; kubisch-innenzentrierte Hochdruckform) wurden bereits in Zusammenhang mit den physikalischen Eigenschaften der betreffenden Elemente abgehandelt. Weitere Modifikationen wie Sb_4, Bi_4 mit tetraedisch-molekularem oder wie E_n mit röhrenförmig-polymerem Bau (vgl. Phosphor) sollten sich unter besonderen Bedingungen (z. B. als Gäste in geeigneten Wirtssubstanzen) isolieren lassen. Tatsächlich konnten durch Aufdampfen von Sb_4 aus der Gasphase (330 °C, $4 \cdot 10^{-11}$ mbar) auf gekühlte Oberflächen von MoS_2 bzw. $AuSb_2$ übereinanderliegende Schichten aus nebeneinander angeordneten Sb_4-Molekülen (Tetrantimon, Bau analog P_4, As_4) erhalten werden. Bei Vorliegen nur weniger Schichten (bis zu drei) bleibt die neue »Modifikation« des Antimons selbst bei Raumtemperatur metastabil. Anderenfalls wandelt sie sich rasch in polymeres Antimon um. Abb. 14.95b auf Seite 944 gibt zu Vergleichszwecken gefundene und berechnete Element-Element-Abstände in N_4, P_4, As_4, Sb_4 und Bi_4 wieder.

Kationen

Darstellung. Wie von Phosphor sind auch von Arsen bisher keine Verbindungen mit kationischem As bekannt (von Stickstoff existieren Salze $N_5^+X^-$ mit X^- z. B. $Sb_2F_{11}^-$, vgl. S. 746). Der im Vergleich zu P und As verstärkte metallische Charakter des Antimons und insbesondere des Bismuts dokumentiert sich darin, dass es im Falle von Sb erste Hinweise auf die Existenz von Sb_5^{3-} sowie $[Sb^-]_x$ gibt, des weiteren mit $Sb_8(GaCl_4)_2$ ein Salz mit dem Antimon-Kation Sb_8^{2+} synthetisiert wurde (aus $SbCl_3$ und $GaCl_3/Ga^+GaCl_4^-$ in Benzol) und im Falle von Bi eine Reihe von Verbindungen mit niedrigwertigen Bismut-Kationen Bi_n^{m+}, nämlich Bi^+, Bi_5^+, Bi_5^{3+}, Bi_6^{2+}, Bi_8^{2+} und Bi_9^{5+}, erhalten werden konnten (z. B. $[Bi_5^{3+}][AlCl_4^-]_3$; $[Bi_5^+]$ und $[Bi_6^{2+}]$ im Subbromid $Bi_{34}Ir_3Br_{37}$, $[Bi_8^{2+}][AlCl_4^-]$, $[Bi^+][Bi_9^{5+}][HfCl_6^{2-}]_3$; bezüglich der auf relativistische Effekte zurückgehenden Bildungstendenz des Bismut-Monokations Bi^+ vgl. S. 372). Die Salze entstehen durch Reduktion von Bismuttrihalogeniden mit Bismut bei höheren Temperaturen (um 250 °C) in Anwesenheit von Lewis-Säuren wie AlX_3, BiX_3, ZrX_4, HfX_4 usw. als Halogenidionen-Akzeptoren.

Strukturen (vgl. Abb. 14.96). Das Pentabismut-Monokation Bi_5^+ (a) bildet eine quadratische Pyramide, das rotbraune Pentabismut-Trikation Bi_5^{3+} (b) eine trigonale Bipyramide, das Hexabismut-Dikation Bi_6^{2+} (c) ein Oktaeder, das schwarze Octabismut-Dikation Bi_8^{2+} (d) wie auch das schwarzrote Octaantimon-Dikation Sb_8^{2+} (Sb anstelle Bi in (d)) ein quadratisches Antiprisma und das schwarze Nonabismut-Pentakation Bi_9^{5+} (e) ein dreifach-überkapptes trigonales Prisma

(bezüglich der aus den »Wade-Clusterregeln« folgende Strukturen, vgl. Anm. 11 auf Seite 1071). Das Clusterkation Bi_9^{5+} ist fluktuierend: Unter Einebnung und Quadratisierung der fett ausgeführten Bi_4-Untereinheit in (e) geht das dreifach-überkappte trigonale Bi_6-Prisma in ein einfach-überkapptes quadratisches Bi_8-Antiprisma (f) über, welches sich seinerseits auf verschiedenen Wegen in (e) zurückverwandeln kann. Die mit Bi_9^{5+} isoelektronischen Anionen E_9^{4-} (E = Si, Ge, Sn, Pb; jeweils 40 Außenelektronen) besitzen die Struktur (f). In diesem Zusammenhang seien auch die metallzentrierten (»endohedralen«) Käfige $Pd@Bi_{10}^{4+}$ (pentagonal-antiprismatische Anordnung der Bi-Atome) sowie $Rh@Bi_7Br_8$ (pentagonal-bipyramidale Anordnung der Bi-Atome mit »exohedral« gebundenen Br-Atomen) und das Kation $[Bi_4Te_4]^{4+}$ (abwechselnd Bi und Te in Würfelecken) erwähnt.

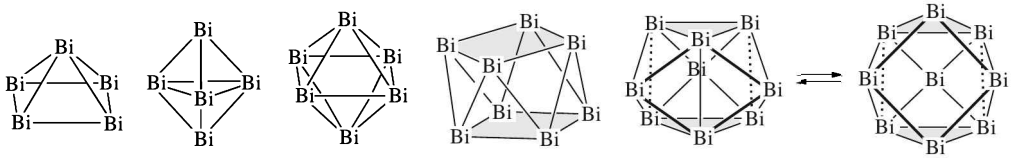


Abb. 14.96

Anionen. Arsenide, Antimonide, Bismutide

In Anwesenheit geeigneter Kationen (Alkalimetall-, Erdalkalimetallkationen, gegebenenfalls donorstabilisiert z. B. mit Ammoniak NH_3, Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$, Cryptanden (vgl. S. 1557)) ließen sich bisher folgende Anionen des Arsens, Antimons und Bismuts (s. unten) gewinnen bzw. nachweisen (bezüglich der nachgewiesenen Anionen des Stickstoffs und Phosphors vgl. S. 980 und S. 860):

Isolierte Pentelide: E^{3-} in $M_3^{I}E$, $M_3^{II}E_2$

Acyclische Pentelide: E_2^{4-} in CaAs, $Ca_{11}Sb_{10}$, $Ca_{11}Bi_{10}$; E_4^{6-} in Sr_3As_4; E_6^{8-} in $SrSb_3$, $BaSb_3$; E_8^{10-} in Ca_2As_3; $[E^-]_\infty$ in $BaAs_2$, $M^{I}Sb$, $CaSb_2$; $Bi{=}Bi^{2-}$ in grünblauem $K[crypt]_2Bi_2$ (d_{BiBi} = 2.838 Å); $Bi{=}Bi{=}Bi^{3-}$ (gewinkelt, isovalenzelektronisch mit O_3) in $[Bi_3 \times 2\,Cr(CO)_3]^{3-}$; $AsAsAs^{7-}$ (linear, isovalenzelektronisch mit I_3^-) in $Sr_{13}NbAs_{11}$.

Cyclische Pentelide: E_4^{4-} (planar) in $Ca_{11}Sb_{10}$, $Ca_{11}Bi_{10}$; E_5^{5-} (twistförmig) in $[Li(NH_3)_4^+]_3[Sb_5^{5-} \times 2\,Li(NH_3)^+]$; E_4^{2-} (planar, Te_4^{2+}-analoge Struktur, s. dort) in $[K(crypt)]_2Sb_4$, $[K(crypt)]_2Bi_4$.

Käfigartige Pentelide: E_7^{3-} (P_7^{3-}-analoge Struktur, s. dort) in Be_3As_{14}, $[Na(crypt)]_3Sb_7$ (es existieren auch P_{7-n}, As_n^{3-}, As_6S^{2-}, $As_5S_2^-$); E_{11}^{3-} (P_{11}^{3-}-analoge Struktur, s. dort) in Na_3As_{11}, Na_3Sb_{11}.

Netzartige Pentelide: $[E_3^{2-}]_\infty$ ($[P_3^{2-}]_\infty$-analoge Struktur, s. dort) in $SrAs_3$, $BaSb_3$.

Die erwähnten Pentelide werden in Richtung Arsenide, Antimonide, Bismutide deutlich metallartiger (z. B. sind LiBi bzw. NaBi Supraleiter unterhalb 2.47 bzw. 2.22 K). Die Darstellung der meist gelben, roten bis schwarzen »salzartigen« Pentelide M_mE_n erfolgt durch Zusammenschmelzen von Alkali-, Erdalkali- und – gelegentlich – anderen elektropositiven Metallen mit E = As, Sb, Bi u. a. in flüssigem Ammoniak NH_3, in Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$, in cryptandenhaltigen Medien (vereinzelt auch durch Behandeln ternärer Phasen $M_mM'_pE_n$ mit den zuletzt erwähnten Medien).

Neben den »salzartigen« kennt man auch einige »kovalente« Pentelide (z. B. GeAs: Smp. 737 °C; $GeAs_2$: Smp. 732 °C; SnAs: Supraleiter bei 3.5 K; III/V-Verbindungen wie GaAs mit ZnS-Struktur: Halbleiter, S. 1403) und eine große Anzahl metallartiger Pentelide wie ME_3 mit planaren E_4-Ringen in einer verzerrten ReO_3-Struktur (z. B. $(Co,Rh,Ir)(As,Sb)_3$; $CoAs_3$ kommt als Mineral Skutterudit vor), ME_2 mit E_2-Inseln in einer mehr oder weniger verzerrten FeS_2-Struktur (z. B. $(Fe,Ru,Os,Ni,Pd,Pt)(As,Sb)_2$, $CrSb_2$, $AuSb_2$, $PtBi_2$), ME mit NiAs-Struktur (z. B. (Ti,Mn,Co,Ni)As; (Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ir,Ni,Pd,Pt) Sb) oder NaCl-Struktur (z. B. (Sc,Y,Ln,An)(As,Sb)).

3.1.7 Arsen, Antimon und Bismut in Verbindungen

Gegenüber elektropositiven Partnern betätigen die schweren Pentele E hauptsächlich die Oxidationsstufe −III (z. B. Na_3E), gegenüber elektronegativen Partnern die Oxidationsstufen +III (z. B. EF_3, H_3AsO_3, $Sb(OH)_3$, Bi_2O_3) und +V (z. B. EF_5, H_3AsO_4, $HSb(OH)_6$, $KBiO_3$). Die fünfwertige Stufe von As und Bi bildet sich hierbei weniger leicht als jene von P oder Sb; bzgl. einer Erklärung vgl. S. 340). Man kennt aber auch Verbindungen mit As, Sb, Bi in Oxidationsstufen zwischen −III und +III (z. B. As_2H_4, As_2I_4, Sb_2H_4, Sb_2I_4, BiBr) und in der Oxidationsstufe +IV (z. B. As_2O_4, Sb_2O_4). Die am häufigsten anzutreffenden Koordinationszahlen sind drei (pyramidales E in EH_3, ECl_3; trigonal-planares E in $PhAs\{Cr(CO)_5\}_2$), vier (tetraedisches E in EPh_4^+, wippenförmiges E in AsF_4^-, $Ph_2EBr_2^-$), fünf (trigonal-pyramidales E in EF_5 (g), quadratisch-pyramidales E in $As_2Br_8^{2-}$, SbF_5^{2-}, $SbPh_5$, $Bi_2Cl_8^{2-}$, $BiPh_5$) und sechs (oktaedrisches E in EF_6^-, $As_2Br_9^{3-}$, $SbBr_6^{3-}$, $BiBr_6^{3-}$). Seltener beobachtet man die Koordinationszahlen eins (E in E≡E, $SiAs_4^{8-}$, $GeAs_4^{8-}$), zwei (E in Arsa-, Stiba-, Bismabenzol C_5H_5E), sieben und höher (zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatisches As in $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$). Bindungen. Die Tendenz zur Ausbildung von Mehrfachbindungen nimmt in Richtung N, P, As, Sb, Bi ab (C_5H_5As ist polymerisationslabiler als C_5H_5P), ebenso die Tendenz zur Bildung von Element-Element-Einfachbindungen (As_2H_4 ist thermolabiler als P_2H_4). Demgegenüber nimmt die Tendenz zur Element-Clusterbildung zu.

3.2 Wasserstoffverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts

i **Physiologisches.** AsH_3 ist so giftig, dass ein paar Atemzüge in arsanhaltiger Luft zum Tode führen können (MAK-Wert 0.05 mg m^{-3}). Entsprechendes gilt für SbH_3 (MAK-Wert 0.5 mg m^{-3}). Vgl. hierzu auch Physiologisches auf Seite 940.

Die Zahl zugänglicher bzw. nachweisbarer Pentelwasserstoffe nimmt gemäß folgender Zusammenstellung in Richtung Phosphorwasserstoffe, ausgehend sowohl von den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs als auch Bismuts, zu:

NH_3, N_2H_2, N_3H_5, N_4H_6, N_2H_2, N_3H_3, N_4H_4, N_3H; P_nH_p (ca. 100 Spezies);

AsH_3, As_2H_4, As_3H_5, $AsH_{<1}$; SbH_3, Sb_2H_4; BiH_3.

Hierin kommt die hohe Fähigkeit des Phosphors zur Bildung von Elementketten, -ringen, -käfigen usw. zum Ausdruck (vgl. Chalkogenwasserstoffe, S. 703). Nachfolgend werden »Arsane«, »Stibane« und Bismutane näher besprochen.

Darstellung. Monoarsan, -stiban, -bismutan. Anders als die exothermen Verbindungen NH_3 ($\Delta H_f = -46\,kJ\,mol^{-1}$) und PH_3 ($\Delta H_f = -5\,kJ\,mol^{-1}$), stellen **$AsH_3$, SbH_3** und **BiH_3** zunehmend endotherme Verbindungen dar:

$$66\,kJ + As + 1.5\,H_2 \rightleftharpoons AsH_3;$$

$$145\,kJ + Sb + 1.5\,H_2 \rightleftharpoons SbH_3;$$

$$278\,kJ + Bi + 1.5\,H_2 \rightleftharpoons BiH_3$$

Eine Darstellung aus den Elementen erfolgt demgemäß zweckmäßig mit aktiviertem Wasserstoff, indem man etwa auf lösliche As-, Sb-, Bi-Verbindungen naszierenden Wasserstoff (z. B. aus Zink und Schwefelsäure) einwirken lässt (E = As, Si, Bi):

$$E(OH)_3 + 6\,H \longrightarrow EH_3 + 3\,H_2O$$

Von dieser, im Falle von Bi-Verbindungen wegen der Zersetzlichkeit von BiH_3 nicht praktikablen Bildungsweise, die der Erzeugung von NH_3 beim Nachweis von Nitraten mittels Zink in alkalischer Lösung entspricht (s. dort), macht man bei der »Marsh-Probe« auf Arsen Gebrauch (wichtig bei Vergiftungsfällen). Zu diesem Zweck gießt man durch ein Trichterrohr die auf As zu prüfende Lösung in eine mit H_2SO_4/Zn gefüllte Woulfe'sche Flasche (Abb. 14.97). Ist Arsen vorhanden, so bildet sich Arsan, das nach Anzünden des gebildeten Gases an der Oberfläche einer in den Gasstrom gehaltene Porzellanschale unter Abscheidung eines glänzenden Arsenspiegels zerfällt. Statt dessen kann man auch (Abb. 14.97) das Austrittsrohr mit einer Verengung versehen und hier auf Rotglut erhitzen. Arbeitet man unter stets gleichen Reaktionsbedingungen, so kann man aus Größe und Dicke des im Rohr abgeschiedenen Spiegels angenähert auf die Menge des vorhandenen Arsens schließen. Außer Arsen bildet auch Antimon und gegebenenfalls Bismut bei der geschilderten Arbeitsweise einen Metallspiegel. Der Sb- und Bi-Spiegel unterscheidet sich vom As-Spiegel durch seine Unlöslichkeit in NaClO-Lösung, der Bi-Spiegel vom Sb-Spiegel durch seine Unlöslichkeit in NH_4S_n-Lösung.

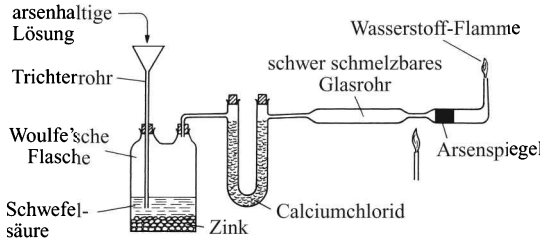


Abb. 14.97 Marsh'sche Arsenprobe.

Darüber hinaus entstehen AsH_3, SbH_3 und BiH_3 bei der Einwirkung von hydridischem Wasserstoff ($LiAlH_4$, $NaBH_4$) auf Trihalogenide EX_3 oder von protischem Wasserstoff (HCl, H_2SO_4) auf Pentelide wie Mg_3E_2, Zn_3E_2:

$$EX_3 + 3\,H^- \longrightarrow EH_3 + 3\,X^-; \quad M_3^{II}E_2 + 6\,H^+ \longrightarrow 2\,EH_3 + 3\,M^{2+}.$$

Letztere Methode eignet sich besonders zur Herstellung größerer Mengen von Arsan (Zn_3As_2/H_2SO_4), erstere zur Herstellung von Stiban ($SbCl_3$/$NaBH_4$), während beide Wege für die Gewinnung von Bismutan ungeeignet sind. Die beste Methode zur Darstellung von BiH_3 ist die Disproportionierung des durch Hydrierung von $MeBiCl_2$ (Smp. 242 °C) mit $LiAlH_4$ gewinnbaren Bismutans $MeBiH_2$ (Sdp. extrapol. 72 °C) bei −45 °C:

$$3\,MeBiH_2 \longrightarrow Me_3Bi + 2\,BiH_3$$

Höhere Arsane, Stibane, Bismutane. Als Nebenprodukt entsteht bei der Protolyse von Zn_3As_2 das bei Raumtemperatur rasch in AsH_3 und $AsH_{<1}$ (rot, fest, hochmolekular) zerfallendes Diarsan $As_2H_4 = H_2As{-}AsH_2$ (Sdp. extrapol. 100 °C, AsAs-Bindungsenergie = 167 kJ mol^{-1}), das auch durch thermische oder elektrische Zersetzung von AsH_3 oder durch Reduktion von H_3AsO_3 mit BH_4^- gewonnen werden kann (bzgl. der thermostabilen Derivate As_2I_4 und As_2Me_4 vgl. S. 955, S. 983). Bei der sauren Hydrolyse einer Mg/P/As-Legierung entsteht spurenweise Triarsan $As_3H_5 = H_2As{-}AsH{-}AsH_2$. Offensichtlich bildet Arsen außer diesen acyclischen Arsanen

As_nH_{n+2} auch cyclische und polycyclische Arsane As_nH_{n+m} ($m = 0, -2, -4, -6, \ldots$), die strukturell den Phosphanen P_nH_{n+m} entsprechen (S. 865), aber wegen ihrer Instabilität nicht fassbar sind (es existieren jedoch isolierbare Organyl- und Silylderivate). Das Distiban $Sb_2H_4 = H_2Sb{-}SbH_2$ (Bindungsenergie 128 kJ mol^{-1}) konnte analog As_2H_4 in kleinen Mengen gewonnen werden (bzgl. des thermostabilen Derivats Sb_2Me_4 vgl. S. 982). Ein Dibismutan $Bi_2H_4 = H_2Bi{-}BiH_2$ existiert ebenso wie AsH_5 (»Arsoran«), SbH_5 (»Stiboran«) und BiH_5 (»Bismoran«) nicht. Man kennt jedoch organische Derivate (S. 980).

Physikalische Eigenschaften. Arsan ist ein farbloses, ausserordentlich giftiges (vgl. Physiologisches), unangenehm knoblauchartig riechendes Gas; Entsprechendes gilt für Stiban und wohl auch für das bereits bei tiefen Temperaturen zerfallende Bismutan (für $AsH_3/SbH_3/BiH_3$: Smp. −116.9/−88.5/?; Sdp. −62.5/−17.0/ extrapol. 16.8 °C; Dichten 1.640 g cm^{-3} bei −64 °C/ 2.204 g cm^{-3} bei −18 °C/?). AsH_3, BiH_3, SbH_3 sind wie NH_3, PH_3 pyramidal gebaut mit dem Pentel an der Pyramidspitze (Abstände NH/PH/AsH/SbH/BiH = 1.014/1.412/1.511/1.700/1.778 Å. Winkel HNH/HPH/HAsH/HSbH/HBiH = 107.3/93.42/92.07/91.56/90.32°).

Chemische Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Beim Erhitzen zerfällt das metastabile Arsan in seine Bestandteile (vgl. Marsh'sche Probe, oben). Weniger stabiles Stiban zersetzt sich, wenn es an einer Stelle entzündet wird, explosionsartig. Auch bei gewöhnlicher Temperatur macht sich der SbH_3-Zerfall schon bemerkbar, und zwar ist die Zersetzungsgeschwindigkeit in reinen Glasgefäßen zunächst äußerst gering, um dann entsprechend der Menge des abgechiedenen Antimons zuzunehmen (»Autokatalyse«, S. 318). Bismutan zerfällt bereits bei Temperaturen > −45 °C.

Redox-Verhalten. Bei Anwesenheit von genügend Luft verbrennt Arsan mit fahlblauer Flamme zu H_2O und AsO_3, Stiban mit fahlgrüner Flamme zu H_2O und Sb_2O_3; bei mangelnder Luftzufuhr oder beim Abkühlen der Flamme verbrennt nur der Wasserstoff, sodass es zur Ausscheidung von As bzw. Sb kommt (vgl. H_2S; S. 624):

$$2\,EH_3 + 3\,O_2 \longrightarrow E_2O_3 + 3\,H_2O \quad \text{bzw.} \quad 2\,EH_3 + 1.5\,O_2 \longrightarrow \frac{2}{n}\,E_n + 3\,H_2O.$$

AsH_3 sowie SbH_3 (Entsprechendes würde für BiH_3 gelten) wirken in wässriger Lösung stark reduzierend ($AsH_3/SbH_3 + 3\,H_2O \rightleftharpoons As(OH)_3/Sb(OH)_3 + 6\,H^+ + 6\,e^-$; $E^\circ = +0.008/-0.180$ V) und fällen z. B. aus $AgNO_3$-Lösung metallisches Silber aus:

$$\overset{-III}{As}H_3/\overset{-III}{Sb}H_3 + 3\,H_2O + 6\,\overset{+I}{Ag}^+ \longrightarrow \overset{+III}{As}(OH)_3/\overset{+III}{Sb}(OH)_3 + 6\,H^+ + 6\,\overset{\pm 0}{Ag}.$$

Mit festem $AgNO_3$ reagieren AsH_3 und SbH_3 dagegen unter Bildung von Silberarsenid und -antimonid ($AsH_3/SbH_3 + 3\,Ag^+ \longrightarrow Ag_3As/Ag_3Sb + 3\,H^+$). Die Silbersalze bilden mit überschüssigem $AgNO_3$ die Doppelsalze $Ag_3As \cdot 3\,AgNO_3$ (gelb) und $Ag_3Sb \cdot 3\,AgNO_3$ (braungelb), die beim Befeuchten mit Wasser unter Abscheidung von metallischem Silber bzw. schwarzem Ag_3Sb zerlegt werden (»Gutzeit'sche Arsenprobe«): $Ag_3As \cdot 3\,AgNO_3 + 3\,H_2O \longrightarrow As(OH)_3 + 3\,HNO_3 + 6\,Ag$). – Säure-Base-Verhalten. Im Gegensatz zu NH_3 und PH_3 besitzen Monoarsan und -stiban praktisch keine Brönsted-Basizität. Arsoniumsalze $AsH_4^+X^-$ (X = Br, I) bilden sich noch beim Zusammenkondensieren von AsH_3 und HBr bzw. HI bei −160 °C, Stiboniumsalze $SbH_4^+X^-$ (X = SbF_6, AsF_6) nur in der Supersäure HF/MF_5 (die farblosen, luft- und hydrolyseempfindlichen Salze $AsH_4^+AsF_6^-$, $AsH_4^+SbF_6^-$, $SbH_4^+SbF_6^-$ zerfallen ab −40/−75/−70 °C). Die Brönsted-Acidität von AsH_3 und insbesondere SbH_3 ist andererseits größer als die von NH_3 und PH_3, sodass Arsan und Stiban von starken Basen wie NH_2^- oder CH_3^- deprotoniert werden. In Wasser findet jedoch noch keine Dissoziation gemäß $AsH_3/SbH_3 + H_2O \rightleftharpoons AsH_2^-/SbH_2^- + H_3O^+$ statt.

Ähnlich wie PH_3 und seine Derivate (s. dort) bilden auch EH_3, EH_2^-, EH^{2-}, E^{3-} (E = As, Sb) sowie entsprechende – auf S. 979 näher behandelte – organische Derivate ER_{3-n}^{n-} Komplexe[59,82] mit ML_n (M = Metall; L = geeigneter Ligand).

3.3 Halogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts

3.3.1 Überblick

Systematik. Von Arsen, Antimon und Bismut sind Trihalogenide $\mathbf{EX_3}$ (alle Kombinationen) und Pentahalogenide $\mathbf{EX_5}$ (X = F, Cl; kein $BiCl_5$), darüber hinaus Dihalogenide $\mathbf{EX_2}$ (As_2I_4, Sb_2I_4), Monohalogenide **EX** (AsI, BiBr, BiI) und andere niedrigwertige Halogenide (Bi_6Cl_7, Bi_6Br_7, $Bi_{14}I_4$, $Bi_{18}I_4$) bekannt (vgl. Tab. 14.13).

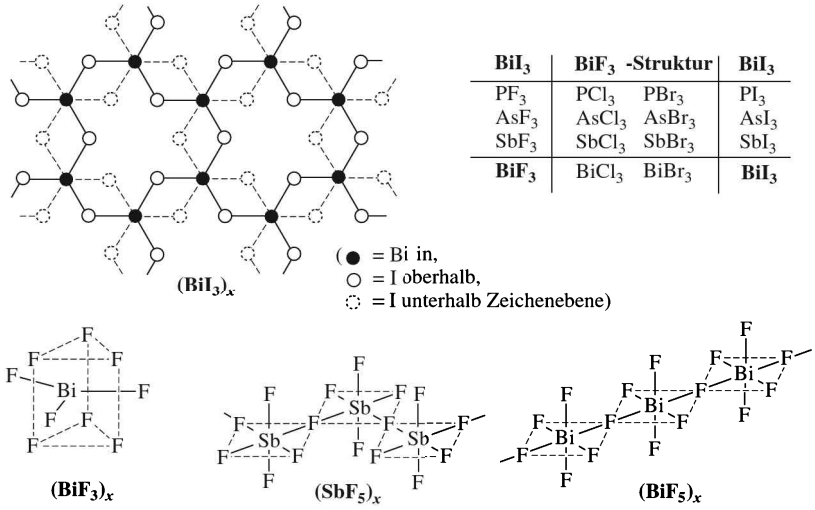
Strukturen. Alle **Trihalogenide** EX_3 der Pentele N, I, As, Sb, Bi liegen in der Gasphase (NBr_3 und NI_3 sind nicht verdampfbar) als molekulare, pyramidale Spezies mit E an der Pyramidspritze vor, wobei die XEX-Winkel (90°–110°) mit abnehmender Masse von E und zunehmender Masse von X wachsen (vgl. S. 648). Auch in der festen Phase sind – abgesehen von NI_3 (S. 798), BiF_3 und BiI_3 – diskrete pyramidale Moleküle erkennbar. **Bismuttrifluorid** (β-Form) besitzt wie TlF_3, YF_3 und LnF_3 eine verzerrte UCl_3-Struktur (vgl. S. 2338), in welcher Bi^{3+} -Kationen jeweils dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von neun F^--Anionen umgeben sind (Abb. 14.98).

Tab. 14.13 Arsen-, Antimon-, Bismuthalogenide EX_n
(Kenndaten der Reihe nach Schmelzpunkt [°C]/Siedepunkt [°C]/ΔH_f [kJ mol^{-1}]).

[a]	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
»+I«	**EX**	[b]	[b]	$(AsBr)_6$ [b] als $As_6Br_6 \cdot 2\,Br^-$	$(AsI)_6$ [b] als $As_6I_6 \cdot 2\,I^-$ $(AsI)_x$ (?) Gelbes Pulv.
		[b]	$BiCl_{1.167}$ [b] Metallisch schwarz	$BiBr_{1.167}$, BiBr [b] Metallisch schwarz	BiI [b c] Metallisch schwarz
+II	$\mathbf{EX_2}$	[b]	[b]	[b]	As_2I_4 [d] Dunkelrot Smp. 137°
					Sb_2I_4 [d] Nicht isolierbar
+III	$\mathbf{EX_3}$	AsF_3 [d] Farblose Flüssigkeit[e] −6.0°/628°/−959.5 kJ mol^{-1}	$AsCl_3$ [d] Farblose Flüssigkeit[e] −16.2°/130.2°/−305.0 kJ mol^{-1}	$AsBr_3$ [d] Farblose Kristalle 31.1°/221°/−197.0 kJ mol^{-1}	AsI_3 [d] Rote Kristalle 140.4°/~400°/−58.2 kJ mol^{-1}
		SbF_3 Farblose Kristalle −290°/~345°/−915.5 kJ mol^{-1}	$SbCl_3$ Farblose Kristalle 73.4°/223°/−382.2 kJ mol^{-1}	$SbBr_3$ [d] Farblose Kristalle 96.0°/288°/−259.4 kJ mol^{-1}	SbI_3 [d] Rubinrote Tafeln 170.5°/401°/−100.4 kJ mol^{-1}
		BiF_3 Farblose Kristalle 649°/900°/−900 kJ mol^{-1}	$BiCl_3$ Farblose Kristalle 233.5°/441°/−379 kJ mol^{-1}	$BiBr_3$ Gelbe Kristalle 219°/462°/−276 kJ mol^{-1}	BiI_3 Schwarzbraune Subst. 408.6°/~542°/−150 kJ mol^{-1}
+V	$\mathbf{EX_5}$	AsF_5 [f] Farbloses Gas −79.8°/−53.2°/−948.9 kJ mol^{-1}	$AsCl_5$ [f] Farblose Substanz Zers. > −50 °C	$AsBr_4^+$ $AlBr_4^-/AsF_6^-$ Zers. −78 °C	AsI_4^+ $AlCl_4^-$ Zers. −78 °C
		SbF_5 [f] Farbloses Öl 8.3°/141°/−908.8 kJ mol^{-1}	$SbCl_5$ [f] Gelbe Flüssigkeit 2.8°/140°/−438.5 kJ mol^{-1}	$SbBr_4^+$ $Sb(OTeF_5)_6^-$ stabil $SbBr_6^-$ [g]	–
		BiF_5 Farblose Kristalle 151°/230°/−887.0 kJ mol^{-1}	–	–	–

a Oxidationsstufe.
b Moleküle **EX** (alle Kombinationen) entstehen durch Blitzlichtphotolyse aus EX_3 in der Gasphase bei niedrigen Drücken und zerfallen gemäß $2\,EX \longrightarrow E_2 + X_2$. In entsprechneder Weise sind Moleküle EX_2 zugänglich.
c Man kennt auch $BiI_{0.275} = Bi_{14}I_4$ und $BiI_{0.222} = Bi_{18}I_4$.
d **Gemischte Trihalogenide**. AsX_3 und AsX_3' reagieren nur untergeordnet zu (nicht isolierbaren) Halogeniden $AsX_{3-n}X_n'$; $SbBrI_2$ (Smp. 88 °C) soll gemäß $EtSbBr_2I_2 \longrightarrow EtBr + SbBrI_2$ gewinnbar sein.
e Dichten von $AsF_3/AsCl_3$ = 2.666/2.205 g cm^{-3} bei 0 °C, von $SbCl_3$ 3.14 g cm^{-3} bei 20 °C.
f **Gemischte Pentahalogenide**: $AsCl_{5-n}F_n$ (n = 1–4, s. Text); $SbFCl_4$ (Smp. 83 °C), $SbCl_{3.25}F_{1.75}$ (Smp. 50 °C), SbF_2Cl_3 (Smp. 68 °C), $SbCl_2F_3$ (Smp. 82 °C), $SbCl_{1.33}F_{3.67}$.
g Liegt der Verbindung $(NH_4)_2SbBr_6 = [NH_4^+]_4[Sb^{III}Br_6^{3-}][Sb^{V}Br_6^-]$ zugrunde.

Eine »Fluorkappe« ist hierbei (möglicherweise als Folge der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars) von Bi etwas weiter entfernt als die verbleibenden acht F-Atome (Koordinationszahl von Bi: 8 + 1). Analoge Strukturen weisen auch die Trichloride und -bromide des Antimons und Bismuts (sowie – näherungsweise – des Arsens und Phosphors) im Festzustand auf; nur sind die Elementatome an drei Nachbarn stärker, an fünf schwächer gebunden, während das neunte Halogenatom praktisch keine Bindungsbeziehung zum betreffenden Elementatom ausbildet (Koordinationszahl von E: 3 + 5). Das Verhältnis der mittleren EX-Abstände der fünf schwach und drei stark gebundenen Halogenatome wächst mit abnehmender Masse des Elementatoms und zunehmender Masse des Halogenatoms (Übergang zum Molekülgitter mit diskreten EX_3-Molekülen). Im festen **Bismuttriiodid** ist das Bi-Atom regulär-oktaedrisch von sechs I-Atomen umgeben (vgl. Abb. 14.98; Koordinationszahl von Bi: 6; keine stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars). Es zentriert 2/3 der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer hexagonal-dichtesten I^--Packung. Bei den homologen, analog BiI_3 strukturierten Iodiden SbI_3, AsI_3, PI_3 (Entsprechendes gilt für SbF_3, AsF_3, PF_3) besetzen die Elementatome die oktaedrischen Lücken in der Weise asymmetrisch, dass sie jeweils dreien der sechs Halogenatome näher benachbart sind (Koordinationszahl von E: 3 + 3). Das Verhältnis der mittleren EX-Abstände der drei stärker und drei schwächer gebundenen Iod-Atome wächst mit abnehmender Masse des Elementatoms (Übergang zum Molekülgitter mit diskreten EI_3- (bzw. EF_3-) Molekülen). Dies lässt sich mit der Abnahme des Elementradius und/oder der Zunahme der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaars erklären. Bezüglich der Strukturzusammenhänge vgl. Abb. 14.98.



BiI_3	BiF_3	-Struktur	BiI_3
PF_3	PCl_3	PBr_3	PI_3
AsF_3	$AsCl_3$	$AsBr_3$	AsI_3
SbF_3	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbI_3
BiF_3	$BiCl_3$	$BiBr_3$	**BiI_3**

Abb. 14.98 Strukturen fester Arsen-, Antimon- und Bismuttrihalogenide sowie des flüssigen Antimon- und festen Bismutpentafluorids (in fester Phase liegt SbF_5 tetramer vor; vgl. S. 2076).

Die **Pentahalogenide** haben in der Gasphase (PBr_5 und $AsCl_5$ sind nicht verdampfbar) eine trigonal-bipyramidale Struktur mit E in der Mitte der Bipyramide. In der flüssigen Phase bilden PF_5, AsF_5, SbF_5, BiF_5, PCl_5 und $SbCl_5$ diskrete Moleküle und SbF_5 Kettenpolymere $(SbF_5)_n$ (n = meist 5–10), in denen jedes Sb-Atom oktaedrisch von sechs F-Atomen umgeben

ist und je zwei *cis*-ständige F-Atome eines mittleren Oktaeders mit den beiden links und rechts angrenzenden Oktaedern geteilt werden (vgl. Abb. 14.98). Selbst im Dampfzustand ist SbF_5 bei nicht allzu hohen Temperaturen oligomer (bei 152 °C liegt $(SbF_5)_3$, bei 252 °C $(SbF_5)_2$ vor). In analoger Weise ist flüssiges BiF_5 gebaut, nur mit einer *trans*-Verknüpfung der BiF_6-Oktaeder (Abb. 14.98). In der festen Phase sind PF_5, AsF_5 und wohl auch $AsCl_5$ monomer,

SbF_5 tetramer (Schließung der in Abb. 14.98 wiedergegebenen SbF_5-Kette zum Ring), BiF_5 polymer (Abb. 14.98) und $SbCl_5$ möglicherweise dimer. PCl_5 bildet andererseits ein Ionengitter $PCl_4^+PCl_6^-$ (vgl. S. 891). Bezüglich der Strukturen niedrigwertiger Bismuthalogenide vgl. S. 959.

Darstellung, Eigenschaften. Die Darstellung der Halogenide von As, Sb, Bi erfolgt durch Halogenierung der Pentele, Dehalogenierung von Pentelhalogeniden sowie Halogenidierung von Pentelchalkogeniden, wobei in letzterem Falle Elementoxide mit Halogenwasserstoffen oder Pentelhalogenide mit geeigneten Elementhalogeniden umgesetzt werden (vgl. hierzu S. 549). Bezüglich einiger Kenndaten der Pentelhalogenide vgl. Tab. 14.13. Die Bildungstendenz von AsX_n, SbX_n und BiX_n nimmt wie die von PX_n in Richtung Fluoride > Chloride > Bromide > Iodide ab (vgl. ΔH_f von EX_3, Tab. 14.13). In Übereinstimmung mit der Beobachtung, dass sich die höchsten Oxidationsstufen von Elementen der 4. und 6. Periode weniger leicht als solche von Elementen der 3. und 5. Periode bilden (vgl. hierzu S. 340, 514), existieren zwar PCl_5 und $SbCl_5$, während $AsCl_5$ sehr zersetzlich und $BiCl_5$ unbekannt ist. Als Säuren und Basen wirken die Tri- und Pentahalogenide als Halogenidakzeptoren (z. B. Bildung von EX_4^-, EX_5^{2-}, EX_6^{3-}, EX_6^-), die Pentahalogenide auch als Halogeniddonatoren (z. B. Bildung von EX_4^+ mit E = As, Sb; SbI_4^+ sowie BiX_4^+ bisher unbekannt).

Nachfolgend sei der Reihe nach auf Tri-, Penta- sowie niedrigwertige **Halogenide** und darüber hinaus auf entsprechende **Halogenidoxide** (u. a. EOX, EOX_3, EO_2X) eingegangen. Ein abschließendes Unterkapitel befasst sich noch mit **schwach koordinierenden Anionen**, zu denen das Hexafluoroarsenat und -antimonat EX_6^- zählen, und welche als Gegenanionen die Stabilisierung hochacider Kationen sowie deren Addukt mit schwachen Donoren ermöglichen.

3.3.2 Trihalogenide EX_3

Darstellung. Die zwölf Trihalogenide AsX_3, SbX_3 und BiX_3 (X jeweils F, Cl, Br, I) lassen sich aus den Elementen gemäß Gleichung (14.60a) gewinnen (z. B. Verbrennung von As im Cl_2-Gas), wobei sich die Methode zur Darstellung der Trifluoride wegen der leicht erfolgenden Weiterfluorierung zu Pentafluoriden (s. unten) weniger eignet. Besonders einfach erhält man Trichloride aus den Elementoxiden durch Halogenidierung (14.60b), indem man trockene Halogenwasserstoffe über die erhitzten Oxide E_2O_3 leitet (z. B. HCl über As_2O_3 bei 180–200 °C; im Falle des Antimons verwendet man anstelle von Sb_2O_3 auch den in der Natur vorkommenden Grauspießglanz Sb_2S_3), die Oxide E_2O_3 in den konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren auflöst (insbesondere Synthese von BiX_3) oder die Trihalogenide ECl_3 mit Bortribromid bzw. -iodid behandelt (14.60)c (insbesondere zur Synthese von $SbBr_3$ bzw. SbI_3):

$$\underset{\text{(X = Cl, Br, I)}}{\overset{\text{(a)}}{E + 1.5X_2 \longrightarrow EX_3}};\ \underset{\text{(X = F, Cl, Br)}}{\overset{\text{(b)}}{E_2O_3 + 6\,HX \rightleftharpoons 2\,EX_3 + 3\,H_2O}};\ \underset{\text{(X = Br, I)}}{\overset{\text{(c)}}{SbCl_3 + BX_3 \longrightarrow SbX_3 + BCl_3}}. \qquad (14.60)$$

Man muss konz. HX verwenden, da die Trihalogenide von H_2O umgekehrt hydrolysiert werden (s. unten). So führt die Reaktion von As_2O_3 mit verd. HCl nur zu einem Gleichgewicht (14.60b). Verwendet man dagegen einen genügenden Überschuss an konz. HCl, so kann man das im Gleichgewicht befindliche $AsCl_3$ (zusammen mit Salzsäuredämpfen) durch Abdestillieren aus dem Gleichgewicht entfernen, sodass schließlich Arsenige Säure vollständig in $AsCl_3$ übergeht. Man benutzt diese Methode zur analytischen Abtrennung des Arsens von Antimon und Zinn.

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten (Farbe, Smp., Sdp. ΔH_f, Dichte) der Trihalogenide vgl. Tab. 14.13, bezüglich ihrer Strukturen den vorstehenden Überblick. Bis auf rotes AsI_3, rubinrotes SbI_3, gelbes $BiBr_3$ und schwarzbraunes BiI_3 sind die Trihalogenide farblos. BiF_3 und BiI_3 schmelzen – wohl als Folge ihrer »ausgeglichenen« Kristallstrukturen – sehr hoch

(> 400 °C), die übrigen Trihalogenide haben zum Teil sehr niedrige Schmelzpunkte (AsF_3 und $AsCl_3$ sind sogar flüssig, $SbCl_3$ bildet als »Antimonbutter« eine durchscheinende, kristallinblätterige, weiche Masse). Mit Wasser reagieren die Trihalogenide mehr oder weniger rasch unter Hydrolyse letztendlich zu E_2O_3 bzw. H_3EO_3 (Umkehrung von (14.60b); $AsCl_3$ ist eine an Luft rauchende Flüssigkeit; $SbCl_3$ löst sich in wenig Wasser anders als PCl_3 und $AsCl_3$ klar auf; BiF_3 und BiI_3 sind wasserunlöslich und werden erst beim Kochen angegriffen). Als Hydrolysezwischenprodukte bilden sich Halogenidoxide EOX, wie z. B. farbloses AsOCl (in Substanz gewinnbar nach $As_2O_3 + AsCl_3 \longrightarrow 3\,AsOCl$; im Gegensatz zu monomerem NOCl (S. 826) polymer: $[-AsCl-O-]_x$), farbloses SbOCl bzw. $2\,SbOCl \cdot Sb_2O_3 = Sb_4O_5Cl_2$ (es wechseln sich $Sb_6O_6Cl_4^{2+}$- bzw. $Sb_4O_5^{2+}$-Schichten mit Cl^--Schichten ab) oder BiOX (Schichtstrukturen; BiOF: farbl. Krist.; BiOCl/BiOBr: farbl. Krist: Zers. 575/560 °C, $\Delta H_f = -367/-297\,kJ\,mol^{-1}$; BiOI: ziegelrotes Pulver; Zers. 300 °C).

Redox-Verhalten. Die Trifluoride EF_3 und Trichloride ECl_3 (ohne $BiCl_3$) lassen sich zu Pentahalogeniden EX_5 halogenieren ($AsCl_3$ nur mit Cl-Atomen bei tiefer Temperatur), Cl_2O wirkt auf $AsCl_3$ bzw. $SbCl_3$ gemäß $ECl_3 + 2\,Cl_2O \longrightarrow EO_2Cl + 3\,Cl_2$ unter Bildung von EO_2Cl, O_3 auf $AsCl_3$ in inerten Lösungsmitteln unter Bildung von $AsOCl_3$ ein (s. unten).

Säure-Base-Verhalten. Die Trifluoride EF_3 sind Lewis-Säuren sowie -Basen (die Lewis-Acidität wächst in Richtung $PF_3 < AsF_3 < SbF_3 < BiF_3$) und bilden sowohl mit Donorfluoriden wie M^IF (M^I = Alkalimetall) als auch mit Akzeptorfluoriden wie SbF_5 anionische bzw. kationische Komplexe des Typus EF_4^-, EF_5^{2-}, BiF_6^{3-} (s. unten) bzw. AsF_2^+, SbF_2^+, sodass sich etwa bei Zugabe von KF oder SbF_5 zu flüssigem EF_3 (E = As, Sb) die elektrische Leitfähigkeit wesentlich erhöht. Auch flüssiges EF_3 selbst besitzt wegen Autoionisation gemäß $2\,EF_3 \rightleftharpoons EF_2^+ + EF_4^-$ elektrisches Leitvermögen (EF_2^+ isovalenzelektronisch mit GeF_2; EF_4^- isovalenzelektronisch mit SeF_4). Die EF_2^+-Kationen werden hierbei durch EF_3 stabilisiert: $EF_2^+ \cdot n\,EF_3$. Kationen des Typus $SbF_2^+ \cdot SbF_3 = Sb_2F_5^+$ (Struktur: $F_2Sb-F-SbF_2$; pyramidale Sb-Atome und symmetrische SbFSb-Brücken; ∢SbFSb ca. 150°) und $2\,SbF_2^+ \cdot SbF_3 = Sb_3F_7^{2+}$ (Struktur: $F_2Sb-F-SbF-F-SbF_2$; pyramidale Sb-Atome und asymmetrische SbFSb-Brücken; ∢SbFSb nahe 180°) treten u. a. in Sb_2F_8, Sb_3F_{11}, Sb_4F_{14}, Sb_7F_{29}, Sb_8F_{30}, $Sb_{11}F_{43}$ auf (Gegenionen: SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$). Die Lewis-Acidität von SbF_3 dokumentiert sich in der Bildung des Doppelsalzes $(NH_4)_2[SbF_3(SO_4)]$, das unter dem Namen »Antimonsalz« als Beize in der Färberei verwendet wird. Ähnlich wie die Trifluoride wirken auch die Trichloride ECl_3 (Entsprechendes gilt für EBr_3 und EI_3) als Lewis-Säuren und bilden mit Donorchloriden wie M^ICl anionische Komplexe des Typus ECl_4^-, ECl_5^{2-} und ECl_6^{3-}, während kationische Komplexe des Typus ECl_2^+ unbekannt sind. Demgemäß ist die Eigendissoziation $2\,ECl_3 \rightleftharpoons ECl_2^+ + ECl_4^-$ vernachlässigbar klein. Von Interesse im Zusammenhang mit kationischen Komplexen ist z. B. die Verbindung $SbCl_3 \cdot dipy$, die in Nitrobenzol gemäß $SbCl_3bipy \rightleftharpoons SbCl_2(bipy)^+ + Cl^-$ dissoziiert ist (bipy = Dipyridyl), sowie das Addukt $SbCl_3$ [15-Krone-5], das mit $SbCl_5$ in SbCl [15-Krone-5]$^{2+}$ $2\,SbCl_6^-$ (pentagonalpyramidales Sb) übergeführt werden kann (15-Krone-5 = $(-CH_2CH_2O-)_5$). Bezüglich der Wirkung von EX_3 als Komplexliganden für Metallionen und Aromaten vgl. S. 2125, 1409.

Verwendung. AsF_3 wird zur Gewinnung hochsiedender Fluoride gemäß $R_mECl_n + \frac{n}{3}\,AsF_3 \longrightarrow R_mEF_n + \frac{n}{3}\,AsCl_3$ genutzt (Abdestillation von gebildetem $AsCl_3$), SbF_3 zur Gewinnung niedrigschmelzender Fluoride (»Swarts-Reaktion«, z. B. $C_2Cl_6 \longrightarrow C_2Cl_4F_2$; $SiCl_4 \longrightarrow SiCl_{4-n}F_n$, $CF_3PCl_2 \longrightarrow CF_3PF_2$; Abdestillation des Fluorids). $AsCl_3$ und $SbCl_3$ dienen als nichtwässrige Lösungsmittel (Flüssigkeitsbereiche: −16 bis +130 °C bzw. 73 bis 223 °C) für Cl^--Übertragungen. Beide Halogenide sind Ausgangsprodukte für viele arsen- und antimonhaltige Stoffe, da sich das Verbindungschlor leicht durch andere Gruppen wie OH, NR_2 ersetzen lässt (Bildung von Estern $ECl_{3-n}(OR)_n$ und Amiden $ECl_{3-n}(NR_2)_n$).

Halogenokomplexe. Die Trihalogenide EX_3 (E = As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I) bilden mit Halogeniden M^+X^- (M^+ u. a. Alkali-, 1/2 Erdalkalimetallkation, Organylnichtmetallkation wie R_4N^+,

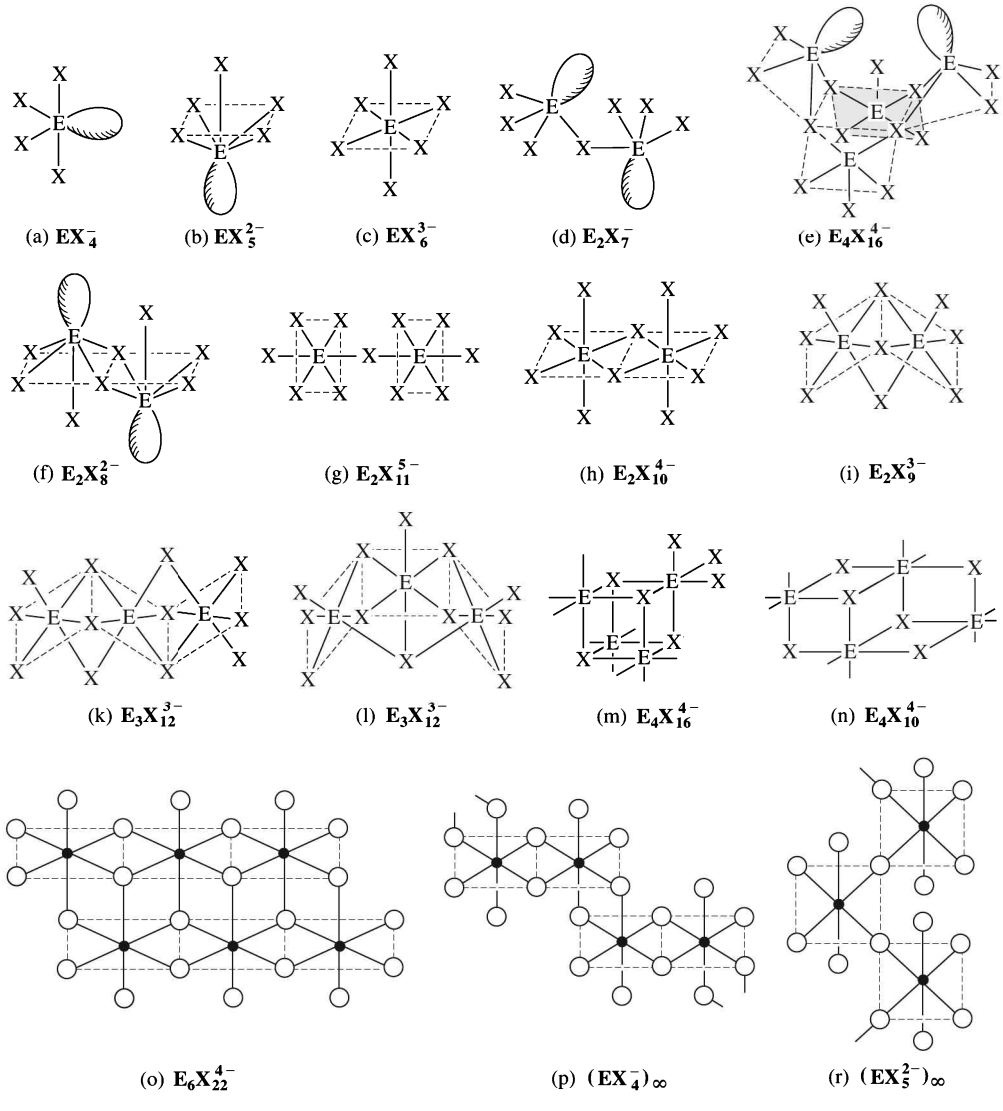


Abb. 14.99 Strukturen von Halogenoarseniten, -antimoniten, -bismutiten ● = E; ○ = X).

R_4P^+) eine faszinierende Vielzahl ein- und mehrkerniger Halogenoarsenate(III), -antimonate(III) und -bismutate(III) (»Halogenoarsenite«, »-antimonite«, »-bismutite«) $E_mX_n^{p-}$. Letztere sind – wohl als Folge eines gewissen »Symmetriebewusstseins« der Anionen – vergleichsweise regelmäßig gebaut, wie aus Abb. 14.99 hervorgeht, welche die Strukturen einiger Halogenokomplexe wiedergibt (bei gleicher Zusammensetzung findet man vielfach mehrere Strukturmöglichkeiten verwirklicht, vgl. Abb. 14.99e, m, n und k, l). Bedeutung für die Zusammensetzung der komplexen Anionen (E- zu X-Verhältnis, Nuklearität) und deren Strukturen haben – abgesehen vom Verhältnis der eingesetzten Eduktmengen – die Art des Zentralelements und des Halogenliganden sowie die Raumerfüllung des Gegenkations, wobei einerseits die Partner in den mehrkernigen Fluorokomplexen bevorzugt über eine, in den Chloro-, Bromo- sowie Iodokomplexen vielfach über zwei oder gar drei gemeinsame Halogenatome verbrückt sind, andererseits Bismut(III) in seinen Halogenokomplexen die Koordinationszahl sechs bevorzugt.

Unter den einkernigen Komplexionen EX_{3+n}^{n-} ($n = 1, 2, 3$) ist das Anion EX_4^- wippenförmig, d. h. pseudo-trigonal-bipyramidal gebaut (vgl. Abb. 14.99a; z. B. M^IAsX_4, $NaSbF_4/SbF_3$, weitere Verbindungsbeispiele wohl nur mit sehr raumerfüllenden Kationen zugänglich). Die Anionen EX_5^{2-} haben eine quadratisch-pyramidale, d. h. pseudo-oktaedrische Gestalt mit E unterhalb der Basisfläche (Abb. 14.99b, z. B. $M_2^ISbF_5$, K_2SbCl_5), die Anionen EX_6^{3-} eine oktaedrische Struktur (Abb. 14.99c; keine wesentliche stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars; z. B. $[Co(NH_3)_6]SbCl_6$, $(NH_4)_4(Sb^{III}Br_6)(Sb^VBr_6)$, Rb_3BiX_6 mit X = F, Cl, Br, I).

Die mehrkernigen niedermolekularen Komplexionen $E_mX_n^{p-}$ ($1 < m < \infty$) gehen aus den einkernigen Spezies durch Verknüpfung über eine, zwei oder drei gemeinsame Halogenatome bei gleichzeitiger Verminderung der Ladung um eine, zwei oder drei Einheiten hervor (»Ecken«-, »Kanten«-, Flächenverknüpfung von EX_{3+n}^{n-}). Eckenverknüpftes EX_4^- liegt etwa in $CsSb_2F_7$ mit dem kettenförmigen Ion $Sb_2F_7^- = SbF_4^- \cdot SbF_3$ vor (Abb. 14.99d; man kennt auch $M^ISb_3F_{10}$ bzw. $M^ISb_4F_{13}$ mit den Kettenanionen $SbF_4^- \cdot 2\,SbF_3 = F_3Sb{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_3^-$ bzw. $SbF_4^- \cdot 3\,SbF_3 = F_3Sb{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_2{-}F{-}SbF_3^-$; kantenverknüpftes EX_4^- ergäbe formal $E_2X_6 = 2\,EX_3$ (s. oben)). Eckenverknüpftes EX_5^{2-} enthalten $[Co(NH_3)_6]Sb_2F_9$ mit dem kettenförmigen Ion $Sb_2F_9^{3-} = F_4Sb{-}F{-}SbF_4^{3-}$ und $M_4Sb_4F_{16}$ (M = K, Rb, Cs, Tl, NH_4) mit dem ringförmigen Ion $Sb_4F_{16}^{4-} = (SbF_4^-)_4$ (Abb. 14.99e), kantenverknüpftes EX_5^{2-} $(Bu_4N)_2As_2X_8$ (X = Cl, Br, I), $Na_2Sb_2F_8$, $(Ph_4P)_2Sb_2Br_8$ und $[Bi_9^{5+}][BiX_5^{2-}][Bi_2X_8^{2-}]$ (X = Cl, Br) mit den Ionen $E_2X_8^{2-} = (EX_4^-)_2$ (Abb. 14.99f; die freien – stereochemisch wirksamen – Elektronenpaare weisen in entgegengesetzte Richtungen; flächenverknüpftes EX_5^{2-} ergäbe formal $E_2X_6 = 2\,EX_3$ (s. oben)). Eckenverknüpftes EX_6^{2-} findet sich in $(MeNH_3)_5Bi_2X_{11}$ (X = Cl, I) mit dem Ion $Bi_2X_{11}^{5-}$ (Abb. 14.99g), kantenverknüpftes EX_6^{3-} z. B. in $(NH_4)_4Bi_2Br_{10}$ mit dem Ion $Bi_2X_{10}^{4-} = (BiX_5^{2-})_2$ und flächenverknüpftes EX_6^{3-} z. B. in (Rb, Cs)$_3As_2X_9$ (X = Cl, Br), $(Me_4N)_3Sb_2Br_9$, $(Et_2NH_2)_3Bi_2X_9$ (X = Br, I) mit den Ionen $E_2X_9^{3-}$ (Abb. 14.99i; die freien Elektronenpaare sind stereochemisch wirksam). Letztere Salze lassen sich auch im Sinne von $EX_6^{3-} \cdot EX_3$ beschreiben. In gleicher Weise existieren Addukte $EX_6^{3-} \cdot n\,EX_3$ ($n = 2, 3, 4$) mit den Kettenionen $E_3X_{12}^{3-} = (EX_4^-)_3$ (vgl. Abb. 14.99k; z. B. $(Bu_4N)_3Bi_3I_{12}$) oder $E_5X_{18} = X_3E(X)_3E(X)_3E(X)_3E(X)_3EX_3$ (z. B. $(Ph_4P)_3Bi_5I_{18}$). Die Addition von $EX_6^{3-} \cdot EX_3$ kann allerdings auch zu einem käfigartigen Ion $E_3X_{12}^{3-}$ führen (Abb. 14.99l; z. B. in $(R_3NH)_3As_3X_{12}$ mit R/X = Et/Br, Me/I). Ein käfigartiges Ion $Sb_3I_{11}^{2-}$ mit drei über drei Flächen verknüpfte SbI_6-Oktaedern (vgl. $Cs_{11}O_3$, S. 1516) liegt dem Salz $[Cu(CH_3CN)_4]_2Sb_3I_{11}$ zugrunde ($Sb_3I_{11}^{2-}$ entsteht formal aus $Sb_2I_9^{3-}$ (Abb. 14.99i) durch Anlagerung von SbI_2^+ an die beiden nach oben gerichteten sowie die beiden brückenständigen I-Atome von $Sb_2I_9^{3-}$). In analoger Weise kann EX_6^{3-} auch Kantenverknüpfungen zu mehreren EX_6^{3-}-Oktaedern ausbilden. Als Beispiele seien Anionen $E_4X_{16}^{4-} = (EX_4^-)_4$ genannt (teils isostrukturell mit Se_4Cl_{16}: vgl. S. 707 und Abb. 14.99m, z. B. $(S_5N_5)_4As_4Cl_{16}/4\,AsCl_3$, teils isostrukturell mit Te_4I_{16}: vgl. S. 711 und Abb. 14.99n, z. B. $[Mg(CH_3CN)_6]_2Bi_4Cl_{16}$, $(Cp_2Fe)_4Bi_4Br_{16}$), des weiteren Anionen $E_6X_{22}^{4-}$ (Abb. 14.99o; z. B. $(Cp_2Fe)_4Sb_6I_{22}$; $(Et_4P)_4Bi_6I_{22}$). Die Ionen Abb. 14.99h,n,o gehören zu einer homologen Reihe des Formeltypus $[E_nX_{3n+4}]^{4-}$ ($n \neq 1$) und leiten sich von $E_6X_{22}^{4-}$ u. a. dadurch ab, dass man EX_3-Moleküle vom Verbindungsrand wegnimmt oder an diesen addiert. Beispiele sind $E_5X_{19}^{4-}$ in $(R_4P)Bi_5I_{19}$, $E_4X_{16}^{4-}$ (s. oben), $E_3X_{13}^{4-}$ (bisher unbekannt), $E_3X_{10}^{4-}$ (s. oben), $E_3X_{25}^{4-}$ (bisher unbekannt), $E_3X_{28}^{4-}$ in $(Et_3NH)_4As_8I_{28}$, $(Ph_4P)_4SbI_{28}$. Als weitere niedermolekulare Halogenokomplexe seien genannt: $Bi_4X_{18}^{6-}$ in $(pyH)_6Bi_4Cl_{18}$ (zwei E_2X_{10}-Einheiten (Abb. 14.99h) mit zwei gemeinsamen axialen X-Atomen) und $Sb_5X_{18}^{3-}$ in $(Me_4N)_3Sb_5I_{18}$ (käfigartiger Bau). Die mehrkernigen hochmolekularen Komplexionen $(EX_4^-)_\infty$ bzw. $(EX_5^{2-})_\infty$ mit kanten- bzw. eckenverknüpften EX_6^{3-}-Ionen enthalten Salze $(pyH)SbCl_4$, $(Et_2NH_2)BiCl_4$, (2-Picolinium)BiX_4 mit X = Br, I (vgl. Abb. 14.99p; BiF_4^- bildet in $(NH_4)BiF_4$ über gemeinsame Kanten und Flächen anellierte BiF_9-Polyeder) bzw. (Piperdinium)$_2BiBr_5$ (Abb. 14.99o), darüber hinaus viele andere Salze wie z. B. $M_3^ISb_2X_9$ mit (X = F, Cl), $Cs_3Bi_2Cl_9$, $(Ph_4P)Sb_3I_{10}$ mit den Ionen $(E_2X_9^{3-})_\infty$ und $(E_3X_{10}^-)_\infty$, denen Baugruppen vom Typ Abb. 14.99n zugrunde liegen.

3.3.3 Pentahalogenide EX_5

Arsenpentahalogenide. Das Pentafluorid AsF_5 ist u. a. aus den Elementen als farbloses Gas gewinnbar (Tab. 14.13; trigonal-bipyramidaler Bau mit $AsF_{ax/äq} = 1.711/1.656$ Å). Es ist eine starke Lewis-Säure und bildet mit Donorfluoriden Hexafluoroarsenate wie $M^+[AsF_6]^-$, $SF_3^+[AsF_6]^-$ oder $AsCl_4^+[AsF_6]^-$ (AsF_6^-, oktaedrisch, isoelektronisch mit SeF_6 und GeF_6^{2-}). Mit starken Fluoridakzeptoren erhält man Salze mit dem tetraedischen Kation AsF_4^+ ($AsF_4^+PtF_6^-$ entsteht aus AsF_5 und F_2 an einem auf Rotglut erhitzten Pt-Draht). Das Pentachlorid $AsCl_5$ erhält man durch photochemische Chlorierung von $AsCl_3$ bei −105 °C als oberhalb −50 °C in $AsCl_3$ und Cl_2 zerfallende Substanz (Tab. 14.13):

$$AsCl_3 + Cl_2 \underset{> -50\ °C}{\overset{-150\ °C,\, h\nu}{\rightleftharpoons}} AsCl_5.$$

$AsCl_5$ ist somit viel instabiler als das leichtere Homologe PCl_5 sowie das schwerere Homologe $SbCl_5$. Stabiler sind Doppelverbindungen mit dem oktaedrischen $AsCl_6^-$- bzw. tetraedischen $AsCl_4^+$-Ion, z. B.: $PCl_4^+[AsCl_6]^-$, $Et_4N^+[AsCl_6]^-$, $[AsCl_4]^+SbCl_6^-$, $[AsCl_4]^+AlCl_4^-$. Beim Zusammenbringen von $[AsCl_4]^+$ und $[AsCl_6]^-$ erhält man bei Raumtemperatur $AsCl_3$ und Cl_2: $[AsCl_4]^+[AsCl_6]^- \longrightarrow 2\,\{AsCl_5\} \longrightarrow 2\,AsCl_3 + Cl_2$. $AsBr_5$ und AsI_5 existieren nur in Form der tetraedisch gebauten Ionen $[AsBr_4]^+$ (gewinnbar aus $AsBr_3/Br_2$ und AsF_5 bzw. $AlBr_3$) sowie $[AsI_4]^+$ (gewinnbar aus AsI_3/ICl und $AlCl_3$). Die bei tiefen Temperaturen metastabilen Salze zersetzen sich oberhalb −78 °C irreversibel (in letzterem Falle gegebenenfalls explosionsartig) nach: $AsBr_4^+AsF_6^- \longrightarrow 2\,Br_2 + 2\,AsF_3$; $3\,AsI_4^+AlCl_4^- \longrightarrow 3\,I_2 + 2\,AsI_3 + AsCl_3 + 3\,AlCl_3$. Stabiler als $AsCl_5$ ist das Arsenhalogenidoxid $AsOCl_3$, das aus $AsCl_3$ und O_3 in CH_2Cl_2 als oberhalb −25 °C nach $3\,AsOCl_3 \longrightarrow AsCl_3 + Cl_2 + As_2O_3Cl_4$ zerfallende Substanz entsteht. Die Verbindung ist in CH_2Cl_2-Lösung wie $POCl_3$ monomer, in der festen Phase dimer: $Cl_3As(O)_2AsCl_3$ (trigonal-bipyramidales As mit O in äquatorialer sowie axialer Stellung; $AsO_{äq/ax} = 1.724/1.899$ Å). Das zu $AsOCl_3$ homologe, durch Fluorierung eines Gemischs von $AsCl_3$ und As_2O_3 erhältliche $AsOF_3$ (Sdp. 25.6 °C) ist polymer. Von $AsOF_3$ leiten sich die Halogenokomplexe $AsOF_4^-$ (dimer mit oktaedrischer As-Koordination: $F_4As(O)_2AsF_4^{2-}$) und $AsOF_5^{2-} \cdot AsF_5 = F_5As{-}O{-}AsF_5^{2-}$ ab. Dichloroxid wirkt auf $AsCl_3$ gemäß $AsCl_3 + 2\,Cl_2O \longrightarrow AsO_2Cl + 3\,Cl_2$ unter Bildung von AsO_2Cl ein, das zum Unterschied vom homologen monomeren Nitrylchlorid NO_2Cl (s. dort) oligomer ist und sich ab 130 °C zersetzt.

Antimonpentahalogenide. Das Pentafluorid SbF_5 ist durch Fluoridierung von $SbCl_5$ mit HF als farblose, ölige Flüssigkeit gewinnbar (Tab. 14.13; zur Struktur vgl. Überblick). SbF_5 ist eine der stärksten Lewis-Säuren (vgl. Supersäuren, S. 272) und bildet als sehr starker Fluoridakzeptor Hexa- und Heptafluoroantimonate $MSbF_6$ (M = Li−Ls) und M_2SbF_7 (M = K−Cs, NMe_4) mit den oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal gebauten Ionen $[SbF_6]^-$ (isoelektronisch mit SnF_6^{2-}, TeF_6, IF_6^+; AsF_6^- ist thermolabiler) und $[SbF_7]^{2-}$ (isoelektronisch mit TeF_7^-, IF_7; AsF_7^{2-} ist unbekannt). Analog F^- vermag sich SbF_5 an SbF_6^- unter Bildung der Komplexe $M^+[SbF_6 \cdot nSbF_5]^-$ mit kettenförmigen Anionen wie $Sb_2F_{11}^- = [F_5Sb{-}F{-}SbF_5]^-$ und $Sb_3F_{16}^- = [F_5Sb{-}F{-}SbF_4{-}F{-}SbF_5]^-$ anzulagern. Die starke Lewis-Acidität von SbF_5 dokumentiert sich weiterhin in der Bildung der farblosen Addukte $SbF_5 \cdot SO_2 = F_5Sb{-}OSO$ (Smp. 57 °C) oder $SbF_5 \cdot NO_2$ (Zers. > 150 °C), die geringe Lewis-Basizität von SbF_6^-, $Sb_2F_{11}^-$ bzw. $Sb_3F_{16}^-$ in der Existenz von Salzen wie $O_2^+[SbF_6^-]$, $S_4^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2$, $Me_3C^+[SbF_6^-]$, $Br_2^+[Sb_3F_{16}^-]$.

Das Pentachlorid $SbCl_5$ entsteht bei der Behandlung von $SbCl_3$ mit Cl_2:

$$SbCl_3 + Cl_2 \rightleftharpoons SbCl_5 + 5.82\,kJ.$$

Es stellt eine in reinem Zustande eigelbe rauchende Flüssigkeit dar (vgl. Tab. 14.13 und zur Struktur den Überblick), welche bei 140 °C unter beginnender Zersetzung in $SbCl_3$ und Cl_2 siedet. Man verwendet es daher in der organischen Chemie als kräftiges Chlorierungsmittel, wobei es durch Zuleiten von Chlor immer wieder regeneriert werden kann. Mit kleinen Mengen Wasser

bildet $SbCl_5$ Hydrate wie $SbCl_5 \cdot H_2O$ und $SbCl_5 \cdot 4\,H_2O$; von überschüssigem Wasser wird es zu Antimonsäure und Salzsäure hydrolysiert. Mit zahlreichen Chloriddonatoren wie MCl oder PCl_5 vereinigt es sich zu Hexachloroantimonaten $M^+[SbCl_6]^-$ oder $PCl_4^+[SbCl_6]^-$, mit starken Chloridakzeptoren wie SbF_5 zu Tetrachloridoantimon-Salzen $[SbCl_4]^+Sb_2F_{11}^-$ (oktaedrisches $SbCl_6^-$-, tetraedisches $SbCl_4^+$-Ion). $SbBr_5$ existiert nur in Form des tetraedisch gebauten Ions $[SbBr_4]^+$, das dem gemäß $2\,Sb(OTeF_5)_3 + 2\,Br_2 \longrightarrow SbBr_4^+Sb(OTeF_5)_6^-$ gewinnbaren Salz zugrunde liegt. Salze mit dem Anion $[SbBr_6]^-$ sind ebenso unbekannt, wie SbI_5 und davon abgeleitete Ionen $[SbI_4]^+$ und $[SbI_6]^-$. Was die Halogenidoxide betrifft, so entsteht bei der Umsetzung von $SbCl_3$ mit Cl_2O in Analogie zur entsprechenden Reaktion von $AsCl_3$ blassgelbes, polymeres, sich bei 300 °C zersetzendes SbO_2Cl. Von $SbOF_3$ leiten sich die Halogenokomplexe $SbOF_4^-$ (trimer über O-Brücken mit oktaedrischer Sb-Koordination) und $SbOF_5^{2-} \cdot SbF_5 = F_5Sb{-}O{-}SbF_5^{2-}$s ab.

Bismutpentahalogenide. Als einziges Pentahalogenid des Bismuts lässt sich BiF_5 durch Fluorierung von BiF_3 mit F_2 bei 500 °C gewinnen (vgl. Tab. 14.13 und zur Struktur den Überblick). BiF_5 stellt ein extrem starkes Fluorierungsmittel dar und bildet mit Fluoriddonatoren MF thermostabile Hexa- und Heptafluorobismutate $MBiF_6$ (M = Li–Ls) und M_2BiF_7 (M = Na–Css, NMe_4) mit den oktaedrisch und pentagonal-bipyramidal gebauten Ionen $[BiF_6]^-$ und $[BiF_7]^{2-}$. Salze mit den Ionen BiF_4^+ sind ebenso wie solche mit den Ionen BiX_6^- bzw. BiX_4^+ (X = Cl, Br, I) unbekannt.

Arsen(V)-chloridfluoride $AsCl_{5-n}F_n$ (Tab. 14.13). Chlorierung von AsF_3 mit Chlor ergibt trigonal-bipyramidal gebautes, sublimierbares $AsCl_2F_3$ (C_{2v}-Symmetrie; äquatorial gebundene Cl-Atome), das in polaren Lösungsmitteln und gegebenenfalls beim längeren Stehen in die ionogene Form $AsCl_4^+AsF_6^-$ (Smp. 130 °C) mit tetraedrisch gebautem Kation und oktaedrisch gebautem Anion übergeht (vgl. gemischte P(V)-halogenide). Beim Sublimieren des Salzes bildet sich zunächst trigonal-bipyramidales $AsCl_4F$ und AsF_5 ($AsCl_4F$ ist nach Abtrennung von AsF_5 mit KF als $KAsF_6$ bei tiefen Temperaturen isolierbar; C_{3v}-Symmetrie; axiales F), dann – bei längeren Sublimationswegstrecken – wieder das molekulare Halogenid $AsCl_2F_3$ durch F/Cl-Austausch zurück ($AsCl_4^+AsF_6^- \rightleftharpoons AsCl_4F + AsF_5 \rightleftharpoons 2\,AsCl_2F_3$). Zugleich führt der F/Cl-Austausch zu trigonal-bipyramidalem $AsClF_4$ (C_{2v}-Symmetrie; äquatoriales Cl; isolierbar bei tiefen Temperaturen). $AsCl_3F_2$ (D_{3h}-Symmetrie; trigonal-bipyramidal; axiale F-Atome; isolierbar bei tiefen Temperaturen) entsteht beim Überleiten von $AsCl_2F_3$-Gas über $CaCl_2$. $AsCl_4F$ zersetzt sich in fester Phase oberhalb –100 °C, $AsCl_3F_2$ bzw. $AsClF_4$ in flüssiger Phase oberhalb –90 bzw. –75 °C u. a. unter Bildung von $AsCl_4^+AsF_6^-$ (z. B. $6\,AsCl_4F \longrightarrow AsCl_4^+AsF_6^- + 4\,AsCl_3/Cl_2$).

Antimon(V)-chloridfluoride $SbCl_nF_{5-n}$ (vgl. Tab. 14.13). Setzt man SbF_5 eine kleine Menge $SbCl_5$ zu, so nimmt die Viskosität des Pentafluorids als Folge der mit dem F/Cl-Austausch verbundenen Spaltung von SbFSb-Brücken ab. Auch steigt die elektrische Leitfähigkeit als Folge der Bildung ionischer Spezies. Solche Mischungen sind wirksamere Fluoridierung- und Fluorierungsmittel als SbF_5 (z. B. $SOCl_2 \longrightarrow SOF_2$; $POCl_3 \longrightarrow POCl_2F$; $C_4Cl_6 \longrightarrow C_4Cl_2F_6$; letztere Verbindung lässt sich mit Permanganat in Trifluoressigsäure CF_3COOH überführen). $SbCl_4F$ (gewinnbar aus $SbCl_5$ und AsF_3) und $SbCl_3F_2$ (gewinnbar aus $SbCl_5$ und HF) bilden wie $SbCl_{3.25}F_{1.75} \mathrel{\widehat{=}} \frac{1}{4}\,Sb_4Cl_{13}F_7$ Tetramere analog SbF_5 (Abb. 14.98; Ersatz terminaler F-Atome durch Cl-Atome), wogegen $SbCl_2F_3$ (aus $SbCl_5$ + HF) und $SbCl_{1.33}F_{3.67} = \frac{1}{3}\,Sb_3Cl_4F_{11}$ (aus $SbCl_4F + SbF_5$) im Sinne von $SbCl_4^+Sb_2Cl_2F_9^-$ und $SbCl_4^+Sb_2F_{11}^-$ ionisch gebaut sind (Anionenstruktur: $ClF_4SbFSbF_4Cl$ bzw. $F_5SbFSbF_5$ mit schwach gewinkelter SbFSb-Gruppe).

3.3.4 Niedrigwertige Halogenide $EX_{<3}$

Durch Enthalogenierung der Trihalogenide EX_3 mit den Elementen E = As, Sb, Bi oder – gleichbedeutend – durch Reaktion der betreffenden Elemente mit Halogenen im Unterschuss lassen sich in einigen Fällen Halogenide $EX_{<3}$ erzeugen. So erhält man das luft- und hydrolyseemp-

findliche Dihalogenid $(AsI_2)_2 = As_2I_4$ (Struktur analog P_2I_4, Abb. 14.100) aus den Elementen im geschlossenen Rohr, unter Druck bei 240–260 °C. Es lässt sich – nach Abkühlen des Rohrs – aus CS_2 in dunkelroten, bei 137 °C schmelzenden Prismen auskristallisieren und disproportioniert bei 400 °C vollständig gemäß: $3\,As_2I_4 \longrightarrow 4\,AsI_3 + 2\,As$ (die Zersetzung erfolgt im offenen System bereits ab 150 °C). In analoger Weise wie As_2I_4 entsteht Sb_2I_4 in geschmolzenem Antimontriiodid nach $4\,SbI_3 + 2\,Sb \rightleftharpoons 3\,Sb_2I_4$ bei 230 °C, konnte aber bisher nicht isoliert werden (in der Kälte Verschiebung des Gleichgewichts nach links).

Die Monohalogenide $(AsX)_6 = As_6X_6$ (X = Br, I; Strukturen wohl analog sesselförmig gebautem P_6X_6, S. 885) konnten bisher nur als Halogenidaddukte $[As_6X_8]^{2-}$ in Form der Salze $(Ph_4P)_2As_6Br_8$ und $[(triphos)NiI]_2As_6I_8$ gewonnen und isoliert werden (bzgl. der Strukturen vgl. Abb. 14.100). Während Monohalogenide des Antimons noch unbekannt sind, kennt man solche des Bismuts. Und zwar entstehen die Halogenide $(BiX_{1.167})_6 = Bi_6X_7$ (X = Cl, Br) beim langsamen Abkühlen (2 Wochen) einer Bi/BiX_3-Schmelze von 325 auf 270 °C, das Chlorid $(BiCl_{1.43})_7 = Bi_7Cl_{10}$ durch langsames Abkühlen einer Bi/$BiCl_3$-Schmelze von 500 °C auf Raumtemperatur, die Halogenide BiX (X = Br, I) durch Gasphasentransport (S. 1657) von Bi mit HgX_2 in einer mit wenig Argon gefüllten Ampulle von 272 nach 165 °C ($x\,Bi + HgX_2 \longrightarrow 2\,BiX + HgBi_{x-2}$) und die Subhalogenide $Bi_{14}I_4$ sowie $Bi_{18}I_4$ nebeneinander beim Abkühlen von BiI-Gas (aus Bi + BiI_3). Bi_6X_7 weist hierbei die Zusammensetzung $Bi_9^{5+}[BiX_5^{2-}][Bi_2X_8^{2}-] = Bi_9^{5+}[Bi_3X_{14}]^{5-}$, Bi_7Cl_{10} die Zusammensetzung $Bi_9^{5+}[Bi_5Cl_{20}]^{5-}$ auf (vgl. S. 947). In den diamagnetischen, hochmolekularen Monohalogeniden BiX (Molverhältnis Bi zu X exakt 1) sind gemäß Abb. 14.100 Bi-Atome zu eindimensional-unendlichen Zick-Zack-Ketten verknüpft. Jedes Kettenatom ist zusätzlich mit einem exoständigen Bi-Atom verbunden. Erstere Bi-Atome (Oxidationsstufe: 0) sind pyramidal von jeweils drei Bi-Atomen umgeben, die verbleibenden Bi-Atome (Oxidationsstufe: +II) weisen quadratisch-pyramidalen Bau auf und haben jeweils einen Bi- und vier X-Nachbarn (das freie Elektronenpaar ist im Falle aller Bi-Atome stereochemisch wirksam). Hochmolekularer Bau liegt auch $Bi_{14}I_4$ bzw. $Bi_{18}I_4$ zugrunde (Bi-Sechseckwabennetze mit 7 bzw. 9 nebeneinander liegenden Bi-Atomketten, wobei die Bi-Randatome, welche nur zwei Bi-Nachbarn haben, zusätzlich mit jeweils zwei I-Atomen abgesättigt sind, vgl. Abb. 14.100).

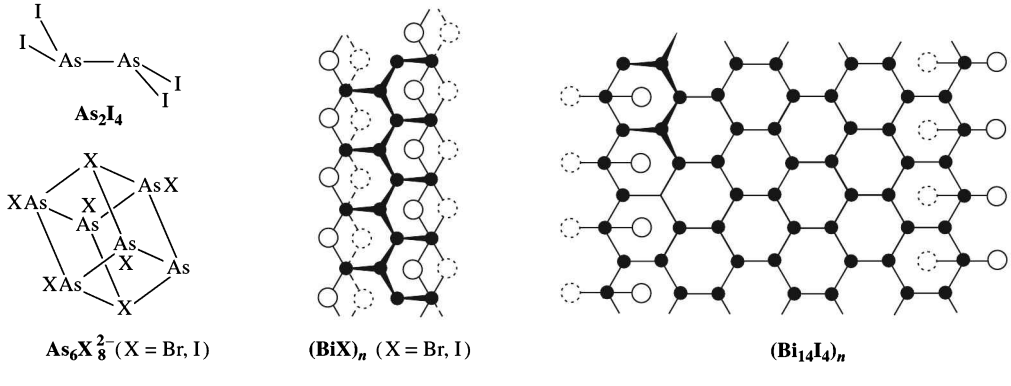


Abb. 14.100 Strukturen niedrigwertiger Arsen- und Bismuthalogenide (● = Bi; ○ = I oberhalb, ◌ = I unterhalb der Zeichenebene).

3.4 Chalkogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts

3.4.1 Überblick

Systematik. Von Arsen, Antimon und Bismut (E) existieren, wie aus Tab. 14.14 hervorgeht, hochmolekulare **Di-**, **Tri-**, **Tetra-** und **Pentachalkogenide E_2Y_2** = EY (einige Verbindungsbeispiele), **E_2Y_3** (alle Kombinationen), **E_2Y_4** = EY_2 einige Beispiele und **E_2Y_5** (einige Beispiele), darüber hinaus niedermolekulare Verbindungen E_4Y_n ($E \neq Bi$; $n = 3$ bis 6). Die Trioxide E_2O_3 stellen Anhydride der **Arsenigen**, **Antimonigen** sowie **Bismutigen Säure** H_3EO_3 (des Arsen-, Antimon-, Bismuttrihydroxids $E(OH)_3$) dar, die Pentaoxide E_2O_5 Anhydride der **Arsen-**, **Antimon** und **Bismutsäure** H_3EO_4, die Tetraoxide E_2O_4 gemischte Anhydride von H_3EO_3 und H_3EO_4 ($E_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3EO_3$; $E_2O_5 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3EO_4$; $E_2O_4 + 3\,H_2O \longrightarrow H_3EO_3 + H_3EO_4$).

Strukturen. Die niedermolekularen Chalkogenide weisen den gleichen Bau wie entsprechend zusammengesetzte Chalkogenide des Phosphors auf (S. 894), die hochmolekularen Chalkogenide vielfach Schichtstrukturen (für Einzelheiten s. unten). Die Arsen(III)-säure H_3AsO_3 lässt sich wie die unbekannte Arsen(I)-Säure H_3AsO_2 (vgl. H_3PO_2, S. 905) und die ebenfalls unbekannte Arsen(-I)-säure H_3AsO (vgl. H_3PO, H_3NO; S. 916, 815) durch zwei tautomere Formen beschreiben, während für die Arsen(V)-säure H_3AsO_4 nur eine Form existiert (vgl. hierzu Phosphorsäuren und das dort über Oxidationsstufen Besprochene).

Tab. 14.14 Hochmolekulare und niedermolekulare (kursiv) Arsen-, Antimon-, Bismutchalkogenide (Kenndaten der Feststoffe: Smp. [°C], ΔH_f [kJ mol^{-1}], Dichte [g cm^{-3}], Z = Zersetzung).

[a]	**Oxide**			**Sulfide**			**Selenide**		**Telluride**	
<+III	–			$As_4S_{3/4/5}$[b,c] Orangegelb bis rot			$As_4Se_{3/4}$[c] rot	AsSe Smp. 300°	–	AsTe[d] Smp. 362°
	BiO, schwarz			–				BiSe[d]	SbTe	BiTe[d]
+III	As_2O_3 Farblos 313° /–655 kJ 4.23 g cm^{-3}		As_4O_6[e] 279° /–657 kJ 3.98 g cm^{-3}	As_2S_3 Gelb 320° /–169 kJ 3.49 g cm^{-3}		As_4S_6 Schmelze, Gas	As_2Se_3 Braun 380° /Halbleiter 4.80 g cm^{-3}		As_2Te_3 Grau 360° /Halbleiter 6.25 g cm^{-3}	
	Sb_2O_3 Farblos 655° /–690 kJ 5.79 g cm^{-3}		Sb_4O_6 570° 5.20 g cm^{-3}	Sb_2S_3 Schwarz 546° /–160 kJ 4.64 g cm^{-3}		–	Sb_2Se_3 Grau 612° /Halbleiter 5.81 g cm^{-3}		Sb_2Te_2 Grau 620° /Halbleiter 6.50 g cm^{-3}	
	Bi_2O_3 Gelb 825° /–573 kJ 8.5 g cm^{-3}		–	Bi_2S_3 Braunschwarz 850° /–143 kJ 6.78 g cm^{-3}		–	Bi_2Se_3 Schwarz 706° /Halbleiter 7.50 g cm^{-3}		Bi_2Te_3 Grau 585° /Halbleiter 7.64 g cm^{-3}	
»+IV«	As_2O_4[e] Farbl.	Sb_2O_4 Gelb	Bi_2O_4 Dunkel	[f] –	Sb_2S_4 Gelb	Bi_2S_4 Grau	–		–	
+V	As_2O_5 Farbl. 315° Z 4.32 /	Sb_2O_5 Gelb 300° Z 3.78	Bi_2O_5 Braun 150° Z 5.10 g cm^{-3}	As_2S_5 Gelb 95 °C ?	»Sb_2S_5« Orange 135 °C 4.12 g cm^{-3}	– – – –	As_2Se_5 Schwarz	»Sb_2S_5«?	–	–

a Oxidationsstufe.
b Neben α- und β-As_4S_4 (Smp./Sdp. 307/565 °C) kennt man auch konstitutionsisomeres γ-As_4S_4.
c As lässt sich sukzessive durch P ersetzen.
d Man kennt auch As_8Te_3, Sb_2Te, Bi_2Te, Bi_7Te.
e Die durch Abschrecken des mit viel N_2 vermischten Dampfes über As_2O_5 bei 730 °C auf 12 K erhältliche Tieftemperaturmatrix enthält monomolekulare Spezies $As_4O_{6/7/8/9/10}$ (Strukturen analog $P_4O_{6/7/8/9/10}$, vgl. S. 896).
f Verbindungen der Zusammensetzung As_4S_7, $As_4S_8 = As_2S_4$, As_4S_9 sind bisher unbekannt; es existieren jedoch $As_2P_2S_7$ (monomer) und $As_2P_2S_8$ (polymer).

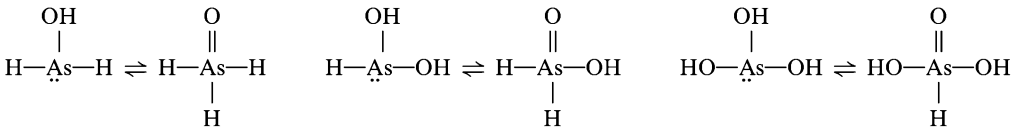


Abb. 14.101

Das Tautomeriegleichgewicht liegt im Falle der Arsen(III)-säure H_3AsO_3 und wohl auch der Arsen(I)- sowie Arsen(-I)-säure) ganz auf der Seite der Arsenigen bzw. Arsonigen bzw. Arsinigen Säure (da Phosphor ausgesprochen zur Bildung einer PO-Gruppe tendiert, kommen den Phosphor(III, I,-I)-säuren die Formen $HPO(OH)_2$, $H_2PO(OH)$ und H_3PO zu). Von allen wiedergegebenen Säureformen kennt man organische Derivate (»Ester«; vgl. S. 965, 979, 980). Die Sauerstoffsäuren des Antimons und Bismuts H_3EO_3 und H_3EO_4 existieren in wässeriger Lösung – falls überhaupt – nur in wasserreicheren Formen als $H_3SbO_3 \cdot H_2O = H[Sb(OH)_4]$, $H_3BiO_3 \cdot 3\,H_2O = H[Bi(OH)_4(H_2O)_2]$ und $H_3EO_4 \cdot 2\,H_2O = H[E(OH)_6]$. Man kennt jedoch in jedem Falle Salze der betreffenden Säuren.

Darstellung. Man gewinnt die Chalkogenide meist aus den Elementen bei erhöhten Temperaturen sowie durch Chalkogenidierung (S. 732) geeigneter Ausgangsverbindungen (z. B. Hydrolyse von Halogeniden, Anhydridbildung der Säuren). Die Darstellung der Sauerstoffsäuren kann durch Auflösen der Oxide in Wasser – gegebenenfalls in Anwesenheit von Oxidationsmitteln – erfolgen.

Eigenschaften. Redox-Verhalten. Nachfolgend sind **Potentialdiagramme** der Oxidationsstufen +V, +III, +0 und −III der Pentele N, P, As, Sb, Bi in saurer und alkalischer Lösung wiedergegeben. Wie aus ihnen hervorgeht ist die Oxidationskraft der Pentelsauerstoffsäuren ähnlich wie die der Chalkogen- und Halogensauerstoffsäuren (S. 718, 512) in saurer Lösung größer (stärkstes Oxidationsmittel Bi_2O_5, gefolgt von HNO_2), die Reduktionskraft in alkalischer Lösung (stärkstes Reduktionsmittel P_4, gefolgt von HPO_3^{2-}). Eine Disproportionierung nullwertiger Pentele ist nur im Falle von P_4, eine Disproportionierung dreiwertiger Pentele nur im Falle von HNO_2 bzw. NO_2^- möglich. In den übrigen Fällen erfolgt umgekehrt Komproportionierung.

pH = 0							**pH** = 14						
+V		+III		±0		+III	+V		+III		±0		−III
NO_3^-	+0.94	HNO_2	+1.47	N_2	+0.28	NH_4^+	NO_3^-	+0.01	NO_2^-	+0.41	N_2	−0.74	NH_3
H_3PO_4	−0.276	H_3PO_3	−0.502	P_4	−0.063	PH_3	PO_4^{3-}	−1.12	HPO_3^{2-}	−1.73	P_4	−0.89	PH_3
H_3AsO_4	+0.560	H_3AsO_3	+0.234	As_n	−0.608	AsH_3	AsO_4^{3-}	−0.71	$H_2AsO_3^-$	−0.68	As_n	−1.37	AsH_3
Sb_2O_5	+0.581	SbO_{aq}^+	+0.212	Sb_n	−0.510	SbH_3	$Sb(OH)_6^-$	−0.59	$Sb(OH)_4^-$	−0.66	Sb_n	−1.338	SbH_3
Bi_2O_5	+2	Bi_{aq}^{3+}	+0.317	Bi_n	−0.97	BiH_3	$Bi(OH)_6^-$	(< +2)	$Bi(OH)_4^-$	−0.452	Bi_n	(< −1)	BiH_3

Die Redoxpotentiale der Systeme Pentel(V)-/Pentel(III)-säure werden in Richtung Nitrat(V/III), Phosphat(V/III), Arsenat(V/III), Antimonat(V/III), Bismutat(V/III) negativer/positiver/nur wenig positiver/stark positiver (saure Lösung). Wie im Falle der entsprechenden Systeme Chalkogen(VI/IV)- und Halogen(VII/V)-säuren bereits eingehend besprochen wurde (S. 513, 719), bringen die Potentiale die Willigkeit des s-Elektronenpaars zur Betätigung einer chemischen Bindung zum Ausdruck, die durch Vergrößerung des mittleren Kern-/Elektronen-Abstands (wichtig bei N(III) ⟶ P(III), As(III) ⟶ Sb(III)) zunimmt und mit wachsender Kernladung (wichtig bei P(III) ⟶ As(III)) sowie zusätzlich wachsendem relativistischem Effekt (vgl. S. 372; wichtig bei Sb(III) ⟶ Bi(III)) abnimmt.

Säure-Base-Verhalten. Die **Acidität** der Sauerstoffsäuren nimmt innerhalb der Penteligen und Pentelsäuren mit steigender Ordnungszahl des Pentels ab, wobei Pentelsäuren stärker sind als entsprechende Pentelige Säuren. Für die **Basizität** gilt das Umgekehrte (vgl. hierzu S. 268 und das bei den Phosphorsäuren Besprochene).

Nachfolgend sei auf **Oxide** und **Sulfide** sowie zugehörige **Säuren** zunächst des Arsens dann des Antimons und schließlich des Bismuts eingegangen. Einem Teil der betreffenden Spezies kommt unter den Verbindungen des Arsens, Antimons und Bismuts wegen ihres natürlichen Vorkommens und ihrer praktischen Verwendungsmöglichkeiten besonderes Interesse zu. Bezüglich der **Selenide** und **Telluride** von As, Sb, Bi vgl. Tab. 14.14. Unter ihnen sind die Verbindungen E_2Y_3 als Halbleiter (S. 1672) von einiger Bedeutung (die Bandlücken nehmen ab in Richtung As > Sb > Bi hinsichtlich eines bestimmten Chalkogens und in Richtung S > Se > Te hinsichtlich eines bestimmten Pentels; durch geeignete Dotierung erhält man n- oder p-Halbleiter). Bezüglich der **Halogenidoxide** vgl. bei den Halogenverbindungen von As, Sb und Bi.

3.4.2 Oxide und Sauerstoffsäuren des Arsens

Diarsentrioxid As_2O_3 (»Arsentrioxid«, »Arsenik«) kommt in der Natur niedermolekular als kubischer Arsenolith (»Arsenikblüte«) und hochmolekular als monokliner Claudetit (2 Formen) vor.

Darstellung. As_2O_3 entsteht bei der Verbrennung von Arsen an der Luft oder durch Oxidation mit verdünnter Salpetersäure sowie durch Hydrolyse von Arsentrichlorid:

$$2\,As + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow As_2O_3 + 657.4\,kJ \quad \text{bzw.} \quad 2\,AsCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow As_2O_3 + 6\,HCl.$$

Die technische Darstellung erfolgt durch Abrösten arsenhaltiger Erze:

$$2\,FeAsS + 5\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 2\,SO_2 + As_2O_3.$$

Hierbei verflüchtigt es sich (»Hüttenrauch«) und wird in lange, gemauerte Kanäle (»Giftfänge«) geleitet, in denen sich die zunächst noch unreine Substanz zu einem weißen Pulver verdichtet. Die Reinigung durch Sublimation liefert je nach der Temperatur, bei der die Kondensation erfolgt, ein lockeres weißes Pulver (»Giftmehl«) oder ein farbloses, glasiges Produkt (»Arsenikglas«). In den Handel gelangt Arsentrioxid gewöhnlich in der letztgenannten, durchsichtigen, amorphen Form (Dichte $= 3.70\,g\,cm^{-3}$). Bewahrt man diese längere Zeit auf, so wird sie allmählich porzellanartig undurchsichtig, weil sie sich in ein Agglomerat regulär-oktaedrischer Kriställchen verwandelt. Besser erhält man diese kubische Form des Arsentrioxids, wenn man die amorphe Form in Wasser oder Salzsäure löst und wieder auskristallisieren lässt. Bei dieser Kristallisation beobachtet man im Dunkeln ein deutliches Leuchten: »Triboluminеszenz«(die Erscheinung der Triboluminеszenz beobachtet man häufig, wenn sich Kriställchen aneinander reiben und dabei zerbrechen: tribo von griech. = ich reibe).

Physikalische Eigenschaften (Tab. 14.14). Arsentrioxid ist im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustand farb- und geruchlos. Seine Löslichkeit in Wasser ist mäßig ($0.1\,mol\,l^{-1}$). Es stellt ein starkes Gift dar (vgl. Physiologisches auf Seite 940 und auf dieser Seite).

i **Physiologisches.** Schon weniger als 0.1 g As_2O_3 können vom Magen aus tödlich wirken, falls es nicht durch Erbrechen oder durch Reaktion mit frisch gefälltem Eisenhydroxid oder Magnesiumoxid unschädlich gemacht wird (bzgl. des As-Nachweises vgl. S. 950). Durch regelmäßige kleinere Dosen kann der menschliche Organismus an das Gift gewöhnt werden; in diesem Falle werden bis zu 0.5 g auf einmal vertragen (Arsenikesser).

Beim Erhitzen auf 180 °C in Anwesenheit von Spuren Wasser geht die bei 278 °C im metastabilen Zustande schmelzende kubische Modifikation (»Arsenolith«; $\Delta H_f = -656.9\,kJ\,mol^{-1}$; Dichte $= 3.890\,g\,cm^{-3}$) in eine andere, um $2.1\,kJ\,mol^{-1}$ energiereichere, bei 313 °C schmelzende monokline Modifikation (»Claudetit«; $\Delta H_f = -654.8\,kJ\,mol^{-1}$; Dichte $= 4.230\,g\,cm^{-3}$) über, die ihrerseits bei 465 °C siedet (vgl. Abb.14.102).

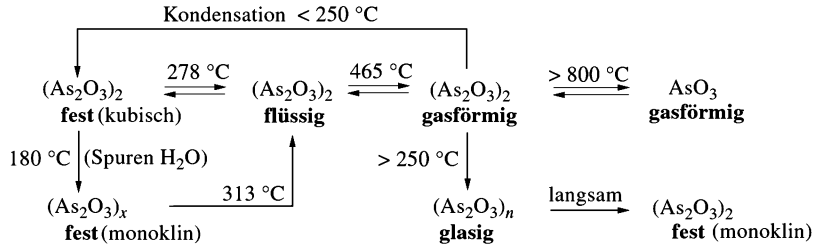


Abb. 14.102

Die monokline Form entsteht direkt, wenn man die Kristallisation des Arsentrioxids nicht bei gewöhnlicher Temperatur, sondern oberhalb von 180 °C vornimmt. Erhitzt man z. B. Arsentrioxid in einem geschlossenen Glasrohr am unteren Ende auf 400 °C, so befindet sich nach dem Erkalten im unteren, vorher erhitzten Teil glasiges, im mittleren monoklines, im oberen kubisches Arsentrioxid. Der Siedepunkt liegt bei 465 °C. Im offenen Gefäß sublimiert Arsentrioxid ohne zu schmelzen, weil dann der Dampf so schnell entweicht, dass sein Partialdruck die Schmelzpunktsdampfdrücke (28 mbar bei 278 °C, 67 mbar bei 313 °C) nicht erreicht. Kondensiert man gasförmiges Arsentrioxid unterhalb/oberhalb 250 °C, so bildet sich kubisches/glasiges As_2O_3; letztere Form verwandelt sich bei Raumtemperatur langsam in die kubische Modifikation.

Strukturen. Bis 800 °C entspricht die Dampfdichte von As_2O_3 der Molekülformel As_4O_6 (P_4O_6-Struktur; vgl. S. 895). Oberhalb dieser Temperatur findet zunehmende Dissoziation statt, und bei 1800 °C besitzen die Moleküle die Formel As_2O_3 (Struktur: W-förmiges O=As−O−As=O; vgl. Formel (a) auf S. 810). Auch die Kristalle der kubischen Form sind aus As_4O_6-Einheiten (AsO-Abstand 1.78 Å; ber. für Einfachbindung 1.87 Å) aufgebaut, während die monokline Form hochmolekular ist und aus Schichten besteht, die sich aus pyramidalen, über gemeinsame O-Atome verbrückten AsO_3-Einheiten aufbauen, wobei die As-Atome der miteinander kondensierten AsO_3-Pyramiden sowohl ober- wie auch unterhalb der Schichten lokalisiert sein können. Monoklines As_2O_3 besitzt in einer Form (Claudetit-I) die Struktur Abb. 14.103a in einer anderen Form (Claudetit-II) die Struktur Abb. 14.103b, während die Struktur Abb. 14.103c bisher nur für As_2S_3 aufgefunden wurde.

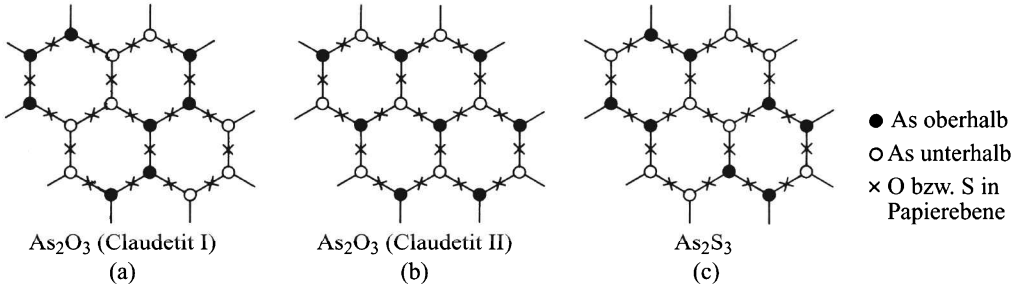


Abb. 14.103 Strukturen von monoklinen As_2O_3 (2 Formen) sowie As_2S_3.

Chemische Eigenschaften. Arsentrioxid ist leicht (leichter als die homologen Oxide P_2O_3 und Sb_2O_3; vgl. Potentialdiagramm, S. 962) zum Element reduzierbar. Erhitzt man es z. B. in einem Glühröhrchen mit Kohle oder mit Kaliumcyanid, so scheidet sich das durch Reduktion entstehende Arsen:

$$2\,As_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 4\,As + 3\,CO_2; \quad As_2O_3 + 3\,KCN \longrightarrow 2\,As + 3\,KOCN$$

im kälteren Teil des Glasröhrchens als schwarzer Arsenspiegel ab (»Arsenprobe nach Berzelius«). Ein Gemisch von As_2O_3 und Mg verbrennt bei Entzündung äußerst heftig mit heißer, intensiv weißer Flamme:

$$As_2O_3 + 3\,Mg \longrightarrow 2\,As + 3\,MgO + 1149.3\,kJ.$$

Andererseits lässt sich Arsentrioxid auch zur fünfwertigen Stufe oxidieren, z. B. mit konzentrierter Salpetersäure (S. 830). Schwefel vermag As_2O_3 nicht zu oxidieren.

In Wasser ist Arsentrioxid mäßig löslich ($0.104\,mol\,l^{-1}$ bei 25 °C). Die Lösung hat süßlich metallischen Geschmack und rötet blaues Lackmuspapier eben noch deutlich, enthält also eine schwache Säure (»Arsenige Säure«):

$$As_2O_3 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3AsO_3.$$

In gleicher Weise reagieren Alkohole mit As_2O_3 zu Estern der Arsenigen Säure: $As_2O_3 + 6\,ROH \longrightarrow 2\,As(OR)_3 + 3\,H_2O$. In basischer Lösung steigt die Löslichkeit von As_2O_3 wegen der Bildung von »Arseniten« (s. unten; in entsprechender Weise entstehen in alkalischer alkoholischer Lösung Arsenitester, z. B.: $As_2O_3 + 2\,ROH + 4\,NaOH \longrightarrow 2\,Na_2AsO_2(OR) + 3\,H_2O$). In saurer Lösung nimmt andererseits die Löslichkeit von As_2O_3 mit sinkendem pH-Wert ab und erreicht in 3-molarer HCl-Lösung (pH ca. −0.5) ein Minimum ($0.075\,mol\,l^{-1}$ bei 25 °C). In stärker salzsaurer Lösung nimmt sie wegen der Bildung von Chlorarseniten wieder zu ($As(OH)_3 + 3\,HCl \longrightarrow AsCl_3 + 3\,H_2O$; $AsCl_3 + HCl \rightleftharpoons H^+ + AsCl_4^-$; vgl. Gewinnung von $AsCl_3$, S. 954). Ähnlich wie durch Chlorid lässt sich das Oxid-Ion in As_2O_3 auch durch Sulfid ersetzen (vgl. Oxosysteme, S. 565):

$$As_2O_3 + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 3\,H_2O.$$

Mit der Anhydrosäure SO_3 reagiert As_2O_3 als Anhydrobase unter Bildung von »Arsen(III)-sulfat« $As_2(SO_4)_3$.

Verwendung. Arsenik findet vielseitige Verwendung zum Vertilgen von Mäusen, Ratten, Fliegen, zum Konservieren von Häuten, Fellen, Vogelbälgen und in der Glasfabrikation als Läuterungs- und Entfärbungsmittel.

Arsenige Säure H_3AsO_3 ist nur in wässeriger Lösung, aber nicht in freiem Zustand bekannt. Dampft man die wässerige Lösung von As_2O_3 (s. oben) ein, so scheidet sich nicht die Säure, sondern ihr Anhydrid As_2O_3 in Form kubischer Kristalle der Molekulargröße As_4O_6 (s. oben) ab.

Säure-Base-Verhalten. Arsenige Säure besitzt etwa die Stärke der Borsäure: $pK_S = 9.23$ für $H_3AsO_3 \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + H^+$. Ihr kommt im Gegensatz zur homologen Phosphonsäure $HPO(OH)_2$ die Konstitution $As(OH)_3$ zu (s. oben). Demgemäß wirkt sie als dreibasige Säure, sodass sich von ihr primäre, sekundäre und tertiäre Arsenite $As(OH)_2O^-$, $As(OH)O_2^{2-}$ und AsO_3^{3-} (pyramidaler Bau) ableiten. Die – durch Säuren leicht zersetzbaren – Alkali- und Erdalkaliarsenite leiten sich meist von der Form $As(OH)_2O^-$ (z. B. KH_2AsO_3, $Ba(H_2AsO_3)_2$), die Schwermetallarsenite von der Form AsO_3^{3-} (z. B. Ag_3AsO_3, $Pb_3(AsO_3)_2$) ab. Alkalimetallarsenite sind gut, Erdalkalimetallarsenite weniger gut, Schwermetallarsenite praktisch nicht wasserlöslich. Kondensierte Säureanionen (»Diarsenite« $As_2O_5^{4-}$, »Triarsenite« $As_3O_7^{5-}$ usw.) bilden sich in alkalischen Medien nicht. Kondensation erfolgt jedoch beim Erhitzen primärer und sekundärer Arsenite, z. B.: $n\,M^IH_2AsO_3 \longrightarrow (M^IAsO_2)_n + n\,H_2O$ (M^I = Alkalimetall). In den »Metaarseniten« $MIAsO_2$ bestehen die durch die Kationen zusammengehaltenen Anionenketten aus AsO_3-Pyramiden mit gemeinsamen O-Atomen: $-O-As(O^-)-O-As(O^-)-O-As(O^-)-$.

Wie die oben erwähnte Bildung von Chloroarseniten aus As_2O_3 in stark salzsaurer Lösung andeutet, verhält sich Arsenige Säure in wässeriger Lösung amphoter. Ihre Basedissoziation ist

allerdings viel geringer als ihre Säuredissoziation: pK_B ca. 14 für $As(OH)_3 \rightleftharpoons As(OH)_2^+ + OH^-$ (Bildung von Spezies wie $As(OH)(HSO_4)_2$ oder $As(OH)(HSO_4)^+$ in konzentrierter H_2SO_4 und von Spezies wie $As(HSO_4)_3$ oder $As(HSO_4)_2^+$ in Oleum).

Redox-Verhalten. Die Arsenige Säure wirkt wie Arsentrioxid oxidierend und reduzierend, wobei sie in Arsen bzw. Arsensäure übergeht (vgl. Potentialdiagramm, oben):

$$H_3AsO_3 + 3\,H^+ + 3\,e^- \rightleftharpoons As + 3\,H_2O \qquad (E^\circ = +0.240\,V);$$

$$H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^- \qquad (E^\circ = +0.560\,V).$$

Die Oxidationswirkung ist dabei stärker, die Reduktionswirkung schwächer als die der homologen Phosphorsäure ($E^\circ = -0.502$ bzw. -0.276 V). So wird z. B. Arsenige Säure aus salzsauren Lösungen durch Zinn(II)-chlorid ($Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\,e^-$; $E^\circ = +0.154$ V) als braunes Arsen ausgefällt (»Bettendorf'sche Arsenprobe«). Gleiches erfolgt durch Kupfer in HCl-Lösung ($Cu + Cl^- \longrightarrow CuCl + e^-$; $E^\circ = +0.137$ V). Naszierender Wasserstoff ($H \longrightarrow H^+ + e^-$; $E^\circ = -2.1065$ V) reduziert noch weiter bis zu Arsenwasserstoff ($H_3AsO_3 + 6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow AsH_3 + 3\,H_2O$; $E^\circ = -0.180$ V) (»Marsh'sche Arsenprobe«, S. 950; in analoger Weise wird H_3AsO_3 durch $NaBH_4$ in AsH_3 umgewandelt). Umgekehrt führen Oxidationsmittel wie Iod ($I_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-$; $E^\circ = +0.5355$ V), Salpetersäure ($NO_3^- + 4\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow NO + 2\,H_2O$; $E^\circ = +0.959$ V), $Cr_2O_7^{2-}$ (+1.38 V), H_2O_2 (+1.763 V) oder Ozon (+2.075 V) die Arsenige Säure in Arsensäure über. Die Reaktion zwischen Iod und Arseniger Säure wird zur iodometrischen Bestimmung des Arsengehalts von Arseniklösungen benutzt:

$$H_3AsO_3 + H_2O + I_2 \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2\,H^+ + 2\,I^- \qquad (14.61)$$

Da es sich um eine Gleichgewichtsreaktion handelt (ähnliche Potentiale der beiden Redoxpaare), muss die entstehende Säure dabei durch Hydrogencarbonat ($H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2O + CO_2$) aus dem Gleichgewicht entfernt werden (zum Mechanismus vgl. S. 524; bei der stärker reduzierenden homologen Phosphonsäure H_3PO_3 ist die Reaktion auch ohne Hydrogencarbonat-Zusatz schon quantitativ). Die Einwirkung von Salpetersäure auf Arsenige Säure benutzt man zu Darstellung von N_2O_3 (S. 810).

Verwendung. Lösungen von Natriumarsenit (Analoges gilt für $Ca_3(AsO_3)_2$, $Na_2AsO_2(OMe)$ bzw. $Me_2AsO(OH)$) dienen zur Vernichtung von Unkraut und Pflanzenschädlingen sowie zur Dämmung des Wachstums von Wasserpflanzen. Die giftige Farbe »Schweinfurter Grün« $Cu_2AsO_3(Ac)$ ist eine Verbindung aus Kupferarsenit $Cu_3(AsO_3)_2$ und Kupferacetat $CuAc_2$. Auch sekundäres Kupferarsenit $CuHAsO_3$ (»Scheeles Grün«) war früher als Farbe in Gebrauch.

Diarsenpentaoxid As_2O_5 (»Arsenpentaoxid«). Darstellung. As_2O_5 kann nicht wie P_2O_5 durch Verbrennung des Elements an der Luft erhalten werden ($2\,As + 2\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow As_2O_5 + 925.49$ kJ), da die Oxidation hier nur bis zum Trioxid As_2O_3 führt. Dies wird dadurch bedingt, dass das exotherme Gleichgewicht $As_2O_3 + O_2 \rightleftharpoons As_2O_5 + 268.08$ kJ bei der mit der As_2O_3-Bildung verknüpften hohen Verbrennungstemperatur ($\Delta H_f = -657.41\,kJ\,mol^{-1}$) bereits ganz auf der linken Seite liegt. Bei niedrigeren Temperaturen (z. B. 200 °C) ist die Oxidation zu As_2O_5 selbst bei hohen Drücken (3000 bar) gehemmt (vgl. hierzu SO_2-Oxidation, S. 653). Arsenpentaoxid lässt sich jedoch durch Entwässern von Arsensäure (Erhitzen auf 300 °C bzw. Behandeln mit P_2O_5 bei 10^{-2} mbar und 50 °C) gewinnen:

$$2\,H_3AsO_4 \rightleftharpoons As_2O_5 + 3\,H_2O. \qquad (14.62)$$

Eigenschaften (Tab. 14.14). As_2O_5 fällt gemäß (14.62) als weiße, feinpulverige, an feuchter Luft unter Bildung von H_3AsO_4 (Umkehrung von (14.62)) zerfließliche Masse an, die durch längeres Tempern bei 600 °C unter Sauerstoffdruck (1600 bar) in kleine nadelige Kriställchen übergeführt werden kann.

Arsenpentaoxid ist zum Unterschied von monomolekularem Stickstoffpentaoxid N_2O_5 sowie von dimolekularem Phosphorpentaoxid $(P_2O_5)_2$ hochmolekular. Während Stickstoff in N_2O_5 trigonal-planar von 3 und Phosphor in P_4O_{10} tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben ist, befindet sich Arsen in $(As_2O_5)_x$ zur Hälfte im Zentrum von Sauerstoffoktaedern (im Mischoxid $PAsO_5$ durch P ersetzt) zur Hälfte im Zentrum von Sauerstofftetraedern (im Mischoxid $AsSbO_5$ durch Sb ersetzt). Und zwar sind AsO_6-Oktaeder in *cis*-Stellung über Ecken zu Oktaederketten verknüpft. Jeder Oktaederstrang ist von vier weiteren, parallel verlaufenden Strängen in der Weise umgeben, dass zwischen den Strängen Sauerstofftetraeder resultieren, deren Zentren von Arsenatomen besetzt sind.

Beim Erhitzen auf 300 °C zerfällt Arsenpentaoxid in Arsentrioxid und Sauerstoff:

$$268.1\,\text{kJ} + As_2O_5 \longrightarrow As_2O_3 + O_2$$

und wirkt dementsprechend zum Unterschied von viel beständigerem Phosphorpentaoxid als Oxidationsmittel (z. B. Oxidation von HCl zu Cl_2). Unter Sauerstoffdruck lässt es sich jedoch bis in die Nähe seines Smp. (740 °C) unzersetzt erwärmen. Wie As_2O_3 wird auch As_2O_5 durch Erhitzen mit Kohle leicht zu Arsen reduziert.

Arsensäure H_3AsO_4. Darstellung. Die von Arsenpentaoxid abgeleitete Arsensäure H_3AsO_4 erhält man durch Oxidation von Arsen oder Arsentrioxid mit konzentrierter Salpetersäure:

$$3\,As_2O_3 + 4\,HNO_3 + 7\,H_2O \longrightarrow 6\,H_3AsO_4 + 4\,NO.$$

Sie scheidet sich bei starkem Einengen der wässerigen Lösung in Form kleiner, zerfließlicher Kristalle der Zusammensetzung $H_3AsO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ (Smp. 36.14 °C) ab. Bei niedriger Temperatur (−30 °C) ist noch ein höheres Hydrat $H_3AsO_4 \cdot 2\,H_2O$ erhältlich. Beim Erhitzen auf 100 °C geht sie in $As_2O_5 \cdot \frac{5}{3}\,H_2O$, beim Erhitzen auf 300 °C in As_2O_5 über.

Säure-Base-Verhalten. Die Arsensäure ist eine dreibasige, mittelstarke Säure:

$$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^- \rightleftharpoons 2\,H^+ + HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons 3\,H^+ + AsO_4^{3-}$$

und etwa so stark wie Phosphorsäure ($pK_1 = 2.19$, $pK_2 = 6.94$, $pK_3 = 11.50$). Dementsprechend leiten sich von ihr primäre (MH_2AsO_4), sekundäre (M_2HAsO_4) und tertiäre (M_3AsO_4) Salze (Arsenate) ab. Der AsO-Abstand im tetraedrisch gebauten AsO_4^{3-}-Ion beträgt 1.74 Å (ber. für AsO-Einfachbindung 1.87 Å). In ihren Löslichkeitsverhältnissen entsprechen die Arsenate im Allgemeinen den Phosphaten. So fällt z. B. bei Zusatz von Ammoniumchlorid, Ammoniak und Magnesiumsalz zu einer Arsenatlösung das mit dem Ammonium-magnesium-phosphat (S. 912) isomorphe weiße, kristalline »Ammonium-magnesium-arsenat« NH_4MgAsO_4 aus ($HAsO_4^{2-} + NH_4^+ + Mg^{2+} \longrightarrow NH_4MgAsO_4 + H^+$), das analog ersterem beim Glühen in Magnesiumdiarsenat übergeht ($2\,NH_4MgAsO_4 \longrightarrow Mg_2As_2O_7 + 2\,NH_3 + H_2O$) und sich damit ausgezeichnet zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Arsensäure eignet. Mit Ammoniummolybdat entsteht in stark salpetersaurer Lösung ein gelber, feinkristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $(NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4]$ (vgl. S. 1886). Das Silbersalz Ag_3AsO_4 ist zum Unterschied vom gelben Ag_3PO_4 rotbraun. Dehydratisierung der primären Arsenate MH_2AsO_4 führt wie im Falle der homologen primären Phosphate MH_2PO_4 (vgl. S. 911) zu kondensierten »Poly«- und »Metaarsenaten« (Strukturen analog Poly- und Metaphosphaten, S. 922), die viel weniger hydrolysestabil als die kondensierten Phosphate sind.

Redox-Verhalten. Die Arsensäure unterscheidet sich von der Phosphorsäure charakteristisch durch ihr Oxidationsvermögen (vgl. Potentialdiagramm, oben). So führt sie z. B. Schweflige Säure in Schwefelsäure über und macht in Umkehrung von (14.61) aus angesäuerter Kaliumiodidlösung Iod frei.

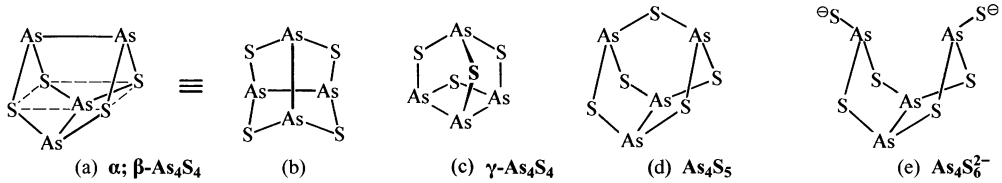
Verwendung. H_3AsO_4 wird als Mittel zur Holzkonservierung sowie Baumwollkapselentblätterung eingesetzt.

Diarsentetraoxid As_2O_4 (»Arsendioxid«) bildet sich im Autoklaven durch 14-tägige Reaktion von As_4O_6 mit Sauerstoff (50 – 500 bar) bei 260 °C in Form hygroskopischer, zu H_3AsO_3 und H_3AsO_4 hydrolysierender, farbloser Kristalle $As_2O_4 = As^{III}As^{V}O_4$. Das Oxid ist hochmolekular und besteht aus Schichten, die sich aus pyramidalen $As^{III}O_3$- und tetraedrischen $As^{V}O_4$-Einheiten mit gemeinsamen O-Atomen aufbauen (vgl. Abb. 14.103: die Hälfte der As-Atome in As_2O_3 ist mit einem zusätzlichen O-Atom verknüpft). Bezüglich der niedermolekularen Oxide $As_2O_{7,8,9}$ vgl. Tab. 14.14.

3.4.3 Sulfide und Thiosäuren des Arsens

Tetraarsentrisulfid As_4S_3 wird natürlich in Form von »α- und β-Dimorphit« (Umwandlungspunkt 130 °C) aufgefunden und bildet sich künstlich beim Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im richtigen Mengenverhältnis. Die Struktur entspricht der von P_4S_3 (C_{3v}-Symmetrie; analog gebaut ist As_4Se_3). Mit Schwefel reagiert As_4S_3 in CS_2 zu As_4S_4 und As_4S_5 (s. unten).

Tetraarsentetrasulfid As_4S_4 (»Realgar«, »Rauschrot«, »rote Arsenblende«, »Rubinschwefel«, »Sandarach«). Darstellung. As_4S_4 kann durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel im entsprechenden Mengenverhältnis gewonnen werden. Technisch stellt man As_4S_4 durch Sublimieren eines Gemenges von Arsenkies FeAsS (FeAsS $\longrightarrow$ FeS + As) und Schwefelkies FeS_2 ($FeS_2 \longrightarrow$ FeS + S) her: $4\,As + \frac{1}{2}\,S_8 \longrightarrow As_4S_4 + 269.2\,kJ$. Er bildet eine rote, glasige Masse (»Rotglas«) und gibt beim Verreiben ein orangefarbenes Pulver. Beim Erhitzen geht das rote α-As_4S_4 in schwarzes β-As_4S_4 über (Ump. 267 °C), das bei 318 °C schmilzt und bei 565 °C unzersetzt siedet. Der Dampf besteht im wesentlichen aus As_4S_4-Molekülen; bei höheren Temperaturen (1000 °C) enthält er zusätzlich As_2S_2. Die Struktur des Realgars As_4S_4 (vgl. Abb. 14.104a) entspricht der des Schwefelstickstoffs N_4S_4, nur bilden in diesem Falle die vier S-Atome wie in α-P_4S_4 (S. 895) das Quadrat und die vier As-Atome das Tetraeder (analog gebaut ist As_4Se_4). Der AsS-Abstand beträgt 2.237 Å, der AsAs-Abstand 2.569 Å (ber. für AsS-/AsAs-Einfachbindungen 2.25/2.42 Å). Die As_4S_4-Struktur lässt sich auch im Sinne der Formel (b) von einem As_4-Tetraeder ableiten, bei dem in vier der sechs As–As-Bindungen Schwefel eingelagert ist. Außer α- und β-As_4S_4 (D_{2d}-Symmetrie) kennt man noch γ-As_4S_4 mit β-P_4S_4 Struktur (c) (C_S-Symmetrie; gewinnbar durch Abschrecken einer As_4S_4-Schmelze; Umkristallisation aus CS_2).



(a) α; β-As_4S_4 (b) (c) γ-As_4S_4 (d) As_4S_5 (e) $As_4S_6^{2-}$

Abb. 14.104

Eigenschaften. Mischungen mit Salpeter setzen sich beim Erhitzen unter starker Wärmeentwicklung und blendend weißer Lichterscheinung zu Arsenik und Schwefeldioxid um ($As_4S_4 + 14\,O \longrightarrow 2\,As_2O_3 + 4\,SO_2$). Bei der Behandlung von As_4S_4 mit Piperidin entsteht das Piperidiniumsalz des Ions $As_4S_6^{2-}$ (e), das sich von As_4S_4 (a) durch Ersatz einer AsAs-Gruppe gegen zwei AsS^--Reste ableitet (analog gebaut ist $As_4S_6^{2-}$). Es geht beim Ansäuern mit Salzsäure in As_4S_5 (d) über: $As_4S_6^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow As_4S_5 + H_2S$. Von MF_5 (M = As, Sb) wird As_4S_4 in flüssigem Schwefeldioxid zu $As_3S_4^+$ oxidiert (isoliert in Form von gelbem $[As_3S_4]^+[SbF_6]^-$). Die Struktur des Kations entspricht der des isoelektronischen Moleküls As_4S_3 (Ersatz eines As-Atoms des As_3-Dreirings durch S^+). Analog gebaut ist $As_3Se_4^+$. Verwendung. Rotglas wird hauptsächlich in

der Gerberei zur Enthaarung von Fellen (weißes Handschuhleder), in kleineren Mengen in der Malerei und bei Feuerwerksätzen (Weißfeuer) verwendet.

Tetraarsenpentasulfid As_4S_5 bildet sich durch Sulfurierung von As_4S_3 mit Schwefel, sowie bei der Behandlung von As_4S_4 zunächst mit Piperidin, dann mit Salzsäure (s. oben) und besitzt die Struktur (d) (analog ist β-P_4S_5 gebaut; C_{2v}-Symmetrie; vgl. S. 896).

Diarsentrisulfid As_2S_3 (»Auripigment«, »Rauschgelb«, »gelbe Arsenblende«, »Orpigment«; häufig kurz »Arsentrisulfid« genannt). Darstellung. As_2S_3 lässt sich durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in dem der Formel entsprechenden Mengenverhältnis darstellen: $2\,As + 3\,S \longrightarrow As_2S_3 + 169\,kJ$. Auch entsteht es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Arseniger Säure: $2\,As(OH)_3 + 3\,H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6\,H_2O$ (beim Einleiten von H_2S in eine nicht angesäuerte $As(OH)_3$-Lösung fällt As_2S_3 nicht aus, sondern bildet eine intensiv gelbe, kolloide Lösung; vgl. S. 181). Das in der Technik durch Sublimieren von Arsenik und Schwefel erhaltene »Operment« (»Gelbglas«) enthält nur geringe Mengen Trisulfid und besteht im wesentlichen aus unverändertem Trioxid; daher ist es zum Unterschied vom reinen Trisulfid (s. unten) giftig. –

Eigenschaften. Arsentrisulfid As_2S_3 stellt eine zitronengelbe Verbindung dar, die bei 170 °C in eine rote Modifikation übergeht, bei 327 °C zu einer roten Flüssigkeit schmilzt und bei Ausschluss von Luft bei 710 °C siedet. Es sublimiert wie As_2O_3 (s. dort) bereits weit unterhalb des Schmelzpunktes. Der Dampf besteht aus As_4S_6-Molekülen, die die gleiche Gestalt wie die As_4O_6-Moleküle (S. 963) besitzen (AsS-Abstand 2.25 Å; ber. für Einfachbindung 2.25 Å). Kristallisiertes As_2S_3 bildet wie das monokline As_2O_3 ein Schichtengitter (vgl. Abb. 14.103c; analog gebaut ist As_2Se_3). Unter dem Namen »Königsgelb« (reines Arsentrisulfid) und »Operment« (verballhornt aus Auripigment) wird es als Malerfarbe verwendet. Das in der Natur vorkommende Auripigment weist eine schöne goldglänzende Farbe auf. An der Luft brennt As_4S_6 unter Bildung von As_4O_6 ($As_4S_6 + 9\,O_2 \longrightarrow As_4O_6 + 6\,SO_2$). Da Arsentrisulfid in Wasser und Säuren unlöslich ist, wird es von der Magensäure nicht gelöst, so dass es vom menschlichen Organismus nicht in nennenswerten Mengen aufgenommen wird und daher auch nicht giftig wirkt. Leichtlöslich ist es in Alkalisulfid und Ammoniumsulfidlösungen unter Bildung von Thioarseniten (s. unten).

Diarsenpentasulfid As_2S_5 (häufig kurz »Arsenpentasulfid« genannt). Leitet man bei Zimmertemperatur in eine stark salzsaure Lösung von Arsensäure in raschem Strome Schwefelwasserstoff ein, so fällt alles Arsen als hellgelbes Pulver der Zusammensetzung As_2S_5 aus: $2\,H_3AsO_4 + 5\,H_2S \longrightarrow As_2S_5 + 8\,H_2O$. Das rasche Einleiten von H_2S ist erforderlich, damit die primär gemäß $H_3AsO_4 + H_2S \longrightarrow H_3AsO_3S + H_2O$ entstehende Thioarsensäure H_3AsO_3S weiter zu H_3AsS_4 ($2\,H_3AsS_4 \longrightarrow 3\,H_2S + As_2S_5$) sulfuriert wird, bevor sie gemäß $H_3AsO_3S \longrightarrow H_3AsO_3 + S$ zerfällt und damit zur Bildung von $As_2S_3 + 2\,S$ an Stelle von As_2S_5 Veranlassung gibt: $H_3AsO_3 + 3\,H_2S \longrightarrow 3\,H_2O + H_3AsS_3$ ($2\,H_3AsS_3 \longrightarrow 3\,H_2S + As_2S_3$). Das bei 100 °C in As_2S_3 und Schwefel zerfallende As_2S_5 ist in Wasser und Säuren unlöslich. In Alkalisulfidlösungen ist es analog dem Arsentrisulfid leicht unter Bildung von Thioarsenaten löslich (s. nachfolgend).

Thioarsenite und Thioarsenate. Arsentrioxid und Arsenpentaoxid setzen sich als Säureanhydride leicht mit Alkalien unter Bildung löslicher Arsenite und Arsenate um:

$$As_2O_3 + 6\,OH^- \longrightarrow 2\,AsO_3^{3-} + 3\,H_2O; \quad As_2O_5 + 6\,OH^- \longrightarrow 2\,AsO_4^{3-} + 3\,H_2O.$$

Noch stärker ausgeprägt ist dieser »saure Charakter« bei den entsprechenden Sulfiden. So lösen sich diese z. B. in Sulfidlösungen ganz entsprechend unter Bildung von Thioarseniten AsS_3^{3-} und Thioarsenaten AsS_4^{3-} auf (mit Alkalien M^IOH entstehen »Oxothioarsenite« bzw. »Oxothioarse-

nate« $AsOS_2^{3-}$, AsO_2S^{3-} bzw. $AsOS_3^{3-}$, $AsO_2S_2^{3-}$, AsO_3S^{3-}):

$$As_2S_3 + 6\,SH^- \longrightarrow 2\,AsS_3^{3-} + 3\,H_2S; \quad As_2S_5 + 6\,SH^- \longrightarrow 2\,AsS_4^{3-} + 3\,H_2S.$$

Behandelt man Arsentrisulfid mit schwefelhaltigen Sulfidlösungen (z. B. »gelbem Schwefelammon«, d. h. Polysulfidlösungen), so bilden sich infolge Anlagerung von Schwefel nicht Thioarsenite, sondern Thioarsenate:

$$As_2S_3 + 6\,SH^- + 2\,S \longrightarrow 2\,AsS_4^{3-} + 3\,H_2S.$$

Der AsS-Abstand im tetraedrischen Thioarsenat-Ion AsS_4^{3-} beträgt 2.22 Å und entspricht damit einer Einfachbindung. Das AsS_3^{3-}-Ion bildet wie das AsO_3^{3-}-Ion eine trigonale Pyramide (As an der Spitze).

Vom Thioarsenit leiten sich Polythioarsenite $[AsS_2^-]_x$ ab (Struktur: −S−AsS−S−AsS−S−AsS−; auch geschlossen zum 6 gliederigen Ring), vom Thioarsenat Metathioarsenate $[AsS_3^-]_n$ mit sechs- und achtgliederigen As_nS_n-Ringen ($n = 3, 4$; Sessel- bzw. Kronenform; analog: $[AsSe_2^-]_x$, $[AsSe_3^-]_x$). Als weitere Thioarsenite seien genannt: $As_8S_{13}^{2-}$ (K-, Rb-Salz: As_3S_3-Ringe enthaltende Doppelkette; Cs-Salz: As_4S_4-Ringe enthaltende Schicht), $SAsS_7^-$ (Alkalimetallsalze: abgeleitet von S_8 durch Ersatz eines S-Atoms gegen eine SAs-Gruppe), $As_2S_6^{2-}$ (sesselförmiger $As(S_2)_2As$-Ring; die As-Atome tragen exoständige S-Atome), $As_2S_4^{2-}$ (planarer $As(S)_2As$-Ring; die As-Atome tragen exoständige S-Atome in cis-Stellung).

Die aus den Thioarseniten und Thioarsenaten bei der Umsetzung mit HCl in Et_2O entstehnden etherischen Lösungen der freien Säuren H_3AsS_3 und H_3AsS_4 sind nicht sehr beständig, sondern zerfallen schon bei tiefen Temperaturen unter Schwefelwasserstoffabspaltung und Bildung der »Anhydrosulfide« As_2S_3 und As_2S_5:

$$2\,H_3AsS_3 \rightleftharpoons 3\,H_2S + As_2S_3; \quad 2\,H_3AsS_4 \rightleftharpoons 3\,H_2S + As_2S_5.$$

Der Vorgang entspricht der – weniger leicht erfolgenden – Abspaltung von Wasser aus den wässrigen Lösungen der Sauerstoffsäuren unter Bildung der Anhydride As_2O_3 und As_2O_5:

$$2\,H_3AsO_3 \rightleftharpoons 3\,H_2O + As_2O_3; \quad 2\,H_3AsO_4 \rightleftharpoons 3\,H_2O + As_2O_5.$$

3.4.4 Oxide und Sauerstoffsäuren des Antimons

Diantimontrioxid Sb_2O_3 (»Antimontrioxid«) kommt in der Natur sowohl als niedermolekularer kubischer Senarmontit wie als hochmolekularer orthorhombischer Valentinit (Antimonblüte, Weißspießglanz) vor. Die Darstellung kann durch Verbrennen von Antimon an der Luft ($2\,Sb + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Sb_2O_3 + 721.0\,kJ$) sowie durch Hydrolyse von Antimontrichlorid in siedender Sodalösung ($2\,SbCl_3 + 3\,HOH \rightleftharpoons Sb_2O_3 + 6\,HCl$; $6\,HCl + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow 6\,NaCl + 3\,CO_2 + 3\,H_2O$) erfolgen. Das in letzterem Falle entstehende »Algarotpulver« wurde früher als Heilmittel verwandt.

Physikalische Eigenschaften (Tab. 14.14). Antimontrioxid stellt ein weißes, beim Erhitzen gelb und beim Erkalten wieder weiß werdendes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver (es lösen sich nur 10^{-5} mol l^{-1}) vom Schmelzpunkt 655 °C und Siedepunkt 1425 °C dar. Wie Arsentrioxid existiert es in zwei enantiotropen Modifikationen, einer kubischen ($\Delta H_f = -720.3\,kJ\,mol^{-1}$) und einer nur 12.0 kJ mol^{-1} energiereicheren orthorhombischen Form ($\Delta H_f = -708.5\,kJ\,mol^{-1}$), deren Umwandlungspunkt bei 606 °C liegt:

$$\underset{\text{fest (kubisch)}}{(Sb_2O_3)_2} \xrightleftharpoons{606\ °C} \underset{\text{fest (orthorhombisch)}}{(Sb_2O_3)_x} \xrightleftharpoons{655\ °C} \underset{\text{flüssig}}{(Sb_2O_3)_2} \xrightleftharpoons{1425\ °C} \underset{\text{gasförmig}}{(Sb_2O_3)_2} \xrightleftharpoons{\text{hohe Temp.}} \underset{\text{gasförmig}}{Sb_2O_3}.$$

Strukturen. Antimontrioxid-Dampf besteht nach Dampfdichtebestimmungen bei 1560 °C überwiegend aus Sb_4O_6-Molekülen, die analog P_4O_6 und As_4O_6 (s. dort) strukturiert sind (SbO-Abstand 2.00 Å, ber. für Einfachbindung 2.07 Å). Aus ebensolchen Molekülen ist die kubische Senarmontit-Form $(Sb_2O_3)_2$ (Dichte = 5.20 g cm^{-3}) aufgebaut, während die orthorhombische Valentinit-Form $(Sb_2O_3)_x$ (Dichte = 5.79 g cm^{-3}) wie die monokline Arsentrioxid-Form hochmolekular ist, aber – anders als blattförmiges $(As_2O_3)_x$ (in zwei Richtungen miteinander kondensierte 12 gliederige As_6O_6-Ringe, Abb. 14.103) – Bandmoleküle nachfolgenden Typs bildet (in einer Richtung miteinander anellierte achtgliederige Sb_4O_4-Ringe).

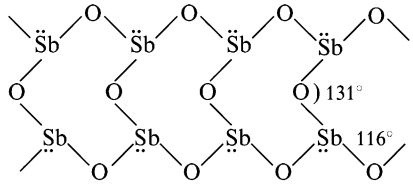


Abb. 14.105

Jedes Antimonatom der pyramidalen SbO_3-Gruppen (SbO-Abstand 2.01 Å; OSbO-Winkel 80, 92, 98°) ist hierbei zusätzlich schwach mit jeweils einem weiteren O-Atom aus dem gleichen und einem benachbarten Sb_2O_3-Band verknüpft (SbO-Abstände 2.62, 2.52 Å; Koordinationszahl von Sb: 3 + 2).

Chemische Eigenschaften. Beim Glühen an der Luft (700–1000 °C) nimmt – amphoter wirkendes – Antimontrioxid weiteren Sauerstoff unter Oxidation zu Antimontetraoxid Sb_2O_4 auf (s. unten). Andererseits lässt es sich leicht zum Metall reduzieren, z. B. durch Erhitzen mit Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxid oder Kaliumcyanid. In Weinsäure ist Sb_2O_3 unter Komplexsalzbildung löslich; mit dem Kaliumsalz der Weinsäure HOOC−CHOH−CHOH−COOH (S. 449) bildet es etwa »Brechweinstein« (Kalium-antimon-tartrat): $K[C_4H_5O_6] + \frac{1}{2}\,Sb_2O_3 \longrightarrow K[C_4H_2O_6Sb(OH_2)] \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$.

Verwendung. Sb_2O_3 wird u. a. als Flammschutzmittel für Kunststoffe, Papier, Bilder usw. sowie als Trübungsmittel bei farblosem Email genutzt.

Antimonige Säure H_3SbO_3/Antimonhydroxid $Sb(OH)_3$. Als amphoteres Oxid bildet Sb_2O_3 sowohl mit starken Basen als auch mit starken Säuren salzartige Verbindungen. Sie leiten sich von einer (hypothetischen) wasserreicheren Form der Antimonigen Säure $H_3SbO_3 \cdot H_2O = HSb(OH)_4$ (»Tetrahydroxoantimon(III)-säure«) bzw. vom (hypothetischen) Antimontrihydroxid $Sb(OH)_3$ ab. Das Oxid Sb_2O_3 wirkt amphoter. Der saure Charakter des Antimontrioxids zeigt sich etwa in der Löslichkeit in Alkalilaugen, worin Antimonite $M^ISb(OH)_4$ gebildet werden ($Sb_2O_3 + 2\,MOH + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,MSb(OH)_4$), die ihrerseits zu »Metaantimoniten« M^ISbO_2 entwässert werden können (vgl. Metaarsenite, S. 965). Der basische Charakter ist nur schwach ausgeprägt. So löst sich Antimontrioxid nicht in verdünnter, wohl aber in konzentrierter starker Säure HX (X = Äquivalent eines Säurerestes) unter Bildung von Antimonoxid-Salzen (früher »Antimonyl-Salze«) SbOX bzw. Antimon-Salzen SbX_3 ($Sb_2O_3 + 2\,HX \longrightarrow 2\,SbOX + H_2O$; $SbOX + 2\,HX \longrightarrow SbX_3 + H_2O$) wie z. B.: $(SbO)_2SO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, $SbONO_3$, $Sb(NO_3)_3$, $SbCl_3$, $SbCl_4^-$. Die Existenz von Antimoniten und Antimonoxid-Salzen zeigt, dass die Antimonige Säure (Antimontrihydroxid) wie das zugrunde liegende Anhydrid Sb_2O_3 als Säure und Base zu wirken imstande ist ($pK_S = 11$; $pK_B < 14$); schematisch:

$$H^+ + Sb(OH)_4^- \underset{+\,H_2O}{\overset{-\,H_2O}{\rightleftharpoons}} Sb(OH)_3 \underset{+\,H_2O}{\overset{-\,H_2O}{\rightleftharpoons}} SbO^+ + OH^-.$$

Ob $Sb(OH)_3$ tatsächlich in wässeriger Lösung existiert, ist fraglich (vgl. hierzu $Bi(OH)_3$, S. 975). Versucht man $Sb(OH)_3$ durch Ansäuern von Antimonit-Lösung oder durch hydrolytische Zersetzung von Antimonoxid-Salzlösungen herzustellen ($Sb(OH)_4^- + H^+ \longrightarrow Sb(OH)_3 + H_2O$; $SbO^+ + H_2O + OH^- \longrightarrow Sb(OH)_3$), so erhält man voluminöse, weiße, gelartige Niederschläge (»Antimon(III)-oxid-Hydrate«) $Sb_2O_3 \cdot x\,H_2O$, die wechselnde Mengen Wasser enthalten und allmählich, selbst unter Wasser, in das kristalline Oxid Sb_2O_3 übergehen. Hierbei treten als Stufen zwischen der Antimonigen Säure $Sb_2O_3 \cdot 3\,H_2O = 2\,H_3SbO_3$ und dem Antimontrioxid $(Sb_2O_3)_x$ auch Polyantimonige Säuren $(Sb_2O_3)_n \cdot H_2O = H_2Sb_{2n}O_{3n+1}$ auf, wie die Isolierung von Natriumpolyantimoniten des Typus $Na_2Sb_4O_7$ ($n = 2$) oder $Na_2Sb_6O_{10}$ ($n = 3$) aus solchen Lösungen zeigt.

Diantimonpentaoxid Sb_2O_5 (»Antimonpentaoxid«) kann durch Dehydratisierung seines farblosen Hydrats $Sb_2O_5 \cdot x\,H_2O$ gewonnen werden, das ausfällt, wenn man etwa Antimonpentachlorid mit Wasser hydrolytisch zersetzt ($2\,SbCl_5 + (5 + x)\,H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 \cdot x\,H_2O + 10\,HCl$) oder Antimon mit konzentrierter Salpetersäure oxidiert ($2\,Sb + 5\,O + x\,H_2O \longrightarrow Sb_2O_5 \cdot x\,H_2O$). Die bei 600–700 °C durchgeführte Entwässerung muß hierbei zur Unterdrückung des bei hohen Temperaturen einsetzenden Zerfalls des Pentaoxids ($Sb_2O_5 \longrightarrow Sb_2O_4 + \frac{1}{2}\,O_2$) bei hohem Sauerstoffdruck (2000 bar) durchgeführt werden. Auch aus Sb_2O_3 bzw. Sb_2O_4 ist Sb_2O_5 unter den angegebenen Bedingungen (600 °C, 2000 bar O_2) zugänglich. Man erhält hierbei Sb_2O_5 zunächst in Form eines gelben mikrokristallinen Pulvers und nach wochenlangem Tempern unter Sauerstoffdruck in Form kleiner Kriställchen (Dichte = $6.7\,g\,cm^{-3}$; vgl. Tab. 14.14).

Während Phosphor in $(P_2O_5)_x$ nur tetraedrisch und Arsen in $(As_2O_5)_x$ zur Hälfte tetraedrisch, zur Hälfte oktaedrisch von Sauerstoff umgeben ist (S. 898 und S. 966), ist Antimon in $(Sb_2O_5)_x$ durchgehend oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert, wobei die SbO_6-Oktaeder über gemeinsame O-Atome ecken- und kantenverknüpft sind.

Antimonsäure H_3SbO_4. In Wasser ist Antimonpentaoxid ($\Delta H_f = -972.6\,kJ\,mol^{-1}$) sehr schwer löslich. Die Lösung rötet blaues Lackmuspapier und enthält wohl eine wasserreichere Form der Antimonsäure $H_3SbO_4 \cdot 2\,H_2O = HSb(OH)_6$ (»Hexahydroxoantimon(V)-säure«). Diese ist eine einbasige Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ($pK_S = 2.55$) und bildet Salze (»Hexahydroxo-antimonate(V)«) des Typus $M^I[Sb(OH)_6]$. Das lösliche Kaliumsalz $K[Sb(OH)_6]$ dient in der analytischen Chemie als Reagens auf Natrium-Ionen, da Natrium-hexahydroxoantimonat $Na[Sb(OH)_6]$ schwer löslich ist. Die durch Zusammenschmelzen von Antimonpentaoxid und Metalloxid erhältlichen Antimonate leiten sich großenteils von der wasserärmeren, formelmäßig der Phosphorsäure H_3PO_4 entsprechenden Orthoform H_3SbO_4 bzw. einer noch wasserärmeren Pyroform $H_4Sb_2O_7$ bzw. Metaform $HSbO_3$ ab, die alle in freiem Zustand nicht bekannt sind. Erwähnt sei hier etwa das durch Zusammenschmelzen von Brechweinstein, Bleinitrat und Kochsalz entstehende basische Bleiantimonat $Pb_3(SbO_4)_2$, das unter dem Namen »Neapelgelb« als licht-, temperatur- und alkalibeständige, aber säurelabile Künstler- und Zementfarbe dient. Als weitere Antimonate seien erwähnt: $LiSbO_3$ (kantenverknüpfte SbO_6-Oktaeder), $NaSbO_3$ (Ilmenit-Struktur, S. 1802), Li_3SbO_4 (NaCl-Struktur mit Li^+, Sb^V anstelle von Na^+ und O^{2-} anstelle Cl^-), $AlSbO_4$ (Rutil-Struktur, S. 135).

Die Antimonsäure $HSb(OH)_6$ ist ein Glied in der Reihe der Säuren $H_{12-n}EO_6$ (n = Wertigkeit des Elements E) von Zinn bis Xenon in der 5. Periode des Periodensystems: H_8SnO_6(= $H_2[Sn(OH)_6]$) (S. 1182); H_7SbO_6(= $H[Sb(OH)_6]$) (s. oben); H_6TeO_6(= $Te(OH)_6$) (S. 723); H_5IO_6(= $IO(OH)_5$) (S. 527); H_4XeO_6(= $XeO_2(OH)_4$) (S. 470). Sie unterscheiden sich wegen ihres andersartigen Baus in ihren Eigenschaften wesentlich von den leichteren Homologen, der Germanium-, Arsen-, Selen- und Perbromsäure. Auch die von den wasserärmeren Formen der Antimonsäure, wie H_3SbO_4, $H_4Sb_2O_7$, $H_5Sb_3O_{10}$ und $H_nSb_nO_{3n}$, abgeleiteten Antimonate sind ganz anders gebaut als die entsprechenden Phosphate, da Sb in diesen Oxosalzen zum Unterschied von P nicht die Koordinationszahl 4, sondern die Koordinationszahl 6 anstrebt, sodass

z. B. bei den Polyantimonaten keine kettenförmige Aneinanderreihung von SbO_4-Einheiten, sondern eine Raumnetzverknüpfung von SbO_6-Baugruppen vorliegt.

Diantimontetraoxid Sb_2O_4 (»Antimondioxid«). Sb_2O_5 geht beim Erhitzen auf über 800 °C ohne zu schmelzen in Sb_2O_4 über, das auch aus Sb_2O_3 bei 500 °C an der Luft entsteht:

$$\frac{1}{2}\,O_2 + Sb_2O_3 \longrightarrow Sb_2O_4 + 187\,kJ; \quad 64\,kJ + Sb_2O_5 \longrightarrow Sb_2O_4 + \frac{1}{2}\,O_2.$$

Antimontetraoxid (in der Natur als orthorhombischen Cervantit) fällt als weißes, in der Hitze gelb und beim Erkalten wieder weiß werdendes, in Wasser unlösliches Pulver an, das sich durch Glühen mit Kohle ($Sb_2O_4 + 4\,C \longrightarrow 2\,Sb + 4\,CO$) oder Kaliumcyanid ($Sb_2O_4 + 4\,KCN \longrightarrow 2\,Sb + 4\,KOCN$) zu metallischem Antimon reduzieren lässt. Sb_2O_4 (Dichte $= 6.59\,g\,cm^{-3}$) ist ein Mischoxid aus Sb_2O_3 und Sb_2O_5 und bildet eine mit dem Antimon (III)-niobat (V) $SbNbO_4$ bzw. -tantalat (V) $SbTaO_4$ isotype Struktur $Sb^{III}Sb^{V}O_4$, die sich aus Schichten von miteinander eckenverknüpften $SbVO_6$-Oktaedern aufbaut, wobei die Schichten ihrerseits über Sb (III)-Atome zusammengehalten werden. Die Sb (III)-Atome bilden hierbei mit vier O-Atomen (je zwei aus einer oberen und einer unteren Sb (V)-haltigen Sauerstoffschicht) eine stark verzerrte quadratische Pyramide SbO_4 (Sb an der Pyramidenspitze).

3.4.5 Sulfide und Thiosäuren des Antimons

Diantimonpentasulfid Sb_2S_5 (»Antimonpentasulfid«, vgl. Tab. 14.14). Die technische Darstellung von Sb_2S_5 erfolgt durch Zersetzung von Natriumthioantimonat (»Schlippesches Salz«, s. unten) mit Säuren:

$$2\,SbS_4^{3-} + 6\,H^+ \longrightarrow Sb_2S_5 + 3\,H_2S$$

Das Pentasulfid, dessen Struktur und wahre Identität unbekannt sind, diente früher als »Goldschwefel« zum Vulkanisieren von Kautschuk und gab den so erhaltenen Gummiwaren die charakteristische rote Farbe. Heute vulkanisiert man mit anderen Stoffen und erzeugt die orangerote Farbe durch Fe_2O_3 oder organische Farbstoffe. »Sb_2S_5« findet noch Verwendung bei der Zündholzfabrikation sowie bei Feuerwerken. Die durch Umsetzung von Antimon mit überschüssigem Schwefel bei 500–900 °C erhältlichen goldenfarbigen bis hochroten Produkte enthalten neben Sb_2S_3 und Sb_2OS_3 offensichtlich Diantimontetrasulfid $Sb_2S_4 = Sb^{III}Sb^{V}S_4$ (»Antimondisulfid«, vgl. Tab. 14.14). Das Produkt dient als Flammschutzmittel für Kunststoffe und Gummiwaren.

Thioantimonite und Thioantimonate. Wie die entsprechenden Arsensulfide lösen sich Sb_2S_3 und Sb_2S_5 in Alkalimetall- bzw. Ammoniumsulfid-Lösungen unter Bildung von »Thioantimoniten« und »-aten« auf:

$$Sb_2S_3 + 6\,SH^- \longrightarrow 2\,SbS_3^{3-} + 3\,H_2S; \quad Sb_2S_5 + 6\,SH^- \longrightarrow 2\,SbS_4^{3-} + 3\,H_2S$$

Vom Thioantimonit SbS_3^{3-} (pyramidal) leiten sich Polythioantimonite $[SbS_2^-]_x$ ab, die teils kettenförmig (z. B. $KSbS_2$; analog $KSbSe_2$), teils schichtförmig gebaut sind (z. B. $NaSbS_2$). Als weitere Thioantimonite seien genannt $[Sb_3S_5^-]_x$, $[Sb_4S_7^{2-}]_x$, $[Sb_5S_9^{3-}]_x$ und $[Sb_8S_{13}^{3-}]_x$ (jeweils mit Ketten-, Schicht- und/oder Raumstruktur; analog: Selenantimonite)

Thioantimonat SbS_4^{3-} (tetraedrisch) liegt dem hellgelben »Schlippe-Salz« $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$ (Smp. 87 °C; Sdp. 234 °C, Zers.) zugrunde, das als Verstärker in der Photographie und als Einkristall in der Elektronik genutzt wird. Seine Darstellung erfolgt durch Kochen von Grauspießglanz-Pulver mit Schwefel und Natronlauge; hierbei setzen sich S_8 und NaOH teilweise zu Natriumsulfid um, welches dann mit Sb_2S_3 bei gleichzeitiger Einwirkung von S_8 Thioantimonat bildet: $Sb_2S_3 + 3\,S^{2-} + 2\,S \longrightarrow 2\,SbS_4^{3-}$. $Na_3SbS_4 \cdot 9\,H_2O$ kristallisiert aus der Lösung bei Erkalten aus.

Die aus den Thioantimoniten und -antimonaten durch Umsetzung mit HCl in Et_2O zugänglichen etherischen Lösungen der Säuren H_3SbS_3 und H_3SbS_4 sind nicht sehr beständig und zerfallen schon bei tiefen Temperaturen unter H_2S-Abspaltung und Bildung der »Anhydrosulfide« Sb_2Sb_3 und Sb_2S_5 (vgl. H_3AsS_3 und H_3AsS_4).

Diantimontrisulfid Sb_2S_3 (»Antimontrisulfid«; Tab. 14.14) entsteht durch Zusammenschmelzen der Elemente oder beim Einleiten von H_2S in angesäuerte Lösungen des dreiwertigen Antimons als orangerote Verbindung: $2\,Sb + 3\,S \longrightarrow Sb_2S_3 + 147\,kJ$, die bei 547 °C siedet und sich beim Erhitzen unter Luftabschluss in die beständigere grauschwarze Modifikation (Grauspießglanz) umwandelt: Sb_2S_3(orangerot) $\longrightarrow$ Sb_2S_3(grauschwarz) + 28 kJ. Die Grauspießglanz-Form Sb_2S_3 bildet in Übereinstimmung mit ihrer spießförmigen Kristallstruktur Bandmoleküle, deren Atomanordnung sich von der des Weißspießglanzes Sb_2O_3 (S. 970) unterscheidet, und zwar sind jeweils zwei Bänder des Typs (a) über die exocyclischen S-Atome und die benachbarten Sb-Atome im Sinne von (b) so verknüpft, dass die betreffenden Sb-Atome quadratisch-pyramidal von Schwefel umgeben sind. Die verbleibenden Sb-Atome bilden mit drei S-Atomen eine trigonale Pyramide (vgl. Abb. 14.106).

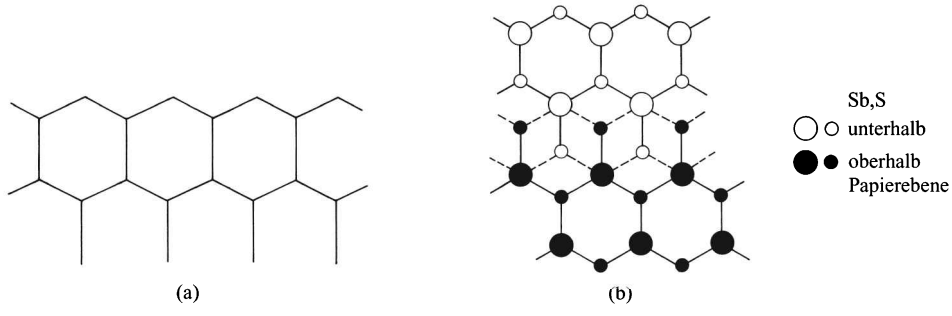


Abb. 14.106

Zum Unterschied von weniger basischem As_2S_3 ist Sb_2S_3 in starken Säuren löslich (vgl. S. 969). Man verwendet Sb_2S_3 für die Produktion von Streichhölzern (s. dort), Munition, Explosivstoffen, Pyrotechnika, rubinrotem Glas, als Farbstoff für Kunststoffe sowie als Flammenschutzmittel.

3.4.6 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bismuts

Dibismuttrioxid Bi_2O_3 (»Bismuttrioxid«) findet sich in der Natur hochmolekular als monokliner »Bismit« und niedermolekular als kubischer »Sillenit«.

Darstellung. Versetzt man eine »Bismut-Salzlösung« (s. unten) mit einer Alkali-Hydroxid-Lösung, so fällt Bismut(III)-oxid-Hydrat $Bi_2O_3 \cdot x\,H_2O$ als weißer, flockiger Niederschlag aus. Beim Erhitzen entsteht hieraus das wasserfreie, in der Kälte gelbe, in der Hitze rotbraune, monokline α-Bi_2O_3 ($\Delta H_f = -574.26\,kJ\,mol^{-1}$), das auch durch Verbrennen von Bismut an der Luft und durch Erhitzen von Bismut(III)-nitrat und -carbonat gewonnen werden kann.

Physikalische Eigenschaften. Monoklines α-Bi_2O_3 geht bei 729 °C in kubisches δ-Bi_2O_3 über, das bei 824 °C schmilzt und bei 1890 °C siedet. Durch rasches Abkühlen der Schmelze auf 650 bzw. 639 °C bilden sich als metastabile Phasen β-Bi_2O_3 bzw. γ-Bi_2O_3, die sich beim Tempern um 600 °C in α-Bi_2O_3 zurückverwandeln (vgl. Abb. 14.107).

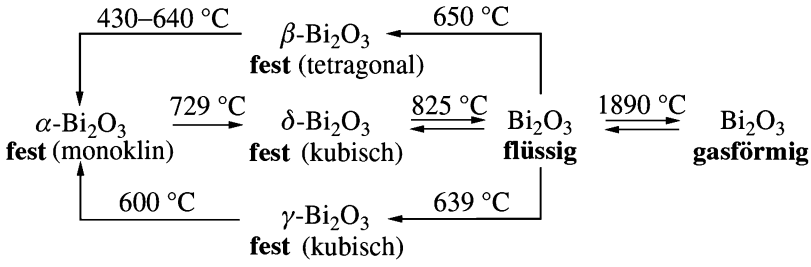


Abb. 14.107

Strukturen. In α-Bi_2O_3 sind BiO_6-Oktaeder (verzerrt wegen des freien Bi-Elektronenpaars) und $:BiO_5$-Pseudooktaeder über gemeinsame Ecken und Kanten zu einer Schichtstruktur verknüpft. δ-Bi_2O_3 besitzt eine Raumstruktur, und zwar eine Fluorit-(CaF_2-)Struktur mit statistisch verteilten O-Atomlücken: Bi_2O_3 (wegen seiner Fehlstellen ist δ-Bi_2O_3 bei höheren Temperaturen ein Leiter für O^{2-}-Ionen). Die gleiche Struktur – aber mit geordneten Atomlücken – kommt β-Bi_2O_3 zu, wogegen γ-Bi_2O_3 eine komplizierte Struktur aufweist. –

Chemische Eigenschaften. Die Oxidation von Bi_2O_3 gelingt nur mit starken Oxidationsmitteln (vgl. Potentialdiagramm, S. 962). Sauerstoff führt Bi_2O_3 bei 800 °C in Oxide Bi_2O_{3+x} über (x bis 0.5), die beim langsamen Abkühlen unter O_2-Abgabe schließlich in γ-Bi_2O_3 übergehen. In den sauerstoffreichen Bi_2O_3-Formen sind einige Leerstellen in δ-Bi_2O_3 (s. oben) durch O-Atome besetzt (partielle Oxidation einiger Bi(III)- zu Bi(V)-Ionen; bezüglich der Oxidation von Bi_2O_3 zu Bi_2O_5 vgl. weiter unten). Bismuttrioxid (unlöslich in Wasser) ist zum Unterschied von den sauren Trioxiden des Stickstoffs und Phosphors sowie amphoteren Trioxiden des Arsens und Antimons ein ausgesprochen basisches Oxid. Es löst sich daher nur in Säuren und praktisch nicht in Basen (s. unten). Jedoch kann man es durch Zusammenschmelzen mit basischen Oxiden in Bismutite überführen. So bildet sich etwa beim 20-stündigen Erhitzen eines Gemischs von Li_2O und Bi_2O_3 farbloses, kristallines Li_3BiO_3, welches neben Li^+-Kationen isolierte pyramidale BiO_3^{3-}-Anionen enthält. In entsprechender Weise lassen sich aus Ag_2O und Bi_2O_3 unter O_2-Druck (1000 bar) bei 500–530 °C farblose Kristalle von Ag_5BiO_4 und Ag_3BiO_3 gewinnen. In ersterem Salz liegen isolierte $Bi_2O_8^{2-}$-Anionen vor (quadratische BiO_4-Pyramiden mit gemeinsamer Kante und *trans*-ständigen Pyramidenspitzen), welche in letzterem Salz über gemeinsame O-Atome zu einem dreidimensionalen Polymeren verknüpft sind.

Bismutige Säure H_3BiO_3/Bismuttrihydroxid $Bi(OH)_3$. Löst man Bi_2O_3 oder Bi in Salpetersäure auf, so scheiden sich aus der eingedampften Lösung große, durchscheinende, farblose Kristalle der Zusammensetzung $Bi(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ aus, die mit Metallnitraten Doppelsalze des Typus $M_3[Bi(NO_3)_6] \cdot 24\,H_2O$, mit Thioharnstoff Dikationen $Bi(NO_3)[SC(NH_2)]_5^{2+}$ zu bilden vermögen. Aus der Lösung von Bismuttrioxid (oder Bismut) in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhält man feine weiße Nadeln von $Bi_2(SO_4)_3 \cdot x\,H_2O$, aus der Lösung von Bi_2O_3 in Trifluormethansulfonsäure $HOSO_2CF_3$ = HOTf farblose Stäbchen $Bi(OTf)_3 \cdot 9\,H_2O = Bi(H_2O)_9^{3+}[OTf^-]_3$ mit dem $Bi(H_2O)_9^{3+}$-Ion (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch; in ersteren beiden Salzen ist Bi^{3+} durch H_2O und NO_3^- bzw. SO_4^{2-} ebenfalls neunfach koordiniert). Durch Wasser werden diese Salze zu basischen Salzen wie $BiO(NO_3) \cdot H_2O$ (s. unten) hydrolysiert. Ein solches basisches Nitrat dient unter dem Namen »Magisterium bismuti« (»Bismutum subnitricum«) seit langem als gelindes Darmdesinfiziens sowie in der Wund- und Hautbehandlung. Mit $EDTA^{4-}$ bildet Bi(III) einen Komplex $Bi(EDTA)^-$, der zur komplexometrischen Bestimmung von Bismut herangezogen werden kann.

Wässerige Bismut-Salzlösungen (bevorzugt Lösungen des Perchlorats $Bi(ClO_4)_3$, da ClO_4^- anders als etwa NO_3^- nicht zur Komplexbildung mit Bi^{3+} neigt) enthalten – in Abhängigkeit

von der Wasserstoffionen- und der Salzkonzentration – unterschiedliche Mengen verschiedener einkerniger (»mononuklearer«) bzw. mehrkerniger (»polynuklearer«), hydratisierter bismuthaltiger Spezies u. a. des Typus Bi^{3+}, $Bi(OH)^{2+}$, $Bi(OH)_2^+$, $Bi(OH)_3$, $Bi(OH)_4^-$, **$Bi_6O_4(OH)_4^{6+}$**, $Bi_9O_n(OH)_m^{5+/6+/7+/}$ (fett: wichtigste Spezies). Hierbei existieren die mononuklearen Teilchen in nennenswertem Ausmaße nur in sehr verdünnten Lösungen (< 0.0001-molar). Sie stehen wie folgt miteinander im Gleichgewicht (die Summe der Bi^{3+}-Liganden H_2O = aq und OH^- ist jeweils neun, die pH-Angaben beziehen sich auf 10^{-5}-molare Lösungen):

$$\underset{\text{pH: } < 3}{[Bi^{3+}]_{aq}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{0\text{–}4}{[Bi(OH)^{2+}]_{aq}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{1\text{–}5}{[Bi(OH_2)^+]_{aq}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{5\text{–}14}{[Bi(OH)_3]_{aq}} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \underset{> 14}{[Bi(OH)_4^-]_{aq}}.$$

In konzentrierteren Lösungen (0.1-molar) liegt hydratisiertes Bi^{3+} in stark saurem (pH < 0), $Bi(OH)_4^-$ in stark alkalischem Medium (pH > 14) vor, während im Zwischenbereich (pH = 0–14) im wesentlichen nur polynukleare Teilchen beständig sind (pH = 0–3: fast ausschließlich $Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \cdot aq$; pH = 3–13: fast ausschließlich $Bi_9O_n(OH)_m^{5+}$; vgl. Aluminiumsalzlösungen S. 1353). Im Kation $Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \cdot aq$, welches früher als »Bismutyl-Ion« BiO^+ bezeichnet wurde ($Bi_6O_4(OH)_4^{6+} \mathrel{\widehat{=}} 6\,BiO^+ + 2\,H_2O$) und in vielen basischen Bismutsalzen wie $BiO(NO_3) \cdot H_2O$ (s. oben) vorliegt, sind die sechs Bismutatome oktaedrisch angeordnet und durch OH^- sowie O^{2-}-Ionen, die abwechselnd oberhalb jeder der acht Oktaederflächen lokalisiert vorliegen, miteinander verbunden (das Kation lässt sich auch als Bi_6^{18+}-zentrierter Würfel mit abwechselnd OH^- und O^{2-} in den Würfelecken beschreiben). Aus den Bi(III)-haltigen Lösungen fällt Bi_2O_3 (nicht $Bi(OH)_3$) trotz seiner Unlöslichkeit relativ langsam aus, da die Bi_2O_3-Bildung stark gehemmt ist (Bi_2O_3 sollte bereits aus einer 10^{-5}-molaren Lösung bei pH-Werten > 7 und aus einer 10^{-1}-molaren Lösung bei pH-Werten > 0 ausfallen).

Dibismutpentaoxid Bi_2O_5 (»Bismutpentaoxid«) lässt sich – in unreinem Zustand – durch Einwirkung starker Oxidationsmittel wie H_2O_2 auf wässerige Suspensionen von Bi_2O_3 durch Entwässerung des hierbei gebildeten Bi_2O_5-Hydrats bei 80–200 °C in verschiedenen Modifikationen (graubraune α-, dunkelbraune β- und γ-, hellrote δ-Form) gewinnen, welche unter Sauerstoffabgabe bei 150–180 °C in orangerotes Bi_2O_4 (wohl $Bi^{III}Bi^{V}O_4$) und bei 350 °C in gelbes α-Bi_2O_3 übergehen. Dibismuttetraoxid Bi_2O_4 (»Bismutdioxid«) entsteht auch beim 10-stündigen Behandeln von $KBiO_3$ mit heißer 10-%iger $HClO_4$ ($2\,KBiO_3 + 2\,HClO_4 \longrightarrow 2\,KClO_4 + Bi_2O_4 + O_2$).

Bismutsäure »H_3BiO_4«. In stark alkalischer Lösung kann Bi_2O_3 (in Spuren gelöst als $Bi(OH)_4^-$, s. oben) durch starke Oxidationsmittel (Cl_2, $KMnO_4$, $K_2S_2O_8$) zu Bismutaten (wohl Hexahydroxobismutaten $Bi(OH)_6^-$) oxidiert werden. Man erhält Bismutate der Formeln $NaBiO_3$ (gelb), $KBiO_3$ (violettrot), Na_3BiO_4 (braun), Li_5BiO_5 und Li_7BiO_6 auch durch Zusammenschmelzen von Alkalioxiden (bzw. -peroxiden) mit Bi_2O_3 um 650 °C in Anwesenheit von Sauerstoff:

$$Bi_2O_3 + Na_2O + O_2 \longrightarrow 2\,NaBiO_3 \quad \text{bzw.} \quad Bi_2O_3 + 5\,Li_2O + O_2 \longrightarrow 2\,Li_5BiO_5.$$

Li_5BiO_5 weist hierbei eine defekte NaCl-Struktur auf $(Li_5Bi)O_5$; die Ionenradien von Li^+ und Bi^{3+} sind mit 0.760 Å gleich groß). Die Bismutate lösen sich in 0.5 molaren $HClO_4$ wohl unter Bildung von Bismutsäure $H[Bi(OH)_6]$ auf (vgl. $H[Sb(OH)_6]$, S. 972) und stellen dann sehr kräftige Oxidationsmittel dar (vgl. Potentialdiagramm, S. 962).

Dibismuttrisulfid Bi_2S_3 und Thiobismutite. BiS_2S_3, das in der Natur als stahlgrauer bis zinnweißer, kristalliner, dem Grauspießglanz Sb_2S_3 im Aussehen sehr ähnlicher Bismutglanz (Bismutin) vorkommt, kann durch Erhitzen von Bismut mit Schwefel ($2\,Bi + 3\,S \longrightarrow Bi_2S_3 +$ 143 kJ) oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die saure Lösung eines Bismutsalzes ($2\,Bi^{3+} + 3\,S^{2-} \longrightarrow Bi_2S_3$) als dunkelbrauner amorpher Niederschlag erhalten werden. Zum Unterschied von Arsen- und Antimontrisulfid löst es sich nicht in Alkalilaugen oder Alkalisulfidlösungen, zeigt also keine sauren Eigenschaften mehr. Bei längerem Stehen (schneller beim Kochen mit Alkalimetallsulfidlösung) geht das gefällte Bi_2S_3 allmählich in die graue kristalline

Form (Smp. 850 °C) über. Ein Polysulfidbismutat $Bi_2S_{34}^{4-}$ entsteht als $AsPh_4^+$-Salz durch Reaktion von Polysulfiden mit $BiCl_3$ in Acetonitril in Form braunroter Kristalle (Struktur: zwei über eine S_6^{2-}-Kette miteinander verknüpfte quadratisch-pyramidale Bi^{3+}-Ionen, an die noch zwei S_7^{2-}-Liganden zweizähnig koordiniert sind: $(S_7)_2BiS_6Bi(S_7)_2^{4-}$).

Dibismuttetrasulfid Bi_2S_4 (»Bismutdisulfid«). $Bi^{III}Bi^{V}S_4$ bildet sich in Form grauer Nadeln aus den Elementen bei 1250 °C/50 kbar.

3.5 Interpentele

Anders als die Interhalogene (S. 505) und Interchalkogene (S. 713) sind die Interpentele, d. h. binäre Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut untereinander, noch wenig untersucht worden, sieht man von den Elementmodifikationen ab. Offensichtlich existieren – abgesehen von Pentelaziden (s. unten) – folgende Verbindungen: PN (noch wenig charakterisiert, S. 930) und P_3N_5, S. 928); AsN (gewinnbar in der Gasphase durch Mikrowellenentladung in $AsCl_3/N_2$-Gemischen; festes AsN ist wohl analog grauem Arsen aufgebaut, in welchem die Hälfte der As- gegen N-Atome ersetzt ist; ein durch Cl-Atome und $AsCl_2$-Gruppen am Rande abgesättigter $(AsN)_x$-Ausschnitt liegt der aus $AsCl_3$ und $N(SiMe_3)_3$ erhältlichen Verbindung $(AsN)_{27}(AsCl_2)_6Cl_6$ zugrunde); AsP (gewinnbar durch Mikrowellenentladung in $AsCl_3/PCl_3$-Gemischen sowie aus den Elementen bei 380–550 °C und aus AsH_3 und PCl_3 bei −20 °C als braunes bis rotes, in CS_2 lösliches und EtOH sowie Et_2O unlösliches, leicht zu As_2O_3 und P_2O_5 an Luft oxidierbares Pulver; $\Delta H_f = 187\,kJ\,mol^{-1}$); BiSb (gewinnbar aus den Elementen, Smp. 475 °C, Halbleiter). Bisher bekannt gewordene Pentelazide sind: $E(N_3)_3$ und $E(N_3)_5$ (E = P, As, Sb; die Arsen- und Antimonpentaazide sind sehr zersetzlich und lassen sich selbst bei −70 °C nicht isolieren). Von den Aziden leiten sich die Azidokomplexe $As(N_3)_4^-$, $E(N_3)_4^+$ und $E(N_3)_6^-$ (E = P, As) ab.

Arsen, Antimon sowie Bismut bilden darüber hinaus Pentelverbindungen, in welchen die Zentralelemente des Arsans, Stibans sowie Bismutans EH_3 einfach oder doppelt mit pentelhaltigen Gruppen $-E'R_2$ oder $=E'R$ verknüpft sind. Dimethylamino-Verbindungen (vgl. Abb. 14.108a) auf der nächsten Seite vom Typus $\rangle E-E'\langle$ sind durch Amidierung von AsX_3, SbX_3 oder BiX_3 leicht zugänglich. Sie stellen vielfach Ausgangsprodukte für andere Arsane, Stibane und Bismutane mit N-, P-, As- bzw. Sb-haltigen Substituenten dar wie etwa N-Analoga (b) des Arsenits bzw. Antimonits oder der aus verbrückten SbNSbN-Vierringen aufgebaute Cyclus (c) sowie die bicyclischen Verbindungen (d) (starr) und (e) (fluktuierend). Verbindungen des Typus $-E=E'-$ werden in der Regel erst mit sperrigen E- und E′-gebundenen Resten isolierbar. Beispiele sind N-Derivate (f) des nicht zugänglichen, mit Nitrit vergleichbaren Metaarsenits, -antimonits sowie Bismutits EO_2^- sowie die Verbindungen (g), (h) und (i) mit AsN-, AsP- sowie SbP-Doppelbindung (die Winkel an den doppelt gebundenen Pentelatomen nehmen mit der Ordnungszahl letzterer ab: ca. 126° an N, 101° an P, 97° an As, 96° an Sb in (g), (h), (i)).

3.6 Organische Verbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts

3.6.1 Überblick

Systematik. Bisher sind keine unter Normalbedingungen isolierbare, nur aus Arsen, Antimon oder Bismut (E) und Kohlenstoff zusammengesetzte Carbide E_mC_n charakterisiert worden. Doch kennt man eine große Anzahl arsen-, antimon- bzw. bismutorganischer Verbindungen E_mR_n. In den Monoarsen-, -antimon- und Bismutorganylen ($m = 1$) kommen As, Sb und Bi die Koordinationszahlen 1–6 und im wesentlichen die Oxidationsstufen +III und +V zu, wobei die C-Atome einfach, doppelt oder dreifach mit E verknüpft sein können (bezüglich der Struk-

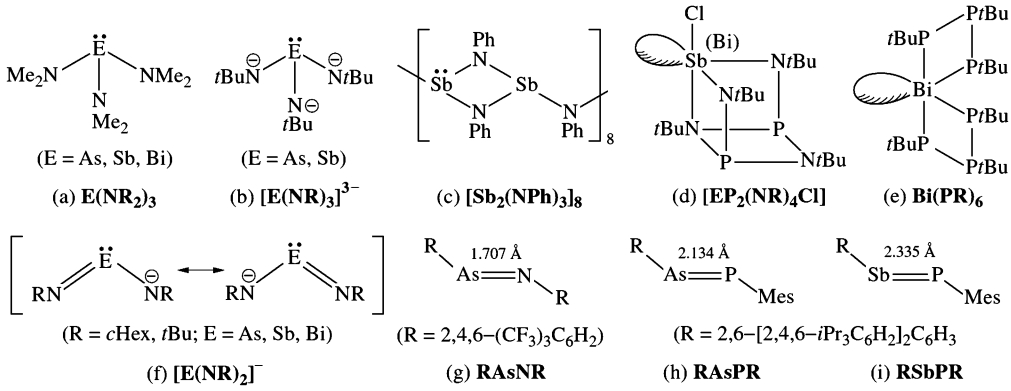


Abb. 14.108

turformeln vgl. Monophosphororganyle (S. 935) mit As, Sb, Bi anstelle von P). Auch Verbindungen ER_n, in welchen einige Reste R anorganischer Natur sind – wie z. B. Wasserstoff, Halogen, Hydroxyl – werden zu den As-, Sb- und Bi-Organylen gezählt (Summenformeln R_nEX_{3-n} mit X = H, Hal, OH usw.). Es existieren zudem Oligo- und Polyarsane, -stibane und -bismutane E_mR_n ($m > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen aus miteinander einfach oder doppelt verknüpften As-, Sb- bzw. Bi-Atomen. – Stabilitäten. In der dreiwertigen Pentelstufe erniedrigt sich die EC-Bindungsenergie mit zunehmender Ordnungszahl des Pentels E (Analoges gilt für die EH- und EE-Bindungsenergie). Sie beträgt für EMe_3 314(N), 267(P), 229(As), 214(Sb), 141 kJ mol^{-1} (Bi) und für EPh_3 280(P), 267(As), 244(Sb), 177 kJ mol^{-1} (Bi). Obwohl die EPh-Bindungen im Mittel stärker sind als die EMe-Bindungen, werden sie durch Säuren in der Regel rascher als letztere gemäß: $\rangle E-R + HX \longrightarrow \rangle E-X + HR$ gespalten (kinetischer Effekt). In der fünfwertigen Pentelstufe ändert sich die Stabilität von ER_5 wie folgt: NR_5 (unbekannt) $<< PR_5 > AsR_5 < SbR_5 > BiR_5$ (bezüglich einer Erklärung vgl. S. 340; z. B. $AsMe_5$/$SbMe_5$/$BiMe_5$: Zersetzung um 100 °C/Zersetzung über 100 °C/Zersetzung unterhalb Raumtemperatur). Für Verbindungen R_nEX_{5-n} (X = H, Halogen) erhöht sich die Stabilität mit der Zahl der Organylgruppen (z. B. R_4BiCl und R_3BiCl_2 gewinnbar, R_2BiCl_3 und $RBiCl_4$ nicht) und mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens. – Die praktische Bedeutung von E_mR_n ist wegen der schwierigen Handhabung und hohen Toxizität vieler Verbindungen gering (das Interesse an den pharmakologischen Wirkungen einiger Arsenorganyle ist nach Entdeckung der Antibiotika geschwunden). Arsenorganyle spielen als Liganden in katalytisch wirksamen Komplexen sowie als Komponenten des MOCVD-Verfahrens (metal-organic chemical vapor deposition) eine gewisse Rolle.

i **Geschichtliches.** Durch Erhitzen von Arsenik mit Kaliumacetat erhielt der französische Chemiker und Apotheker Louis Claude Cadet de Gassicourt (1731–1799) im Jahr 1760 gemäß $As_2O_3 + 4\,CH_3CO_2K \longrightarrow (CH_3)_2As-O-As(CH_3)_2 + 2\,K_2CO_3 + 2\,CO_2$ mit dem äußerst unangenehm riechenden, selbstentzündlichen, flüssigen Bis(dimethylarsanyl)oxid $(Me_2As)_2O$ (Kakodyloxid ; Smp. −25 °C, Sdp. 120 °C; Dimethylarsanyl Me_2As = Kakodyl von kakados (griech.) = stinkend) erstmals eine arsenorganische Verbindung (zugleich erste metallorganische Verbindung). Die Reaktion, bei der auch andere Organoarsen-Verbindungen entstehen wie widerlich riechendes giftiges Dikakodyl $Me_2As-AsMe_2$ (Cadet'sche Flüssigkeit), dient heute zum analytischen Nachweis von Arsen und Essigsäure (**Kakodyloxid-Probe**).

i **Physiologisches.** Flüchtige Arsen-, Antimon- und Bismutorganyle sind giftig (vgl. Physiologisches auf Seite 940). Vergiftungserscheinungen in Räumen, deren Tapeten in früheren Zeiten Schweinfurter Grün $Cu_2(AsO_3)(CH_3CO_2)$ enthielten, wurden durch $AsMe_3$ verursacht, das als Stoffwechselprodukt tätiger Schimmelpilze (Penicillium brevicaule) entsteht.

Organylarsane, -stibane, -bismutane und Derivate R_nEX_{3-n}

In Analogie zu NH_3 und PH_3 leiten sich von AsH_3, SbH_3 und BiH_3 organische Verbindungen R_nEH_{3-n} ab, die als primäre ($n = 1$), sekundäre ($n = 2$) und tertiäre ($n = 3$) Arsane, Stibane und Bismutane bezeichnet werden. Die Darstellung von R_nEH_{3-n} sowie der Halogenderivate R_nEHal_{3-n} erfolgt hauptsächlich durch Organylidierung von $EHal_3$ (bzw. E_2O_3) mit Grignard-Verbindungen RMgBr bzw. anderen R^--Überträgern (z. B. LiR, AlR_3, $PhSi(OEt)_3$, $CpSiMe_3$), durch Hydrierung von R_nEHal_{3-n} bzw. $R_nEO(OH)_{2-n}$ (s. unten), durch Substitution von R in ER_3 gegen Halogen (Einwirkung von Hal_2, HHal, $EHal_3$), durch Direktsynthese (z. B. $2\,As + 3\,MeBr \longrightarrow Me_2AsBr + MeAsBr_2$) bzw. durch Zersetzung fünfwertiger Verbindungen R_nEHal_{5-n} (s. weiter unten)

$$EHal_3 \xrightarrow[-\,n\,MgBrHal]{+\,n\,RMgBr} R_nEHal_{3-n}; \quad R_nEHal_{3-n} \xrightarrow[-\,LiAlHal_4]{+LiAlH_4} R_nEH_{3-n};$$

$$ER_3 \xrightarrow[-\,n\,RHal]{+\,n\,HHal} R_2EHal/REHal_2; \quad R_3EHal_2/R_2EHal_3 \xrightarrow{-\,RHal} R_2EHal/REHal_2.$$

Auch lassen sich die aus R_2EH mit Na in THF erzeugbaren Natriumverbindungen R_2ENa gemäß $R'Hal + R_2ENa \longrightarrow R_2ER' + NaHal$ weiter umsetzen.

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von H-haltigen und -freien Methyl-, Phenyl- sowie Cyclopentadienylarsanen, -stibanen und -bismutanen vgl. Tab. 14.15. Die Hydride R_nEH_{3-n} ($n = 1,2,3$) sind (i) mehr oder weniger luftempfindlich (R_2EH, $REH_2 > EMe_3 > EPh_3$; $BiR_3 > SbR_3 > AsR_3$; $SbMe_3$ und $BiMe_3$ verhalten sich pyrophor), (ii) giftig (vgl. Physiologisches) (flüchtige > nicht flüchtige Spezies; $ClHC{=}CH{-}AsCl_2$, gewinnbar aus $AsCl_3$ und $HC{\equiv}CH$, wurde im 1. Weltkrieg als Kampfgas »Lewisit« eingesetzt), (iii) meist wasserbeständig und (iv) thermostabil (ER_3) bis -labil (R_nEH_{3-n}; Dismutierung und Zerfall, z. B.: $3\,Me_{3-n}BiH_n \longrightarrow \{n\,BiH_3 + (3-n)\,BiMe_3\} \longrightarrow n\,Bi + \frac{3}{2}\,n\,H_2 + (3-n)\,BiMe_3$; $Cp_3Bi \longrightarrow Cp_2 + \frac{1}{x}\,(CpBi)_x$). Sie wirken als extrem schwache Brönsted-Basen (die Reaktion mit starken Säuren führt zur Abspaltung von H_2 bzw. RH) sowie schwache Brönsted-Säuren (Bildung von R_2EM bei Einwirkung von MNR_2 bzw. MR, aber auch von Alkalimetallen M auf R_2EH). Sie stellen keine Lewis-Säuren dar (keine Bildung von ER_4^- aus $ER_3 + R^-$), bilden aber als gute Lewis-Basen Onium-Verbindungen ER_4^+ sowie Komplexe L_nMER_3 (R_2EH sowie REH_2 wirken insbesondere in deprotonierter Form als Liganden). Die Komplexe werden in der Technik zum Teil (E = As) als Liganden in katalytisch wirksamen Katalysatoren verwendet (z. B. zur Olefinhydrierung, -hydroformylierung, -carbonylierung; zur Isoprenisomerisierung). Entsprechend der Abnahme der Basizität in Richtung $PR_3 > AsR_3 > SbR_3 > BiR_3$ sinkt die Komplexbildungstendenz in gleicher Richtung (Bismutan-Komplexe sind selten, z. B. $(CO)_5CrBiPh_3$). Besonders stabile Komplexe erhält man naturgemäß mit mehrzähnigen Liganden wie »o-Phenylen-bis(dimethylarsan)« $Me_2As{-}C_6H_4{-}AsMe_2$. Die Oxidation von ER_3 führt mit Sauerstoff bzw. Halogenen u. a. zu R_3EO bzw. R_3EHal_2, die Reduktion mit Alkalimetallen zu R_2EM.

Die Halogenide R_nEHal_{3-n} ($n = 1,2$) vermögen als Lewis-Säuren Halogenide von Donoren aufzunehmen (die Acidität wächst in Richtung $R_nAsHal_{3-n} < R_nSbHal_{3-n} < R_nBiHal_{3-n}$ und in Richtung $R_2EHal < REHal_2$) und als Lewis-Basen Halogenid an Akzeptoren abzugeben (vgl. Abb. 14.109).

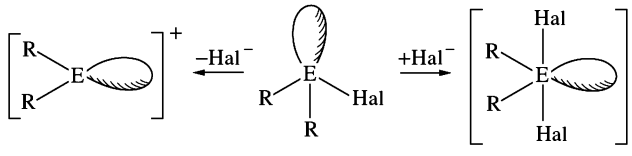
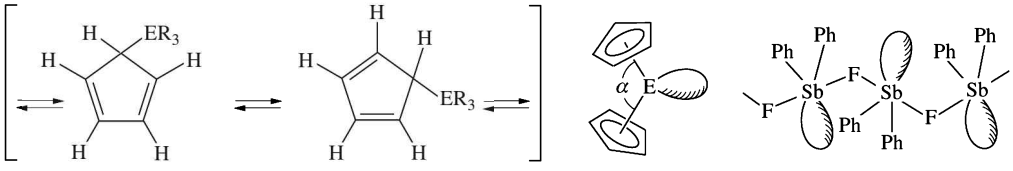


Abb. 14.109

Die Reduktion von R_nEHal_{3-n} mit Alkalimetallen führt auf dem Wege über Verbindungen mit E−E-Bindungen (S. 982) zu Alkalimetallsalzen wie R_2EM, die Oxidation mit Hal_2 zu R_nEHal_{5-n}. Die Halogenide hydrolysieren auf dem Wege über wenig charakterisierte Hydroxide $R_nE(OH)_{3-n}$ ($n = 1, 2$) unter Bildung von Kondensationsprodukten $R_2E{-}O{-}ER_2$ (vgl. »Kakodyloxid«, Physiologisches) und $(REO)_x$. Die Ester $R_nE(OR)_{3-n}$ der betreffenden Hydroxide (Arsonige, Stibonige Säuren $RE(OH)_2$, Arsinige, Stibinige Säuren R_2EOH) entstehen durch Alkoholyse von R_nEHal_{3-n}. In einigen Fällen erhält man die Ester auch durch Oxidation von ER_3 mit Sauerstoff.

Strukturen. Die Spezies R_nEX_{3-n} (E = As, Sb, Bi) weisen pyramidalen Bau auf mit E an der Pyramidspitze (z. B.: ∢ CEC in $AsR_3/SbR_3/BiR_3$ (R = *para*-ClC_6H_4) = 102/97/93°; chirale Moleküle sind konfigurationsstabil). In Cyclopentadienylverbindungen R_2ECp (Cp = C_5H_5) erfolgen im Sinne von (Abb. 14.110a) 1,2-Umlagerungen der R_2E-Reste um die η^1-gebundenen Cp-Reste (trifft für alle Cp-Reste in ECp_3 zu; die Umlagerungsgeschwindigkeit wächst in Richtung $AsCp_3 < SbCp_3 < BiCp_3$). Im Kation Cp_2E^+ liegen die Cp-Reste gemäß (b) η^5-gebunden vor, wobei der Winkel α mit wachsendem Raumbedarf der substituierten Cp-Reste zunimmt (z. B. $(C_5Me_5)_2Sb^+/(C_5H_5tBu_3)_2Sb^+$: α = 154/179°, vgl. S. 1201). Ph_2SbF bildet ein Kettenpolymeres (c) mit pseudo-trigonal-bipyramidalem Sb- und axialen F-Atomen (SbFSb-Winkel 140°).



(a) **$CpER_3$** (E = As, Sb, Bi) (b) **Cp_2E^+** (c) **$[Ph_2SbF]_x$**

Abb. 14.110

Organylarsorane, -stiborane, -bismorane und Derivate R_nEX_{5-n}

Die Darstellung der organischen Arsorane, Stiborane und Bismorane sowie ihrer Halogenderivate R_nEHal_{5-n} (E = As, Sb, Bi; die Halogenderivate R_2BiHal_3 und $RBiHal_4$ sowie Wasserstoffderivate R_nEH_{5-n} sind noch unbekannt) erfolgt durch Addition von Halogenen oder Organylhalogeniden an R_nEHal_{3-n} (anstelle von RHal dienen auch andere Organylierungsmittel) sowie Organylidierung der fünfwertigen Halogenverbindungen z. B. mit Lithiumorganylen:

$$R_nEHal_{3-n} \xleftarrow{\pm\, Hal_2 \text{ od. } \pm\, RHal} R_nEHal_{5-n} \xrightarrow[(n=3,4)]{+\, LiR;\ -\, LiHal} ER_5.$$
$$(n = 3,2,1) \qquad\qquad (n = 4,3,2,1)$$

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von Pentamethyl- bzw. Pentaphenylarsoran, -stiboran, -bismoran vgl. Tab. 14.15. Die Verbindungen R_nEHal_{5-n} mit fünfwertigem As, Sb, Bi thermolysieren mehr oder weniger leicht unter Eliminierung von Organylgruppen (ER_5) bzw. Halogen oder Organylhalogenid (Umkehrung der Bildung von R_nEHal_{5-n}) zu Arsanen, Stibanen, Bismutanen R_nEHal_{3-n} mit dreiwertigen Pentelen, d. h. unter Reduktion (Stabilitäten: $AsR_5 > SbR_5 \gg BiR_5$; $E(Aryl)_5 > E(Alkyl)_5$). Die Luftempfindlichkeit von ER_5 ist deutlich geringer, die Wasserempfindlichkeit größer als die von ER_3 (z. B. $AsMe_5 + H_2O \longrightarrow Me_4As^+OH^- + MeH$).

Die Pentaorganyle wirken sowohl als Lewis-Säuren wie -Basen und bilden mit Donoren bzw. Akzeptoren für Organylanionen Hexaorganylarsenate(V), -antimonate(V), -bismutate(V) ER_6^- bzw. Tetraorganylarsonium, -stibonium, -bismutonium ER_4^+ (z. B. $EPh_5 + LiPh \longrightarrow Li^+EPh_6^-$; $EPh_5 + BPh_3/Cl_2/HCl \longrightarrow Ph_4E^+BPh_4^-/Cl^- + PhCl/PhH$):

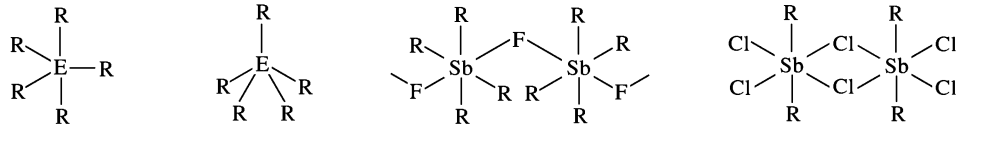
$$ER_4^+ \xleftarrow{-R^-} ER_5 \xrightarrow{+R^-} ER_6^-.$$

In entsprechender Weise lassen sich Halogenide R_nEHal_{5-n} mit Halogendonatoren oder -akzeptoren in $R_nEHal_{6-n}^-$ oder $R_nEHal_{4-n}^+$ überführen (R_4EHal liegt bereits ionogen vor). Die quartären Arsoniumhalogenide $R_4As^+Hal^-$ dienen wie die entsprechenden Phosphoniumsalze (S. 935) als wertvolle Fällungsreagenzien für große Anionen (wichtig: $Ph_4As^+Hal^-$) sowie als Edukte für die zu Wittig-Reaktionen befähigten Alkylidenarsane (»Arsen-Ylide«) $R_3As{-}CR_2'$ (z. B. $Ph_3AsCH_3^+Br^- + NaNH_2 \longrightarrow Ph_3As{-}CH_2$ (Smp. 74 °C) + NaBr + NH_3). Es lassen sich auch Alkylidenstiborane und -bismorane $R_3E{-}CR_2'$ erzeugen. Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang auch die Verbindung $MePh_2As{-}C{-}AsPh_2Me$ (gewinkelt) und $(Me_3Si)_2C{=}As(Ph){=}C(SiMe_3)_2$ (planar).

Die Hydrolyse von ER_5 und R_4EHal führt zu Tetraorganylarsonium, -stibonium, -bismutoniumhydroxiden $R_4E^+OH^-$ (z. B. $EMe_5 + H_2O \longrightarrow Me_4E^+OH^- + MeH$; $R_4E^+Hal^- + H_2O \rightleftharpoons R_4E^+OH^- + HHal$), die von R_3EX_2, R_2EX_3 und REX_4 (E = As, Sb) in mehr oder weniger reversiblen Reaktionen zu organischen Derivaten R_3EO, $R_2EO(OH)$ (amphoter) und $REO(OH)_2$ (polymer für E = Sb, Bi) der unbekannten Arsan-, Stiban-, Bismutanoxide H_3EO, der unbekannten Arsin-, Stibin-, Bismutinsäuren $H_2EO(OH)$ und der unbekannten Arson-, Stibon-, Bismutonsäure $HE(OH)_2$ (organische Derivate der Arsonsäure bilden sich auch durch Einwirkung von RHal (»Meyer-Reaktion«) oder $ArN_2^+Cl^-$ (»Bart-Reaktion«) auf As_2O_3 in alkalischer Lösung, d. h. auf Arsenit: $AsO_3^{3-} + R{-}Br \longrightarrow RAsO_3^{2-} + Br^-$).

Verwendung. Substituierte Arylarsonsäuren werden in begrenztem Umfang zur Behandlung der Spätstadien der Schlafkrankheit eingesetzt (»Atoxyl« p-$H_2NC_6H_4AsO(OH)(ONa)$ wurde früher zur Bekämpfung der Trypanosomen, der Erreger der afrikanischen Schlafkrankheit, genutzt (H. W. Thomas 1905)). Die betreffenden Säuren dienen zudem als Herbizide, Fungizide, Bakterizide (gegen Amöbenruhr). Auch findet die mäßig starke Phenylarsonsäure $PhAsO(OH)_2$ als Fällungsreagens für vierwertige Metallionen wie Sn(IV), Zr(IV), Th(IV) Verwendung.

Strukturen. Die Verbindungen ER_5 (E = As, Sb, Bi) sind teils trigonal-bipyramidal (d), teils quadratisch-pyramidal (e) strukturiert, wobei die axialen Bindungen E-C_{ax} in ersteren Fällen (D_{3h}-Symmetrie) länger, in letzteren Fällen (C_{4v}-Symmetrie) kürzer sind als die äquatorialen (basalen) Bindungen E-$C_{äq}$ (z. B. $EC_{ax}/EC_{äq}$ in $SbMe_5$ 2.264/2.140 Å, in $BiMe_5$ 2.30/2.27 Å, in $SbPh_5$ 2.115/2.216 Å, in $BiPh_5$ 2.221/2.321 Å). Der Energieunterschied zwischen der TBP- und der QP-Struktur ist gering (laut Berechnung für gasförmiges $SbMe_5$ ca. 7 kJ mol^{-1}), sodass Pentaarylstiborane sowie -bismorane zum Teil TBP-Konformation aufweisen (z. B. festes $SbPh_5 \cdot \frac{1}{2} C_6H_{12}$, $Sb(p\text{-Tol})_5$, $Bi(p\text{-Tol})_5$), zum Teil QP-Konformation (festes $SbPh_5$, $BiPh_5$; $BiPh_5$ bildet in Lösung eine Mischung beider Konfomeren). Auch verhalten sich die Pentaorganyle fluktuierend (vgl. Berry-Pseudoreaktion, S. 893). Die von ER_5 abgeleiteten Ionen ER_4^+ bzw. ER_6^+ weisen tetraedischen bzw. oktaedrischen Bau auf. Chirale Arsonium- und Stiboniumionen sind konfigurationsstabil (vgl. Abb. 14.111).



(d) **EMe_5, $AsPh_5$** (e) **$SbPh_5$, $BiPh_5$** (f) **$[R_4SbF]_x$** (R z.B.Me) (g) **$[R_2SbCl_3]_2$** (R z.B.Me, Ph)

Abb. 14.111

Die Halogenide R_4EHal sind gemäß $R_4E^+Hal^-$ ionisch gebaut (Hal = Cl, Br, I), gelegentlich aber auch polymer (Hal = F) wie im Falle von Me_4SbF (f). R_3EHal_2 und wohl auch viele Halogenide R_2EHal_3 weisen trigonal-bipyramidale Struktur (d) mit axial gebundenen Hal-Atomen auf. Die Verbindungen Me_2SbCl_3 und Ph_2SbCl_3 sind im Kristall dimer (g), in Lösung monomer.

Tab. 14.15 Kenndaten einiger Verbindungen E_mR_n (zum Vergleich EH_3) des Arsens, Antimons und Bismuts (E) (K = Kristall, Fl. = Flüssigkeit, Z = Zersetzung, RT = Raumtemperatur).

	E=As				E=Sb				E=Bi			
E_mR_n	Farbe	Smp./Sdp. [°C]	*a*	*b*	Farbe	Smp./Sdp. [°C]	*a*	*b*	Farbe	Smp./Sdp. [°C]	*a*	*b*
EH_3	Farbl. Gas	−117/−62.5	+	−	Farbl. Gas	−88.5/−17.0 Z	+	−	Farbl. Gas	Z RT/16.8[c]	+	−
$MeEH_2$	Farbl. Gas	−143/2	+	−	Farbl. Gas	− /41.0	+	+	Farbl. Fl.	Z −45/72.0[c]	+	+
Me_2EH	Farbl. Fl.	−136/37	+	−	Farbl. Fl.	Z 30/678[c]	+	+	Farbl. Fl.	Z −15/103[c]	+	+
EMe_3	Farbl. Fl.	−87.3/52	+	−	Farbl. Fl.	−62/80.6	+	−	Farbl. Fl.	−68/109[c]	+	+
EPh_3	Farbl. K.	60.8/233	−	−	Farbl. K.	53.5/> 230	−	−	Farbl. K.	77.6/242	+	+
ECp_3[d]	Hellgelbe K.	49/–	+	−	Gelbe K.	56/–	+	−	Rote K.[e]	RTZ/–	+	+
EMe_5[f]	Farbl. Fl.	−6/100	−	+	Farbl. Fl.	−19/127	+	+	Violette K.	RTZ/–	+	+
EPh_5[f]	Farbl. K.	139.5/–	−	−	Farbl. K.	171/–	−	+	Orangef. K.[g]	RTZ/–	+	+
$Me_2E{-}EMe_2$	Farbl. Fl.	−6/165	+	−	Gelbe Fl.[h]	17.5/160 Z	+	−	Rote Fl.[h]	−12.5/RTZ	+	−
$Ph_2E{-}EPh_2$	Farbl. K.	127/–	+	−	Gelbe K.	122/–	+	−	Orangef. K.	100 Z/–	+	−
$RE{=}ER$[i]	Blassgelbe K.	186/–	+	−	Orangef. K.	210/–	+	+	Rote K.	219 Z/–	+	+

a Luftempfindlichkeit.
b Wasserempfindlichkeit.
c Extrapoliert.
d Cp = C_5H_5; fluktuierend.
e Verwandelt sich bei 15 °C reversibel.
f Fluktuierend selbst bei −95 °C.
g Bei trigonal-bipyramidalem Bau; violett bei quadratisch-pyramidalem Bau.
h Thermochrom.
i R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$; P_2R_2 ist farblos.

Farbe von Bismoranen. Erwähnenswerterweise ist $BiPh_5$ im Unterschied zum farblosen $SbPh_5$, $AsPh_5$ und PPh_5 violett bei quadratisch-pyramidalem Bau bzw. orangefarben bei trigonal-bipyramidalem Bau (Tab. 14.15).

Nach quantenmechanischen Berechnungen halten sich die Elektronen im obersten elektronenbesetzten Molekülorbital (HOMO) von quadratisch-pyramidal- bzw. trigonal-bipyramidalgebautem – hypothetischem – BiH_5 (C_{4v}- bzw. D_{3h}-Symmetrie) bevorzugt am Wasserstoff (Liganden-MO), im untersten elektronenleeren Molekülorbital (LUMO) bevorzugt am Bismut auf (Bismut-MO mit vorwiegend 6 s und 6 p Charakter). Die langwelligste Elektronenanregung von BiH_5 entspricht somit gemäß $BiH_5 + h\nu \longrightarrow BiH_4^-H^+$ einer Ladungsübertragung (charge-transfer) auf Bismut. Der HOMO/LUMO-Energieabstand liegt für beide BiH_5-Konformationen außerhalb des sichtbaren Bereichs im Ultravioletten (in Richtung BiH_5, SbH_5 sowie in Richtung BiH_5, BiF_5 vergrößert sich der HOMO/LUMO-Abstand). Relativistische Effekte (vgl. S. 873) führen zu einer LUMO-Absenkung und damit insgesamt zu einer HOMO/LUMO-Energieannäherung, was Farbe für BiH_5 und organische Bismorane zur Folge hat. Der HOMO/LUMO-Energieabstand ist für quadratisch-pyramidale Bismorane kleiner, das Ausmaß der relativistischen HOMO/LUMO-Energieannäherung größer als für trigonal-bipyramidale, sodass Bismorane mit C_{4v}-Symmetrie tiefer farbig sind als solche mit D_{3h}-Symmetrie. Wachsende elektronenschiebende Effekte der Bismoran-Substituenten (Ph< Me) führt naturgemäß ebenfalls zur HOMO/LUMO-Energieannäherung und damit zur Farbvertiefung (trigonal-bipyramidal gebautes $BiPh_5$/$BiMe_5$: orangefarben/violett).

Höhere gesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane

Während von Phosphor sehr viele Wasserstoffverbindungen P_nH_{n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) erzeugt und nachgewiesen werden konnten (S. 865), ist die Zahl charakterisierter Arsen-, Antimon- und Bismutwasserstoffe (AsH_3, As_2H_4, As_3H_5, SbH_3, Sb_2H_4, BiH_3) klein. Entsprechendes gilt nicht für die deutlich thermostabileren Organylderivate E_nR_{n+m} der »höheren« Arsane, Stibane und Bismutane E_nH_{n+m} (E = As, Sb, Bi; $m = 0, -2, -4, \ldots$).

Ihre Darstellung erfolgt ähnlich wie die der höheren Organylphosphane (s. dort) u. a. auf dem Wege einer Enthalogenierung (Reduktion) geeigneter organylgruppenhaltiger Vorstufen mit

Alkali-, Erdalkali-, Zinkgruppenmetallen und anderen Reduktionsmitteln wie $Na_2S_2O_4$ in organischen Medien oder flüssigem Ammoniak. Hierbei entstehen aus Monohalogeniden R_2EHal gemäß

$$2\,R_2EHal + 2\,M \longrightarrow R_2E{-}ER_2 + 2\,MHal$$

(R z. B. Me, Ph; E = As (vgl. Physiologisches), Sb, Bi; M = Li, Na, 1/2 Mg) Diarsane, Distibane und Dibismutane, aus Gemischen von Mono- und Dihalogeniden $R_2EHal/REHal_2$ acyclische Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ ($p = 1,2,3\ldots$), aus Dihalogeniden $REHal_2$ cyclische Spezies $(ER)_p$ ($p = 3,4,5,6,\ldots$; wachsender Raumbedarf von R führt zur Bildung kleinerer Ringe), aus Gemischen von Di- und Trihalogeniden $REHal_2/EHal_3$ oligocyclische (käfigartige) Verbindungen. Das durch Reduktion von $ArAsO(OH)_2$ (Ar = 3-Nitro-4-hydroxyphenyl) in Wasser mit $Na_2S_2O_4$ bereits zu Beginn des 20. Jahrhunderts hergestellte Verbindungsgemisch $(AsAr)_p$ ($p = 5,6,7$) wurde früher als Salvarsan (= »heilendes Arsen«) gegen den Erreger der Syphilis eingesetzt (P. Ehrlich, 1909). Zu höheren Arsanen, Stibanen und Bismutanen führen darüber hinaus viele weitere Methoden, z. B. die Oxidation der Hydride R_2EH, REH_2 bzw. der Anionen R_2E^-, REH^-, RE^{2-} mit Sauerstoff, Halogenspendern wie $ClCH_2CH_2Cl$ und anderen Oxidationsmitteln (z. B. $5\,MeEH_2 + 5\,R_2Hg \longrightarrow (EMe)_5 + 10\,RH + 5\,Hg$ mit E = As, Sb); des weiteren liefern Komproportionierungen wie $Me_2AsCl + HAsMe_2 \longrightarrow Me_2As{-}AsMe_2 + HCl$ höhere Pentelane. Einige neben acyclischen Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ ($p = 0,1,2,\ldots$) auf diese Weise erzeugte cyclische Spezies E_nR_{n+m} sind in nachfolgendem Formelschema wiedergegeben: monocyclisch und polymer für $m = 0$: (h), (i), (k), (l), (m); bicyclisch für $m = -2$: (n), (o), (p); tricyclisch für $m = -4$ (q), (r) (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) (vgl. Abb. 14.112).

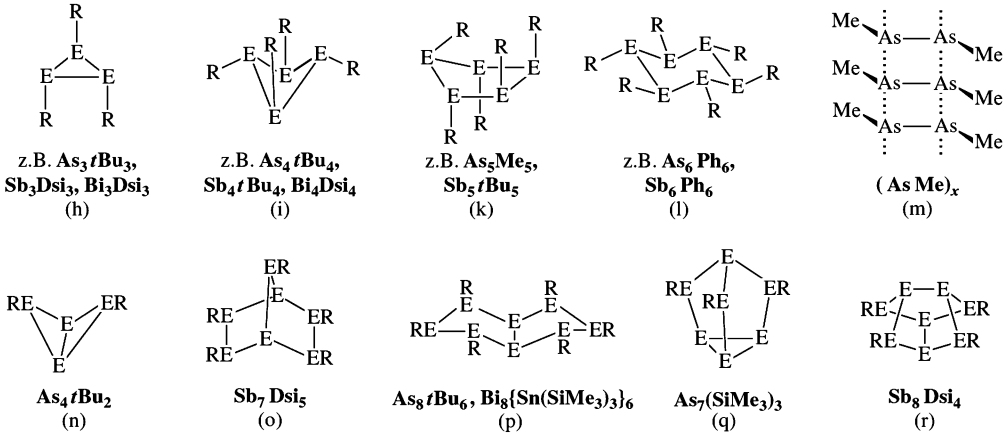
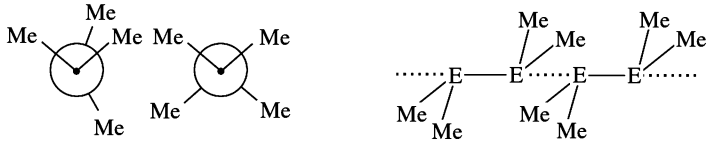


Abb. 14.112

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten von Tetramethyl- sowie Tetraphenyldiarsan, -distiban und -dibismutan vgl. Tab. 14.15. Zentrum der chemischen Reaktion der höheren Arsane, Stibane und Bismutane sind die schwachen, in Richtung As−As > Sb−Sb > Bi−Bi schwächer werdenden E−E-Bindungen. Demgemäß führt die Umsetzung von $Me_2As{-}AsMe_2$ mit Natrium, dem Acetylen RC≡CR (R = CF_3) oder dem Carbonyl $(CO)_4Mn{-}Mn(CO)_4$ zur Spaltung der AsAs-Bindung (Bildung von $NaAsMe_2$, $(Me_2As)RC{=}CR(AsMe_2)$, $(CO)_4Mn(AsMe_2)Mn(CO)_4$); auch liegen Diarsane As_2R_4 mit voluminösen Organylgruppen wie R = $CH(SiMe)_2$ gespalten als Arsanylradikale AsR_2 vor. Die Reaktivität der E−E-Bindungen zeigt sich auch darin, dass sich cyclische Verbindungen $(ER)_p$ bestimmter Ringgröße in Lösung – nach bisher unbekannten Mechanismen (vgl. Schwefelringe, S. 618) – rasch in ein Gleichgewichtsgemisch von Cyclen

unterschiedlicher Gliederzahl bzw. in Polymere umwandeln (z. B. $(AsMe)_p$: $p = 3,4,5$; $(SbEt)_p$: $p = 4,5,x$; $(Sb\textit{para}\text{-}Tol)_p$: $p = 6,5$; $(As\textit{t}Bu)_p$: $p = 3,4,5$; $(Sb\textit{t}Bu)_p$: $p = 4,5$; $Bi(CH_2SiMe_3)_p$: $p = 3,4,5$; $Bi\{CH(SiMe_3)_2\}_p$: $p = 3,4$). Rote bis schwarze Polymere $(AsMe)_x$, $(SbR)_x$ bilden sich aus gelben $(ER)_p$-Lösungen u. a. nach Abkondensieren des Lösungsmittels, acyclische Verbindungen $R_2E(ER)_pER_2$ (E = As, Sb) in Lösung durch Reaktion von $(EMe)_5$ mit $Me_2E{-}EMe_2$. Ähnlich wie Monoarsane sind die höheren organischen Arsane gute Liganden und bilden Komplexe wie $(CO)_3M(\eta^3{-}As_5Me_5)$ (M = Cr, Mo, W) oder $\{(CO)_3Fe\}_2(\eta^2{-}As_4Me_4)$. Entsprechendes gilt für höhere Stibane und wohl auch Bismutane.

Strukturen. Die Dipentelane $Me_2E{-}EMe_2$ (E = As, Sb, Bi) sind in Lösung sowohl *gauche*- wie *trans*-konformiert (s) und in der Festphase über schwache Bindungsbeziehungen zu Ketten verknüpft (t) (vgl. Abb.14.113).



gauche- *trans*- $\mathbf{E_2Me_4}$ (s)

$\mathbf{E_2Me_4}$ im Kristall (t)

Abb. 14.113

Die angesprochenen Wechselwirkungen werden auch bei höheren Arsanen, Stibanen und Bismutanen beobachtet. Sie nehmen bei wachsendem Raumbedarf der E-gebundenen Organylgruppen ab und sind etwa zwischen den (trans-konformierten) Dipentelanen $Ph_2E{-}EPh_2$ sehr klein, zwischen den $(AsMe)_4$-Ringen so groß, dass im Sinne des Formelbildes (m) einige intramolekulare Bindungen gleich stark den intermolekularen Bindungen werden. Ist das Verhältnis $d_{E-E}/d_{E\cdots E}$ der Abstände intra- und intermolekularer Bindungen kleiner ca. 1.4, so bezeichnet man die zwischenmolekularen Beziehungen als van-der-Waals-Bindungen, ansonsten als Sekundär-Bindungen. Die Ausbildung letzteren Typs von Bindungen ist mit einer bathochromen Verschiebung der Verbindungsfarbe verbunden. Beispielsweise sind $Me_2Sb{-}SbMe_2$/$Me_2Bi{-}BiMe_2$ in Lösung oder in der Schmelze blassgelb/rot, als Festkörper (Smp. 17.5/−12.5 °C) demgegenüber rot/violett (As_2Me_4 sowie E_2Ph_4 sind nicht thermochrom). Bezüglich der Strukturen einiger höherer Organylarsane, -stibane und -bismutane, in welchen die Organylgruppen bevorzugt trans-Position zueinander einnehmen, vgl. die Formelbilder (h)–(r) ($MeC(CH_2E)_3$ mit E = As, Sb weist E_3-Ringe mit all-*cis*-Konfiguration der Organylnachbarn auf).

Ungesättigte Organylarsane, -stibane, -bismutane

Die Titelverbindungen sind hinsichtlich einer Oligomerisierung nur dann metastabil, wenn die vom Pentel ausgehenden Bindungen wie im Falle der »Diarsaethene« (»Diarsene«) (vgl. Abb. 14.114u), »Distibaethene« (»Distibene«) (x), »Dibismaethene« (»Dibismutene«) (z), »Arsaethene« (»Alkylidenarsane«) (v), »Stibaethene« (»Alkylidenstibane«) (y), »Arsaethine« (»Alkylidenarsane«) (w) sterisch abgeschirmt oder wie im Falle der »Arsa«-, »Stiba«-, »Bismacyclopentadienide« (bb) bzw. »Arsa«, »Stiba«, »Bismabenzole« (»Arsenine«, »Stibinine«, »Bismine«) (dd) Teil eines aromatischen Systems sind. Eine Stabilisierung der ungesättigten Systeme kann darüber hinaus durch Komplexbildung erfolgen (z. B. $(CO)_4Fe(\pi{-}DsiSb{=}SbDsi)$, mit Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, $Cp(CO)Rh(\pi{-}PhAs{=}CH_2)$.

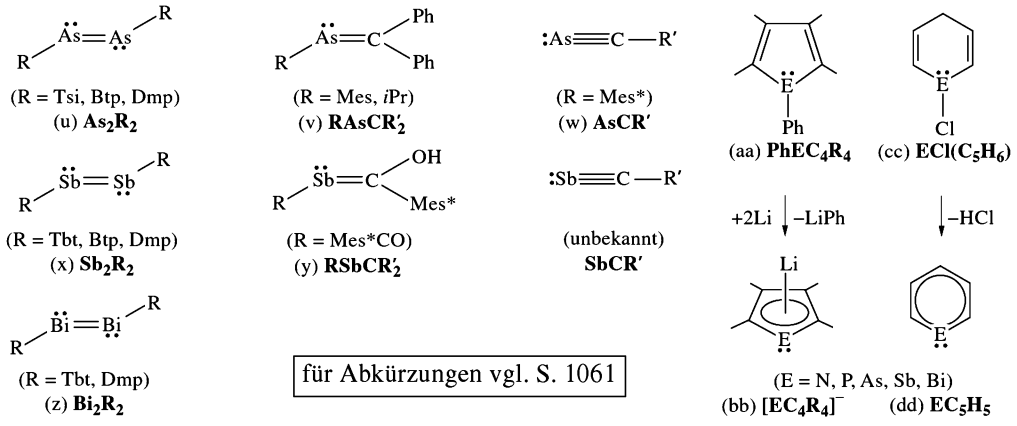


Abb. 14.114

Die Darstellung der ungesättigten Systeme erfolgt, ausgehend von gesättigten Vorstufen, durch Eliminierung u. a. von HX, MX, Me_3SiX (X = Halogen, Sauerstoffrest; z. B. $(Me_3Si)_2As{-}C(O)Mes^* \longrightarrow (Me_3Si)As{=}C(OSiMe_3)Mes^* \longrightarrow As{\equiv}CMes^* + Me_3SiOSiMe_3$). Zur Gewinnung der aromatischen Systeme (bb) setzt man Phosphole, Arsole, Stibole, Bismole (aa) (erzeugbar gemäß $Cp_2ZrC_4Me_4$ (mit ZrC_4-Fünfring) + $PhECl_2 \longrightarrow$ (aa) + Cp_2ZrCl_2) mit Lithium in $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ um, zur Gewinnung der aromatischen Systeme (dd) eliminiert man HCl mit Basen aus (cc) (erzeugbar gemäß: $HC{\equiv}C{-}C{\equiv}CH + Bu_2SnH_2 \longrightarrow C_5H_6SnBu_2$; $C_5H_6SnBu_2 + ECl_3 \longrightarrow$ (cc) + Bu_2SnCl_2).

Eigenschaften, Strukturen. Die Farbe der oxidations- und hydrolyselabilen Diarsene, Distibene, Dibismutene RE=ER (trans-konfiguriert), die nur bei geeignet großem Raumbedarf von R metastabil sind (vgl. MeAsAsMe (m)), vertieft sich in Richtung RP=PR, RAs=AsR, RSb=SbR, RBi=BiR (R = $2,6{-}Mes_2C_6H_3$: farblos, blassgelb, orangefarben, rot; vgl. Tab. 14.15). In gleicher Richtung verlängert sich der EE-Abstand (R = $2,6{-}Mes_2C_6H_3$: 1.985, 2.276, 2.656, 2.833 Å), wobei die Doppelbindungen jeweils ca. 0.2 Å kürzer sind als die betreffenden EE-Einfachbindungen); auch verkleinert sich der REE-Winkel (R = $2,6{-}Mes_2C_6H_3$: 103.7, 98.5, 94.1, 92.5°), was auf wachsenden s-Charakter der an E lokalisierten freien Elektronenpaare deutet.

Aus der Gruppe der acyclischen Spezies $RE{=}CR'_2$ konnten eine Reihe von Arsaethenen, aber nur wenige Stibaethene und bisher kein Bismaethen in Substanz isoliert werden (E=C-Abstand in (v) ca. 1.83 Å, in (y) 2.078 Å). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die isolierbaren Allene Mes*P=C=AsMes* und Mes*As=C=AsMes* (gewinkelt) sowie die Butadiene $R'(Me_3SiO)C{=}Sb{-}Sb{=}C(OSiMe_3)R'$ mit R' = Mes, Mes*). Cyclische Spezies mit dem Strukturelement $-E{=}CR'{-}$ ließen sich mit E = As, Sb, Bi verwirklichen. So kennt man außer Pyridin und Phosphabenzol (S. 938) oxidations- und hydrolyseempfindliche Arsa-, Stiba- und Bismabenzole C_5H_5E (dd), deren sechsgliedrige Ringe mit steigender Ordnungszahl des Pentels zunehmend verzerrt werden (Winkel CNC/CPC/CAsC/CSbC/CBiC = 117/101/97/93/90°; Abstände NC/PC/AsC/SbC/BiC = 1.37/1.73/1.85/2.05/2.17 Å; CC-Abstände ca. 1.40 Å); auch steigt ihre Thermolabilität in gleicher Richtung: Arsabenzol ist bei Raumtemperatur wie Phosphabenzol und Pyridin stabil, Stiba- sowie Bismabenzol polymerisieren leicht und liegen in Lösung als Gleichgewichtsgemisch aus Monomeren und Dimeren vor (außer Arsabenzol kennt man auch ein Arsanaphthalin sowie -anthracen). In Phosphol, Arsol, Stibol und Bismol (aa) sind die Pentelatome – anders als im Phenylpyrol C_4H_4NPh mit planarem N-Atom – pyramidal; die Verbindungen sind demgemäß nicht aromatisch. Doch kommen ihnen vergleichsweise kleine In-

versionsbarrieren zu. Die Überführung der Spezies (aa) in (bb) ist mit einer Ringaromatisierung verbunden.

Unter den Spezies E≡CR′ lässt sich das Arsaethin As≡CMes* (w) in Form blassgelber, bei 116 °C schmelzender Kristalle isolieren (AsC-Abstand = 1.657 Å; AsCR′-Winkel = 175.9°), während sich As≡C*t*Bu bei Raumtemperatur tetramerisiert (vgl. S. 939) und As≡CMe nur in Lösung bei −60 °C haltbar ist. Das Arsacyanid C≡As$^-$ lässt sich in Form eines Addukts $[(CF_3)_3B-C\equiv As]^-$ mit $B(CF_3)_3$ isolieren. Stiba- und Bismaethine sind bisher unbekannt.

Literatur zu Kapitel XIV

Thema Stickstoff

[1] **Das Element Stickstoff**

W. L. Jolly: The Chemistry of Nitrogen Benjamin, New York 1964; Ch. B. Colburn (Hrsg.): Developments in Inorganic Nitrogen Chemistry, Elsevier, Amsterdam, Band 1 (1966), Band 2 (1973); K. Jones: Nitrogen, Comprehensive Inorg. Chem. 2 (1973) 147–388; Gmelin: Nitrogen, System-Nr. **4**; Ammonium, Syst. Nr. **23**. Ullmann (5. Aufl.): Nitrogen **A 17** (1991) 457–469. Vgl. Anm. 7, 9, 10, 13, 77, 85, 97, 132.

[2] **Kreislauf des Stickstoffs**

F.-C. Czygan: Der Stickstoff-Kreislauf in der Natur, Biologie in unserer Zeit **1** (1971) 101–110; M. N. Hughes: The Nitrogen Cycle, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 717–728.

[3] **Nitride**

F. L. Riley (Hrsg.): Nitrogen Ceramics, Noordhoff-Leyden 1977; Ullmann (5. Aufl.): Nitrides **A 17** (1991) 341–361; W. Schnick: Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden, Angew. Chem. **105** (1993) 846–858; Int. Ed. **32** (1993) 806; M. N. Glukhorfsev, H. Jiao, P. von R. Schleyer: Besides N_2, what is the Most Stable Molecule Composed only of Nitrogen Atoms, Inorg. Chem. **35** (1996) 7124–7133; J. Beck, J. Strähle: Das Pentazadienidion als Ligand in Metallkomplexen, Angew. Chem. **100** (1988) 927–932; Int. Ed. **27** (1988) 661; G. G. Manella: Active Nitrogen, Chem. Rev. **63** (1963) 1–20; A. N. Wright, C. A. Winkler: Active Nitrogen, Academic Press, New York 1968; C. R. Brown, C. A. Winkler: Das chemische Verhalten von aktivem Stickstoff , Angew. Chem. **82** (1970) 187–202, Int. Ed. **9** (1970) 181.

[4] **Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs**

P.A. S. Smith: The Chemistry of Open-Chain Organic Nitrogen compounds, 2 Bände, Benjamin, New York 1965, 1966; N. Wiberg: Silyl, Germyl, and Stannyl Derivatives of Azenes N_nH_n, Adv. Organometal. Chem. **23** (1984) 131–191, **24** (1985) 179–248; D. S. Moore, S. D. Robinson: Catenated Nitrogen Ligands: Part I/Part II: Transition Metal Derivatives of Triazenes, Tetrazenes, Tetrazadienes, and Pentazadienes/Triazoles, Tetrazoles, Pentazoles, and Hexazines, Adv. Inorg. Chem. **30** (1986) 1–68/**32** (1988) 171–239; M. T. Nguyen: Polynitrogen compounds. 1. Structure and stability of N_4 and N_4 systems, Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 93–113.

[5] **Ammoniak**

A. Mittasch: Geschichte der Ammoniak-Synthese, Verlag Chemie Weinheim 1954; Ullmann (5. Aufl.): Ammonia, Ammonium Compounds **A 2** (1985) 143–265; G. Ertl: Zum Mechanismus der Ammoniak-Synthese, Nachr. Chem. Tech. Lab. **31** (1983) 178–182; R. Juza: Amide der Alkali- und Erdalkalimetalle, Angew. Chem. **76** (1964) 290–300; Int. Ed. **3** (1964) 471; M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava: Metal and Metalloid Amides, Ellis Horwood, Chichester 1980; D. A. House: Ammonia and Amines sowie M. H. Chisholm, I. P. Rothwell: Amido and Imido Metal Complexes, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 23–72 sowie 161–188; K. Dehnicke, J. Strähle: Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen, Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung, Angew. Chem. **93** (1981) 451–464; Int. Ed. **20** (1981)

413, N-Halogenoimido Complexes of Transition Metals, Chem. Rev. **93** (1993) 913–926; W. A. Nugent, B. L. Haymore: Transition Metal Complexes Containing Organoimino (NR) and Related Ligands, Coord. Chem. Rev. **31** (1980) 123–175; D. E. Wigley: Organoimido Complexes of Transition Metals, Progr. Inorg. Chem. **42** (1994) 239–482; K. Dehnicke, F. Weller, J. Strähle: Nitrido bridges between transition metals and main group elements illustrated by the series [M]NNNa to [M]Na, Chem. Soc. Rev. **30** (2001) 125–135.

[6] **Solvatisierte Elektronen**

M. Anbar: The Reactions of Hydrated Electrons with Inorganic Compounds, Quart. Rev. **22** (1968) 578–598; U. Schindewolf: Solvatisierte Elektronen, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 37–43; P. P. Edwards: The Electronic Properties of Metal Solutions in Liquid Ammonia and Related Systems, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 135–185; M. C. R. Symons: Solutions of Metals; Solvated Electrons, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 337–358.

[7] **Inversion von Ammoniak und anderen Molekülen**

J. M. Lehn: Nitrogen Inversion, Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 311–377; A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow: Pyramidale Inversion, Angew. Chem. **82** (1970) 453–468; Int. Ed. **9** (1970) 400; P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsolis, I. Ugi: Bewegliche Molekülgerüste – Pseudorotation und Turnstile Rotation pentakoordinierter Phosphorverbindungen und verwandte Vorgänge, Angew. Chem. **83** (1971) 691–721; Int. Ed. **10** (1971) 687; G. D. Lister, J. N. Macdonald, N. L. Owen: Internal Rotation and Inversion, Acad. Press, London, 1978.

[8] **Hydrazin**

Ullmann (5. Aufl.): Hydrazine, **A 13** (1989) 177–191; D. M. Stanbury: Oxidation of Hydrazine in Aqueous Solution, Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 511–562; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: Diazenido Complexes, Hydrazido(2-) and Hydrazido(1-) Complexes, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 130–151.

[9] **Stickstoffwasserstoffsäure**

Ullmann (5. Aufl.): Hydrazoic Acid , **A 13** (1989) 193–197; N. Wiberg, W.-Ch. Joo, K. H. Schmid: Über einige Azide des Berylliums, Magnresiums, Bors und Aluminiums – Zur Reaktion von Silylaziden mit Elementhalogeniden Z. Anorg. Allg. Chem. **394** (1972) 197–208; Z. Dori, R. F. Ziolo: The Chemistry of Coordinated Azides, Chem. Rev. **73** (1973) 247–254; G. Bertrand; J.-P. Majoral, A. Baceiredo: Photochemical and Thermal Rearrangement of Heavier Main Group Element Azides, Acc. Chem. Res. **19** (1986) 17–23; H. Bock, R. Dammel: Die Pyrolyse von Aziden in der Gasphase, Angew. Chem. **99** (1987) 518–540; Int. Ed. **26** (1987) 504; I. C. Tornieporth-Oettnig, T. M. Klapötke: Kovalente anorganischen Azide, Angew. Chem. **107** (1995) 559–568, Int. Ed. **34** (1995) 511; Recent Developments in the Chemistry of Covalent Azides, Chem. Rev. **130** (1997) 443–451.

[10] **Pseudoelemente, Paraelemente**

M. F. Lappert, H. Pyszora: Pseudohalides of Group IIIB and Group IVB Elements, Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 133–184; J. S. Thayer, R. West. Organometallic Pseudohalides, Adv. Organomet. Chem. **5** (1967) 169–224; A. M. Golub, H. Köhler, V. V. Skopenko: Chemistry of Pseudohalides, Elsevier, Amsterdam 1986; H. Köhler: Pseudochalcogenophosphate, Pure Appl. Chem. **52** (1980) 879–890; A. Haas: The Element Displacement Principle: A New Guide in p-Block Element Chemistry, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 167–202; Das Elementverschiebungsprinzip und seine Bedeutung für die Chemie der p-Block-Elemente, Kontakte (Darmstadt) **3** (1988) 3–11; W. Beck: Complex Metal Fulminates, Organomet. Chem., Reviews A, **7** (1971) 159–190.

[11] **Nitren**

W. Lwowski: Nitrenes, Wiley, New York 1970; L. Hoesch: Nitrene – Bausteine einer organischen Stickstoffchemie, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 54–61.

[12] **Diimin**

Ch. E. Miller: Hydrogenation with Diimide, J. Chem. Educ. **42** (1965) 254–259; S. Hünig, H. R. Müller, W. Thier: Zur Chemie des Diimins, Angew. Chem. **77** (1965) 368–377; Int. Ed. **4** (1965) 271; A. Furst, R. C. Berlo, S. Hooton: Hydrazine as a Reducing Agent for Organic Compounds (Catalytic Hydrazine Reductions), Chem. Rev. **65** (1965) 51–68.

[13] **Halogenverbindungen des Stickstoffs**

X. L. Armesto, M. Cank, M.V. Garcia, J. A. Santabello: Aqueous Chemistry of N-halo-compounds, Chem. Soc. Rev. **27** (1988) 453–460; C. B. Colburn: Fluorides of Nitrogen, Endeavour **24** (1965) 138–142, Nitrogen Fluorides and their Inorganic Derivatives, Adv. Fluorine Chem. **3** (1963) 92–116; J. K. Ruff: Derivatives of the Nitrogen Fluorides, Chem. Rev. **67** (1967) 665–680; R. Schmutzler: Stickstoff-oxidfluoride, Angew. Chem. **80** (1968) 466–481; Int. Ed. **7** (1968) 440; J. Jander: Recent Chemistry and Structure Investigation of Nitrogen Triiodide, Tribromide and Trichloride, and Related Compounds, Adv. Inorg. Radiochem. **19** (1976) 1–63; D. Naumann: Fluor and Fluorverbindungen, Steinkopff, Darmstadt (1980) 60–64; Reaktionen der Halogenazide, Angew. Chemie **79** (1967) 253–259; Int. Ed. **6** (1967) 240; K. Dehnicke: Die Chemie des Iodazids, Angew. Chem. **91** (1979), 527–534; Int. Ed. **18** (1979) 507; The Chemistry of the Halogen Azides, Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 169–200; H. Emeléus, J. M. Shreeve, R. D. Verma: The Nitrogen Fluorides and some Related Compounds, Adv. Inorg. Chem. **32** (1988) 2–53.

[14] **Oxide des Stickstoffs**

J. Laane, J. R. Ohlsen: Characterisation of Nitrogen Oxides by Vibrational Spectroscopy, Progr. Inorg. Chem. **27** (1989) 465–513; Ullmann: Nitrogen Oxides, **A 17** (1991) 293–339.

[15] **Stickstoffmonoxid NO. Distickstoffdioxid N_2O_2**

H.-J. Galla: Stickstoffmonoxid, ein interzellarer Botenstoff , Angew. Chem. **105** (1993) 399–402; Int. Ed. **32** (1993) 378; R. J. P. Williams: Nitric Oxide in Biology: Its Role as a Ligand , Chem. Soc. Rev. (1996) 77–83; S. Pfeiffer, B. Mayer, B. Hemmens: Stickstoffmonoxid: die rätselhafte Chemie eines biologischen Botenstoffs, Angew. Chem. **111** (1999) 1824–1844; Int. Ed. **38** (1999) 1714; F. Murad: Die Entdeckung einiger biologischen Wirkungen von Stickstoffmonoxid und seine Rolle für die Zellkommunikation, Angew. Chem. **111** (1999) 1976–1989; Int. Ed. **38** (1999) 1856; R. F. Furchgott: Der relaxierende Faktor aus Endothelzellen: Entdeckung, frühe Untersuchungen und Identifizierung als Stickstoffmonoxid , Angew. Chem. **111** (1999) 1990–2000; Int. Ed. **38** (1999) 1870; L. J. Ignarro: Stickstoffmonoxid: ein einzigartiges endogenes Signalmolekül in der Gefäßbiologie, Angew. Chem. **111** (1999) 2002–2013; Int. Ed. **38** (1999) 1882; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: Nitrosyl Complexes, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 100–118; J. A. McCleverty: Chemistry of Nitric Oxide Relevant to Biology, Chem. Rev. **104** (2004) 403–418; G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, J. Burstyn (Hrsg.): Nitric Oxide Chemistry, Chem. Rev. **102** (2002) 857–1269; mehrere Autoren: Comparison of the Chemical Biology of NO and HNO: An Inorganic Perspective, Progr. Inorg. Chem. **54** (2005) 349–384.

[16] **Reinigung von Verbrennungsgasen**

E. Koberstein: Katalysatoren zur Reinigung von Autoabgasen, Chemie in unserer Zeit, **18** (1984) 37–45; J. Zelkowski: Kohleverbrennung, Brennstoff, Physik und Theorie, Technik , **Bd. 8** der Fachbuchreihe Kraftwerkstechnik, VGB-Kraftwerkstechnik GmbH, Essen 1986; J. Kolar: Stickstoffoxide und Luftreinhaltung–Grundlagen, Emissionen, Transmission, Immissionen, Wirkungen, Springer-Verlag, Heidelberg 1990.

[17] **Hydroxylamin NH_2OH**

F. Seel: Chemie der RaschigHydroxylamin-Synthese und ihrer Folgereaktion, Fortschr. Chem. Forsch. **4** (1963) 301–332; K. Wieghardt: Mechanistic Studies Involving Hydroxylamine, Adv. Inorg. Bioinorg. Mechanisms **3** (1984) 213–274; R. C. Mehrotra: Oximes, Guanidines and Related Species, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 269–291.

[18] **Nitrosowasserstoff HNO**

P. J. Farmer, F. Sulc: »Coordination chemestry of the HNO ligand with hemes and syntetic coordination complexes«, J. Inorg. Biochem. **99** (2005) 166–184; K. M. Miranda: »The chemistry of nitroxyl (HNO) and implications in biology«, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 434–455.

[19] **Salpetrige Säure HNO_2**

Ullmann: Nitrates and Nitrites, Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides, **A 17** (1991) 265–339; T. A. Turney, G. A. Wright: Nitrous Acid and Nitrosation, Chem. Rev. **59** (1959) 497–513; J. H. Ridd: Nitrosation, Diazotisation, and Deamination, Quart. Rev **15** (1961) 418–444; C. J. Collins: Reactions of Primary Amines with Nitrous Acid , Acc. Chem. Res. **4** (1971) 315–322; D. L. H. Williams: S-Nitrosation and the Reactions of S-Nitroso Compounds, Chem. Soc. Rev. **14** (1985) 171–196; The

Mechanism of Nitric Oxid Formation from S-Nitrosothiols (Thionitrites), Chem. Commun. (1996) 1085–1092; G. Lammel, J. N. Cape: Nitrous Acid and Nitrite in the Atmosphere, Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 361–369; C. Woolf: Oxyfluorides of Nitrogen, Adv. Fluorine Chem. **5** (1965) 1–30; B. J. Hathaway: Oxyanions, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; H. Yamamoto, N. Momiyama: Rich chemistry of nitroso compounds, Chem. Commun. (2005) 3514–3525.

[20] **Salpetersäure HNO_3**

Ullmann: Nitrates and Nitrites; Nitric Acid, Nitrous Acid, and Nitrogen Oxides, **A 17** (1991) 265–291; 293–339; S. A. Stern, J. T. Mullhaupt, W. B. Kay: The Physicochemical Properties of Pure Nitric Acid, Chem. Rev. **60** (1960) 185–207; B. O. Field, C. J. Hardy: Inorganic Nitrates and Nitrato-Compounds, Quart. Rev. **18** (1964) 361–388; C. C. Addison, N. Logan: Anhydrous Metal Nitrates, Adv. Inorg: Radiochem. **6** (1964), 71–142; B. J. Hathaway: Oxyanions, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 413–434; C. C. Addison: Dinitrogentetroxide, Nitric Acid, and their Mixtures as Media for Inorganic Reactions, Chem. Rev. **80** (1980) 31–39.

[21] **Di-und Tristickstoffsauerstoffsäuren**

M. N. Hughes: Hyponitrites, Quart. Rev. **22** (1968) 1–13.

[22] **Peroxosäuren des Stickstoffs**

J. O. Edwards, R. C. Plumb: The Chemistry of Peroxonitrites, Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 599–634.

[23] **Schwefelverbindungen des Stickstoffs**

G. A. Benson, W. J. Spillane: Sulfamic Acid and its N-Substituted Derivatives, Chem. Rev. **80** (1980) 151–186.

Thema Phosphor

[24] **Das Element Phosphor**

J. R. Van Wazer: Phosphorus and its Compounds, Interscience, New York, Band **1** (1958) **2** (1961); M. Grayson, E. J. Griffith (Hrsg.): Topics in Phosphorus Chemistry, Wiley, New York, Bände **1–11** (1964–1983); A. D. F. Toy: Phosphorus, Comprehensive Inorg. Chem. Band **2** (1973) 389–545; J. Emsley, D. Hall: The Chemistry of Phosphorus, Harper and Row Publishers, London 1976; D. E. C. Corbridge: Phosphorus. An Outline of its Chemistry, Biochemistry and Technology, Elsevier, Amsterdam 1980; H. Goldwhite: Introduction to Phosphorus Chemistry, Cambridge University Press, Cambridge 1981; Gmelin: Phosphorus, System-Nr. **16**; Ullmann (5. Aufl.): Phosphorus, Phosphorus Compounds, **A 18** (1991) 505–572; M. Regitz, O. J. Scherer: Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1990; D. E. C. Corbridge: Phosphorus: An Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technlogy, 5. Ed., Elsevier, Amsterdam 1995; A. D. F. Toy, E. N. Walsh: Phosphorus Chemistry in Everyday Living, 2. Ed., ACS, Washington 1987; J.-P. Majoral (Hrsg.): New Aspects in Phosphorus Chemistry, I, II, III, IV, V , Topics/Curr. Chem. **220** (2002), **223** (2003), **229** (2003), **232** (2004), **250** (2005). Vgl. auch Anm. 59, 60, 61, 63, 71, 73.

[25] **Phosphor-Komplexe**

O. J. Scherer: Komplexe mit substituentenfreien acyclischen und cyclischen Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismutliganden, Angew. Chem. **102** (1990) 1137–1155; Int. Ed. **29** (1990) 1104; P_n und As_n Ligands: A Novel Chapter in the Chemistry of Phosphorus and Arsenic, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 751–762; Nackte Phosphorliganden, Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 374–381; M. Scheer: Metal element triple bonds of the heavier group 15 elements Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 271–286.

[26] **Allotrope und ionogene Formen von Phosphor. Phosphide**

S. Böcker, M. Häser: Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study, Z. Anorg. Allg. Chemie **621** (1995) 258–286; O. J. Scherer: Kleine neutrale P_n-Moleküle, Angew. Chem. **112** (2000) 1069–1071; Int. Ed. **39** (2000) 1029; I. Krossing: Homoatomic Cages and Clusters of the Heavier Group 15 Elements. Neutral Species and Cations in M. Driess, H. Nöth: Molecular Clusters of the Main Group Elements, Wiley-VCH, 2004, 209–229; H. G. v. Schnering, W. Hönle: Bridging Chasms with Polyphosphides, Chem. Rev. **88** (1988) 342–273.

[27] **Wasserstoffverbindungen des Phosphors**

M. Baudler: Ketten- und ringförmige Phosphorverbindungen – Analogie zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie, Angew. Chem. **94** (1982) 520–539; Int. Ed. **21** (1982) 492; Polyphosphorverbindungen – neue Ergebnisse und Perspektiven, Angew. Chem. **99** (1987) 429–451; Int. Ed. **26** (1987) 419; M. Baudler, K. Glinka: Monocyclic and Polycyclic Phosphanes, Chem. Rev. **93** (1993) 1623–1667; Open-Chain Polyphosphorus Hydrides (Phosphanes) Chem. Rev. **94** (1994) 1273–1297; S. Böcker, M. Häser: Covalent Structures of Phosphorus: A Comprehensive Theoretical Study, Z. Anorg. Allg. Chem. **621** (1995) 258–286; M. Peruzzini, I. de los Rios, A. Romerosa, F. Vizza: Metal-Assisted P–H Bond Formation: A Step towards the Hydrogenation of White Phosphorus, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 593–608.

[28] **Halogenverbindungen des Phosphors**

L. Kolditz: Halides of Phosphorus, Arsenic, Antimony, and Bismuth, Adv. Inorg. Radiochem. **7** (1965) 1–26; M. Webster: Addition Compounds of Group V Pentahalides, Chem. Rev. **66** (1966) 87–118; R. R. Holmes: Ionic and Molecular Halides of the Phosphorus Family, J. Chem. Educ. **40** (1963) 125–130; J. F. Nixon: Recent Progress in the Chemistry of Fluorophosphines, Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 363–469; R. Schmutzler: Fluorides of Phosphorus, Adv. Fluorine Chem. **5** (1965) 31–285; A. V. Kirsanow, C. K. Gorbatenko, N. G. Feschtschenko: Chemistry of Phosphorus Iodides, Pure Appl. Chem. **44** (1975) 125–139; G. A. Fisher, N. C. Norman: The Structures of the Group 15 Element(III) Halides and Halogenoanions, Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 233–271; W.-W. du Mont, F. Ruthe: Iodophosphonium salt structures: homonucluear cation-anion interactions leading to supramolecular assemblies, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 101–133.

[29] **Pseudorotation und andere Ligandenaustauschprozesse**

R. Luckenbach: Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus and Related Elements, Thieme, Stuttgart 1973; R. R. Homes: Structures of Cyclic Pentacoordinated Molecules of Main Group Elements, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 257–265.

[30] **Chalkogenverbindungen des Phosphors**

D. Heinze: Chemistry of Phosphorus(III)-oxide, Pure Appl. Chem. **44** (1975) 141–172; D. B. Sowerby: Phosphorus-Sulphur and Phosphorus-Selenium Rings and Cages, in I. Haiduc, D. B. Sowerby: The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Acad. Press, London 1987, 681–700; B. T. Sterenberg, L. Scoles, A. J. Carty: Synthesis, structure, bonding and reactivity in clusters of lower phosphorus oxides, Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 183–198.

[31] **Sauerstoffsäuren des Phosphors**

A. D. F. Toy, Comprehensive Inorg. Chem. Band **2** (1973) 468–529; C. N. Rao, S. Natarajan, A. Choudhury, S. Neeraj, A. A. Ayi: Aufbau Principle of Complex Open-Framework Structures of Metal Phosphates with Different Dimensionalities, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 80–87; M. Binnewies, H. Schnöckel: The Homologues of Nitrosyl and Thionitrosyl Halides. Triatomic 18e Molecules Containing N, P, As or Sb in the Central Position in Comparison to Related Isoelectronic Compounds, Chem. Rev. **90** (1990) 321–330; Ullmann (5. Aufl.): Phosphoric Acid and Phosphates, **A 18** (1991) 465–503; S. Mann: Biomineralisation: Ein neuer Zweig der Bioanorganischen Chemie, Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 69–76; K. Dehnicke, A.-F. Shihada: Structural and Bonding Aspects in Phosphorus Chemistry – Inorganic Derivatives of Oxohalogeno Phosphoric Acids, Struct. Bond. **28** (1976) 51–82; D. Gleisberg: Phosphate und Umwelt , Chemie in unserer Zeit **82** (1988) 201–207. I. I. Creaser, J. O. Edwards: Peroxophosphates, Topics Phosphorus Chem. **7** (1972) 379–435. Vgl. Anm. 76.

[32] **Kondensierte Phosphorsäuren**

E. Thilo: Condensed Phosphates and Arsenates, Adv. Inorg. Radiochem. **4** (1962) 1–75; Zur Strukturchemie der kondensierten anorganischen Phosphate, Angew. Chem. **77** (1965) 1056–1066; Int. Ed. **4** (1965) 1061; E. J. Griffith: The Chemical and Physical Properties of Condensed Phosphates, Pure Appl. Chem. **44** (1975) 173–200; S. Y. Kalliney: Cyclophosphates, Topics in Phosphorus Chem. **7** (1972) 255–309; A. E. R. Westman: Phosphate Ceramics, Topics in Phosphorus Chem. **9** (1977) 231–405; I. S. Kulaev: The Biochemistry of Inorganic Polyphosphates, Wiley, Chichester 1980; A. Durif: Phosphorus-Oxygen Heterocycles in I. Haiduc, D. B. Sowerby: The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Acad. Press, London 1987, 659–679.

[33] **Stickstoffverbindungen des Phosphors**

H. R. Allcock: Phosphorus Nitrogen Compounds, Acad. Press, New York 1972. – Phosphornitride. W. Schnick: Festkörperchemie mit Nichtmetallnitriden, Angew. Chem. **105** (1993) 846–858; Int. Ed. **32** (1993) 806; R. Marchaud, W. Schnick, N. Stock: Molecular, Complex Ionic, and Solid-State PON Compounds, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 193–235; E. Kroke: Binäre Stickstoffverbindungen der Hauptgruppenelemente durch Hochdrucksynthese, Angew. Chem. **114** (2002) 81–85; Int. Ed. **41** (2002) 77. – Phosphoramide, -imide. S. S. Krishnamurphy, A. C. San: Cyclophosphazenes, Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 41–112; A. Schmidpeter, K. Karaghiosoff: Azaphospholes, in H. W. Roesky: Rings, Clusters and Polymers of Main Group and Transition Elements, Elsevier, Amsterdam 1989, 308–343; R. Keat: Phosphorus(III)-Nitrogen Heterocycles and Heterocyclophosph(III)azanes sowie C. W. Allen: Cyclophosphazenes with Five- and Six-Coordinate Phosphorus, jeweils in I. Haiduc, D. B. Sowerby: The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Acad. Press, London 1987, 467–658; E. Niecke: Aminophosphane – unkonventionelle Hauptgruppenelement-Verbindungen, Angew. Chem. **103** (1991) 251–270; Int. Ed. **30** (1991) 217; A. H. Cowley, R. A. Kemp: Synthesis and Reaction Chemistry of Stable Two-Coordinate Phosphorus Cations (Phosphenium-Ions), Chem. Rev. **85** (1985) 367–382; K. Dehnicke, F. Weller: Phosphorane imimato complexes of main group elements, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 103–170; K. Dehnicke, M. Krieger, W. Massa: Phosphorane iminato complexes of transition metals, Coord. Chem. Rev. **182** (1999) 19–66; A. J. Elias, J. M. Shreeve: Perfluorinated Cyclic Phosphazenes, Adv. Inorg. Chem. **52** (2001) 335–358; H. Nakazawa: Transition Metal Complexes Bearing a Phosphenium Ligand , Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 108–144; V. Chandrasekhar, V. Krishnan: Advances in the chemistry of chlorocyclophosphazenes, Adv. Inorg. Chem. **53** (2002) 159–212.

[34] **Organische Verbindungen des Phosphors**

Houben-Weyl: Organische Phosphorverbindungen Bd. **12** (1963/64), **E1/E2** (1982); A. J. Kirby, S. G. Warren: The Organic Chemistry of Phosphorus, Elsevier, Amsterdam 1967; K. B. Dillon, F. Mathey, J. F. Nixon: Phosphorus: The Carbon Copy, Wiley, Chichester 1998; F. Mathey: Phosphororganische Chemie: Panorama und Perspektiven, Angew. Chem. **115** (2003) 1616–1643; Int. Ed. **42** (2003) 1578; R. Appel, F. Knoll. I. Ruppert: Phospha-alkene und Phospha-alkine, Genese und Charakteristika ihrer $(p-p)_\pi$-Mehrfachbindung, Angew. Chem. **93** (1981) 771–784; Int. Ed. **20** (1981) 731; R. Appel, F. Knoll: Double Bonds between Phosphorus and Carbon, Adv. Inorg. Chem. **33** (1989) 259–361; M. Regitz, P. Binger: Phosphaalkine – Synthesen, Reaktionen, Koordinationsverhalten, Angew. Chem. **100** (1988) 1541–1565; Int. Ed. **27** (1988) 1484; M. Regitz: Phosphaalkynes: New Building Blocks in Synthetic Chemistry, Chem. Rev. **90** (1990) 191–213; F. Mathey: Expanding the Analogy between Phosphorus-Carbon and Carbon-Carbon Double Bonds, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 90–96; L. Weber: The Chemistry of Diphosphenes and their Heavy Congeners: Synthesis, Structure, and Reactivity, Chem. Rev. **92** (1992) 1835–1906; L. Weber: Phosphaalkenes with Inverse Electron Density, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2425–2441; Phosphorchemie weiter im Aufwind: cyclische Vierringsysteme mit vier π-Elektronen, Angew. Chem. **108** (1996) 2779–2782; Int. Ed. **35** (1996) 2618; Phosphorheterocyclen: von Laborkuriositäten zu Liganden in hocheffizienten Katalysatoren, Angew. Chem. **114** (2002) 583–592; Int. Ed. **34** (2002) 436; R. Streubel: Phosphaalken-Cyclooligomere: von Dimeren zu Hexameren – erste Schritte auf dem Wege zu Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen, Angew. Chem. **107** (1995) 478–480; Int. Ed, **34** (1995) 436; J. F. Nixon: Phosphaalkynes, $RC{=}P''$: New Building Blocks in Inorganic and Metalorganic Chemistry, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 319–328; Recent developments in organometallic chemistry of phosphaalkynes $RC{=}P''$, Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 201–258; G. Bertrand: Ylidische viergliederige Vier-π-Elektronen-λ^5-Phosphorheterocyclen: elektronische Heterocyclobutadien-Isomere, Angew. Chem. **110** (1998) 282–293; Int. Ed. **37** (1998) 270; C. Chuit, C. Reyé: Hypercoordinate P^{II}, P^{III}, and P^{IV} Phophorus Derivatives with Intramolecular Coordination by Donor Groups, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 1847–1857; L. Weber: Recent developments in the chemistry of metallophosphaalkenes, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 741–764; The Quest for Isophosphaalkynes (Isophosphacyanides) $C{=}P{-}R$ – Still an Elusive Class of Compounds, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 1843–1856.

[35] **Phosphan-Komplexe**

C. A. McAuliffe, W. Levason: Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements, Elsevier, Amsterdam 1979; O. Stelzer: Transition Metal Complexes with Phosphorus Ligands, Topics Phosphorus Chem. **9** (1977) 1–229; R. Mason, D.W. Meek: Die Vielseitigkeit tertiärer Phosphane in der Koordinations- und Organometallchemie Angew. Chem. **90** (1978) 195–206; Int. Ed. **17** (1978) 183; C. A. McAuliffe: Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth Ligands, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 989–1066; G. Huttner, K. Knoll: RP-verbrückte Carbometallcluster: Syntheses, Eigenschaften und Reaktionen, Angew. Chem. **99** (1987) 765–783; Int. Ed. **26** (1987) 743; F. Mathey:

Die Entwicklung einer carbenartigen Chemie von Phosphiniden-Übergangsmetallkomplexen, Angew. Chem. **99** (1987) 285–296; Int. Ed. **26** (1987) 275; G. Huttner, K. Evertz: Phosphinidene Complexes and their Higher Homologues, Acc. Chem. Res. **19** (1986) 406–413; H. Schmidbaur: Phosphor-Ylide in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen. Eine Bestandsaufnahme, Angew. Chem. **95** (1983) 980–1000; Int. Ed. **22** (1983) 907; A. Cotton, B. Hong: Polydentate Phosphines: Their Syntheses, Structural Aspects, and Selected Applications, Progr. Inorg. Chem. **40** (1992) 179–289; K. A. Bunten, L. Chen, A. L. Fernandez, A. J. Poe: Cone angles: Tolmanand Plato, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 41–52.

Thema Arsen, Antimon und Bismut

[36] **Arsen, Antimon und Bismut**

I. D. Smith: Arsenic, Antimony and Bismuth, Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973) 547–683; C. A. McAuliffe: Arsenic, Antimony and Bismuth, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 237–298; Gmelin: Arsenic, Antimony, Bismuth, Syst.-Nr. **17**, **18**, **19**; Ullmann (5. Aufl.): Arsenic and Arsenic Compounds, Antimony and Antimony Compounds, Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds, **A3** (1985) 113–141, 55–76, **A4** (1985) 171–189; N. C. Norman (Hrsg.): Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, Blackie Acad. and Professional, London 1998. Vgl. auch Anm. 87, 89, 92.

[37] **Allotrope und ionogene Formen von Arsen, Antimon, Bismut. Pentelide**

D. Corbett: Polyatomic Zintl Anions of the Post-Transition Elements, Chem. Rev. **85** (1985) 383–397; Homopolyatomic Ions of the Post-Transition Elements-Synthesis, Structures and Bonding, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 140–149; Diverse Naked Clusters of the Heavy Main-Group Elements. Electronic Regularities and Analogies, Structure and Bonding **87** (1997) 157–193; R. Gillespie, J. Passmore: Hompolyatomic Cations of the Elements, Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 49–87.

[38] **Halogenverbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts**

L. Kolditz: Halides of Arsenic and Antimony, in Gutmann: Halogen Chemistry, **2** (1967) 115–168; R. Bohra, H. W. Roesky: Compounds of Pentacoordinated Arsenic(V), Adv. Inorg. Chem. **28** (1984) 203–254; J. F. Sawyer, R. J. Gillespie: The Stereochemistry of Sb(III) Halides and Some Related Compounds, Progr. Inorg. Chem. **34** (1985) 65–113; M. Ruck: Vom Metall zum Molekül – ternäre Subhalogenide des Bismuts, Angew. Chem. **113** (2001) 1222–1234; Int. Ed. **40** (2001) 1182. Vgl. auch Anm. 67.

[39] **Organische Verbindungen des Arsens, Antimons, Bismuts**

Houben-Weyl: Metallorganische Verbindungen: As, Sb, Bi, Bd. **13/8** (1978); Gmelin: Organoarsenic Compounds, Organoantimony Compounds, Organobismuth Compounds, System-Nr. **17**, **18**, **47**; S. Patai (Hrsg.): The chemistry of functional groups, Wiley, Chichester 1994; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: Arsenic, Antimony, Bismuth (vgl. Vorwort); N. C. Norman: Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth, Blackie Academic and Professional, London 1998, 206–343; B. J. Aylett: Organometallic Compounds. Group IV and V, Chapman and Hall, London 1979; I. Haiduc, D. W. Sowerby: Cycloarsanes, Arsenic-Nitrogen, -Oxygen, -Sulphur and -Selenium Heterocycles, Antimony and Bismuth Homocycles and Heterocycles, in The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Acad. Press, London 1987, S. 701–736; A. J. Ashe III: The Group V Heterobenzenes Arsabenzene, Stibabenzene and Bismabenzene, Topics Curr. Chem. **105** (1982) 125–155; Thermochromic Distibines and Dibismutines, Adv. Organomet. Chem. **30** (1990) 77–97; D. Hellwinkel: Penta- and Hexaorganyl Derivatives of the Main Group V Elements, Topics Curr. Chem **109** (1983) 1–63; A. H. Cowley: Stable Compounds with Double Bonding between Heavier Main-Group Elements, Acc. Chem. Res. **17** (1984) 386–392; A. H. Cowley, N. C. Norman: The Synthesis, Properties and Reactivities of Stable Compounds Featuring Double Bonding Between Heavier Group 14 and 15 Elements, Progr. Inorg. Chem. **34** (1986) 1–63; O. J. Soherer Niederkoordinierte Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Bismut-Mehrfachbindungssysteme als Komplexliganden, Angew. Chem. **97** (1985) 905–924; Int. Ed. **24** (1985) 924; H. J. Breunig; R. Rösler: New developments in the chemistry of organoantimony and -bismuth rings, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 403–410; Organoantimony compounds with element-element bonds, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 33–54; L. F. Freedman, G. O. Doak: Preparations, Reactions and Physical Properties of Organobismuth Compounds, Chem. Rev. **82** (1982) 15–57; K. Seppelt: Structure, Color, and Chemistry of Pentaaryl Bismuth Compounds, Adv. Organomet. Chem. **34** (1992) 207–217; C. Silvester, H. J. Breunig, H. Althaus: Structural Chemistry of Bismuth Compounds, I: Organobismuth Derivatives, Chem. Rev. **98** (1998) 3277–3327; C. Jones: Recent developments in low coordination organoantimony and bismuth chemistry, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 151–170;

G. G. Bricaud, N. Burford: Coordination Complexes of Bismuth (III): Involving Organic Ligands with Pnictogen or Chalkogen Donors, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 286–358; P. P. Power: π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements, Chem. Rev. **99** (1999) 3463–3503; L. Balézs, H. J. Breunig: Organometallic Compounds with Sb-Sb and Bi-Bi bonds, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 603–621; H. J. Breunig, I. Ghesner: Coordination Compounds with organoantimony and Sb_n Ligands, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 95–132.

Kapitel XV

Die Kohlenstoffgruppe (»Tetrele«)

Zur Kohlenstoffgruppe (»Tetrele«; 14. Gruppe bzw. IV. Hauptgruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) Blei (Pb) und Flerovium (Fl). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (C), auf S. 1062 (Si) sowie S. 1158 (Ge, Sn, Pb) und im Kap. XXXVII (Fl) besprochen. Am Aufbau der uns zugänglichen Erdhülle (Erdrinde, Wasser- und Lufthülle) beteiligen sich die Elemente der Kohlenstoffgruppe mit 0.02 (C), 26.3 (Si), $1.4 \cdot 10^{-4}$ (Ge), $2 \cdot 10^{-4}$ (Sn) und $12 \cdot 10^{-4}$ Gew.-% (Pb), entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 130000 : 1 : 1 : 6. Wie in den anderen Hauptgruppen (mit Ausnahme der Sauerstoffgruppe) macht man also die Beobachtung, dass die Elemente der zweiten Achterperiode in der Erdhülle häufiger sind als die der ersten, während bei den Elementen der nachfolgenden Perioden die Häufigkeit stark abnimmt.

In keiner Gruppe des Periodensystems ist die Verschiedenheit der Glieder einer chemischen Familie so ausgeprägt wie in dieser IV. Hauptgruppe. So hat das Anfangsglied, der Kohlenstoff, in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften kaum noch Ähnlichkeit mit dem Endglied, dem Blei. Dies hängt mit der starken Zunahme des metallischen Charakters vom Nichtmetall C zum Metall Pb zusammen, da die diagonale Trennungslinie zwischen Nichtmetallen und Metallen der Hauptgruppenelemente – die im Periodensystem von links oben nach rechts unten verläuft (S. 222) – die Kohlenstoffgruppe in der Mitte durchschneidet. Je weiter man sich von der IV. Hauptgruppe nach links oder nach rechts entfernt, um so geringer werden dementsprechend die Unterschiede in den Eigenschaften der zu einer Gruppe gehörigen Elemente, wie etwa die einander so ähnlichen Alkalimetalle Li, Na, K, Rb, Cs, Fr in der I. und die einander so ähnlichen Halogene F, Cl, Br, I, At in der VII. Hauptgruppe des Periodensystems zeigen.

1 Der Kohlenstoff

i **Geschichtliches.** Kohlenstoff war schon zu prähistorischen Zeiten als Holzkohle oder Ruß bekannt. Die Element- und Kohlenstoffnatur des »Graphits« (vom griech. graphein = schreiben) erkannte 1779 C. W. Scheele, die des »Diamanten« (vom griech. diaphanes = transparent und adamas = unbezwingbar) 1796 S. Tennant. 1985 und 1991 wurden mit den »Fullerenen« (u. a. R. F. Curl, H. W. Kroto, R. M. Smally) (siehe Geschichtliches auf Seite 1005) und »Kohlenstoff-Nanoröhren« (S. Ijima) weitere Kohlenstoffmodifikationen aufgefunden. Den (französischen) Namen »carbone« für Kohlenstoff (vom lat. carbo für Holzkohle) prägte 1789 A. L. Lavoisier. Die Verbindungen des Kohlenstoffs waren von großer Bedeutung für die Entwicklung der Bindungstheorien, z. B. Benzolstruktur (F. Kekulé, 1858), Tetraedermodell (J. N. vanHoff, 1890), Nickeltetracarbonyl (L. Mond, 1890), Ferrocen- und Dibenzolchromstruktur (G. Wilkinson, E. O. Fischer, ab 1952).

Der Kohlenstoff besitzt vergleichbare Affinitäten zu elektropositiven und elektronegativen Elementen. Diese Fähigkeiten, die bei den Nachbarelementen viel einseitiger ausgebildet sind (Li, Be, B hauptsächlich Affinität zu elektronegativen, N, O, F hauptsächlich Affinität zu elektropositiven Elementen), sind bei ihm zu harmonischer Vollendung vereint und prädestinieren damit dieses Element zum Träger des organischen Lebens mit seinen vielseitigen Wand-

lungen der Oxidationsstufen und Verbindungsformen. Hinzu kommt die Allgegenwart des gasförmigen Kohlendioxids, die den Pflanzen (und damit auch der Tierwelt) die Möglichkeit für den Aufbau von Kohlenstoffverbindungen im Ablauf der »Assimilation« gibt, zum Unterschied vom nichtflüchtigen Siliciumdioxid, das infolge seines polymeren Charakters (S. 1099) nicht für eine analoge Assimilation zur Verfügung steht und daher als Träger des anorganischen »Lebens« zur »Petrifizierung« (Gesteinsbildung) führt. Zum näheren Vergleich des Kohlenstoffs mit seinem nächsthöheren Homologen, dem Silicium, vgl. S. 947.

1.1 Das Element Kohlenstoff

1.1.1 Vorkommen

Kohlenstoff findet sich in der Natur sowohl elementar in Form des Diamanten (Fundstätten: Kongogebiet, Goldküste, Süd- und Westafrika, Brasilien, Sibirien) und des Graphits (Fundstätten: Sri Lanka, Madagaskar, Korea, Zimbabwe, Norwegen, Ostsibirien; geringere Mengen bei Passau in Deutschland) als auch gebunden. In letzterem Zustande kommt er teils im Mineralreich (»Lithosphäre«) in Form von Carbonaten, teils im Pflanzen- und Tierreich (»Biosphäre«), in der Luft (»Atmosphäre«) und im Wasser (»Hydrosphäre«) in Form von Carbonaten, Kohlendioxid sowie organischen Verbindungen vor.

Im Mineralreich treffen wir den Kohlenstoff in der Hauptsache in Form von Carbonaten, den Salzen der Kohlensäure H_2CO_3 an. Wichtige derartige Carbonate sind: Calciumcarbonat $CaCO_3$ (»Kalkstein«, »Marmor«, »Kreide«), welches ganze Gebirge bildet, Calciummagnesiumcarbonat $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ (»Dolomit«), Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ (»Magnesit«), Eisencarbonat $FeCO_3$ (»Eisenspat«), Mangancarbonat $MnCO_3$ (»Manganspat«) und Zinkcarbonat $ZnCO_3$ (»Zinkspat«). Der Gesamtgehalt der Lithosphäre an Kohlenstoff beträgt $2.9 \cdot 10^{16}$ t.

Im Pflanzen- und Tierreich bildet der Kohlenstoff einen grundwesentlichen Bestandteil aller Organismen. Daher nennt man die Kohlenstoffverbindungen auch »organische Verbindungen«. Da die Zahl der bis jetzt bekannten, definierten – natürlichen und künstlichen – organischen Verbindungen (viele Millionen) im Verhältnis zur Zahl der Verbindungen aller übrigen Elemente (einige 100 000) sehr groß ist, pflegt man die Kohlenstoffchemie als »Organische Chemie« von der »Anorganischen Chemie« abzutrennen und gesondert zu behandeln, obwohl anorganische und organische Molekülchemie bezüglich Darstellung, Aufbau und Eigenschaften der Einzelverbindungen nicht wesensverschieden und viele »anorganische Elemente« für die Lebensvorgänge von tiefgreifender Bedeutung sind. Als Produkte der Umwandlung urweltlicher pflanzlicher und tierischer Organismen finden sich in der Natur die Kohlen, die Erdöle und die Erdgase[1]. Von den insgesamt in der Biosphäre vorhandenen $2.7 \cdot 10^{11}$ t Kohlenstoff entfallen mehr als 99 % auf die Pflanzenwelt (»Flora«) und weniger als 1 % auf die Tierwelt (»Fauna«).

Der Gehalt der Luft an Kohlendioxid beträgt zwar durchschnittlich nur 0.03 Vol.-%. Wegen der großen räumlichen Ausdehnung der Atmosphäre übersteigt aber der in dieser Form vorhandene Kohlenstoff ($6.7 \cdot 10^{11}$ t) den im Tier- und Pflanzenreich enthaltenen (s. oben) um mehr als

[1] Kohle ist ein aus C, O, H, N und S bestehendes kompliziertes Gemisch kohlenstoffreicher Verbindungen (Braunkohle: 65–75 % C, Steinkohle: 75–90 % C, Anthrazit : > 90 % C), das durch Erhitzen unter Luftabschluss zu gasförmigen (»Kokereigas«), flüssigen (»Teer«) und festen Produkten (»Koks«) »verkokt« werden kann (vgl. S. 286). Die Weltvorräte an Kohle werden auf über 10 Billionen Tonnen geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs noch rund 250 Jahre ausreichen. Hauptvorkommen: Rußland, USA. Erdöl besteht aus einer Vielzahl höherer, gerad- und verzweigtkettiger Kohlenwasserstoffe C_xH_y und wird durch Rohöldestillation in Fraktionen zerlegt: »Leichtbenzin« (30–100 °C), »Schwerbenzin« (100–200 °C), »Leichtöl« (200–250 °C), »Diesel«, »Heizöl« (250–350 °C). Die Weltvorräte an Erdöl werden auf über 90 Milliarden Tonnen geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs rund 40 Jahre lang ausreichen. Hauptvorkommen: Naher und Mittlerer Osten (Saudiarabien, Kuwait, Iran, Libyen, Irak), Rußland (Ostsibirien), USA (Alaska), Mexiko, Nordsee. Erdgas besteht aus den niedrigen Homologen der gesättigten Kohlenwasserstoffe (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_5H_{12}, wobei das »Methan« CH_4 meist mit 80 %), neben unterschiedlichen Mengen an H_2S, CO_2, N_2, bisweilen auch He. Die Weltvorräte werden auf mehr als 50 Billionen m^3 (70 Milliarden Tonnen) geschätzt, die bei Annahme einer laufenden Wachstumsrate des Verbrauchs rund 60 Jahre ausreichen. Hauptvorkommen Rußland (Westsibirien, Südural), Ukraine, USA (Alaska), Kanada.

100 %. In noch stärkerem Maße gilt dies vom Meerwasser, das durchschnittlich 0.005 Gew.-% Kohlendioxid enthält, entsprechend einer Gesamtmenge von $2.7 \cdot 10^{13}$ t Kohlenstoff, d. h. dem Hundertfachen des im Tier- und Pflanzenreich gespeicherten Kohlenstoffvorrats.

Die zusammengenommen in der Biosphäre, Atmosphäre und Hydrosphäre vorhandene Kohlenstoffmenge macht weniger als $^1/_{1000}$ des Kohlenstoffgehalts der Lithosphäre aus. Der anorganisch gebundene Kohlenstoff (Lithosphäre + Atmosphäre + Hydrosphäre) verhält sich mengenmäßig zum organisch gebundenen (Biosphäre) wie 100000 : 1.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommender Kohlenstoff hat die Isotopenzusammensetzung $^{12}_{6}C$ (98.90 %) und $^{13}_{6}C$ (1.10 %), neben Spuren von $^{14}_{6}C$ (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 5730$ Jahre). Letzteres Isotop lässt sich künstlich aus $^{14}_{7}N$ herstellen (S. 2266). Es ist spurenweise in Form von CO_2 in der Atmosphäre enthalten und bildet die Grundlage für die Erforschung organischer Reaktionsmechanismen mittels ^{14}C-Markierung und für die Radiokohlenstoff-Datierungsmethode (S. 2270). Das Isotop $^{13}_{6}C$ eignet sich zum NMR-spektroskopischen Nachweis.

1.1.2 Gewinnung, physikalische Eigenschaften, Strukturen, Verwendung

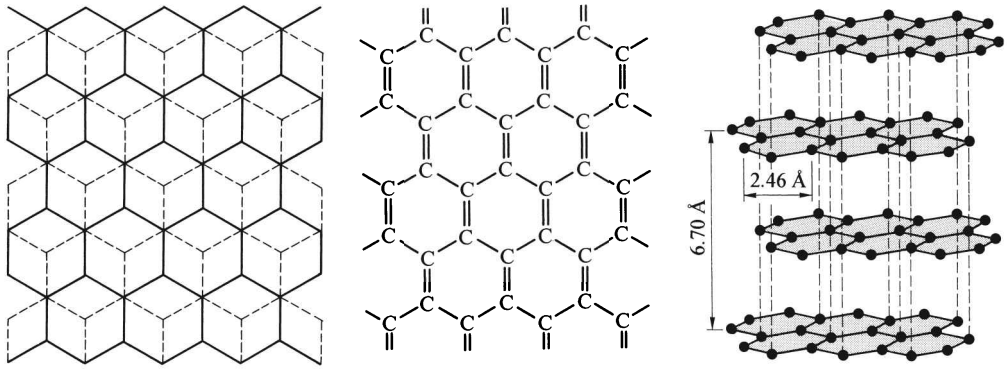
Überblick

Systematik. Kohlenstoff kommt in mehreren Modifikationen vor. So kennt man zwei hochmolekulare Formen C_∞: farbloser Diamant der Dichte 3.514 g cm^{-3} mit Raumstruktur und graumetallisch-glänzender Graphit der Dichte 2.26 g cm^{-3} mit Schichtstruktur. Darüber hinaus existieren eine Reihe niedermolekularer, farbiger Formen C_n mit kleinerer Dichte als der von Graphit, die man als Fullerene (n = gerade; u. a. C_{20}, C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{90}, C_{94}; hohlkugelförmiger Molekülbau) und Kohlenstoff-Nanoröhren (»carbon-tubes«; n = groß, aber endlich; röhrenförmiger Molekülbau) bezeichnet.

Unter den hochmolekularen Kohlenstoffmodifikationen C_∞ existiert neben dreidimensionalem Diamant und zweidimensionalem Graphit möglicherweise noch eine eindimensionale Kohlenstoffform, in die sich Graphit bei Temperaturen um 4000 °C und Drücken um 100 kbar umwandeln soll (bei Temperaturen um 3000 °C und Drücken um 150 kbar verwandelt sich Graphit in Diamant, s. unten). Bei Temperaturen um 1000 °C und Drücken größer 650 kbar geht Graphit auf dem Wege über Diamant in »metallischen Kohlenstoff« über (ähnlich verhalten sich unter diesen Bedingungen auch Phosphor, Schwefel, Selen, Iod und viele andere Nichtmetalle).

Auch unter den niedermolekularen Kohlenstoffmodifikationen C_n kennt man neben den Fulleren-Hohlkugeln und Kohlenstoff-Nanoröhren weitere, vielfach nur in der Gasphase bei hohen Temperaturen existierende Formen C_n, nämlich: Ketten aus C-Atomen (n = 2–10), Ringe aus C-Atomen (n = 7–36), anellierte Ringe aus C-Atomen (n = 21–61).

Vom Graphit abgeleiteter graphitischer Kohlenstoff (»mikrokristalliner Kohlenstoff«) liegt im »Retorten-«,»Pyro-«, »Folien-«, »Membran-«, »Faserkohlenstoff«, im »Koks«, »Ruß«, in den »Holz-« und »Tierkohlen« sowie in den »Aktivkohlen« vor. Im Ruß, in der Holz- sowie der Tierkohle sind neben mikrokristallinem Graphit auch amorphe Bereiche vorhanden, die viele Beimengungen enthalten (insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff), sodass man hier auch von einem »Mischpolymerisat« mit Kohlenstoff als Hauptkomponente sprechen kann. Die einzelnen in ihren Erscheinungsformen recht verschiedenartigen graphitischen Kohlenstoffsorten unterscheiden sich voneinander in der Größe der Graphitkristalle sowie der gegenseitigen Anordnung der als »Graphenschichten« bezeichneten Kohlenstoffschichten (letztere sind in schlecht kristallisierten Kohlenstoffen wie Ruß zwar parallel gestapelt, aber im Übrigen regellos gegeneinander verschoben und verdreht (»turbostratische Ordnung«). Die Dichte der graphitischen Kohlenstoffsorten variiert zwischen 1.85 (Ruß) und 2.26 g cm^{-3} (Graphit), die Verbrennungsenthalpie zwischen 34.03 (Ruß) und 32.79 kJ g^{-1} (Graphit), die Farbe zwischen schwarz (Ruß) und grau (Graphit). Zum Vergleich Diamant: 3.51 g cm^{-3}, 32.95 kJ g^{-1}, farblos.



(a) (b) (c)

Abb. 15.1 Graphit: (a) Sechseckanordnung der Kohlenstoffatome innerhalb einer Graphenschicht (ausgezogene Linien: Ausgangsschicht; gestrichelte Linien: darunter- bzw. darüber befindliche Schicht). (b) Valenzstrichformel einer Graphenschicht (eine von mehreren möglichen Grenzstrukturen). (c) Kristallstruktur (hexagonaler oder α-Graphit).

Die Gewinnung von Kohlenstoff erfolgt aus natürlichem Vorkommen (→ Diamant, Graphit), des Weiteren durch Graphitumwandlung unter Druck und Temperatur (→ Diamant) bzw. Graphitverdampfung im elektrischen Lichtbogen, im Hochfrequenzofen oder durch Laserstrahlen (→ Fullerene, Kohlenstoff-Nanoröhren) und schließlich durch thermische Zersetzung von Kohle, Erdöl, Erdgas sowie partielle Verbrennung von Kohlenwasserstoffen (→ graphitischer Kohlenstoff, Kunstgraphit).

Graphit und graphitischer Kohlenstoff

Struktur und Bindungsverhältnisse. Graphit setzt sich aus übereinandergelagerten ebenen Kohlenstoffschichten (»Graphenschichten«) zusammen, die ihrerseits aus miteinander anellierten C_6-Ringen (Kantenlänge 1.4215 Å) bestehen. Die ausgezogenen Linien in Abb. 15.1a geben – von oben gesehen – das »Wabennetz« einer solchen Kohlenstoffschicht wieder. Die über bzw. unter dieser Ebene gelegene nächste Sechseckebene (gestricheltes Wabennetz in Abb. 15.1a) ist so angeordnet, dass über und unter der Mitte eines jeden Sechsecks sowie über und unter jedem zweiten Kohlenstoffatom der Ausgangsschicht ein Kohlenstoffatom der oben und unten benachbarten Schicht zu liegen kommt. Dasselbe wiederholt sich bei der folgenden Schicht, sodass in summa eine »Schichtenstruktur« entsteht (Schichtabstand 3.354 Å) welche – von der Seite gesehen – das in Abb. 15.1c wiedergegebene Aussehen hat.

Jedes Kohlenstoffatom ist im Graphit sp^2-hybridisiert und bildet mit drei seiner vier Außenelektronen drei lokalisierte σ-Bindungen zu seinen drei Atomnachbarn aus. Die »vierten« Valenzelektronen der Kohlenstoffatome sind in delokalisierten π-Molekülorbitalen untergebracht, die aus einer Kombination der an der Hybridisierung nicht beteiligten, zu den sp^2-Hybridorbitalen senkrecht orientierten p-Atomorbitalen der Kohlenstoffatome resultieren (vgl. hierzu die Bindungsverhältnisse des Ethylens sowie Ozons, S. 403 und S. 404). Somit sind die Kohlenstoffatome des Graphits wie in Abb. 15.1b schematisch veranschaulicht, sowohl durch σ- als auch π-Bindungen miteinander verknüpft. Die Valenzstrichformel in Abb. 15.1b stellt dabei nur eine von vielen denkbaren Grenzstrukturen dar. Erst aus der durch Kombination aller Grenzstrukturen resultierenden Mesomerieformel folgen die Bindungsverhältnisse des Graphits – also etwa die Gleichartigkeit aller CC-Bindungen (Bindungsordnung jeweils $1\frac{1}{3}$) – in der richtigen Weise (CC-Abstand: 1.415 Å; ber. für Einfachbindung: 1.54, für Doppelbindung: 1.34 Å). Die Graphenschichten werden durch van-der-Waals-Kräfte und schwache π-Wechselwirkungen

zusammengehalten, was den relativ großen Schichtabstand sowie eine leichte Spalt- und Verschiebbarkeit längs der Graphenschichten bedingt.

Die in Abb. 15.1 wiedergegebene Graphitform, bei der jede dritte Schicht in ihrer Lage der ersten entspricht (Schichtenfolge ABAB...), ist die stabile und gibt die Struktur der gewöhnlich vorkommenden Form des Graphits wieder (»hexagonaler-« oder α-Graphit). Daneben existiert noch eine andere Form (rhomboedrischer oder β-Graphit), bei der erst jede vierte Schicht in ihrer Lage der ersten gleicht (Schichtenfolge ABCABC...) und die häufig in fein gemahlenem (scherbeanspruchtem) Graphit anwesend ist. Solche Bereiche der rhomboedrischen Struktur können neben statistischen Stapelfehlern durch mechanische Deformation von hexagonalen Kristallen entstehen und durch Hitzebehandlung wieder verschwinden. Eine Graphitform, bei der alle übereinanderliegenden Kohlenstoffschichten lagegleich sind (Schichtenfolge AA...), ist nicht bekannt (vgl. hierzu aber die Struktur des isoelektronischen Bornitrids BN, S. 1298).

Eigenschaften (vgl. Tafel III). Natürlicher Graphit bildet eine graue, undurchsichtige, schuppige leicht spaltbare Masse (Dichte 2.26 g cm^{-3}), die sich fettig anfühlt, schwachen Metallglanz aufweist und stark abfärbt. Er ist ein geruch- und geschmackloser Stoff, der unter 127 bar bei 3750 °C schmilzt und bei 3370 °C unter Bildung eines C_n-Dampfes (n hauptsächlich 3, aber auch 2.4 ..., untergeordnet 1; Atomisierungsenergie: 717 kJ mol^{-1}) sublimiert.

$$\underset{\text{flüssig}}{C_x} \xrightleftharpoons{3750\,^\circ C/127\,bar} \underset{\text{fest (Graphit)}}{C_\infty} \xrightleftharpoons{3370\,^\circ C} \underset{\text{gasförmig}}{[C{=}C{=}C{=}C \rightleftharpoons C{=}C{=}C \rightleftharpoons C{=}C \rightleftharpoons C]}$$

Offensichtlich wandelt sich Graphit bei höheren Temperaturen unter Druck auf dem Wege zur Schmelze in eine Modifikation um, welche Polycarbin-Bauelemente des Typs $-C{\equiv}C-C{\equiv}C-C{\equiv}C-$ enthalten. Nachgewiesen wurde bisher farbloser »Chaoit« (gewinnbar durch Sublimation von Pyrographit (s. unten) oberhalb 2000 °C) sowie »Carbon(VI)« (gewinnbar neben Chaoit durch Erhitzen von Graphit mit Laserstrahlen auf 2300 °C in Argonatmosphäre).

Die delokalisierten π-Elektronen bedingen eine metallische Leitfähigkeit des (stark diamagnetischen) Graphits parallel zu den Kohlenstoffschichten (»zweidimensionales Elektronengas«). Die spezifische elektrische Leitfähigkeit des Graphits beträgt hierbei $2.6 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Sie nimmt – wie bei Metallleitern üblich – mit steigender Temperatur ab (negativer Temperaturkoeffizient). Senkrecht zu den Schichten ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^4 kleiner. Sie nimmt hier in einer für Halbleiter typischen Weise mit steigender Temperatur zu (positiver Temperaturkoeffizient). Letzterer Effekt ist allerdings nur schwach ausgeprägt. Der metallische Charakter des Graphits zeigt sich außer in der elektrischen Leitfähigkeit auch in seiner guten Wärmeleitfähigkeit, seiner starken Lichtabsorption sowie seinem metallischen Glanz.

Naturgraphit. Die Aufbereitung von natürlichem Graphit (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) aus gemahlenem, graphithaltigem Gestein mit 25 bis über 50 Gew.-% Kohlenstoff erfolgt durch Flotation (Öle als Medien) sowie Behandlung des C-haltigen Flotationsanteils mit einer Sodaschmelze.

Verwendung. Wegen seiner Beständigkeit gegenüber Hitze und Temperaturwechsel sowie wegen seiner guten Wärmeleitfähigkeit dient Naturgraphit zur Herstellung feuerfester Produkte (z. B. Tiegel zum Schmelzen von Metallen). Wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit verwendet man ihn für Schutzanstriche (z. B. für Hochöfen, Kessel). Die Eigenschaft, elektrisch zu leiten, benutzt man bei der Herstellung von Bürsten und in der Galvanoplastik, die Eigenschaft, anzufärben, bei der Herstellung von Bleistiften[2] (Variierung der Bleistifthärte durch Tonzusatz). Schließlich wird Graphit wegen der leichten Spalt- und Verschiebbarkeit der ihn aufbauenden

[2] Der Name »Bleistift« rührt daher, dass man früher einmal mit einem aus Blei (+ Zinn) gegossenen Stift schrieb, der ebenso wie Graphit die Eigenschaft besitzt, grau abzufärben. Die Verwendung des Graphits zum Schreiben hat ihm seinen Namen gegeben: graphein (griech.) = schreiben.

Kohlenstoffschichten (in reiner Form oder mit Fetten vermischt) als Schmiermittel verwendet. Auf der Fähigkeit, schnelle Neutronen abzubremsen, beruht seine Verwendung als Moderator und Reflektor in Kernreaktoren.

Kunstgraphit (Elektrographit; Weltjahresproduktion einschließlich graphitischen Kohlenstoff: 10 Gigatonnenbereich) entsteht durch Pyrolyse von Kohlenstoffverbindungen bei sehr hoher Temperatur. In der Praxis werden weniger gut kristallisierte Kohlenstoffe (insbesondere Petrolkokse, s. unten) bei Temperaturen von 2600–3000 °C im elektrischen Ofen »graphitiert«. Zu diesem Zweck wird etwa Petrolkoks zunächst auf 1300–1400 °C erhitzt, wobei flüchtige Bestandteile entweichen, dann – nach Mahlung – mit Bindemitteln wie Pech (= Bestandteil des Teers[1] zu einer in der Wärme plastischen Masse angeteigt, mittels Strangpressen geformt und bei 800–1300 °C vorgebrannt, wobei das Bindemittel verkokt und die einzelnen Kokskörnchen verbindet. Die hierbei gebildeten »Kunstkohlenstoffe« lassen sich bereits vielseitig verwenden (z. B. als Elektroden für Bogenlampen oder als Innenauskleidung für Hochöfen). Zur eigentlichen Graphitierung wird im Falle des »Acheson-Verfahrens« als wichtigstem Graphitierungsverfahren ein bis zu 20 m langes Bett aus den erhaltenen Kunstkohlenstoff-Formkörpern in pulverisierten Koks eingebettet und mit Sand abgedeckt. Durch diese Koks-Packung wird zur Erwärmung auf die gewünschte hohe Temperatur elektrischer Strom geleitet. Beim »Castner-Verfahren« wird die Wärme ausschließlich in den – zwischen Elektroden eingespannten – Kohlenstoff-Formkörpern selbst durch Widerstandsheizung erzeugt.

Verwendung. Kunstgraphit dient wegen seiner elektrischen Leitfähigkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit in großem Umfange als Material für Elektroden u. a. in Elektrostahlöfen (Fe-Gewinnung), Carbidöfen (CaC_2-, SiC-Gewinnung), Reduktionsöfen (z. B. Zn-, P-Gewinnung), wässerigen Elektrolyseanlagen (z. B. Erzeugung von H_2, Cl_2, NaOH, H_2O_2) und Schmelzflusselektrolyseanlagen (z. B. Erzeugung von Alkali- und Erdalkalimetallen, Aluminium, Landthanoiden, Fluor). Auch zur elektrischen Widerstandsheizung (z. B. Tamman-Ofen) sowie zur Herstellung von Apparateteilen in der Elektrotechnik (Lichtbogenkohle, Röhrenanoden, Mikrophongrieß, Stromabnehmerkohlen und Bürsten) wird er genutzt. Der kleine Wärmeausdehnungskoeffizient, die Nichtbenetzbarkeit durch Metalle sowie die Korrosionsbeständigkeit macht ihn für Gießformen (z. B. zum Guss von Mg, Al, Fe, Cu), als Auskleidungsmaterial für Öfen, zur Metallherstellung (s. oben) sowie im chemischen Apparatebau (Wärmeaustauscher, Pumpen, Ventile) besonders geeignet. Schließlich verwendet man ihn wie Naturgraphit (s. oben) für Moderatoren und Reflektoren im Kernreaktor.

Graphit-Folien entstehen durch Verpressen von »Blähgraphit«, der durch thermische Zersetzung von Graphithydrogensulfatnitrat (gewinnbar durch Oxidation von Flocken- oder Pyrographit mit Schwefelsäure und Salpetersäure) erzeugt wird. Zur Herstellung von Graphit-Membranen trocknet man ein Gel (S. 185) von Graphitoxid auf einer polierten Oberfläche, reduziert mit Wasserstoff bei 500 °C und graphitiert die Membran oberhalb 2500 °C. Verwendung finden die Folien und Membranen in Maschinen- und Apparatebau, in der Metallurgie, Elektrotechnik, Meerwasserentsalzung.

Koks (ca. 98 %-iger Kohlenstoff; Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) entsteht als Rückstand beim starken Erhitzen (»Verkokung«) von Steinkohlen in feuerfesten Retorten. Gaskoks wird bei der Heizgasherstellung, also beim Erhitzen »gasreicher« Kohlen (»Gaskohlen«) gewonnen (vgl. S. 286) und ist meist locker, sodass man ihn in der Regel nur zu Feuerungszwecken verwendet. Hüttenkoks entsteht beim Erhitzen »gasarmer« Kohlen (»Kokskohlen«) und ist verhältnismäßig dicht und fest, sodass er in Hochöfen (S. 1937) zu gebrauchen ist. Durch Verkokung der Rückstände der Erdöldestillation entsteht der Petrolkoks, der zum Unterschied von vielen anderen Koksarten sehr gut graphitiert und deshalb hauptsächlich zur Herstellung von Kunstgraphit (s. oben) dient. Bei der Heizgasfabrikation und Koksgewinnung scheidet sich der Retortenkoks (Retortengraphit) in dichten, festen Massen ab, indem die beim Erhitzen der

Steinkohle entweichenden kohlenstoffhaltigen Gase an den sehr heißen (1500 °C) Retortenwänden teilweise unter Kohlenstoffbildung zerfallen (vgl. hierzu auch Rußbildung). Retortengraphit ist zum Unterschied vom gewöhnlichen Graphit sehr hart, da in ihm die submikroskopischen Kriställchen (ca. 40 Å Durchmesser) dicht und regellos miteinander verwachsen sind, sodass keine regelmäßig orientierten größeren Graphenschichten wie beim Graphit vorliegen, längs derer ja allein eine leichte Spaltung und Parallelverschiebung möglich ist.

Verwendung. Wie Graphit, leitet auch der Retortengraphit gut den elektrischen Strom, weshalb er zur Herstellung von Kohlestiften für Bogenlampen und von Elektroden benutzt wird.

Kohlenstoff-Fasermaterial (vgl. hierzu S. 1119). Durch kontrollierte Pyrolyse organischer Fasern (z. B. Fasern aus Polyacrylnitril oder Mesophasen-Pech) lassen sich »Kohlenstoff-Fasern« herstellen (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab). Stehen hierbei die Fasern während der Thermolyse unter Zugspannung, so richten sich die Graphenschichten parallel zur Faserachse aus. Bei hoher Temperatur(2500–3000 °C) entstehen »Graphitfasern«, in denen die Graphitstruktur bei Verwendung von Polyacrylfasern allerdings noch nicht gut ausgebildet ist. Da die Verknüpfung der C-Atome in Faserrichtung über die festen CC-Bindungen innerhalb der Schichten erfolgt, weisen die erwähnten Fasern eine sehr hohe Zugfestigkeit und einen hohen Elastizitätsmodul auf. Bezogen auf ihre Masse sind sie fester als Stahldrähte. Pyrolysiert man anstelle von Kunststofffasern ungeschäumte bzw. geschäumte organische Polymere, so erhält man in ersterem Falle sehr harten und spröden, nur mit Diamantwerkzeugen bearbeitbaren Glaskohlenstoff, in letzterem Falle mechanisch leichter bearbeitbaren Schaumkohlenstoff.

Verwendung. Das Kohlenstoff-Fasermaterial wird mit Kunststoffen bzw. Kunstkohlenstoff zu Verbundwerkstoffen verarbeitet, die u. a. beim Bau von Flugzeugen, Skiern und Tennisschlägern Verwendung finden. Ihre Anwendung im Automobilbau ist geplant. Glas- und Schaumkohlenstoff findet Verwendung in der Metallurgie, Halbleiterindustrie, Medizin, Luft- und Raumfahrt, Gießereitechnik usw.

Pyrokohlenstoff (früher: Glanzkohlenstoff) wird durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen oberhalb 700 °C an glatten Oberflächen (z. B. glasiertem Porzellan) bei niedrigem Gasdruck (z. B. 10 mbar) gewonnen (»Chemical Vapor Deposition«, CVD; s. unten). Seine Feinstruktur ist der der analog – aber bei höheren Drücken erzeugten – Ruße (s. unten) ähnlich. Alle Kohlenstoffschichten sind mehr oder weniger parallel zur Abscheidungsfläche ausgerichtet. Erfolgt die C-Abscheidung bei ca. 2000 °C und graphitiert man bei ca. 3000 °C nach, so erhält man »Pyrographit«.

Verwendung. Pyrokohlenstoff dient zur Imprägnierung des (porösen) Elektrographits (»Veredelung der Graphit-Formkörper«). Wegen ihrer hohen Biokompatibilität finden Pyrokohlenstoffkörper darüber hinaus in der Medizin als Herzklappen sowie -ventile, als Knochenplatten und als Prothesen Verwendung. Mit Pyrokohlenstoff beschichtete Keramikröhrchen werden als hochohmige Widerstände verwendet. Wegen der hervorragenden parallelen Ausrichtung der Kohlenstoffschichten und der damit verbundenen extremen Anisotropie der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und für die Wärme, verwendet man Pyrographit für Raketenmotoren und für den Hitzeschild von Raumfahrzeugen, aber auch als Brems- und Kupplungsscheiben für Flugzeuge. Durch Scherbeanspruchung bei mehr als 3000 °C lässt sich die Orientierung der Schichten nochmals verbessern. Der hierdurch gebildete »hochorientierte Pyrographit« (HOPG), in dem die Normalen der einzelnen Kohlenstoffschichten nicht mehr als 1° voneinander abweichen, wird für Röntgenmonochromatoren verwendet.

Ruß (»carbon black«; Weltjahresproduktion: Gigatonnenmaßstab) entsteht aus Kohlenwasserstoffen entweder durch unvollständige Verbrennung (»Verbrennungsruß«) oder thermische Zersetzung (»Spaltruß«; »thermal black«). Unter den Verbrennungsrußen (Flamm-, Gas- und Furnace-Ruße) entfällt der größte Produktionsanteil auf den »Furnace-Ruß« (»furnace black«;

C-Gehalt um 95 % durch Verbrennung von Erdöl bei ungenügendem Luftzutritt und Abschrecken der kohlenstoffhaltigen Verbrennungsgase (z. B. durch Einspritzen von Wasser) gewonnen wird. Der »deutsche Gasruß« entsteht durch Abkühlen des in einer leuchtenden Anthracenölflamme gebildeten Kohlenstoffs an gekühlten Eisenflächen (vgl. hierzu auch Bunsenbrenner, S. 1028). Die Ausgangsprodukte der Spaltruß-Gewinnung sind Methan, Erdgas und Acetylen. In letzterem Falle erhält man den so genannten »Acetylenruß« der zu 98–100 % aus Kohlenstoff besteht.

Die Ruße lassen im Elektronenmikroskop lockere Aggregate von sehr kleinen kugelähnlichen Teilchen erkennen (mittlerer Kugeldurchmesser 50–1000 Å). Diese Teilchen entstehen dadurch, dass sich bei der hohen Verbrennungstemperatur (kurzzeitig ca. 2000 °C) entstandene polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an Kondensationskeimen mit ihren breiten Flächen anlagern, um dann – mehr oder weniger unregelmäßig – zusammenzukondensieren. (Arbeitet man bei erniedrigtem Druck, so nimmt die Zahl der Kondensationskeime ab und infolgedessen der Teilchendurchmesser zu; vgl. Pyrokohlenstoff, oben, bei dem die Wand als Kondensationskeim wirkt.) Die röntgenographisch erfassbaren, kohärent streuenden (kristallisierten) Bereiche haben sehr kleine Abmessungen von etwa 30 Å in Schicht- und 20 Å senkrecht zur Schichtrichtung. Wegen ihres hohen Zerteilungsgrades entwickeln die Ruße eine große massenbezogene äußere Oberfläche (ca. 80–100 $m^2\,g^{-1}$; bei nachträglicher Aktivierung bis zu 1000 $m^2\,g^{-1}$).

Verwendung. Ruß dient im großen Umfang als verstärkender Gummifüllstoff für stark beanspruchte technische Gummiartikel (Autoreifen, Förderbänder usw.). Ferner findet er Anwendung als Schwarzpigment für Lacke, Druckfarben, Tusche usw. Etwa 95 % der Rußproduktion werden von der Autoreifenindustrie verbraucht.

Aktivkohlenstoffe (häufig unkorrekt als Aktivkohlen bezeichnet) stellen mikrokristalline, porenreiche Kohlenstoffsorten dar, die eine außerordentlich große innere Oberfläche entwickeln und deshalb ähnlich wie andere oberflächenreiche Stoffe (z. B. Kieselgur, S. 1114) als wertvolle »Adsorptionsmittel« für chemische Stoffe dienen[3]. Sie lassen sich durch verhältnismäßig gelindes Erhitzen von organischen Stoffen wie Holz, Kokosschalen, Torf, Steinkohle (früher auch Knochen, Blut, Zucker usw.) darstellen. Die für die Verwendung als Adsorptionsmittel erforderliche große Oberflächenentwicklung (Porenstruktur) des Kohlenstoffs erreicht man dabei z. B. dadurch, dass man vor dem Erhitzen Fremdstoffe wie Zinkchlorid hinzusetzt, die das Zusammensintern der Kohle verhindern und nachträglich leicht herausgelöst oder verflüchtigt werden können, oder dadurch, dass man die Oberfläche des Kohlenstoffs nachträglich durch Überleiten von Wasserdampf ($C + H_2O \longrightarrow CO + H_2$), Luft ($C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO$) oder kohlendioxidhaltigen Gasen ($C + CO_2 \longrightarrow 2CO$) bei 700–900 °C »anoxidiert« und hierbei Poren hineinbrennt (»Aktivierung«). Gute Aktivkohlenstoffe haben scheinbare Oberflächen von mehr als 1000 $m^2\,g^{-1}$ (erzielbare Porenradien von < 10 bis > 50 Å) und können bis zu 50 % ihrer Masse an organischen Substanzen aufnehmen.

[3] Feste Stoffe sind befähigt viele Gase oder gelöste Stoffe an ihrer Valenz-ungesättigten Oberfläche anzureichern. Man nennt diese Verdichtung an der Oberfläche »Adsorption« (adsorbere (lat.) = an sich ziehen), den zu adsorbierenden Stoff »Adsorptiv«, den adsorbierenden Stoff »Adsorbens« und den adsorbierten Stoff »Adsorbat«. Die Adsorption beschränkt sich auf die Bildung einer einmolekularen Oberflächenschicht (unterhalb ihrer krit. Temp. können Gase aber auch höhermolekulare Adsorptionsschichten bilden). Daher nähert sich bei gegebener Temperatur die je Flächeneinheit des Adsorbens adsorbierte Stoffmenge a mit steigendem Druck einem bestimmten Sättigungswert a_{max}, nämlich dem der maximalen Oberflächenbesetzung: $a/a_{max} = kc/(1 + kc)$ (»Langmuir'sche Adsorptionsisotherme«; c = Konzentration bzw. Partialdruck des Adsorbens; k = temperaturabhängige Konstante). Für kleine Konzentrationen c ($kc \ll 1$) geht die Gleichung über in $a/a_{max} = k \cdot c$ (»Henry'sches Gesetz«), sodass die adsorbierte Stoffmenge einfach proportional der Konzentration des Stoffes ist; für große Konzentrationen c ($kc \gg 1$) wird $a/a_{max} = k$, d. h. konstant. Nach einer Faustregel werden Gase um so leichter adsorbiert, je leichter sie zu verflüssigen sind, also je höher ihr Siedepunkt liegt. Die Auswertung der N_2-Adsorptionsisothermen bei 77 K wird zur Bestimmung spezifischer Oberflächen genutzt (Brunauer-Emmett-Teller-(BET-)Methode).

Verwendung. Aktivkohlenstoffe (im Handel mit Korngrößen von < 0.1 mm bis > 5 mm je nach Anwendungszweck) werden u. a. zur Entfuselung von Spiritus, zur Entfernung von Farbstoffen und Verunreinigungen aus Lösungen (z. B. zur Entfärbung von Rohrzuckerlösungen, Geschmacksverbesserungen von Flüssigkeiten, zur Rückgewinnung verunreinigter Lösungsmittel in der Industrie), zur Reinigung von Gasen[4], in zunehmendem Maße auch zur Luftzerlegung (S. 556) sowie in der Medizin zur Entgiftung und Entgasung des Darmkanals verwendet. Darüber hinaus benutzt man Holzkohle auch für metallurgische Zwecke (z. B. Raffination von Kupfer) und als Bestandteil des »Schwarzpulvers« (»Schießpulver«). Als Schießpulverbestandteil verwendet man die bei relativ niedriger Temperatur hergestellte Holzkohle aus dem Holz des Faulbaumes (frangula alnus).

Diamant

Struktur und Bindungsverhältnisse. Die Struktur des Diamanten unterscheidet sich von der des Graphits dadurch, dass die beim Graphit freibeweglichen vierten Elektronen der Kohlenstoffatome einer Ebene mit den vierten Elektronen der beiden benachbarten Ebenen – abwechselnd nach oben und unten – zu Elektronenpaar-Bindungen zusammentreten, wobei die π-Bindungen des Graphits verschwinden. Dies führt zu der aus Abb. 15.2 ersichtlichen »Wellung« (Sesselform der Sechsringe), Parallelverschiebung und engeren Packung der ursprünglichen Graphitebenen; denn nur auf diese Weise findet jedes Kohlenstoffatom einer Ebene in der darüber- bzw. darunterliegenden Ebene einen Bindungspartner, während im Graphit (Abb. 15.1) jedes zweite Kohlenstoffatom einer gegebenen Ebene über und unter einer Sechseckmitte der benachbarten Ebene liegt. Da jedes Kohlenstoffatom jetzt vier homöopolare Valenzen betätigt (sp^3-Hybridisierung), ist jedes Kohlenstoffatom tetraedrisch – im Abstand von je 1.5445 Å, entsprechend einer CC-Einfachbindung – von vier anderen Kohlenstoffatomen umgeben, wie aus Abb. 15.2 hervorgeht, während es im Graphitgitter im Abstand von 1.4210 Å triangular von drei anderen C-Atomen umgeben ist. Der mittlere Abstand der in Abb. 15.2a schraffierten Ebenen voneinander beträgt im Diamanten nur noch 2.05 Å (an Stelle von 3.35 Å im Graphit).

Wie im Falle des Graphits kennt man auch beim Diamanten neben der normalen Form (»kubischer Diamant«, Schichtenfolge ABCABC...; vgl. Abb. 15.2a) noch eine zweite Form (»hexagonaler Diamant«, Schichtenfolge ABAB...; Abb. 15.2b), die sich von der normalen Diamantform unterscheidet wie das Wurtzitgitter vom Zinkblendegitter (vgl. hierzu S. 1760). Man hat die hexagonale Diamantform (»Lonsdaleit«) in winzigen Kriställchen in Meteoriten und bei Schockwelleneinwirkung auf Graphit gefunden.

Eigenschaften (vgl. Tafel III.) In Form des reinen Diamanten bildet der Kohlenstoff äußerst harte, jedoch ziemlich spröde, farblose, glänzende, wasserklare, geruch- und geschmacklose, sehr stark lichtbrechende und -dispergierende Kristalle der (vergleichsweise hohen) Dichte 3.514 g cm^{-3}, die nach Umwandlung in Graphit unter 127 bar bei 3750 °C (Punkt 1 der Abb. 15.3) oder ohne Umwandlung z. B. unter 130 000 bar bei 3800 °C (Punkt 2 der Abb. 15.3) schmelzen[5]. Diamant besitzt die höchste Wärmeleitfähigkeit aller bekannten Substanzen (fünfmal höher als die von Kupfer) und einen der niedrigsten Ausdehnungskoeffizienten. Das Fehlen der π-Bindungen macht den Diamanten zum Nichtleiter und bedingt seine Festigkeit und außerordentliche Härte nach allen drei Richtungen des Raumes hin. Erhitzt man Diamanten unter

[4] Auf der Fähigkeit viele giftige Gase bevorzugt aus der Luft zu adsorbieren, beruht die Verwendung der Aktivkohlenstoffe in Gasmasken. Der Gasmaskeneinsatz enthält hinter einem zum Zurückhalten feinzerstäubter Nebelteilchen dienenden Cellulosefilter u. a. eine Schicht von Aktivkohlenstoffen zur Adsorption giftiger Gase aus der Luft. Kohlenmonoxid wird von den Gasmaskenfiltern nur dann zurückgehalten, wenn sie besondere Oxidationsmittel (z. B. Silberpermanganat $AgMnO_4$ oder ein Oxid-Peroxid-Gemisch von Mangan, Silber, Cobalt und Kupfer) enthalten, welche das Kohlenoxid zu adsorbierbarem Kohlendioxid oxidieren. Aktivkohlenstoffe dienen auch zur Rauchgasentschwefelung (S. 655) und darüber hinaus zur Entfernung von NO_x aus Rauchgas (S. 808).

[5] Das Gewicht von Diamanten wird in »Karat« angegeben: 1 Karat = 0.2 g (ursprünglich das Gewicht eines getrockneten Johannisbrotkerns). Der größte je aufgefundene Diamant ist der »Cullinan« mit 3106 Karat = 621.2 g.

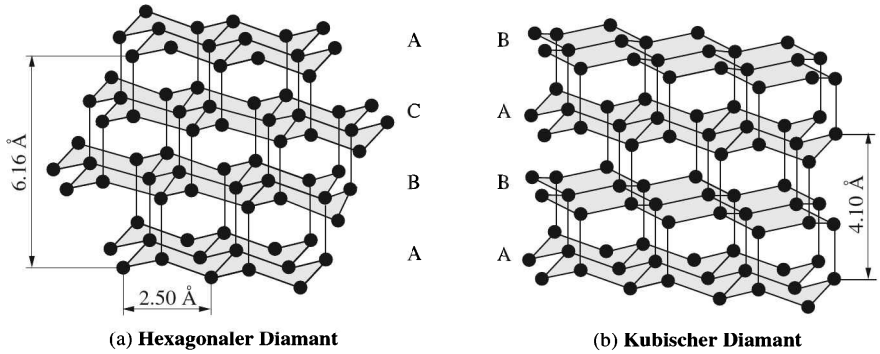
Luftabschluss auf über 1500 °C, so gehen sie unter geringer Wärmeentwicklung in Graphit über (der bei Zimmertemperatur metastabile Diamant ist unter diesen Bedingungen – vgl. Abb. 15.3 – instabil):

$$C_{Diamant} \rightleftharpoons C_{Graphit} + 1.899\,kJ.$$

Bei Anwesenheit geringer Beimengungen können die Diamanten statt farblos auch gelb (N auf C-Plätzen), blau (B auf C-Plätzen), violett oder grün aussehen. Auch tiefschwarze polykristalline Diamanten (»Carbonados«) kommen vor. Wegen des lebhaften Farbenspiels und hohen Glanzes sind die geschliffenen reinen Diamanten (»Brillanten«) als besonders kostbare Edelsteine geschätzt. Die meisten gefundenen Diamanten (~ 95 %) eignen sich aber nicht zur Verarbeitung auf Schmuckstücke, sondern dienen technischen Zwecken: zum Schleifen besonders harten Materials (insbesondere des Diamanten selbst), in Form von Bohrerspitzen zum Bohren besonders harter Gesteine, in Form von Trennscheiben zum Schneiden von Glas, als Achsenlager für Präzisionsapparate, als Ösen zum Ziehen feinster Drähte harter Metalle.

Gewinnung. Natürliche Diamanten (Weltjahresproduktion: 10 Tonnenmaßstab)[5] gewinnt man aus diamanthaltigem zerkleinertem Gestein (»Kimberlit«) durch Auswaschen und Leiten der Diamantfraktion über eingefettete Bänder, an denen die Diamanten haften bleiben.

Die Verwandlung von Graphit in künstliche Diamanten ist seit 1955 bekannt. Wie aus den Kristallstrukturen von Diamant und Graphit hervorgeht (Abb. 15.1 und 15.2) hat der Diamant eine höhere Dichte als der Graphit. Zur Umwandlung in Diamant muss daher der Graphit einem hohen Druck ausgesetzt werden. In Übereinstimmung mit dem Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (Abb. 15.3) konnte man Graphit z. B. bei 1000 bis 2000 °C und Drücken über 300 000 bar (Schockwellen, Punkt 3 in Abb. 15.3) oder bei 3000 °C und 130 000 bar (Punkt 4 in Abb. 15.3) in Diamant umwandeln (auf ähnliche Weise dürfte der natürlich vorkommende Diamant entstanden sein). Praktisch arbeitet man jedoch in Anwesenheit von Katalysatoren (Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Legierungen und Carbiden dieser Metalle) bei 1500–1800 °C und 53 000–100 000 bar (Punkt 5 in Abb. 15.3). Die »Katalysatorwirkung« der Metalle beruht darauf, dass sich der Graphit mit einem dünnen Film von geschmolzenem Metall überzieht, in welchem der – im oben genannten Zustandsbereich thermodynamisch instabile – Graphit leichter löslich ist als der stabile Diamant, sodass sich Graphit bis zur Sättigung auflöst und Diamant aus der für ihn übersättigten Lösung ausfällt. Heute werden auf diese Weise schon jährlich über 100 Millionen Karat, also über 20 Tonnen künstliche Diamanten (Durchmesser bis zu 1 mm) für industrielle Zwecke (hauptsächlich Herstellung von Schleifscheiben für die Bearbeitung sehr harter Werkstoffe) erzeugt. Auch



(a) **Hexagonaler Diamant** (b) **Kubischer Diamant**

Abb. 15.2 Kristallstruktur des Diamanten: (a) Kubischer Diamant. (b) Hexagonaler Diamant. Die Schraffierung von Ebenen im Diamantengitter erfolgte nur zwecks leichteren Vergleichs mit dem Graphitgitter der Abb. 15.1. In Wirklichkeit ist die Diamantstruktur zum Unterschied von der Graphitstruktur naturgemäß keine Schichtenstruktur, sondern eine dreidimensionale, durch σ-Bindungen zusammengehaltene Netzstruktur, in der alle Kohlenstoff-Abstände gleich groß sind.

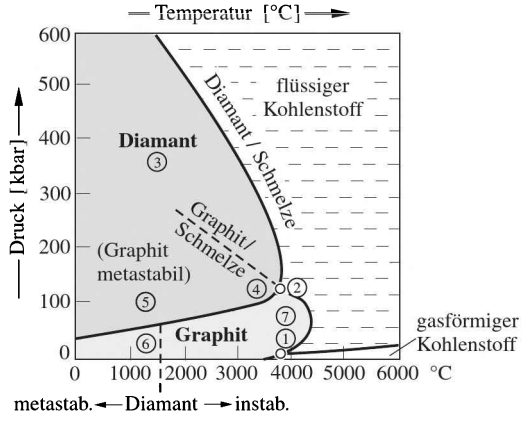


Abb. 15.3 Zustandsdiagramm des Kohlenstoffs (Tripelpunkte: Graphit/Schmelze/Dampf (1) bei 3750 °C/127 bar, Graphit/Diamant/Schmelze (2) bei 3800 °C/130 000 bar; Umwandlung Graphit → Diamant durch Schockwellen (3), durch Temp./Druck (4), durch Temp./Druck/Katalysator (5), durch CVD (6); Existenzbereich von Modifikationen mit C-Atomketten (7).)

Größen bis über 5 mm sind schon erhältlich. Selbst farbige, insbesondere N-haltige gelbe künstliche Diamanten von Schmuckqualität werden gewonnen.

Diamant kann man in Form dünner Schichten durch chemische Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition; CVD) auch bei Normaldruck und darunter als metastabile Phase herstellen (Punkt 6 in Abb. 15.3). Hierzu werden kohlenstoffhaltige Gase, z. B. Methan, in Gegenwart von Wasserstoff bei 1000–2000 °C oder in Plasmaentladungen zersetzt und die Zersetzungsprodukte auf geeignete Flächen kondensiert. Je nach Reaktionsbedingungen scheidet sich kristalliner Diamant oder ein amorpher, aber sehr harter Film von wasserstoffhaltigem »diamantartigem Kohlenstoff« ab (»diamond-like carbon«). Die CVD-Synthese beruht auf den Reaktionen $CH_4 \rightleftharpoons C_{Graphit} + 2\,H_2$ (rasche Gleichgewichtseinstellung) und $CH_4 \rightleftharpoons C_{Diamant} + 2\,H_2$ (langsame Gleichgewichtseinstellung). Gebildete Graphitkeime werden wieder rasch hydriert, Diamantkeime – zunächst recht selten erzeugt – werden andererseits durch Hydrierung langsamer verkleinert als durch Aufwachsvorgänge vergrößert.

Fullerene

Strukturen. Ersetzt man in einer Graphenschicht (Abb. 15.4a) einige C_6- durch C_5-Ringe, so erzwingen letztere eine Krümmung der zuvor ebenen Schicht (vgl. Abb. 15.4b, c, d).

Verknüpft man ausschließlich C_5-Ringe über gemeinsame Kanten, so gelangt man bei Kombination von zwölf derartigen Einheiten zu einem kugelähnlichen Molekül C_{20}, in welchem die Kohlenstoffatome an den zwanzig Ecken eines dreißigkantigen Pentagondodekaeders

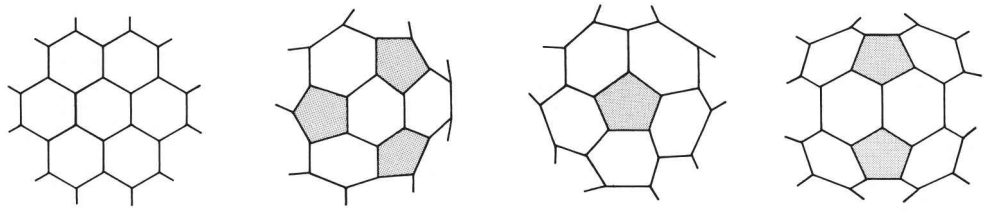


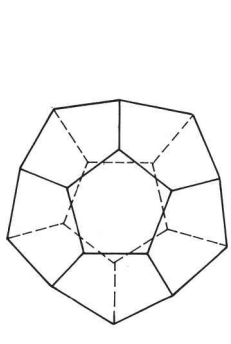
Abb. 15.4

(Abb. 15.5e) mit der Molekülsymmetrie I_h lokalisiert sind (vgl. S. 171, 200). Bei »Hinzukondensieren« von C_6-Ringen bleibt der käfigartige Bau des C_{20}-Moleküls erhalten; es ändert sich jedoch die Größe, Form, Spannung und – gegebenenfalls – Symmetrie der Käfigoberfläche, die dann Baumotive u. a. des Typs aus Abb. 15.4b, c und d aufweist.

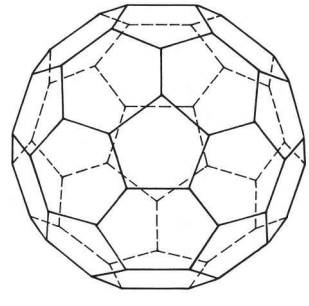
Das kleinste bisher aus Graphit unter geeigneten Bedingungen (s. unten) gewonnene und isolierte, nur aus C-Atomen zusammengesetzte Kugelmolekül stellt C_{60} dar (die beschriebene Isolierung von C_{36} ließ sich nicht reproduzieren, bzgl. C_{20} s. unten). In dieser Kohlenstoffmodifikation besetzen die einzelnen Atome die sechzig Ecken des in Abb. 15.5f wiedergegebenen Polyeders aus miteinander kondensierten C_5- und C_6-Ringen (Molekül in Richtung einer fünfzähligen Drehachse gesehen). Ihm kommt als »eckenabgestumpftes Pentagondodekaeder« ebenfalls I_h-Symmetrie zu. Man bezeichnet C_{60} zu Ehren des amerikanischen Ingenieurs und Architekten Richard Buckminster Fuller (1895–1983), der geodätische Kuppeln nach dem Bauprinzip (Abb. 15.5f) konstruierte, als Buckminsterfulleren oder I_h-Fulleren-60.

i **Geschichtliches.** Eine Möglichkeit für die Existenz eines »hohlen Moleküls« aus »zusammengerollten Graphitschichten« sah 1966 erstmals D. E. H. Jones. Kurze Zeit darauf (1970) sagten E. K. Osawa und Z. Yoshida eine besondere (aromatische) Stabilität des gemäß Abb. 15.5f strukturierten Moleküls C_{60} voraus (das eckenabgestumpfte Dodekaeder wird als archimedischer halbregulärer Körper bereits von Leonardo da Vinci erwähnt). Die Bildung von C_{60} in kleinen, nicht isolierbaren Mengen (Laserbestrahlung von Graphit im He-Strom) wiesen 1985 erstmals H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley in USA nach, die Gewinnung wägbarer C_{60}-Mengen (Graphitverdampfung im elektrischen Lichtbogen) erfolgte 1990 erstmals durch W. Krätschmer und F. Fostiropolous in Deutschland, die mit L. D. Lamb und D. R. Huffman (USA) zusammenarbeiteten. Es folgte 1991 die Isolierung von C_{70}, C_{76}, C_{78} und C_{84} (Nobelpreise für R. F. Curl, H.-W. Kroto, R. M. Smalley, 1996). Die Bezeichnung niedermolekularer, vom Pentagondodekaeder durch Hinzufügen von C_6-ringbildenden C-Atomen abgeleiteter Kohlenstoffformen kann durch den Namen Fulleren erfolgen, dem man die Molekülsymmetrie voran-, die C-Atomzahl nachstellt.

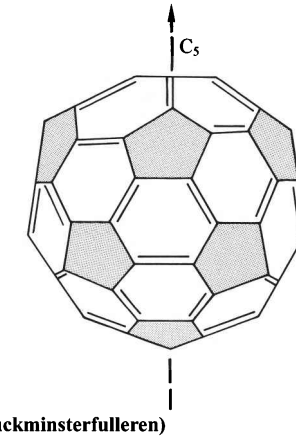
In Buckminsterfulleren (Abb. 15.5f) liegen Baueinheiten des Typs (Abb. 15.4b) und (Abb. 15.4c) bzw. (Abb. 15.4d) so miteinander verknüpft vor, dass alle C_5-Ringe des Pentagondodekaeders (Abb. 15.5e) durch C_6-Ringe voneinander getrennt sind. Die Packung der resultierenden C_{60}-Hohlkugeln im Kristall ist bei Raumtemperatur kubisch-innenzentriert und unterhalb –24 °C kubisch-einfach (die C_{60}-Moleküle ordnen sich dann so an, dass die Mitte einer Baueinheit des Typs (Abb. 15.4d) eines Moleküls neben die Mitte einer Baueinheit des Typs (Abb. 15.4b) oder (Abb. 15.4c) eines benachbarten Moleküls zu liegen kommt). Der resultierende Kohlenstoff-



I_h-Fulleren-20 C_{20} (Pentagondodekaeder)
(e)



I_h-Fulleren-60 C_{60} (Buckminsterfulleren)
(f)



(g)

Abb. 15.5

cluster ist unter den bisher aufgefundenen hochsymmetrischen, ungeladenen Clustermolekülen der »rundeste«. Dies zeigt sich etwa darin, dass sich die C_{60}-Teilchen im Kristallverband bei Raumtemperatur wie Kreisel ca. 100 Millionen mal in der Stunde drehen (die Rotation friert bei −24 °C ein). Die Struktur des aus miteinander kondensierten zwölf C_5- und zwanzig C_6-Ringen aufgebauten C_{60}-Clusters erinnert hierbei an das Oberflächenmuster eines Fußballs (Abb. 15.5g); Molekül in Richtung einer dreizähligen Drehachse gesehen). Die einzelnen Ringe des sechzigeckigen und achtzigkantigen »32 Flächners« sind planar, die Kohlenstoffatome alle äquivalent. Demgegenüber treten zwei Bindungsarten auf: längere, durch einfache Striche in (Abb. 15.5g) gekennzeichnete Bindungen innerhalb der C_5-Ringe (ca. 1.45 Å) und kürzere, durch doppelte Striche hervorgehobene Bindungen zwischen den C_5-Ringen (ca. 1.39 Å). Der Radius einer C_{60}-Kugel beträgt 3.51 Å (Durchmesser 7.02 Å), die Entfernung zwischen Kugelmittelpunkten in C_{60}-Kristallen 10.02 Å, der kleinste CC-Abstand zwischen C_{60}-Einheiten ca. 3.2 Å (zum Vergleich: Abstand der Schichten im Graphit: 3.35 Å).

Außer C_{60} wurden noch weitere Fullerene (vgl. Geschichtliches auf der vorherigen Seite) aus Graphit unter geeigneten Bedingungen gewonnen und isoliert, z. B.: C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84}, C_{90} und C_{94} (laut Massenspektrum existieren in der Gasphase alle Fullerene C_n mit geradzahligem n zwischen C_{30} bis $C_{>600}$). Das Rugbyball-ähnliche D_{5h}-Fulleren-70 (12 C_5-, 25 C_6-Ringe) leitet sich von I_h-Fulleren-60 (Abb. 15.5f) durch Hinzufügen zusätzlicher fünf C_6-Ringe entlang eines Clusterumfangs ab. Hierdurch verformt sich der C_{60}-Fußball länglich und nimmt D_{5h}-Symmetrie an (Abb. 15.6h; Molekül in Richtung einer zweizähligen Drehachse gesehen; die fünfzählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs aus Abb. 15.4c). Das Ellipsoid-ähnliche D_2-Fulleren-76 (12 C_5-, 28 C_6-Ringe) stellt entsprechend seiner Molekülsymmetrie D_2 eine chirale (!) Kohlenstoffform dar (vgl. S. 444), welche in enantiomere Modifikationen aufspaltbar sein sollte (Abb. 15.6i; Molekül in Richtung einer zweizähligen Drehachse gesehen; eine zweite C_2-Drehachse verläuft hierzu senkrecht in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitte gegenüberliegender Baueinheiten des Typs aus Abb. 15.4d). Von C_{78} existieren konstitutionsisomere Kohlenstoffformen: C_{2v}-Fulleren-78 (zwei unterschiedliche Formen) und D_3-Fulleren-78 (jeweils 12 C_5-, 29 C_6-Ringe). Moleküle einer der C_{2v}-Formen sind Feuerwehrhelm-ähnlich und besitzen gemäß Abb. 15.6k eine aus einer Baueinheit (Abb. 15.4d) gebildete stark gekrümmte und eine aus einer Baueinheit (Abb. 15.4a) bestehende fast ebene Seite (die zweizählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs (Abb. 15.4d und a). Moleküle der D_3-Form sind entsprechend ihrer Symmetrie chiral und bilden demgemäß Enantiomere (Abb. 15.6l; die dreizählige Drehachse verläuft in der Papierebene von unten nach oben durch die Mitten gegenüberliegender Baueinheiten des Typs aus Abb. 15.4b). Auch von Fulleren-84, -90 und -94 existieren achirale und chirale Isomere.

Bindungsverhältnisse. Beim Ersatz von C_6-Ringen in Graphitschichten durch C_5-Ringe ändert sich im Prinzip nichts am Bindungszustand der Kohlenstoffatome: Von jedem (sp^2-hybridisierten) C-Atom gehen nach wie vor drei lokalisierte σ-Bindungen in der Kohlenstoffatomebene aus, und alle Kohlenstoffatome sind zusätzlich durch delokalisierte π-Bindungen miteinander verknüpft, wobei die p_π-Orbitale senkrecht zur Kohlenstoffatomebene ausgerichtet sind (zu den σ-Bindungen steuert jedes C-Atom drei Valenzelektronen, zu den π-Bindungen eines bei). Allerdings unterscheidet sich das π-System der Fullerene dadurch wesentlich von dem des Graphits oder der »aromatischen« Kohlenwasserstoffe (z. B. Benzol, S. 1026), dass sich ersteres nicht zwei- sondern dreidimensional im Raume ausdehnt (»dreidimensionale Aromatizität«). Die π-Bindungen der Fullerene sind weniger delokalisiert als die des Graphits, die σ-Bindungen »gespannter«, sodass Fullerene hinsichtlich Graphit u. a. deshalb thermodynamisch instabil sind (s. unten). Auch bedingt die für einzelne Fullerene unterschiedliche Spannung im σ-Bindungsbereich und unterschiedliche Elektronendelokalisation im π-Bindungsbereich, dass Fullerene bestimmter Molekülgröße und -struktur thermodynamisch auffallend stabiler als andere sind

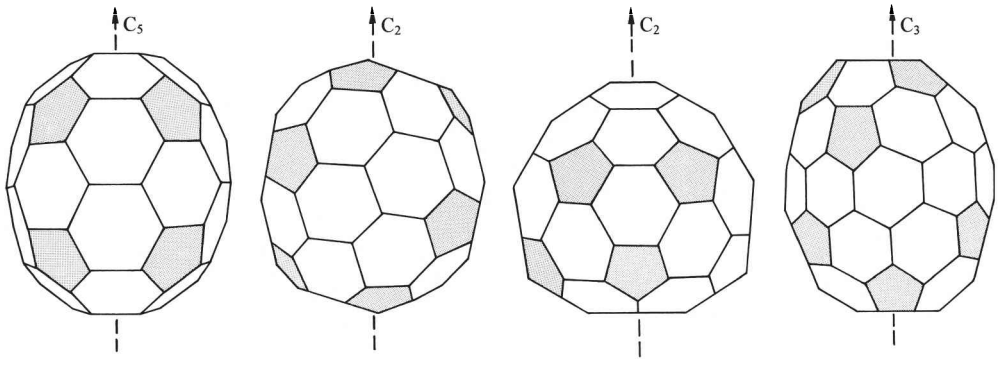


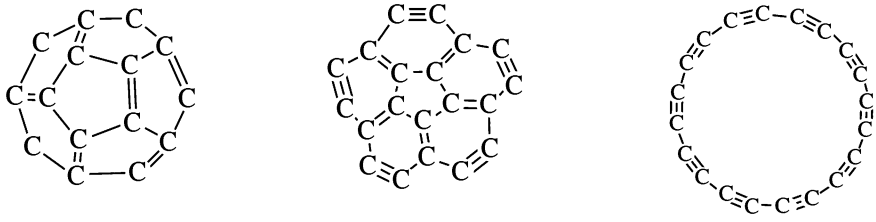
Abb. 15.6

(stabil sind z. B. C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78} mit den Strukturen aus Abb. 15.5g und Abb. 15.6h–l). Dies sei nachfolgend näher ausgeführt:

σ-Bindungsbereich. Da die Verknüpfung zweier »aromatischer« C_5-Ringe über eine gemeinsame Kante zu beachtlichen Spannungen im σ-Bindungsbereich führt, ist die thermodynamische Stabilität der aus C_5- und C_6-Ringen aufgebauten Fullerene dann vergleichsweise hoch, wenn keine zwei C_5-Ringe aneinander grenzen (»Fünfeckregel«; »isolated pentagon rule«; IP-Regel). Das kleinste Fulleren, in welchem keine zwei C_5-Ringe aneinander grenzen, stellt Buckminsterfulleren C_{60} (Abb. 15.6f) dar. Da es zudem ein π-System hoher Delokalisation aufweist (s. unten), kommt ihm unter allen Fullerenen eine herausragende Stabilität zu.

Das Fulleren C_{20} (Abb. 15.7m), das ausschließlich aus miteinander kondensierten C_5-Ringen besteht (vgl. auch Abb. 15.6e), ist andererseits hinsichtlich Graphit thermodynamisch relativ instabil und bildet sich demgemäß nicht wie C_{60} und höhere Fullerene beim Abschrecken von Graphitdampf (s. unten). Es lässt sich jedoch aus $C_{20}H_{20}$, einem Kohlenwasserstoff, in welchem die Ecken eines Pentagondodekaeders (Abb. 15.6e) mit CH-Gruppen besetzt sind, durch Bromierung mit anschließender thermischer Eliminierung von Br_2 und HBr aus den gebildeten Produkten $C_{20}H_{0-3}Br_{14-11}$ in der Gasphase erzeugen, massenspektroskopisch nachweisen ($\tau_{1/2} > 0.4$ ms) und photoelektronenspektroskopisch eindeutig als neue Spezies neben bisher bekannten C_{20}-Isomeren mit anellierten Ringen (Abb. 15.7n) oder einem Ring (Abb. 15.7o) von Kohlenstoffatomen identifizieren.

Für C_{60}, C_{70} und C_{76} erfüllt nur eine der vielen denkbaren Molekülkonstitutionen (vgl. Abb. 15.5g und Abb. 15.6h, i) die Fünfeckregel, für kohlenstoffreichere Fullerene wächst aber die Zahl »erlaubter« Konstitutionen drastisch mit der Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül. So



(m) $\mathbf{C_{20}}$ (vgl.e) (n) $\mathbf{C_{20}}$ (Corannulen) (o) $\mathbf{C_{20}}$

Abb. 15.7

sind etwa für C_{78} fünf, die Fünfeckregel erfüllende Strukturisomere denkbar. Tatsächlich wurden bisher nur drei Formen aufgefunden (s. oben), was damit zusammenhängt, dass sich vier der fünf möglichen Isomeren leicht ineinander umwandeln können (kleine Umlagerungsbarrieren). Man isoliert infolgedessen nur die spannungsärmste, thermodynamisch stabilste Form dieser vier Isomeren (Abb. 15.6k) sowie zusätzlich zwei etwas gespanntere Formen.

Noch größere Spannungen in σ-Bindungsbereich der Fullerene bewirkt ein Ersatz von C_6-Ringen des Graphits nicht nur durch C_5-Ringe (»klassische Fullerene«), sondern zusätzlich durch C_4-, C_7-Ringe usw. (»nichtklassische Fullerene«). Ihre Bildung durch Abschrecken von Kohlenstoffdämpfen ist daher nicht zu erwarten. Ein kurzlebiges Fulleren C_{62} mit einem C_4-Ring neben C_5- und C_6-Ringen konnte durch Thermolyse eines C_{60}-Derivats in der Gasphase erzeugt und massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

π-Bindungsbereich. Die π-Elektronendelokalisation lässt sich wie im Falle des Graphits mittels einer Mesomerieformel, die aus einer Kombination denkbarer Grenzstrukturen unterschiedlichen Gewichts resultiert (S. 1025), veranschaulichen. Eine »gewichtige« Grenzstruktur des Buckminsterfullerens stellt etwa die Valenzstrichformel (Abb. 15.6g) dar. Sie bringt die aus Berechnungen folgende größere π-Elektronendichte der (kürzeren) Bindungen zwischen und kleinere π-Elektronendichte der (längeren) Bindungen in den C_5-Ringen zum Ausdruck. Besser als in dieser Weise durch die Valenzbond-Methode lässt sich die π-Bindungsdelokalisation der Fullerene, d. h. der auf »dreidimensionaler Aromatizität« beruhende Anteil der Fullerenstabilität, durch die Molekülorbital-Methode beschreiben. Und zwar kommt den C_n-Molekülen immer dann hoher aromatischer Charakter zu, wenn alle bindenden π-Molekülorbitale mit jeweils zwei Elektronen besetzt sind (»abgeschlossene Elektronenschalen«), die bindenden π-MOs energiearm sind (»starke π-Elektronendelokalisation«) und der Energieunterschied zwischen dem obersten elektronenbesetzten Orbital (HOMO) und untersten elektronenleeren Orbital (LUMO) deutlich ist. Derartige Fullerene stellen etwa die Modifikation C_{60}, C_{70}, C_{76}, C_{78}, C_{84} mit den »magischen« Zahlen 60, 70, 76, 78, 84 dar, aber auch kohlenstoffärmere und -reichere Formen wie C_{20}, C_{24}, C_{28}, C_{32}, C_{50}, C_{90}, C_{94} ....[6]

Beispielsweise führt die Kombination der sechzig p_π-Atomorbitale von Buckminsterfulleren zu sechzig Molekülorbitalen, von denen dreißig bindenden Charakter haben und mit den sechzig π-Molekülelektronen vollständig besetzt sind, während die verbleibenden dreißig antibindenden π^*-Orbitale elektronenleer bleiben (Abb. 15.8). Der Energieabstand zwischen fünffach-entartetem HOMO und dreifach-entartetem LUMO beträgt ca. 2 eV (Abb. 15.8).

Eigenschaften. Die luft- und wasserstabilen Fullerene bilden je nach Typ und Kristallausmaß gelbbraune bis schwarzbraune, graphitweiche Kristalle, die erst bei hohen Temperaturen sublimieren (C_{60}/C_{70} ab ca. 300/350 °C im Hochvak. und ab 600/650 °C bei Normaldruck; Smp. von $C_{60} > 360$ °C), weniger dicht als Graphit sind (z. B. 1.65 g cm^{-3} für C_{60}) und sich in Wasser nicht, in organischen Medien wie Cyclohexan, Benzol, Toluol, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff bzw. in Amin-haltigem Wasser mäßig lösen (in Grammengen pro Liter; z. B. 5 g C_{60} pro Liter Benzol).

---

[6] Ebene Moleküle (»Annulene«) weisen aromatischen Charakter auf, sofern sie $(4n + 2)$ π-Elektronen aufweisen (2, 4, 10, 14 π-Elektronen im Falle $n =$ 0, 1, 2,3; vgl. S. 1024), sphärische Moleküle (»Fullerene«), wenn ihnen $2(n + 1)^2$ π-Elektronen zukommen (2, 8, 18, 32, 50, 72, 98 π-Elektronen im Falle $n = 1,2,3,4,5,6$). Abgeschlossene Elektronensysteme der Fullerene haben somit gleich viele Elektronen wie Atome mit abgeschlossenen Elektronenschalen (2, 6, 10, 14, 18, 22 Elektronen im Falle der s-, p-, d-, f-, g-, h-Schale; energetisch günstig sind somit Systeme mit $2, 2 + 4 = 8, 2 + 6 + 10 = 18$ Elektronen usw.). Abweichungen von der idealen Elektronenzahl bedingen Fullerenverzerrungen. So weist das Fulleren C_{60} (60 π-Elektronen) zwei unterschiedliche Bindungslängen auf (für C_{60}^{10+} oder C_{60}^{12-} erwartet man gleichlange CC-Bindungen). Auch kommen den Fullerenen C_{20} bzw. C_{80} (20 bzw. 80 π-Elektronen), für die ähnlich wie für C_{60} Strukturen mit I_h-Symmetrie möglich sind, nur C_2- bzw. D_2-Symmetrie zu (das C_{80}-Gerüst des endohedralen Fullerens $Sc_3N_6^+@C_{80}^{6-}$(vgl. Abb. 15.10q) mit 86 π-Elektronen weist I_h-Symmetrie auf.)

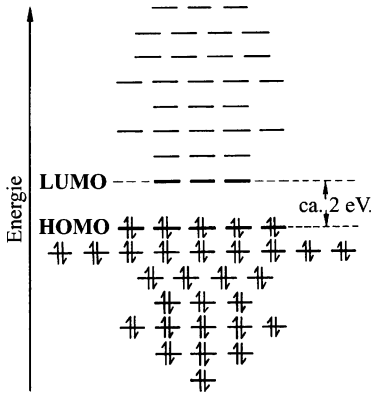


Abb. 15.8 MO-Energieniveauschema besetzter π- und leerer π^*-MOs von C_{60}.

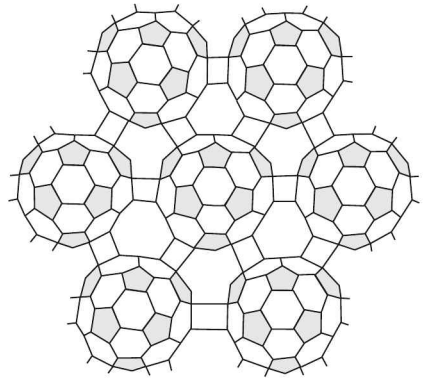


Abb. 15.9 Zweidimensional unendlich vernetzte C_{60}-Fullerene.

i **Physiologisches.** Fullerene sind wohl – ähnlich wie Graphit und Diamant – nicht sehr giftig (ob sie cancerogen sind, wird derzeit überprüft). Eine gewisse Gefahr stellt Singulett-Sauerstoff (S. 567) dar, der sich an Fullerenoberflächen in Anwesenheit von Licht und Triplett-Sauerstoff bildet.

In sehr dünnen Schichten (Filmen) erscheinen sie gelb bis gelbgrün. Verdünnte Lösungen von C_{60} sind als Folge von $\pi \longrightarrow \pi^*$-Elektronenübergängen (S. 191) purpur- bis violettrot, von C_{70} tieforangerot, von C_{76} hellgelbgrün, von C_{2v}-C_{78} kastanienbraun, von D_3-C_{78} goldgelb und von C_{84} olivgrün. Die Elektronenaffinität von C_{60} liegt mit ca. –2.7 eV zwischen der von Schwefelatomen (–2.07 eV) und Iodatomen (–3.063 eV). Das Elektron wird hierbei in ein LUMO eingebaut (vgl. Abb. 15.8; insgesamt kann C_{60} bis zu 6 Elektronen in den LUMO-Zustand aufnehmen, S. 1019). Die Ionisierungsenergie von C_{60} beträgt ca. 7.6 eV (zum Vergleich: C-/Si-/Ge-/Sn-Atome: 11.26/8.15/7.90/7.34 eV). Im Kristallverband tritt eine schwache Wechselwirkung zwischen den π-Elektronen benachbarter C_{60}-Moleküle ein, die der zwischen dem π-System benachbarten Graphitschichten gleicht (s. dort). Dies führt, wie auf S. 1670 noch zu besprechen sein wird, zur Ausbildung eines π-Valenzbandes (hervorgegangen aus den HOMO-Zuständen) und π-Leitungsbandes (hervorgegangen aus den LUMO-Zuständen) mit einer Bandlücke von nur 1.5 eV (Bandbreiten ca. 0.5 eV). Als Folge hiervon wirkt C_{60} – ähnlich wie Graphit senkrecht zu den Schichten – richtungsunabhängig als Halbleiter. Nach Aufnahme von bis zu drei Elektronen wird C_{60} zum metallischen Leiter (bei tiefen Temperaturen zum Supraleiter), nach weiterer Aufnahme von drei Elektronen zum Nichtleiter.

Erhitzt man Fullerene unter Luftabschluß auf über 1500 °C, so verwandeln sich diese unter Wärmeabgabe in Graphit, z. B.:

$$\frac{1}{60}\,C_{60}(f) \longrightarrow C_{Graphit} + 38.78\,kJ; \quad \frac{1}{70}\,C_{70}(f) \longrightarrow C_{Graphit} + 36.50\,kJ.$$

Unter hohem Druck und erhöhter Temperatur polymerisiert C_{60} (Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen C_{60}-Einheiten, die zu C_4-Ringen führen; vgl. Abb. 15.9). Je nach den Reaktionsbedingungen entstehen hierbei zwei- oder dreidimensional vernetzte Strukturen (Abb. 15.9). Bereits beim Verreiben von C_{60}, d. h. durch »tribochemische« Bearbeitung (griech. tribein = reiben) entsteht in Anwesenheit von KCN das als Polymerisationsvorstufe deutbare hantelförmige Dimer C_{60}=C_{60}. Die Polymerisationsneigung wächst bei den »gespannteren« Fulleren $C_{<60}$ so stark an, dass sich letztere Spezies unter Normalbedingungen nicht mehr isolieren lassen, es sei denn, man mindert die Spannung durch Addition geeigneter Reaktanden an einigen Doppelbindungen. So konnte etwa $C_{50}Cl_{10}$ isoliert und strukturanalytisch charakterisiert werden. Die

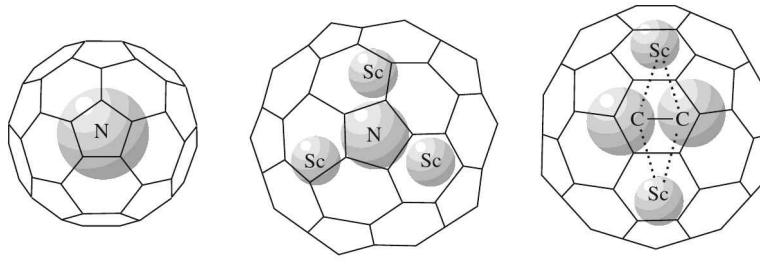
C_{60}-Polymeren zeichnen sich durch sehr große Härte aus. Es sei hier noch erwähnt, dass Laserbestrahlung von C_{60} bzw. C_{70} zu Fullerenen C_{120} bzw. C_{140} führt.

Gewinnung. Will man Graphit in Fullerene umwandeln, so muss man diesen durch starkes Erwärmen zunächst unter Bildung kleiner Kohlenstoffcluster (C_2, C_3, C_4 usw.) verdampfen. Beim anschließenden Abkühlen des Clusterdampfes bilden sich dann Fullerene als Zwischenstufen, deren weitere Umwandlung in Graphit durch thermisches Abschrecken verhindert wird (Überführung in den metastabilen Zustand).

In der Praxis erfolgt die Verdampfung von Graphit durch Widerstandsheizung. Hierzu schickt man durch zwei separierte oder in Kontakt stehende Graphitstäbe in einem abgeschlossenen, mit Helium oder Argon von 100–200 mbar Druck gefüllten Gefäß elektrischen Strom (in ersterem Falle Ausbildung eines elektrischen Lichtbogens). Gebildete Fullerene setzen sich dann zusammen mit Ruß (s. oben) und Kohlenstoff-Nanoröhren (s. unten) an den Gefäßwänden ab. Aus dem Ruß lassen sich die Fullerene mit siedendem Benzol, Toluol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff oder anderen organischen Medien als braunrote Lösung extrahieren oder im Hochvakuum bei 400 °C und darüber absublimieren. Die Aufspaltung des Fullerengemischs in einzelne Kohlenstoffmodifikationen erfolgt mit Vorteil durch Chromatographie (Vortrennung in Aktivkohle/SiO_2-haltigen Säulen; Feinreinigung in Säulen mit Polystyrolgel oder durch HPLC; vgl. S. 13). Unter günstigsten Bedingungen erhält man auf diese Weise C_{60}, C_{70} und höhere Fullerene in 14 %-iger Gesamtausbeute, bezogen auf gebildeten Ruß; der Hauptanteil besteht dabei aus den – auch im Handel erhältlichen – Formen C_{60} und C_{70}, die im Molverhältnis ca. 5 : 1 entstehen. Im Extrakt eines mit siedendem 1,2,4-Trichlorbenzol (Sdp. 214 °C) behandelten Rußes wurden auch höhere Fullerene mit bis zu 200 Kohlenstoffatomen nachgewiesen.

Die auch in rußenden Flammen (insbesondere Benzolflammen) anzutreffenden Fullerene bilden sich auf dem Wege über C_n-Schichtfragmente, die aus kleineren linearen C_n-Bruchstücken (C=C, C=C=C, C=C=C=C usw.) durch »Cycloadditionsprozesse« entstehen und durch »Abrollprozesse« in die »hohlen« Kohlenstoffmodifikationen übergehen. Bei den Schichtfragmenten handelt es sich hierbei weniger um Graphitbruchstücke (miteinander kondensierte C_6-Ringe), als vielmehr um Fullerenausschnitte (miteinander kondensierte C_6- und C_5-Ringe; vgl. z. B. Abb. 15.7n), da sich erstere – wie leicht gezeigt werden kann – unter Verminderung der Zahl valenzmäßig ungesättigter C-Atome am Schichtrand in letztere umlagern können, was insgesamt die Systemstabilität erhöht. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen enthält Kohlenstoffdampf (erzeugt durch Laserbestrahlung) C_n-Cluster mit n bis über 600. Hierbei ist n im Bereich bis ca. 24 (lineare und schichtförmige C_n-Fragmente) sowohl gerad- wie ungeradzahlig, im Bereich ab ca. 36 (Fullerene) nur noch geradzahlig (Cluster mit ca. 25 bis 35 C-Atomen bilden sich nur in verschwindend kleinen Mengen).

Auf ähnlichen Wegen wie Fullerene entstehen auch Heterofullerene, z. B. aus BN-haltigem Graphit die borhaltigen Verbindungen $C_{60-n}B_n$ (n = 1–6), die als Lewis-Säuren ein Molekül NH_3 pro B-Atom aufzunehmen imstande sind. Es konnten auch stickstoffhaltige Spezies $C_{59}N_x$ ($x = 1, 2, 4, 6$; $C_{59}N$ dimerisiert in kondensierter Phase: $C_{59}N{-}NC_{59}$) sowie $C_{70}N_2$, sauerstoffhaltige Spezies $C_{60}O_x$ ($x = 1, 2$) sowie $C_{70}O$ und andere Heterofullerene (z. B. Ti_8C_{12}) gewonnen werden. In Anwesenheit von Alkali-, Erdalkali-, frühen Übergangsmetallen bzw. von Übergangsmetalloxiden sowie Edelgasen bilden sich darüber hinaus Fullerene, in deren Hohlraum die betreffenden Metall- sowie Edelgasatome eingeschlossen vorliegen. Durch Beschuss dünner Fullerenschichten auf einer Kathode mit energiereichen Kationen N^+ bzw. P^+ ließen sich des weiteren Fullerene mit N- und P-Atomen im Käfiginneren gewinnen. Man bezeichnet derartige »Einschlussverbindungen« als endohedrale Fulleren-Komplexe (vgl. Abb. 15.10p, q, r) und unterscheidet sie so von den exohedralen Fulleren-Komplexen (z. B. $(P_4)_2C_{60}$, $(S_8)_2C_{60}$, Na_3C_{60}), in welchen sich eine Nichtmetallgruppe oder das Metall außerhalb des Fullerenkäfigs aufhält. Erstere Komplexe werden durch das Symbol @ zwischen der Formel der eingeschlossenen Spezies und dem betreffenden Fulleren C_n gekennzeichnet, z. B.: $M@C_{28}$ mit M = Ti, Zr, Hf, U;



(p) $N@C_{60}$ (q) $Sc_3N@C_{80}$ (r) $Sc_2C_2@C_{84}$

Abb. 15.10

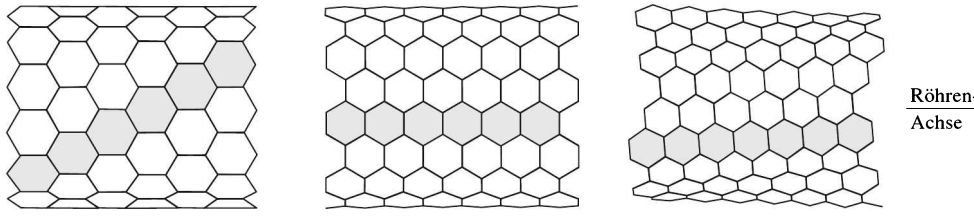
$La@C_n$ mit $n = 60,70,74,82$; $Ba@C_{74}$; $M@C_{82}$ mit M = Sc, Y, La, Lanthanoide; $Sc_2@C_n$ mit $n = 66,82,84$; $La_2@C_{80}$; $M_2@C_{80}$ mit M = Ce, Tb, La; $M_2@C_{82}$ mit M = Sc, Y, La; $La_3@C_n$ mit $n = 106,112$; $Sc_3N@C_n$ mit $n = 68,78,80$ (Abb. 15.10q); $Sc_2C_2@C_{84}$ (Abb. 15.10r) $\neq$ $Sc_2@C_{86}$; $Eg@C_n$ mit Eg = Edelgas; $H_2@C_n$; $He_2@C_n$; $N@C_n$ mit $n = 60$ (Abb. 15.10p), 70; $P@C_{60}$. Die Metalle geben hierbei an die Fullerene Elektronen ab (z. B. $La_2@C_{80} = 2\,La^{3+}@C_{80}^{6-}$; $Sc_3N@C_{80} = Sc_3N^{6+}@C_{80}^{6-}$ (Abb. 15.10q) (analog: $Y_3N@C_{80}$, $Ln_3N@C_{80}$ mit Ln = Gd–Lu), die Nichtmetalle übernehmen jedoch keine Elektronen von den Fullerenen ($N@C_{60} = N@C_{60}$ (Abb. 15.10p)). Mehratomige Einschlüsse führen im Fullereninneren kreisförmige Bewegungen aus.

Kohlenstoff-Nanoröhren

Strukturen. Neben Ruß, ungeordneten Kohlenstoffclustern (»Kohlenstoffzwiebeln«) und Fullerenen werden im weiter oben beschriebenen Fulleren-Generator auch »Kohlenstoff-Nanoröhren« gebildet (vgl. Geschichtliches auf Seite 994). Die einzelnen Röhren bestehen typischerweise aus 1–50 ineinander geschobenen Hohlzylindern aus gebogenen Graphenschichten, deren Enden häufig durch »halbe« Fullerenmoleküle (enthalten jeweils sechs C_5-Ringe) abgeschlossen sind. Meistens haben diese mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (»multi-walled carbon nano tubes«, MWNT) einen äußeren Durchmesser von einigen zig Nanometern (nm) bei einer Länge von einigen Mikrometern (μm), wobei der Hohlraumdurchmesser des innersten Zylinders 1–3 nm beträgt. In Gegenwart von Übergangs- oder Lanthanoidmetallen als Katalysatoren entstehen auch einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (»single-walled carbon nanotubes«, SWNT), deren Durchmesser meist 1–2 nm bei einer Länge von mehreren μm beträgt (Abb. 15.11s). Sie lagern sich als Folge von van-der-Waals- und μ-Bindungs-Attraktionen zu bis zu 100 μm langen Bündeln (»ropes«) trigonal-dichtgepackter Stränge aus hintereinander angeordneten Einzelröhren zusammen.

Bei den einwandigen Röhren spielt die Orientierung des Kohlenstoff-Netzwerks relativ zur Röhrenachse eine wesentliche Rolle. Die offenen Nanoröhren können durch einen Zick-Zack-Rand (»Zick-Zack-Röhren«; Abb. 15.11t) bzw. einen Armsesselrand (»Armsesselröhren«) begrenzt sein. In erstem Falle erfolgt eine Wicklung der in Abb. 15.1a auf Seite 997 wiedergegebenen Graphenschicht von unten nach oben, im zweiten Falle von rechts nach links (Winkel zwischen den Achsen der in Abb. 15.11t bzw. Abb. 15.11u schraffierten anellierten C_6-Ringe mit der Röhrenachse 30° bzw. 0°). Es gibt aber auch Orientierungen zwischen beiden Möglichkeiten (»Helicale Röhren«, z. B. Abb. 15.11v), wodurch die betreffenden Moleküle chiral werden (Winkel zwischen der Achse der in Abb. 15.11v schraffierten anellierten C_6-Ringe mit der Röhrnachse im Bereich $> 0°$ bis $< 30°$). Bei mehrwandigen Röhrengebilden sind die einzelnen Röhren teils achiral, teils chiral.

(s) Linie entspricht mittlerem Ausmaß einer **Kohlenstoff-Nanoröhre**



(t) **Zick-Zack Röhre** (u) **Armsessel-Röhre** (v) **Helicale Röhre**

Abb. 15.11

Bindungsverhältnisse. In den Kohlenstoff-Nanoröhren liegen wie im Graphit sp^2-hybridisierte C-Atome vor, doch sind die CC-Bindungen wegen der Krümmung der Schichten schwächer und demgemäß reaktiver als die von Graphit. Der gegenseitige Abstand der ineinander gestellten Röhren (3.40 Å) ist etwas größer als der der Graphenschichten in Graphit (3.35 Å).

Eigenschaften. Einwandige – zur Zeit intensiv erforschte – Kohlenstoff-Nanoröhren zeichnen sich durch sehr große mechanische Festigkeit aus. Bei Röhrenbündeln wurde eine Zugfestigkeit von 37 GPa, bei Einzelröhren zum Teil eine solche von 68 GPa aufgefunden (bisher größter Wert für ein Material). Darüber hinaus weisen die Kohlenstoff-Nanoröhren eine sehr hohe Elastizität auf (bei starker Beanspruchung knicken die Röhren unter Verformung der Wand ein). Des weiteren kommt den Nanoröhren elektrisches Leitvermögen zu; und zwar zeigen alle Armsesselröhren metallisches Verhalten, während Zick-Zack- oder Helicale Röhren teils metallische Leiter, teils Halbleiter sind. Bei der Synthese werden etwa dreimal so viele halbleitende Nanoröhren wie metallisch leitende erhalten. Bei mehrwandigen Nanoröhren überlagern sich halbleitendes und metallisches Verhalten der Einzelröhren. Die Enden der Nanoröhren haben im elektrischen Feld ein gutes Elektronen-Emissionsvermögen. Entsprechend ihrer elektrischen Leitfähigkeit sind die Röhren gute Wärmeleiter.

Gewinnung. Mehrwandige Kohlenstoff-Nanoröhren werden – wie erwähnt – meist mit Apparaturen gewonnen, die denen für die Herstellung von Fullerenen entsprechen (S. 1010). Die Röhren sind in den Ablagerungen zusammen mit Ruß, schlecht geordnetem Kohlenstoff und Fullerenen enthalten. Für die Herstellung einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren verwendet man hohle Graphitstäbe als Kathode, die mit einem Pulvergemisch aus Graphit und Übergangsmetallen wie Fe, Co, Ni und zusätzlich Lanthanoiden wie Y, La, Gd, Nd gefüllt werden. Wesentlich weniger Nebenprodukte erhält man bei der Verdampfung von auf 1200 °C vorgeheizten Preßlingen aus Graphitpulver und feinteiligen Metallen mit intensiven Laserstrahlen. Die hierbei in der Gasphase gebildeten Spezies werden – nach Verlassen des Reaktors – entweder abgeschieden oder aus dem Gasstrom herausgefiltert. Eine weitere Möglichkeit zur Gewinnung einwandiger Röhren besteht in der thermischen Zersetzung von Kohlenwasserstoffen (z. B. Methan, Ethylen, Acetylen) an sehr kleinen katalytisch wirkenden Metallteilchen. Letztere werden meist auf keramischem Material aufgetragen, können aber auch in der Gasphase durch Thermolyse geeigneter metallorganischer Verbindungen erzeugt werden.

Zur Reinigung extrahiert man aus dem abgeschiedenen Material die Fullerene mit Toluol oder Schwefelkohlenstoff und löst die Metalle in Säuren auf bzw. trennt letztere durch Mikrofiltration ab. Ungeordneter Kohlenstoff ist reaktiver als die Kohlenstoff-Nanoröhren; er kann demzufolge durch Oxidation mit heißer Salpetersäure entfernt werden, wobei man allerdings auch vorhan-

dene Kappen an den Enden der Nanoröhren zerstört und durch sauerstoffhaltige Endgruppen wie −COOH ersetzt.

1.1.3 Chemische Eigenschaften

Allgemeines

Redox-Reaktionen. Kohlenstoff ist ein reaktionsträges Element, das erst bei verhältnismäßig hohen Temperaturen oder bei sonstiger Energiezufuhr mit anderen Elementen in Reaktion tritt und von nichtoxidierenden Säuren und Basen nicht angegriffen wird. Hierbei ist Diamant noch reaktionsträger als Graphit, die Fullerene oder die Kohlenstoff-Nanoröhren.

So vereinigt sich z. B. der Wasserstoff mit Kohlenstoff nur dann zum Acetylen C_2H_2, wenn man zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre einen Lichtbogen brennen lässt:

$$226.9\,\text{kJ} + 2\,\text{C} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_2$$

(die Bindungsenthalpie ΔH_f von Kohlenwasserstoffen C_nH_m ist teils negativ wie bei Methan CH_4, teils positiv wie bei Acetylen C_2H_2). Von den Halogenen reagiert das reaktionsfähige Fluor bereits bei gewöhnlicher Temperatur. So kommt Ruß im Fluorgas ins Glühen und verbrennt bei Gegenwart überschüssigen Fluors zu Kohlenstofftetrafluorid CF_4:

$$\text{C} + 2\,\text{F}_2 \longrightarrow \text{CF}_4 + 925.3\,\text{kJ}\,.$$

Dagegen vereinigt sich Kohlenstoff mit Chlor nur unter ähnlichen Versuchsbedingungen wie bei der oben erwähnten Acetylensynthese unter Bildung von Hexachlorethan C_2Cl_6 und Hexachlorbenzol C_6Cl_6. Das dem Kohlenstofftetrafluorid entsprechende Kohlenstofftetrachlorid CCl_4 muss auf anderem Wege (z. B. Chlorieren von Kohlenstoffdisulfid: $CS_2 + 2\,Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + 2\,S$) gewonnen werden.

Mit Sauerstoff (S. 1035) und Wasserdampf (S. 1035) reagiert Kohlenstoff je nach der Sauerstoff-(Wasserdampf-)Menge und Temperatur unter Bildung von Kohlenmonoxid CO oder Kohlendioxid CO_2 (die wiedergegebenen Reaktionsenthalpien beziehen sich hier wie in anderen Fällen auf Graphit, der um $1.899\,\text{kJ mol}^{-1}$ C energieärmer als Diamant und um $38.8\,\text{kJ mol}^{-1}$ energieärmer als Buckminsterfulleren ist):

$$\text{C} + \frac{1}{2}\,\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 110.60\,\text{kJ} \qquad 131.38\,\text{kJ} + \text{C} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$$

$$\text{CO} + \frac{1}{2}\,\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 283.17\,\text{kJ} \qquad \text{CO} + \text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2 + 41.19\,\text{kJ}$$

$$\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 393.77\,\text{kJ}; \qquad 90.19\,\text{kJ} + \text{C} + 2\,\text{H}_2\text{O(g)} \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\,\text{H}_2.$$

Dass bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenoxid weit weniger Wärme entwickelt wird als bei der weiteren Verbrennung des Kohlenoxids zu Kohlendioxid, rührt daher, dass zur Bildung des gasförmigen Kohlenoxids aus dem festen Kohlenstoff eine Sprengung der Kohlenstoffbindungen des Graphitgitters erforderlich ist. Der hierfür erforderliche Energieaufwand wird der bei der Bildung des Kohlenoxids freiwerdenden Energie entnommen, sodass die abgegebene Energiemenge klein ist oder – wie im Falle der Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenstoff – sogar Energie zugeführt werden muss. Bei der Weiteroxidation des gasförmigen Kohlenoxids zu gasförmigem Kohlendioxid fällt diese Trennungsarbeit fort, sodass hier Energie freigesetzt wird.

Beim Überleiten von Schwefeldampf über glühende Holzkohle bildet sich Kohlenstoffdisulfid (»Schwefelkohlenstoff«) CS_2; von den Elementen der Stickstoff- und Kohlenstoffgruppe verbindet sich der Stickstoff unter den Bedingungen der Acetylensynthese mit Kohlenstoff zu »Dicyan« C_2N_2, das Silicium bei 2000 °C zu Siliciumcarbid SiC (»Carborund«):

$$89.76\,\text{kJ} + \text{C} + \frac{1}{4}\,\text{S}_8 \longrightarrow \text{CS}_2; \quad 309.2\,\text{kJ} + 2\,\text{C} + \text{N}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{N}_2; \quad \text{Si} + \text{C} \longrightarrow \text{SiC} + 65.3\,\text{kJ}\,.$$

Auch die Vereinigung mit Metallen geht erst bei hoher Temperatur vor sich. Unter diesen Metall-Kohlenstoff-Verbindungen (»Carbide«, s. unten) ist das Calciumcarbid CaC_2 (S. 1466) besonders wichtig, welches das Acetylid-Ion C_2^{2-} enthält.

Redox-Reaktionen bestimmen auch den Kreislauf des Kohlenstoffs. Er ist dadurch charakterisiert, dass Kohlenstoff bzw. kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen von Luftsauerstoff zu Kohlendioxid oxidiert werden (normale und stille Verbrennungen in der freien Natur, enzymatische »Verbrennungen« in den Organismen), worauf CO_2 durch Assimilation wieder in kohlenwasserstoffhaltige Verbindungen verwandelt wird. Diese werden als solche oder in Form von Kohle, Erdöl, Erdgas (gebildet nach Ablagerung der Biomassen unter Luftabschluss) wieder oxidiert.

Säure-Base-Reaktionen. Eine gewisse Reaktionsfähigkeit entfaltet Kohlenstoff gegenüber einigen Lewis-sauren Komplexen L_nM der Übergangsmetalle, die sich an Graphit oder Fullerene unter Bildung von Kohlenstoff-Komplexen (»Graphit- und Fullerenkomplexen«) anzulagern vermögen (s. unten). Auch sind Komplexe $C(ML_n)_m$ des Kohlenstoffs (»Carbidokomplexe«) bekannt ($m = 5–8$).

Graphitverbindungen

Unter besonderen Bedingungen vermag der Graphit unter Erhalt der Graphenschichten mit einer Reihe chemischer Stoffe (Halogene, Alkali- und Erdalkalimetalle, oxidierende Säuren, Elementhalogenide) zu kovalent oder ionisch gebauten Graphitverbindungen zu reagieren.

Kovalente Graphitverbindungen. Erhitzt man gut kristallisierten Graphit mit Fluor auf ca. 700 °C, so entsteht durch Aufsprengung der Kohlenstoffebenen in der Hauptsache Kohlenstofftetrafluorid CF_4 (s. oben). Erwärmt man aber nur auf 400–600 °C, so bleiben die Kohlenstoffschichten erhalten, und jedes Kohlenstoffatom bindet mit seinem freien vierten Elektron kovalent ein Fluoratom, sodass im Grenzfall – unter Addition von F_2 an alle C=C-Doppelbindungen – eine Verbindung der Zusammensetzung $(CF)_x$ entsteht (»Graphitfluorid«). Die turbostratisch (S. 996) geordnete Verbindung enthält gemäß Abb. 15.12a gewellte Kohlenstoffschichten, mit sp^3-hybridisierten, einfach mit drei Kohlenstoffatomen und einem Fluoratom verknüpften C-Atomen (CC-Abstand: 1.47 Å; CF-Abstand: 1.4 Å). Die C−F-Bindungen sind abwechselnd nach oben und unten gerichtet (Abb. 14.72). Der Schichtabstand variiert bei einzelnen Präparaten von 5.80 bis über 6.15 Å und ist somit wesentlich größer als im Graphit (3.35 Å). Da am Schichtrand und an Schichtdefekten zusätzlich Fluoratome gebunden sein können, ergibt sich eine Verbindungszusammensetzung von maximal $CF_{1.12}$.

Die hydrophobe Verbindung ist im reinen Zustande farblos (weiß durchsichtig), fühlt sich wie Talk an und leitet zum Unterschied von Graphit erwartungsgemäß den elektrischen Strom nicht mehr. Graphitfluorid verhält sich chemisch inert (z. B. gegen Wasser, Säuren und Basen). Bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen verpufft es unter Abgabe von CF_4, C_2F_4 und anderen Kohlenstofffluoriden sowie Bildung von schwarzem flockigem Kohlenstoff; mit Fluor geht es bei höheren Temperaturen in CF_4 über. Graphitfluorid findet als ausgezeichnetes Trockenschmiermittel Anwendung, das auch unter Weltraumbedingungen seine Wirksamkeit nicht verliert.

Bei weniger gründlicher Hochtemperatur-Fluorierung von Graphit erhält man schwarze bis graue, elektrisch leitende Produkte der Zusammensetzung $CF_{0.7–0.9}$, bei Raumtemperatur-Fluorierung (F_2/HF) schwarze, elektrisch leitende Fluoride $CF_{0.25–0.30}$. Letzteres »Graphitsubfluorid« der ungefähren Zusammensetzung $(C_4F)_x$ enthält gemäß Abb. 15.12b noch die planaren Graphenschichten des Graphits. Sie finden als Elektroden in Knopfzellen hoher Energiedichte praktische Anwendung (Gegenelektrode: Lithium).

Analog der Bildung von Graphitfluorid $(CF)_x$ bei der Umsetzung von Graphit mit Fluor erhält man durch Oxidation von in konz. H_2SO_4 bzw. HNO_3 suspendierten Graphitsalzen (s. unten) mit Chlordioxid oder Dimanganheptaoxid ein »Graphitoxid«, dessen Zusammensetzung letztend-

lich der Formel $C_8O_4H_2$ nahekommt (bei maximaler Oxidation entsteht Mellitsäure $C_{12}O_{12}H_6$, s. S. 1041). Die Verbindung enthält OH-Gruppen mit schwach saurem Charakter und wird daher auch als »Graphitsäure« bezeichnet. Beim Erhitzen verpufft sie bei 200–320 °C unter Abgabe von CO, CO_2 und H_2O zu einem äußerst lockeren Graphitoxid mit geringem Sauerstoffgehalt.

Elektrovalente Graphitverbindungen. Während im Falle der oben besprochenen kovalenten Graphitverbindungen die im Graphit eingelagerten chemischen Stoffe (Fluor, Sauerstoff) durch Elektronenpaarbindungen mit Kohlenstoff verknüpft sind, bilden sich durch Einlagerung chemischer Stoffe, die als Elektronendonatoren bzw. -akzeptoren zu wirken vermögen, unter gleichzeitigem Ladungsaustausch nach (summarisch):

$$\frac{n}{x}\,C_x + e^- \underset{\text{(häufig } n=8)}{\rightleftharpoons} \frac{1}{x}\,[C_n^-]_x \quad \text{bzw.} \quad \frac{n}{x}\,C_x + \underset{\text{(häufig } n=24)}{\rightleftharpoons} \frac{1}{x}\,[C_n^+]_x + e^-$$

Graphit-Intercalationsverbindungen mit anionischem oder kationischem Kohlenstoff (ionische Verknüpfung der eingelagerten Stoffe mit Kohlenstoff). Dabei unterscheidet man je nachdem, ob nach jeder Graphenschicht oder nach jeweils zwei, drei, vier ... Graphenschichten eine Einlagerungsschicht (Intercalationsschicht) folgt, eine 1., 2., 3., 4. ... »Stufe« der Graphit-Intercalationsverbindung (vgl. Abb. 15.13b).

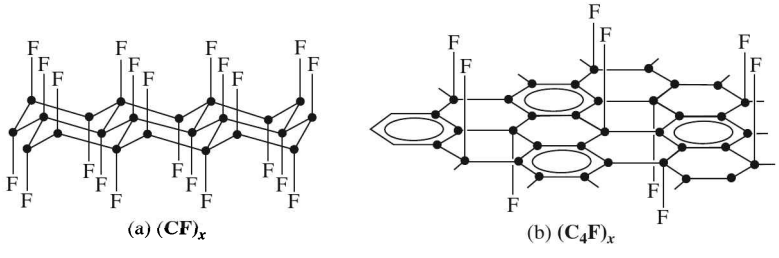


Abb. 15.12 Strukturen der Graphitfluoride $(CF)_x$ (a) und (C_4F) (b).

Elektronendonatoren. Mit geschmolzenem oder dampfförmigem Kalium, Rubidium oder Cäsium reagiert der Graphit spontan zu goldgelben Alkalimetallgraphiten der Stöchiometrie MC_8, mit Lithium zu goldgelbem LiC_6 (Schichtfolge jeweils CMCM... vgl. Abb. 15.13b, 1. Stufe) und mit Natrium zu tiefviolettem NaC_{64} (man kennt auch NaC_{32}, NaC_{120}). In ihnen liegen die Kohlenstoffatome der C-Schichten übereinander und die Alkalimetall-Ionen befinden sich zwischen den C-Schichten jeweils über und unterhalb der Kohlenstoffsechseckmitten (Abb. 15.13a). Der Abstand der Kohlenstoffschichten vergrößert sich durch die Einlagerung der Alkalimetalle von 3.35 Å im Graphit auf 5.40 Å (K), 5.61 Å (Rb) bzw. 5.75 Å (Cs). Die pyrophoren, schwach paramagnetischen Verbindungen sind spröde und haben metallisches Leitvermögen, das in Schichtrichtung etwa 30-mal und senkrecht hierzu etwa 10-mal größer ist als das von Graphit in entsprechenden Richtungen. Beim Erhitzen zerfallen die – in grober Näherung durch die Formel $M^+C_8^-$ bzw. $Li^+C_6^-$ beschreibbaren – Verbindungen in die Komponenten; von Wasser werden sie heftig zersetzt. Mit MX_n wie $Ti(OR)_4$, $MnCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$, $CuCl_2$, $ZnCl_2$ reagiert Kaliumgraphit in Tetrahydrofuran möglicherweise gemäß $n\,KC_8 + MX_n \longrightarrow MC_{8n} + n\,KX$ zu »Graphit-Komplexen« MC_{8n} (n = Übergangsmetall-Wertigkeit).

Man kennt neben dieser 1. Stufe auch höhere Stufen der Alkalimetallgraphite (Abb. 15.13b). Die 2. Stufen MC_{24} (Schichtfolge CCMCCM...) sind stahlblau, die 3. Stufen MC_{36} (Schichtfolge CCCMCCCM...) und die höheren Stufen sind schwarz. Mit Kalium sind alle Stufen bis zur 11. Stufe gewinnbar. Die Packung des Alkalimetalls ist in den höheren Stufen weniger regelmäßig. Auch bildet sich aus Graphit und geschmolzenem Kalium die Verbindung KC_4, in welcher

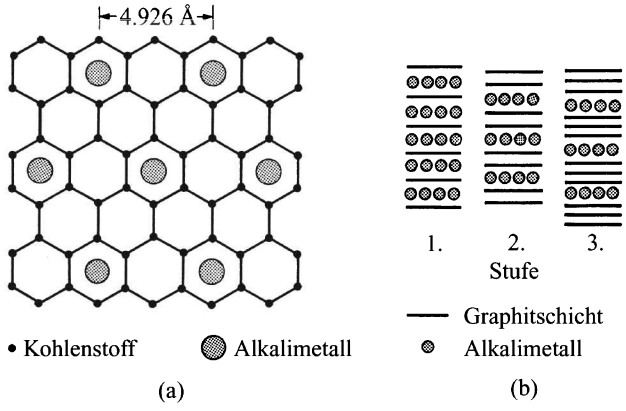


Abb. 15.13 Alkalimetallgraphite. (a) Schicht von MC_8 (M = K, Rb, Cs); (b) Seitenansicht einer 1., 2. und 3. Graphitstufe.

Kaliumdoppelschichten zwischen jeder Graphenschicht eingelagert sind. Ähnliche Verbindungen wie mit den Alkalimetallen können auch mit den Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba und mit den Lanthanoiden Eu, Yb und Sm dargestellt werden.

Elektronenakzeptoren. Vielfältiger als die Zahl der Donator verbindungen ist die Zahl der Graphitverbindungen mit Elektronenakzeptoren. So reagieren etwa Brom und Chlor spontan mit Graphit zu $C_{16}X_2$ (Halogengraphit, 2. Stufe), in welchem die Intercalationsschichten X_2^--Anionen und X_2-Moleküle (Verhältnis noch unbekannt) enthalten. Man kennt auch höhere Graphitstufen C_nBr_2 ($n = 24,28,32,40,56$), aber keine Intercalationsverbindung des Iods (Fluor bildet mit Graphit kovalente Verbindungen, s. oben).

Durch vorsichtige Oxidation von Graphit in konz. Schwefelsäure mit Oxidationsmitteln wie HNO_3, CrO_3 oder $(NH_4)_2S_2O_8$ erhält man unter Einlagerung von HSO_4^--Ionen sowie H_2SO_4-Molekülen zwischen die Graphitschichten und Aufweitung des Schichtenabstandes (von 3.35 auf 7.98 Å) ein blaues Graphitsalz der Zusammensetzung $C_{24}^+HSO_4^- \cdot 2.4\,H_2SO_4$ (Graphithydrogensulfat, 1. Stufe; bei Verwendung von 80 %-iger H_2SO_4 entsteht die 2. Stufe). Behandlung von Graphit mit anderen starken Säuren (z. B. $HClO_4$, CF_3SO_3H, HNO_3, H_2SeO_4, H_3PO_4) in Gegenwart von Oxidationsmitteln liefert andere ionische Graphitsalze (Perchlorat, Nitrat, Hydrogenselenat, Hydrogenphosphat). Auch bei der elektrochemischen Oxidation von Graphitanoden in Anwesenheit starker Säuren bilden sich Graphitsalze. Die Salze (1. Stufe stahlblau, höhere Stufen dunkel bis schwarz) werden wie alle Akzeptorverbindungen des Graphits von Wasser und von feuchter Luft leicht angegriffen und haben eine im Vergleich mit Graphit erhöhte elektrische Leitfähigkeit (»synthetic metals«).

Graphiteinlagerungsverbindungen (Intercalate in engerem Sinne) entstehen auch mit Elementfluoriden wie (Cl, Br)F_3, (Si, Ge, Ti, Xe)F_4, (I, P, As, Sb, Nb, Ta)F_5, mit Elementchloriden wie (Be, Mn, Co, Ni, Pd, Cu, Zn, Cd, Hg)Cl_2, (B, Al, Ga, In, Tl, Y, Ln, Cr, Fe, Co, Rh, Au, I)Cl_3, (Zr, Hf, Re, Ir, Pd, Pt)Cl_4, (Sb, Mo, U)Cl_5, (W, U)Cl_6 und Elementbromiden wie $CuBr_2$, (Al, Ga, Au)Br_3. Bei der Herstellung ist teilweise Halogen als Oxidationsmittel notwendig. Die intercalierten Halogenide, die vielfach nicht in erster Stufe (meist blau), sondern nur in zweiter oder noch höherer Stufe existieren, bilden teils Strukturen mit intakten (nicht oxidierten) Graphenschichten (z. B. Einlagerung von dichtest-gepackten Mo_2Cl_{10}-Molekülen oder von $(FeCl_3)_x$-Schichten), teils Strukturen mit »geringfügig« oxidierten Graphenschichten (z. B. $C_{27}^+AlCl_4^- \cdot 2\,AlCl_3$, $C_{12}^{2+}GeF_6^{2-}$, $C_{24}^+PF_6^-$). Großes Interesse findet das blaue Intercalat C_8AsF_5 (1. Stufe), dessen elektrische Leitfähigkeit in Schichtrichtung sehr hoch ist (so groß wie die von Kupfer, 20-mal so groß wie die von Graphit), sodass also eine große Anisotropie der Leitfähigkeit resultiert. C_8AsF_5 enthält gemäß der Formulierung $C_{24}^+AsF_6^- \cdot n\,AsF_5$ ($n \approx 1.4$) neben AsF_5-

Molekülen noch nach $1.5\,AsF_5 + e^- \longrightarrow AsF_6^- + 0.5\,AsF_3$ gebildete AsF_6^--Ionen und AsF_3-Moleküle. Weitere Intercalate des Graphits sind mit Elementoxiden wie SO_3, N_2O_5, Cl_2O_7 oder mit Metallnitraten wie $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$ zugänglich.

Fullerenverbindungen

Ähnlich wie Graphit vermögen auch Fullerene unter Erhalt ihrer Strukturen mit vielen chemischen Reaktanden zu kovalent und ionisch gebauten Fullerenverbindungen bzw. -komplexen zusammen zu treten.

Kovalente Fullerenverbindungen. Wasserstoffverbindungen. Setzt man C_{60} mit nascierendem Wasserstoff (Li in fl. NH_3 bzw. Me_3COH: »Birch-Reduktion«) oder mit Dihydroanthracen in 120-fachen Überschuss bei 350 °C um, so entsteht unter Farbaufhellung von violett über braun, rot, gelb auf dem Wege über Hydride im Bereich $C_{60}H_{18}$ bis $C_{60}H_{36}$ letztendlich das farblose Fullerenhydrid $C_{60}H_{36}$ (Summenformel $CH_{0.6}$), das sich durch geeignete Dehydrierungsmittel wieder zu C_{60} zurückverwandeln lässt. In $C_{60}H_{36}$ liegen alle Doppelbindungen von C_{60} bis auf je eine in jedem der 12 C_5-Ringe hydriert vor (vgl. hierzu $C_{60}F_{48}$, unten). In entsprechender Weise erfolgt eine Hydrierung anderer Fullerene sowie auch Heterofullerene (z. B. $C_{59}N \longrightarrow C_{59}NH$; kann zu $C_{59}N^-$ deprotoniert werden). Auch lassen sich an Fullerene Borhydride wie BH_3 oder Metallorganyle wie LiR oder RMgBr zu Produkten addieren (z. B. $C_{60} + BH_3/LiR \longrightarrow HC_{60}BH_2/LiC_{60}R$), die zu H-haltigen C_{60}-Fullerenen hydrolysiert werden können (z. B. $HC_{60}BH_2/LiC_{60}R \longrightarrow C_{60}H_2/C_{60}HR$). Fullerenhydride entstehen auch durch Hydrierung von Fullerenen mit Diimin.

Halogenverbindungen. Behandelt man C_{60} mit gasförmigem Fluor, so bildet sich auf dem Wege u. a. über $C_{60}F_2$, $C_{60}F_6$, $C_{60}F_{16}$, $C_{60}F_{18}$, $C_{60}F_{20}$, $C_{60}F_{36}$, $C_{60}F_{42}$, $C_{60}F_{46}$, $C_{60}F_{48}$ letztendlich $C_{60}F_{>48}$ (in entsprechender Weise lassen sich andere Fullerene C_n fluorieren). Tatsächlich ist das Fullerenfluorid $C_{60}F_{48}$ (isoliert als schwarzviolette Verbindung $C_{60}F_{48} \times 2$ Mesitylen) das Endprodukt der Fluorierung von C_{60}. Die weitere Fluorierung führt zum »Aufbrechen« des Käfigs, aber nicht zum vollständig fluorierten Fulleren $C_{60}F_{60}$. Interessanterweise bildet sich beim mehrtägigen Erhitzen von C_{60} mit NaF/F_2 bei 275 °C von über 20 Millionen möglichen isomeren Fluoriden $C_{60}F_{48}$ nur ein Konstitutionsisomeres, bestehend aus einem chiralen Diastereomeren (D_3-Symmetrie; zwei Enantiomere: R,R- sowie S,S-Form) und einem achiralen Diastereomeren (S_6-Symmetrie; R,S-*meso*-Form; vgl. P_4H_6, S. 866). Im gebildeten Fluorid $C_{60}F_{48}$ (Summenformel $CF_{0.8}$) sind gemäß Abb. 15.14a, b alle Doppelbindungen von C_{60} bis auf je eine in 6 der 12 vorliegenden C_5-Ringe fluoriert, wobei jeweils 3 der 6 ungesättigten C_5-Ringe entgegengesetzte Seiten von C_{60} einnehmen (bezüglich Einzelheiten vgl. Legende der Abb. 15.14a, b). Die 48 F-Atome bedecken die C_{60}-Oberfläche vollständig und schirmen die 6 Doppelbindungen hinsichtlich einer Fluorierung effektiv ab.

In $C_{60}F_{20}$ (»Saturnen«) bilden die kohlenstoffgebundenen F-Atome einen Ring um den C_{60}-Käfig, in $C_{60}F_{18}$ liegt nur eine Halbkugel des C_{60}-Käfigs fluoriert vor, wobei das C-Gerüst der fluorierten C-Atome eingeebnet ist, sodass $C_{60}F_{18}$ der Gestalt einer halben Wassermelone gleicht. C_{60} lässt sich auch chlorieren und bromieren (Bildung von Fullerenchloriden und -bromiden wie $C_{60}X_6$, $C_{60}X_8$, $C_{60}X_{24}$, $C_{60}X_{28}$, $C_{60}Cl_{30}$ aber nicht iodieren (I_2 bildet mit C_{60} ein Intercalat). Entsprechendes gilt für andere Fullerene (z. B. $C_{70}X_{10}$, $C_{70}Cl_{16}$). Mit $C_{50}Cl_{10}$ konnte sogar ein Fullerenhalogenid synthetisiert werden, dessen halogenfreie Muttersubstanz C_{50} noch unbekannt ist.

Sauerstoffverbindungen. In Analogie zu Graphitoxiden und -säuren existieren auch Fullerenoxide und -säuren. So führt die UV-Bestrahlung einer Lösung von C_{60} in sauerstoffhaltigem Benzol zum Oxid $C_{60}O$, in welchem ein O-Atom die gemeinsame Kante zweier C_6-Ringe in C_{60} überspannt (vgl. Reaktionsschema unten). Auf entsprechendem Wege bildet sich $C_{70}O$. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang, dass Fullerene die Bildung von Singulettsauerstoff aus

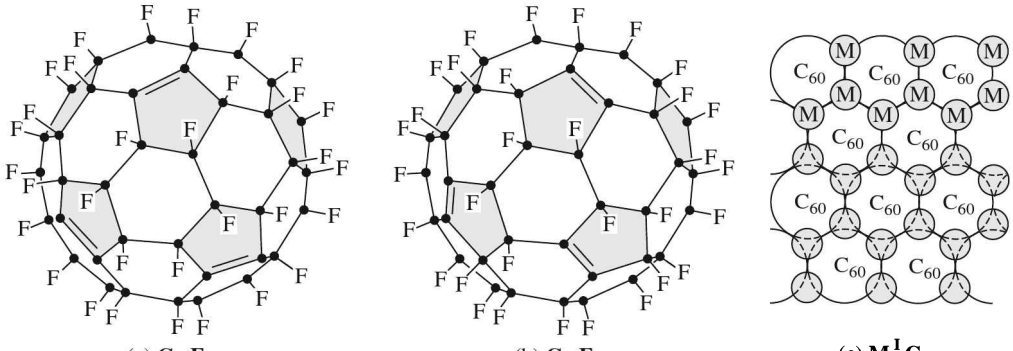


Abb. 15.14 Kovalente (a, b) und heterovalente (c) Fullerenverbindungen. (a, b) Sicht auf eine Seite der $C_{60}F_{48}$-Isomeren. Die auf der Rückseite von (a) bzw. (b) liegenden ungesättigten C_5-Ringe nehmen hinsichtlich der drei wiedergegebenenen eine Lückenstellung ein, wobei die Doppelbindungen auf der Rückseite den Gang wie in (b) bzw. (a) haben (D_3-Symmetrie; chirales Diastereomeres) oder wie in (a) bzw. (b) (S_6-Symmetrie, achirales Diastereomeres). – (c) Schicht von $M^{I}_{3}C_{60}$.

Triplett-Sauerstoff im Licht katalysieren, da ihre ersten angeregten Singulett- und Triplettzustände energetisch nahe beieinander liegen (Energiedifferenz um 40 kJ mol^{-1}).

Ein Derivat der Säure $C_{60}(OH)_2$ entsteht beim Behandeln von C_{60} mit Osmiumtetraoxid OsO_4 in Anwesenheit des Donors 4-*tert*-Butylpyridin $tBuC_5H_4N$. Im Produkt $C_{60}O_2OsO_2(NC_5H_4tBu)_2$ sind zwei O-Atome des oktaedrisch von 4 O-Atomen und 2 Liganden koordinierten Osmiums mit zwei benachbarten C-Atomen verknüpft, welche die gemeinsame Kante anellierter C_6-Ringe bilden. Eine wässerige Lösung von NaOH + Spuren $Bu_4N^+OH^-$ führt violettes C_{60} (Benzollösung) in Anwesenheit von Sauerstoff letztendlich in die braunen wasserlöslichen Fullerensäuren (»Fullerole«) $C_{60}(OH)_{24,25,26}$ über. Fullerole $C_{60}(OH)_n$ entstehen auch durch Hydroborierung von C_{60} und Behandeln der gebildeten Produkte mit wässerigem $NaOH/H_2O_2$.

Cycloaddukte. Die den zwei anellierten C_6-Ringe in Fullerenen gemeinsame [6,6]-Doppelbindung reagiert bevorzugt mit geeigneten Reaktanden wie Carbenen, Silylenen, Arinen, Diazoalkanen, organischen Aziden, Butadien und seinen Derivaten unter Bildung von C_n-Addukten (eine zweite Cycloaddition erfolgt meist mit einer Doppelbindung der entgegengesetzten Fullerenhemisphäre). Die Reaktivität der [6,6]-Doppelbindungen hinsichtlich Additionen hängt hierbei sehr stark von der Krümmung des Fullerens ab: ihre Erhöhung führt zu einer stärkeren »Pyramidalisierung« der sp^2-hybridisierten C-Atome und damit zu einer erhöhten Cycloadditionsbereitschaft. Dies zeigt sich deutlich im Falle von Fulleren-70 (vgl. hierzu Abb. 15.6h auf Seite 1007), bei dem die [6,6]-Doppelbindungen an den Polen reaktiver sind als die im »flacheren« Äquatorbereich.

Beispiele für die Cycloadditionen von C_{60} gibt das Reaktionsschema aus Abb. 15.15 wieder. Die dort aufgeführten [2 + 3]-Cycloaddukte verlieren thermisch N_2 und gehen hierbei in Produkte $C_{60}X$ mit X = NR, CR_2 über, in welchen sich X an die [6,6]-bzw. [6,5]-Doppelbindungen anellierter C_6-/C_6- bzw. C_6-/C_5-Ringe addiert (vgl. [2 + 1]-Cycloaddukte) oder sich in diese Bindungen einschiebt (auf dem Wege der Addition geeigneter organischer Diazide mit Azidgruppen an unterschiedlichen C-Atomen lässt sich nach deren Thermolyse der C_{60}-Käfig öffnen, mit He bzw. H_2 füllen und gegebenenfalls durch thermische Eliminierung des Addenden wieder schließen (z. B. Bildung von $He@C_{60}$, $H_2@C_{60}$).

Komplexe. Fullerene vermögen als π-Liganden Komplexfragmente ML_n (M z. B. Re, Os, Ir, Ni, Pd, Pt; L = geeigneter Ligand) anzulagern. Zum Beispiel setzt sich $Pt(PEt_3)_4$ in Benzol bei Raumtemperatur gemäß $m\,Pt(PEt_3)_4 + C_{60} \longrightarrow [(Et_3P)_2Pt]_mC_{60} + 2\,m\,PEt_3$ (m = 1 bis 6) mit C_{60} zu Fullerenkomplexen um. Die Liganden addieren sich side-

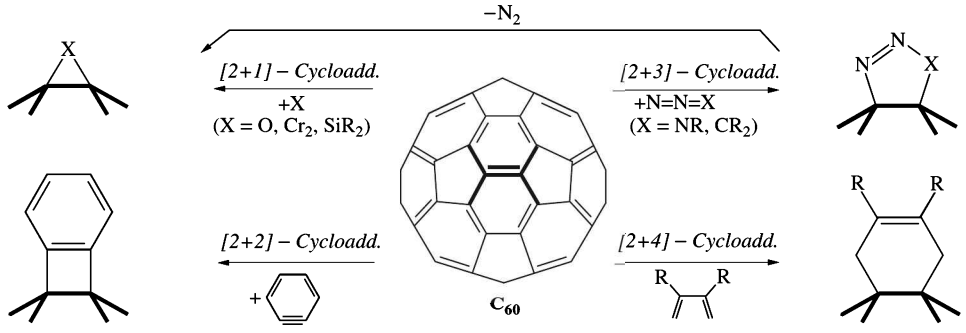


Abb. 15.15

on (η^2) an die gemeinsame Doppelbindung anellierter C_6-Ringe, wobei die sechs $(Et_3P)_2Pt$-Gruppen in $[\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}\{Pt(PEt_3)_2\}_6]$ den C_{60}-Cluster oktaedrisch umgeben. Entsprechende Komplexe sind mit $Ni(PEt_3)_2$ und $Pd(PEt_3)_2$ bekannt. $Ir(CO)Cl(PR_3)_2$ liefert mit Fulleren-60 $[\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}\{Ir(CO)Cl(PR_3)_2\}_2]$ (zwei Konfigurationsisomere mit Liganden auf gegenüberliegenden Seiten von C_{60}), mit Fulleren-70 $[\eta^2\text{-}C_{70}\{Ir(CO)Cl(PR_3)_2\}_2]$ ($PR_3 = PMe_2Ph$). In $[\mu_3\text{-}\eta^2,\eta^2,\eta^2\text{-}C_{60}\{M_3(CO)_9\}]$ mit M = Ru, Os ist M_3 mit den drei Doppelbindungen eines C_6-Rings in C_{60} koordiniert.

Elektrovalente Fullerenverbindungen. Ähnlich wie Graphit lassen sich Fullerene elektrochemisch bzw. chemisch unter Erhalt der C_n-Gerüststrukturen zu Metallfulleriden M_mC_n reduzieren (z. B. mit Alkali-, Erdalkalimetallen); weniger leicht erfolgt eine Oxidation zu Fullerensalzen C_nX_m:

$$C_n + m\,e^- \rightleftharpoons C_n^{m-} \quad \text{bzw.} \quad C_n \rightleftharpoons C_n^{m+} + m\,e^-.$$

Demgemäß wirkt C_{60} als schwaches Oxidationsmittel (E°-Werte für $C_{60} + e^- \rightleftharpoons C_{60}^-$ sowie $C_{60}^- + e^- \rightleftharpoons C_{60}^{2-}$: −0.61 bzw. −1.00 V in CH_2Cl_2 als Solvens; Elektronenaffinität: ca. −2.7 eV), aber nur als extrem schwaches Reduktionsmittel ($E^\circ > +1.50$ V für $C_{60} \rightleftharpoons C_{60}^+ + e^-$; Ionisierungsenthalpie ca. 7.6 eV). In Massenspektrometern erzeugte Ionen C_{60}^+ und C_{70}^+ vermögen Helium aus He-Molekularstrahlen im Käfiginneren aufzunehmen. Die gebildeten endohedralen Fulleren-Komplexe $He@C_n^+$ können sich zu $He@C_n$ entladen.

Im Falle der Reduktion von C_{60} oder C_{70} kann m alle Werte von 1 bis maximal 6 annehmen (vollständige Besetzung des untersten elektronenleeren, dreifach-entarteten Zustands mit Elektronen; vgl. Abb. 15.8). So erhält man weinrote Alkalimetallbuckminsterfulleride $(M^+)_mC_{60}^{m-}$ bei der Einwirkung von dampfförmigem Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium auf C_{60}-Filme oder beim Zusammenschmelzen von C_{60} mit den betreffenden Alkalimetallen M bei ca. 400 °C: $C_{60} + m\,M \longrightarrow (M^+)_mC_{60}^{m-}$. Hierbei werden die gebildeten Alkalimetallkationen zunächst (bis $m = 3$) in tetraedrische Lücken des kubisch-dicht gepackten Fullerids-60 eingelagert (vgl. Abb. 15.14c, die eine mit C_{60}-Kugeln dichtest-gepackte Schicht der Fulleride $M_3^IC_{60}$ wiedergibt; exohedrales $M^+C_{60}^-$ ist von endohedralem $M^+@C_{60}$ (S. 1011) zu unterscheiden). Die weitere Aufnahme von Alkalimetall führt dann zu einer Wandlung der C_{60}-Packung. So besetzen etwa in $M_6^IC_{60}$ die Alkalimetallkationen verzerrt-tetraedrische Lücken einer kubisch-innenzentrierten Fullerid-Packung. In anderen Fulleriden C_n^{m-} liegen etwa wie in Na_2RbC_{60} bzw. in RbC_{60} bzw. in $[Ba(NH_3)_9]\cdot C_{70}\cdot 7\,NH_3$ oder in Na_4C_{60} Kettenpolymere des Typs $-(C_{60}^{3-})-(C_{60}^{3-})-$ bzw. $=(C_{60}^-)=(C_{60}^-)=$ bzw. $-(C_{70}^{2-})-(C_{70}^{2-})-$ oder Schichtpolymere des Typs $\gtrless C(C_{60}^{4-})-(C_{60}^{4-})C\lessgtr$ vor.

»Dotiert« man C_{60} (elektrischer Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1.5 eV; vgl. S. 1009, 1670) mit wachsenden Mengen Alkalimetall, so steigt die elektrische Leitfähigkeit zunächst bis

zur Zusammensetzung M_3C_{60} an (metallischer Leiter; maximale Leitfähigkeit; 10/20/500/100/4 Ω^{-1}/cm^{-1} für M = Li/Na/K/Rb/Cs; zum Vergleich Cu: 595 900 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Bei weiterer Dotierung nimmt die elektrische Leitfähigkeit wieder ab, um bei voller Dotierung (Zusammensetzung: M_6C_{60}) wieder sehr gering zu sein (Halbleiter mit einer Bandlücke von ca. 1 eV). Die Fulleride M_3C_{60} stellen hierbei die ersten aus kleinen molekularen Einheiten bestehenden Metalle dar, deren elektrische Eigenschaften in allen Raumrichtungen gleich sind. Der Grund für den Gang der elektrischen Leitfähigkeit liegt in der Besetzung des untersten elektronenleeren, dreifachentarteten Molekülzustands (»Leitfähigkeitsband«, vgl. S. 1670) mit der Hälfte der möglichen Elektronen (maximale elektrische Leitfähigkeit) und mit maximaler Elektronenzahl (keine metallische Leitfähigkeit). Ersichtlicherweise hängt die metallische Leitfähigkeit außer vom Metallgehalt zudem vom Metallionenradius ab: Cäsium vermindert aufgrund seiner Größe die Packungsdichte der C_{60}-Käfige so stark, dass ihre gegenseitige, für wirkungsvolle Leitfähigkeit wesentliche elektronische Wechselwirkung deutlich geringer ist (aus gleichem Grunde weist auch $Ph_4P^+C_{60}^-$, gewinnbar aus elektrochemisch reduzierten Ph_4PCl/C_{60}-Lösungen, verschwindende Leitfähigkeit auf). Eine auffallende Eigenschaft der Alkalimetallbuckminsterfulleride M_3C_{60} ist ihr supraleitender Zustand (S. 1675), der sich beim Abkühlen der Proben zudem bei vergleichsweise hohen Temperaturen ausbildet, nämlich im Falle von K_3C_{60} unterhalb 19.3 K, von Rb_3C_{60} unterhalb 28 K, von $RbCsC_{60}$ unterhalb 33 K und von $Rb_{2.7}Tl_{2.2}C_{60}$ unterhalb 48 K (zum Vergleich Alkalimetallgraphit KC_8 < 0.55 K). Somit wächst die Sprungtemperatur mit zunehmendem Radius der Kationen M^+ in M_3C_{60}, d. h. bei abnehmender Wechselwirkung der C_{60}^{3-}-Cluster untereinander; vgl. S. 1671). Die Buckminsterfulleride weisen unter den bisher bekannten molekularen Supraleitern die weitaus höchsten Sprungtemperaturen auf. Bei Fulleriden-70 wurde bisher noch keine Supraleitung beobachtet.

Verbindungen der Kohlenstoff-Nanoröhren

Wie Graphit und Fullerene reagieren Kohlenstoff-Nanoröhren mit vielen Reaktanden unter Erhalt ihrer Strukturen zu kovalent gebauten Verbindungen (die Bildung elektrovalenter Verbindungen der Nanoröhren ist bisher weniger eingehend untersucht worden). Da die typischen Durchmesser der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNT) größer sind als die der Fullerene, ist ihre Reaktivität sogar geringer als die letzterer. Probleme für das Studium des Reaktionsverhaltens bereiten des weiteren die schlechte Lösbarkeit oder Dispergierbarkeit der Kohlenstoff-Nanoröhren sowie deren Bündelform (s. oben). Durch exohedrale Aggregatbildung mit Tensiden wie Natriumdodecylsulfat können die SWNTs jedoch unter »Entbündelung« in die wässerige Phase gebracht werden. Lösungsvermittelnd wirken auch viele Stoffe, die aromatische Gruppen enthalten. So bilden sich stabile SWNT-Anilinlösungen, aus denen die Röhren selbst nach Zusatz organischer Solvenzien wie Aceton, Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran nicht ausfallen. Auch viele Linearpolymere führen, indem sie sich um die SWNTs herumwickeln, zu einem Aufbrechen der Röhrenbündel und – je nach Art der Seitenketten der Polymeren – zu mehr oder weniger großer Löslichkeit der SWNTs in Wasser bzw. organischen Medien.

Die kovalente Seitenwandfunktionalisierung der einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren erfolgt durch die gleichen Reaktanden wie die der Fullerene (s. oben). So lassen sich die SWNTs zwischen 150–600 °C fluorieren, wobei mit dem Fluorierungsgrad die elektrische Leitfähigkeit der Röhren sinkt (bei 250 °C fluorierte Röhren sind Isolatoren). Durch Behandlung mit Hydrazin bei Raumtemperatur lassen sich die alkohollöslichen »Nanoröhrenfluoride« wieder defluorieren; auch kann Fluor durch Behandlung letzterer mit LiR oder RMgBr in (chloroformunlösliche) »organylsubstituierte Nanoröhren« umgewandelt werden. Die Reaktion mit starken sauerstoffübertragenden Oxidationsmitteln (z. B. HNO_3), wie man sie zur Reinigung der SWNTs benutzt (s. dort), führt zur Absättigung der SWNT-Enden sowie »eingebrannter« Löcher in den SWNT-Seiten mit Carboxylgruppen. Die so erhältlichen »Nanoröhrensäuren« bilden im alkalischen Milieu ($-COOH + OH^- \rightleftharpoons -COO^- + H_2O$) kolloide Dispersionen. Unter sehr drastischen

Bedingungen der Oxidation werden die langen SWNTs in kürzere, durch COOH-Endgruppen abgesättigte, 100 bis 300 nm lange Röhren gespalten (300 nm lange, 1.4 nm dicke Röhren bestehen noch aus ca. 50 000 C-Atomen bzw. 25 000 C_6-Ringen). Die Seitenwände der SWNTs lassen sich des weiteren durch Addition von Organylradikalen oder Cycloaddition von Carbenen bzw. organischen Aziden (vgl. Fullerene) funktionalisieren. Die unter Freisetzung von N_2 erfolgende Umsetzung von Azidokohlensäureestern $ROC(O)N_3$ ($\longrightarrow$ Nitrene $ROC(O)N + N_2$) führt etwa zu »nitrensubstituierten Nanoröhren«, die in Me_2SO unter Bildung schwarzer Tinten löslich sind.

Der vergleichsweise große Hohlraum der SWNTs erlaubt die Einlagerung von Metallen (z. B. Cs, Au, Pt) bzw. von Salzen (z. B. Nitrate) unter Bildung von endohedralen Aggregaten. So lassen sich etwa in den Kapillaren der SWNTs Gold- oder Platindrähte erzeugen; auch können eingelagerte Nitrate $M(NO_3)_n$ nach thermischer Zersetzung zu Oxiden $M_{2n}O_n$ an Ort und Stelle zum Metall reduziert werden. Besonderes Interesse haben SWNTs mit eingelagerten Fullerenen oder endohedralen Metallfullerenen (z. B. $Sm@C_{82}$) wegen ihrer guten elektrischen und magnetischen Eigenschaften gefunden. Beim Tempern der als »Schoten« (»pea pods«) bezeichneten Verbindungen entstehen neue konzentrische endohedrale Röhren mit einem Durchmesser von 0.7 nm. Die Einlagerung von Wasserstoff in SWNTs zu dessen Speicherung ist offensichtlich nicht möglich.

1.1.4 Kohlenstoff-Ionen. Carbide

Überblick

Kationischer Kohlenstoff liegt etwa den Graphitsalzen $C_{24}HSO_4 \cdot 2.4\,H_2SO_4$ in Form von $[C_{24}^+]_x$-Ionen zugrunde (vgl. S. 1016). Auch werden in der Ionenquelle eines Massenspektrometers Fullerene C_n durch Teilchenbeschuss leicht in Mono- und Dikationen C_n^+ und C_n^{2+} übergeführt. Insgesamt ist die Tendenz zur Bildung kationischen Kohlenstoffs viel kleiner als die zur Bildung anionischen Kohlenstoffs. Letzterer liegt in Verbindungen des Kohlenstoffs mit den elektropositiven Metallen der I., II. und III. Hauptgruppe sowie mit einigen Lanthanoiden und Actinoiden vor.

Carbide

Unter Carbiden versteht man Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und mit Nichtmetallen geringerer Elektronegativität, Verbindungen also, bei denen der Kohlenstoff den elektronegativen Partner darstellt. Entsprechend den drei chemischen Bindungsarten unterscheidet man dabei drei Arten von Carbiden M_xC_y; salzartige, kovalente, metallartige Carbide. Sie sind allgemein bei hohen Temperaturen (2000 °C) aus Element bzw. Elementverbindung (insbesondere Oxide) und Graphitkohlenstoff sowie Kohlenstoffverbindungen (z. B. Kohlenwasserstoffe) darstellbar (die Gewinung aus Alkalimetallen und Acetylen bzw. Fullerenen erfolgt bei niedriger Temperatur).

Die hydrolyselabilen salzartigen Carbide enthalten den Kohlenstoff u. a. in Form von C^{4-} (»Methanide«), C_2^{2-} (»Acetylide«) oder C_3^{4-} (»Allenide«). Weitere Kohlenstoffanionen leiten sich vom Graphit sowie von den Fullerenen ab (z. B. $[C_6^-]_x$, $[C_8^-]_x$, C_{60}^{m-} mit $m = 1$ bis 6, C_{70}^{m-}; vgl. S. 1015, 1019).

Die Methanide (Al_4C_3 und Be_2C) ergeben bei der Hydrolyse Methan:

$$M_4C + 4\,H^+ \longrightarrow 4\,M^+ + CH_4$$

(M = Äquivalent eines Metalls) und enthalten im Gitter isolierte Methanid-Ionen $[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{C}}:]^{4-}$. Die Acetylide besitzen je nach der Wertigkeit des Metalls die Zusammensetzung »M^IC« = $M^I{}_2C_2$ (M^I z. B. = Li, Na, K, Rb, Cs; Cu, Ag, Au), »$M^{II}C_2$« (M^{II} z. B. = Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd,

Hg, Eu, Yb) und »$M^{III}C_3$« $\widehat{=} M^{III}{}_2(C_2)_3$ (M^{III} z. B. = Al, La, Ce, Pr, Tb). Sie ergeben bei der Hydrolyse Acetylen:

$$M_2C_2 + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,M + C_2H_2$$

(M = Metalläquivalent) und enthalten im Gitter isolierte Acetylid-Ionen $[:C \equiv C:]^{2-}$. (CC-Abstände 1.19–1.24 Å entsprechen damit erwartungsgemäß einer Dreifachbindung (ber. 1.20 Å). Ihre Gewinnung kann etwa durch Umsetzung von Acetylen C_2H_2 mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak oder mit Erdalkalimetallen bei 500 °C erfolgen (bezüglich des technisch als Acetylenquelle bedeutsamen Calciumcarbids CaC_2 vgl. S. 1466). Die Allenide (z. B. Li_4C_3 und Mg_2C_3) enthalten im Gitter isolierte Allenid-Ionen $[\dot{\ddot{C}}=C=\dot{\ddot{C}}]^{4-}$ (CC-Abstände um 1.26 Å) und hydrolysieren zu Propin C_3H_4 (M = Metalläquivalent):

$$M_4C_3 + 4\,H^+ \longrightarrow 4\,M^+ + C_3H_4\,.$$

Es gibt eine Reihe von Lanthanoid- und Actinoid-Carbiden der Zusammensetzung MC_2 (gewinnbar aus M_2O_3 und C im elektr. Ofen), bei denen das Metallatom nicht wie in den oben erwähnten Fällen zwei-, sondern dreiwertig ist (z. B. M = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Tb, Er, Yb, Lu) und die keine Isolatoren, sondern metallische Leiter darstellen. Bei diesen beträgt der CC-Abstand 1.28–1.30 Å, entsprechend einem Zwischenzustand zwischen dreifacher (1.20 Å) und zweifacher Bindung (1.34 Å). Man muss hier annehmen, dass die Metallatome M teilweise ein drittes Elektron an das CO-isoelektronische Anion C_2^{2-} abgeben, sodass ein NO-isoelektronisches Anion C_2^{3-} entsteht, aber teilweise auch Elektronen einem Leitungsband zuführen. Demgemäß führt die Hydrolyse zu einem komplexen Kohlenwasserstoffgemisch (H_2, C_2H_2, C_2H_4, $C_2H_6 \ldots C_6H_{10}$). Analoges gilt für $M^{III}{}_2C_3 = M^{III}{}_4(C_2)_3$ mit dreiwertigen Metallen (z. B. M = La, Ce, Pr, Tb, U).

Zu den hydrolysestabilen kovalenten Carbiden, die von Elementen etwa gleicher Elektronegativität wie Kohlenstoff gebildet werden, gehören hochmolekulare, harte hydrolysestabile Spezies wie das Siliciumcarbid SiC (S. 1138) und die Borcarbide $B_{12}C_3$, $B_{13}C_2$ sowie $B_{24}C$ (S. 1220), aber auch niedermolekulare, flüchtige Spezies wie Schwefel- oder Selencarbid CS_2 oder CSe_2 (S. 1040, 1042).

Bei den von den Übergangsmetallen gebildeten metallartigen Carbiden (»interstitielle« oder »Einlagerungscarbide«) sind die Kohlenstoffatome in die oktaedrischen Lücken der dichtesten Kugelpackung der Metallatome eingelagert (auf *n* Metallatome eines dichtest gepackten Metalls entfallen *n* oktaedrische Lücken). Voraussetzung ist dabei, dass die Radien der Metalltome und damit die Lücken groß genug sind, um die Kohlenstoffatome aufnehmen zu können. Das ist der Fall bei Metallradien von 1.35 Å und mehr (also etwa bei den Metallen der IV., V. und VI. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. Anh. IV). Sind alle oktaedrischen Lücken mit C-Atomen gefüllt, so resultiert – unabhängig von der Wertigkeit des Metalles M – die Zusammensetzung MC (M z. B. = Ti, Zr, Hf; V, Nb, Ta; Mo, W; Th, U, Pu; in der Regel kubisch-dichtest, aber auch hexagonal-dichtest (z. B. M = Mo, W) gepackt); bei Ausfüllung nur der Hälfte der Lücken ergibt sich die Formel M_2C (M z. B. = V, Nb, Ta; Mo, W; hexagonal-dichtest gepackt). Bei den metallischen Boriden, Siliciden und Nitriden treten an die Stelle des Kohlenstoffs Bor-, Silicium- bzw. Stickstoffatome in das Metall ein, sodass sich naturgemäß – unabhängig von den Wertigkeiten – die gleichen Formeln ergeben wie bei den Carbiden: z. B. TiB, TiC, TiSi, TiN bzw. VB, VC, VSi, VN bzw. CrB, CrC, CrSi, CrN bzw. Mo_2C, Mo_2N. Vgl. hierzu auch metallartige Hydride (S. 307). Alle Carbide dieser Art zeichnen sich durch hohe Schmelzpunkte (3000–4000 °C), große Härte (zwischen der Härte von Topas und Diamant), Hydrolysestabilität, metallischen Glanz und metallische Leitfähigkeit aus. Der Einbau von Kohlenstoff in das Metall erhöht somit dessen Schmelzpunkt und Härte (Verwendung z. B. für Schneidewerkzeuge). Bei Metallen mit einem Radius < 1.35 Å (z. B. den Anfangsgliedern der VI., VII. und VIII. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. Anh. IV) wird die Metallstruktur beim Eintritt des Kohlenstoffs verzerrt, und die Koordinationszahl der C-Atome gegebenenfalls erhöht. Die nächsten Metallatome in

Carbiden M_3C, M_3C_2 usw. (M = Cr, Mn, Fe, Co, Ni; z. B. Cr_7C_3, Mn_3C, Mn_5C_2, Fe_3C) umgeben hierbei den Kohlenstoff in der Regel trigonal-prismatisch (vgl. die analog gebauten Boride, Silicide, Germanide, Phosphide, Arsenide, Sulfide, Selenide).

Eine neue Gruppe von Carbiden sind die – formal aus den Fullerenen durch Ersatz einiger Kohlenstoffgegen Metallatome hervorgehenden – Metallocarbohedrane. So bilden sich z. B. bei der Laserverdampfung von Ti in Anwesenheit von CH_4, C_2H_4, C_2H_2 oder C_0H_6 (He-Atmosphäre) Ti_8C_{12}-Moleküle, die anders als C_{20} (S. 1007) thermostabil sind (T_h-Symmetrie, Ti an den Ecken eines Würfels innerhalb des vorliegenden verzerrten Pentagondodekaeders). Ti_8C_{12} bildet Addukte $Ti_8C_{12} \times 8\,D$ mit Ti-gebundenen Donoren D wie NH_3, H_2O, MeOH. Man kennt darüber hinaus M_8C_{12} mit M = V, Zr, Hf sowie eine Reihe von Verbindungen Zr_mC_n.

1.1.5 Kohlenstoff in Verbindungen

Der Kohlenstoff nimmt im Periodensystem der Elemente als Mittelglied der 1. Achterperiode einen bevorzugten Platz ein:

Li Be B **C** N O F

Während nach links hin (B, Be, Li) die Affinität zum Sauerstoff, nach rechts hin (N, O, F) die Affinität zum Wasserstoff wächst (B_2O_3 wesentlich beständiger als N_2O_3; NH_3 wesentlich beständiger als BH_3), besitzt der Kohlenstoff gleich große Affinität zu elektropositiven und elektronegativen Elementen, wie die Stabilität der beiden Endglieder CO_2 und CH_4 und zahlreicher H- und O-haltiger Zwischenglieder mit Oxidationsstufen von −IV bis + IV des Kohlenstoffs zeigt:

$\overset{+IV}{CO_2}$	$\overset{+II}{HCOOH}$	$\overset{\pm 0}{HCHO}$	$\overset{-II}{CH_3OH}$	$\overset{-IV}{CH_4}$
Kohlendioxid	Ameisensäure	Formaldehyd	Methanol	Methan

Koordinationszahlen. In Verbindungen mit elektronegativeren bis nicht allzu elektropositiven Bindungspartnern betätigt Kohlenstoff die Koordinationszahlen eins (z. B. C≡O, C≡NR), zwei (linear in O=C=O, S=C=S, H−C≡C−H, $(CO)_3Ni{-}C{\equiv}O$; gewinkelt in $R_3P{=}C{=}C{=}PR_3$, CX_2), drei (planar in $COCl_2$, HCO_2H, Ph_3C^+, CH_3; pyramidal in Ph_3C^-) und vier (tetraedrisch in CH_4, CCl_4; bzgl. planarem vierbindigem C s. unten). Bei elektropositiveren Partnern tritt Kohlenstoff auch mit den Koordinationszahlen fünf ($Me_2Al(\mu\text{-}CH_3)_2AlMe_2$, $C_2B_4H_6$, $Os_5C(CO)_{13}HL_2$), sechs ($C_2B_{10}H_{12}$, $(LAu)_6C^{2+}$), sieben ($[Li_4(\mu\text{-}CH_3)_4]_x$, S. 1348) und acht auf ($Co_8C(CO)_{18}^{2-}$, Be_2C).

Bindungen. An nicht allzu elektropositive Bindungspartner ist der Kohlenstoff kovalent gebunden, wobei er die Bindungsordnungen 1, 2 und 3 betätigt (z. B. $\gtrless C{-}F$, $\gtrless C{=}O$, −CIN). Seine Bindigkeit beträgt nur unter extremen Bedingungen eins (z. B. CH, CX bei hohen Temperaturen). Zweibindig tritt er in »Carbenen« CX_2 (gewinkelt) in Form reaktiver Zwischenstufen (X z. B. H, Hal) oder isolierbarer Spezies (X z. B. NR_2) auf (vgl. [3]). Auch kennt man pyramidale kurz- und planare langlebige »Organylradikale« CX_3 (X z. B. H in erstem, Ph in letztem Falle) mit dreibindigem Kohlenstoff (bzgl. der Bindungsverhältnisse in CH_2 und CH_3 vgl. S. 1076). In der Regel ist Kohlenstoff in seinen kovalenten Verbindungen vierbindig und sp^3-, sp^2- bzw. sp-hybridisiert:

	$\gtrless C \lesseqgtr$	$\gtrless C{=}$	$-C{\equiv}$	$=C=$
Hybrid/Elektronegativität	sp^3/2.20	sp^2/2.75	sp/3.30	sp
Struktur/Bindungswinkel	tetraedrisch/109.5°	planar/120°	linear/180°	linear/180°
CH-Dissoziationsenergie [kJ mol^{-1}]	C_2H_6: 410	C_2H_4: 452	C_2H_2: 523	–

Da s-Elektronen stärker vom Atomkern angezogen werden als p-Elektronen, wächst die Elektronegativität des Kohlenstoffs hinsichtlich Partnern, wenn an deren Bindung anstelle von sp^3-Hybriden sp^2- oder gar sp-Hybride beteiligt sind. Demgemäß steigt etwa die Acidität in Richtung

C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2. Auch erhöht sich die CH-Dissoziationsenergie (bzw. Bindungsenergie) als Folge der wachsenden Elektronegativitätsdifferenz $\Delta EN = EN_C - EN_H$ (vgl. S. 152) in gleicher Richtung. Die tetraedische Koordination des Kohlenstoffs in Verbindung CX_4 wurde 1874 erstmals von van't Hoff postuliert, wogegen LeBel im gleichen Jahr die Koordination von C in CX_4 als quadratisch-pyramidal mit C an der Pyramidenspitze beschrieb, die – wie heute bekannt ist – nicht vorliegt (Verbindungen CX_2Y_2 sollten nach LeBel 2 Isomere liefern, die sich nicht auffinden ließen; vgl. hierzu aber Propellan, S. 1025). Es ist demgegenüber gelungen, Verbindungen mit planarer Koordination eines C-Atoms zu realisieren (vgl. [3]), u. a. dann, wenn zwei seiner Reste (donorhaltige) Metallatome darstellen, die mit den C-Atom über einer Dreizentrenbindung verknüpft sind (vgl. hierzu auch S. 393).

Hinsichtlich elektropositiveren Bindungspartnern (Metallen) vermag der Kohlenstoff auch höher als vierbindig aufzutreten, indem er wie im Falle von $Al_2(CH_3)_6$, $[Be(CH_3)_2]_x$, $[Li_4(CH_3)_4]_x$ (s. dort) Mehrzentren-Zweielektronenbindungen zu den Metallatomen hin ausbildet. Eine entsprechende Erhöhung seiner Bindigkeit gegenüber elektronegativeren Partnern, die bei den schwereren Gruppenhomologen möglich ist, wird bei Kohlenstoff nicht beobachtet (vgl. hierzu chemische Unterschiede zwischen C und Si; S. 1073).

Die Tendenz zur Ausbildung von Elementclustern (Ketten, Ringe, Käfige) ist für Kohlenstoff größer als für alle anderen Elemente (vgl. hierzu S. 1073 und die Unterkapitel über Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen- und Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs, weiter unten).

1.2 Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs

i **Physiologisches.** Benzol – eingeatmet oder über die Haut aufgenommen – ist ein starkes Gift (20 000 ppm wirken nach 5–10 Minuten tödlich), das bei kurzer Einwirkung zu Schwindel, Erbrechen, Bewusstlosigkeit und bei langer Einwirkung zu Schädigungen des Knochenmarks, der Leber, der Nieren, des Bluts (Leukämie) führen kann und auch carcinogen wirkt. Die Toxizität der Methylbenzole (z. B. Toluol, Mesitylen) ist – verglichen mit Benzol – gering (z. B. MAK-Wert von Toluol 380 mg/m^3 $\widehat{=}$ 100 ppm). Die Einwirkung von Dämpfen der übrigen Kohlenwasserstoffe (z. B. Propan, Butan, Pentan, Hexan, Octan, Cyclopentadien) führt zu Schwindel, Kopfschmerzen, Reizung der Augen und der Luftröhre, Übelkeit, narkotischen Symptomen und schließlich zu Schädigung der Nerven, Leber, Nieren (MAK-Werte im Bereich 50–1000 ppm).

Überblick. Kohlenstoff bildet zahlreiche ketten- und ringförmige (»acyclische« und »cyclische«) Wasserstoffverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, \ldots$) mit vierbindigem Kohlenstoff. Sie sind Gegenstand organischer Lehrbücher und sollen an dieser Stelle nur insoweit behandelt werden, als sie für das Verständnis einiger Unterkapitel des Lehrbuchs (z. B. Metallorganische Verbindungen) von Bedeutung sind.

Die acyclischen Kohlenwasserstoffe (»Aliphaten«[7]), die gerad- oder verzweigtkettig sein können, teit man ein in »gesättigte« Kohlenwasserstoffe (»Alkane«, »Paraffine«; $m = 2$; n bis über 1 Million z. B. in $(-CH_2-CH_2-)_x$), in welchen die Kohlenstoffatome nur durch einfache Bindungen miteinander verknüpft und alle anderen Valenzen mit Wasserstoff abgesättigt sind, sowie in wasserstoffärmere »ungesättigte« Kohlenwasserstoffe ($m = 0, 2, -4, -6, \ldots$), in denen eine oder mehrere Doppelbindungen (»Alkene«, »Olefine«) oder Dreifachbindungen (»Alkine«, »Acetylene«) vorkommen (vgl. z. B. Abb. 15.16).

Die Verbindungsformeln lassen sich dadurch vereinfachen dass man die CC-Bindungen durch Striche symbolisiert, die C-Atome durch Punkte oder als Ecken zwischen den CC-Bindungen andeutet und die H-Atome sowie die CH-Bindungen weglässt (die Zahl der H-Atome entspricht hierbei 4 abzüglich der von einem C-Atom ausgehenden CC-Bindungen). Das Lehrbuch schließt

[7] Der Name »aliphatische Verbindungen« rührt daher, dass die Fette – aleiphar (griech.) = Fett – wichtige Beispiele dieser Verbindungsklasse sind. Der Name »Adamantan« geht auf adamas (griech.) = Diamant zurück. Die Kenntnisse der cyclischen Benzolderivate hat von aromatisch riechenden Naturstoffen ihren Ausgang genommen, weshalb man die zugehörigen Ringverbindungen allgemein als »aromatische Verbindungen« bezeichnet: aroma (lat.) = Wohlgeruch.

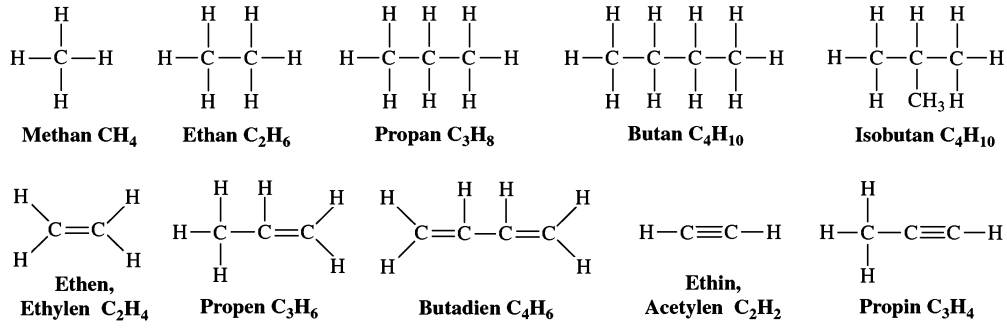


Abb. 15.16

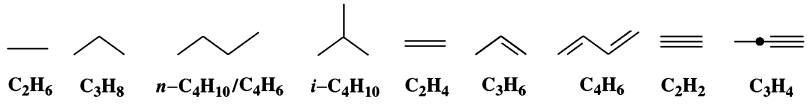


Abb. 15.17

sich diesem Brauch an. Obige Kohlenwasserstoffe mit CC-Bindungen lassen sich dann etwa wie in Abb. 15.17 erfassen.

Die CH-Abstände der Alkane, Alkene und Alkine betragen um 1.06 Å, die CC-Abstände für CC-Einfach-/Zweifach-/Dreifachbindungen ca. 1.55/1.34/1.20 Å. Bei »Konjugation« von Mehrfachbindungen (S. 1025) wie z. B. im Falle des Butadiens:

$$[CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \rightleftharpoons \overset{\oplus}{C}H_2{-}CH{=}CH{-}\overset{\ominus}{C}H_2]$$

liegen die CC-Abstände in Zwischenbereichen. Bezüglich der Geometrie von sp^3-, sp^2- und sp-hybridisierten C-Atomen, vgl. S. 1023, bezüglich der π-Bindungsverhältnisse in planarem Ethylen und linearem Acetylen S. 403 und bezüglich der (gestaffelten) Konformation von Ethan, vgl. S. 770.

Die cyclischen Kohlenwasserstoffe können ebenfalls gesättigt (»Cycloalkane«) oder ungesättigt sein (»Cycloalkene«, »Aromaten«[7] und darüber hinaus gemäß Abb. 15.18 aus einem oder mehreren anellierten C_n-Ringen bestehen.

Unter den aufgeführten gesättigten Verbindungen stellt das C-Gerüst des tricyclischen Adamantans $C_{10}H_{16}$ einen kleinen Ausschnitt aus dem Diamantgerüst dar[7] (es liegt vielen anorganischen Verbindungen wie etwa dem Phosphoroxid P_4O_6 oder dem Urotropin $N_4(CH_2)_6$ zugrunde). Das Tetrahedran C_4H_4 ist das erste Glied einer Reihe von mehrcyclischen Kohlenwasserstoffen

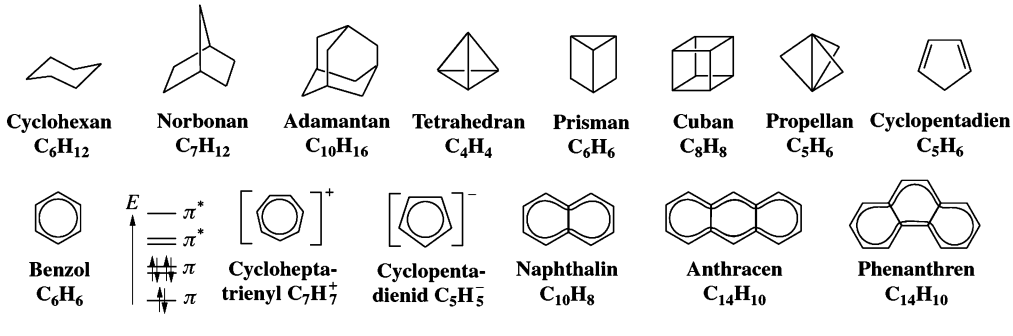


Abb. 15.18

der Summenformel C_nH_n wie Prisman C_6H_6, Cuban C_8H_8, (vgl. Abb. 15.18 sowie Fulleren-20-hydrid $C_{20}H_{20}$ (S. 1007)). Es ist wie B_4H_4, Si_4H_4, Ge_4H_4, N_4 instabil (vgl. aber metastabiles P_4), lässt sich aber als Derivat tBu_4C_4 isolieren (man kennt auch tBu_4B_4, $R^*_4Si_4$ und $R^*_4Ge_4$ mit R^*=SitBu$_3$). Erwähnenswert ist des weiteren isolierbares [1,1,1]Propellan C_5H_6 wegen seiner zwei ungewöhnlich-koordinierten Kohlenstoffatome. Es stellt ein Isomeres des lange bekannten ungesättigten Monocyclus »Cyclopentadien« C_5H_6 dar (vgl. Abb. 15.18).

Der Prototyp der Aromaten, die charakteristischerweise $(4n + 2)$ π-Elektronen aufweisen, ist das auf S. 148 bereits besprochene, formelmäßig durch einen Sechsring mit innerem Kreis symbolisierbare Benzol (»Benzen«) C_6H_6 ($n = 1$, d. h. $4n + 2 = 6$ π-Elektronen; von den 6 π-MOs sind die drei bindenden elektronenbesetzt, die 3 antibindenden elektronenleer, wobei der HOMO/LUMO-Energieabstand nur 2 eV beträgt; vgl. Abb. 15.18). Außer Benzol sind entsprechend der $(4n + 2)$-Regel u. a. auch das Cyclopentadienid-Anion C_5H_5 ($n = 1$; Deprotonierungsprodukt von Cyclopentadien), das Naphthalin (»Naphthalen«) $C_{10}H_8$ ($n = 2$) und das Anthracen sowie isomeres Phenanthren $C_{14}H_{10}$ ($n = 3$) aromatisch (vgl. Abb. 15.18). Anders als gewelltes Cyclohexan C_0H_{12} (bzgl. der Konformation vgl. S. 453) ist Benzol (D_{6h}-Symmetrie) planar gebaut (Entsprechendes gilt für andere Aromaten).

Anders als das stabile, isolierbare Methan CH_4 (Elektronenoktett) und seine Derivate mit vierbindigem Kohlenstoff sind das Methylen CH_2 (Elektronensextett) und seine Derivate (»Carbene«) wie auch Methyl CH_3 (Elektronenseptett) und seine Derivate (»Organylradikale«) sowie CH (Elektronenquintett) und seine Derivate (»Carbine«) mit zwei-, drei- bzw. einbindigem Kohlenstoff meist nur als kurzlebige Spezies nachweisbar (bzgl. der Bindungssituation vgl. SiH_2, SiH_3 und SiH, S. 1075).

Von den Kohlenwasserstoffen leiten sich zahlreich Derivate ab, die aus ersteren durch Ersatz von Wasserstoffatomen gegen anorganische Substituenten hervorgehen. Als Beispiele für »Nichtmetallorganische Verbindungen« seien etwa die Methanderivate CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, H_2CO, CO_2, HCN, ClCN genannt. Wichtige einwertige organische Kohlenwasserstoffreste in Halbmetallorganischen bzw. Metallorganischen Verbindungen leiten sich von den in Tab. 15.20 wiedergegebenen Grundkörpern ab, z. B. (i = *iso*; t = tertiär), s. Tab. 15.1.

Tab. 15.1

CH_3	CH_2CH_3	$CH_2CH_2CH_3$	$CH(CH_3)_2$	$CH_2CH_2CH_2CH_3$	$C(CH_3)_3$
Methyl (Me)	Ethyl (Et)	Propyl (Pr)	*i*-Propyl (*i*Pr)	Butyl (Bu)	*t*-Butyl (*t*Bu)
$CH{=}CH_2$	$CH_2{-}CH{=}CH_2$	C_5H_5	C_6H_5	$C_6H_4CH_3$	2,4,6-$C_6H_2(CH_3)_3$
Vinyl (Vi)	Allyl	Cyclopentadienyl (Cp)	Phenyl (Ph)	Tolyl (Tol)	Mesityl (Mes)

Darstellung. Die technische Gewinnung von Kohlenwasserstoffen erfolgt teils aus natürlichen Vorkommen (Kohle, Erdöl, Erdgas), teils durch Umwandlung von Kohlenwasserstoffen. Auf anorganischem Wege lassen sich einige wenige dieser Kohlenwasserstoffe durch hydrolytische Zersetzung ihrer »Salze«, der Carbide, darstellen, z. B.:

$$Al_4C_3 \xrightarrow{+\,12\,H^+} 3\,CH_4 + 4\,Al^{3+};\quad CaC_2 \xrightarrow{+\,2\,H^+} C_2H_2 + Ca^{2+};\quad Mg_2C_3 \xrightarrow{4\,H^+} C_3H_4 + 2\,Mg^{2+}.$$

Physikalische Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe stellen meist farblose, süßlich bis aromatisch riechende, mehr oder weniger giftige, in Wasser schlecht und organischen Medien gut lösliche Verbindungen dar (bezüglich farbiger Alkene vgl. S. 191). Sie sind mit wenigen C-Atomen je Molekül (z. B. CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_2H_4, C_2H_2) gasförmig (»niedere Kohlenwasserstoffe«), mit größerer Zahl von C-Atomen je Molekül (»höhere Kohlenwasserstoffe«) flüssig oder fest (vgl. Tab. 15.20) und weisen teils positive, teils negative Bildungsenthalpien ΔH_f auf (z. B. CH_4: −74.898; C_2H_6: −84.724; C_2H_4: +52.318; C_2H_2: +226.90; C_6H_6(g): +82.982 kJ mol^{-1}).

Chemische Eigenschaften. Eine wichtige Eigenschaft der Kohlenwasserstoffe ist ihre unter starker Wärmeentwicklung erfolgende Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser:

$$C_mH_n + \left(m + \frac{n}{4}\right) O_2 \longrightarrow m\,CO_2 + \frac{n}{2} H_2O + \text{Energie}$$

Daher dienen gasförmige Kohlenwasserstoffe – als solche (Acetylen, Methan, Propan, Butan) oder im Gemisch mit anderen Gasen (in Form von Heizgas, Kokereigas) – sowie flüssige Kohlenwasserstoffe (Heizöl, Benzin, Petroleum) technisch in ausgedehntem Maße als Heiz- und Treibstoffe (O_2-haltige Kohlenwasserstoffdämpfe sind bei höheren Temperaturen explosiv). Ihre Synthese aus Wasserstoff und Kohle (»Kohlehydrierung«) bzw. Wasserstoff und Kohlenoxid (»Fischer-Tropsch-Verfahren«; S. 1038) wird in großtechnischem Maßstab durchgeführt.

Auch im Laboratorium bedient man sich von jeher der Heizwirkung der kohlenstoffhaltigen Brenngase im »Bunsen-Brenner« (Abb. 15.19). Bei diesem verbrennt ein Luft-Brenngas-Gemisch, in einer auf dem oberen Rande des Brennrohrs aufsitzenden Flamme mit dunklem Innenkegel und bläulichem Außenkegel. Das Leuchten bei ungenügender Luftzufuhr rührt von angeregten Kohlenstoffteilchen, die durch unvollständige Verbrennung ($C_mH_n + \frac{n}{2} O_2 \longrightarrow m\,C + \frac{n}{2} H_2O$) oder thermische Zersetzung von Kohlenwasserstoffen ($C_mH_n \longrightarrow m\,C + \frac{n}{2} H_2$) entstanden sind. Die Verbrennung erfolgt am Rande des Innenkegels, wo sich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases (welche die Flamme von unten nach oben zu treiben sucht) und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Verbrennung (welche die Flamme dem frischen Gas entgegen in das Brennerrohr hineinzuziehen trachtet) gerade die Waage halten. Die vom Heizgas am Brennerfuß beim Ausströmen aus der Düse seitlich angesaugte Luft (»Primärluft«) reicht nun nicht aus, um das ganze Heizgas zu verbrennen. Der unverbrannt gebliebene, hauptsächlich aus Kohlenoxid und Wasserstoff bestehende Rest, der sich mit Kohlendioxid und Wasserdampf im »Wassergasgleichgewicht« (S. 1035) befindet ($CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$), bildet den Außenkegel der Flamme. Seine Verbrennung erfolgt am Rande des Außenkegels mit der von außen kommenden Luft (»Sekundärluft«). Die Temperatur der Bunsen-Flamme ist naturgemäß an den beiden Kegelrändern, den eigentlichen Verbrennungszonen, am höchsten und beträgt maximal etwa 1550 °C. Wegen des Gehaltes an Kohlenoxid und Wasserstoff und des Fehlens von Sauerstoff wirkt der innere Teil des Außenkegels nahe dem heißen Außenrande des Innenkegels stark reduzierend (»Reduktionszone«), während der äußere Rand des Außenkegels wegen des hier vorhandenen überschüssigen Luftsauerstoffs starke Oxidationswirkung zeigt (»Oxidationszone«).

Die Kohlenwasserstoffe wirken in der Regel nur als sehr schwache H^+-liefernde Brönsted-Säuren bzw. H^--liefernde Lewis-Basen, z. B.

$$CH_4 \rightleftharpoons CH_3^- + H^+ \qquad \text{bzw.} \qquad CH_4 \rightleftharpoons CH_3^- + H^-.$$

Hierbei wächst die Brönsted-Acidität (in Klammern pK_S-Werte) (i) mit abnehmendem negativierendem induktivem Substituenten-Effekt ($Me_2CH_2(44) < MeCH_3(42) < CH_4(40)$), (ii) mit zunehmendem positivierendem mesomerem Substituenten-Effekt ($PhCH_3(35) < Ph_2CH_3(33) < Ph_3CH(31)$) sowie (iii) mit zunehmendem s-Charakter des vom Kohlenstoff für die CH-Bindung genutzten Hybridorbitals ($H_3C{-}CH_3(42) < H_2C{=}CH_2(36) < HC{\equiv}CH(25)$). Ersichtlicherweise ist eine Deprotonierung selbst von vergleichsweise saurem Acetylen in Wasser praktisch unmöglich und muß demgemäß in inerten Lösungsmitteln mit starken Basen wie NaH oder LiMe erfolgen (die von allen Kohlenwasserstoffen erzeugbaren konjugierten Basen stellt man in der Regel durch Reaktion von Halogenderivaten mit elektropositiven Metallen gemäß $\geq C{-}Hal + 2\,M \longrightarrow \geq CM + MHal$ dar). Cyclopentadien $C_5H_6(14)$, dessen Deprotonierung zur Ringaromatisierung führt (vgl. Formel auf S. 1024), reagiert demgegenüber bereits im wässerigen Milieu mit Basen. Auch Nitromethan O_2NCH_3 (10), das sich von CH_4 durch Ersatz eines H-Atoms gegen einen stark elektronenziehenden Substituenten ableitet, löst sich im wässerigen Alkalien unter Salzbildung auf.

Die Effekte, die eine Erniedrigung der Brönsted-Acidität von Kohlenwasserstoffen bewirken, haben umgekehrt eine Erhöhung von deren Lewis-Basizität zur Folge. So führt die H^--Eliminierung aus Cycloheptatrienyl zur Ringaromatisierung (vgl. Formel auf S. 1025). Demgemäß liegt C_7H_7Hal als Salz vor, das zudem von Wasser ohne Zersetzung gelöst wird. Ganz analog dissoziieren die »Tritylhalogenide« Ph_3CHal in SO_2 (fl.) unter Bildung von mesomeriestabilisierten Trityl-Kationen Ph_3C^+ und Halogenid-Anionen X^-. Besonders instabil ist das Methyl-Kation CH_3^+. Es lässt sich nicht nur durch Substitution der H-Atome gegen Phenyl-Gruppen ($\longrightarrow PhCH_2^+$, Ph_2CH^+, Ph_3C^+), sondern auch gegen Methyl-Gruppen ($\longrightarrow MeCH_2^+$, Me_2CH^+, Me_3C^+) stabilisieren (die Stabilisierung beruht in ersteren Fällen auf Konjugation der Phenyl-π-Elektronenpaare, in letzteren Fällen auf Hyperkonjugation der Methyl-σ-Elektronenpaare mit dem elektronenleeren p-Atomorbital des zentralen Kohlenstoffs). Die H^--Eliminierung aus Kohlenwasserstoffen kann gemäß $\geq C{-}H + Me(CB_{11}H_6Br_6) \longrightarrow \geq C^+ + CB_{11}H_6Br_6^- + MeH$ unter Bildung des »nichtkoordinierenden« (praktisch nicht basischen) Anions $B_{11}H_6Br_6^-$ (vgl. S. 1271) neben dem Carbokation C^+ erfolgen. Auf diese Weise ließ sich das Kation Me_3C^+ (planares C_4-Gerüst) in Form eines bei Raumtemperatur stabilen Salzes erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisieren.

1.3 Halogenverbindungen des Kohlenstoffs

i **Physiologisches.** Die technisch wichtigen Chlorverbindungen sind alle mehr oder weniger toxisch und krebserregend: MAK-Wert für CCl_4 65 mg m^{-3} ≙ 10 ppm, für $CHCl_3$ 50 mg m^{-3} ≙ 10 ppm, für CH_2Cl_2 360 mg m^{-3} ≙ 100 ppm, für CH_3Cl 150 mg m^{-3} ≙ 50 ppm, für C_2Cl_6 10 mg m^{-3} ≙ 1 ppm, für C_2Cl_4 345 mg m^{-3} ≙ 50 ppm, für CF_nCl_{4-n} um 5000 mg m^{-3} ≙ 1000 ppm, für $COCl_2$ 0.4 mg m^{-3} ≙ 0.1 ppm.

Überblick. Der Kohlenstoff bildet eine große Anzahl von Halogenverbindungen, die sich von den weiter oben behandelten Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+m} (S. 1024) durch teilweisen oder vollständigen Ersatz der Wasserstoffatome durch Fluor, Chlor, Brom und/oder Iod ableiten.

Einige von Methan, Ethan, Ethylen und Acetylen abgeleitete Perhalogeno-Verbindungen der Summenformel CX_4 (»Tetrahalogenide«), C_2X_6 (»Trihalogenide«), C_2X_4 (»Dihalogenide«), C_2X_2 (»Monohalogenide«) sind in Tab. 15.2 zusammen mit Kohlensäuredihalogeniden COX_2

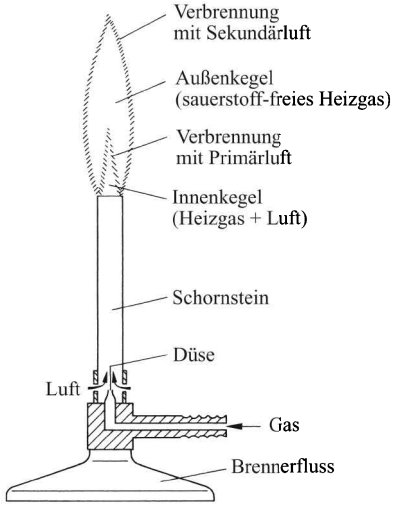
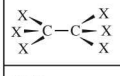
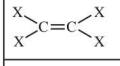


Abb. 15.19 Bunsen-Brenner.

Abb. 15.20 Kenndaten von Kohlenwasserstoffen (in Klammern Molekülsymmetrie).

Kohlenwasserstoff Name (Symm.)	Formel	Smp. [°C]	Sdp. [°C]	Dichte [g cm^{-3}]	
Methan (T_d)	CH_4	−182.5	−161.5	0.424	(Sdp.)
Ethan (D_{3d})	C_2H_6	−183	−88		
Propan (C_{2v})	C_3H_8	−187.7	−42	0.5003	
Butan (C_{2h})	C_4H_{10}	−135	−0.5	0.579	(Sdp.)
i-Butan (C_{3v})	C_4H_{10}	−159	−11.7	0.551	(Sdp.)
Pentan	C_5H_{12}	−130	36	0.6262	(Sdp.)
Hexan	C_6H_{14}	−95	68.7	0.66	(20°)
Heptan	C_7H_{16}	−90.7	98.4	0.681	(20°)
Octan	C_8H_{18}	−57	126	0.703	
Ethylen (D_{2h})	C_2H_4	−169	−104		
Propen (C_s)	C_3H_6	−185	−47.7	0.5139	(20°)
Butadien C_{2h})	C_4H_6	−109	−4.5	0.65	(Sdp.)
Acetylen ($D_{\infty h}$)	C_2H_2	−81	−84	0.6181	(Sdp.)
Cyclopentan (C_s)	C_5H_{10}	−94	49	0.746	(20°)
Cyclohexan (C_{2h})	C_6H_{12}	−80	83	0.81	(20°)
Cyclopentadien (C_s)	C_5H_6	−85	40	0.802	(20°)
Benzol (D_{6h})	C_6H_6	5.5	80.15	0.879	(20°)
Toluol (C_s)	$C_6H_5CH_3$	−95	111	0.866	(20°)
Mesitylen (C_{3h})	$C_6H_3(CH_3)_3$	−45	165	0.864	20°

Tab. 15.2 Kohlenstoffhalogenide (in Klammern Symmetrie). [a b c d e f g]

Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
CX_4 [a), b)] **Tetrahalogenide** (T_d) 	**CF_4** *Farbloses* Gas Smp. −183.5, Sdp. −128.5 °C $\varrho = 1.96$ g cm^{-3} (Sdp.) $\Delta H_f = 679.9$ kJ	**CCl_4** *Farblose* Flüssigkeit Smp. −22.9, Sdp. 76.6 °C $\varrho = 1.594$ g cm^{-3} $\Delta H_f = 106.7$ kJ (g)	**CBr_4** *Blassgelbe* Kristalle Smp. 90.1, Sdp. 189.5 °C $\varrho = 2.961$ g cm^{-3} (100 °) $\Delta H_f = 139.3$ kJ (fl)	**CI_4** *Hellrote Kristalle* Smp. 171, Sblp. 130 °C/Zers. $\varrho = 4.32$ g cm^{-3} $\Delta H_f = 160$ kJ (fl)
C_2X_6 [c)] **„Trihalogenide“** (D_{3d}) 	**C_2F_6** [d)] *Farbloses* Gas Smp. −106.3, Sdp. −79 °C $\varrho = 1.590$ g cm^{-3} (Sdp.)	**C_2Cl_6** *Farblose* Kristalle Smp. 187, Sblp. 186 °C $\varrho = 2.091$ g cm^{-3}	**C_2Br_6** *Gelbe* Kristalle Sblp. 200 °C/Zers. $\varrho = 2.823$ g cm^{-3}	–
C_2X_4 **„Dihalogenide“** (D_{2h}) 	**C_2F_4** [d)] *Farbloses* Gas Smp. −142.5, Sdp. −76.3 °C $\varrho = 1.519$ g cm^{-3} (Sdp.)	**C_2Cl_4** *Farblose* Flüssigkeit Smp. −19, Sdp. 121.1 °C $\varrho = 1.6227$ g cm^{-3} (Sdp.)	**C_2Br_4** *Blassgelbe* Kristalle Smp. 56.5, Sdp. 227 °C	**C_2I_4** *Gelbe* Prismen Smp. 192 °C $\varrho = 2.983$ g cm^{-3}
C_2X_2 [e)] **„Monohalogenide“** ($D_{\infty h}$) X—C≡C—X	**C_2F_2** – –	**C_2Cl_2** *Farbloses* Gas Smp. −66 °C	**C_2Br_2** *Gelbes* Gas Smp. −25 °C	**C_2I_2** [f)] Festsubstanz Smp. 82 °C
COX_2 [g)] **Dihalogenidoxide** (C_{2v}) 	**COF_2** *Farbloses* Gas Smp. −114, Sdp. −83.1 °C $\varrho = 1.139$ (−144°)	**$COCl_2$** *Farbloses* Gas Smp. −127.8, Sdp. 7.6 °C $\varrho = 1.392$ g cm^{-3}	**$COBr_2$** *Farblose* Flüssigkeit Smp. −80 °C, Sdp. 64.5 °C $\varrho = 2.52$ g cm^{-3}	–

a Gemischte Tetrahalogenide, z. B. Freone CF_2Cl_2 (farbloses Gas, Sdp. −29.8 °C), CF_3Cl (farbloses Gas, Sdp. −81.1 °C).
b Teilhalogenierte Methane, z. B. CH_3Cl (farbloses Gas, Smp. −97.7 °C, Sdp. −24.2 °C), CH_2Cl_2 (farblose Flüssigkeit, Smp. −95.1 °C, Sdp. 40 °C, Dichte = 1.3266 g cm^{-3}, $CHCl_3$ (farblose Flüssigkeit, Smp. −53.5 °C, Sdp. 61.7 °C, Dichte = 1.4832 g cm^{-3})).
c Man kennt darüber hinaus teilhalogenierte Ethane und Ethene sowie auch höhere Alkane und Alkene C_nX_{2n+2}, C_nX_{2n}.
d Man kennt auch eine polymere Form $(CF_2)_x$ (Teflon).
e In polymeren Formen als $(CF)_x$ (Graphitfluorid, S. 1014), in trimerer Form als Hexahalogenbenzole C_6F_6 (farblose Flüssigkeit, Smp. 5.3 °C, Sdp. 80.5 °C, Dichte = 1.6184 g cm^{-3}), C_6Cl_6 (farblose Nadeln, Smp. 230 °C, Sblp. 322 °C, Dichte = 1.5691 g cm^{-3}, C_6Br_6 (gelbe Nadeln, Smp. 327 °C), C_6I_6 (rotbraune Nadeln, Smp. 350 °C, Z.)).
f Man kennt auch $I(-C\equiv C)_n-I$ mit $n = 3,4$.
g Man kennt auch gemischte Carbonyldihalogenide, z. B. COFCl (Sdp. −42 °C), COFBr (Sdp. −20.6 °C).

wiedergegeben. Erwähnt seien des weiteren Halogenide der Fullerene (S. 9[1020a]881) sowie der Kohlenstoff-Nanoröhen (S. 1020).

Darstellung und Eigenschaften einiger technischer Produkte. Das tetraedrisch gebaute Tetrafluormethan CF_4 (T_d-Symmetrie), ein chemisch inertes Gas (vgl. Tab. 15.2), wird in der Technik durch Fluorierung von Graphit (Elektrolyse von MF oder MF_2 an Graphitanoden) oder Fluoridierung von Chlorfluormethanen CF_2Cl_2 bzw. CF_3Cl (s. unten), im Laboratorium auch durch Fluoridierung von Kohlendioxid CO_2 oder Phosgen $COCl_2$ mit Siliciumtetrafluorid gewonnen. Das als Lösungsmittel in Labor und Technik verwendete, charakteristisch riechende Tetrachlormethan CCl_4(T_d-Symmetrie; vgl. Tab. 15.2) entsteht durch vollständige Chlorierung von Methan CH_4 oder Schwefelkohlenstoff CS_2. CCl_4 ist wie andere Chlorverbindungen toxisch und krebserregend (siehe Physiologisches auf der vorherigen Seite). Tetrachlormethan dient als Zwischenprodukt der technisch in großen Mengen gemäß $CCl_4 + n\,HF \longrightarrow CF_nCl_{4-n} + n\,HCl$ (Katalysator $SbCl_4F$) gewonnenen Freone CF_nCl_{4-n} ($n = 1,2,3$; vgl. Tab. 15.2). Letztere stellen ideale Kühlmittel und Aerosoltreibgase dar (Verwendung in Kühlschränken, für Sprays), da sie niedrige Schmelzpunkte, hohe Dichten, geringe Viskositäten, kleine Oberflächenspannungen aufweisen und auch unentzündlich, geruchlos, chemisch inert, thermisch stabil und ungiftig sind. Empfindlich sind sie allerdings gegen kurzwellige Strahlung, welche sie u. a. unter Bildung von

Chloratomen zersetzt. Da diese Photolyse in der Stratosphäre abläuft, wohin die Freone (z. B. aus Sprays) gelangen, und weil die Cl-Atome dort den Zerfall des – als Energiefilter wesentlichen – Ozons katalysieren (vgl. Ozonloch S. 578), wird die Produktion derartiger Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW) eingestellt.

Anders als die Tetrahalogensilane SiX_4 (X = F, Cl, Br, I), die als Lewis-Säuren wirken (z. B. $SiF_4 + 2\,F^- \longrightarrow SiF_6^{2-}$), aber nicht als Lewis-Basen, verhalten sich Tetrahalogenmethane CX_4 nicht als Lewis-Säuren, aber als Lewis-Basen, z. B.: $CI_4 + Ag[Al(OR)_4] \longrightarrow CI_3^+[Al(OR)_4]^- + AgI$ (CH_2Cl_2, Raumtemp., Lichtausschluss; R = $C(CF_3)_3$). Es bilden sich hierbei die mit BX_3 isoelektrische Kationen CX_3^+, deren Aciditität hinsichtlich F^- in Richtung $CF_3^+ > CCl_3^+ > CBr_3^+ > CI_3^+$ abnimmt (Zunahme des Ausmaßes von $P_\pi NP_\pi N$-Rückbindungen; für BX_3 trifft die umgekehrte Reihenfolge zu; s. dort).

Tetrafluorethylen C_2F_4 (planar; D_{2h}-Symmetrie; vgl. Tab. 15.2) wird in der Technik in großen Mengen gemäß $CHCl_3 + 2\,HF \longrightarrow CHClF_2 + 2\,HCl$; $2\,CHClF_2 \longrightarrow C_2F_4 + 2\,HCl$ durch partielle Fluoridierung von Chloroform (Katalysator: $SbCl_4F$) auf dem Wege über Chlorfluormethan $CHClF_2$ gewonnen und nachfolgend zu Polytetrafluorethylen $(C_2F_4)_x$ (»Teflon«) polymerisiert. Es ist ähnlich wie CF_4 (und andere Perfluoralkane) gegen Säuren, Basen und Redoxmittel bis 600 °C stabil und dient als wasser- und kohlenwasserstoffunlösliches Material mit geringen Reibungskoeffizienten u. a. als Schutzüberzug für Küchengeräte, Rasierklingen und Kugellager.

Carbonyldifluorid COF_2 (isoelektronisch mit BF_3, CO_3^{2-}; planarer Bau; C_{2v}-Symmetrie; Abstände CO/CF = 1.174/1.312 Å; OCF/FCF-Winkel 126.0/108.0°) lässt sich durch Fluoridierung von Phosgen $COCl_2$ (s. unten) mit NaF in Acetonitril oder durch Fluorierung von Kohlenmonoxid mit AgF_2 oder F_2 gewinnen. Es dient zur Darstellung fluor-organischer Verbindungen. Mit den schweren Alkalimetallfluoriden reagiert es in Acetonitril als Lewis-Säure gemäß $COF_2 + F^- \longrightarrow OCF_3^-$; von Fluor wird es oxidiert: $COF_2 + F_2 \longrightarrow F_3C{-}OF$. Das ebenfalls hydrolyseempfindliche, toxische (siehe Physiologisches auf Seite 1028) Carbonyldichlorid $COCl_2$ (»Phosgen«; isovalenzelektronisch mit BCl_3; planar; C_{2v}-Symmetrie; Abstände CO/CCl = 1.167/1.746 Å; Winkel OCCl/ClCCl = 124.3/111.3°) wird in großen Mengen durch katalytische Vereinigung von Kohlenmonoxid CO und Chlor Cl_2 dargestellt[8]. Die Verbindung dient als Chloridierungsmittel für Metalloxide (z. B. $SnO_2 + 2\,COCl_2 \longrightarrow SnCl_4 + 2\,CO_2$) und u. a. als Ausgangsstoff für die Synthese von Polyurethanen (Zwischenprodukte: Isocyanate). Analog $COCl_2$ dient Carbonyldibromid $COBr_2$ als Bromidierungsmittel für Oxide wie V_2O_5, MoO_3, Re_2O_7, Sm_2O_3, UO_3 (Bildung von $VOBr_2$, MoO_2Br_2, $ReOBr_4$, $SmBr_3$, $UOBr_3$).

1.4 Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs

1.4.1 Überblick

Systematik. Der Kohlenstoff bildet Oxide der Zusammensetzung CO_n (n = 1–4; CO_3 und CO_4 sind kurzlebige Spezies) sowie C_nO_2 (n = 1,3,5; C_2O_2 ist sehr kurzlebig), darüber hinaus Graphitoxide (S. 1014), Fullerenoxide (S. 1017) und Kohlenstoff-Nanoröhrenoxide (S. 1020). Unter den Sulfiden, Seleniden und Telluriden des Kohlenstoffs stellen CY (kurzlebig) und CY_2 (Abnahme der Metastabilität in Richtung $CS_2 > CSe_2 > CTe_2$) Homologe von CO und CO_2 dar. Des weiteren existieren die Sulfide C_2S_2 (kurzlebig), $C_3S_2C_3S_8$, C_4S_6, $C_6S_{10}5$, C_6S_{12}, C_9S_9, $(CS_n)_x$ sowie gemischte Chalkogenide CYY' (Y = S, Se, Te; Y' = O, S, Se, Te) und C_2OS (kurzlebig).

Die – auch nachfolgend zum Teil gewählten und üblichen – Namen Kohlenmonoxid, -dioxid, -suboxid, -disulfid usw. für CO, CO_2, C_3O_2, CS_2 usw. sind nicht korrekt, weil ja in der Tat

[8] Der Name Phosgen leitet sich von seiner früheren Darstellung aus CO und Cl_2 im Sonnenlicht ab: phos (griech.) = Licht; genes (griech.) = geboren durch.

keine Chalkogenide der »Kohlen«, sondern solche des »Kohlenstoffs« vorliegen. Da Kohlenstoff elektronegativer als Schwefel, Selen und Tellur ist (Elektronegativitäten: C/S/Se/Te = 2.50/2.44/2.48/2.01) stellen zwar die Verbindungen von C mit O, aber nicht jene mit S, Se und Te Chalkogenide, sondern korrekter Carbide dar.

Darstellung. Die Oxide CO, CO_2, C_3O_2 und $C_{12}O_9$ lassen sich aus den auf S. 1043 behandelten zugehörigen Säuren durch Wasserentzug gewinnen:

$$\underset{\text{Ameisensäure}}{H_2CO_2} \longrightarrow H_2O + CO; \qquad \underset{\text{Kohlensäure}}{H_2CO_3} \longrightarrow H_2O + CO_2;$$

$$\underset{\text{Malonsäure}}{H_4C_3O_4} \longrightarrow 2\,H_2O + C_3O_2; \qquad \underset{\text{Mellitsäure}}{H_6C_{12}O_{12}} \longrightarrow 3\,H_2O + C_{12}O_9.$$

Eine analoge Dehydratisierung von $C_n(OH)_{2n}$ (perhydroxylierte Cycloalkane mit $n = 4,5,6$; vgl. S. 1045) sollte gemäß $C_n(OH)_{2n} \longrightarrow C_nO_n + n\,H_2O$ zu Kohlenoxiden $(CO)_n$ führen, ist aber bisher nicht gelungen (auch $(CO)_2 = C_2O_2$ ist anders als C_2S_2 oder C_2OS unbekannt). Ein weiterer wichtiger Zugang zu Kohlenstoffchalkogeniden besteht in der Chalkogenierung von Kohlenstoff oder Kohlenstoffverbindungen (z. B. C $\longrightarrow$ CO, CO_2; $CH_4 \longrightarrow CS_2$; $CH_2Cl_2 \longrightarrow CSe_2$) bzw. in der Dechalkogenierung von Kohlenstoffchalkogeniden (z. B. $CS_2 \longrightarrow CS, C_2S_3$).

Eigenschaften. Bezüglich der Strukturen der Kohlenstoffchalkogenide und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften siehe bei den betreffenden Einzelverbindungen.

Nachfolgend werden die Kohlenstoffoxide, -sulfide, -selenide und -telluride besprochen, unter denen CO, CO_2 und CS_2 technische Bedeutung haben. Bezüglich der Kohlenstoffchalkogensäuren und der Carbonylhalogenide vgl. S. 1043 und S. 1030.

1.4.2 Kohlenstoffdioxid (Kohlendioxid) CO_2

i **Physiologisches.** Kohlendioxid, das im lebenden Organismus für Carboxylierungen und für das CO_2/HCO_3^--Puffersystem benötigt wird, kreist im Körper – gebunden als Carbamat (S. 1047) an die terminalen Aminogruppen der Hämoglobinketten der roten Blutkörperchen (»Erythrocyten«) – in verhältnismäßig großen Mengen (vom Menschen werden täglich ca. 350 l CO_2 ausgeatmet); die Bindung des über die Lunge zu den Muskeln transportierten Sauerstoffs erfolgt durch Koordination an das Hämoglobineisen, vgl. S. 1067). Es ist in nicht allzu hohen Konzentrationen ungiftig (MAK-Wert 9000 mg/qm $\widehat{=}$ 5000 ppm). Bis zu 5 Vol.-% CO_2 in der Atemluft sowie CO_2 in »Kohlensäurebädern« bzw. in Getränken erweitern die Blutgefäße und regen dadurch den Kreislauf an (»Hyperventilation«; starke Durchblutung der Haut). 8–10 Vol.-% CO_2 in der Atemluft rufen Kopfschmerzen, Schwindel, Blutdruckanstieg, Erregungszustände, über 10 Vol.-% Bewusstlosigkeit, Krämpfe, Kreislaufschwäche, über 15 Vol.-% apoplexieähnliche Lähmungen hervor. Noch größere CO_2-Mengen führen rasch zum Tod (Verdrängung des hämoglobingebundenen Sauerstoffs durch CO_2; vgl. S. 1965).

Vorkommen. Kohlendioxid CO_2 kommt in der Natur sowohl frei als auch gebunden vor. In freiem Zustande bildet es einen Bestandteil der Luft (0.03 Vol.-%; vgl. S. 575) und des Meerwassers (ca. 0.005 Gew.-% = 0.0005 Vol.-%; vgl. S. 586) sowie vieler Mineralquellen (»Sauerbrunnen«, »Säuerlinge«, »Sprudel«); auch strömt es in einigen Gegenden (besonders in der Nähe von Vulkanen) aus Rissen und Spalten des Erdbodens aus. In gebundenem Zustande findet es sich in ungeheuren Mengen vor allem in Form von Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Magnesiumcarbonat $MgCO_3$.

Darstellung. Technisch gewinnt man Kohlendioxid durch Verbrennen von Koks mit überschüssiger Luft (vgl. CO-Darstellung, S. 1034) bzw. durch Kohlenoxid-Konvertierung (S. 285):

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 393.77\,kJ \quad \text{bzw.} \qquad CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 + 41.19\,kJ$$

darüber hinaus als Nebenprodukt beim Kalkbrennen (S. 1461):

$$178.44\,kJ + CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2.$$

In beiden Fällen ist das Kohlendioxid mit Fremdgasen vermengt. In reiner Form erhält man CO_2, indem man es in Türmen einer über Koks herabrieselnden Natrium- oder Kaliumcarbonatlösung bzw. wässerigem Ethanolamin $HOCH_2CH_2NH_2$ entgegenleitet, welche das Kohlendioxid bindet:

$$K_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2\,KHCO_3, \quad RNH_2 + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3HCO_3$$

und beim Kochen (Umkehrung der vorstehenden Reaktionen) wieder abgibt. Auch die natürlichen Gasquellen werden vielfach zur Kohlendioxidgewinnung ausgenutzt.

Im Laboratorium setzt man das Kohlendioxid als Anhydrid der Kohlensäure ($H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$) zweckmäßig aus den Salzen der Kohlensäure, den Carbonaten, durch Einwirkung von Säuren in Freiheit (z. B. Zersetzung von Kalkstein oder Marmor $CaCO_3$ durch Salzsäure im Kipp'schen Apparat):

$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\,.$$

Physikalische Eigenschaften. Kohlendioxid ist ein farbloses, nicht brennbares, die Atmung und Verbrennung nicht unterhaltendes, geruchloses Gas. Sein Litergewicht (1.9768 g bei 0 °C und 1 atm) ist etwa anderthalb mal so groß wie das der Luft. Daher kann man z. B. CO_2-Gas wie eine Flüssigkeit aus einem Becherglas in ein kleineres Becherglas »umgießen« und hierbei etwa eine in letzterem brennende Kerze auslöschen. Wegen seiner hohen Dichte sammelt sich CO_2 weiterhin dort, wo es entweicht (z. B. in Gärkellern, Grotten, Brunnenschächten usw.), am Boden an, was wegen der erstickenden Wirkung von CO_2-reicher Luft (siehe Physilogisches auf der vorherigen Seite) beachtet werden muss. Bekannt ist die »Hundsgrotte« von Neapel, in der z. B. Hunde wegen des am Boden entströmenden Kohlendioxids ersticken (am Boden befindet sich eine 50 cm hohe Gasschicht mit etwa 70 % CO_2, 24 % N_2 und 6 % O_2), während (aufrecht gehende) Menschen dort ungehindert atmen können. Bei den Löschapparaten macht man von der erstickenden Wirkung des Kohlendioxids zur Löschung von Bränden Gebrauch. Schüttet man z. B. auf ein in einer Wanne brennendes Petroleum-Benzol-Gemisch einen Löffel festes CO_2, so erlischt die Flamme sofort. Kohlendioxid lässt sich leicht verflüssigen, da seine kritische Temperatur (31.00 °C) relativ hoch liegt, wie aus dessen Zustandsdiagramm (Abb. 15.21) hervorgeht (kritischer Druck 76.262 bar, kritische Dichte 0.464 g cm^{-3}). So kann man es beispielsweise bei 0 °C schon durch einen Druck von 34.7, bei −20 °C durch einen Druck von 19.6 und bei −50 °C durch einen Druck von 6.7 bar zu einer farblosen, leichtbeweglichen Flüssigkeit (Dichte = 1.101 g cm^{-3} bei −37 °C) verdichten. Kühlt man flüssiges Kohlendioxid in einem geschlossenen Glasgefäß ab, so erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse (Dichte = 1.56 g cm^{-3} bei

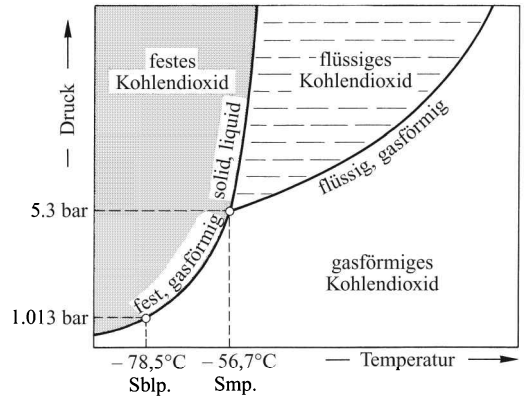


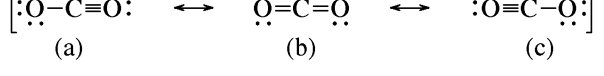
Abb. 15.21 Zustandsdiagramm des Kohlendioxids (nicht maßstäblich).

−78.5 °C), welche bei −56.7 °C unter einem Eigendruck von 5.3 bar schmilzt. Bei Atmosphärendruck sublimiert festes Kohlendioxid bei −78.48 °C, ohne zu schmelzen.

1 Liter Wasser löst bei 20 °C 0.9 Liter, bei 15 °C 1 Liter und bei 0 °C 1.7 Liter Kohlendioxid von Atmosphärendruck. Mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit zu. So gehen unter 25 bar Druck bei 20 °C 16.3 Liter CO_2 in Lösung. Die entstehende Lösung reagiert schwach sauer (s. unten). Bei 0 °C und 45 bar bildet sich kristallines $CO_2 \cdot 8\,H_2O$.

Kohlendioxid absorbiert Licht gemäß seiner Farblosigkeit nicht im sichtbaren Bereich des Spektrums, wohl aber im Infrarot. Dies ist für den Wärmehaushalt der Erdoberfläche deshalb bedeutsam, weil die Wärmeabstrahlung der Erde in den Weltraum infolge der Absorption der infraroten Wärmestrahlen durch den CO_2-Gehalt der Atmosphäre verhindert wird, während die sichtbaren Sonnenstrahlen ungehindert die Erdoberfläche erreichen können. Vgl. hierzu »Treibhauseffekt«, S. 583.

Die Struktur des mit dem Azid-Ion N_3^- isoelektronischen linearen CO_2-Moleküls (16 Valenzelektronen, vgl. Tab. 10.5) lässt sich durch folgende Mesomerieformel beschreiben:



(a) (b) (c)

Hierbei haben allerdings die Grenzformeln (a) und (c) nur geringes Gewicht. In Übereinstimmung mit dieser Formel entspricht der CO-Abstand von 1.1632 Å einer kovalenten Doppelbindung (ber. für C−O-Einfachbindung 1.43 Å, für C=O-Doppelbindung 1.23 Å, für C≡O-Dreifachbindung 1.10 Å). Die CO-Dissoziationsenergie beträgt 531.4 kJ mol^{-1}.

Kohlendioxid kommt in verflüssigter Form in Stahlflaschen – unter einem Druck von 57.5 bar bei 20 °C (Dichte = 0.766 g cm^{-3}) –, und in fester Form als Trockeneis in den Handel. Öffnet man das Ventil einer mit der Öffnung schräg nach unten gerichteten Stahlflasche, so fließt das flüssige Kohlendioxid aus. Die dabei unter starkem Wärmeverbrauch (Verdampfungsenthalpie ΔH beim Sblp. = +25.2 kJ mol^{-1}) sofort einsetzende Verdunstung eines Teils der Flüssigkeit kühlt den restlichen Teil rasch bis auf den Kondensationspunkt von −78.5 °C ab, sodass man eine schnee-artige Masse (»Kohlensäureschnee«) erhält. Die sehr hohe Sublimationsenthalpie dieses Schnees (573.2 kJ kg^{-1} bei −78.5 °C) macht ihn – zweckmäßig im Gemisch mit Flüssigkeiten (z. B. Petrolether, Alkohol oder Aceton) – als Kältemittel geeignet.

Chemische Eigenschaften.

Redox-Verhalten. Kohlendioxid ist eine sehr beständige Verbindung, die erst bei sehr hohen Temperaturen (unter Atmosphärendruck bei 1205 °C zu 0.032, bei 2367 °C zu 21.0, bei 2606 °C zu 51.7 und bei 2843 °C zu 76.1 %) in Kohlenmonoxid und Sauerstoff bzw. bei noch höheren Temperaturen in Kohlenstoff und Sauerstoff zerfällt:

$$283.17\,kJ + CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2; \qquad 393.77\,kJ + CO_2 \longrightarrow C + O_2\,.$$

Dementsprechend ist CO_2 ein sehr schwaches – die Verbrennung und Atmung nicht unterhaltendes – Oxidationsmittel, während umgekehrt CO bzw. C bei hoher Temperatur (Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit) starke Reduktionsmittel darstellen. Nur starke Reduktionsmittel wie Wasserstoff, Koks, Phosphor, Magnesium, Natrium, Kalium können in der Hitze Kohlendioxid zu Kohlenoxid bzw. Kohlenstoff reduzieren.

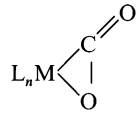
Mischt man etwa Kohlensäureschnee mit der gleichen Masse Magnesiumpulver und entzündet das Gemisch, so verbrennt es unter starker Lichterscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff: $CO_2 + 2\,Mg \longrightarrow C + 2\,MgO + 810.69$ kJ. Die bei der Reaktion mit Wasserstoff und mit Koks sich einstellenden Gleichgewichte:

$$41.19\,kJ + CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O(g) \quad \text{und} \quad 172.58\,kJ + CO_2 + C \rightleftharpoons CO + CO$$

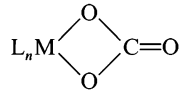
spielen als »Konvertierungsgleichgewicht« (S. 1035) und »Boudouard-Gleichgewicht« (S. 1036) bei vielen technischen Prozessen eine Rolle. Bei der Umsetzung von CO_2 mit Alkalimetallen entstehen gemäß $2\,M + 2\,CO_2 \longrightarrow M_2C_2O_4$ Oxalate (S. 1049). Auch beim »CO_2-Kreislauf« in der Natur spielen Redox-Prozesse (Assimilation, Atmung) eine Rolle (S. 1013).

Säure-Base-Verhalten. Die wässerige Lösung des Kohlendioxids rötet Lackmus schwach, reagiert also etwas sauer. Das kommt daher, dass sich Kohlendioxid mit Wasser in geringem Umfange zu »Kohlensäure« H_2CO_3 umsetzt (vgl. S. 1046).

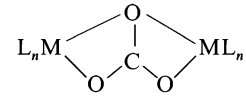
Kohlendioxid und Carbonat zeigen nicht nur Brönsted-, sondern auch Lewis-Säure-Base-Verhalten. So bilden sie etwa Kohlendioxid- und Carbonat-Komplexe, in welchen CO_2 als einzähniger Ligand (z. B. $F{-}CO_2^-$), CO_2 bzw. CO_3^{2-} als zweizähniger (η^2) Ligand (Abb. 15.22d, e) und CO_3^{2-} als verbrückender (μ) Ligand (Abb. 15.22f) wirkt (in einigen CO_2-haltigen Mg-Komplexen finden sich $Mg{-}O{=}C{=}O{-}Mg$-Brücken). Häufig reagieren Verbindungen ML_n auch unter Einlagerung von CO_2 in ML-Bindungen; z. B. Bildung von LiOC(O)CR, BrMgOC(O)CR, $R_2AlOC(O)CR$, $(Ph_3P)_3RuHOC(O)H$, $PhB\{OC(O)NHR\}_2$, $Me_3SiOC(O)CNR_2$, $Me_3SnOC(O)CNR_2$ aus LiR, BrMgR, R_3Al, $(Ph_3P)_4RuH_2$, $PhB(NHR)_2$, Me_3SiNR_2, Me_3SnNR_2.



(z. B. $\{(C_6H_{11})_3P\}_2NiCO_2$)
(d)



(z. B. $(Ph_3P)_2NiCO_3 \cdot C_6H_6$)
(e)



(z. B. $\{Cl(Me_2NC_3H_6NMe_2)Cu\}_2CO_3$)
(f)

Abb. 15.22

Verwendung. Kohlendioxid (Weltjahresproduktion 300 Megatonnenmaßstab) dient als Schutzgas (Inertgas) bei chemischen Prozessen und in Feuerlöschgeräten, als Treibgas in Sprays und der Schaumstoffherstellung, als Kühlmittel in Labor, Reaktoren, Kunststoffindustrie, Kältemaschinen, als Säure zur Herstellung erfrischender Getränke und zur Neutralisation alkalischer Abwässer, als Flüssigkeit zum Transport von Kohle in Pipelines und zur Hochdruckextraktion von Naturstoffen. Großtechnisch wird es zur Synthese des Düngemittels Harnstoff (S. 762) und von Methanol, cyclischen Carbonaten, Salicylsäure sowie Soda verwendet. In der Medizin nutzt man es gegen Herz- und Kreislaufstörungen. Erwähnt sei ferner der zum Schneiden und Schweißen von Stoffen in Technik und Medizin genutzte »CO_2-Laser« (S. 195).

1.4.3 Kohlenstoffmonoxid (Kohlenmonoxid, Kohlenoxid)

i

Physiologisches. Die Giftwirkung von CO (MAK-Wert $33\,mg\,m^{-3} \mathrel{\widehat{=}} 30\,ppm$) beruht zur Hauptsache auf der Störung bzw. Unterbindung des Atmungsprozesses. In der Lunge bindet das rote Hämoglobin (siehe Geschichtliches auf Seite 1099) des Blutes normalerweise den eingeatmeten Luft-Sauerstoff unter Bildung von hellrotem Disauerstoff-Hämoglobin (»Oxyhämoglobin«) und gibt ihn an den Stellen geringeren Sauerstoffpartialdruckes (z. B. in den Muskeln an das Myoglobin) wieder ab (vgl. S. 1965): O_2 + Hämoglobin $\rightleftharpoons$ O_2-Hämoglobin. Befindet sich CO in der Luft, so wird bevorzugt nicht der Sauerstoff, sondern das Kohlenoxid vom Hämoglobin gebunden, da die Affinität des letzteren zu CO etwa 300-mal größer als die zu O_2 ist: CO + Hämoglobin $\rightleftharpoons$ CO-Hämoglobin. Dementsprechend ist Kohlenoxid in der Lage, aus dem O_2-Hämoglobin den Sauerstoff unter Bildung von Kohlenoxid-Hämoglobin (»Carboxyhämoglobin«) zu verdrängen: O_2-Hämoglobin + CO $\rightleftharpoons$ CO-Hämoglobin + O_2. Schüttelt man etwa Blut mit Luft, die 0.1 % CO enthält, so werden 50 % des Blutfarbstoffs in CO-Hämoglobin umgewandelt; bei einem CO-Gehalt von 0.3 % sind es bereits 75 %. Fallen aber 60–70 % des Hämoglobins infolge CO-Bindung für die O_2-Versorgung aus, so tritt beim Menschen der Tod ein (bei 0.3 % CO nach 15 Minuten). Da es sich bei letzterer Umsetzung um

eine umkehrbare Reaktion handelt, bei der keine Zerstörung des Hämoglobin-Gerüsts erfolgt, kann das CO-Hämoglobin durch Einwirkung eines großen O_2-Überschusses gemäß dem Massenwirkungsgesetz wieder in O_2-Hämoglobin umgewandelt werden. Hiervon macht man bei CO-Vergiftungen Gebrauch (Sauerstoffbeatmung). Bezüglich des Nachweises von CO vgl. S. 542.

Darstellung. Im Laboratorium gewinnt man Kohlenoxid als »Anhydrid« der Ameisensäure HCOOH durch Eintropfenlassen letzterer in wasserentziehende konzentrierte Schwefelsäure bei über 100 °C:

$$HCOOH \longrightarrow H_2O + CO\,.$$

Technisch erzeugt man CO in großem Umfang bei der Umsetzung von Kohlenstoff mit Luft in Form von Generatorgas sowie bei der Umsetzung von Kohlenstoff oder Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf in Form von Synthesegas (= Wassergas, Spaltgas; vgl. S. 285):

$$2\,C + \underbrace{O_2/4\,N_2}_{\text{Luft}} \longrightarrow \underbrace{2\,CO + 4\,N_2}_{\textit{Generatorgas}};\quad C(\text{bzw}\cdot CH_4) + H_2O \rightleftharpoons \underbrace{CO + H_2}_{\textit{Wassergas}}\quad (\text{bzw.}\ \underbrace{CO + 3\,H_2}_{\textit{Spaltgas}})\,.$$

Zur Darstellung von Generatorgas (»Luftgas«; durchschnittliche Zusammensetzung 70 % N_2, 25 % CO, 4 % CO_2 etwas H_2, CH_4, O_2) wird in großen Öfen (»Generatoren«) Luft von unten her durch eine 1–3 m hohe Koksschicht geleitet. Im unteren Teil der Schicht verbrennt der Kohlenstoff, da hier Luftüberschuss vorhanden ist, unter starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxid (15.1). Hierbei erhitzt sich die Koksschicht auf über 1000 °C. Das gebildete CO_2 setzt sich dann bei dieser hohen Temperatur im darüber liegenden, noch unverbrauchten Teil der Kohlenschicht mit Kohlenstoff zu Kohlenoxid im Zuge des »Boudouard-Gleichgewichts« um (15.2), sodass sich bei Koksüberschuss und hohen Temperaturen insgesamt die Reaktion (15.3) abspielt:

$$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 393.77\,kJ \tag{15.1}$$

$$172.58\,kJ + CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \tag{15.2}$$

$$2\,C + O_2 \rightleftharpoons 2\,CO + 221.19\,kJ. \tag{15.3}$$

Zur Herstellung von Wassergas (durchschnittliche Zusammensetzung 50 % H_2, 40 % CO, 5 % CO_2, 4–5 % N_2, etwas CH_4) leitet man Wasserdampf über stark erhitzten Koks. Dabei erfolgt die endotherme Reaktion (15.4). Das gebildete Kohlenmonoxid kann sich bei niedrigen Temperaturen mit weiterem Wasserdampf zu Kohlendioxid gemäß (15.5) umsetzen (»Kohlenoxid-Konvertierung«), sodass bei Wasserdampfüberschuss und weniger hohen Temperaturen neben der Reaktion (15.4) in Anwesenheit geeigneter Katalysatoren auch als Summe von (15.4) und (15.5) die Reaktion (15.6) stattfinden kann (vgl. S. 285f):

$$131.38\,kJ + C + H_2O(g) \rightleftharpoons CO + H_2 \tag{15.4}$$

$$CO + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + 41.19\,kJ \tag{15.5}$$

$$90.19\,kJ + C + 2\,H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2 + 2\,H_2\,. \tag{15.6}$$

Das – vom Druck unabhängige – »Konvertierungsgleichgewicht« (15.5), dessen Gleichgewichtskonstante $K = [CO_2][H_2]/[CO][H_2O]$ bei 830 °C den Wert 1.0 besitzt, verschiebt sich mit steigender Temperatur nach links, da es sich um eine exotherme Reaktion handelt. Unterhalb 830 °C ist also das Kohlenoxid, oberhalb 830 °C der Wasserstoff das stärkere Reduktionsmittel. Führt man daher die Umsetzung von Koks mit Wasserdampf bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen durch, so erhält man in der Hauptsache Kohlendioxid und Wasserstoff, während bei hohen Temperaturen (>1000 °C) Kohlenoxid und Wasserstoff entstehen. Die Mengenverhältnisse von Kohlenoxid und Kohlendioxid bei den verschiedenen Temperaturen entsprechen

dabei, solange noch überschüssiger Koks vorhanden ist, im Gleichgewichtszustand zugleich dem Boudouard-Gleichgewicht (15.2), da ja bei Gegenwart von Kohlenstoff selbstverständlich auch dieses Gleichgewicht erfüllt sein muss.

Das Spaltgas (Zusammensetzung $CO + n\,H_2$ mit $n \geq 2$) entsteht aus Kohlenwasserstoffen (Erdgas, Erdöl) mit Wasserdampf in endothermer Reaktion:

$$206.2\,kJ + CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3\,H_2; \quad 151.0\,kJ + -CH_2- + H_2O \rightleftharpoons CO + 2\,H_2.$$

Bezüglich Einzelheiten vgl. S. 285, bezüglich der Gleichgewichtslagen beider Reaktionen das beim Wassergas Gesagte.

Auch durch Komproportionierung von Kohlenstoff und Kohlendioxid nach der weiter oben bereits erwähnten Reaktion (15.2):

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \tag{15.2}$$

lässt sich Kohlenmonoxid gewinnen. Sie führt bei jeder Temperatur zu einem bestimmten Gleichgewicht, das unter dem Namen »Boudouard-Gleichgewicht« bekannt ist, da es 1905 von dem französischen Chemiker O. L. Boudouard (1872–1923) erforscht wurde. Und zwar verschiebt sich das Gleichgewicht, da es sich um eine endotherme und mit Volumenvermehrung verbundene Reaktion handelt, mit steigender Temperatur und fallendem Druck nach rechts und umgekehrt (vgl. die Abb. 15.23). Bei 400 °C liegt es praktisch ganz auf der Seite des Kohlendioxids und bei 1000 °C praktisch ganz auf der Seite des Kohlenmonoxids. Dementsprechend erhält man bei der Umsetzung von überschüssigem Koks mit Luft (oder Metalloxiden) bei tiefen Temperaturen vorwiegend CO_2 bei hohen Temperaturen vorwiegend CO. Bei Zimmertemperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit allerdings bereits so gering, dass das Kohlenoxid – obwohl es sich nach der Lage des Gleichgewichts (2) vollkommen in Kohlenstoff und Kohlendioxid disproportionieren sollte – als metastabiler Stoff vollkommen beständig ist.

Bei Verwendung eines Luftüberschusses (völlige Verbrennug des Kohlenstoffs zu Oxiden) wird das Verhältnis von Kohlenoxid zu Kohlendioxid infolge der Abwesenheit von freiem Kohlenstoff naturgemäß nicht mehr durch das Boudouard-Gleichgewicht (15.2), sondern durch das CO_2-Dissoziationsgleichgewicht $283.17\,kJ + CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}\,O_2$ bedingt. Da in diesem Falle das Gleichgewicht auch bei hohen Temperaturen noch weitgehend auf der linken Seite liegt, erhält man hier auch bei hohen Temperaturen praktisch nur CO_2.

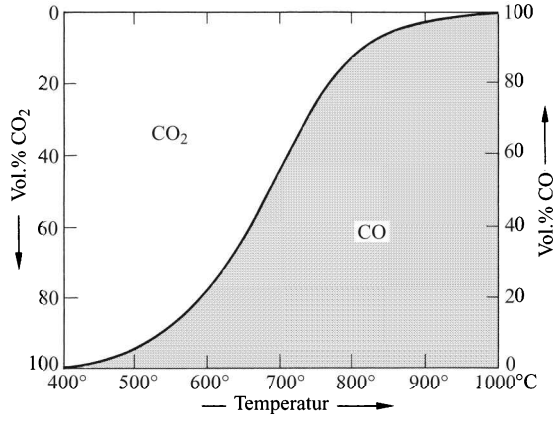


Abb. 15.23 Volumenprozente Kohlenoxid und Kohlendioxid im Boudouard-Gleichgewicht bei 1.013 bar Druck. (Längs der Kurve befinden sich bei den einzelnen Temperaturen die angegebenen Volumenprozente CO_2 und CO bei Gegenwart von C miteinander im Gleichgewicht; in dem mit »CO« bezeichneten Feld bildet sich CO (aus CO_2 und C), in dem mit »CO_2« bezeichneten Feld zerfällt CO (in CO_2 und C) jeweils bis zu dem durch die Kurve bei der betreffenden Temperatur gegebenen Volumenverhältnis CO_2/CO.)

Zur Abtrennung von Kohlenoxid bringt man das CO-haltige Generator-, Wasser- oder Spaltgas unter Druck mit einer salzsauren Lösung von Kupfer(I)-chlorid zusammen, wobei dem Gasgemisch das Kohlenoxid entzogen wird (Bildung von $CuCl(CO) \cdot 2\,H_2O$); bei vermindertem Druck gibt die Lösung das CO wieder ab. Auch kann man zunächst Kohlenstoff mit Luft zu Kohlendioxid verbrennen (S. 1031), dieses von Luftstickstoff befreien und dann gemäß $C + CO_2 \rightleftarrows 2\,CO$ (Boudouard-Gleichgewicht, s. oben) durch Überleiten über erhitzten Koks in reines CO überführen. Entsprechend der vielseitigen Verwendungsmöglichkeiten von Generator- und Synthesegas (s. unten) ist es aber vielfach gar nicht nötig, das Kohlenoxid aus diesem Gase zu isolieren.

Physikalische Eigenschaften. Kohlenoxid ist ein farb- und geruchloses, die Verbrennung nicht unterhaltendes, aber selbst brennbares, giftiges (siehe Physiologisches auf Seite 1034) Gas, das entsprechend seiner Molekülmasse ($M_r = 28$) etwa so schwer wie Luft ($M_r \approx 29$) ist. Bei −191.50 °C wird es flüssig, bei −205.06 °C fest. Eine Verflüssigung bei gewöhnlicher Temperatur ist auch durch noch so hohen Druck nicht möglich, da seine kritische Temperatur bei −140.21 °C liegt (kritischer Druck: 34.979 bar; kritische Dichte: $0.3010\,g\,cm^{-3}$). Obwohl CO das Anhydrid der Ameisensäure HCOOH ist und aus dieser durch Wasserentzug gewonnen werden kann (s. oben), löst es sich nur spärlich in Wasser (0.35 l pro Liter H_2O bei 0 °C). Bezüglich der Löslichkeit in Alkalien s. unten.

Der CO-Abstand von 1.06 Å im festen Kohlenmonoxid (isoelektronisch mit :N≡N:) und die hohe Dissoziationsenergie ($1077.10\,kJ\,mol^{-1}$) sprechen in Übereinstimmung mit der Elektronenformel :C≡O: für die Anwesenheit einer Dreifachbindung (ber. 1.10 Å). Im gasförmigen CO-Molekül beträgt der CO-Abstand 1.1282 Å. Die CO-Dissoziationsenergie beträgt $1070.3\,kJ\,mol^{-1}$. Bezüglich eines MO-Schemas für CO vgl. S. 2119.

Chemische Eigenschaften.

Oxidation von Kohlenmonoxid. Kohlenoxid verbrennt an der Luft mit charakteristischer bläulicher Flamme und starker Wärmeentwicklung zu Kohlendioxid (für die glatte Verbrennung ist ein gewisser Feuchtigkeitsgehalt der Luft erforderlich):

$$CO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 283.17\,kJ\,.$$

Außer mit Sauerstoff vereinigt sich CO in der Hitze auch mit vielen anderen Nichtmetallen, so z. B. mit Schwefel (Bildung von Kohlenoxidsulfid COS) oder mit Chlor (Bildung von Phosgen $COCl_2$).

Wichtig ist die Oxidation von giftigem CO zu nichtgiftigem CO_2 an einer Pt-Oberfläche bei ca. 400 °C im Autoabgas-Katalysator (S. 808). Die Reaktion erfolgt hierbei auf dem Wege einer Adsorption von CO sowie dissoziativen Adsorption von O_2 ($CO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CO_{ads.} + O_{ads.} + 260\,kJ$), der Vereinigung der adsorbierten Spezies ($CO_{ads.} + O_{ads.} \longrightarrow CO_{2,ads.} + 44\,kJ$; $E_a = 100\,kJ\,mol^{-1}$) und der Desorption von CO_2 ($21\,kJ + CO_{2,ads} \longrightarrow CO_2$; vgl. hierzu auch Mechanismus der NH_3-Synthese). Da eine vollständige Besetzung der Pt-Oberfläche mit CO eine Adsorption von O_2 unterbindet, muss die Katalyse bei Temperaturen durchgeführt werden (> ca. 250 °C), welche zur teilweisen Desorption von CO führen. Selbst bei vollständiger Besetzung der Pt-Oberfläche mit O-Atomen vermag diese noch zusätzliche CO-Moleküle zu adsorbieren.

Wegen des starken Bestrebens zur Vereinigung mit Sauerstoff dient CO in der Technik bei erhöhter Temperatur (größere Reaktionsgeschwindigkeit) als Reduktionsmittel. Man vergleiche hierzu z. B. den Hochofenprozess (S. 1937). Von großtechnischer Bedeutung ist ferner die Reduktion von Wasser zu Wasserstoff: $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ (Kohlenoxid-Konvertierung mit Fe/Cr- bzw. Co/Mo-Katalysatoren; vgl. S. 284).

Auch zum Nachweis von CO nutzt man dessen Reduktionsvermögen: Die Reduktion von I_2O_5 durch CO zu I_2 bei 170 °C dient zur quantitativen Bestimmung von Kohlenoxid (S. 542),

während die bereits bei Raumtemperatur erfolgende Reduktion von Pd^{2+} aus wässerigen Salzlösungen ($Pd^{2+} + H_2O + CO \longrightarrow Pd + 2H^+ + CO_2$) und die hierbei durch Metallabscheidung bedingte Dunkelfärbung der Lösung (oder eines mit der Lösung getränkten Filterpapier-Streifens) als empfindlicher qualitativer Nachweis auf Koh- lenmonoxid genutzt wird. Der qualitative und quantitative Nachweis von CO erfolgt heute vielfach gaschromatographisch oder IR-spektroskopisch.

Reduktion von Kohlenmonoxid. Hinsichtlich starker Reduktionsmittel wie Alkalimetall wirkt CO als Oxidationsmittel (Bildung von $(COM)_2$, $(COM)_6$ als Salze von Dihydroxyacetylen, Hexahydroxybenzol, S. 1045).

Von großer technischer Bedeutung ist insbesondere die Umsetzung von Kohlenoxid mit Wasserstoff (Wirkung des Oxids als Oxidationsmittel). Leitet man ein Gemisch von CO und H_2 (»Wassergas«, »Synthesegas«) über geeignete Katalysatoren, so entstehen je nach den Versuchsbedingungen (Mischungsverhältnis, Druck, Temperatur, Katalysator) teils Alkohole, teils Kohlenwasserstoffe.

So erhält man z. B. unter Verwendung von Chromoxid-haltigem Zinkoxid als Katalysator bei 320–380 °C und 350 bar (Hochdruckverf.) bzw. von Zink- und Chromoxid-haltigem Kupferoxid bei 230–280 °C und 50–100 bar (Niederdruckverf.) nahezu ausschließlich Methanol:

$$CO + 2H_2 \rightleftharpoons CH_3OH(fl.) + 128.20\,kJ,$$

von dem man durch Dehydrierung zum Formaldehyd HCHO kommt, der in großer Menge für die Kunststoffherstellung gebraucht wird (gemäß $CO + 3NH_3 \longrightarrow CH_3NH_2 + H_2O + N_2 + H_2$ lässt sich CO bei 350–400 °C an Zeolithen in Methylamin umwandeln). Die zur Methanol-Synthese erforderliche Apparatur entspricht weitgehend der Ammoniak-Syntheseapparatur (S. 753).

Bei geringer Abwandlung des Katalysators (Herstellung unter Zusatz von Alkali) entstehen neben dem Methanol in größeren Mengen auch höhere Alkohole; auch lässt sich die Hydrierung bei Verwendung eines Rh-haltigen Katalysators in Richtung Glykol lenken:

$$n\,CO + 2n\,H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+1}OH + (n-1)\,H_2O; \quad 2\,CO + 3\,H_2 \longrightarrow CH_2OH{-}CH_2OH.$$

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von 1-Alkenen bilden sich bei 300 bar/120–180 °C und Verwendung von $Co_2(CO)_8$ als Katalysator Aldehyde (Oxosynthese, vgl. S. 2005): $RCH{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow RCH_2CH_2CHO$, die zu höheren Alkoholen $RCH_2CH_2CH_2OH$ weiter hydriert werden können (gemäß $HC{\equiv}CH + MeOH + CO \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CO_2Me$ lässt sich bei 100–190 °C/30 bar/Ni Acrylsäuremethylester synthetisieren, der zu Acrylsäure $CH_2{=}CH{-}COOH$ hydrolysiert werden kann).

Beim Arbeiten unter geringem Druck (maximal 50 bar) entstehen unter Verwendung von Eisen-haltigen Katalysatoren bei 220–350 °C sauerstofffreie gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (»Fischer-Tropsch-Synthese«):

$$n\,CO + (2n+1)\,H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2} + n\,H_2O, \qquad n\,CO + 2n\,H_2 \longrightarrow C_nH_{2n} + n\,H_2O.$$

Die Primärprodukte dieser – heute noch in Afrika durchgeführten – Synthese sind gewöhnlich rund 20 % Methan CH_4, rund 10 % leichte Kohlenwasserstoffe (Propan C_3H_8, Butan C_4H_{10}, Propen C_3H_6, Buten C_4H_8), rund 40 % bis 200 °C siedende Kohlenwasserstoffe (»Benzin«), rund 20 % bis 320 °C siedende Kohlenwasserstoffe (»Dieselöl«) und rund 10 % feste Kohlenwasserstoffe (»Paraffin«; bei Verwendung von Ru-haltigen Katalysatoren entsteht bevorzugt Polymethylen $(CH_2)_n$). Durch »Crackung«, d. h. Zersetzungsdestillation der Reaktionsprodukte kann die Ausbeute an niedermolekularen Treibstoffen weiter verbessert werden. Für $n = 1$ nimmt die Gleichung die Form: $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O(g) + 206.24$ kJ an. Diese Methanbildung verläuft unter dem katalytischen Einfluss von Nickel glatt bei 250–300 °C. In Umkehrung dieser Reaktion lässt sich aus Methan (bzw. aus Kohlenwasserstoffen in Form von Erdgas oder Erdöl) und Wasserdampf Synthesegas erzeugen (vgl. S. 285, 1035).

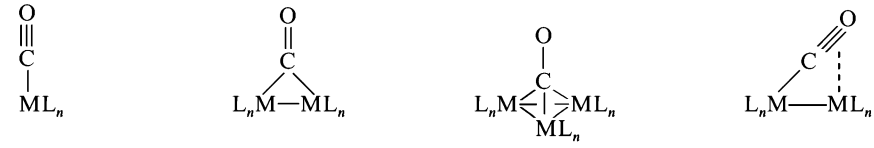
Der Bildungsmechanismus der Alkohole $C_nH_{2n+1}OH$ sowie Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} bzw. C_nH_{2n} an der Katalysator-Metalloberfläche ist wohl folgender (vgl. NH_3-Synthese aus N_2 und H_2 an der Fe-Oberfläche, S. 753): Reduktion von adsorbiertem CO durch adsorbierte H-Atome und reduktive Ablösung der an der Oberfläche gebundenen Produkte: [M] + CO ⟶ [MCO] ⟶ [MCHO] ⟶ [MCH_3] ⟶ [M] + CH_4; [MCHO] ⟶ [$MOCH_3$] ⟶ CH_3OH. Einschiebung von CO in MC-Bindungen mit anschließender Reduktion der gebundenen Teilchen und erneuter CO-Insertion usf.: [MCH_3] ⟶ [$MCOCH_3$] ⟶ [MCH_2CH_3] ⟶ [MC_nH_{2n+1}] (⟶ C_nH_{2n}, C_nH_{2n+2}) bzw. [$MCOC_nH_{2n+1}$] (⟶ $C_nH_{2n+1}OH$).

Säure-Base-Verhalten von Kohlenoxid. CO wird als »Anhydrid« der Ameisensäure von Alkalilaugen MOH bei 150–170 °C und 3–4 bar Druck unter Bildung von Alkaliformiaten, den Alkalisalzen der Ameisensäure, aufgenommen:

$$CO + MOH \longrightarrow HCOOM\,.$$

In analoger Weise bilden sich bei Einwirkung von $MOCH_3$ Acetate CH_3COOM.

Recht reaktionsfähig ist Kohlenmonoxid hinsichtlich vieler Verbindungen L_nM niederwertiger Übergangsmetalle M, an die es sich unter Bildung von Kohlenoxid-Komplexen (»Metallcarbonylen«) $L_nM(CO)_m$ anzulagern vermag. Derartige Koordinationsverbindungen haben wir bereits bei der Abtrennung von CO aus Generator- und Wassergas im Kupfercarbonyl [$(H_2O)_2ClCuCO$] und im Zusammenhang mit der Giftwirkung (siehe Physiologisches auf Seite 1034) von CO im Carboxyhämoglobin, einem Eisenkomplex des Kohlenoxids, kennengelernt. Mit Metallzentren ist CO dabei in der Regel als einzähniger, endständiger (η^1) Ligand über den Kohlenstoff nicht-verbrückend, verbrückend (symmetrisch oder asymmetrisch) sowie zweifach-verbrückend verknüpft (vgl. Abb. 15.24a, b, c). Weniger häufig wirkt CO als zweizähniger Ligand, wobei das n-Elektronenpaar des Kohlenstoffs sowie ein π-Elektronenpaar (häufigerer Fall, z. B. Abb. 15.24d) bzw. ein n-Elektronenpaar des Sauerstoffs (z. B. (η^5-C_5H_5) $(CO)_2W{-}C{\equiv}O{-}AlPh_3$) als Koordinationsstellen fungieren. (Näheres zum Bindungsmechanismus und über weitere Verbindungsbeispiele siehe S. 2109.)



(z. B. **Ni(CO)$_4$, ClCuCO, CO-Hämoglobin**) (a)

(z. B. **Fe$_2$(CO)$_9$** = $(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3$) (b)

(z. B. **Rh$_6$(CO)$_{16}$** = $[(CO)_2Rh]_6(CO)_4$) (c)

(z. B. **{L(CO)$_2$Mn}$_2$CO**; L = μ-$Ph_2PCH_2PPh_2$) (d)

Abb. 15.24

Im Komplex $H_3B{-}C{\equiv}O$ ist Kohlenmonoxid mit einem Hauptgruppenelement verknüpft. Ähnlich wie CO_2 vermag sich auch CO in ML-Bindungen von Verbindungen ML_n einzuschieben, z. B. $CH_3Mn(CO)_5 + CO \longrightarrow CH_3C(O)Mn(CO)_5$; $3\,BR_3 + 3\,CO \longrightarrow [-R_3CB{-}O-]_3$.

Verwendung. Kohlenmonoxid dient als Brenngas, zur Reduktion von Erzen, zur Wasserstoffgewinnung aus Wasser (Kohlenoxid-Konvertierung), darüber hinaus zur Synthese von Methanol, Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Verfahren), Carbonsäuren und Estern (Oxosynthese, Hydroformylierung), aromatischen Aldehyden, reinsten Metallen (durch Zersetzung von Metallcarbonylen, gewinnbar aus Metallkomplexen und CO), zur Reinigung von Ni (S. 2024).

1.4.4 Kohlenstoffdisulfid CS_2, Kohlenstoffoxidsulfid COS

i **Physiologisches.** CS_2 wirkt auf das Nervensystem stark toxisch (MAK-Wert 30 mg/qm $\widehat{=}$ 10 ppm). Fortgesetzte CS_2-Aufnahme durch die Haut oder durch Atmung führt zu Lähmungen, Muskelschwund, Krämpfen, Sehstörungen, Kopfschmerzen und schließlich zu tödlichen Lähmungen des Zentralnervensystems. Ähnlich toxisch wie CS_2 ist COS.

Vorkommen. COS findet sich in sauren Erdgasen, aus denen es in den Propan-Anteil der Flüssiggase übergeht. Wegen seiner Giftigkeit (siehe Physiologisches) muss es durch Waschen mit Aminen oder mithilfe von Molekularsieben entfernt werden. COS wurde auch in der Venus-Atmosphäre aufgefunden.

Darstellung. Man gewinnt Kohlenstoffdisulfid (»Kohlendisulfid«, »Schwefelkohlenstoff«) CS_2 technisch aus Erdgas und Schwefel bei ca. 600 °C in Anwesenheit von Katalysatoren (Kieselgel, Al_2O_3), Kohlenstoffoxidsulfid (»Kohlenoxidsulfid«) COS durch Erhitzen von Kohlenoxid und Schwefel bzw. von Schwefeltrioxid und Schwefelkohlenstoff (bis ca. 1955 wurde CS_2 durch Überleiten von Schwefeldampf über Holzkohle oder Koks bei 750–1000 °C dargestellt):

$$CH_4 + \frac{1}{2}S_8 \longrightarrow CS_2 + 2\,H_2S; \quad CO + \frac{1}{8}S_8 \longrightarrow COS; \quad 3\,SO_3 + CS_2 \longrightarrow COS + 4\,SO_2.$$

Physikalische Eigenschaften. Zum Unterschied von gasförmigem, exothermem, feuerlöschendem, ungiftigem Kohlendioxid CO_2 ist Kohlenstoffdisulfid CS_2 flüssig, endotherm, feuergefährlich und giftig (siehe Physiologisches) (Smp./Sdp. −111.6/+46.25 °C, Dichte = 1.263 g cm^{-3}, $\Delta H_f(g) = +117.4\,kJ\,mol^{-1}$). Die Verbindung riecht in reinem Zustand etherisch, wegen beigemengten Verunreinigungen gewöhnlich aber widerwärtig. Hinsichtlich seiner physikalischen Daten nimmt gasförmiges, exothermes leicht entzündliches, giftiges (siehe Phyiologisches) Kohlenoxidsulfid COS eine Mittelstellung zwischen CO_2 und CS_2 ein (Smp./Sdp. −138.5/−50.2 °C, $\Delta H_f = -142.2\,kJ\,mol^{-1}$. Das übelriechende Gas COS soll in völlig reinem Zustand geruchsfrei sein.

Chemische Eigenschaften. Lichteinwirkung löst eine Zersetzung von CS_2 aus, verbunden mit einer Gelbfärbung und dem Auftreten eines unangenehmen Geruchs. Bei hohen Drücken geht es in schwarzes polymeres $(CS_2)_x$ über (gelbe bis orangefarbene »Kohlenstoffpolysulfide« $(CS_n)_x$ (n = 4–9) entstehen auch gemäß H_2CS_3 (S. 1050) + $S_mCl_2 \longrightarrow {}^1/_x(CS_n)_x + 2\,HCl$). An Luft verbrennt CS_2 mit »kühler«, Papier nur langsam verkohlender Flamme (Selbstentzündung bereits um 100 °C, z. B. an heißen Dampfrohren), mit Wasser setzt sich CS_2 erst ab 200 °C auf dem Wege über COS zu CO_2 um:

$$CS_2 + 3\,O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\,SO_2; \qquad CS_2 + 2\,H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2S.$$

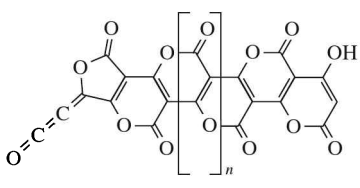
In entsprechender Weise wird CS_2 von Halogenen oxidiert bzw. von Laugen hydrolysiert.

Schwefelkohlenstoff ist hinsichtlich der Bildung von Kohlenstoffdisulfid-Komplexen wesentlich reaktiver als Kohlendioxid. Hierbei weisen CS_2- und CO_2-Komplexe ähnliche Strukturen auf; z. B. ist $(Ph_3P)_2PtCS_2$ analog $(R_3P)_2PtCO_2$ gebaut (vgl. Formel auf S. 1033). Auch Einschubreaktionen von CS_2 in Einfachbindungen verlaufen leichter als solche von CO_2.

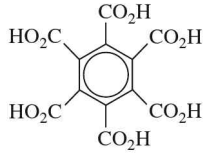
Verwendung. Schwefelkohlenstoff CS_2 (Weltjahresproduktion Megatonnenmaßstab) dient u. a. als Lösungs- und Extraktionsmittel (z. B. von Ölen aus Pressrückständen), zur Gewinnung von CCl_4 (s. dort), zum Vulkanisieren des Kautschuks, als Flotationsmittel und insbesondere zum Herstellen der Viskose für die Faser- und Folienbereitung, zur Darstellung von Cellophan. Kohlenoxidsulfid COS nutzt man u. a. zur Synthese von Thiosäuren, substituierten Thiazolen und Thiocarbonaten, gegebenenfalls zur Bekämpfung von Ratten und Mäusen.

1.4.5 Sonstige Kohlenstoffoxide und -sulfide

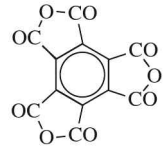
Kohlenstoffoxide C_3O_2, C_5O_2, $C_{12}O_9$. Das übelriechende, bei −112.5 °C schmelzende und bei +6.5 °C siedende, aus Malonsäure $CH_2(COOH)_2$ bei 140 °C in Anwesenheit von P_4O_{10} hervorgehende farblose Trikohlenstoffdioxid (»Kohlensuboxid«) O=C=C=C=O (linear, $D_{\infty h}$-Symmetrie; CO/CC-Abstände = 1.16/1.28 Å; $\Delta H_f = +97.8\,kJ\,mol^{-1}$) polymerisiert bei Raumtemperatur unter Farbvertiefung schließlich zu einem braunroten Farbstoff unveränderter Zusammensetzung $(C_3O_2)_{\approx 40}$ mit Poly-α-pyronstruktur (Abb. 15.25), der bei 500 °C in Kohlenstoff und Kohlendioxid zerfällt. Mit Wasser, Chlorwasserstoff bzw. sekundären Aminen vereinigt es sich zu Malonsäure, Malonsäuredichlorid bzw. Malonsäurediamid: $C_3O_2 + 2\,HX \longrightarrow CH_2(COX)_2$ (X = OH, Cl, NR_2). Ähnlich wie Kohlensuboxid lässt sich das aus Mellitsäure in geschlossenem Rohr bei 160 °C in Anwesenheit von CH_3COCl erzeugbare farblose, sublimierbare kristalline Mellitsäureanhydrid $C_{12}O_9$ reversibel dehydratisieren: $C_6(COOH)_6 \rightleftharpoons C_{12}O_9 + 3\,H_2O$ (s. Abb. 15.25).



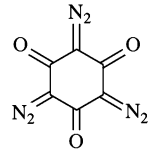
Poly-α-pyron



Mellitsäure



Mellitsäure-anhydrid



Tris(diazo)-cyclohexantrion

Abb. 15.25

Bei Durchströmen eines erhitzten Rohrs geht Kohlensuboxid C_3O_2 in das – besser durch Thermolyse des wiedergegebenen Tris(diazo)triketons gewinnbare – bei −90 °C feste und oberhalb −90 °C zersetzliche – gelbe Pentakohlenstoffdioxid O=C=C=C=C=O (linear) über: $C_6O_3(N_2)_3 \longrightarrow C_5O_2 + CO + 3\,N_2$ (Reaktion irreversibel).

Anders als C_3O_2 und C_5O_2 ist das Oxid C_2O_2 wie dessen isoelektronische Spezies N_4 sowie N_2CO nur kurzlebig (1 µs). Es lässt sich durch Neutralisation der im Massenspektrometer gemäß $N_2/CO + e^- \longrightarrow N_4^+, N_2CO^+, C_2O_2^+$ erzeugten Ionen mit CH_4 bzw. Xe neben N_4 und N_2CO gewinnen (alle drei Moleküle sind gewinkelt-kettenförmig, vgl. S. 745) und nach Reionisation mit O_2 im Massenspektrometer nachweisen.

Kohlenstoffoxide CO_3, CO_4. Bestrahlen einer Lösung von O_3 in flüssigem CO_2 führt zu Kohlenstofftrioxid CO_3 ($CO_2 + O_3 \longrightarrow CO_3 + O_2$), das sich in gasförmigem Zustande rasch in CO_2 und O_2 zersetzt. Kohlenstofftetraoxid CO_4 lässt sich im Massenspektrometer durch Neutralisations-Reionisations-Technik (S. 73) erzeugen und nachweisen (Bildung von CO_4^+ durch Ionisation eines CO_2/O_2- bzw. CO_2/O_3-Gasgemischs). Letztere beiden Oxide enthalten wohl im Sinne von O=C(−O−O−) bzw. C(−O−O−)$_2$ Dioxiran-Ringe.

Kohlenstoffsulfide CS, C_2S_2, C_2OS, C_3S_2. Unter den Sulfiden ist zum Unterschied vom metastabilen, gasförmigen Kohlenmonoxid das entsprechende Kohlenstoffmonosulfid CS, das sich aus CS_2 in einer Glimmentladung (0.1 mbar) bildet und bei −190 °C ausgefroren werden kann, in der Gasphase unbeständig und zerfällt innerhalb einer Minute gemäß $3\,CS \longrightarrow C_3S_2 + S$ unter Bildung von Kohlenstoffsubsulfid C_3S_2 (braunrote Flüssigkeit, Smp. −0.5 °C). Dieses entspricht dem Kohlensuboxid C_3O_2 (s. oben) und polymerisiert bei Raumtemperatur langsam. Mit Chalkogenen oder Halogenen reagiert CS z. B. zu CS_2, CSSe, CSTe, $CSCl_2$, $CSBr_2$. Ähnlich wie von CO (vgl. S. 1039) kennt man auch von CS »Metallkomplexe«, in denen Kohlenstoffmonosulfid über Kohlenstoff an ein, zwei oder drei Metallzentren verknüpft ist oder über Kohlenstoff und Schwefel zwei Metallzentren verbrückt (vgl. S. 2146; Entsprechendes gilt für CSe und CTe).

Durch photochemisch induzierte Dimerisierung von CS mit CS bzw. mit CO bildet sich in einer Tieftemperatur-Argonmatrix Dikohlenstoffdisulfid (»Ethen-1,2-dithion«) S=C=C=S bzw. Dikohlenstoffoxidsulfid (»Ethen-1-on-2-thion«) O=C=C=S (beide Moleküle im Triplett-Grundzustand und linear; ein CO-Dimeres ist unbekannt). Das für die Photoreaktion benötigte CS wird mit Vorteil durch Mikrowellenentladung in einem CS_2/Ar-Gemisch (1 : 100) erzeugt und als solches oder zusammen mit dem gleichen Volumen eines CO/Ar-Gemischs (1 : 5) auf ein 10 K kaltes CsI-Fenster aufgedampft.

Kohlenstoffsulfide C_3S_8, C_4S_6, C_6S_{10}, C_6S_{12}, C_9S_9. Ausgangsverbindung der meisten Titelverbindungen ist das durch chemische (Alkalimetalle) oder elektrochemische Reduktion aus CS_2 erhältliche Dianion α-$C_3S_5^{2-}$ (Abb. 15.26a), das sich thermisch zu β-$C_3S_5^{2-}$ (Abb. 15.26b) isomerisiert. Möglich erscheint, dass die Reduktion zunächst zu Tetrathiooxalat $C_2S_4^{2-}$ führt (vgl. CO_2), welches mit CS_2 zu α-$C_3S_5^{2-}$ reagiert, wobei abgegebenes S^{2-} von CS_2 unter Bildung von CS_3^{2-} aufgenommen wird (die Dianionen lassen sich zur Säure $H_2C_3S_5$ protonieren, α-$C_3S_5^{2-}$ mit Zn^{2+} zu $Zn(C_3S_5)_2^{2-}$ komplexieren.

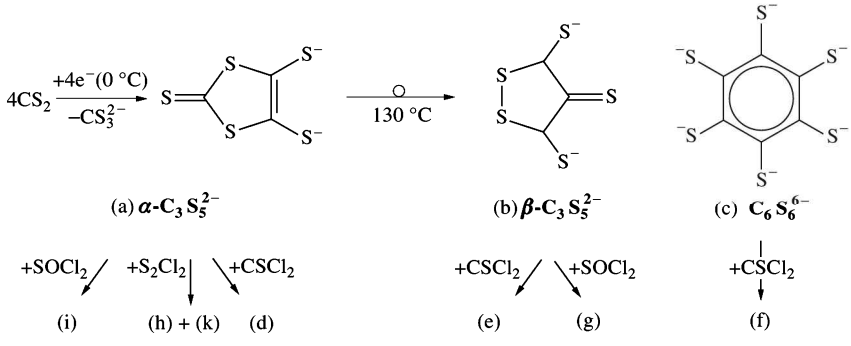


Abb. 15.26

Die Einwirkung von $SOCl_2$, S_2Cl_2 bzw. $CSCl_2$ auf α- bzw. β-$C_3S_5^{2-}$ führt dann zu den Kohlenstoffsulfiden aus Abb. 15.27d, e, g, h, i, k, l. C_9S_9 (Abb. 15.27l) entsteht durch Reaktion von $C_6S_6^{6-}$ (Abb. 15.27c) (vgl. S. 1051) mit $CSCl_2$, ein drittes C_6S_6-Isomeres (Abb. 15.27f) sowie ein zweites C_9S_9-Isomeres auf komplexem Wege. Umsetzungen wie die hier beschriebenen sollten, ausgehend von Anionen der Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren (S. 1043) wie $C_2O_2^{2-}$, $C_6O_6^{6-}$, $C_nO_n^{n-}$ mit Phosgen $COCl_2$ oder Oxalsäuredichlorid $(COCl)_2$ zu neuen, nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Verbindungen führen.

1.4.6 Kohlenstoffselenide und -telluride

Unter den Verbindungen, die nur aus Selen und Kohlenstoff bestehen (Elektronegativitäten: Se/C = 2.44/2.50) ist Kohlenstoffdiselenid (»Selenkohlenstoff«, »Diselencarbid«) CSe_2 zu nennen, das sich bei 500 °C durch Überleiten von CH_2Cl_2 über eine Selenschmelze oder aus H_2Se und CCl_4 bei hohen Temperaturen als kräftig gelbe, unangenehm riechende, in CS_2, CCl_4, Toluol lösliche Flüssigkeit bildet (Smp./Sdp. −45.5/125.5°) und bei Raumtemperatur langsam polymerisiert. Die Verbindung ist wie CO_2, COS oder CS_2 (vgl. S. 1030, 1040) linear gebaut: Se=C=Se. Man kennt auch O=C=Se (farblos, Smp./Sdp. −122/21.5 °C) und S=C=Se (farblos, Smp./Sdp. −85/+84.5 °C). Das aus CSe_2 in einer Hochfrequenzentladung entstehende Kohlenstoffmonoselenid CSe (Struktur analog C≡O) polymerisiert bereits bei −160 °C; es lässt sich mit geeigneten Reaktanden abfangen und in Komplexen, an Metalle gebunden, stabilisieren (vgl. S. 2146). Das

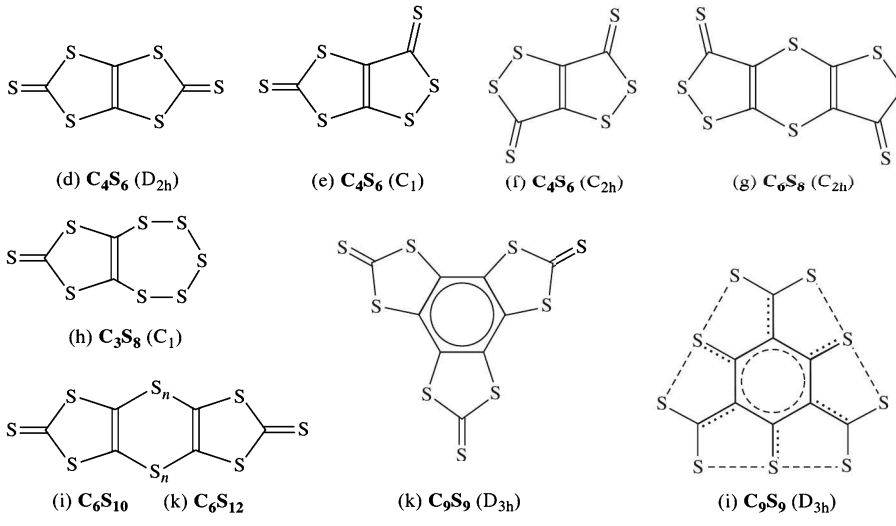


Abb. 15.27

Kohlenstoffditellurid (»Ditellurcarbid«) CTe_2 (Elektronegativitäten: Te/C = 2.01/2.50) ist unter Normalbedingungen instabil. Man kennt darüber hinaus O=C=Te (instabil; Bildung beim Überleiten von CO über Tellur bei erhöhter Temperatur in der Gasphase oder durch Photolyse von H_2Te in einer CO-Tieftemperaturmatrix), S=C=Te (rotgelb, Smp. –54 °C, Zers.), Se=C=Te (instabil).

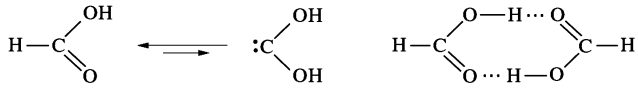
1.5 Chalkogensäuren des Kohlenstoffs

1.5.1 Überblick

Systematik. Man kennt in protonierter und/oder deprotonierter Form Monokohlenstoff-Sauerstoffsäuren $H_4CO \mathrel{\widehat{=}} H_3COH$ und H_2CO_n ($n = 3,4$; Formaldehyd $H_2C{=}O$ ($n = 1$) wirkt in Wasser nicht sauer), Dikohlenstoff-Sauerstoffsäuren $H_2C_2O_n$ ($n = 2,3,4,5,6$; Keten $H_2C{=}C{=}O$ ($n = 1$) wirkt in Wasser nicht sauer) und $H_4C_2O_2 = CH_3COOH$ sowie eine große Anzahl weiterer kohlenstoffreicherer Säuren (inbesondere Alkohole ROH sowie Carbonsäuren RCOOH, darüber hinaus Oxokohlenstoffsäuren $H_2C_nO_n$), welche Lehrstoff der organischen Chemie darstellen. Ihre Namen sowie die Namen ihrer Salze gehen aus Tab. 15.3 hervor, in welcher die einzelnen Verbindungen (in Substanz isolierbar bis auf H_2CO_4, $H_2C_2O_5$, $H_2C_2O_6$) nach steigender Oxidationsstufe geeordnet sind. Man kennt darüber hinaus Thiokohlenstoffsäuren H_2CS_n ($n = 3,4$), $H_2C_nS_n$ ($n = 3,4$), $H_2C_3S_5$ und $H_6C_6S_6$ sowie die Selenkohlenstoffsäure H_2CSe_3. Bezüglich der Bezeichnung »Kohlen« statt korrekter »Kohlenstoff« für C vgl. S. 1030.

Strukturen. Die Säure H_2CO_2 lässt sich durch zwei tautomere Formen beschreiben, in welchen eines der beiden H-Atome entweder an Kohlenstoff (Abb. 15.28a) oder an Sauerstoff (Abb. 15.28b) gebunden vorliegt (das andere H-Atom ist in beiden Fällen mit einem O-Atom verknüpft).

Das Tautomeriegleichgewicht liegt vollständig auf der Seite der planar gebauten Ameisensäure, die im Sinne des auf S. 177 Besprochenen in kondensierter Phase und selbst in der Gasphase – bei nicht all zu hohen Temperaturen – Dimere (Abb. 15.28c) mit Wasserstoffbrückenbindungen bildet. Von beiden Formen (Abb. 15.28a) und (Abb. 15.28b) kennt man Organylderivate, nämlich Ameisensäureester HCOOR, Carbonsäuren RCOOH (dimer; vgl. (Abb. 15.28a) mit R anstelle von H) sowie deren Ester RCOOR und Dialkoxycarbene $C(OR)_2$. Wie die nachfolgend aufge-

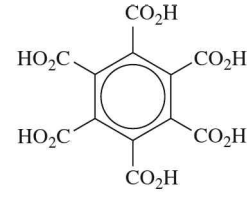


(a) **Ameisensäure** (b) **Dihydroxycarben** (c) **Ameisensäuredimer**

Abb. 15.28

führten Verbindungsbeispiele aus der mächtigen Klasse der Carbonsäuren lehren (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie), kann die (saure) Carboxylgruppe $-COOH$ (Formulierung auch: $-CO(OH)$, $-CO_2H$) mit gesättigten oder ungesättigten Kohlenwasserstoffresten (vgl. S. 1024) ein- oder auch mehrfach verknüpft sein (s. Abb. 15.29).

CH_3-CO_2H	$HO_2C-CH_2-CH_2-CO_2H$	$H_2C=CH-CO_2H$	$C_6H_5-CO_2H$	
Essigsäure	**Bernsteinsäure**	**Acrylsäure**	**Benzoesäure**	
$CH_2(CO_2H)_2$	$HO_2C-CH=CH-CO_2H$	$HO_2C-C\equiv C-CO_2H$	o-$C_6H_5(CO_2H)_2$	
Malonsäure	**Maleinsäure** (*cis*) **Fumarsäure** (*trans*)	**Acetylen-dicarbonsäure**	**Phthalsäure**	



Mellitsäure

Abb. 15.29

In entsprechender Weise kann die Hydroxylgruppe $-OH$ mit gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffresten ein- oder mehrfach verbunden sein.

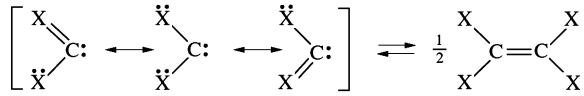
Die gewinkelten Carbene des Typs $C(OR)_2$ stabilisieren sich durch Dimerisierung (X= OR in Abb. 15.30e und g), während deren Aminoderivate $C(NR_2)_2$ (X = NR_2 in Abb. 15.30e und g) – u. a. wegen des höheren Gewichts der Elektronenoktett-Grenzstrukturen (Abb. 15.30d und f) an der Mesomerie (d) ⇌ (e) ⇌ (f) – bei geeigneten Resten isolierbar werden.

Die Substituenten X/X der metastabilen Aminocarbene sind hierbei sowohl Dialkylaminogruppen wie $-NiPr_2/-NiPr_2$ als auch 1,2-Ethandiaminogruppen wie $-PhNCH_2-CH_2NPh-$ (»Arduengo-Carbene«, Existenz postuliert 1960 von H.-W. Wanzlick),

Tab. 15.3 Einige Sauerstoffsäuren des Kohlenstoffs (vgl. hierzu Sauerstoffsäuren des Stickstoffs).

[a]	Monokohlenstoff-Sauerstoffsäuren			Dikohlenstoff-Sauerstoffsäuren[b] [c]		
	Formel	Name	Salze	Formel	Name	Salze
−II	H_4CO	Methanol	Methanolate	$H_2C_2O_2$	Dihydroxyacetylen[d]	Dihydroxyacetylate
+I	≙ H_3COH	Kohlenstoff(-II)-säure	Carbonate(-II)	nur Salze	Dikohlenstoff(I)-säure	Dicarbonate(I)
+II	H_2CO_2	Ameisensäure	Formiate	$H_2C_2O_3$	Glyoxylsäure[e]	Glyoxylate
		Kohlenstoff(II)-säure	Carbonate(II)		Dikohlenstoff(II)-säure	Dicarbonate(II)
+III	–	–	–	$H_2C_2O_4$	Oxalsäure	Oxalate
					Dikohlenstoff(III)-säure	Dicarbonate(III)
+IV	H_2CO_3	Kohlensäure[f]	Carbonate	$H_2C_2O_5$	Dikohlensäure[f]	Dicarbonate
		Kohlenstoff(IV)-säure	Carbonate(IV)	nur Salze	Dikohlenstoff(IV)-säure	Dicarbonate(IV)
+IV[g]	H_2CO_4	Peroxokohlensäure[f]	Peroxocarbonate	$H_2C_2O_6$	Peroxodikohlensäure[f]	Peroxodicarbonate
	nur Salze	Peroxokohlenst.(IV)-s.	Peroxocarbonate(IV)	nur Salze	Peroxodikohlenst.(IV)-s.	Peroxocarbonate(IV)

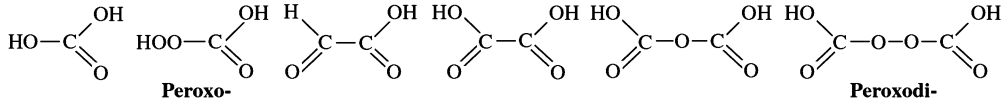
a Oxidationsstufe des Kohlenstoffs.
b Eine weitere Dikohlenstoff-Sauerstoffsäure ist Essigsäure $H_4C_2O_2 = CH_3COOH$.
c Es existieren als kohlenstoffreichere Säuren u. a. viele Carbonsäuren RCOOH sowie einige Oxokohlenstoffsäuren $H_2C_nO_n = C_nO_{n-2}(OH)_2$ (vgl. Formelbilder im Text).
d Labil hinsichtlich isomerem »Glyoxal« O=CH−CH=O, das in Wasser nicht sauer wirkt. Es existiert aber isolierbares »Hexahydroxybenzol« $C_6(OH)_6$, formal ein Trimeres des Dihydroxyacetylens $C_2(OH)_2$.
e Die farblose, bei 70–75 °C schmelzende, in der Natur weit verbreitete (u. a. in unreifen Johannis- und Stachelbeeren sowie Rhabarber, in jungen grünen Blättern) »Glyoxylsäure« (»Oxoessigsäure«) $H_2C_2O_3$ = OHC−COOH wird z. B. durch chemische Oxidation von »Ethanol« CH_3-CH_2OH auf dem Wege über »Acetaldehyd« CH_3-CHO und »Glyoxal« OHC−CHO bzw. durch elektrochemische Reduktion von »Oxalsäure« HOOC−COOH hergestellt.
f Korrekter wären die Namen Kohlenstoffsäure, Dikohlenstoffsäure, Peroxokohlenstoffsäure, Peroxodikohlenstoffsäure.
g Die Säuren enthalten Peroxogruppen −O−O− mit der Oxidationsstufe +I (statt +II) des Sauerstoffs.



(d) (e) CX_2 (f) (g) C_2X_4

Abb. 15.30

1,2-Ethendiaminogruppen wie −MeNCH=CHNMe− oder 1,2-Benzoldiaminogruppen wie −*i*PrCH$_2$N−C$_6$H$_4$−NCH$_2$*i*Pr− (in ersteren Fällen liegt ausschließlich (Abb. 15.30e), in letzterem Falle in Lösung (Abb. 15.30e und g) im Gleichgewichts-Mengenverhältnis ca. 9 zu 1 vor). Die genannten dimerisierungsstabilen (isolierbaren) Carbene nehmen einen Singulett-Grundzustand ein und wirken als »nucleophile Carbene« (z. B. Bildung von Komplexen $L_nM{\leftarrow}CX_2$). Sie unterscheiden sich damit von den dimerisierungslabilen (nicht isolierbaren) Triplett-Carbenen CX_2 mit X = H, Organyl (vergleichsweise »metastabil« ist CR_2 mit R = 2,6,4-C$_6$H$_2$Br$_2$*t*Bu: $\tau_{1/2}$ für Dimerisierung = 16 s bei Raumtemperatur). Bezüglich des Spinzustandes bei Carbenen siehe bei Silylenen (S. 1075). Weitere in Tab. 15.3 aufgeführte Säuren – ausgenommen H_4CO_4 und $H_2C_2O_2$ – leiten sich ebenfalls von der Ameisensäure ab, und zwar durch Ersatz des C-gebundenen H-Atoms gegen die Gruppen OH (Abb. 15.31h), OOH (Abb. 15.31i), CHO (Abb. 15.31k), COOH (Abb. 15.31l), OCOOH (Abb. 15.31m), OOCOOH (Abb. 15.31n).



Kohlensäure (h) **Peroxokohlensäure** (i) **Glyoxylsäure** (k) **Oxalsäure** (l) **Dikohlensäure** (m) **Peroxodikohlensäure** (n)

Abb. 15.31

Die Trithio-, Triseleno- und Tetrathioperoxokohlensäure H_2CS_3, H_2CSe_3 und H_2CS_4 haben analoge Strukturen wie die Kohlensäure H_2CO_3 und die Peroxokohlensäure H_2CO_4. Die isolierbaren Ester der unbekannten Orthokohlensäure $H_4CO_4 = C(OH)_4$ weisen tetraedrisch mit OR-Gruppen koordinierte C-Atome auf.

Eine kleinere Gruppe von Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren bilden die Enolsäuren, in welchen Hydroxylreste OH verknüpft mit ungesättigten C-Atomen vorliegen. Beispiele sind etwa lineares »Dihydroxyacetylen« $C_2(OH)_2 = HO{-}C{=}C{-}OH$ sowie planares »Hexahydroxybenzol« $C_6(OH)_6$ (vgl. Tab. 15.3 sowie Abb. 15.32, rechte Seite), des weiteren »Oxokohlenstoffsäuren« $H_2C_nO_n = C_nO_{n-2}(OH)_2$ (n = 3–6), welche sich reversibel zu stabilen, planar gebauten »Oxokohlenstoffdianionen« $C_nO_n^{2-}$ deprotonieren lassen (Formelschema). Auch die durch reversible Oxidation von $C_nO_{n-2}(OH)_2$ erhältlichen perhydroxylierten Cycloalkane $C_n(OH)_{2n}$ (Abb. 15.32) wirken sauer. Die Thiokohlenstoffsäuren $H_2C_nS_n$ (n = 3, 4; Anionen $C_nS_n^{2-}$) und $H_6C_6S_6 = C_6(SH)_6$ (Anion $C_6S_6^{6-}$) haben analoge Strukturen wie die Kohlenstoff-Sauerstoffsäuren.

Darstellung. Methoden zur Herstellung von Kohlenstoff-Chalkogensäuren bzw. -chalkogenaten bieten die Umsetzungen von Kohlenstoffchalkogeniden mit Chalkogenwasserstoffen bzw. deren Anionen (Umkehrung der Anhydridbildung, S. 1032; z. B. $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$, $CO + OH^- \rightleftharpoons HCO_2^-$, $CS_2 + S^{2-} \longrightarrow CS_3^{2-}$) oder die Reduktion der Kohlenstoffchalkogenide (z. B. $n\,CO + n\,e^- \rightleftharpoons (CO)_n^{n-}$; $2\,CO_2 + 2\,e^- \longrightarrow C_2O_4^{2-}$; $4\,CS_2 + 4\,e^- \longrightarrow CS_3^{2-} + C_3S_5^{2-}$).

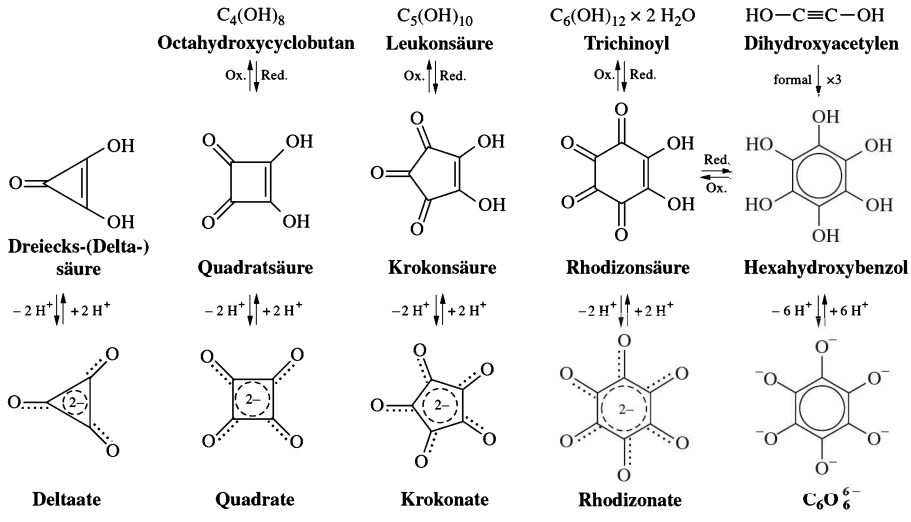


Abb. 15.32

Eigenschaften.

Säure-Base-Verhalten: Die oben erwähnten Verbindungen wirken teils als schwache Säuren (z. B. Ameisen-, Essigsäure), teils als mittelstarke Säuren (z. B. Oxokohlenstoffsäuren). Ihr saurer Charakter beruht darauf, dass die negative Ladung des – nach Deprotonierung der Hydroxygruppe verbleibenden – Sauerstoffs (Analoges gilt für Schwefel) durch Mesomerie stabilisiert werden kann (s. Abb. 15.33).

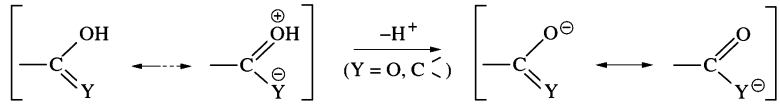


Abb. 15.33

Redox-Verhalten. Gemäß der Potentialdiagramme (vgl. S. 1178) einiger Oxidationsstufen des Kohlenstoffs für pH = 0 und 14 (CO_2 und CO_2^{3-}, CO und HCO_2^-, C_x und H_2CO, CH_4) ist die Oxidations-(Reduktions-) Kraft der Verbindungen erwartungsgemäß in saurer (alkalischer) Lösung größer (stärkstes Oxidations- und Reduktionsmittel: CO). Eine Komproportionierung von CH_4 und CO bzw. CO_2 zu Kohlenstoff ist thermodynamisch möglich. Nachfolgend werden die Kohlen- und Enolsäuren sowie ihre Thio- und Selenoderivate besprochen; anschließend sei kurz auf die Fette und Kohlenhydrate als biochemisch relevante Stoffe eingegangen.

1.5.2 Die Kohlensäure

Wässerige Kohlensäure. Kohlendioxid reagiert mit Wasser in geringem Umfange ($\sim 0.2\,\%$; $K = c_{CO_2}/c_{H_2CO_3} \approx 600$) zu »Kohlensäure«, welche in Protonen sowie Hydrogencarbonat und – untergeordnet – in Protonen und Carbonat dissoziiert:

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons 2\,H^+ + CO_3^{2-}. \qquad (15.7)$$

Diese »wässerige« Kohlensäure H_2CO_3 (= in Wasser gelöstes CO_2) ist eine mittelstarke Säure ($K_1 = c_{H^+} \times c_{HCO_3^-} / c_{H_2CO_3} = 1.3 \times 10^{-4}$ oder $pK_1 = 3.88$; $K_2 = c_{H^+} \times c_{CO_3^{2-}} / c_{HCO_3^-} = 4.84 \times 10^{-11}$ oder $pK_2 = 10.33$). Da aber $\sim 99.8\,\%$ des gelösten Kohlendioxids nicht als H_2CO_3, sondern als

hydratisiertes CO_2 vorliegen, wirkt die Gesamtlösung als schwache Säure. Gewöhnlich pflegt man daher die »scheinbare Dissoziationskonstante« anzugeben, indem man als undissoziierten Säureanteil die Konzentration $c_{H_2CO_3 + CO_2}$ einsetzt. Dann bekommt K_1 den um 3 Zehnerpotenzen kleineren Wert $4.45 \cdot 10^{-7}$ ($pK_1 = 6.35$).

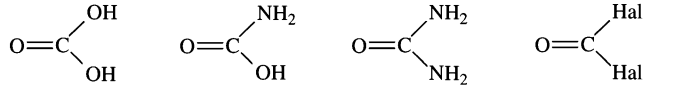
Die Bestimmung des in einer wässerigen CO_2-Lösung als H_2CO_3 bzw. $H^+ + HCO_3^-$ vorliegenden Anteils gelingt aufgrund des Umstandes, dass bei Zusatz von Lauge die vorliegende Säure H_2CO_3 wie alle Säuren sehr rasch neutralisiert wird, während die weitere Neutralisation langsam erfolgt, da die Wiedereinstellung des gestörten Gleichgewichts (15.7) Zeit erfordert (bei Zusatz von mit Phenolphthalein rot gefärbter Natronlauge wird eine CH_3COOH-Lösung augenblicklich, eine CO_2-Lösung erst in mehreren Stunden entfärbt):

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \ (langsam); \quad H_2CO_3 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- + H_2O \ (rasch).$$

Bei pH-Werten > 8 verläuft die Neutralisation in steigendem Ausmaß auch gemäß:

$$CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^- \ (langsam); \quad HCO_3^- + OH^- \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O \ (rasch).$$

Durch Entwässern einer CO_2-Lösung (Verdampfen oder Gefrieren des Wassers) lässt sich die mit CO_2 im Gleichgewicht stehende Kohlensäure $H_2CO_3 = CO(OH)_2$ ebensowenig wie die Orthokohlensäure $H_4CO_4 = C(OH)_4$ oder die Dikohlensäure $H_2C_2O_5 = (HO)OC{-}O{-}CO(OH)$ isolieren, da hierbei wegen der Überschreitung der Löslichkeit das Anhydrid CO_2 entweicht. Auf anderem Wege (s. unten) lässt sich Kohlensäure H_2CO_3 jedoch in Substanz herstellen. Von der Ortho- und Dikohlensäure sind Ester bekannt, z. B.: $C(OEt)_4$ (Sdp. 150 °C), $(EtO)OC{-}O{-}CO(OEt)$ (Sdp. 93 °C) (zum Vergleich: $CO(OEt)_2$, Sdp. 126 °C), aber keine Salze. Auch die Peroxomono- und -dikohlensäure $H_2CO_4 = CO(OH)(OOH)$ und $H_2C_2O_6 = (HO)OC{-}O{-}O{-}CO(OH)$ lassen sich als solche nicht aus konzentrierten wässerigen H_2O_2-Lösungen isolieren. Von ihnen sind aber ebenfalls Ester (z. B. $(RO)OC{-}O{-}O{-}CO(OR)$ mit R = Cyclohexyl C_6H_{11}) und darüber hinaus Salze bekannt (s. unten). Beständiger als Kohlensäure sind ihre Aminoderivate in Wasser (vgl. S. 762), hydrolyseempfindlich ihre Halogenderivate (s. Abb. 15.34).



Kohlensäure **Carbaminsäure** **Harnstoff** **Carbonylhalogenide**

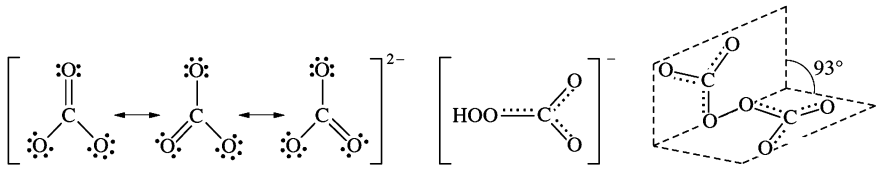
Abb. 15.34

Als zweibasige Säure bildet die Kohlensäure zwei Reihen von Salzen: Hydrogencarbonate (»primäre Carbonate«; »saure Carbonate«; »Bicarbonate«) M^IHCO_3 und Carbonate (»sekundäre Carbonate«; »neutrale Carbonate«) $M^I_2CO_3$. Alle Hydrogencarbonate sind bis auf das Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ in Wasser leicht löslich. Von den normalen Carbonaten lösen sich nur die Alkalicarbonate leicht, alle übrigen schwer in Wasser, weshalb sich Kohlendioxid leicht nachweisen lässt (z. B. durch Einleiten in eine $Ba(OH)_2$-Lösung: Ausfällung von $BaCO_3$). Beim Erhitzen gehen die Hydrogencarbonate unter Kohlendioxidabspaltung in normale Carbonate über: $2\,MHCO_3 \rightleftharpoons M_2CO_3 + H_2O + CO_2$; umgekehrt kann man durch Einleiten von Kohlendioxid in wässerige Carbonatlösungen Hydrogencarbonate erhalten (S. 1468). Ansäuern von Carbonatlösungen führt zu Kohlendioxid-Entwicklung, da die primär in Freiheit gesetzte Kohlensäure H_2CO_3 in $H_2O + CO_2$ zerfällt, sodass bald die Löslichkeit des Kohlendioxids in Wasser überschritten wird. Bezüglich des reversiblen Übergangs von CO_2 aus der Luft über das Meer in Carbonate vgl. »CO_2-Kreislauf« in der Natur (S. 1014).

Salze der bisher unbekannten einbasigen Peroxokohlensäure H_2CO_4 (Peroxocarbonate) bilden sich etwa beim Sättigen einer bis auf −15 °C gekühlten 30 %-igen Wasserstoffperoxid-Lösung mit festem Alkalibicarbonat $MHCO_3$ (z. B. H_2O_2-Addukt von $KHCO_4$ oder $RbHCO_4$), Salze der ebenfalls unbekannten zweibasigen Peroxodikohlensäure $H_2C_2O_6$ (Peroxodicarbonate) durch Elektrolyse konzentrierter Lösungen von Alkalicarbonat M_2CO_3 bei hoher Stromdichte und niedrigen Temperaturen an der Anode:

$2\,CO_3^{2-} \longrightarrow C_2O_6^{2-} + 2\,e^-$ (z. B. $K_2C_2O_6$; das fälschlicherweise als »Percarbonat« bezeichnete Handelsprodukt ist ein Wasserstoffbrückenaddukt von H_2O_2: $Na_2CO_3 \times 1.5\,H_2O_2$). Die Salze zersetzen sich bereits unterhalb von Raumtemperatur langsam unter O_2-Abgabe.

Strukturen. Das durch die Mesomerieformel (Abb. 15.35o) beschreibbare Carbonat-Ion CO_3^{2-} (24 Valenzelektronen, vgl. S. 390) ist planar gebaut mit OCO-Winkeln von 120° und drei gleich langen, einem Zustand zwischen einfacher und doppelter Bindung entsprechenden CO-Abständen (1.30 Å; ber. für Einfach/Doppelbindung: 1.43/1.25 Å). Auch das Peroxocarbonat-Ion $CO_2(OOH)^-$ (Abb. 15.35p) bzw. Peroxodicarbonat-Ion $C_2O_6^{2-}$ (Abb. 15.35q) der Salze $KHCO_4 \cdot H_2O_2$ bzw. $K_2C_2O_6$ enthalten planare C-Atome mit kürzeren C−O− und längeren C−OO-Bindungen (ca. 1.24 und 1.38 Å bzw. ca. 1.27 und 1.31 Å) sowie mit typischen O−O-Abständen von ca. 1.46 Å. Das Ion $CO_2(OOH)^-$ bildet im Kristall Ketten ··OCO−OO−H ··OCO−OO−H ··, die über H_2O_2 zu Schichten verknüpft sind: $>C{=}O$ ··HOOH ··$O{=}C<$, das Ion $C_2O_6^{2-}$ Inseln (Abb. 15.35q), in welchen planare über eine OO-Bindung verknüpfte CO_3-Einheiten einen COOC-Diederwinkel von 93° aufweisen.



(o) CO_3^{2-} (p) HCO_4^- (q) $C_2O_6^{2-}$

Abb. 15.35

Reine Kohlensäure. Gewinnung. Durch Einwirkung von HCl auf Na_2CO_3 bei −35 °C in Dimethylether lässt sich farbloses kristallines Kohlensäure -Etherat $H_2CO_3 \cdot OMe_2$ vom Smp. −47 °C gewinnen, das sich oberhalb +5 °C heftig in CO_2, H_2O und Me_2O zersetzt. Erwärmt man Mischungen von winzigen, auf −195 °C gekühlten, glasartigen Kügelchen, bestehend aus $KHCO_3$ sowie HCl in Methanol, im Hochvakuum (HV) auf ca. −120 °C, so bildet sich – nach »Zusammenschmelzen« der Kügelchen – gemäß $KHCO_3 + HCl \longrightarrow H_2CO_3 + KCl$ Kohlensäure H_2CO_3, welche nach Abkondensation von MeOH und HCl bei ca. −100 °C im HV als farblose, feste Kohlensäure verbleibt. Sie verflüchtigt sich ab ca. −80 °C im HV und kann an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Stellen wieder kondensiert werden (»Umkondensieren« von H_2CO_3). Kohlensäure entsteht auch in einer CO_2-haltigen Eismatrix (−250 °C) bei Energieeinstrahlung (z. B. Beschuss mit Protonen).

Eigenschaften. Feste Kohlensäure (farblos) besteht aus einem Netzwerk miteinander über H-Brücken verknüpfter H_2CO_3-Moleküle, gasförmige Kohlensäure aus einem Gemisch von H_2CO_3-Monomeren und -Dimeren (vgl. Formel (Abb. 15.28c) mit OH-Gruppen anstelle von C-gebundenen H-Atomen). H_2CO_3 wirkt nicht nur als Brönsted-Säure (s. oben), sondern auch als Brönsted-Base (s. Abb. 15.36).

Isolierbare Salze mit dem mesomeriestabilisierten planaren Kation $C(OH)_3^+$ entstehen etwa beim Lösen des Esters $CO(OSiMe_3)_2$ in Supersäuren (HF/AsF_5, HF/SbF_5).

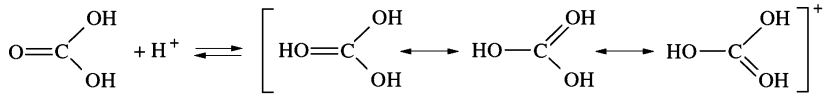


Abb. 15.36

Die wasserfreie, reine Kohlensäure ist hinsichtlich ihres Zerfalls in H_2O und CO_2 vergleichsweise metastabil. Die Zerfallsbarriere beträgt ca. 185 kJ mol^{-1}, die Zerfallshalbwertszeit bei 25 bzw. 125 °C 65.7 Millionen Tage bzw. 8 Tage (vgl. Zerfallsübergangsstufe (Abb. 15.37r)). Dieses Verhalten ändert sich drastisch in Wasser: bereits in Anwesenheit nur eines H_2O-Moleküls beträgt $\tau_{1/2}$ (25 °C) nur noch 10 Stunden; zwei H_2O-Moleküle verkürzen $\tau_{1/2}$ auf 2 Minuten, d. h. um den Faktor 50 Milliarden (vgl. Übergangszustände Abb. 15.37s, t).

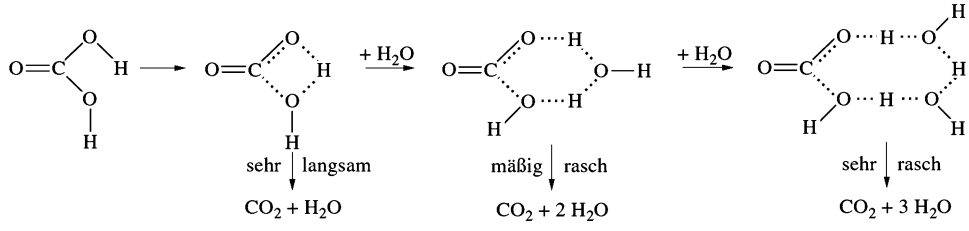


Abb. 15.37

Da die H_2CO_3-Zersetzung zur Bildung von H_2O führt, nimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Säure zu (»Autokatalysator«).

Bedeutung. Feste bzw. gasförmige Kohlensäure ist offensichtlich ein Bestandteil stratosphärischer Wolken der oberen Atmosphäre, interstellarer Eispartikel, extrasolarer Körper sowie auch der Marsoberfläche und/oder Marsatmosphäre. Auch wird Kohlendioxid nach Umwandlung in Kohlensäure zwischen Blut und Gewebe oder Blut und Lunge ausgetauscht. Die vergleichsweise langsam erfolgende Hydration von CO_2 wird durch das Enzym »Carboanhydrase« katalysiert, wodurch physiologisch ausreichende Geschwindigkeiten der Austauschprozesse erreicht werden (ein Enzymmolekül katalysiert die Umwandlung von 36 Millionen CO_2- in H_2CO_3-Moleküle pro Minute).

1.5.3 Einige weitere Kohlenstoff-Chalkogensäuren

Ameisen-, Essig-, Oxalsäure (vgl. Tab. 15.3 und Lehrbücher der Organischen Chemie) sowie auch Oxalate sind – wie viele andere Carbonsäuren – in der Natur weit verbreitet (z. B. HCOOH im Ameisengift, in Brennnesseln, CH_3COOH als aktivierte Essigsäure im Stoffwechsel, bei Gärungs- und Fäulnisprozessen, $H_2C_2O_4$ als Säure im Blut und Harn, als »Kleesalz« $KHC_2O_4 \times H_2C_2O_4 \times 2\,H_2O$ im Sauerklee (Oxalis), als Mg-Salz in einigen Gräsern, als Ca-Salz in Blättern, Wurzeln, Rinden und Nierensteinen). Die Gewinnung von HCOOH (klare, flüchtige, stechend riechende und verätzend wirkende Flüssigkeit; Smp./Sdp. 8/101 °C) erfolgt u. a. durch Hydratisierung von CO, die von CH_3COOH (»Eisessig«; klare, stechend riechende und verätzend wirkende Flüssigkeit; Smp./Sdp. 16.5/117.9 °C) hauptsächlich durch Methanolcarbonylierung (S. 1039) sowie Acetaldehydoxidation und die von $H_2C_2O_4$ (ätzend wirkende, bei Einnahme zu Durchfall, Erbrechen, Nierenschäden, Krämpfen, Koma, Tod führende, farblose Kristalle;. Smp. 189.5 °C, Zers.; Smp./Sdp. des Dihydrats 101.5/150 °C) durch katalytische Oxidation u. a. von Glykolen, Olefinen, Acetylenen, Acetaldehyd mit konz. HNO_3 bzw. durch Schmelzen von

HCOONa mit Alkali:

$$CO \xrightarrow{+\,H_2O} HCOOH; \quad CO \xrightarrow{+\,CH_3OH} CH_3COOH \xleftarrow{O} CH_3CHO;$$

$$HOCH_2{-}CH_2OH \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,4\,O} HOOC{-}COOH.$$

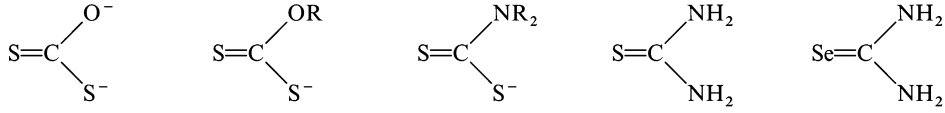
Eigenschaften. Charakteristisch für HCOOH, CH_3COOH, $H_2C_2O_4$ ist der saure Charakter (pK_S = 3.75, 4.75, 1.23/4.19; lösliche Alkali- und Erdalkaliformiate und -acetate, unlösliches Calciumoxalat) sowie das Reduktions- und Oxidationsvermögen (z. B. Entfärbung einer $KMnO_4$-Lösung durch HCOOH, $H_2C_2O_4$; Auflösen von Mg, Zn, Fe durch CH_3COOH). Konz. H_2SO_4 reagiert mit HCOOH bzw. $H_2C_2O_4$ unter Bildung von CO bzw. CO + CO_2.

Verwendung HCOOH: Fungizid (für Tabak, Getreide); Solvens (für Nitrocellulosen, Celluloseacetat); CH_3COOH: Säuerungs- und Konservierungsmittel; Solvens; Herstellung von Na-, Pb-, Al-, Zn-Salzen (als Hilfsmittel in der Textil- und Lederindustrie sowie Färberei und Medizin); $H_2C_2O_4$: Analytik (Alkali-, Manganometrie; Ca-Bestimmung als Oxalat); Trennung der Lanthanoide (s. dort); Reduktionsmittel (Beizen von Wolle, Bleichen von Strohgeflechten); Verseifen von Küpenfarbstoffen; Aufschließen von Stärke; Entfernung von Rost- und Tintenflecken; Herstellen von Schutzschichten auf Aluminium; Galvanisierungen.

Thio-, Selenokohlensäure. Die mittelstarke Trithiokohlensäure H_2CS_3 (rotes, bei Raumtemperatur zersetzliches Öl; Smp. −29.9 °C) sowie Triselenokohlensäure H_2CSe_3 (dunkelrotes, oberhalb −10 °C zersetzliches Öl) lassen sich durch Umsetzen von HCl mit $BaCS_3$ sowie $BaCSe_3$ in Ether gewinnen, wobei die Salze beider Säuren, die »Trithio-« sowie »Triselenocarbonate« CS_3^{2-} sowie CSe_3^{2-}, aus den betreffenden Kohlenstoffdichalkogeniden und Chalkogenid erhältlich sind:

$$CY_2 + Y^{2-} \longrightarrow CY_3^{2-}; \quad CY_3^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow H_2CY_3\ (Y = S, Se)$$

Trithiocarbonate entstehen auch bei der Einwirkung von wässerigem Alkali auf CS_2 neben Carbonaten: $3\,CS_2 + 6\,OH^- \longrightarrow 2\,CS_3^{2-} + CO_3^{2-} + 3\,H_2O$. Reaktionszwischenprodukte stellen hierbei »Dithiocarbonate« COS_2^{2-} dar, die bei der Umsetzung von CS_2 mit Lauge in Alkoholen ROH in Form der »Xanthogenate« CS_2OR^- (Alkyldithiocarbonate) isolierbar sind. Analog S^{2-}, OH^- und OR^- lassen sich an CS_2 auch andere Basen addieren. So bilden sich mit Amiden NR_2^- »Dithiocarbamate« $CS_2NR_2^-$, mit Ammoniak NH_3 über $NH_4^+CS_2NH_2^-$ und $NH_4^+S{=}C{=}N^-$ schließlich bei 160 °C »Thioharnstoff« $CS(NH_2)_2$ (entsprechend aus CS_2 »Selenoharnstoff« $CSe(NH_2)_2$), mit Phosphanen PR_3 charakteristisch gefärbte Addukte (das rote Et_3P-Addukt dient als empfindlicher CS_2-Nachweis), s. Abb. 15.38.



Dithiocarbonat **Xanthogenate** **Dithiocarbamate** **Thioharnstoff** **Selenoharnstoff**

Abb. 15.38

Neben der Trithiokohlensäure existiert eine Tetrathioperoxokohlensäure H_2CS_4 = CS(SH)(SSH), die aus $(NH_4)_2CS_4$ mit HCl in Dimethylether bei −78 °C als freie Säure in Form von gelben Nadeln (Smp. −36.5 °C) darstellbar ist und sich schon bei der Darstellungstemperatur, schneller beim Erwärmen zu H_2S, CS_2 und S_8 zersetzt. Die zugehörigen »Tetrathioperoxocarbonate« CS_4^{2-} bilden sich beim Auflösen von S_8 in CS_3^{2-}-Lösungen: $CS_3^{2-} + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow CS_4^{2-}$.

Enolsäuren und Thioderivate. Mit Alkalimetallen reagiert CO in fl. NH_3 zu gelben Salzen $MO-C\equiv C-OM$ (»Alkalimetall-Carbonyle«) des – hinsichtlich einer Isomerisierung in Glyoxal $O=CH-CH=O$ labilen – Dihydroxyacetylens $HO-C\equiv C-OH$, mit fl. Kalium (63 °C) zum farblosen Salz $K_6C_6O_6$ des Hexahydroxybenzols $C_6(OH)_6$ (Gewinnung durch Hydrolyse von $K_6C_6O_6$; Struktur vgl. S. 1045). Das Thioderivat $C_6(SH)_6$ bildet sich bei der Protolyse von $C_6S_6^{6-}$ (gewinnbar aus C_6Cl_6). Bezüglich der Synthese der Oxokohlenstoffsäuren $H_2C_nO_n$ und ihren Anionen $C_nO_n^{2-}$ ($n = 3$–6; Struktur S. 1045) vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie. Die protonierbaren Thioderivate $C_3S_3^{2-}$ (beige) und $C_4S_4^{2-}$ (gelb) der Dianionen $C_3S_3^{2-}$ und $C_4S_4^{2-}$ und $C_4O_4^{2-}$ gewinnt man aus Tetrachlorcyclopropen C_3Cl_4 bzw. aus Quadratsäure $H_2C_4O_4$.

1.5.4 Fette und Kohlenhydrate

Fette und Kohlenhydrate sind neben Eiweißstoffen (S. 1058f) und Wasser sowie Phosphat (bei Wirbeltieren) Hauptbestandteile der lebenden Organismen. Die zahlreichen, wasserunlöslichen, festen, halbfesten bis flüssigen natürlichen Fette der Pflanzen, Tiere und der Menschen bestehen im Wesentlichen aus gemischten Estern des Polyalkohols Glycerin und höheren gesättigten sowie ungesättigten Carbonsäuren (»Fettsäuren«) mit vielfach gerader Anzahl von C-Atomen:

$3\,RCOOH + CH_2OH$	$CHOH-CH_2OH$	$\rightleftharpoons$	$CH_2OAc-CHOAc'-CH_2OAc'' + 3\,H_2O$
Carbonsäuren	Glycerin		Fette (Ac = RCO; R unterschiedlich)

Der Name Kohlenhydrate wird als Sammelbezeichnung für die als Naturstoffe weitverbreitete Klasse von Polyhydroxyaldehyden und -ketonen (»Aldosen«, »Ketosen«) der Zusammensetzung $CH_2OH-(CHOH)_m-CHO$ und (meist) $CH_2OH-(CHOH)_{m-1}-CO-CH_2OH$ genutzt, die man unter dem Begriff Monosaccharide zusammenfasst, sowie auch für höhermolekulare Verbindungen, die sich durch Hydrolyse in Monosaccharide überführen lassen. Entsprechend der Anzahl n von C-Atomen unterteilt man die Monosaccharide (Bruttoformel $C_nH_{2n}O_n = C(H_2O)_n$ = »Kohlenstoffhydrate«) in »Triosen« ($n = 3$), »Tetrosen« (4), »Pentosen« (5), »Hexosen« (6) usw. Typisches Beispiel für eine Aldose (»Aldohexose«) ist die »Glucose« $CH_2OH-(CHOH)_4-CHO$ (vier chirale Zentren), welche hauptsächlich als Halbacetal (sesselkonformierter sechsgliederiger Ring) vorliegt (Reaktion einer Carbonyl-Gruppe mit der Hydroxyl-Gruppe am fünften C-Atom). Ein Beispiel für eine Ketose (»Ketohexose«) bietet die »Fructose« $CH_2OH-(CHOH)_3-CO-CH_2OH$, die ebenfalls ein Acetal bildet, und zwar sowohl mit sechs- als auch fünfgliederigem Ring (Abb. 15.39, Saccharose). In Oligosacchariden sind 2–10 Monosaccharid-Moleküle unter H_2O-Austritt etherartig zu größeren Kohlenhydrat-Molekülen vereinigt. Ein Beispiel bietet das Disaccharid »Saccharose«. Wegen des süßen Geschmacks zählt man die wasserlöslichen Mono- und Oligosaccharide zu den Zuckern und grenzt sie von den wasserunlöslichen, aus sehr vielen Monosacchariden zusammengesetzten Polysacchariden ab (man bezeichnet Glucose/Saccharose z. B. als Trauben-/Rohrzucker, s. Abb. 15.39).

Die Kohlenhydrate spielen in der Natur eine vielfältige Rolle. Die Pflanzen produzieren etwa durch Photosynthese (S. 1449) große Mengen einerseits des Polysaccharids »Cellulose« als Ge-

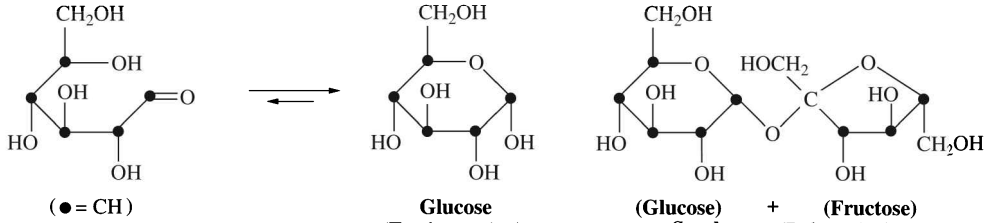


Abb. 15.39

rüstsubstanz (Cellulose – z. B. in Holz – stellt mengenmäßig die größte Biomasse der Erde dar), andererseits des Polysaccharids »Stärke« und einer Reihe von Zuckern (z. B. Saccharose, Glucose) als Energiespeicherstoffe. Der tierische Organismus benötigt das Polysaccharid »Glykogen« als Energiereservestoff. Zucker sind des weiteren unentbehrlich als Bestandteile der Nucleinsäuren (S. 1056), Glykolipide, Glykoproteine usw. (in der Immunologie schreibt man den Kohlenhydratanteilen wichtige Erkennungsfunktionen bei Antigen-Antigen-Reaktionen zu). Aufgrund ihrer vielen Hydroxylgruppen stellen Mono- und Oligosaccharide – in teildeprotonierter Form – wertvolle Komplexliganden für Metall- und Halbmetallkationen dar. Derartige »Zuckerkomplexe« besitzen auch biochemische Bedeutung.

1.6 Stickstoffverbindungen des Kohlenstoff

1.6.1 Überblick

Kohlenstoff bildet binäre Nitride der Zusammensetzung CN, nämlich »Cyan« CN (nur in der Gasphase bei hoher Temperatur stabil), »Dicyan« $(CN)_2$ (Abb. 15.40a) und »Paracyan« (»Polycyan«) $(CN)_x$ (Abb. 15.40f), ferner kohlenstoffreichere Nitride $C_n(CN)_{2n+m}$, die sich wie in Abb. 15.40b, c, d von den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+m} (vgl. S. 1024) durch vollständige Substitution der H-Atome gegen CN-Gruppen ableiten, und kohlenstoffärmere Nitride wie nieder- oder hochmolekulares C_3N_4: N≡C−N=C=N−C≡N (in der Matrix isoliert) sowie Abb. 15.40g. Darüber hinaus existieren eine Reihe wichtiger Cyanverbindungen XCN (X z. B. H, Organyl, Halogen, HO, HS, HSe, H_2N).[9]

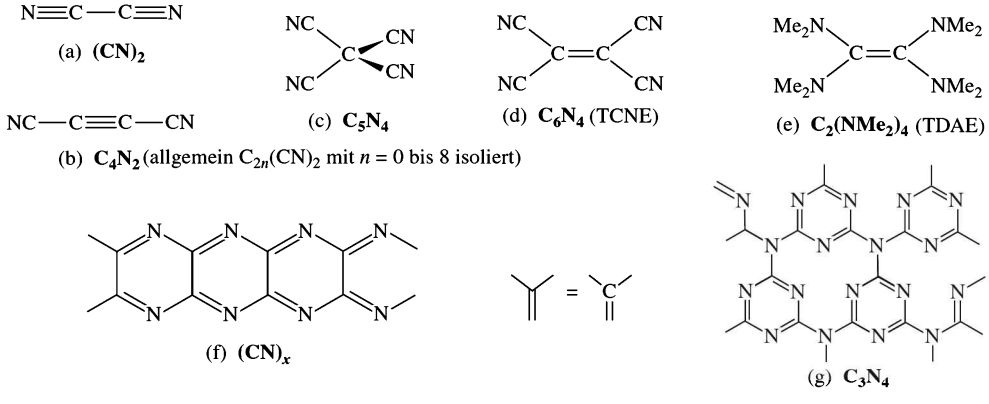


Abb. 15.40

Unter den kohlenstoffreicheren Nitriden wirkt farblos-kristallines Tetracyanoethylen (TCNE) $(NC)_2C=C(CN)_2$ (Abb. 15.40d) bezüglich Ethylen als elektronenreiches Olefin (Nutzung als Oxidationsmittel; bildet CT-Komplexe mit Elektronenakzeptoren); es verhält sich damit umgekehrt wie Tetrakis(dimethylamino)ethylen (TDAE) $(Me_2N)_2C=C(NMe_2)_2$ (Abb. 15.40e), das

[9] Herkunft. Die Bezeichnungen Cyan, Dicyan, Paracyan für CN, $(CN)_2$, $(CN)_x$ oder Cyanid für CN^-, Blausäure für HCN, Halogencyane für HalCN, Cyanat für OCN^-, Cyanamid für H_2NCN beziehen sich auf die Fähigkeit von CN^- mit Eisensalzen tiefblaue Komplexverbindungen (Berliner-, Turnbulls-Blau, s. dort) zu bilden: kyaneos (griech.) = stahlblau; cyanus (lat.) = Kornblume. Die Namen Knallsäure/Isoknallsäure/Fulminate rühren vom explosionsartigen Zerfall der Teilchen HCNO/CNOH/CNO^- unter Knall und Aufblitzen beim Erhitzen: fulmen (lat.) = Blitz. Die Namen Rhodanwasserstoffsäure/Rhodanid HSCN/SCN^- gehen auf die Rotfärbung von Fe^{3+} in Anwesenheit von SCN^- zurück: rhodon (griech.) = Rose.

hinsichtlich $H_2C{=}CH_2$ als elektronenreiches Olefin wirkt (Nutzung als Reduktionsmittel; bildet CT-Komplexe mit Elektronenakzeptoren wie TCNE):

$$TCNE \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} TCNE^- \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} TCNE^{2-}; \qquad TCNE \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} TCNE^+ \overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons} TCNE^{2+}$$

(Das Gleichgewicht $(R_2N)_2C(R_2)_2 \rightleftharpoons 2\,(R_2N)_2C$ liegt im Falle R = Me auf der linken, im Falle R = *i*Pr auf der rechten Seite, vgl. S. 1044).

Die Existenz von kohlenstoffärmeren Nitriden der Zusammensetzung C_3N_4 wird vermutet. Sie sollen wie Paracyan $(CN)_x$ mit (Doppel-)Kettenstruktur (Abb. 15.40f) hochmolekular sein und eine Graphit-verwandte Schichtstruktur (Abb. 15.40g) bzw. eine Si_3N_4-, ZnS- oder Zn_2SiO_4-verwandte Raumstruktur aufweisen. Eine (noch wasserstoffhaltige) Verbindung der ungefähren Formel C_3N_4 wohl des Baus (Abb. 15.40g) entsteht offenbar durch Thermolyse von Cyanursäureamid in Anwesenheit von Hydrazin (s. unten): $(H_2NCN)_3 \longrightarrow C_3N_4 + 2\,NH_3$.

Nachfolgend werden einige CN-haltige Verbindungen XCN (X = H, Hal, Pseudohal, wie z. B. CN, OH, NH_2) besprochen. Anschließend sei kurz auf α-Aminosäuren sowie Nucleobasen eingegangen, welche wichtige biochemische Grundbausteine der Proteine und Gene darstellen, ferner auf die Evolution des Lebens.

1.6.2 Kohlenstoffnitride, Cyanverbindungen

Kohlenstoffnitride $(CN)_n$ ($n = 1, 2, x$). Das linear gebaute Dicyan N≡C−C≡N (»Cyanogen«; D_h-Symmetrie; CN/CC-Abstände 1.15/1.38 Å) wird in der Technik durch Oxidation von Blausäure HCN mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Silberkatalysators bzw. mit Chlor an aktiviertem Kohlenstoff bzw. mit Stickstoffdioxid, im Laboratorium durch Oxidation von Cyanid CN mit Kupfer(II) in wässeriger Lösung gewonnen:

$$2\,HCN \xrightarrow[-\,H_2O,\,2\,HCl\ bzw.\ NO/H_2O]{+\,\frac{1}{2}\,O_2,\,Cl_2\ bzw.\ NO_2} (CN)_2; \qquad 4\,CN^- \xrightarrow[-\,2\,CuCN]{+\,2\,Cu^{2+}} (CN)_2.$$

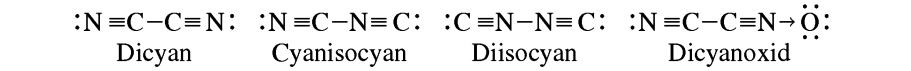
i **Physiologisches.** Blausäure HCN ist sowohl als solche als auch in deprotonierter Form CN^- sowie in Form vieler Derivate XCN hochgiftig (MAK-Wert für HCN = $11\,mg\,m^{-3} \mathrel{\hat{=}} 10\,ppm$, für CN^- = $5\,mg\,m^{-3}$ für $(CN)_2 = 22\,mg\,m^{-3}$. Die Toxizität beruht wie die des Kohlenoxids auf der Blockierung von Eisen im Hämoglobin sowie der Cytochromoxidase durch CN^- (tödliche Dosis = 1 mg CN^- pro kg Körpergewicht; Gegenmittel: $NaNO_2$ zusammen mit $Na_2S_2O_3$ intravenös gespritzt).

Das farblose, giftige (siehe Physiologisches) Gas (Smp. −27.9 °C; Sdp. −21.17 °C; ΔH_f = $+297\,kJ\,mol^{-1}$; MAK-Wert $22\,mg\,m^{-3} \mathrel{\hat{=}} 10\,ppm$) ist in reinem Zustande bis nahe 800 °C metastabil. In Anwesenheit geringer Mengen an Verunreinigungen polymerisiert es jedoch gewöhnlich bei 300–500 °C zu dunkelgefärbtem, festem Paracyan $(CN)_x$ (s. oben), welches seinerseits oberhalb 800 °C unter Depolymerisation in Dicyan, oberhalb 850 °C zunehmend auch in Cyanradikale CN zerfällt. Dicyan verbrennt in Sauerstoff unter starker Wärmeentwicklung zu CO_2 und N_2 (es können Temperaturen bis zu 4800 °C erreicht werden). Kräftige Reduktionsmittel (z. B. Pd/H_2) führen es in CH_3NH_2 über. Als »Pseudohalogen« (vgl. S. 777) disproportioniert $(CN)_2$ analog Chlor in alkalischer Lösung (Bildung von Cyanid CN^- und Cyanat OCN^-):

$$(CN)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow CN^- + OCN^- + H_2O$$

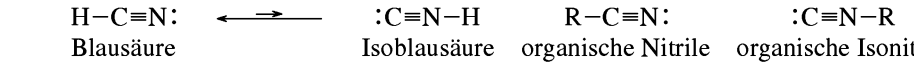
($E^\circ = +0.37\,V$ für $(CN)_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,HCN$; $E^\circ = -0.65\,V$ für $(CN)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,HOCN + 2\,H^+ + 2\,e^-$). In Wasser zersetzt es sich nur äußerst langsam (Bildung von Blausäure HCN, Isocyansäure HNCO, Harnstoff $CO(NH_2)_2$, Oxalsäurebis(amid) $[CO(NH_2)]_2$).

Um 71.2 bzw. 272 kJ energiereicher als Dicyan sind dessen Isomere, das Cyanisocyan bzw. das Diisocyan:



Sie lassen sich in der Gasphase als reaktive Zwischenprodukte geeigneter Eliminierungsreaktionen spektroskopisch nachweisen und in der kondensierten Phase polymerisieren (Cyanisocyan ist unterhalb −30 °C, Diisocyan bei −260 °C metastabil). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang isolierbares Dicyanoxid, ein gemischtes Pseudohalogen.

Hydrogencyane[9]. Der Cyanwasserstoff kommt in zwei tautomeren, miteinander im Gleichgewicht stehenden Formen vor: Blausäure oder Cyanwasserstoff HCN und Isoblausäure oder Isocyanwasserstoff CNH. Das Gleichgewicht liegt völlig auf der Seite der Blausäure; doch lassen sich beide Molekülarten in Form von Komplexen (z. B. $(CO)_5WNCH$ und $(CO)_5WCNH$) sowie in Form organischer Derivate (»Nitrile«, »Isonitrile«) isolieren:



Blausäure lässt sich im Laboratorium leicht durch Ansäuern von Metallcyaniden wie NaCN oder $Ca(CN)_2$ gewinnen ($NaCN + H^+ \longrightarrow HCN + Na^+$). Die technischen Darstellungsprozesse beruhen auf der Hochtemperatur-Umsetzung von Methan und Ammoniak in Anwesenheit von Katalysatoren und gegebenenfalls Sauerstoff (HCN hat sich wohl während der Erdevolution auf analogen Wegen gebildet):

$$CH_4 + NH_3 \xrightarrow[\text{(Degussa-Verf.)}]{1200\,^\circ\text{C, Pt}} HCN + 3\,H_2;\quad CH_4 + NH_3 + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow[\text{(Andrussov-Verf.)}]{1200\,^\circ\text{C/2 bar, Pt/Rh}} HCN + 3\,H_2O.$$

Der linear gebaute Cyanwasserstoff ($C_{\infty v}$-Symmetrie; HC/CN-Abstände 1.066/1.156 Å; Smp. −13.4 °C; Sdp. +25.6 °C) wirkt in Wasser schwächer sauer als Fluorwasserstoff: $HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$ ($K_S = 2.1 \cdot 10^{-9}$) und stellt eine äußerst schwache Base dar: $H–C{\equiv}N + H^+ \rightleftharpoons H–C{\equiv}N–H^+$ (linear). Blausäure ist sowohl als solche wie in deprotonierter Form hochgiftig (siehe Physiologisches). Blausäure bildet mit Luft hochexplosive Gemische und zersetzt sich in wässeriger Löung sehr langsam unter Bildung von Ammoniumformiat ($HCN + 2\,H_2O \longrightarrow NH_3 + HCOOH \longrightarrow NH_4^+HCO_2^-$). In flüssigem Zustand liegt die Säure in dimerer Form $(HCN)_2$ (Abb. 15.41a) als Iminoessigsäurenitril vor, welche sich unter weiterer Addition von HCN auf dem Wege über Aminomalonsäuredinitril $(HCN)_3$ (Abb. 15.41b) leicht in Diaminomaleinsäuredinitril $(HCN)_4$ (Abb. 15.41c) und darüber hinaus in Anwesenheit von Cyanid CN^- unter dem Einfluss von Licht mit kleiner Ausbeute in Adenin $(HCN)_5$ (Abb. 15.41d) verwandeln kann. Man nimmt an, dass Adenin sowie Guanin unter den lebensnotwendigen Nucleobasen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin (vgl. S. 178) im Zuge der »präbiotischen Evolution« ursprünglich auf diese Weise aus Cyanwasserstoff entstanden sind.

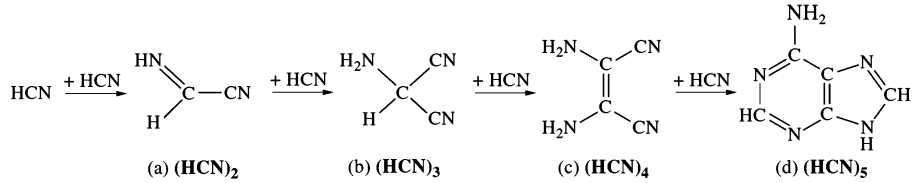


Abb. 15.41

Das – für die Cyanidlaugerei (S. 1710) erforderliche – Natriumcyanid kann technisch durch Überleiten von Ammoniak über geschmolzenes Natrium und Glühen des gebildeten Natriumamids ($Na + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + \frac{1}{2} H_2$) mit Kohle gewonnen werden (»Castner-Keller-Verfahren«):

$$\underset{\text{Natriumamid}}{2\,NaNH_2} \xrightarrow[-\,2\,H_2]{+\,C} \underset{\text{Natriumcyanamid}}{Na_2CN_2} \xrightarrow{+\,C} \underset{\text{Natriumcyanid}}{2\,NaCN}$$

Diese Art der Darstellung von NaCN ist aber rückläufig, weil man NaCN und andere Cyanide bequemer durch Neutralisation von HCN erhalten kann. Als »Pseudohalogenid« bildet das mit CO, N_2, C_2^{2-}, NO^+ isoelektronische Cyanid CN^- (CN-Abstand 1.16 Å) lösliche Alkalisalze (NaCN, KCN, RbCN mit $NaCl^-$ und CsCN, TlCN mit CsCl-Struktur), ein unlösliches Silbersalz (AgCN) sowie Cyano-Komplexe. In letzteren fungiert das CN^--Ion als ein-, zwei- oder sogar dreizähniger Komplexligand. Als einzähniger Ligand ist er stets über das Kohlenstoffatom an Metallzentren koordiniert (z. B. $Fe(CN)_6^{3-/4-}$; vgl. S. 1950). Zweizähnig wirkt er etwa in AgCN (lineare Ketten ··AgCNAgCN ··; S. 1717), $Fe_2(CN)_6^-$ (vgl. S. 1951) und $Ni(CN \cdot BF_3)_4$, dreizähnig in $CuCN \cdot NH_3$ (Schichtpolymere mit Cu_2CNCu-Einheiten).

Man verwendet Cyanwasserstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) insbesondere zur Herstellung von Methylmethacrylat, darüber hinaus zur Darstellung von NaCN, $(ClCN)_3$. Cyanid (Weltjahresproduktion: Hektotonnenmaßstab) dient u. a. zur Herstellung komplexer Cyanide (z. B. $Fe(CN)_6^{3-/4-}$) sowie zur Gewinnung von Ag und Au aus minderwertigen Erzen (leicht erfolgende Oxidation von M = Ag, Au in Anwesenheit von CN^-: $4\,M + 8\,CN^- + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 4\,M(CN)_2^- + 4\,OH^-$; s. dort).

Halogencyane XCN stellen farblose, flüchtige, linear gebaute »Pseudohalogenanaloga« der Interhalogene XX′ dar (CN-Abstände ca. 1.16 Å), die – insbesondere in Anwesenheit von HX – zur Trimerisierung unter Bildung von Cyanursäurehalogeniden $(XCN)_3$ neigen (CN-Abstände ca. 1.34 Å, s. Abb. 15.42)

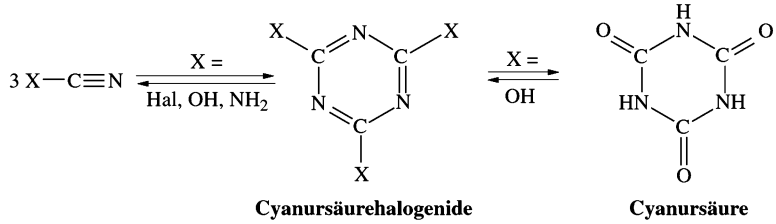


Abb. 15.42

»Chlorcyan« ClCN (Smp. −6.9 °C, Sdp. 13.0 °C), »Bromcyan« BrCN (Smp. 51.3 °C, Sdp. 61.3 °C) und »Iodcyan« ICN (Sblp. 146 °C) entstehen aus NaCN und Chlor sowie Brom bzw. $Hg(CN)_2$ und Iod, »Fluorcyan« FCN (Smp. −82 °C, Sdp. −46 °C) bildet sich durch Thermolyse von $(FCN)_3$, das durch Fluoridierung von trimerem ClCN mit NaF erhalten wird. Halogenisocyane C≡N−X sind unbekannt: es lassen sich jedoch linear gebaute Kationen $X{-}C{\equiv}N{-}X^+$, welche die Isohalogencyangruppierung enthalten, gewinnen: $H{-}C{\equiv}N{-}H^+AsF_6^- + 2\,F_2 \longrightarrow F{-}C{\equiv}N{-}F^+AsF_6^- + 2\,HF$ (in flüssigem HF; Zersetzung der HF-Lösung bei Raumtemperatur gemäß $FC{\equiv}NF^+AsF_6^- + 2\,HF \longrightarrow F_3C{-}NH_2F^+AsF_6^-$); $I{-}C{\equiv}N + I_3^+AsF_6^- \longrightarrow I{-}C{\equiv}N{-}I^+AsF_6^- + I_2$ (in $CFCl_3$).

Hydroxycyane. Ersetzt man in der Blausäure bzw. der Isoblausäure den Wasserstoff durch eine Hydroxylgruppe, so gelangt man zur Cyansäure HOCN (Tautomeres: Isocyansäure OCNH) bzw. zur Isoknallsäure CNOH (Tautomeres: Knallsäure HCNO, s. Abb. 15.43).[9] Das Wasserstoff-Tautomeriegleichgewicht liegt in ersterem Falle auf der Seite der Isocyansäure, in letzterem



Abb. 15.43

Falle auf der Seite der Knallsäure. Nach Berechnungen sinkt die thermodynamische Stabilität der Isomeren in Richtung Isocyansäure > Cyansäure > Knallsäure > Isoknallsäure.

Die mittelstarke Isocyansäure HNCO (farblose Kristalle; Smp. 86.8 °C; Sdp. 23.5 °C; $K_S = 1.2 \cdot 10^{-4}$ CN-Abstand ca. 1.20 Å; HNC/NCO-Winkel ca. 125°/180°) entsteht neben Spuren der Cyansäure HOCN (maximal 3 %) beim Versetzen von Natriumcyanat mit HCl ($NaOCN + HCl \longrightarrow NaCl + HNCO/HOCN$). Sie trimerisiert leicht zu Cyanursäure $(HNCO)_3$ (Abb. 15.43, X = OH), aus der sie durch Pyrolyse wieder zurückgewonnen werden kann. Darüber hinaus bildet sich Isocyansäure in reversibler Reaktion auch bei der Thermolyse von Harnstoff: $(H_2N)_2CO \rightleftharpoons HNCO + NH_3$. Die Salze der Cyan- und Isocyansäure, die Cyanate OCN^- (CN-Abstand ca. 1.21 Å; OCN^- isovalenzelektronisch mit CO_2, N_3^-), gewinnt man im Laboratorium durch Oxidation von Cyaniden CN^- mit PbO oder PbO_2, in der Technik durch trockenes Erhitzen von Harnstoff und Soda: $CO(NH_2)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaOCN + 2\,H_2O$. Das dem »Pseudohalogenid« OCN^- zuzuordnende »Pseudohalogen« OCN—NCO entsteht als thermolabile Spezies bei Bestrahlung von Oxalsäurediazid in Argon bei 10 K: $(N_3)OC—CO(N_3) \longrightarrow OCN—NCO + 2\,N_2$ (die isomeren Pseudohalogene OCN—OCN und NCO—OCN sind unbekannt).

Die schwache, zersetzliche, linear gebaute Knallsäure HCNO (»Formonitriloxid«; giftiges (siehe Physiologisches auf Seite 1053) Gas; organische Derivate: »Nitriloxide« RCNO) kann u. a. aus wässerigen Fulminat-Lösungen mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden ($CNO^- + H^+ \longrightarrow HCNO$). Von ihren Salzen, den Fulminaten CNO^- (isovalenzelektronisch mit OCN^-), die früher als Initialsprengstoffe verwendet wurden, bildet sich AgCNO (»Knallsilber«) in verwickelten Reaktionen aus Salpetersäure, Ethanol und metallischem Silber[9]. Sie lagern sich beim Erwärmen in Cyanate um. Vergleichende Untersuchungen an Cyanaten und Fulminaten führten Wöhler und Liebig 1824 zur Entdeckung der Erscheinung der Isomerie (vgl. S. 357). Die Isoknallsäure HONC (»Carboxim«; organische Derivate: »Fulminate« RONC; richtiger: »Isofulminate«) lässt sich nur in der Tieftemperaturmatrix z. B. durch Bestrahlen von Dibromformoxim $Br_2C=NOH$ gewinnen. Bei längerer Belichtung geht gebildetes HONC in die isomere Isocyansäure HNCO über. Das »Pseudohalogenid« CNO^- lässt sich zum »Pseudohalogen« ONC—CNO entladen.

Thiohydroxycyane. Die Thiocyansäure HS—C≡N (»Rhodanwasserstoffsäure«) konnte wie die Cyansäure HOCN nicht in reiner Form isoliert werden, dagegen die Isothiocyansäure HN=C=S (»Isorhodanwasserstoffsäure«), ein kristalliner, unterhalb 0 °C metastabiler Feststoff (Zerfall in HCN und $H_2C_2N_2S_3$). Das den Salzen zugrundeliegende, linear gebaute, farblose, mäßig toxische (siehe Physiologisches auf Seite 1053) Thiocyanat SCN^- (»Rhodanid«, CN-Abstand 1.15 Å) lässt sich durch Sulfurierung von Cyanat mit Schwefel gewinnen (man kennt auch »Selenocyanat« $SeCN^-$ (CN-Abstand 1.12 Å) und »Tellurocyanat« $TeCN^-$). Thiocyanat bildet lösliche Alkali- und Erdalkali- sowie schwerlösliche Kupfer-, Silber-, Gold-, Cadmium-, Quecksilber- und Bleisalze (das SCN^--Ion verhindert die Iodaufnahme in der Schilddrüse, sodass sich bei übermäßigem Verzehr von Kohl (SCN-haltig) ein »Kohlkropf« ausbilden kann). Als Ligand wirkt SCN^- in Thiocyanato-Komplexen teils einzähnig (z. B. —SCN in $[(NH_3)_5CoSCN]^{2+}$, —NCS in $[(NH_3)_5CoNCS]^{2+}$), teils zweizähnig (z. B. $\rangle$NCS in $\{(SCN)_4Re\}_2(NCS)_2$, —NCS— in $\{(PR_3)ClPt\}_2(SCN)_2$) oder gar dreizähnig (z. B. $\rangle$$SCN^-$ in $\{NCSHg\}_2SCN\{Co(SCN)_4\}$). Analoge Verhältnisse findet man in Cyanato- und Selenocyanato-Komplexen. Die auftretende tiefrote Färbung beim Vereinigen wässeriger Fe^{3+}- und SCN-haltigen Lösungen dient zum Nachweis bei-

der Ionen: $Fe^{3+} + 3\,SCN^- \longrightarrow Fe(SCN)_3$.[9] Thiocyanat lässt sich als »Pseudohalogenid« (S. 777) zum farblosen »Pseudohalogen« Dirhodan N≡C−S−S−C≡N oxidieren ($2\,AgSCN + Br_2 \longrightarrow 2\,AgBr + (SCN)_2$), das oberhalb seines Smp. (−7 °C) zu rotem Pararhodan $(SCN)_x$ polymerisiert (man kennt auch gelbes »Diselenocyan« $(SeCN)_2$ und rotes »Paraselenocyan« $(SeCN)_x$). Man verwendet die Thiocyanate MSCN (M = Na, K, NH_4 in der Phototechnik (Tönen, Sensibilisieren), Galvanotechnik (Glanzbildner für Cu-Bäder), Metallurgie (Extraktion und Trennung von Zn, Hf, Th, Lanthanoide), Textilindustrie (Hilfsmittel zum Färben, Bedrucken, Polyacrylherstellung), chemischen Industrie (Herstellung von organischen Thiocyanaten, Isothiocyanaten (Senfölen), Herbiziden, Fungiziden), analytischen Chemie (Fe^{3+}-Nachweis).

Aminocyane. Ersetzt man in der Blausäure bzw. Isoblausäure den Wasserstoff durch eine Aminogruppe, so gelangt man zum Cyanamid H_2NCN (Tautomeres: Carbodiimid) bzw. Isocyanamid (Tautomere: Diazomethan H_2CNN, Imidoknallsäure HCNNH; s. Lehrbücher der organischen Chemie, s. Abb. 15.44). Die Tautomerie liegt vollständig auf der Cyanamid- bzw. Diazomethanseite (es existieren jedoch organische und anorganische Derivate des Carbodiimids, des Isodiazomethans sowie der Imidoknallsäure). Im Laboratorium entsteht Cyanamid H_2NCN

$$\underset{\textbf{Cyanamid}}{H_2N{-}C{\equiv}N} \rightleftharpoons \underset{\textbf{Carbodiimid}}{HN{=}C{=}NH}; \qquad \underset{\textbf{Isocyanamid}}{C{\equiv}N{-}NH_2} \rightleftharpoons \underset{\textbf{Imidoknallsäure}}{HC{\equiv}N{\rightarrow}NH} \rightleftharpoons \underset{\textbf{Diazomethan}}{H_2C{=}N{=}N}.$$

Abb. 15.44

in Form farbloser, wasserlöslicher Kristalle (Smp. 46 °C; NC/CN-Abstände 1.31/1.15 Å) durch Ammonolyse von Chlorcyan ($NH_3 + ClCN \longrightarrow H_2NCN + HCl$). In der Technik erhält man es aus Kalkstickstoff (Calciumcyanamid) $CaCN_2$, der aus Calciumcarbid und Stickstoff bei ca. 1000 °C gewonnen wird: $CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$ (Näheres S. 1466). Er enthält das linear gebaute Cyanamid-Ion $N{=}C{=}N^{2-}$ (isovalenzelektronisch mit den 16-Elektronenteilchen CO_2, N_2O, NO_2^+, N_3^-, N_2F^+, OCN^-, CNO^-, COF^+, FCN, FC_2^-, C_3^{4-}, BN_2^{3-}), das als »Pseudochalkogenid« durch Säuren (z. B. Kohlensäure) in den »Pseudochalkogenwasserstoff« H_2NCN überführt wird:

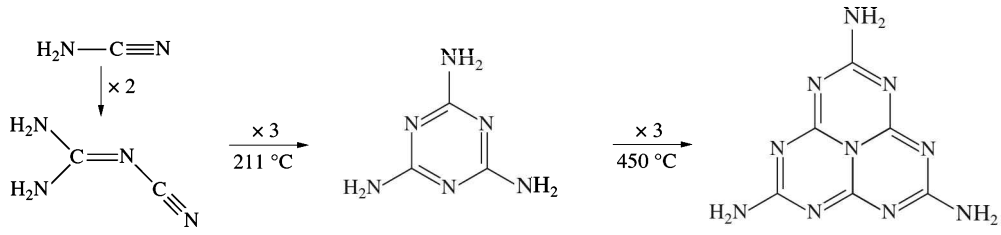
$$CaCN_2 + CO_2 + H_2O \longrightarrow H_2NCN + CaCO_3$$

(Man kennt auch das »Pseudochalkogen« N≡C−N=N−C≡N). Cyanamid ist in wässeriger Lösung bei pH = 5 am stabilsten und verwandelt sich unterhalb pH = 2 und oberhalb pH = 12 unter Wasseraufnahme in Harnstoff ($H_2NCN + H_2O \longrightarrow CO(NH_2)_2$; analog entsteht mit H_2S Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$), bei pH = 7–9 unter Dimerisierung farbloses, bei 211 °C schmelzendes Dicyandiamid (»Cyanoguanidin«) $(H_2N)_2C{=}NCN$. Letztere Verbindung geht in geschmolzenem Zustand unter NH_3-Druck quantitativ in farbloses, bei 345 °C unter Zersetzung schmelzendes Cyanursäureamid (»Melamin«) $(H_2NCN)_3$ über (X = NH_2 in obiger Abb. 15.42), welches sich seinerseits bei 5-stündigem Erhitzen auf 450 °C in Melem $C_6N_7(NH_2)_3$ umwandelt (s. Abb. 15.45). Die Pyrolyse von Melamin bei 1800 °C und 25 kbar führt in Anwesenheit von Hydrazin zum schichtförmigen Trikohlenstofftetranitrid C_3N_4 (nicht rein), dem möglicherweise der auf Seite 1052 wiedergegebene Bau (g) zukommt oder – wahrscheinlicher – eine Struktur analog (g), in welcher jedoch alle Melamindurch Melemeinheiten ersetzt sind.

1.6.3 α-Aminosäuren, Proteine, Nucleobasen, Nucleotide

Unter α-Aminosäuren versteht man im engeren Sinne ca. 20 farblose Verbindungen des Typus $RC\cdot H(NH_2){-}COOH$ (L-konfiguriert; meist zwitterionisch gebaut: $RCH(NH_3^+){-}COO^-$), welche durch Polykondensation unter Bildung von Peptidbindungen gemäß:

$$H_2N{-}CHR{-}CO{-}OH + H_2N{-}CHR'{-}CO{-}OH \longrightarrow H_2N{-}CHR{-}CO{-}NH{-}CHR'{-}CO{-}OH + H_2O$$



Dicyandiamid, Cyanoguanidin | **Cyanursäureamid, Melamin** | **Melem**

Abb. 15.45

die lebensnotwendigen »Polypeptide« (Kondensationsgrad bis 100) sowie »Proteine« (»Eiweißstoffe«; Kondensationsgrad weit über 100; rel. Molmassen bis zu mehreren Millionen) ergeben (Abb. 15.46 gibt Gruppen R der α-Aminosäuren und im Falle von Prolin die gesamte Säure wieder; Asparagin- und Glutaminsäure: R = $HOCOCH_2$ und $HOCO(CH_2)_2$).

H	Glycin	$PhCH_2$	Phenylalanin	HOCHMe	Threonin
Me	Alanin	$HOCH_2$	Serin	H_2NCOCH_2	Aspargin
Me_2CH	Valin	$HSCH_2$	Cystein	$H_2NCO(CH_2)_2$	Glutamin
Me_2CHCH_2	Leucin	$HOC_6H_4CH_2$	Tyrosin	$H_2NCNH(CH_2)_2$	Arginin
EtMeCH	Isoleucin	$MeSCH_2CH_2$	Methionin	$H_2N(CH_2)_4$	Lysin

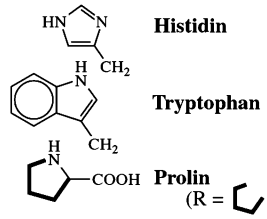


Abb. 15.46

Die biochemische Funktion der Proteine wird hierbei bestimmt (i) durch die Aufeinanderfolge (»Sequenz«) der einzelnen α-Aminosäuren (»Primärstruktur«), (ii) durch die auf H-Brücken des Typs $\rangle N-H \cdots O=C\langle$ zurückgehende rechtsgängige Schraubenanordnung (»α-Helix«) oder Faltung (»β-Faltblatt«; »Sekundärstruktur«) und (iii) durch die Bildung zusätzlicher Bindungsbeziehungen (z. B. Disulfidbrücken) der Stränge aus α-Aminosäuren (»Tertiärstruktur«), darüber hinaus (iv) durch die Verclusterung mehrerer (häufig vier) gemäß (i), (ii) und (iii) strukturierten Polykondensate (»Quartärstruktur«). Man unterscheidet zwischen annähernd kugelförmigen, wasserlöslichen, enzymatisch wirksamen »Sphäroproteinen« (»globulären Proteinen«), des weiteren faserigen, wasserunlöslichen, strukturbildenden »Skleroproteinen« (»Gerüst«-, »Skelett«-, »fibrilären Proteinen«) und schließlich ebenfalls enzymatisch wirkenden »konjugierten Proteinen«; letztere weisen zusätzlich essentielle Nichtproteinkomponenten wie Chlorophyll auf (vgl. Lehrbücher der Biochemie; höhere Organismen enthalten ca. 100 000 bis 1 000 000 verschiedene Proteine). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die »Prionen«, die anders als die bekannten Krankheitserreger (Viren, Bakterien, Parasiten) nicht mit Genen ausgestattet sind, sondern nur aus einem Eiweißstoff mit Unterschieden in der Tertiär- und Quartärstruktur bestehen. Die Prionen können sich im Körper spontan bilden oder von außen (z. B. über die Nahrung) in den Körper gelangen, wo sie das vorliegende wasserlösliche Natur- in wasserunlösliches Prioneneiweiß umwandeln, was dessen Abscheidung (z. B. im Gehirn) und als Folge hiervon eine meist tödlich endende Krankheit (z. B. BSE, Creutzfeld-Jakob-Krankheit) bedingt.

Zu den Nucleobasen zählen neben Uracil die auf S. 178 wiedergegebenen stickstoffhaltigen Ringverbindungen Adenin, Guanin, Cytosin und Thymin. Sie sind die wesentlichen Bestandteile der »Gene«, welche als Datenträger die Vermehrung der Lebewesen und die Synthese der oben erörterten Proteine bewirken (vgl. Lehrbücher der Biochemie). In den »Nucleotiden« (»Nucleinsäuren«), dem Material der Gene, sind die einzelnen Nucleobasen mit jeweils

einem Zuckermolekül (Pentose; vgl. S. 1051) zu Einheiten verknüpft (»Nucleoside«), die ihrerseits esterartig mit Phosphorsäure zu Nucleotid-Monomeren verbunden sind (vgl. S. 2003). Die »Primärstruktur« der Nucleinsäuren stellt sich dann als polymerer Strang mit einem Zucker-Phosphorsäure-»Rückgrat« dar, an dem die Nucleobasen als Seitengruppen hängen. Die auf S. 178 wiedergegebene, zur Stabilisierung der »Sekundärstruktur« wesentlichen »Watson-Crick-Basenpaarungen« Thymin/Adenin bzw. Cytosin/Guanin bewirken eine Parallelanordnung korrespondierender, schraubenartig konformierter Nucleotidstränge (»Watson-Crick-Doppelhelix«, z. B. in Genen).

1.6.4 Evolution des Lebens

Obwohl es an Hypothesen über den – 3.5 bis 3.8 Milliarden Jahren zurückliegenden – »Ursprung des Lebens«, dem die präbiotische Bildung geeigneter organischer Moleküle geringer Komplexität vorausgehen musste, nicht mangelt, ist man auch heute von einer allgemein akzeptierten Theorie der »Evolution des Lebens« noch weit entfernt. Im Jahre 1953 konnte Stanley A. Müller – damals ein Doktorand bei H. Urey (Chicago) – zeigen, dass bei der elektrischen Durchladung einer Atmosphäre aus Methan, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser signifikante Mengen an – lebensnotwendigen – Aminosäuren sowie anderer niedermolekularer Moleküle entstehen. Dieser Sachverhalt hat zu der populären, bereits 1920 von A. I. Oparin und J.-B.-S. Haldane formulierten Vorstellung geführt, dass urzeitliche Ozeane einer »nährreichen Suppe« (»Ursuppe«) geglichen haben. Die Möglichkeit, dass die Erde zur Zeit des Ursprungs des Lebens eine reduzierende Atmosphäre hatte, wird jedoch angezweifelt. Man nimmt heute an, dass die Erde damals eine neutrale Atmosphäre aus N_2 und CO_2 besaß (S. 575).

Nach neueren Vorstellungen von C. Huber und G. Wächtershäuser soll sich die präbiotische Bildung einfacher, die Evolution des Lebens einleitender Moleküle in heißen Vulkanen und ozeanischen Schloten an oxid- und sulfidhaltigen, als Energielieferanten und Katalysatoren wirkenden Gesteinen vollzogen haben. Die als »black smokers« bezeichneten Schlote beförderten in präbiotischen Zeiten heißes schwefelwasserstoffhaltiges Wasser aus dem Erdinneren nach oben, wobei sich die im Wasser enthaltenen Oxide oder Sulfide u. a. des Eisens, Mangans, Kupfers, Zinks an den Wänden in Form poröser, heißer Schichten absetzten. FeS konnte dann etwa Schwefelwasserstoff zu Wasserstoff reduzieren: $FeS + H_2S \longrightarrow FeS_2 + H_2$. Auch wurde Kohlendioxid durch FeS oder Fe_3O_4 zu organischen Hydroxo-, Oxo- oder Carboxylatoverbindungen reduziert: $7\,FeS + 7\,H_2S + 4\,CO_2 \longrightarrow (CH_2COOH)_2 + FeS_2 + 4\,H_2O$ und $Fe_3O_4/CO_2/H_2O$ (350 °C, 10 bar) $\longrightarrow$ u. a. CH_3CH_2OH, CH_3CHO, CH_3COOH, welche möglicherweise Vorprodukte der Fette und Kohlenhydrate waren (heute werden letztere Stoffe von Pflanzen durch Kohlendioxidassimilation erzeugt, S. 1449). Schließlich entstand wohl durch Reduktion von Stickstoff an FeS Ammoniak: $3\,FeS + 3\,H_2S + N_2 \longrightarrow 3\,FeS_2 + 2\,NH_3$, welches im Sinne der oben erwähnten Müller'schen Reaktion in Aminosäuren, den Vorprodukten der Proteine, sowie auf dem Wege über HCN in Nucleobasen (S. 1055) und darüber hinaus in Nucleotide umgewandelt wurde (heute wird das für Lebewesen notwendige Ammoniak zur einen Hälfte von freilebenden Bodenbakterien (z. B. Azobakter, Closterium, Klebsiella, Rhodospivillum) und symbiotisch mit grünen Pflanzen verknüpften Bakterien (z. B. Rhizobien) durch Stickstoffassimilation erzeugt, und zur anderen Hälfte nach Haber-Bosch synthetisiert (S. 751662)). Die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff an amorphen FeS-Fällungen bei 80 °C konnte inzwischen von G. Kreisel und W. Weigand im Laboratorium nachvollzogen werden.

Die weiteren Reaktionsschritte von den durch präbiotische Synthese erzeugten einfachen Molekülen zu den komplexen biologischen Strukturen hin ließen sich bisher nur sehr unzureichend simulieren, so dass Fragen wie folgende nach wie vor unbeantwortet blieben: Wie konnten informationstragende Biopolymere entstehen, obwohl die Hydrolyse solcher Verbindungen auf der geologischen Zeitskala rasch verläuft? Haben Mineralien oder Metallionen die Bildung der Biopolymeren katalysiert? Wie und zu welchem Zeitpunkt wurden homochirale Biomoleküle

erzeugt? Was waren die ersten Moleküle, die in der Lage waren, sich selbst zu reproduzieren, und die dann einer molekularen Evolution unterworfen wurden?

1.7 Metallorganische Verbindungen

Geschichtliches. Erste metallorganische Verbindung: Kakodyloxid $(Me_2As)_2O$ (L. Cadet, 1760); erster Olefinkomplex: Zeisesches Salz $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$ (W. C. Zeise 1827); erster Metallcarbonylkomplex: $[Pt(CO)Cl_2]_2$ (M. P. Schützenberger, 1868); erstes binäres Metallcarbonyl: $Ni(CO)_4$ (L. Mond, 1890); Sandwichkomplexe: $Cr(PhPh)_2$ (F. Hein, 1919); Ferrocen $FeCp_2$ (P. Pauson, S. A. Miller, 1951); Dibenzolchrom $Cr(C_6H_6)_2$ (E. O. Fischer, 1955); erster Carbenkomplex $(CO)_5WCMe(OMe)$ (E. O. Fischer 1964); Mehrfachdecker-Sandwichkomplex $Ni_2Cp_3^+$ (H. Werner, 1972); erster Carbinkomplex $(CO)_4ICrCR$ (E. O. Fischer, 1973); Metallorganyle mit MM-Mehrfachbindungen (u. a. $Dsi_2Sn{=}SnDsi_2$: M. F. Lappert, 1976; $Mes_2Si{=}SiMes_2$: R. West, 1981; $Mes^*C{\equiv}P$: G. Becker, 1981; $RSi{\equiv}SiR$: N. Wiberg/A. Sekiguchi, 2002/2004); Metallorganyle M_pR_n mit Clustern M_p aus Metallatomen (ab ca. 1990).

Verbindungsbestandteile

Verbindungen mit direkter Metall-Kohlenstoff-Bindung werden als »Metallorganische Verbindungen« (»Organometall-Verbindungen«, »Metallorganyle«) bezeichnet (bei Einbeziehung von Nichtmetallen spricht man von »Elementorganylen«; bei Verknüpfung von Metallorganylen mit Biomolekülen von »Biometallorganylen«). Verbindungen, die nur Metalle und Kohlenstoff enthalten, werden zu den auf S. 1021 behandelten »Carbiden« gezählt. Bestandteile der Metallorganyle sind einerseits (ligandenfreie oder ligandenhaltige) Metall- oder Halbmetallatome (Se, Te, P–Bi, Si–Pb, B–Tl, M^{II}, M^{I}, Nebengruppenmetalle, Lanthanoide, Actinoide) und andererseits (gesättigte oder ungesättigte, unsubstituierte oder substituierte) Kohlenwasserstoffe (Alkane, Alkene, Alkine, Aromaten), des weiteren Kohlenwasserstoffreste, die sich von den Kohlenwasserstoffen durch H-Abstraktion ableiten, und schließlich »Derivate« der Kohlenwasserstoffreste wie Silyle SiR_3, Germyle GeR_3, Aminyle NR_2 (»Metallorganische Verbindungen in weiterem Sinne«). Anliegen der Metallorganischen Chemie ist das Studium der Synthesen, Strukturen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metallorganischen Verbindungen.

Tab. 15.4

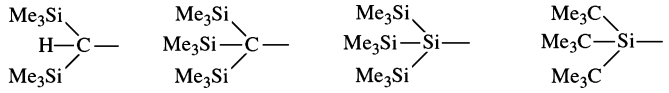
$CHMe_2$	CMe_3	CH_2CMe_3	CH_2SiMe_3	C_7H_{11}	$C_{10}H_{15}$	C_5Me_5
iso-Propyl (*i*Pr)	*tert*-Butyl (*t*Bu)	Neopentyl	Monosyl (Msi)	1-Norbornyl (S. 1024)	1-Adamantyl (S. 1024)	Pentamethylcyclopentadienyl (Cp*)

Raumerfüllende Kohlenwasserstoffreste wie beispielsweise in Tab. 15.4 werden in der Chemie als Schutzgruppen zur Stabilisierung Elementorganischer Verbindungen genutzt. Letzteres gilt in besonderem Maße für die Reste aus Abb. 15.47.

Verbindungstypen

Eine organische Gruppe kann mit einem Metall- oder Halbmetallzentrum über ein, zwei, drei, vier und noch mehr C-Atome verknüpft sein; die Gruppe wirkt dann als Mono-, Di-, Tri-, Tetrahapto-Ligand usw. (charakterisiert durch die Haptizität η^1, η^2, η^3, η^4, usw.). Andererseits kann eine organische Gruppe gleichzeitig zwei, drei, vier und noch mehr Metall- oder Halbmetallzentren binden (charakterisiert durch die Metallbindungszahl μ_2, μ_3, μ_4 usw.).

Alkyl-, Vinyl- sowie Arylreste (s. oben) stellen typische Monohapto-Liganden dar (Cyclopentadienyl ist an Metalle vielfach pentahapto gebunden, s. unten). Von allen Hauptgruppenmetallen und -halbmetallen sowie einigen Nebengruppenmetallen existieren Methylderivate MMe_n



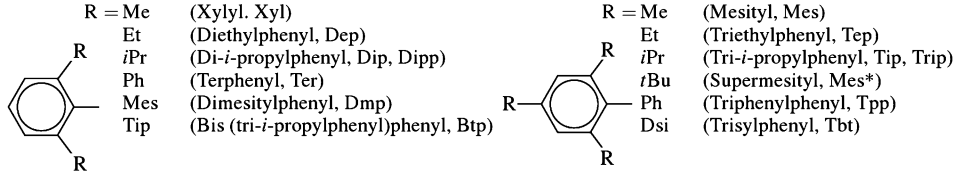
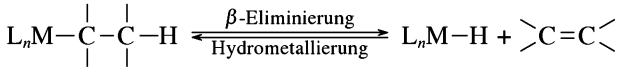


Abb. 15.47

(Stöchiometrie häufig analog MH_n). Die besonders elektropositiven Alkali- und schwereren Erdalkalimetalle bilden salzartige Methylderivate, die leichteren Erdalkalimetalle sowie die Metalle und Halbmetalle der Borgruppe verbrückte, ionisch bis kovalente Methylderivate, die Metalle und Halbmetalle der Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffgruppe unverbrückte, kovalente Methylderivate. Stabiler als die Methyl- sind meist die Phenylderivate, instabiler die Alkylderivate mit β-ständigem Wasserstoff, die gemäß



unter β-Eliminierung zerfallen können. Die Zersetzung lässt sich vielfach umkehren; demgemäß gewinnt man metallorganische Verbindungen vielfach durch »Hydrometallierung«, z. B. Hydroborierung (S. 1246), Hydrosilierung (S. 1140), Hydrostannierung (S. 1191). Der regio- und stereospezifische Verlauf der Hydrometallierung ist ein besonderer Vorteil dieser Synthesemethode.

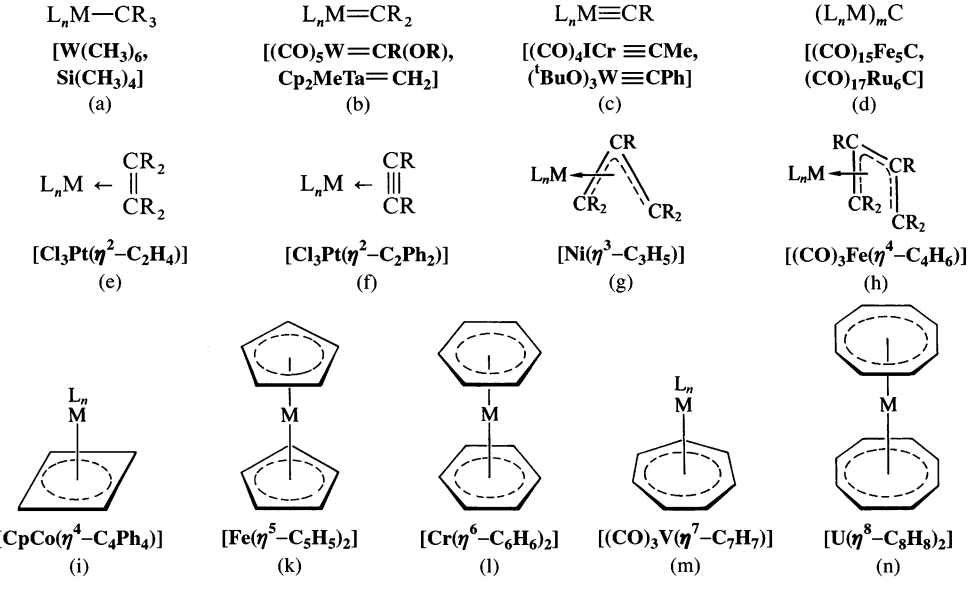


Abb. 15.48 Kohlenwasserstoffkomplexe (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind in den Formeln der letzten Reihe die Kohlenstoffatome durch Ecken symbolisiert).

In analoger Weise wie sich Methyl CH_3 und seine Derivate CR_3 mit Metallen M bzw. – allgemein – Fragmenten L_nM (L = geeigneter Ligand) zu »Methylkomplexen« vereinigen können (vgl. Abb. 15.48a), vermögen die wasserstoffärmeren Teilchen CH_2, CH, C und deren Derivate »Carben-«, »Carbin-« und »Carbido-Komplexe« zu bilden (vgl. Abb. 15.48b, c, d sowie analoge Komplexe von NR_3, NR_2, NR und N, S. 757). Bezüglich weiterer Einzelheiten über Carben- und Carbin-Komplexe siehe S. 2165, 2168 (die Carbido-Komplexe können als molekulare Ausschnitte der metallartigen Metallcarbide beschrieben werden). Komplexe des Kohlenmonoxids, das μ_1-, μ_2- sowie μ_3-koordiniert sein kann, und Komplexe einiger von CO abgeleiteter Monohapto-Liganden (z. B. CNR, CN^-) werden auf S. 2084 und S. 2147 behandelt).

Typische Beispiele für Di- bis Octahapto-Liganden sind die π-gebundenen Ethylene $R_2C{=}CR_2$ (η^2), Acetylene $RC{\equiv}CR$ (η^2), Allyle $R_2C{\cdots}CR{\cdots}CR_2$ (η^3), Butadiene $R_2C{=}CR{-}CR{=}CR_2$ (η^4), Cyclobutadiene C_4R_4 (η^4), Cyclopentadienyle C_5R_5(η^5), Benzole C_6R_6 (η^6), Cycloheptatrienyle C_7R_7 (η^7) und Cyclooctatetraene C_8R_8 (η^8) (vgl. Abb. 15.48e–n). Metallorganyle des Typs k, l, n (des Typs i, m) werden auch als »Sandwich-Verbindungen« (»Halbsandwich-Verbindungen«) bezeichnet. Bezüglich Einzelheiten vgl. Kap. XXXII, Unterkap. 3.3.3, 3.3.4, 3.3.5).

2 Das Silicium

Während der Kohlenstoff der Träger des organischen Lebens ist (S. 994), kann das homologe Silicium als Träger des anorganischen »Lebens« bezeichnet werden. Allerdings empfinden wir das anorganische Geschehen kaum als Leben, da wir als »Kinder des Kohlenstoffs« hinsichtlich der Mannigfaltigkeit und Schnelligkeit biochemischer Umsetzungen verwöhnt sind, und sich das anorganische Leben im Vergleich hierzu in ganz anderen Zeitdimensionen abspielt. Zudem schließt die im Gegensatz zur Metastabilität der meisten Kohlenstoffverbindungen gegen Sauerstoff und Wasser sowie zur Flüchtigkeit des monomeren Kohlendioxids stehende Sauerstoff- und Wasserlabilität vieler Siliciumverbindungen sowie der Nichtflüchtigkeit des polymeren Siliciumdioxids einen der Assimilation und Atmung entsprechenden Kreislauf des Siliciums aus, sodass letzteres in der Natur durch silicatische Gesteinsbildung charakterisiert ist, während alle anderen Verbindungsformen des Siliciums der Experimentierkunst des Chemikers vorbehalten sind und fast durchweg leichter Oxidation und Hydrolyse unterliegen. Bezüglich eines Vergleichs von Kohlenstoff und Silicium als Energieträger der Weltwirtschaft vgl. S. 1067.

2.1 Das Element Silicium

i **Geschichtliches.** Erstmals dargestellt wurde das elementare Silicium (in einer amorphen Form) 1824 durch J. J. Berzelius: Reduktion von SiO_2 mit Kohlenstoff in Anwesenheit von Eisen und anschließendes »Herauslösen« von Fe aus dem gebildeten Eisensilicid mittels Salzsäure ($FeSi_n + 2\,HCl \longrightarrow H_2 + FeCl_2 + n\,Si$) bzw. Reduktion von SiF_4 (in Form von K_2SiF_6) mit metallischem Kalium. Der Name Silicium leitet sich vom lateinischen Namen silex bzw. silicis für Kieselsteine ab. Auch die Bezeichnung Kieselsäure erinnert an diesen Zusammenhang (die engl. Bezeichnung »silicon« soll mit der Endung »on« die Ähnlichkeit von Si mit C und B – engl. »carbon«, »boron« – hervorheben).

i **Physiologisches.** Silicium ist für den tierischen und menschlichen Organismus in elementarer Form ungiftig und übt auf ihn keine Wirkung aus; in gebundener Form ist es als Spurenelement essentiell (vgl. Physiologisches auf Seite 1105). Der menschliche Körper enthält etwa 20 mg kg^{-1} silicatisches Silicium (Haare: 0.01–0.36; Nägel: 0.17–0.54 Gew.-% Si; Ersatz der täglich ausgeschiedenen 5–30 mg Si durch Nahrungsaufnahme). Der Ersatz eines oder mehrerer Kohlenstoffatome in Pharmaka durch Siliciumatome (»Sila-Pharmaka«) kann – wie erste Forschungsergebnisse zeigen – zu spezifischen positiven oder negativen Wirkungsänderungen führen.

2.1.1 Vorkommen

Das Silicium ist nach dem Sauerstoff das meistverbreitete Element, und zwar besteht der uns zugängliche Teil der Erdrinde zu mehr als $\frac{1}{4}$ (26.3 %) seiner Masse aus Silicium. Da der Sauerstoff die Hälfte (48.9 %) der Masse der Erdkruste ausmacht, ist damit das Silicium etwa so häufig wie alle übrigen Elemente zusammengenommen (4 von 5 Atomen der Kruste sind Si bzw. O). Silicium findet sich wegen seiner großen Sauerstoffaffinität zum Unterschied vom homologen Kohlenstoff nie elementar, sondern nur gebunden in Form von Salzen verschiedener, sich vom Anhydrid SiO_2 ableitender Kieselsäuren $m\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$ (Silicate). Besonders weitverbreitet sind im Mineralreich Magnesium-, Calcium-, Eisen- und Aluminiumsilicate (S. 1113f). Auch das Siliciumdioxid SiO_2 kommt in der Natur in verschiedenster Form (Seesand, Kieselstein, Quarz, Bergkristall, Amethyst usw.) vor (S. 1099). Im Pflanzen- und Tierreich ist Silicium ebenfalls anzutreffen. Die Gräser und Halme verdanken z. B. ihre Schärfe, die das Stumpfwerden von Sensen und Sicheln verursacht und zu Hautverletzungen führen kann, sehr harten SiO_2-Kriställchen. Niedere Lebewesen (Diatomeen, Kieselalgen) bauen seit Jahrmillionen formenschönste, von organischer Materie durchdrungene, auf Wasser schwimmende Kieselsäuregerüste (vgl. [7]) mit feinsten Rillen, Vertiefungen und Kanälen auf. Ablagerungen solcher zerfallener Skelette bilden die Kieselgur- oder Infusorienerde.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Silicium besteht aus den Isotopen $^{28}_{14}Si$ (92.23 %), $^{29}_{14}Si$ (4.67 %) und $^{30}_{14}Si$ (3.10 %), wobei sich $^{29}_{14}Si$ für den NMR-spektroskopischen Nachweis eignet. Das künstlich gewonnene Isotop $^{32}_{14}Si$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 650$ Jahre) dient zur Isotopenmarkierung, das durch Neutroneneinfang gebildete kurzlebige Isotop $^{31}_{14}Si$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 2.62$ Stunden) zur quantitativen Si-Bestimmung durch Neutronenaktivierung (S. 2265).

2.1.2 Darstellung

Normales Silicium. Technisch lässt sich Silicium in kompakten Stücken durch Reduktion von Quarz mit Kohle bei hohen Temperaturen (um 2000 °C) im elektrischen Ofen (Lichtbogenreduktionsofen, S. 848) darstellen:

$$690.36\,kJ + SiO_2 + 2\,C \longrightarrow Si + 2\,CO\,.$$

Die Reduktion des Quarzes zu technischem Silicium (Si98 bzw. Si99 mit 98.5 bzw. 99.7 Gew.-% Si) erfolgt auf dem Wege: $SiO_2 + C \longrightarrow SiO + CO$ (vgl. Boudouard-Gleichgewicht, S. 1036), $SiO + 2\,C \longrightarrow SiC + CO$ und $2\,SiC + SiO_2 \longrightarrow 3\,Si + 2\,CO$. Da einerseits der eingesetzte Quarz möglichst vollständig reduziert werden soll, andererseits eine durch überschüssigen Kohlenstoff hervorgerufene Bildung von Siliciumcarbid SiC (S. 1138) unerwünscht ist, muss die Beschickung (der »Möller«) des elektrischen Ofens sorgfältig berechnet werden. Das im elektrischen Lichtbogen aus Quarz und Kohlenstoff (eingesetzt in Form von Koks, Anthrazit, Holzkohle, Torfkoks) gebildete flüssige Silicium (Smp. 1410 °C) sammelt sich am Boden des Ofens an und wird alle ein bis zwei Stunden abgestochen. Auch durch – technisch bisher nicht genutzte – elektrochemische Reduktion von porösen, aus SiO_2-Pulver gepressten Kugeln lässt sich Silicium in geschmolzenem $CaCl_2$ bei 850 °C in umweltfreundlicher Weise (keine CO_2-Bildung) erzeugen. Zur Herstellung von Ferrosilicium (in Form von $FeSi_{90}$ bzw. $FeSi_{75}$ bzw. $FeSi_{45}$: Legierungen aus ca. 90 bzw. 75 bzw. 45 % Si und 10 bzw. 25 bzw. 55 % Fe; vgl. S. 1068) gibt man der Beschickung aus Quarz und Kohle noch Eisenschrott oder -späne zu und verwendet statt der vorgebrannten Kohleelektroden »Söderberg-Elektroden« (vgl. S. 848; der Fe-Mantel der Söderberg-Elektroden, welcher Fe an das Si abgibt, stört im letzteren Falle nicht). Zur Gewinnung von »Calciumsilicium« (Calciumdisilicid $CaSi_2$; ca. 60 % Si, 40 % Ca) reduziert man SiO_2 mit Koks in Anwesenheit von Calciumcarbid: $2\,SiO_2 + 2\,C + CaC_2 \longrightarrow CaSi_2 + 4\,CO$.

Im Laboratorium verwendet man Magnesium oder Aluminium als Reduktionsmittel:

$$SiO_2 + 2\,Mg \longrightarrow Si + 2\,MgO + 292.7\,kJ; \quad 3\,SiO_2 + 4\,Al \longrightarrow 3\,Si + 2\,Al_2O_3 + 618.8\,kJ.$$

Da die Reaktion beim Entzünden des Gemischs unter starker Wärmeentwicklung stürmisch verläuft, muss man sie durch Zumischen eines Überschusses an Quarzsand oder an Magnesium- bzw. Aluminiumoxid mäßigen. Ein Überschuss an Mg ist bei der Reaktion zu vermeiden, da sonst Dimagnesiumsilicid Mg_2Si entsteht: $SiO_2 + 4\,Mg \longrightarrow Mg_2Si + 2\,MgO$.

Man erhält bei erster Darstellungsweise, braunes, pulverförmiges reaktives Silicium, welches durch Auflösen in geschmolzenem Aluminium und Erkaltenlassen dieser Lösung in oktaedrisch kristallisiertes Silicium verwandelt werden kann (das reaktive Silicium besteht aus sehr kleinen, geringfügig durch Fremdsubstanzen – insbesondere Sauerstoff – verunreinigten Siliciumkristallen). Direkt erhält man kristallisiertes Silicium, wenn man bei der zweiten Gewinnungsmethode überschüssiges Aluminium zur Reaktion des Quarzes verwendet, sodass sich das »aluminothermisch« (S. 1334) gebildete Silicium gleich im Aluminiumüberschuss auflösen kann. Die Trennung von Aluminium und auskristallisiertem Silicium erfolgt hier wie im vorigen Fall mit Salzsäure, welche das Aluminium löst und das Silicium ungelöst zurücklässt. Statt Siliciumdioxid kann auch Siliciumtetrafluorid (in Form des Salzes $SiF_4 \cdot 2\,KF = K_2[SiF_6]$; S. 1095) mit überschüssigem Aluminium bei Rotglut oder Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$ mit Zinkdampf umgesetzt werden, wobei Si in schönen Kristallblättchen entsteht:

$$3\,SiF_4 + 4\,Al \longrightarrow 3\,Si + 4\,AlF_3 + 1172.7\,kJ; \quad SiCl_4(g) + 2\,Zn(g) \longrightarrow Si + ZnCl_2 + 19.3\,kJ.$$

Hochreaktives Silicium erhält man durch Umsetzung von $CaSi_2$ (S. 1027) mit HCl, Cl_2 (20–40 °C), $SbCl_3$ oder $SnCl_4$, z. B.:

$$CaSi_2 + 2\,HCl \longrightarrow 2\,Si + H_2 + CaCl_2, \quad CaSi_2 + SnCl_4 \longrightarrow 2\,Si + SnCl_2 + CaCl_2$$

oder durch Reduktion von $SiCl_4$ mit einer »Lösung« von Na in geeigneten aromatischen oder ungesättigten Kohlenwasserstoffen (vgl. S. 1527): $SiCl_4 + 4\,e^- \longrightarrow Si + 4\,Cl^-$.

Reinstes Silicium (z. B. zur Verwendung als Halbleiter, speziell in Transistoren und integrierten Schaltkreisen) gewinnt man durch thermische Reduktion von reinstem Silicochloroform $HSiCl_3$ (gewinnbar nach $Si + 3\,HCl \longrightarrow HSiCl_3 + H_2$, destillative Reinigung) mit Wasserstoff bei 1000 °C (Haupterzeugungsmethode) oder durch Pyrolyse von reinstem Silan SiH_4 (gewinnbar nach $3\,SiF_4 + 2\,Na_3AlH_6 \longrightarrow 3\,SiH_4 + 2\,Na_3AlF_6$) bei 800 °C):

$$HSiCl_3 + H_2 \longrightarrow Si + 3\,HCl \quad \text{bzw.} \quad SiH_4 \longrightarrow Si + 2\,H_2.$$

Die Abscheidung des Siliciums erfolgt hierbei an dünnen, sehr reinen Siliciumstäben, die man zu Stäben von 10–20 cm Durchmesser anwachsen lässt. Für die Reinigung des so gewonnenen Siliciums nutzt man den Sachverhalt, dass Beimengungen in geschmolzenem Silicium leichter löslich sind als in festem. Beim Kristallziehen (»Czochralski-Ziehen« »CZ-Verfahren«, entdeckt von J. Czochralski, 1916) taucht man in das in einem bis zu 300 kg fassenden Quarztiegel bei ca. 1420 °C aufgeschmolzene Silicium einen Si-Impfkristall und zieht ihn so langsam aus der Schmelze, dass kontinuierlich weiteres Silicium an dem wachsenden, schließlich bis zu 30 cm dicken, 2 m langen und 265 kg schweren Stab auskristallisiert. Beim tiegelfreien Zonenschmelzen (»Floating-Zone-Verfahren«, »FZ-Verfahren«; entdeckt von W. G. Pfann, 1952) werden in einem vertikal justierten, argongefüllten Edelstahlzylinder oben ein Rohsiliciumstab und unten ein Si-Impfkristall in Halterungen eingespannt, sodass sie wie Stalaktit und Stalagmit einander gegenüberstehen. Man schmilzt nun das untere Stabende mittels eines flachen, ringförmigen Hochfrequenz-Induktors und sorgt dafür, dass sich eine Brücke aus geschmolzenem Material zwischen Stab und Keim ausbildet. Über diese Schmelzzone, die nur durch die große Oberflächenspannung des flüssigen Siliciums und die elektrodynamischen Kräfte des Hochfrequenzfeldes gehalten und stabilisiert wird, lässt sich nach und nach Silicium vom Vorratsstab zum Keim

transportieren, indem man den Si-Rohstab und dem aus dem Keim hervorgehenden 10 cm dicken Si-Reinstab synchron nach unten führt. Das – gegebenenfalls durch mehrmaliges Kristallziehen oder Zonenschmelzen – gereinigte Silicium enthält $< 10^{-9}$ Atom-% an Verunreinigungen (< 1 Fremdatom unter 10^{10} Si-Atomen). Heute erfolgt 95 % der Weltproduktion nach dem magnetischen CZ-Verfahren (MCZ-Verfahren), wobei sich die magnetischen Felder günstig auf den Temperaturausgleich in der Schmelze auswirken und den Sauerstofftransport zum Reinstsiliciumstab reduzieren (ausgehend vom Quarztiegel gelangt der Sauerstoff in Form von SiO in die Schmelze: $SiO_2 \longrightarrow 2\,SiO$).

Aus den Reinstsiliciumstäben werden ansschließend durch spezielle Sägetechniken ca. 0.2–0.4 mm dicke Siliciumscheiben (»Wafer«) geschnitten, die für die Herstellung von Halbleiterbauelementen (vgl. S. 1067) eingesetzt werden. Die zur späteren Nutzung notwendige Erhöhung der geringen Leitfähigkeit des Siliciums erfolgt durch Dotierung mit Bor, Aluminium Gallium (Bildung von n-Typ-Halbleitern) bzw. Phosphor, Arsen, Antimon (Bildung von p-Typ-Halbleitern; vgl. S. 1672f). Hierzu setzt man dem Silicium im Falle des Kristallziehens vorlegiertes Material zu bzw. führt das Zonenschmelzen in Anwesenheit von Spuren flüchtiger Verbindungen der betreffenden Elemente (z. B. PH_3) durch. Auch wandelt man einige Si-Atome in Reinstsilicium nachträglich durch Beschuss mit thermischen Neutronen in P-Atome um (vgl. S. 2265).

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Das reine kristallisierte Silicium (»α-Silicium«, »Silicium-I«) bildet dunkelgraue, undurchsichtige, stark glänzende, harte, spröde Oktaeder der Dichte 2.328 g cm^{-3}, welche bei 1414 °C unter Volumenminderung schmelzen (vgl. Abb. 15.49) und bei 2477 °C sieden (Si_x ist also wesentlich leichter als C_x zu verflüchtigen). Silicium leitet als Halbleiter etwas den elektrischen Strom, wobei die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt (Näheres vgl. S. 1672; flüssiges Silicium ist ein guter elektrischer Leiter). Die Struktur ist die gleiche wie die des kubischen Diamanten (SiSi-Abstand: 2.352 Å; ber. für Einfachbindung 2.34 Å).

Neben der unter normalen Bedingungen stabilen Form des Siliciums kennt man noch einige Hochdruckmodifikationen dieses Elements. Die unter steigender Druckbelastung erhältlichen Formen weisen hierbei – erwartungsgemäß – wachsende Dichten auf (vgl. hierzu Hochdruckmodifikationen von P, Sb, Bi, Ge, Li–Cs). Zugleich nimmt im Kristallverband die Koordinationszahl KZ nächster Si-Nachbarn von 4 (»halbleitendes Silicium«) bis letztendlich 12 (»metallisches Silicium«) zu. Zunächst verwandelt sich kubisches Silicium-I (α-Silicium, ρ = 2.328 g cm^{-3} mit Diamant-Struktur und tetraedrisch-koordinierten Si-Atomen (KZ = 4; SiSi-Abstand: 2.352 Å) ab 130 kbar gemäß Abb. 15.49 in tetragonales Silicium-II (β-Silicium ; ρ = 3.286 g cm^{-3} mit β-Zinn-Struktur (S. 1162) und verzerrt-oktaedrisch-koordinierten Si-Atomen (KZ = 6; SiSi-Abstände: 4-mal 2.431, 2-mal 2.585 Å). Es geht bei der Druckentlastung in ein metastabiles kubisches Silicium-III (γ-Silicium; ρ = 2.559 g cm^{-3} mit verzerrt-tetraedrisch-koordinierten Si-Atomen über (KZ = 4; SiSi-Abstände: 1-mal 2.306, 3-mal 2.392 Å), das sich seinerseits beim Erhitzen auf 200–600 °C teils in Silicium I (α-Silicium) mit kubischer, teils in Silicium IV (δ-Silicium) mit hexagonaler Diamantstruktur umlagert (KZ jeweils 4; SiSi-Abstände jeweils 2.328 Å; ρ jeweils 2.33 g cm^{-3}. Bei weiterer Druckbelastung entsteht aus Silicium-II ab 200 kbar hexagonales Silicium-V (ρ = 3.56 g cm^{-3} mit In-Bi-Legierungs-Struktur und hexagonal-bipyramidal-koordinierten Si-Atomen (KZ = 8; SiSi-Abstände: 6-mal 2.527, 2-mal 2.373 Å), ab 340 kbar Silicium-VI mit noch unbekannter Struktur, ab 430 kbar hexagonales Silicium-VII (ρ = 4.34 g cm^{-3} mit Magnesium-Struktur, d. h. hexagonal-dichtester Packung der Si-Atome (KZ = 12; SiSi-Abstände 6-mal 2.444, 6-mal 2.510 Å) und ab 780 kbar kubisches Silicium-VIII mit Kupfer-Struktur, d. h. kubisch-dichtester Packung der Si-Atome (KZ = 12; SiSi-Abstände 12-mal 2.362 Å, gemessen bei 870 kbar).

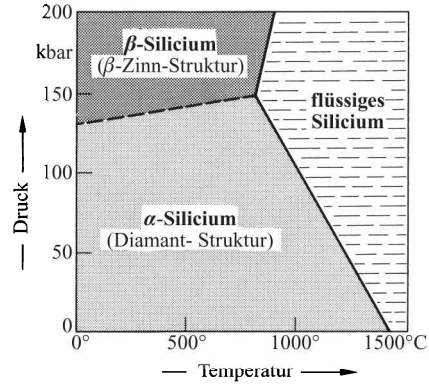


Abb. 15.49 Zustandsdiagramm des Siliciums (Ausschnitt).

Eine »Graphit«-, »Fulleren«- bzw. »Kohlenstoff-Nanoröhren-Form« des Siliciums ist bis jetzt nicht aufgefunden worden. Sie ist auch unwahrscheinlich, da sie $p_\pi p_\pi$-Bindungen voraussetzt, zu deren Bildung das Silicium weit weniger als der Kohlenstoff befähigt ist (S. 1078). Es lassen sich jedoch hochreaktive Formen des Siliciums gewinnen (vgl. Darstellung auf S. 1063). Auch bilden sich durch Laserverdampfung und andere Prozesse aus festem Silicium Silicium-Cluster Si_n mit $n \leq 100$, deren Strukturen – nach ab-initio-Berechnungen – jedoch andere als die der Kohlenstoff-Cluster C_n sind. So weisen Cluster mit kleiner Si-Atomzahl keinen linearen Bau wie entsprechende C-Cluster, sondern einen gewinkelten bzw. käfigartigen Bau auf (z. B. Si_3: gewinkelt; Si_4: bicyclisch; Si_5: trigonal-bipyramidal; Si_6: oktaedrisch; Si_7: pentagonal-bipyramidal; $Si_8/Si_9/Si_{10}$: 2/3/4-fach überkappt-oktaedrisch). Cluster mit größerer Si-Atomzahl sollen andererseits planare benzol- oder naphthalinartige Si_6- bzw. Si_{10}-Baueinheiten enthalten, die übereinander liegen (z. B. im Falle von Si_{60} sechs Si_{10}-Einheiten) und durch SiSi-Bindungen miteinander verknüpft sind. Erwärmt man dünne Siliciumstreifen im Hochvakuum durch elektrische Widerstandsheizung auf Temperaturen von ca. 1390 °C, so erhält man neben geringen Anteilen von Si_2, Si_3, Si_4 und Spuren von Si_5, Si_6, Si_7 zu ca. 95 % Silicium-Atome Si (Triplett-Grundzustand, vgl. C-Atome, S. 996) die – nach Abschrecken zusammen mit Argon auf 10 K – als Reaktionspartner für gleichzeitig ausgefrorene anorganische oder organische Verbindungen genutzt werden (s. unten).

2.1.4 Chemische Eigenschaften

An der Luft verbrennt Silicium wie der homologe Kohlenstoff zum Dioxid, wobei in ersterem Falle deutlich mehr Energie wie in letzterem Falle freigesetzt wird.

$$Si + O_2 \xrightarrow{(a)} SiO_2(\alpha\text{-Quarz}) + 911.6\,kJ; \qquad C + O_2 \xrightarrow{(b)} CO_2 + 398.8\,kJ\,. \quad (15.8)$$

Allerdings erfolgt die SiO_2-Bildung erst bei sehr hohen Temperaturen (> 1000 °C), da die primär gebildete dünne SiO_2-Schicht den weiteren Angriff des Sauerstoffs erschwert. Die Oxidationsschicht entsteht bereits beim Lagern an der Luft und verringert die Reaktivität des Elements nach dessen mechanischer Verkleinerung sehr stark (»Passivierung«, vgl. Aluminium). Das durch Reduktion von $SiCl_4$ mit Na in aromatischen Kohlenwasserstoffen entstehende amorphe, hochreaktive Silicium entzündet sich demgegenüber von selbst an der Luft.

Mit Fluor vereinigt sich Silicium schon bei Zimmertemperatur unter Feuererscheinung ($Si + 2\,F_2 \longrightarrow SiF_4 + 1616.0\,kJ$), mit den übrigen Halogenen beim Erhitzen (bezüglich der Reaktion von Si mit RCl vgl. S. 1138). Amorphes, hochreaktives Silicium setzt sich mit überschüssigem Chlor bereits bei Raumtemperatur zu Chlorsilanen Si_nCl_{2n+2} (Ketten), Si_nCl_n (Ringe) und Si_nCl_{2n-2} (Bicyclen; z. B. $Si_{10}Cl_{18}$) um. Schwefel verbindet sich bei 600 °C mit Silici-

um zum Sulfid SiS_2 ($\Delta H_f = -207\,kJ\,mol^{-1}$, Stickstoff bei 1400 °C zum Nitrid Si_3N_4 ($\Delta H_f = -744.0\,kJ\,mol^{-1}$), Kohlenstoff bei 2000 °C zum Carbid SiC ($\Delta H_f = -65.3\,kJ\,mol^{-1}$). Viele Metalle gehen beim Erhitzen mit Silicium im elektrischen Schmelzofen in »Silicide« (z. B. Ca_2Si, CaSi, $CaSi_2$) über (s. unten). Mit Kupferoxid als Katalysator reagiert Siliciumpulver selbst mit Stickstoff bereits unter vergleichsweise milden Bedingungen (ca. 600 °C) zum vielseitig nutzbaren und mit Wasserdampf bei hohen Temperaturen (1000 °C) zu Ammoniak sowie Siliciumdioxid hydrolysierbaren Nitrid Si_3N_4 ab:

$$3\,Si + 2\,N_2 \xrightarrow{(a)} Si_3N_4 + 744.0\,kJ; \quad Si_3N_4 + 6\,H_2O \xrightarrow{(b)} 3\,SiO_2 + 4\,NH_3. \quad (15.9)$$

Demgemäß »verbrennt« mit CuO versetztes Si-Pulver an der Luft zu SiO_2 und Si_3N_4.

Mit Wasser setzt sich Silicium in exothermer Reaktion – Kohlenstoff demgegenüber in endothermer Reaktion – zum Dioxid und Wasserstoff um:

$$Si + 2\,H_2O \xrightarrow{(a)} SiO_2 + 2\,H_2 + 339.5\,kJ; \; 90.2\,kJ + C + 2\,H_2O \xrightarrow{(b)} CO_2 + 2\,H_2. \quad (15.10)$$

Allerdings ist Silicium trotz seines stark negativen Normalpotentials ($Si + 2\,H_2O \rightleftharpoons SiO_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$; $E^\circ = -0.909\,V$) in allen Säuren praktisch unlöslich, da das primär – selbst mit heißen Säuren – durch Wassereinwirkung gemäß (15.10a) gebildete, in Säure unlösliche SiO_2 den weiteren Angriff der Säure verhindert (der endotherme Prozess (15.10b) ist naturgemäß nur bei hoher Temperatur durchführbar). In heißen Laugen, die SiO_2 anzugreifen vermögen ($SiO_2 + 2\,OH^- \longrightarrow SiO_3^{2-} + H_2O$), löst sich Silicium demgegenüber leicht und exotherm unter Bildung von Silicat und Wasserstoff (451 je kg Si). Entsprechendes gilt auch für HNO_3-haltige Flusssäure HF, in welcher der stabile SiF_6^{2-}-Komplex entsteht. Auch wird das erwähnte amorphe, hochreaktive Silicium von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur quantitativ unter Bildung von Kieselsäure und Wasserstoff angegriffen: Si(amorph) + $3\,H_2O \longrightarrow H_2SiO_3 + 2\,H_2$ (analog erhält man mit Alkoholen ROH oder Carbonsäuren RCOOH Ester $Si(OR)_4$ oder Anhydride $Si(OAc)_4$).

Noch reaktiver als amorphes, hochreaktives Silicium sind die durch Verdampfen von Silicium erhältlichen Triplett-Siliciumatome (s. oben), die in der Argon-Tieftemperaturmatrix mit Elementen (selbst N_2), Elementwasserstoffen (z. B. CH_4, SiH_4, H_2O, NH_3, C_2H_4, C_2H_2, C_5H_6, C_6H_6) und vielen anderen Stoffen (z. B. CH_2O, HCN, CH_3OH, CH_3OCH_3, CH_3Hal) reagieren.

2.1.5 Verwendung, Chips

Technisches Silicium (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient als Legierungsbestandteil von Gusslegierungen des Aluminiums, Kupfers, Titans und Eisens (für Magnete, Werkzeug- und Federstähle) sowie als Ausgangsmaterial für chemische Verbindungen (vgl. etwa Silicone, S. 1146). Ferrosilicium (Weltjahresproduktion: Megatonnenbereich) wird wie Calciumsilicium in großen Mengen als Desoxidationsmittel bei der Stahlherstellung gebraucht. Darüber hinaus setzt man Ferrosilicium bei der Metallgewinnung (z. B. Cr_2O_3 + Ferrosilicium $\longrightarrow$ Ferrochrom) und für silicothermische Prozesse ein.

Hochreines Silicium (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) findet in der Elektronik als Halbleiterelement (S. 1672) oder in Solarzellen einen ständig wachsenden Anwendungsbereich. Man nutzt die Halbleiterwirkung des dotierten Siliciums u. a. beim Bau von »Transistoren«, »integrierten Schaltkreisen« (Halbleiter-Verstärkerelementen) sowie »Gleichrichter«- und »Leuchtdioden« (Umformung von Wechselin Gleichstrom, von Strom in Licht und umgekehrt, S. 1674). Zur arbeitsaufwendigen und kostspieligen Herstellung der hierzu benötigten miteinander verbundenen Schaltelemente aus Defekt- und Überschuss-Halbleitern (»pn-Leitern« sowie »npn-Leitern«; vgl. S. 1674) verfährt man im Prinzip so, dass man dünne n-Siliciumplättchen durch Erhitzen in Sauerstoff oder Wasserdampf oberflächlich anoxidiert und mit einer lichtempfindlichen Photolackschicht (»Photoresist«) überzieht. Dann belichtet man

letztere durch eine Schablone, wodurch die Photoschicht an den bestrahlten Stellen für bestimmte Mittel löslich wird. Dort legt man das n-Silicium frei (Lösen der Photoschicht, Abätzen der SiO_2-Schicht mit HF) und macht es nach Ablösen der restlichen Photoschicht (aber nicht der verbleibenden SiO_2-Schicht) durch Dotierung mit geeigneten Stoffen (Abscheidung von Borgruppenelementen aus der Gasphase) p-halbleitend, sodass insgesamt eine strukturierte p-Halbleiterschicht resultiert. In analoger Weise (Anoxidation, Photolackbeschichtung, Schablonenbelichtung, Lösung und Abätzen, Abscheidung von Stickstoffgruppenelementen bzw. von Metallen wie Al bzw. von Nichtmetallverbindungen wie SiC, SiN) erzeugt man gezielt anders strukturierte Schichten, welche n-halbleitend, leitend (Verknüpfung der n- und p-Regionen) sowie nichtleitend sind. Hierdurch kann man überaus viele pn-Dioden und npn-Transistoren mit µm- bis sub-µm-Strukturierung hoher Präzision in großer Packungsdichte auf kleinen Halbleiterscheibchen (Chips) zu Schaltkreisen integrieren (»Speicherkapazitäten«: $> 16^6$ Bytes pro Chip).

Amorphes Silicium könnte in naher Zukunft nach den Vorstellungen des deutschen Forschers N. Auner neben dem nicht unbegrenzt in Form von Kohle, Erdöl bzw. Erdgas verfügbaren Kohlenstoff (vgl. S. 994) als Energieträger der Weltwirtschaft in wachsendem Maße bedeutungsvoll werden (die Energiedichte [$kJ\,cm^{-3}$] ist für Kohlenstoff und Silicium nahezu gleich). Es würde solarthermisch in sonnenreichen, unbevölkerten Wüstenländern aus konventionellen Sanden (80–90 % α-Quarz) nach zu entwickelnden »kohlenstoffunabhängigen« Verfahren (vgl. S. 1063) gewonnen, dann unproblematisch zu bevölkerten Orten hintransportiert. Dort könnte man ihm durch Oxidation mit Luft oder Wasser gemäß (15.8a), (15.9a) bzw. (15.10a) die gespeicherte Energie entziehen. Hierbei würde – anders als im Falle der Nutzung von Kohlenstoff als Energieträger, der ja ebenfalls bei Fehlen natürlicher Quellen aus seinem Dioxid regeneriert werden müsste – die Bildung des umweltschädigenden Klimagases CO_2 vermieden. Auch entstünde die als Basissubstanz vieler Stoffe genutzte hochdisperse Kieselsäure SiO_2 (s. dort) und das als Keramikmaterial geschätzte Nitrid Si_3N_4 (s. dort). Zudem ließe sich Si_3N_4 gemäß (15.9b) zu Ammoniak hydrolysieren, das nicht nur einen technisch wichtigen Rohstoff darstellt, sondern seinerseits in Stickstoff und Wasserstoff spaltbar ist. Der – auch direkt aus amorphem Silicium und Wasser zugängliche – Wasserstoff ist nach Expertenmeinung der eigentliche Energieträger der Zukunft »vor Ort« (da sein in flüssiger Form zu erfolgender Transport mit großen Unkosten und Gefahren (Knallgasexplosion!) verbunden ist, empfiehlt sich die solarthermische Gewinnung von H_2 aus H_2O in sonnenreichen, unbevölkerten Wüstenländern weniger; die bisherige H_2-Erzeugung aus Kohle, Erdöl, Erdgas ist mit einer CO_2-Bildung verknüpft, vgl. S. 285).

2.1.6 Silicium-Ionen. Silicide

Überblick

Zum Unterschied vom Kohlenstoff (s. dort) sind vom Silicium bisher keine elektrovalenten Verbindungen mit kationischem Silicium bekannt. Kationen Si_n^+ (n bis über 100) bilden sich jedoch aus Siliciumdampf in den Ionenquellen eines Massenspektrometers (vgl. S. 66). Andererseits existieren eine Reihe von Metallsiliciden M_mSi_n (M insbesondere Alkali- und Erdalkalimetalle), in welchen – extrem formuliert – anionisches Silicium Si_n^{m-} vorliegt und die man zu den Zintl-Phasen zählt (vgl. S. 1069).

Silicide

Man kennt u. a. folgende binäre Alkali- und Erdalkalimetallsilicide (»salzartige Silicide«) (s. Tab. 15.5).

Es existieren darüber hinaus siliciumarme Silicide $Li_{22}Si_5$, $Li_{10}Si_3$, $Li_{13}Si_4$, $Li_{14}Si_6$, siliciumreiche Silicide, $M^I{}_6Si_{25}$, $M^I{}_8Si_{44}$, $M^I_{5-12}Si_{136}$ (M^I = Na, K, Rb, Cs) sowie ternäre Silicide wie $BaMg_2Si_2$ oder $Ba_4Li_2Si_6$ mit zwei unterschiedlichen s-Block-Elementen. Bis auf blaues

Tab. 15.5

LiSi	–	$Li_{12}Si_7$	–	–	–	–	–	–
NaSi	$Na_{12}Si_{17}$	–	(Na_4Si_9)	Mg_2Si	–	–	–	–
KSi	$K_{12}Si_{17}$	–	(K_4Si_9)	Ca_2Si	Ca_5Si_3	–	CaSi	$CaSi_2$
RbSi	$Rb_{12}Si_{17}$	–	(Rb_4Si_9)	Sr_2Si	Sr_5Si_3	–	SrSi	$SrSi_2$
CsSi	$Cs_{12}Si_{17}$	–	Cs_4Si_9	Ba_2Si	Ba_5Si_3	Ba_3Si_4	BaSi	$BaSi_2$

$Li_{14}Si_6$ sind sie metallisch grau bis silberhell, hochschmelzend (z. B. $Ca_2Si/CaSi/CaSi_2$: Smp. = 920/1220/1033 °C) und leiten den Strom mäßig bis schlecht. Sie lassen sich aus den betreffenden Elementen unter N_2- und O_2-Ausschluss bei höheren Temperaturen oder durch thermischen Abbau von M^ISi (⟶ siliciumreiche Silicide) gewinnen und enthalten u. a. Silicid-Ionen des Typs Si^{4-} (isolierte Ionen, z. B. in $M^{II}{}_2Si$), Si_2^{6-} (Hanteln, z. B. in $BaMg_2Si_2$ bzw. in $M^{II}{}_5Si_3$ neben Si^{4-}), Si_4^{4-} (Tetraeder, z. B. in M^ISi mit M^I = Na bis Cs sowie in $BaSi_2$), Si_6^{4-} (an einer Seite geöffnete Tetraeder, z. B. in Ba_3Si_4), Si_5^{6-} (planare, gleichseitige Si_5-Ringe, z. B. in $Li_{12}Si_7$ neben Si_4^{2-}-Sternen), Si_6^{10-} (planare, gleichseitige Si_6-Ringe, z. B. in $Ba_4Li_2Si_6$), Si_9^{4-} (überkappte quadratische Antiprismen, z. B. in Cs_4Si_9 bzw. in $M^I_{12}Si_{17}$ neben Si_4^{4-}-Tetraedern), $[Si^{2-}]_x$ (planare Zick-Zack-Ketten, z. B. in $M^{II}Si$), $[Si^-]_x$ (gewellte Sechsringschichten, z. B. in $CaSi_2$; dreidimensionaler Si-Verband, z. B. in LiSi; $SrSi_2$, vgl. S. 745). Bezüglich weiterer Einzelheiten zur Struktur der angesprochenen Silicide vgl. Zintl-Phasen (unten), bezüglich ihrer Protolyse (Bildung von Silanen) S. 1087 und S. 1088, bezüglich ihrer Oxidation (Überführung von Ca_2Si in reaktives Silicium $[Si]_x$ mit Chlorwasserstoff, in Siloxen $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ mit Salzsäure, in Siliciumnitrid $Si_{2-3}N$ mit Ammoniumbromid) S. 1063, 1088 und S. 1135.

Neben den erwähnten mehr oder weniger hydrolyseempfindlichen »salzartigen« Siliciden der Alkali- und Erdalkalimetalle gibt es wie im Falle der homologen Carbide (S. 1021) auch »kovalente« Silicide wie $B_{12}Si_n$ (n = 1–4; vgl. S. 1220) sowie hydrolysebeständige, den Strom mehr oder weniger leitende, weniger hoch als analoge Carbide oder Boride schmelzende, spröde »metallartige« Silicide von fast allen Übergangsmetallen (Ausnahmen: Ag, Au, Zn, Cd, Hg; auch Metalle ab der III. Hauptgruppe bilden keine Silicide). Sie werden durch Zusammenschmelzen der Elemente und – vereinzelt – durch Coreduktion von SiO_2 und Metalloxiden mit Kohlenstoff oder Aluminium dargestellt und weisen die Zusammensetzungen M_nSi bzw. MSi_n (n im Bereich 1 bis 6) auf, z. B.: M_5Si (M = Cu), M_3Si (M = V, Cr, Mo, Mn, Fe, Pt, U), M_2Si (M = Zr, Hf, Ta, Ru, Rh, Ir, Ni, Ce), M_3Si_2 (M = Hf, Th, U), MSi (M = Ti, Zr, Hf, Fe, Ce, Th, Pu), MSi_2 (M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Re). Uran zeigt eine besonders große Verbindungsvielfalt und bildet Beispiele für wesentliche Silicid-Typen, nämlich: U_3Si mit isolierten Si-Atomen (Cu_3Au-Legierungsstruktur; elektrisch analog U_3Si gut leitende Legierungen sind auch V_3Si, Cr_3Si, Mo_3Si mit β-Wolfram-, Fe_3Si mit kubisch-innenzentrierter, Mn_3Si mit kubisch-flächenzentrierter Struktur), U_3Si_2 mit Si_2-Inseln (analog z. B. Hf_3Si_2, Th_3Si_2), USi mit Si-Ketten (analog z. B. TiSi, ZrSi, HfSi, ThSi, CeSi, PuSi), α-USi_2 mit einem Si-Raumverband (analog z. B. α-$ThSi_2$), β-USi_2 mit planar-hexagonalen Si-Schichten (analog bei anderen Actinoiden und auch Lanthanoiden). Wegen ihrer niedrigen Schmelzpunkte und ihrer Sprödigkeit eignen sich Silicide weniger als Hartstoffe[43]. Wegen ihrer Zunderbeständigkeit werden sie aber als Oxidationsschutzschichten auf hochschmelzenden Legierungen verwendet. $MoSi_2$ dient als Werkstoff für elektrische Heizleiter (Betrieb bis 1600 °C an der Luft möglich).

2.1.7 Zintl-Phasen

Bei der Kombination der links im Periodensystem stehenden Alkalimetalle M^I und Erdalkalimetalle M^{II} (I., II. Hauptgruppe) mit rechts stehenden Elementen E (III.–VI. Hauptgruppe) ergeben sich vielfach Halbleiter M_mE_n (M = M^I, $\frac{1}{2}$ M^{II}) mit Elementteilstrukturen, die einen heteropolaren Aufbau der Verbindungen im Sinne von $M^{m+} + E_n^{m-}$ nahelegen. Demgemäß verhalten sich etwa Elementatome E in Verbindungen der Zusammensetzung M^IE strukturell wie Elementa-

tome der nächsthöheren Elementgruppe und mithin so, als wären sie durch Aufnahme eines Alkalimetallelektrons in Anionen E^- übergegangen.

Z. B. bilden Tl-Atome in Natriumthallid NaTl eine Diamantstruktur $[Tl^-]_x$, in deren Lücken die Na^+-Ionen eingebettet sind (analoge Diamantstruktur – zum Teil verzerrt – besitzen auch die Al-, Ga-, In-, Tl-Atomanordnungen in LiAl, LiGa, LiIn, NaIn, $SrAl_2$, $CaIn_2$, $SrIn_2$, $SrTl_2$, $BaTl_2$). Im Natriumsilicid NaSi bilden die Si-Atome negativ geladene, mit den P_4-Tetraedern des weißen Phosphors isoelektronische $[Si^-]_4$-Tetraeder, deren Ladungen durch die zugeordneten vier Na^+-Ionen kompensiert werden (analoge Tetraederstrukturen besitzen viele andere Alkalimetallverbindungen M^IE von Elementen E der IV. Hauptgruppe, z. B. NaGe, NaSn, NaPb, KSi, KGe, KSn, KPb, RbSi, RbGe, RbSn, RbPb, CsSi, CsSn, CsPb). Auch die Schichtstruktur des schwarzen Phosphors (genauer: des As_x-analogen Hochdruckphosphors, S. 850) kann von P-isoelektronischem Si^- ausgebildet werden. Z. B. enthält Calciumdisilicid $CaSi_2$ derartige $[Si^-]_x$-Schichten. Unter den Verbindungen M^IE von Elementen der V. Hauptgruppe bilden etwa die Sb-Atome in Natriumantimonid NaSb negativ geladene, mit Tellurketten Te_x isoelektronische $[Sb^-]_x$-Ketten (analoge P-, As- und Sb-Struktur in LiP, NaP, KP, LiAs, KSb, RbSb, CsSb), von Elementen der VI. Hauptgruppe die Se-Atome in Natriumselenid $NaSe \mathrel{\widehat{=}} Na_2Se_2$ negativ geladene, mit Brommolekülen Br_2 isoelektronische $[Se{-}Se]^{2-}$-Hanteln (analog O-, S-, Se-, Te-Struktur in $M^I{}_2O_2$, $M^I{}_2S_2$, K_2Se_2, Na_2Te_2). Bezüglich weiterer Verbindungen zwischen Alkali- und Erdalkalimetallen und B (S. 1222), C (S. 1021), Si (S. 1068), Ge/Sn/Pb (S. 1165), N (S. 747), P (S. 860), As/Sb/Bi (S. 948), O (S. 565), S (S. 622), Se/Te/Po (S. 701) vgl. bei den jeweiligen Elementen.

Man bezeichnet die angesprochenen Verbindungen aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und Elementen der III.–VI.-Hauptgruppe – falls es sich bei letzteren um ein Metall oder Halbmetall handelt – als »Zintl-Phasen«. Hierunter versteht man ganz allgemein intermetallische Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen zwischen den Legierungspartnern, deren Struktur im Einklang mit einer ionischen Bindungsformulierung steht, wobei die strukturbestimmende Bindigkeit der Atom-»Anionen« untereinander aus der auf S. 143 behandelten (8−N)-Regel folgt (»Regel von Eduard Zintl« in der durch W. Klemm sowie H. Schäfer erweiterten Fassung).

So ergeben sich etwa in Ca_2Si, $BaMg_2Si_2$, CaSi sowie $CaSi_2/BaSi_2$ die Atombindigkeiten von Si^{4-} (isoelektronisch mit Edelgasen), Si^{3-} (isoelektronisch mit Halogenen), Si^{2-} (isoelektronisch mt Chalkogenen) sowie Si^- (isoelektronisch mit Pentelen) nach der (8−N)-Regel (N = Zahl der Atomaußenelektronen = 8,7,6 sowie 5) zu null, eins, zwei sowie drei. Dementsprechend liegt Silicium (vgl. Abb. 15.50a, b, c, d, e) in Ca_2Si als isoliertes Si^{4-}-Ion neben Ca^{2+} vor (anti-$PbCl_2$-Struktur), während es in $BaMg_2Si_2$-Hanteln (vergleichbar mit Cl_2-Molekülen), in CaSi Zick-Zack-Ketten (vergleichbar mit den Elementketten in polymerem Schwefel, Selen, Tellur) sowie in $CaSi_2$ gewelle Sechsringschichten (vergleichbar mit den Elementschichten im grauen Arsen, Antimon, Bismut) bzw. in $BaSi_2$ Siliciumtetraeder (vergleichbar mit weißem Phosphor) bildet. Die unterschiedliche Struktur der Siliciumbaueinheiten analog zusammengesetzter Silicide $CaSi_2$ und $BaSi_2$ geht hierbei auf Gittereffekte zurück. Letztere sind auch dafür verantwortlich, dass die dreibindigen Anionen Si^- im ebenfalls formgleichen $SrSi_2$ einen dreibindigen Netzverband bilden, der bei den mit Si^- isoelektronischen Elementen der V. Hauptgruppe bisher nur bei polymerem Stickstoff (S. 745) beobachtet wurde. Auch planare Anordnungen der Si-Zickzack-Ketten in CaSi zum Unterschied vom helicalen Bau der S_x-, Se_x- und Te_x-Ketten geht auf Gittereffekte zurück.

Bei vielen binären Zintl-Phasen[10] ergeben sich – anders als im Falle der bisher besprochenen – bei ionischer Formulierung keine ganzzahligen, sondern gebrochene Formalladungen für die

[10] Es sind auch ternäre Zintl-Phasen bekannt, die neben elektropositiven Alkali- bzw. Erdalkalimetallen gleichzeitig zwei verschiedene elektronegative Partner enthalten (der zweite elektronegative Partner kann auch ein Element der I. bzw. II. Nebengruppe sein). Letztere bilden meist komplexe Anionen miteinander (z. B. $SiAs_4^{8-}$-Tetraeder in Ba_4SiAs_4, $Te_3Si{-}SiTe_3^{6-}$-Baueinheiten in $K_6Si_2Te_6$ bzw. $CuSb_2^{5-}$-Einheiten (linear) in K_5CuSb_2.

Atome des elektronegativen Legierungsteils. Dies rührt teils daher, dass wie im Falle von Ca_5Si_3 (Formalladung $-10/3$ pro Si) nebeneinander unterschiedliche anionische Baueinheiten vorliegen (isolierte Si^{4-}- neben hantelartigen Si_2^{6-}-Ionen), teils daher, dass wie im Falle von Ba_3Si_4 (Formalladung $-3/2$ pro Si) die anionische Baueinheit Atome unterschiedlicher Bindigkeit und damit unterschiedlicher Ladung enthält (zwei- und drei-bindige Si-Atome; vgl. Abb. 15.50f).

Auch dann, wenn die Bindungssituation in der anionischen Baueinheit nicht durch die »Oktettregel« »(8–N)-Regel«; N = Elementhauptgruppe), sondern durch andere Elektronenabzählregeln zu beschreiben ist, ergeben sich gebrochene Formalladungen für die Atome der betreffenden Bindungseinheit. So stehen von den 34 Außenelektronen des gleichseitigen planaren Si_6^{10-}-Ringanions in $Ba_4Li_2Si_{10}$ (Formalladung $-6/10$ pro Si; $\approx D_{6h}$-Symmetrie) 24 Elektronen für 6 σ-Bindungen und sechs n-Elektronenpaare zur Verfügung (Abb. 15.50g), während die verbleibenden 10 Elektronen – entsprechend der »Aromatenregel« (»$(4n+2)$-Regel«; n = ganze Zahl, vgl. S. 1024) – ein aromatisches 10 π-Elektronensystem bilden ($n = 2$). Analoge Ringstrukturen besitzen die mit Si_6^{10-} isovalenzelektronischen Ionen Ge_6^{10-}, P_6^{4-} und As_6^{4-} in $Ba_4Li_2Ge_{10}$, K_4P_6, Rb_4P_6, Cs_4P_6, Rb_4As_6. Des weiteren kommt dem gleichseitig-planaren Ring-Anion Si_5^{6-} (vgl. Abb. 15.50h; $\approx D_{5h}$-Symmetrie), das in $Li_{12}Si_7$ (Formalladung $-7/12$ pro Si) neben Si_4^{2-}-Sternen vorliegt, ein aromatisches 6 π-Elektronensystem ($n = 1$) zu (mögliche Ionenverbindungsformel: $[Li^+]_9[Li_3^+]_5[Si_4^{2-}]\ [Si_6^{5-}]_2$). Mit Si_5^{6-} isoelektronische Ge_5^{6-}-Ringe liegen in $Li_{11}Ge_6$ vor.

Schließlich ist die Struktur des überkappt-antiprismatischen Si_9^{4-}-Clusteranions in Cs_4Si_9 (vgl. Abb. 15.50i; Formalladung $-4/9$ pro Si; C_{4v}-Symmetrie) über die – für Elektronenmangelverbindungen gültige – »Wade'sche Clusterregel« (»$(2n+m)$-Regel« ; n = Zahl der Clusteratome, m = gerade Zahl) ableitbar (die nach Abzug der neun n-Elektronenpaare = 18 Elektronen von den vorhandenen 40 Außenelektronen verbleibenden 22 Elektronen reichen nicht für Zweielektronen-Zweizentren-Bindungen zwischen allen benachbarten Si-Atomen aus, sodass also Elektronenmangel herrscht)[11]. Analoge Clusterstrukturen bilden auch die mit Si_9^{4-} isoelektronischen Ionen Ge_9^{4-}, Sn_9^{4-} und Pb_9^{4-} in Rb_4Ge_9, Cs_4Ge_9, $M^I_{12}(Sn_9)(Sn_4)_2$, Rb_4Pb_9, Cs_4Pb_9.

Ausnahmen beobachtet man auch dann, wenn die Elektronegativitätsdifferenz der Legierungspartner in MM'_n gering ist (M = Li bzw. Mg und M′ = Element der III. bzw. schweres Element der IV. und V. Hauptgruppe) oder wenn der Anteil eines Legierungspartners besonders hoch ist. So enthalten etwa die alkalimetallreichen Lithiumsilicide $Li_{22}Si_5$ bzw. $Li_{10}Si_3$ (Formalladungen $-22/5$ bzw. $-10/3$ pro Si) isolierte Si-Atome und die Silicide $Li_{14}Si_6$ bzw. $Li_{13}Si_4$ (Formalladungen $-14/6$ bzw. $-13/4$ pro Si) Si_2-Hanteln (in $Li_{13}Si_4$ zusammen mit Si-Atomen). In den alkalimetallarmen Siliciden $M^I{}_6Si_{25}$, $M^I{}_8Si_{44}$ bzw. $M^I{}_{5-12}Si_{136}$ (M^I = Na, K, Rb, Cs) liegen wie in elementarem Silicium dreidimensionale Si-Raumnetzverbände vor, deren Lücken Alkalimetallionen besetzen (»Clathratstrukturen«), vgl. S. 591).

Die Bindungen zwischen den elektropositiven und elektronegativen Verbindungspartnern der Zintl-Phasen stellen Übergänge zwischen der Metall- und Ionenbindung dar. Die Verbindungen mit den Halbmetallen der VI. Hauptgruppe sind in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den typischen Salzen aus Alkali- bzw. Erdalkalimetallen und Nichtmetallen der VI.

---

[11] Nach den Wade'schen Regeln führen im Falle eines neutralen oder geladenen nackten Elementclusters ($2n+m$) Clusterelektronen (= Summe der Außenelektronen aller Clusteratome, abzüglich zwei Elektronen (n-Elektronenpaar) für jedes Atom) zu geschlossenen Clustern (»*closo*-Cluster«), falls $m = 2$ ist. Hierbei besetzen 5,6,7,8,9,10 Clusteratome die Ecken einer trigonalen Bipyramide, eines Oktaeders, einer pentagonalen Bipyramide, eines Dodekaeders, eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas, eines zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas. Bei $m = 4$ (»*nido*-Cluster«) fehlt eine Ecke, bei $m = 6$ (»*arachno*-Cluster«) fehlen zwei Ecken des *closo*-Clusters (bezüglich Einzelheiten vgl. S. 1234). Dem Clusterion Si_9^{4-} kommt hiernach gemäß seiner $22 = (2n+m) = 2\times9+4$ Clusterelektronen eine *nido*-Struktur zu (zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma abzüglich einer Kappe = überkapptes quadratisches Antiprisma; ebenfalls gewonnenes *closo*-Si_9^{2-} ist verzerrt-dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch gebaut). In analoger Weise ergibt sich für das auf S. 947 behandelte Kation Bi_5^+ (14 Clusterelektronen, $m = 4$) eine *nido*-Struktur (Oktaeder –1 Kappe = quadratische Pyramide), für Bi_5^{3+} (12 Clustelektronen, $m = 2$) eine *closo*-Struktur (trigonale Bipyramide; die mit Bi_5^{3+} isovalenzelektronischen Ionen Ge_5^{2-}, Sn_5^{2-}, Pb_5^{2-} haben analogen Bau), für Bi_6^{2+} (16 Clusterelektronen, $m = 4$) eine *nido*-Struktur (pentagonale Bipyramide –1 Kappe = verzerrtes Oktaeder), für Bi_6^{2+} (22 Clusterelektronen, $m = 6$) eine *arachno*-Struktur (zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma –2 Kappen = quadratisches Antiprisma).

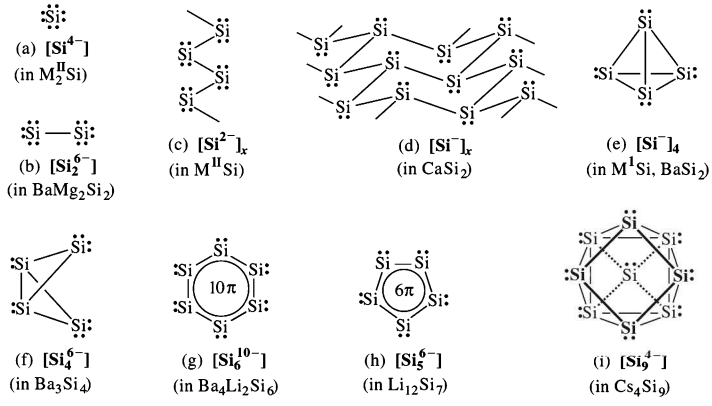


Abb. 15.50 Siliciumbaueinheiten in einigen Siliciden.

und VII. Hauptgruppe noch sehr ähnlich. Die Legierungen mit Elementen der V. Hauptgruppe erhalten mit wachsender Ordnungszahl des Elements zunehmend metallisches Aussehen und Leitvermögen. Dieser Gang setzt sich bei den intermetallischen Phasen mit Elementen der IV. und III. Hauptgruppe verstärkt fort. Insbesondere in letzteren Fällen stellt eine ionische Verbindungsformulierung natürlich eine extreme Bindungsbeschreibung dar.

Der für alle Zintl-Phasen typische negativierte Bindungszustand eines Legierungspartners dokumentiert sich nicht nur in der Verbindungsstruktur, sondern u. a. auch in der Mischkristallbildung einiger Zintl-Phasen mit »echten« Salzen (z. B. enthält $Sr_3SnO = Sr_2Sn \cdot SrO$ isolierte Sn^{4-}- neben O^{2-}-Ionen) bzw. in der Löslichkeit mancher Zintl-Phasen in polaren Medien wie flüssigem Ammoniak (z. B. Bildung von $Na(NH_3)_n^+$-Kationen und Pb_9^{4-}-Anionen aus Na_4Pb_9 in fl. NH_3) oder in der – für Salze typischen, für Legierungen atypischen – Volumenverminderung bei der Bildung aus den Elementen sowie der hohen hierbei freiwerdenden Bildungsenthalpie.

2.1.8 Silicium in Verbindungen

Oxidationsstufen und Koordinationszahlen

Gebundenes Silicium ist im allgemeinen vierwertig, wobei es meist die Oxidationsstufe +IV wie in SiH_4, SiF_4, SiO_2, Si_3N_4 oder SiC, seltener die Oxidationsstufe −IV wie in Ca_2Si aufweist. Zweiwertig tritt es mit der Oxidationsstufe +II u. a. in den Verbindungen SiH_2, SiF_2, $SiCl_2$, SiO oder SiS auf, die nur bei hohen Temperaturen zugänglich sind und unterhalb 1000 °C disproportionieren. Mit der Matrixtechnik kann man sie bei tiefen Temperaturen isolieren (bezüglich bei Raumtemperatur isolierbarer Silylene SiX_2 vgl. S. 1077). Entsprechendes gilt für drei- und einwertiges Silicium der Oxidationsstufen +III und +I (z. B. Bildung von SiH und SiH_3 neben SiH_2 durch Photolyse von SiH_4 in der Argon-Tieftemperaturmatrix). Beispiele für drei-, zwei- und einwertiges Silicium mit den Oxidationsstufen −III, −II und −I sind etwa die »Silicide« $BaMg_2Si_2$, CaSi und $CaSi_2$:

$$\overset{-IV}{Ca_2Si} \quad \overset{-III}{BaMg_2Si_2} \quad \overset{-II}{CaSi} \quad \overset{-I}{CaSi_2} \quad \overset{\pm 0}{Si} \quad \overset{+I}{(SiCl)_x} \quad \overset{+II}{SiO} \quad \overset{+III}{Si_2Cl_6Si} \quad \overset{+IV}{SiO_2}$$

Als Koordinationszahlen betätigt Silicium in seinen Verbindungen eins (z. B. in matrixisoliertem :Si≡O), zwei (linear in matrixisoliertem O=Si=O; gewinkelt in gasförmigem :SiX_2), drei (planar in $R_2Si{=}Y$; pyramidal in $\cdot SiX_3$), vier (tetraedrisch in SiX_4, Quarz SiO_2, Silicium-I; wichtigste Koordinationsgeometrie), fünf (trigonal-bipyramidal in $PhSi(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$; quadratisch-pyramidal in $FSi(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$), sechs (oktaedrisch in SiF_6^{2-}, Stishovit SiO_2, Silicium-II), sieben (dreifach-überkappt-tetraedrisch in $HSi(o\text{-}C_6H_4CH_2NMe_2)_3$), acht

(kubisch in Mg_2Si, hexagonal-bipyramidal in Silicium-V; vierfach-überkappt-tetraedrisch in $H_2Si\{o,o\text{-}C_6H_3(CH_2NMe_2)\}_2$), neun (überkappt-quadratisch-antiprismatisch in $\mu_8\text{-}SiCo_9(CO)_{21}^{2-}$), zehn (pentagonal-prismatisch in Cp_2^*Si, kompliziert in $TiSi_2$, $CrSi_2$), zwölf (näherungsweise antikuboktaedrisch in Silicium-VII).

Vergleich von Silicium und Kohlenstoff

Allgemeines. Bezüglich ihrer Bindungsverhältnisse und Chemie weisen Kohlenstoff und Silicium sowohl Analogien als auch Diskrepanzen auf. Analogie besteht z. B. in der s^2p^2-Elektronenkonfiguration beider Atome im Grundzustand ($^3P_0$-Grundterm; vgl. S. 101) und in der jeweils etwa gleich großen Energiedifferenz zwischen s- und p-Valenzorbital (5.3 bzw. 5.4 eV; vgl. Tab. 5.5). Auch bilden Kohlenstoff und Silicium in der Regel analog zusammengesetzte Verbindungen (z. B. EH_4, E_2H_6, EX_4, EO, EO_2), die hinsichtlich ihrer Eigenschaften zudem in mancher Beziehung verwandter sind, als analog zusammengesetzte Verbindungen der rechts von Si/C stehenden Elementpaare N/P, O/S und F/Cl.

Zum Beispiel weisen die Wasserstoffverbindungen NH_3, H_2O, HF innerhalb der Hydride EH_3, EH_2, EH von Elementen der V., VI. und VII. Hauptgruppe anomal hohe Schmelz- und Siedepunkte auf (vgl. S. 175), wogegen in der IV. Hauptgruppe CH_4 hinsichtlich dieser Eigenschaft nicht aus der Reihe der homologen Wasserstoffverbindungen EH_4 herausfällt (Sdp. für $CH_4/SiH_4/GeH_4/SnH_4/PbH_4 = -161.5/-112.3/-88.4/-52.5/-13\,°C$). Auch nimmt in der V. und VI. Hauptgruppe die Dissoziationsenergie DE der EE-Einfachbindungen beim Übergang von $H_2N\text{–}NH_2$ bzw. HO–OH zu dem schwereren Homologen $H_2P\text{–}PH_2$ bzw. HS–SH entgegen der Regel zu (vgl. S. 339), während sich diese im Falle der Wasserstoffverbindungen $H_3E\text{–}EH_3$ der Elemente der IV. Hauptgruppe – der Erwartung entsprechend – in Richtung $H_3C\text{–}CH_3$, $H_3Si\text{–}SiH_3$ erniedrigt (DE für $C_2H_6/Si_2H_6/Ge_2H_6$ ca. 370/310/250 kJ mol^{-1}).

Des weiteren besitzt Silicium analog Kohlenstoff eine ausgesprochene Tendenz zur Bildung von Elementketten-, -ringen und -netzwerken wie u. a. aus den polymorphen Siliciummodifikationen Si_n (S. 1066), den Siliciden Si_n^{p-} (S. 1068), den Silanen Si_nH_p (S. 1087) und ihren Organylderivaten (S. 1149), den Halogensilanen Si_nX_p (S. 1092) und einer Reihe niedrigwertiger Sauerstoffsäuren des Siliciums hervorgeht.

Die Diskrepanzen der Eigenschaften von Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen gehen andererseits – wie bei den Verbindungen der links und rechts von C/Si im Periodensystem stehenden Elementpaare B/Al, N/P, O/S, F/Cl – u. a. auf die deutliche Erniedrigung der Elektronegativität (S. 157), die Verringerung der Hybridisierungswilligkeit des s-Valenzorbitals (S. 399), die Abnahme der Neigung zur Ausbildung von π-Bindungen (S. 1078) sowie die Zunahme der Möglichkeit zur Ausbildung von Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen beim Übergang vom leichteren zum schwereren Element zurück. Als Folge hiervon unterscheiden sich gesättigte Silane $\gtrless$SiX, hypovalente Silane SiX_n ($n = 3,2,1$)[12], ungesättigte Silane $\diagup$Si=Si$\diagdown$, –Si≡Si–, sowie hyperkoordinierte Silane SiX_n ($n = 5,6,7,8$)[12] und ihre schweren Homologen hinsichtlich der strukturellen, elektronischen und chemischen Eigenschaften auffallend von den homologen Kohlenstoffverbindungen (hypervalente C-Verbindungen mit elektronegativen Resten X sind unbekannt).

In der Tat ist es eher das von Kohlenstoff und seinen Verbindungen abweichende Verhalten des Siliciums und seiner Verbindungen, das siliciumhaltige Massengebrauchsgüter wie Halbleiter (S. 1067), Silicate (Beton, Ton, Keramik, Gläser, Wasserglas) bzw. Silicone nützlich machen. Wie nachfolgend näher erläutert wird, können die Diskrepanzen zwischen Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen im einzelnen so eingreifend sein, dass sich die Gruppenverwandtschaft beider Elemente gegebenenfalls nur noch schwer erkennen lässt. Tatsächlich fällt aber jeweils lediglich eine besonders starke Eigenschaftsänderung ins Auge, die sich – schwächer ausgeprägt, doch vielfach sogar gleichsinnig – bei den schwereren Homologen des Siliciums fortsetzt.

[12] hypo (griech.) = unter, weniger als gewöhnlich; hyper (griech.) = über, mehr als gewöhnlich.

Gesättigte Verbindungen. Das Silicium der Silane SiX_4 ist zwar analog dem Kohlenstoff der Alkane CX_4 tetraedrisch (bzw. bei ungleichen Substituenten X verzerrt-tetraedrisch) koordiniert, doch führt der beim Übergang von CH- zu SiH-Bindungen aufgrund der Tatsache, dass die Elektronegativität von Wasserstoff (2.20) zwischen der von Kohlenstoff (2.50) und Silicium (1.74) liegt, zur Umkehr (!) der Bindungspolarität. Methan CH_4 und Silan SiH_4 mit den charakteristischen Gruppierungen $C^{\delta-}-H^{\delta+}$ und $Si^{\delta+}-H^{\delta-}$ weisen demzufolge unterschiedliche Reaktivitäten auf (z. B. Wasserstoffentwicklung bei Einwirkung der Säure H^+ nur in letzterem Falle). Ganz allgemein ist der Übergang von CX- zu SiX-Bindungen mit einer deutlichen Änderung der Bindungspolaritäten verbunden (Polaritätsumkehr für X = H, B, Ge, P, As, Te, I, At). Sie hat im Falle elektronegativerer Elemente X vergleichsweise kurze SiX-Bindungsabstände, hohe SiX-Bindungsenergien, große SiXSi-Bindungswinkel sowie kleine X-Basizitäten in Verbindungen mit SiX- oder SiXSi-Gruppierungen bzw. große XH-Aciditäten in Verbindungen mit SiXH-Gruppierungen zur Folge.

So vergrößern sich die Bindungswinkel α an N und O beim Übergang von den Methyl- zu den Silylverbindungen des Stickstoffs bzw. Sauerstoffs (pyramidales Trimethylamin $(CH_3)_3N$ mit $\alpha = 110.6°$; planares Trisilylamin $(SiH_3)_3N$ mit $\alpha = 120°$; gewinkelter Dimethylether $(CH_3)_2O$ mit $\alpha = 111.5°$; gewinkelter Disilylether $(SiH_3)_2O$ mit $\alpha = 144.1°$). Des weiteren ist die Bindungsenergie der SiN-, SiO- bzw. SiF-Einfachbindung (ca. 335, 444, 595 kJ mol^{-1}) größer als die der CN-, CO- bzw. CF-Einfachbindung (ca. 305, 358, 489 kJ mol^{-1}) und die Länge ersterer Bindungen kleiner, als es – trotz Berücksichtigung der Schomaker-Stevenson-Korrektur (S. 159) – der Summe der kovalenten Radien der an den Bindungen beteiligten Atome entspricht. Schließlich stellt Trisilylamin $(SiH_3)_3N$ eine schwächere Base als Trimethylamin $(CH_3)_3N$, Silanol H_3SiOH eine stärkere Säure als Methanol H_3COH dar.

Man hat zur Erklärung des auffallendes Gangs der betreffenden Elementeigenschaften beim Übergang von den vierwertigen gesättigten Kohlenstoff- zu analogen Siliciumverbindungen die – beim Kohlenstoff nicht gegebene – Möglichkeit zur Betätigung von d-Atomorbitalen der Valenzschale beim Silicium und damit zur Ausbildung von $d_\pi p_\pi$-Bindungen neben σ-Bindungen zwischen Si und X herangezogen (»Doppelbindungen« mit σ- und π-Bindungsanteil). Die Mesomerieformel [a ⟷ b] beschriebe dann die Bindungsverhältnisse des Disilylethers $(SiH_3)_2O$, wobei der vergleichsweise kurze SiO-Abstand und große SiOSi-Winkel im deutlichen Gewicht der Grenzformel (b) mit formal sp-hybridisiertem O-Atom zum Ausdruck käme.

$$\left[\underset{\text{(a)}}{H_3Si-O-SiH_3} \longleftrightarrow \underset{\text{(b)}}{H_3Si=O=SiH_3}\right]$$

Tatsächlich belegen aber ab initio Kalkulationen nur eine geringe d-Atomorbitalbeteiligung an der Bildung des Molekülorbitals einer SiX-Bindung und damit ein sehr geringes Gewicht der Grenzformel (b). Man führt demgemäß die kurzen Bindungen und hohen Bindungsenergien auf die große Polarität der SiX-Bindungen zurück (»Doppelbindungen« mit kovalentem und elektrovalentem Bindungsanteil). Offensichtlich berücksichtigt die Schomaker-Stevenson-Gleichung die durch Bindungspolarität verursachte SiX-Abstandsverkürzung nicht in ausreichendem Maße (bessere Resultate liefert die Haaland-Gleichung, S. 159). Die Deprotonierung von Silanol H_3SiOH wird dann als Folge einer hiermit verbundenen SiO-Polaritätserhöhung erleichtert, die Protonierung des Amins $(H_3Si)_3N$ als Folge einer SiN-Polaritätserniedrigung erschwert. Analoges – aber offensichtlich in deutlich geringerem Ausmaße – gilt für H_3COH und $(H_3C)_3N$.

Auch die Winkelaufweitungen z. B. beim Übergang von Dimethyl- zu Disilylether oder von Trimethyl- zu Trisilylamin lassen sich über eine Erhöhung der Bindungspolaritäten deuten. Im Sinne der Mesomerieformel [a ⟷ c],

$$\left[\underset{\text{(a)}}{H_3Si-O-SiH_3} \longleftrightarrow \underset{\text{(c)}}{H_3Si^+O^{2-}SiH_3^+}\right]$$

nehmen etwa die SiO-Bindungen von Disilylether $(SiH_3)_2O$ eine Mittelstellung zwischen reiner Kovalenz (erwarteter Winkel Si–O–Si 109.5°) und reiner Elektrovalenz (erwarteter Winkel $Si^+\ O^{2-}\ Si^+$ 180°) ein (gefundener Winkel 144.1°). Der ionischen Grenzformel der Mesomerie $[H_3C{-}O{-}CH_3 \longleftrightarrow H_3C^+O^{2-}CH_3^+]$ kommt andererseits weit weniger Gewicht zu (gefundener Winkel 111.5°). (Bezüglich einer Erklärung der Winkelverhältnisse auf MO-theoretischer Grundlage vgl. S. 390.)

Mit der Substitution der H-Atome in Disilyl- bzw. Dimethylether durch stärker elektronenanziehende Atome oder Gruppen wie Fluor F oder Methyl CH_3 erhöht sich die SiO-Bindungspolarität, was eine mehr oder weniger große SiOSi-Winkelaufweitung bewirkt (z. B. $H_3SiOSiH_3/F_3SiOSiF_3$: $\alpha = 144.1/156°$; H_3COCH_3/F_3COCF_3: $\alpha = 111.8/122.2°$; $H_3SiOCH_3/Me_3SiOCH_3/H_3SiOCMe_3$: $\alpha = 125.0/127.2/134.4°$).

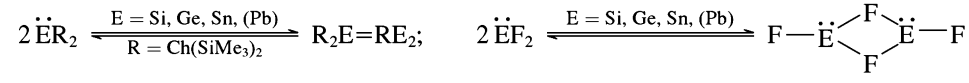
Aus dem Gang der Elektronegativitäten von Elementen der IV.–VI. Hauptgruppe (vgl. S. 158) und den hieraus abschätzbaren Polaritäten der Bindungen zwischen den betreffenden Elementatomen folgt etwa dass (i) $(H_3Ge)_2O$ stärker gewinkelt ist als $(H_3Si)_2O$ (Ge elektronegativer als Si), dass (ii) Phosphane $(H_3E)_3P$ (E = Si, Ge) zum Unterschied von den planaren Aminen $(H_3E)_3N$ pyramidale Struktur haben (P elektropositiver als N), dass (iii) die GeN-, GeO- bzw. GeF-Bindungen, verglichen mit der Summe der kovalenten Atomradien, weniger verkürzt sind als die analogen SiX-Bindungen (Ge elektronegativer als Si) und dass (iv) $(H_3Ge)_3N$ und $(H_3Si)_3P$ stärker basisch sind als $(H_3Si)_3N$ (Si elektropositiver als Ge, P; Trigermylamin ist etwa so basisch wie Trimethylamin; Trisilylphosphan bildet anders als Trisilylamin Addukte mit Lewis-Säuren).

Hypovalente Verbindungen. Die Abnahme der Bindungsbereitschaft des s-Valenzorbitals in Richtung Kohlenstoff, Silicium – und darüber hinaus – Germanium, Zinn, Blei dokumentiert sich in der in gleicher Richtung wachsenden Stabilität der hypovalenten Stufen[12]. Unter den hierzu zählenden zweibindigen Verbindungen $:EX_2$ (X z. B. H, F, Cl, R) sind zwar sowohl Carbene (»Methylene«, »Methandiyle«) CX_2 als auch Silylene (Silandiyle) SiX_2 unter Normalbedingungen nicht isolierbar; doch erfolgen Komproportionierungen $E + EX_4 \rightleftharpoons 2\,EX_2$ und Eliminierungen $EX_4 \rightleftharpoons EX_2 + X_2$ im Siliciumfalle leichter (bei niedrigeren Temperaturen; vgl. S. 1098) als im Kohlenstofffalle. Zum Unterschied von CX_2 und SiX_2 sind Germylene (Germandiyle) GeX_2 und Stannylene (Stannandiyle) SnX_2 mit X = Halogen unter Normalbedingungen bereits isolierbar, zeigen allerdings immer noch großes Bestreben, sich zur vierwertigen Stufe zu oxidieren, während im Falle der Plumbylene (Plumbandiyle) PbX_2 die Beständigkeit der Zweiwertigkeit die der Vierwertigkeit deutlich übertrifft (C, Si, Ge, Sn finden sich in der Natur nur vierwertig, Pb liegt ausschließlich zweiwertig vor).

Stabilitätsverhältnisse. Die Tetrel(IV)-Verbindungen EX_4 enthalten – extrem formuliert – Kationen E^{4+} der Valenzelektronenkonfiguration s^0, die Tetrel(II)-Verbindungen $:EX_2$ Kationen $:E^{2+}$ der Konfiguration s^2. Wegen der wachsenden Kernladung in Richtung C, Si, Ge, Sn, Pb werden die beiden s-Außenelektronen in gleicher Richtung stärker durch den Atomkern angezogen, was ihre Tendenz zur Hybridisierung verkleinert. Da die s-Außenelektronen darüber hinaus wegen abnehmender Elektronenabschirmung im Falle der Übergänge Si^{2+}/Ge^{2+} sowie Sn^{2+}/Pb^{2+} (vgl. S. 340) und stark wachsender relativistischer Effekte im Falle des Übergangs Sn^{2+}/Pb^{2+} (vgl. S. 372) eine zusätzlich elektrostatische und relativistische Anziehung durch den Atomkern erfahren, sinkt ihre Bereitschaft zur Abgabe (Loslösung) in Richtung Si^{2+}/Ge^{2+} stärker, in Richtung Ge^{2+}/Sn^{2+} noch deutlich und in Richtung Sn^{2+}/Pb^{2+} drastisch (vgl. analoge Verhältnisse beim Übergang $Al^+/Ga^+/In^+/Tl^+$). Zinn und insbesondere Blei weisen bereits eine ausgeprägte wässerige Sn(II)- bzw. Pb(II)-Chemie auf (Näheres S. 1180, 1184).

Die gasförmigen Tetreldihalogenide $:EX_2(s^2)$ sind hinsichtlich der Disproportionierung $2\,EX_2(g) \rightleftharpoons E(f) + EX_4(g)$ in feste Tetrele E und gasförmige Tetreltetrahalogenide $EX_4(s^0)$ unter Normalbedingungen teils thermodynamisch instabil (E = C, Si, Ge), teils stabil (E = Pb; die Dihalogenide SnX_2 stellen Grenzfälle dar). Allerdings ist die Gleichgewichtseinstellung bei

normalen und leicht erhöhten Temperaturen kinetisch gehemmt (bezüglich des Transports von Si über gasförmiges SiX_2 bei Temperaturen um 1000 °C, vgl. S. 1098). Kühlt man die bei höheren Temperaturen in der Gasphase stabilen Dihalogenide $:EX_2$ ab (im Falle von SiX_2 muss man abschrecken), so erfolgt eine EX_2-Polymerisation, die – falls das s^2-Valenzelektronenpaar wie beim leichteren Tetrel, Kohlenstoff, hybridisierungswilliger ist – unter Bindungsbeteiligung beider s-Elektronen zu Verbindungen mit EE-Bindungen führt (u. a. Bildung von $-CF_2-CF_2-CF_2-$ aus CF_2) und – falls es wie bei den schwereren Tetrelen (Germanium, Zinn, Blei) weniger hybridisierungswillig ist – unter Bindungsausschluss beider s-Elektronen Verbindungen mit EXE-Brücken liefert (vgl. Strukturen von $(EX_2)_x$, S. 1171). Silicium nimmt hinsichtlich der Hybridisierungswilligkeit (vgl. S. 398) seines s-Valenzorbitals eine Mittelstellung ein: der Energiegewinn der Dimerisierung $2\,SiF_2 \rightleftarrows F_2Si{=}SiF_2$ und $2\,SiF_2 \rightleftarrows FSi(F)_2SiF$ ist nach Berechnungen fast gleich groß, während im Falle von CF_2 die Bildung von $F_2C{=}CF_2$, im Falle von GeF_2 die Bildung von $FGe(F)_2GeF$ energiebegünstigt sind (Si_2F_4 wandelt sich letztendlich in $-SiF_2-SiF_2-SiF_2-$ um). Elektropositivere (elektronenschiebende) Substituenten X begünstigen kovalente EE-Wechselwirkungen, elektronegativere (elektronenziehende) Substituenten X elektrovalente EXE-Beziehungen. Demgemäß erfolgt der erste Schritt der Polymerisation von $:EX_2$, die Dimerisierung, im Falle der Tetreldiorganyle ER_2 unter Ausbildung von EE-Doppelbindungen und die der Tetreldifluoride $:EF_2$ (E jeweils Si, Ge, Sn, Pb) unter Ausbildung von EXE-Brückenbindungen (für R = sperriges $CH(SiMe_3)_2$ ist das Dimere Polymerisationsendprodukt, s. weiter unten):



Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die elektronischen und räumlichen Strukturen der hypovalenten Stufen EX_2 und EX_3 der Tetrele E erfahren einschneidende Veränderungen beim Übergang von den Kohlenstoff- zu den Siliciumverbindungen. So weist »Methylen« CH_2 einen diradikalischen Triplett- (Abb. 15.51a), »Silylen« $:SiH_2$ einen nichtradikalischen Singulett-Grundzustand (Abb. 15.51b) auf (beide Moleküle sind als 6-Elektronenspezies in Übereinstimmung mit den Walsh-Regeln gewinkelt, vgl. S. 390); auch ist im Grundzustand das »Methylradikal« $\cdot CH_3$ planar (Abb. 15.51c), das »Silylradikal« $\cdot SiH_3$ pyramidal (Abb. 15.51d) gebaut (die planare Struktur der 7-Elektronenspezies CH_3 entspricht nicht den Walsh-Regeln; ersichtlicherweise ist die Inversionsbarriere eines pyramidal-gebauten Methylradikals verschwindend klein). Den zwei- und dreiwertigen Si-, Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen EX_2 und EX_3 kommt eine SiH_2- und SiH_3-analoge Struktur zu. Zur Ableitung der Strukturverhältnisse in zwei- oder dreivalenten Verbindungen EX_2 oder EX_3 geht man mit Vorteil von folgenden extremen Bindungssituationen aus: (i) E betätigt sp- oder sp^2-Hybridorbitale für die EX-Bindungen und p-Valenzorbitale für die freien Valenzelektronen (Abb. 15.51a/c) bzw. (ii) E betätigt p-Valenzorbitale für die EX-Bindungen und das s-Valenzorbital für das freie Valenzelektronenpaar (Abb. 15.51b/d), wobei im Falle (Abb. 15.51b) ein p-Valenzorbital elektronenleer bleibt. Die tatsächlich beobachteten Strukturen liegen zwischen diesen Extremen mit Valenzwinkeln im Bereich 180–90° (Abb. 15.51a/b) bzw. 120–90° (Abb. 15.51c/d). Hiernach wird die reale Bindungssituation von Triplett- und Singulett-EX_2-Molekülen zutreffender durch die Formulierungen aus Abb. 15.51e und f beschrieben, welche zum Ausdruck bringen, dass unter Ausbildung von sp^n-Hybridorbitalen das p_y-Valenzorbital in Abb. 15.51a im Zuge der EX_2-Abwinkelung (und zwar unter Energieerniedrigung) zunehmend s-Charakter bzw. das s-Valenzorbital in Abb. 15.51b im Zuge der EX_2-Linearisierung (hier unter Energieerhöhung) zunehmend p-Charakter annimmt. In analoger Weise besetzt das freie Valenzelektron in Abb. 15.51c und d im realen Falle ein sp^n-Hybridorbital mit mehr oder weniger p-Charakter. Die Abwinkelung führt im Falle der EX_2-Moleküle – ab einer bestimmten Energiedifferenz zwischen p_x-Valenzorbital und sp^n-Hybridorbital – zu einem Energieübertritt des energiereicheren ungepaarten p_x-Valenzelektrons in das energieärmere sp^n-

Hybridorbital unter Spinumkehr (vgl. Ligandenfeldtheorie, S. 1592), d. h. zur Umwandlung des Triplett-Grundzustandes ($^3B_1$-Zustand) in einen Singulett-Grundzustand ($^1A_1$-Zustand) und vice versa. Im Falle $^3EX_2$ (sp^n-HO mit mehr p-Charakter) ist dann der Singulett-, im Falle $^1EX_2$ (sp^n-HO mit weniger p-Charakter) der Triplett-Zustand der erste angeregte Zustand (vgl. Tab. 15.6).

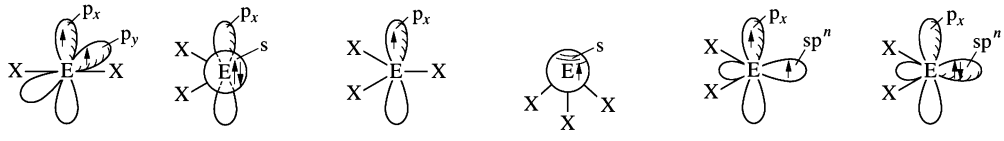


Abb. 15.51

Ähnlich wie EX_2- und EX_3-Moleküle existieren hypovalente Stufen EX mit unterschiedlichen Spinmultiplizitäten, nämlich mit drei ungepaarten Elektronen (Quartett-Grundzustand) bzw. mit einem ungepaarten Elektron (Dublett-Grundzustand). Kohlenstoffverbindungen (E = C) nehmen vielfach ersteren, die übrigen Verbindungen (E= Si,Ge,Sn,Pb) letzteren Zustand ein (vgl. hierzu die Formulierungen aus Abb. 15.54n und o).

Als Folge der auf S. 398 erwähnten Abnahme der Hybridisierungswilligkeit des s-Valenzorbitals in Richtung Kohlenstoff ⟶ Silicium erhöht sich beim Übergang von $\dot{C}H_2$ zu $\dot{S}iH_2$ bzw. von $:CH_2$ zu $:SiH_2$ der prozentuale s-Anteil des mit einem oder zwei Elektronen besetzten sp^n-Hybridorbitals in Abb. 15.51e, f um 15 bzw. 30 %. Demgemäß erhöht sich auch der prozentuale p-Charakter der bindenden Elektronen in den σ_{EH}−MOs (vgl. S. 432) und erniedrigt sich der Bindungswinkel in Richtung CH_2, SiH_2 (vgl. Tab. 15.6).

In Derivaten EX_2 (Ersatz von H in EH_2durch Gruppen X wie F, OH, NH_2, CH_3, SiH_3, BH_2, BeH, Li) bestimmen induktive, mesomere und sterische Effekte der Gruppen X die Lage des energieärmeren sp^n- sowie energiereicheren p_x-Orbitals und damit die »Farbe« von EX_2 (λ_{max} der langwelligsten Absorption), durch welchen der Energieunterschied zwischen sp^n- und p_x-Orbital »sichtbar« zum Ausdruck kommt: (i) Wachsende Donortendenz freier X-Elektronenpaare bewirkt zunehmende mesomere Stabilisierung des Singulettzustandes ($\ddot{X}-\ddot{E}=X \longleftrightarrow \ddot{X}-\ddot{E}-\ddot{X} \longleftrightarrow X=\ddot{E}-\ddot{X}$) bei geringerem Einfluss auf den Triplett-Zustand (hypsochrome Farbverschiebung im Falle SiX_2, z. B. λ_{max} für $:SiMe(Mes)/:SiCl(Mes)/:SiOMe(Mes)/:SiNMe_2(Mes)$ = 496/487/425/405 nm); (ii) sinkende X-Elektronegativität führt zu steigender induktiver Stabilisierung des Triplett-Zustandes bei geringerem Einfluss auf den Singulett-Zustand (bathochrome Farbverschiebung im Falle SiX_2; z. B. λ_{max} für $:SiMePh/:Si(SiMe_3)Ph$ = 490/660 nm); (iii) zunehmende XEX-Winkelaufweitung bedingt eine Annäherung des $^1EX_2$- an den $^3EX_2$-Zustandes (bathochrome Farbverschiebung im Falle von SiX_2: z. B. λ_{max} für $:SiMe_2/:SiEt_2/:Si\,tBu_2/:SiMes_2$ = 453/469/480/577 nm).

Die Resonanzstabilisierung ist bei Singulett-Carbenen größer als bei Singulett-Silylenen und bedingt bei ersteren zum Teil sogar einen Singulett-Molekülgrundzustand ($:CF_2$, $:C(OR)_2$,

Tab. 15.6 Struktur- und Energieverhältnisse von EH_2 (E = C bis Pb) im Grund- und angeregten Zustand (jeweils C_{2v}-Symmetrie; Energien in kJ mol^{-1}; Valenzwinkel für $CH_3/SiH_3/GeH_3/SnH_3$ = 120.0/111.2/111.7/110.2°; Inversionsbarrieren 0 kJ mol^{-1} (CH_3) bzw. um 24 kJ mol^{-1} (SiH_3, GeH_3, SnH_3)).

	$\dot{C}H_2$	$\xrightarrow[kJ]{+38}$	$:CH_2$	$:SiH_2$	$\xrightarrow[kJ]{+88}$	$\dot{S}iH_2$	$:GeH_2$	$\xrightarrow[kJ]{+96}$	$\dot{G}eH_2$	$:SnH_2$	$\xrightarrow[kJ]{+100}$	$\dot{S}nH_2$	$:PbH_2$	$\xrightarrow[kJ]{+172}$	$\dot{P}bH_2$
Valenzwinkel	131.5°		102.4°	92.8°		118.5°	91.5°		119.8°	91.1°		114.9°	90.5°		109.8°
Inversionsbarriere	25 kJ		117 kJ	285 kJ		105 kJ	> 285 kJ		> 105 kJ						

$:C(NR_2)_2$). Elektropositive Substituenten bewirken eine Triplett-/Singulett-Energieaufspaltung bei den Triplett-Carbenen und eine entsprechende Verkleinerung bei den Singulett-Silylenen. Allerdings führen nur sehr elektropositive Substituenten zu Silylenen mit Triplett-Molekülgrundzustand ($SiLi_2$, $Si(BeH)_2$, $Si(SiR_3)_2$ mit raumerfüllenden Gruppen R). Ganz allgemein wird ein Kohlenwasserstoff nach H-Substituition gegen F, OR, NR_2 siliciumwasserstoffähnlicher und ein Siliciumwasserstoff nach H-Substituition gegen SiR_3 kohlenwasserstoffähnlicher.

Eine hohe mesomere Stabilisierung erfahren die Spezies $:EH_2$ (E = C bis Pb) nach Ersatz beider H-Atome gegen Aminogruppen. Verbindungen wie $:E(NR_2)_2$ (R = raumerfüllend) oder $:E(-NR-CH_2-CH_2-NR-)$ bzw. $:E(-NR-CH=CH-NR-)$ sind aus diesem Grunde unter Normalbedingungen isolierbar (vgl. S. 1152). Auch die Substitution von H-Atomen in CH_2 durch zweibindige Reste mit freiem Elektronenpaar wie O bzw. NR führt – anders als die entsprechende Substitution der H-Atome in SiH_2, GeH_2, SnH_2, PbH_2 – zu isolierbarer Spezies, nämlich zu Kohlenmonoxid $:C\equiv O:$ bzw. Isonitrilen $:C\equiv NR$.

Ungesättigte Verbindungen. Kohlenstoff und Silicium unterscheiden sich durch ihre unterschiedliche Neigung zur Mehrfachbindungsbildung ($p_\pi p_\pi$-Bindungsbildung). Sie ist im ersten Falle sehr hoch, im zweiten sehr gering (ungesättigte Si-Verbindungen sind noch instabiler als entsprechende P-Verbindungen; die Stabilität sinkt in Richtung ungesättigter Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen noch weiter; vgl. S. 1202). So kommt es, dass ungesättigten monomeren Verbindungen des Kohlenstoffs wie Ethylen $H_2C=CH_2$, Ketonen $R_2C=O$, Kohlendioxid $O=C=O$, Calciumcarbid $[Ca^{2+}][:C\equiv C:^{2-}]$ in der Chemie des Siliciums unter normalen Bedingungen mehrfachbindungsfreie polymere Produkte gegenüberstehen: Polysilylen $(-H_2Si-SiH_2-)_x$, Silicone $(-R_2Si-O-)_x$, Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$, Calciumdisilicid $[Ca^{2+}]_x[\rangle Si\text{-}Si\langle^{2-}]_x$.

Stabilitätsverhältnisse. Nur bei niedrigen Drücken und hohen Temperaturen lassen sich $p_\pi p_\pi$-ungesättigte Siliciumverbindungen wie Si≡O, Si≡S in der Gasphase als thermodynamisch unter diesen Bedingungen stabile Produkte erzeugen (s. dort). Wegen ihrer großen Tendenz zur »Assoziation« (s. oben) bleiben sie aber auch bei äußerst raschem Abschrecken der Gase nicht als solche erhalten. Dementsprechend entstehen ungesättigte Siliciumverbindungen wie Disilene $\rangle Si=Si\langle$, Disiline $-Si\equiv Si-$, Silene $\rangle Si=C\langle$, Siline $-Si\equiv C-$, Silanimine $\rangle Si=N-$ und Silanone $\rangle Si=O$ sowie deren Gruppenhomologen (z. B. $\rangle Si=Ge\langle$, $-Si\equiv Ge-$, $\rangle Si=P-$, $\rangle Si=As-$, $\rangle Si=S$, $\rangle Si=Se$ unter Normalbedingungen in der Regel nur als reaktive, durch geeignete Abfangreaktionen nachweisbare Zwischenprodukte (S. 1103, 1105), die nach ihrer Erzeugung in Abwesenheit von »Fängern« augenblicklich polymerisieren (häufig: dimerisieren).

Eine Isolierung instabiler ungesättigter Siliciumverbindungen ist allenfalls bei sehr tiefen Temperaturen in einer Matrix möglich (vgl. S. 1103, 1105). Auch lassen sich bei hoher sterischer Abschirmung der $p_\pi p_\pi$-Bindungen ungesättigte Siliciumverbindungen – wie etwa die in Abb. 15.52 aufgeführten Substanzen – unter Normalbedingungen in kondensierter Phase als metastabile Produkte erhalten (bezüglich der Abkürzungen vgl. Tab. 15.4).

Ähnlich wie ungesättigte Siliciumverbindungen sind auch viele ungesättigte Kohlenstoffverbindungen unter Normalbedingungen thermodynamisch gegen »Polymerisation« instabil (z. B. $H_2C=CH_2/H_2Si=CH_2 \longrightarrow \frac{1}{n}(C_2H_4)_n/(CSiH_4)_n + 108/160$ kJ). Entsprechendes gilt – von wenigen Ausnahmen abgesehen (z. B. N≡N, C≡O, O=C=O) – ganz allgemein für Element-Element-Gruppierungen mit $p_\pi p_\pi$-Bindungen: Letztere gehen unter Energiegewinn in σ-Bindungen über, es sei denn, sie würden zusätzlich – wie etwa im Falle des Benzols C_6H_6 – stabilisiert. Zum Unterschied von den ungesättigten Siliciumverbindungen sind die ungesättigten Kohlenstoffverbindungen jedoch bezüglich einer Polymerisation kinetisch stabil. Die auf S. 1025 erwähnte Doppelbindungsregel hat also im allgemeinen keine thermodynamischen, sondern kinetische Ursachen (z. B. E_a für die Dimerisierung von $H_2C=CH_2/H_2Si=SiH_2$ über 160/

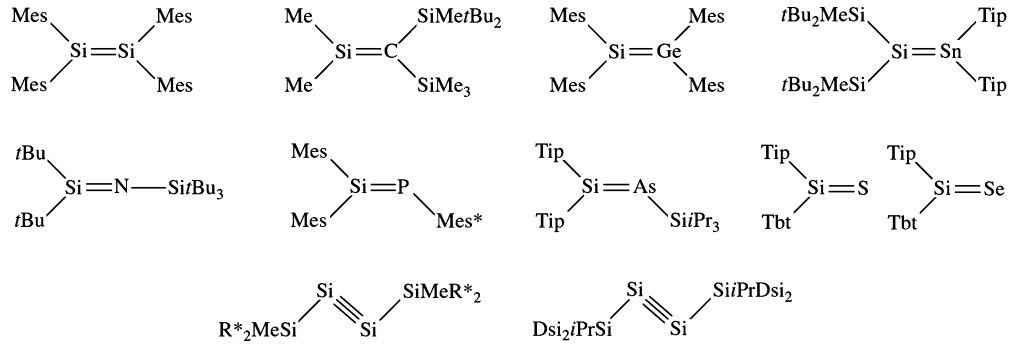


Abb. 15.52

nur ca. 35 kJ mol^{-1}). Eine thermodynamische Stabilisierung ungesättigter Siliciumverbindungen dürfte in keinem Falle möglich sein (selbst Silabenzole dimerisieren).

Die Dissoziationsenergien von $H_2C{=}CH_2$ in 2 Moleküle Triplett-Methylen $\dot{C}H_2$ bzw. von $H_2E{=}EH_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) in 2 Moleküle Singulett-Tetrelylen $:EH_2$ nehmen in der Reihe Ethen > Disilen > Digermen > Distannen > Diplumben weit drastischer ab als die von $H_3C{-}CH_3$ bzw. $H_3E{-}EH_3$ in Radikale CH_3 und EH_3 in Richtung Ethan, Disilan, Digerman, Distannan, Diplumban (vgl. Tab. 15.7; das Gleichgewicht $H_2Pb{=}PbH_2 \rightleftharpoons 2\,PbH_2$ sollte bei Raumtemperatur bereits auf der rechten Seite liegen). Paradoxerweise sind die Dissoziationsenergien der EE-Doppelbindungen in $H_2E{=}EH_2$ (E = Si, Ge, Sn, Pb) sogar kleiner als die der EE-Einfachbindung in $H_3E{-}EH_3$, während für $H_2C{=}CH_2$ und $H_3C{-}CH_3$ bekanntlich (und der Erwartung entsprechend) das Umgekehrte gilt; Doppelbindungsabstände verkürzen sich demgegenüber einheitlich in Richtung Einfach-, Doppelbindung (vgl. Tab. 15.7). Die Ursache für die starke Abnahme der EE-Dissoziationsenergie beim Übergang von Ethen zu Disilen bzw. – stärker – zu Digermen, Distannen, Diplumben ist hierbei eine Folge der Stabilitätszunahme der Dissoziationsprodukte EH_2 beim Übergang von CH_2 zu SiH_2 und darüber hinaus GeH_2, SnH_2, PbH_2 (S. 1075). Wegen der vergleichsweise höheren Stabilität des Difluorsilylens SiF_2 dimerisiert letzteres Teilchen bereits nicht mehr unter Ausbildung einer SiSi-Doppelbindung, sondern über Fluorbrücken (dies gilt verstärkt für GeF_2, SnF_2, PbF_2; vgl. hypovalente Verbindungen, oben).

Die Isomerisierung der Ditetrelene $H_2E{=}EH_2$ zu $HE{-}EH_3$ ist im Falle $H_2C{=}CH_2/H_2Si{=}SiH_2$ endotherm, im Falle von $H_2Ge{=}GeH_2$ etwa thermoneutral und im Falle von $H_2Sn{=}SnH_2/H_2Pb{=}PbH_2$ exotherm; doch sind die Isomerisierungsbarrieren für alle Ditetrelene signifikant (Tab. 15.7).

Tab. 15.7 Strukturen und energetische Kenndaten (berechnet) von Ditetrelenen $H_2E{=}EH_2$ (E = C bis Pb; in Klammern Werte für $H_3E{-}EH_3$; d = Bindungsabstand; ϕ/τ = Faltungs-/Torsionswinkel; DE = Dissoziationsenergie für $H_2E{=}EH_2 \longrightarrow 2\,EH_2$; $E_{plan.}$ = Planarisierungsenergie; $E_{isom.}$ = Isomerisierungsenergie für $H_2E{=}EH_2 \longrightarrow HE{-}EH_3$; E_a = Aktivierungsenergie)[a].

	$H_2C{=}CH_2$	$H_2Si{=}SiH_2$	$H_2Ge{=}GeH_2$	$H_2Sn{=}SnH_2$	$H_2Pb{=}PbH_2$
Bau (Symmetrie)	planar (D_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})	nicht planar (C_{2h})
$d_{E=E(E-E)}$ [Å]	1.34 (1.53)	2.14 (2.34)	2.21 (2.41)	2.58 (2.83)	2.93 (2.89)
ϕ/τ[°]	0/0	34/0	46/0	50/0	53/0
$DE_{E=E(E-E)}$ [kJ mol^{-1}]	671 (376)	224 (309)	137 (263)	94 (232)	42 (213)
$E_{plan.}$ [kJ mol^{-1}]	0	7	23	42	96
$E_{isom.}/E_a$ [kJ mol^{-1}]	$\gg 24/> 72$	24/72	$\approx 0/54$	$-9/< 54$	$-27/\ll 54$

a Bezüglich entsprechender Daten für $H_2E{=}ZH$ (Z = Pentel) und $H_2E{=}Y$ (Y = Chalkogen) vgl. Tab. 15.9

Strukturverhältnisse. Während Ethen $H_2C{=}CH_2$ eine »klassische Struktur« mit planarem $\rangle C{=}C\langle$-Gerüst aufweist (»Knickwinkel«, »Faltungswinkel«, engl. »fold angle« $\phi = 0°$; planare C-Atome; D_{2h}-Symmetrie), kommt Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ – laut *ab initio* Studien eine »nichtklassische Struktur« mit *trans*-abgeknickten SiH_2-Gruppen zu (ϕ ca. 34° in Abb. 15.53g; pyramidale Si-Atome; C_{2h}-Symmetrie). In Richtung Digermen $H_2Ge{=}GeH_2$ (ϕ ca. 46°). Distannen $H_2Sn{=}SnH_2$ (ϕ ca. 50°), Diplumben $H_2Pb{=}PbH_2$ (ϕ ca. 53°) verstärkt sich der »nichtklassische Bau« der Ditetrelene und erhöht sich damit die zur Molekülplanarisierung aufzuwendende Energie (vgl. Tab. 15.7). Auch nach Substitution der H-Atome durch andere Reste verbleibt Ethen in der Regel klassisch strukturiert. Disilenderivate sind meist, Digermen-, Distannen-, Diplumbenderivate immer nichtklassisch gebaut. Raumerfüllende Substituenten R führen gegebenenfalls zu EE-Bindungsverlängerungen in $R_2E{=}ER_2$ (E = C bis Pb) und zu Verdrillungen der ER_2-Gruppen um die EE-Bindung (»Verdrillungswinkel«, »Twistwinkel«, engl. »twist angle« τ in der Newman-Projektion (Abb. 15.53h) z. B. für $R_2Si{=}SiR_2$ mit R = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ 3° ($\phi = 33°$), für R = 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ 11° ($\phi = 6.8°$ und 13.6°)). Bezüglich der Strukturen von $H_2E{=}Y$ (Y = NH bis BiH, O bis Te vgl. Tab. 15.9).

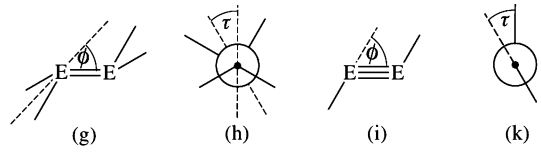


Abb. 15.53

Wie im Falle der Ditetrelene $R_2E{=}ER_2$ weisen unter den Ditetrelinen RE≡ER nur die Kohlenstoffverbindungen (E = C) eine klassische Struktur mit linearem $-E{\equiv}E-$-Gerüst auf ($\phi = 0°$ in Abb. 15.53i; lineare C-Atome; $D_{\infty h}$-Symmetrie), wogegen die Silicium-, Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen (E = Si, Ge, Sn, Pb) – laut ab initio Kalkulation – eine nichtklassische Struktur mit *trans*-gewinkelten zentralen Gerüsten besitzen (ber. Winkel ϕ in Abb. 15.53i für $Si_2H_2/Ge_2H_2/Sn_2H_2$ ca. 125°, ber. EE-Abstände ca. 2.10/2.19/2.67 Å; τin Abb. 15.53k jeweils 0°). Tatsächlich sind die Wasserstoffverbindungen E_2H_2 (E = Si, Ge, Sn, Pb) – anders als ihre Derivate E_2R_2 – im Grundzustand nicht gemäß Abb. 15.53i gebaut; sie nehmen statt dessen Strukturen mit brückenständigen H-Atomen ein (vgl. S. 1090). Im Falle der Derivate E_2R_2 mit der Struktur aus Abb. 15.53i verringert sich ϕ mit der Raumerfüllung der Reste R.

Bindungsverhältnisse. Die unterschiedlichen Konformationen der Gerüste $\rangle E{=}E\langle$ sowie $-E{\equiv}E-$ mit E = C einerseits und E = Si, Ge, Sn, Pb andererseits lassen sich in vereinfachender Weise wie folgt über unterschiedliche elektronische Grundzustände der Spezies EX_2 und EX erklären (vgl. hierzu S. 1076). Im Sinne der nachfolgenden Formulierungen (Abb. 15.54l – o) führen die Kombinationen zweier Spezies im Triplett- bzw. Singulettzustand oder die Kombinationen zweier Spezies EX im Quartett- bzw. Dublettzustand zu planaren bzw. *trans*-abgewinkelten Gerüsten $\rangle E{=}E\langle$ (Abb. 15.54l, m) oder zu linearen bzw. gewinkelten Gerüsten $-E{\equiv}E-$ (Abb. 15.54n, o).

Liegt der Triplett- bzw. Quartettgrundzustand von EX_2 bzw. EX unterhalb oder nur wenig oberhalb des angeregten Singulett- bzw. Dublettzustandes dieser Spezies, so bilden sich klassische Strukturen aus, ansonsten nichtklassische. Die Abweichungen vom Bau der ungesättigten Systeme wächst hierbei mit der Energiedifferenz zwischen Singulett- und Triplett- bzw. zwischen Dublett- und Quartettzustand von EX_2 bzw. EX, d. h. mit zunehmender Ordnungszahl von E und wachsender Elektronegativität von X.

Neben den nichtklassisch gebauten Ditetrelinen RE≡ER (Abb. 15.54o) mit EE-Dreifachbindung existieren offensichtlich auch nichtklassisch gebaute, bindungsisomere Ditetreldienyle

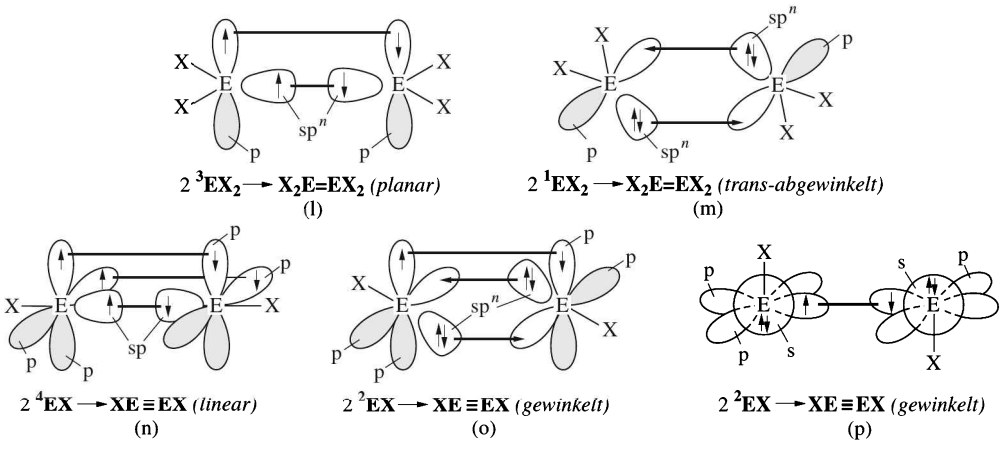


Abb. 15.54

RE−ER (Abb. 15.54p) mit EE-Einfachbindung, wie eingehende ab initio Kalkulationen ergaben. In ihnen nutzt jedes Tetrelatom zwei p-Valenzorbitale für chemische Bindungen mit der Gruppe X sowie dem anderen Tetrelatom; das verbleibende dritte p-Valenzorbital bleibt elektronenleer, das s-Valenzorbital ist mit einem Elektronenpaar besetzt. Als Folge hiervon ist in (Abb. 15.54p) der EE-Abstand länger und der Winkel ϕ größer. Die Studien ergaben des weiteren, dass die Ditetreldienyle (Abb. 15.54p) für E = Si/Ge/Sn,Pb energetisch instabiler/vergleichbar stabil/stabiler als die Tetreline (Abb. 15.54o) sind.

Hyperkoordinierte Verbindungen (früher: hypervalente Verbindungen). Gesättigte vierbindige Siliciumverbindungen SiX_4 mit elektronegativen Resten X besitzen zum Unterschied von gesättigten Kohlenstoffverbindungen CX_4 Koordinationstendenz und bilden mit Donoren D wie Halogenid, Ethern, Aminen kationische, neutrale und anionische Silanaddukte $SiX_4(D)_p$ mit hyperkoordiniertem Silicium, nämlich mit 5fach koordiniertem trigonal-bipyramidalem oder – seltener – quadratisch-pyramidalem Silicium ($p = 1$), mit 6fach koordiniertem oktaedrischem Silicium ($p = 2$) bzw. – in Ausnahmefällen – mit 7fach oder 8fach koordiniertem dreifach- oder vierfach-überkappt-tetraedrischem Silicium ($p = 3$ oder 4). Ähnlich wie gesättigte Silane (Näheres vgl. S. 1082) koordinieren auch ungesättigte vierbindige Silicium(IV)-Verbindungen $X_2Si{=}Y$ sowie $Y{=}Si{=}Y$ wie $R_2Si{=}CR_2$, $R_2Si{=}NR$, $R_2Si{=}ML_n$, $L_nM{=}Si{=}ML_n$ (M = Metall, L = Ligand) Donoren unter Bildung von tetraedrisch gebauten Silenaddukten $X_2SiY(D)$sowie $SiY_2(D)_2$ (Näheres S. 1156). Schließlich vereinigen sich zweibindige Silicium(II)-Verbindungen mit Donoren zu Silylenaddukten $SiX_2(D)p$, die pyramidal ($p = 1$) bzw. wippenförmig ($p = 2$) strukturiert sind (Näheres S. 1151).

Bei geeigneten Substituenten X mit Donorcharakter entstehen aus SiX_4 auch in Abwesenheit anderer Donoren (intra- bzw. intermolekulare) Komplexe. Beispielsweise bilden Trifluorsilylverbindungen $F_3SiCH_2O_2CR$ anders als entsprechende Trifluormethylderivate intramolekulare Addukte; auch sind Silylverbindungen $H_3Si{-}X$ und $H_3Si{-}Y{-}SiH_3$ anders als entsprechende Methylderivate in fester Phase nicht nur durch van-der-Waals-Beziehungen, sondern zusätzlich durch intermolekulare Koordinationsbindungen miteinander verknüpft (s. Abb. 15.55).

Die hohe Koordinationstendenz des vierbindigen Siliciums ist auch dafür verantwortlich, dass nucleophile Substitutionen an Silicium unter Erhöhung der Koordinationszahl (S_N2-Reaktionen) vergleichsweise rasch erfolgen, sodass etwa $SiCl_4$ zum Unterschied vom hydrolysestabilen CCl_4 – trotz festerer Chlorbindungen – durch Wasser leicht hydrolysiert wird. Die unter Erniedrigung der Koordinationszahl ablaufenden S_N1-Reaktionen, die beim Kohlenstoff häufig angetroffen werden, konnten demgegenüber beim Silicium bisher in keinem Falle sicher nachgewie-

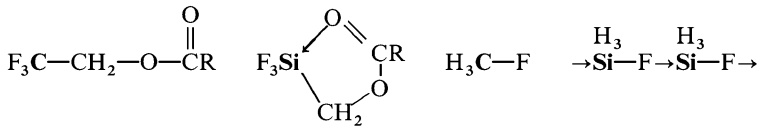


Abb. 15.55

sen werden, da sie offensichtlich hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit nicht mit S_N2 -Reaktionen konkurrieren können. Die mit S_N1 -Reaktionen verwandten Eliminierungs-/Additionsprozesse des Typs $\rangle SiX-Y^- + Nu^- \longrightarrow X^- + \rangle Si=Y + Nu^- \longrightarrow X^- + \rangle SiNu-Y^-$ (Substitution mit Nachbargruppenhilfe) werden beobachtet.

Die Koordinationstendenz des vierbindigen Siliciums ist mit dessen Möglichkeit zur Betätigung von d-Valenzorbitalen erklärt worden (Kohlenstoff fehlen in der Valenzschale d-Atomorbitale). Eingehende quantenmechanische Berechnungen ergaben indes keine wesentliche d-Atomorbitalbeteiligung an den Bindungen des Siliciums in hypervalenten Verbindungen. Im Sinne des auf S. 399 Besprochenen beschreibt man infolgedessen die Bindungsverhältnisse wie folgt: Die axialen Bindungen in trigonalen Bipyramiden, die zur Basis wirkenden Bindungen in quadratischen Pyramiden sowie alle Bindungen in Oktaedern stellen Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen dar, die äquatorialen Bindungen in trigonalen Biypramiden und die axiale Bindung in quadratischen Pyramiden Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen. Die »Hypervalenz« versteht sich dann als Summe kovalenter und elektrovalenter Bindungen, die im Zuge der Donoraddition an SiX_4 bzw. $X_2Si=Y$ oder $Y=Si=Y$ (eine der Si=Y-Bindungen ist deutlich elektrovalenter Natur) zunimmt. Man spricht hier wohl besser von »Hyperkoordination« als von Hypervalenz. Die Koordinationstendenz des elektronegativ substituierten vierwertigen Siliciums, die beim elektronegativ substituierten vierwertigen Kohlenstoff nicht gegeben ist (elektropositiv substituierter Kohlenstoff kann seine Koordinationszahl über vier hinaus erweitern), erklärt sich dann damit, dass Siliciumatome deutlich elektropositiver und größer als Kohlenstoffatome sind. Auch wird die Koordinationstendenz im Falle des Siliciums dadurch begünstigt, dass bei diesem Element – anders als im Falle von Kohlenstoff – Bindungsstärken weniger von der Art bindungsbeteiligter Hybridorbitale (p, sp^3, sp^2, sp) abhängen (s. oben).

2.2 Wasserstoffverbindungen des Siliciums

i **Geschichtliches.** Monosilan SiH_4 im Gemisch mit $SiHCl_3$ wurde erstmals 1857 von F. Wöhler und H. Buff als Produkt der Protolyse von Aluminiumsilicid mit Salzsäure erzeugt, Disilan Si_2H_6 im Gemisch mit SiH_4 und höheren Silanen 1902 von H. Moissan und S. Smiles durch Protolyse von Dimagnesiumsilicid. Den erstmaligen intensiveren Ausbau der Siliciumwasserstoffchemie (ab 1916) verdanken wir dem deutschen Chemiker Alfred Stock (1876–1949).

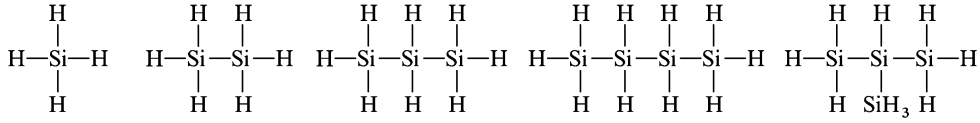
Überblick

Systematik. Silicium bildet wie Kohlenstoff (S. 1024) gesättigte acyclische und cyclische Wasserstoffverbindungen (»Silane«) mit vierbindigem Silicium der Zusammensetzung Si_nH_{2n+m} ($m = 2, 0, -2, -4, -6, \ldots$; vgl. Phosphane P_nH_{n+m} S. 865). Wegen ihrer hohen Zersetzlichkeit (die meisten Silane sind wesentlicher labiler als die Phosphane P_nH_{n+m}) sind bisher nur einige Verbindungen der Formeln Si_nH_{2n+2} (»*catena*-Silane«; n = 1–15, ∞), Si_nH_{2n} (»*cyclo*-Silane«; n = 5, 6) sowie Si_nH_n ($n = \infty$) isoliert worden; es ließen sich jedoch viele Organylderivate Si_nR_{2n+m} ($m = -2, -4, -6, -8$ usw.), die bi-, tri-, tetracyclisch gebaut sind (»oligocyclo-Silane«), gewinnen (S. 1149).

Weitere Hydride mit ungesättigten vier- und auch zweibindigem Silicium stellt das unter Normalbedingungen instabile, nur bei hohen Temperaturen in der Gasphase nachweisbare oder in

der Tieftemperatur isolierbare Disilen Si_2H_4, Disilin Si_2H_2 bzw. Silylen SiH_2 dar. Auch von letzteren Siliciumwasserstoffen ließen sich acyclische und cyclische Organylderivate isolieren bzw. nachweisen.

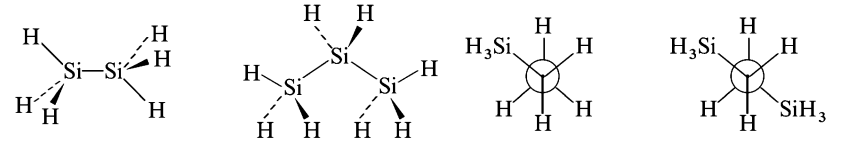
Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die acyclischen Silane Si_nH_{2n+2}, welche unverzweigt sowie (ab $n = 4$) zudem verzweigt gebaut sein können, enthalten alle tetraedrisch-koordinierte Si-Atome (s. Abb. 15.56).



Monosilan SiH_4 **Disilan Si_2H_6** **Trisilan Si_3H_8** **Tetrasilan Si_4H_{10}** **Isotetrasilan *i*-Si_4H_{10}**

Abb. 15.56

Die Zahl möglicher (und vielfach auch nachgewiesener) isomerer Silane unterschiedlicher Konstitution wächst mit der Zahl n der Siliciumatome in Si_nH_{2n+2} an und beträgt zwei im Falle $n = 4$ (s. oben), drei im Falle $n = 5$ (Pentasilan $H_3Si{-}SiH_2{-}SiH_2{-}SiH_3$, Isopentasilan $H_3Si{-}SiH_2{-}SiH(SiH_3)_2$, Neopentasilan $Si(SiH_3)_4$), fünf im Falle $n = 6$ und acht im Falle $n = 7$. Enthalten Silane Siliciumatome, die wie im Falle des Heptasilans $SiH(SiH_3)(Si_2H_5)(Si_3H_7)$ mit vier verschiedenen Resten verknüpft sind (»asymmetrisches«, »chirales« Si-Atom; vgl. S. 444), so existieren zusätzlich isomere Silane unterschiedlicher Konfiguration (Enantiomere, Spiegelbildisomere, optische Antipoden). Die bevorzugte Konformation der höheren Silane ist wie die der höheren Alkane die gestaffelte (vgl. S. 770; *trans*-Stellung der beiden SiH_3-Gruppen in Si_4H_{10}), wie folgende Keil- und/oder Newman-Projektionen von Di-, Tri- und Tetrasilan veranschaulichen (in Klammern jeweils Molekülsymmetrie; SiH_4 kommt T_d-, i-Si_4H_{10} C_{3v}-Symmetrie zu, s. Abb. 15.57).



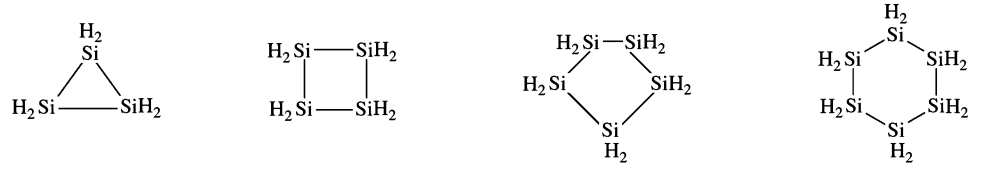
Disilan Si_2H_6 (D_{3d}) **Trisilan Si_3H_8** (C_{2v}) **Tetrasilan Si_4H_{10}** (C_{2h})

Abb. 15.57

Das Endglied der acyclischen Silane Si_nH_{2n+2} mit $n \to \infty$ stellt das Polysiliciumdihydrid (»Polysilen«, »Polysilylen«) $(SiH_2)_x$ dar (vgl. Abb. 15.60a); es entspricht formal dem Polyethylen $(CH_2CH_2)_x$ der Kohlenstoffchemie.

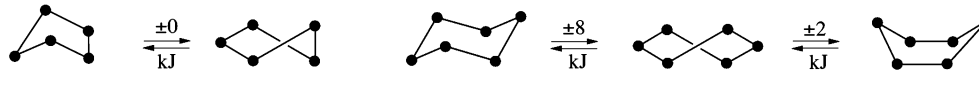
Die cyclischen Silane Si_nH_{2n} enthalten ebenfalls tetraedrisch koordinierte Si-Atome (s. Abb. 15.58). Allerdings ließen sich bisher nur Si_5H_{10} und Si_6H_{12} in Substanz isolieren, während von den übrigen Cyclosilanen lediglich Derivate erhalten wurden (z. B. Si_nMe_{2n}; nachgewiesen bis $n = 35$).

Der Verlauf der Ringspannungsenergie E_S cyclischer Verbindungen $(EH_2)_n$ mit der Ringgröße n ist für Kohlenstoff und Silicium im Bereich $n = 3,4,5$ unterschiedlich: E_S [kJ mol^{-1}] = 117/113/klein (E = C) und 159/62/klein (E= Si) E_S verschwindet für $n = 6$ und wächst für $n > 6$ wieder an). Der unerwartet niedrige Wert von E_S im Falle des Cyclopropans $(CH_2)_3$ erklärt sich dabei wie folgt: Die EE-Bindungsenergie sinkt in Richtung $(EH_2)_4 \longrightarrow (EH_2)_3$ als Folge der wachsenden »E_n-Ringspannung« gleichermaßen für E = C und Si; die Abnahme wird aber



Cyclotrisilan Si_3H_6 **Cyclotetrasilan Si_4H_8** **Cyclopentasilan Si_5H_{10}** **Cyclohexasilan Si_6H_{12}**

Abb. 15.58



Halbsessel (C_s) **Twist** (C_2) **Sessel** (D_{3d}) **Twist** (D_2) **Boot** (C_{2v})

Abb. 15.59

im Falle von E = C durch eine Zunahme der Energie der EH-Bindungen kompensiert. Dieses Anwachsen beruht darauf, dass Kohlenstoff für seine CH-Bindung im Falle von $(CH_2)_4$ näherungsweise sp^3-Hybridorbitale, im Falle von $(CH_2)_3$ aber stärker bindende sp^2-Hybridorbitale betätigt (sp^3- und sp^2-Hybridorbitale führen beim Silicium zu vergleichbar starken Bindungen, s. oben). Die Bestimmung der Ringspannungsenergie erfolgt nach folgender Reaktion: $(EH_2)_n + n\,H_3E{-}EH_3 \longrightarrow n\,H_3E{-}EH_2{-}EH_3 +$ Spannungsenergie (»homo- oder isodesmotische« Gleichung).

Konformationen. Cyclohexasilan kommt nach Strukturberechnungen analog dem Cyclohexan Sesselkonformation zu, wobei die Twist- bzw. Bootkonformation nur 8 bzw. 10 kJ mol^{-1} energiereicher ist, sodass Si_6H_{12} wie C_6H_{12} (S. 453) unter Normalbedingungen pseudorotiert; entsprechendes gilt für Cyclopentasilan, das wie Cyclopentan in einer Twist- und einer – praktisch energiegleichen – Halbsesselform existieren kann (nachfolgend bedeutet • = SiH_2, in Klammern jeweils Molekülsymmetrie, s. Abb. 15.59). Cyclotetrasilan ist nach *ab-initio*-Kalkulationen gefaltet (C_{2v}-Symmetrie; Faltungswinkel ca. 30°), Cyclotrisilan naturgemäß planar (D_{3h}-Symmetrie). Die Inversionsbarriere beträgt für Si_4H_8 nur ca. 7 kJ mol^{-1}, für Si_5H_{10} nur ca. 8 kJ mol^{-1}, für $Si_6H_{12} > 8$ kJ mol^{-1}.

Unter den oligocyclischen Silanen Si_nH_{2n+m} ($m = -2, -4, -6, \ldots$) konnte bisher nur das Endglied mit $n \to \infty$, $m \to \infty$, nämlich das »Polysiliciumhydrid« (»Polysilin«, »Polysilylin«) $(SiH)_\infty$ soliert werden. Bezüglich seines Baus vgl. S. 1088, bezüglich der Struktur des Silylens SiH_2, Disilens Si_2H_4 und Disilins Si_2H_2 vgl. S. 1076 und S. 1090.

Monosilan SiH_4

Darstellung. Eine Methode der Technik zur Erzeugung des einfachsten Siliciumwasserstoffs, des »Monosilans«, besteht in der Zersetzung von Dimagnesiumsilicid mit Säuren unter Luftausschluss:

$$Mg_2Si + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Mg^{2+} + SiH_4.$$

Besonders günstige Ausbeuten (75 %) erzielt man mit flüssigem Ammoniak als Reaktionsmedium und Chlor- oder Bromwasserstoff (in Form von NH_4Cl, NH_4Br) als Säure. Bei der Protolyse entsteht im allgemeinen ein Gemisch mehrerer Silane (»Rohsilan«), aus welchem Monosilan durch fraktionierende Destillation entfernt werden muss.

Weitere technische Darstellungsverfahren beruhen auf der Dismutation der – ihrerseits aus $SiCl_4$, H_2 und Si zugänglichen – Chlorsilane $SiHCl_3$ und SiH_2Cl_2 (z. B. $2\,SiH_2Cl_2 \rightleftharpoons SiH_4 + SiCl_4$) sowie auf der Hydrierung von $SiCl_4$ mit Lithiumhydrid in einer LiCl/KCl-Schmelze

bei 400 °C:

$$SiCl_4 + 4\,H^- \longrightarrow SiH_4 + 4\,Cl^-.$$

Kombiniert man in letzterem Falle die Hydrierung mit einer Schmelzflusselektrolyse von LiCl, wobei man eine Wasserstoff-umspülte Kathode benützt, so bildet sich auf dem Wege über Lithiummetall laufend neues Lithiumhydrid nach ($Li \longrightarrow Li^+ + e^-$; $Li + \frac{1}{2}H_2 \longrightarrow LiH$), so dass insgesamt folgende Bruttoreaktion abläuft: $SiCl_4 + 2\,H_2 \longrightarrow SiH_4 + 2\,Cl_2$ oder – falls das erzeugte Chlor zur $SiCl_4$-Gewinnung aus Si eingesetzt wird: $Si + 2\,H_2 \longrightarrow SiH_4$.

Auch bei der Umsetzung etherischer Lösungen von Siliciumtetrachlorid (bzw. Kieselsäureestern $Si(OR)_4$) und Lithiumalanat (S. 1343) entsteht SiH_4 (Ausbeute 100 %): $SiCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow SiH_4 + LiAlCl_4$. Die Umsetzung kann zur SiH_4-Gewinnung im Laboratorium dienen, ähnlich wie die Protolyse von Alkali- und Erdalkalimetallsiliciden.

Eigenschaften. Das tetraedrisch gebaute Monosilan SiH_4 (SiH-Abstand = 1.481 Å; $\Delta H_f = +34\,kJ\,mol^{-1}$) ist ein farbloses Gas, das bei −112.3 °C zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert und bei −184.7 °C erstarrt (SiD_4: Smp. −186.4 °C, Sdp. −112.3 °C). Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss ist es thermisch bis ca. 300 °C stabil. Bei höheren Temperaturen tritt Zerfall in Silicium und Wasserstoff ein ($E_a = 230\,kJ\,mol^{-1}$; einleitende Reaktionsschritte: $SiH_4 \longrightarrow SiH_2 + H_2$; $SiH_4 \longrightarrow SiH_3 + H$ (Nebenreaktion); Reaktionsnebenprodukt u. a.: $SiH_4 + SiH_2 \longrightarrow Si_2H_6$):

$$SiH_4 \longrightarrow Si(f) + 2\,H_2 + 34.3\,kJ.$$

Man nutzt die SiH_4-Thermolyse technisch zur Gewinnung von reinstem Silicium (zur Herstellung von Halbleitern und Solarkollektoren) sowie zur Abscheidung von Siliciumfilmen auf Fremdmaterialien.

Redoxverhalten. An der Luft verbrennt SiH_4 mit heftigem Knall zu Siliciumdioxid und Siliciumnitrid:

$$SiH_4 + 2\,O_2 \longrightarrow SiO_2 + 2\,H_2O + 1430\,kJ; \quad 3\,SiH_4 + 2\,N_2 + 6\,O_2 \longrightarrow Si_3N_4 + 2\,H_2O + 1336\,kJ.$$

Chlor führt es in Siliciumtetrachlorid über ($SiH_4 + 4\,Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + 4\,HCl$), Brom bzw. Iod – bei vorsichtiger Reaktionsführung – in Monohalogensilane ($SiH_4 + X_2 \longrightarrow SiH_3X + HX$; s. unten). Ähnlich wie gegenüber Sauerstoff und den Halogenen (SiH_4 verhält sich hierbei reaktiver als CH_4) wirkt es auch gegenüber anderen Stoffen als kräftiges Reduktionsmittel (z. B. $KMnO_4 \longrightarrow MnO_2$; $Fe^{3+} \longrightarrow Fe^{2+}$; $Cu^{2+} \longrightarrow Cu$) und vermag bei höheren Temperaturen sogar Alkalimetalle zu hydrieren ($SiH_4 + 2\,M \longrightarrow MSiH_3 + MH$) bzw. sich an Doppelbindungen zu addieren (»Hydrosilierung«; z. B. $SiH_4 + Me_2C{=}O \longrightarrow Me_2CH{-}OSiH_3$).

Säure-Base-Verhalten. Wasser zersetzt Monosilan – bei Gegenwart von Basen wie NaOH – zu Kieselsäure und Wasserstoff; Analoges gilt für Alkohole:

$$SiH_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4\,H_2 + 464\,kJ; \quad SiH_4 + 4\,ROH \longrightarrow Si(OR)_4 + 4\,H_2.$$

Die Reaktionen werden durch eine Addition der Basen OH^- oder OR^- an die sehr schwache Lewis-Säure SiH_4 eingeleitet, z. B.: $HO^- + SiH_4 + H_2O \longrightarrow HO{-}SiH_3{-}H^- \cdot\cdot H{-}OH \longrightarrow HO{-}SiH_3 + H{-}H + OH^-$. Auch Hydrid H^- vermag sich an SiH_4 zu addieren; gebildetes SiH_5^- (massenspektrometrisch nachgewiesen) zerfällt allerdings augenblicklich unter H_2-Eliminierung in SiH_3^- (bzgl. SiH_3^- s. unten). Dementsprechend entsteht bei der Umsetzung von Monosilan mit Alkalimetallen M in aprotischen Medien (s. oben) neben Alkalimetallhydrid immer auch mehr oder weniger Wasserstoff: $SiH_4 + M \longrightarrow MSiH_3 + MH$; $SiH_4 + MH \longrightarrow MSiH_3 + H_2$.

Gegenüber nicht allzu starken wässerigen Säuren ist SiH_4 in Abwesenheit von Spuren Alkali (z. B. aus Glasapparaturen) beständig. Sehr starke Säuren vermögen demgegenüber aus SiH_4 auf dem Wege über das sehr labile Kation SiH_5^+ (= H_2-Addukt von planarem SiH_3^+) Wasserstoff in Freiheit zu setzen: $H_3Si{-}H^{\delta-} + H^{\delta+}{-}X \longrightarrow H_3Si{-}X + H{-}H$.

Derivate.

Halogenderivate. Durch Einwirkung von Halogenen (s. oben) oder von Halogenwasserstoffen (z. B. Umsetzung von SiH_4 mit HCl in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator bei 25 °C in Monoglyme oder Einleiten eines SiH_4/HCl-Gasgemisches in eine NaCl/$AlCl_3$-Salzschmelze) lassen sich die Wasserstoffatome von SiH_4 der Reihe nach durch Halogenatome austauschen:

$$SiH_4 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiH_3X \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiH_2X_2 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiHX_3 \xrightarrow[-H_2]{+HX} SiX_4.$$

Die »Monohalogensilane« SiH_3F (Smp./Sdp. −122/−76 °C; $\Delta H_f = -355\,kJ\,mol^{-1}$), SiH_3Cl (Smp./Sdp. −118/−30.4 °C; $\Delta H_f = -136\,kJ\,mol^{-1}$), SiH_3Br (Smp./Sdp. −94/1.9 °C; $\Delta H_f = -64\,kJ\,mol^{-1}$) und SiH_3I (Smp./Sdp. −57/45.6 °C; $\Delta H_f = -2\,kJ\,mol^{-1}$) entstehen auch beim Leiten von SiH_4 über festes Silberhalogenid: $SiH_4 + 2\,AgX \longrightarrow SiH_3X + HX + 2\,Ag$. Des weiteren werden die »teilchlorierten« Silane SiH_3Cl, SiH_2Cl_2 (Smp./Sdp. −122/+8.3 °C) und $SiHCl_3$ (Smp./Sdp. −128.2/+31.5 °C) gemäß $Si + 3\,HCl \longrightarrow SiHCl_3 + H_2$; $2\,SiHCl_3 \longrightarrow SiCl_4 + SiH_2Cl_2$, $SiCl_4 + 3\,H_2 \longrightarrow SiH_3Cl + 3\,HCl$ in Gegenwart von Katalysatoren gewonnen. »Silico-Chloroform« $SiHCl_3$ lässt sich mit Basen (z. B. NR_3) in polaren organischen Lösungsmitteln bis zu einem Gleichgewicht deprotonieren: $R_3N + HSiCl_3 \rightleftharpoons R_3NH^+ + SiCl_3^-$, wobei das gebildete $SiCl_3^-$-Ion reduzierende und substituierende Eigenschaften aufweist (z. B. $SiCl_3^- + Cl_3C{-}CCl_3 \longrightarrow SiCl_4 + Cl_2C{=}CCl_2 + Cl^-$; $SiCl_3^- + RCl \longrightarrow RSiCl_3 + Cl^-$). Das »Iodsilan« SiH_3I stellt ein sehr starkes Silylierungsmittel dar und ist so ein wertvolles Reagens für die Synthese von Silylverbindungen (z. B. $HgS \longrightarrow (H_3Si)_2S$; $Ag_2Se \longrightarrow (H_3Si)_2Se$; $Li_2Te \longrightarrow (H_3Si)_2Te$, $AgCN \longrightarrow H_3SiCN$; s. auch nachfolgend).

Chalkogenderivate. Alle teilhalogenierten Silane werden wie die vollhalogenierten Silane (S. 1092) durch Wasser rasch zersetzt. Die hierbei zunächst gebildeten Hydrolyseprodukte H_3SiOH (»Silanol«), $H_2Si(OH)_2$ (»Silandiol«) bzw. $HSi(OH)_3$ (»Silantriol«) sind allerdings instabil und kondensieren unter Wasseraustritt zu Siloxanen des Typus $(H_3Si)_2O$ (»Disiloxan«), $(H_2SiO)_n$ (»Prosiloxane«; $n \geq 4$) bzw. $(HSiO_{1.5})_n$ (»Silsesquioxane«, »Hydridosphärosiloxane«, $n = 8, 10, 12 \ldots$):

$$2\,H_3Si{-}X \xrightarrow[-2\,HX]{+2\,H_2O} 2\,H_3Si{-}OH \xrightarrow[-H_2O]{} H_3Si{-}O{-}SiH_3,$$

$$H_2SiX2 \xrightarrow[-2\,HX]{+2\,H_2O} H_2Si(OH)_2 \xrightarrow[-H_2O]{} \tfrac{1}{n}\,(H_2SiO)_n,$$

$$HSiX_3 \xrightarrow[-3\,HX]{+3\,H_2O} HSi(OH)_3 \xrightarrow[-\frac{3}{2}\,H_2O]{} \tfrac{1}{n}\,(HSiO_{1.5})_n.$$

Das Disiloxan $(H_3Si)_2O$ stellt ein bei Zimmertemperatur und Sauerstoffausschluss unverändert haltbares, farbloses Gas dar (Smp. −144 °C; Sdp. −15.2 °C; SiO-Abstand 1.634 Å; SiOSi-Winkel 144.1°; vgl. S. 1074), während die Siloxane $(H_2SiO)_n$ und $(HSiO_{1.5})_n$ als farblose, entsprechend ihrem Polymerisationsgrad n schwer- bis unflüchtige Feststoffe auftreten. Dem durch Hydrolyse von H_2SiI_2 mit hydratisiertem PbO zugänglichem, zur Zersetzung unter H_2-Abspaltung neigenden Tetrameren $(H_2SiO)_4$ sowie den durch vorsichtige Hydrolyse von $HSiX_3$ (X = OCH_3, Cl) in kleinen Ausbeuten zugänglichen Octameren $(HSiO_{1.5})_8$ (Smp. ≈ 250 °C; O_h-Symmetrie), Decameren $(HSiO_{1.5})_{10}$ (D_{5h}-Symmetrie) usw. kommen die auf S. 1146 wiedergegebenen Strukturen zu (R = H). Ganz entsprechend den Sauerstoffderivaten lassen sich auch Silanderivate der Sauerstoffhomologen gewinnen, z. B.: »Disilylsulfan« $(H_3Si)_2S$ (Smp./Sdp. −70/59 °C), »Disilylselan« $(H_3Si)_2Se$ (Smp./Sdp. −68/85 °C), »Disilyltellan« $(H_3Si)_2Te$.

Pentelderivate. Wie mit H_2O gehen die Silylhalogenide auch mit Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs Kondensationsreaktionen ein, z. B.:

$$3\,H_3SiI \xrightarrow[-3\,NH_4I]{+4\,NH_3} N(SiH_3)_3; \qquad 4\,H_3SiI \xrightarrow[-4\,N_2H_5I]{5\,N_2H_4} N_2(SiH_3)_4.$$

Das »Trisilylamin« $N(SiH_3)_3$ stellt eine leicht bewegliche, farblose, selbstentzündliche und leicht hydrolysierbare Flüssigkeit vom Smp. −105.6 °C und Sdp. +52 °C dar (SiN-Abstand 1.738 Å, SiNSi-Winkel 119.6°; vgl. S. 1074). Analoges gilt für »Disilylamin« $NH(SiH_3)_2$ (Smp./Sdp. −132/36 °C) und »Tetrasilylhydrazin« $N_2(SiH_3)_4$ (Smp./Sdp. −24/109 °C). Die Umsetzung von NH_3 mit $HSiCl_3$ führt zur Bildung einer mit Blausäure HCN formelgleichen, farblosen »Silico-Blausäure«, die zum Unterschied vom monomeren Kohlenstoffhomologen hochpolymer ist: $(HSiN)_x$. Entsprechend den Stickstoffderivaten lassen sich auch Silanderivate der Stickstoffhomologen gewinnen, z. B.: »Trisilylphosphan« $P(SiH_3)_3$ (Sdp. 114 °C), »Trisilylarsan« $As(SiH_3)_3$ (Sdp. 120 °C), »Trisilylstiban« $Sb(SiH_3)_3$ (Sdp. 255 °C), $Si(PH_2)_4$ (aus $SiCl_4$ + $Li[Al(PH_2)_4]$; Smp. −25 °C; verbrennt an Luft explosionsartig).

Kohlenstoffderivate. »Monosilylmethan« CH_3SiH_3 (Sdp. −53 °C), »Disilylmethan« $CH_2(SiH_3)_2$ (Sdp. 15 °C), »Trisilylmethan« $CH(SiH_3)_3$ (Sdp. 61 °C) und »Tetrasilylmethan« $C(SiH_3)_4$ (Sdp. 86.5 °C) lassen sich u. a. durch Hydrierung von CH_3SiCl_3, $CH_2(SiCl_3)_2$, $CH(SiH_2Br)_3$ und $C(SiH_2Br)_4$ mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ gewinnen:

$$\gtrless C-SiH_{3-n}X_n + n\,H^- \longrightarrow \gtrless C-SiH_3 + n\,X^-.$$

Die luft- und hydrolysestabilen Silylmethane gehen beim Erhitzen auf über 1000 °C in wasserstoffhaltiges Siliciumcarbid (S. 1138) über. Vgl. hierzu auch organische Verbindungen des Siliciums (S. 1139).

Alkalimetallderivate. Die durch Einwirkung von Monosilan auf Alkalimetalle M in aprotischen Lösungsmitteln wie Monoglyme $MeOCH_2CH_2OMe$ oder Hexamethylphosphorsäuretriamid $PO(NMe_2)_3$ gemäß

$$M + SiH_4 \longrightarrow MSiH_3 + \frac{1}{2}H_2$$

erzeugbaren, sehr hydrolyse- und luftempfindlichen Alkalimetallsilyle haben NaCl-Struktur mit Alkalimetallkationen M^+ und pyramidal gebauten Silylanionen SiH_3^- (Inversionsbarriere ca. 110 kJ mol^{-1}). Sie stellen ausgezeichnete Silanidierungsmittel dar und eignen sich demgemäß zur Synthese von Silylverbindungen (z. B. MeI ⟶ $MeSiH_3$; CH_2Cl_2 ⟶ $CH_2(SiH_3)_2$; GeH_3Cl ⟶ GeH_3SiH_3; Si_2H_5Br ⟶ Si_3H_8). Bevorzugt verwendet man hierzu Kaliumsilyl $KSiH_3$. Komplexe. Siliciumwasserstoffe vermögen als Liganden in Metallkomplexen zu wirken. Beispiele sind die Monosilan-Komplexe $[Mo(\eta^2\text{-}SiH_4)(CO)(R_2PCH_2CH_2PR_2)]$ sowie $[(R_3P)_2H_2Ru(\mu\text{-}SiH_4)RuH_2(PR_3)_2]$. Eingehend untersucht wurden insbesondere Metallkomplexe mit organischen Derivaten der Siliciumwasserstoffe (vgl. S. 2173).

Höhere gesättigte Silane Si_nH_{2n+m}

Darstellung. Die acyclischen Silane Si_nH_{2n+2} ($n > 1$; bzgl. der Strukturen vgl. S. 1082) bilden sich neben Monosilan bei der Protolyse Alkali- und Erdalkalimetallsiliciden (bevorzugt Mg_2Si). Zur Erzielung höherer Ausbeuten an ersteren gibt man zweckmäßig Mg_2Si-Pulver rasch zu erwärmter 20 %-iger Phosphorsäure. Das hierbei erhältliche Gemisch flüchtiger Silane besteht – von SiH_4 abgesehen – aus ca. 40 % Si_2H_6 (Disilan), 8 % Si_3H_8 (Trisilan), 7 % Si_4H_{10} (Tetrasilan), 3 % Si_5H_{12} (Pentasilan) und 3 % Silane Si_6H_{14} (Hexasilan) bis $Si_{15}H_{32}$ (Pentadecasilan). Die einzelnen Glieder eines solchen Silangemisches lassen sich durch fraktionierende Vakuumdestillation oder gaschromatographisch voneinander trennen; im letzteren Falle gelingt auch der Nachweis und die Trennung von Isomeren (unverzweigte und verzweigte Ketten). Der Anteil der verzweigten Isomeren (*iso*) wächst auf Kosten der linearen (normalen) Isomeren mit zunehmender Zahl der Si-Atome z. B. Si_4H_{10}: 96 % normal, 4 % *iso*, Si_6H_{14}: 61 % normal, 39 % *iso*; Si_8H_{18}: 12 % normal, 88 % *iso*. Bezüglich der Protolyse von $CaSi_2$ vgl. weiter unten.

Ähnlich wie Monosilan lassen sich die höheren acyclischen und auch cyclischen Silane Si_nH_{2n+2} und Si_nH_{2n} (bzgl. der Strukturen vgl. S. 1083) ferner durch Hydridierung höherer Halogensilane (S. 1097) mit Lithiumalanat darstellen. So entsteht etwa Disilan Si_2H_6 aus Si_2Cl_6 gemäß

$$2\,Si_2Cl_6 + 3\,LiAlH_4 \longrightarrow 2\,Si_2H_6 + 3\,LiAlCl_4$$

(90 % -ige Ausbeute), Trisilan Si_3H_8 aus Si_3Cl_8 (60 %-ige Ausbeute), Isotetrasilan i-Si_4H_{10} und Neopentasilan neo-Si_5H_{12} aus $SiCl_3SiCl(SiCl_3)_2$ und $Si(SiCl_3)_4$ (Umsetzung in Ether bei −100 °C), Cyclopentasilan Si_5H_{10} aus Si_5Br_{10} (75 % -ige Ausbeute) und Cyclohexasilan Si_6H_{12} aus Si_6Br_{12} (65 % -ige Ausbeute). Durch Hydridierung von kettenförmigem $(SiBr_2)_x$ bzw. von schichtförmigem $(SiBr)_x$ mit Lithiumalanat erhält man festes, blassgelbes »Polysilen« $(SiH_2)_x$ bzw. festes, ockerfarbenes »Polysilin« $(SiH)_x$. Den Verbindungen kommt (idealisiert) eine Kettenstruktur (Abb. 15.60a) bzw. Schichtstruktur (Abb. 15.60b) zu. Aus einem Raumnetzverband irregulär miteinander verknüpfter SiH-Einheiten (Abb. 15.60c) besteht demgegenüber das durch Entbromierung von $HSiBr_3$ mit Mg in Ether erhältliche, feste, zitronengelbe Polysilin: $HSiBr_3 + \frac{3}{2}\,Mg \longrightarrow \frac{1}{x}\,(SiH)_x + \frac{3}{2}\,MgBr_2$.

Si_3H_8 und höhere Silane bilden sich darüber hinaus in guter Ausbeute aus Monosilan SiH_4 durch Energieeinwirkung wie stille elektrische Entladungen. Auf diese Weise sind auch gemischte Si/Ge-Hydride darstellbar, wobei man ein SiH_4/GeH_4-Gemisch einsetzt.

Eigenschaften. »Disilan« Si_2H_6 ($d_{SiH} = 1.492$ Å, $d_{SiSi} = 2.331$ Å) ist wie Monosilan ein farbloses Gas, »Tri-«, »Tetra-«, »Penta-« und »Hexasilan« sowie »Cyclopenta-« und »-hexasilan« stellen farblose Flüssigkeiten dar (Tab. 15.8). Die Verbindungen sind wie SiH_4 gegen Luft und wässeriges Alkali instabil (z. B. $Si_2H_6 + 3\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,SiO_2 + 3\,H_2O + 1743\,kJ$; $Si_2H_6 + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,SiO_2 + 7\,H_2 + 759\,kJ$).

Die thermische Beständigkeit der acyclischen und cyclischen Silane Si_nH_{2n+m} nimmt mit wachsender Zahl n der Siliciumatome ab. Si_2H_6 zerfällt bei Raumtemperatur noch sehr langsam (in Jahren), Si_3H_8 langsam, Si_4H_{10} rasch. Die knapp unterhalb 300 °C einsetzende Si_2H_6-Thermolyse ($E_a = 203\,kJ\,mol^{-1}$) führt zunächst zu Silylen ($Si_2H_6 \longrightarrow SiH_4 + SiH_2$), das sich in Si−H-Bindungen einschiebt (z. B. $Si_2H_6 + SiH_2 \longrightarrow Si_3H_8$), wobei sich die gebildeten höheren Silane ihrerseits in SiH_4 und noch höhere Silane zersetzen. Demgemäß führt die Si_2H_6-Thermolyse letztlich zu Wasserstoff, Monosilan, Oligosilanen sowie Polysiliciumhydriden $(SiH_n)_x$ ($n = 2.5$ bis 0.2). Letztere setzen sich an den Wänden der Pyrolysegefäße als farblose, an der Luft entzündliche, hydrolysierbare, pulverförmige Feststoffe ab. Der Wasserstoffgehalt der Verbindungen nimmt hierbei mit zunehmender Wandtemperatur ab (s. Abb. 15.60).

Derivate. Von den acyclischen und cyclischen Silanen leiten sich eine Reihe von Verbindungen ab, in welchen der Wasserstoff teilweise (z. B. Si_2H_5X) oder vollständig durch Halogen

Tab. 15.8 Höhere Silane (nicht aufgeführt: $(SiH_2)_x$ und $(SiH)_x$).

Si_nH_{2n+m}	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$		$n = 5$	$n = 6$
Catena-silane ($m = 2$)	Si_2H_6 Farbloses Gas Smp. −129.4 °C Sdp. −14.8 °C $\Delta H_f = +80\,kJ\,mol^{-1}$	Si_3H_8 Farblose Flüssigk. Smp. −117.4 °C Sdp. +52.9 °C $\Delta H_f = +121\,kJ\,mol^{-1}$	n-Si_4H_{10}[a] Farblose Flüssigkeiten Smp. −89.9° Sdp. +108.1° $\Delta H_f = +175\,kJ\,mol^{-1}$[b]	i-Si_4H_{10}[a] −99.4 °C +101.7 °C 180 kJ [b]	n-Si_5H_{12}[a] Farblose Flüssigk. Smp. −72.2 °C Sdp. +153.2 °C $\Delta H_f = +226\,kJ\,mol^{-1}$[b]	n-Si_6H_{14}[a] Farblose Flüssigk. Smp. −44.7 °C Sdp. +193.6 °C $\Delta H_f = +268\,kJ\,mol^{-1}$[b]
Cyclo-silane ($m = 0$)	–	–	–		Si_5H_{10} Farblose Flüssigk. Smp. −10.5 °C Sdp. +194.3 °C[c]	Si_6H_{12} Farblose Flüssigk. Smp. +16.5 °C Sdp. +226 °C[c]

a n = normal = unverzweigte Kette; i = *iso* = verzweigte Kette.
b berechnet.
c extrapoliert.

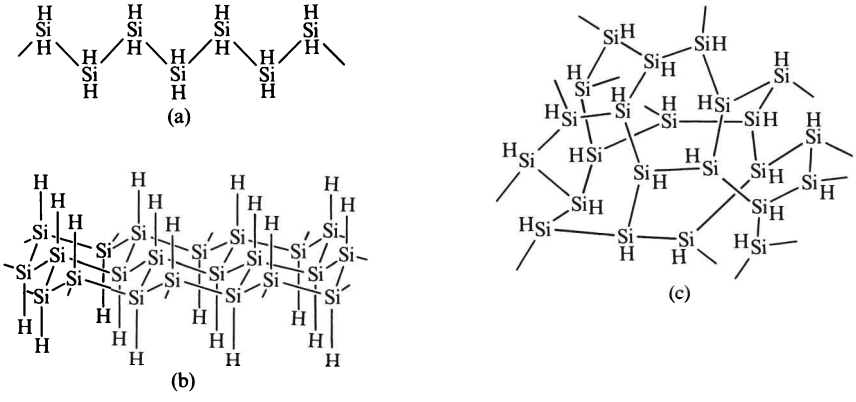


Abb. 15.60

(S. 1096) oder andere anorganische bzw. organische Reste ersetzt ist. Eine interessante Verbindung $Si_6H_3(OH)_3$ mit SiH- und SiOH-Gruppierungen entsteht bei der Behandlung des aus gewellten Schichten miteinander kondensierter sechsgliederiger Si-Ringe und Ca-Schichten aufgebauten Calciumdisilicids $CaSi_2$ (S. 1068) mit wässeriger Salzsäure:

$$3\,CaSi_2 + 6\,HCl + 3\,H_2O \longrightarrow \frac{1}{x}\,[Si_6H_3(OH)_3]_x + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2\,.$$

Sie trägt den – durch H. Kautsky eingeführten – Namen »Siloxen« (vgl. [11]) und stellt eine feste, gelbe bis gelbgrüne, photolumineszierende, in allen Lösungsmitteln unlösliche, luft-, wasser- und lichtempfindliche, höchst oberflächenaktive, blättchenförmige Substanz dar, die reduzierend wirkt (z. B. $Cu^{2+} \longrightarrow Cu$, $Ag^+ \longrightarrow Ag$). Ihre Struktur leitet sich von der des schichtförmigen Polysilins (Abb. 15.60b) dadurch ab, dass die Hälfte – bzw. bei niedriger Darstellungstemperatur ($< 0\,°C$) auch viel weniger als die Hälfte – aller H-Atome gegen OH-Gruppen ersetzt sind. Offensichtlich entsteht Siloxen gemäß $[CaSi_2]_x + 2x\,HCl \longrightarrow x\,CaCl_2 + (SiH)_{2x}$ (b) auf dem Wege über Polysilin $(SiH)_\infty$, wobei dessen H-Atome im Zuge der Polysilinbildung gegen mehr oder weniger OH-Gruppen ersetzt werden: $\geqslant SI-H + H_2O \longrightarrow \geqslant Si-OH + H_2$ (vgl. Reaktion von $CaGe_2$ mit HCl, S. 1168).

Siloxen reagiert mit zahlreichen Verbindungen wie Wasser, Bromwasserstoff, Iod unter Erhaltung des zweidimensionalen Makromolekül-Gerüstes $[Si_6]_x$, z. B.:

$$[Si_6H_3(OH)_3]_x + H_2O \xrightarrow{(H^+)} [Si_6H_2(OH)_4]_x + H_2,$$
$$[Si_6H_3(OH)_3]_x + HBr \longrightarrow [Si_6H_2Br(OH)_3]_x + H_2,$$
$$[Si_6H_3(OH)_3]_x + I_2 \longrightarrow [Si_6H_2I(OH)_3]_x + HI\,.$$

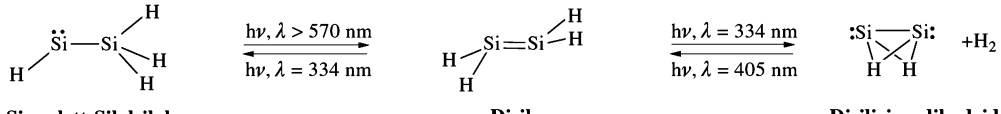
Bei Lagerung von Siloxen tritt in geringem Umfange Kondensation benachbarter Schichten ein: $\geqslant Si-OH + HO-Si\leqslant \longrightarrow \geqslant Si-O-Si\leqslant + H_2O$. Das gebildete Wasser führt dann $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ gemäß der ersten Reaktionsgleichung in gelbes $[Si_6H_2(OH)_4]_x$ über, dessen Molekülschichten ihrerseits (leichter als die Siloxenschichten) unter Wasseraustritt kondensieren. Erschöpfende Chlorierung von Siloxen führt zu Hexachlor-disiloxan: $[Si_6H_3(OH)_3]_x + 12x\,Cl_2 \longrightarrow 3x\,Cl_3Si-O-SiCl_3 + 6x\,HCl$, vollständige Alkoholyse zu Dikieselsäureestern: $[Si_6H_3(OH)_3]_x + 18x\,ROH \longrightarrow 3x\,(RO)_3Si-O-Si(OR)_3 + 12x\,H_2$. Entsprechend wässeriger reagiert alkoholische Salzsäure mit Calciumdisilicid: $3\,CaSi_2 + 6\,HCl + 3\,ROH \longrightarrow \frac{1}{x}\,[Si_6H_3(OR)_3]_x + 3\,CaCl_2 + 3\,H_2$. Ist R = Decyl $C_{10}H_{11}$, so lässt sich die gebildete, analog Siloxen $[Si_6H_3(OH)_3]_x$ strukturierte gelbgrüne Verbindung gemäß $[Si_6H_3(OR)_3]_x + 6\,H_2O \longrightarrow [Si_6(OH)_6]_x + 3\,H_2 + 3\,ROH$ in ein »Polysiliciummonohydroxid« verwandeln (alle Wasserstoffe in (Abb. 15.60b) durch OH-Gruppen ersetzt).

Silylen

Zur Erzeugung von Silylen SiH_2 kondensiert man Spuren von Silicium-Atomgas (gewinnbar durch Erhitzen von Si auf ca. 1400 °C im Hochvakuum, vgl. S. 1066) und Wasserstoff zusammen mit viel Argon auf 10 K kalte Flächen. Hierbei reagieren die »heißen« Si-Atome im Triplett-Zustand (^3P-Zustand, vgl. S. 1066) während ihrer raschen Abkühlung mit den H_2-Molekülen unter Bildung von angeregtem Triplett-Silylen 3 SiH_2 ($^3B_1$ -Zustand; vgl. S. 1076), das teilweise nochmals H_2 unter Bildung von Monosilan SiH_4 addiert, teilweise in Singulett-Silylen 1 SiH_2 ($^1A_1$-Grundzustand) übergeht. Letzteres ist in der Tieftemperaturmatrix bei 10 K metastabil und – wie auf S. 1076 bereits besprochen – gewinkelt gebaut (C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiH} = 1.52$ Å; $\sphericalangle HSiH = 92.8°$). Beim Aufwärmen der Matrix reagiert es mit ebenfalls gebildetem SiH_4 unter α-Addition zu Si_2H_6 ($H_3Si{-}H + {:}SiH_2 \longrightarrow H_3Si{-}SiH_2{-}H$; Orbitalsymmetrie-erlaubter Prozess) bzw. mit sich selbst unter Polymerisation ($x\,SiH_2 \longrightarrow (SiH_2)_x$). Nach Berechnungen besitzt das Silylen eine deutliche Tendenz zur Addition von H^+, $H^\bullet$ bzw. H^- unter Bildung des Silyl-Kations SiH_3^+, Silyl-Radikals $SiH_3^\bullet$ bzw. Silyl-Anions SiH_3^- (bezüglich anorganischer Derivate des Silylens wie etwa $SiHal_2$, $SiChalk_2$ vgl. S. 1098, 1103, bezüglich organischer Derivate S. 1149).

Ungesättigte Silane

Darstellung, Eigenschaften. Zur Erzeugung von hochlabilem Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ kondensiert man Spuren von Silicium-Atomgas (gewinnbar durch Erhitzen von Si auf knapp 1400 °C im Hochvakuum, vgl. S. 1066) und Monosilan SiH_4 zusammen mit viel Argon auf ein 10 K kaltes Fenster. Hierbei bildet sich auf dem Wege über Triplett-Silylsilylen ($^3Si + SiH_4 \longrightarrow {}^3HSi{-}SiH_3$) Singulettsilylsilylen $^1HSi{-}SiH_3 = {:}SiH(SiH_3)$, das sich beim Bestrahlen ($\lambda > 570$ nm) in energieärmeres (*trans*-abgewinkeltes) Disilen Si_2H_4 umlagert (D_{2h}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.14$ Å, $\phi = 34°$, $\tau = 0$; vgl. Tab. 15.7 auf S. 1079). Kurzwelligeres Licht ($\lambda = 334$ nm) verwandelt Disilen in der Argontieftemperaturmatrix in Triplett-Silylsilylen zurück; zudem entstehen Disiliciumdihydrid Si_2H_2 und Wasserstoff, die sich beim Bestrahlen ($\lambda = 405$ nm) wieder zu Si_2H_4 vereinen (s. Abb. 15.61). Tatsächlich weist – das ebenfalls hochlabile – Si_2H_2 nach ab initio Berechnungen bzw. nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der bei 10 K in Ar gebildeten Spezies die wiedergegebene »Schmetterlingsstruktur« auf (C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.216$ Å). Offensichtlich addieren sich Protonen H^+ also nicht an die n-Elektronenpaare eines (noch unbekannten) Disilicids ${:}Si{\equiv}Si{:}^{2-}$ (vgl. die Protonierung von isoelektronischem Acethylid ${:}C{\equiv}C{:}^{2-}$ zu linearem $HC{\equiv}CH$), sondern an dessen beide π-Elektronenpaare. Trans-abgewinkeltes Disilin $HSi{\equiv}SiH$ (C_{2h}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.103$ Å, $\sphericalangle SiSiH = 125.8°$; vgl. S. 1080) ist um 78 kJ mol^{-1} energiereicher, isomeres planares Disilenylen ${:}Si{=}SiH_2$ (C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiSi} = 2.207$ Å, $\sphericalangle SiSiH = 123.8°$) um 19 kJ mol^{-1} energiereicher als H-verbrücktes Disiliciumdihydrid Si_2H_2 (organische Derivate Si_2R_2 von Si_2H_2 weisen – laut Berechnung – bei nicht allzu voluminösen Resten R im Grundzustand die Struktur ${:}Si{=}SiR_2$, ansonsten die *trans*-abgewinkelte Struktur $RSi{\equiv}SiR$ auf; vgl. S. 1154).



Singulett-Silylsilylen ($E_{rel.}$ = +24 kJ mol^{-1}) — **Disilen** ($E_{rel.}$ = 0 kJ mol^{-1}) — **Disiliciumdihydrid** ($E_{rel.}$ = +114 kJ mol^{-1})

(in der *Argontieftemperaturmatrix* bei 10 K)

Abb. 15.61

Die ungesättigten Siliciumwasserstoffe Si_2H_4 bzw. Si_2H_2 sind – anders als ihre Kohlenstoffhomologen C_2H_4 bzw. C_2H_2 – hinsichtlich ihrer Umwandlung in gesättigte Siliciumwasserstoffe kinetisch instabil. Demgemäß polymerisiert Disilen: $x\,Si_2H_4 \longrightarrow (Si_2H_4)_x$. Auch kann Disilin z. B. unter Tri- oder Tetramerisierung in – seinerseits labiles – triprismo-Hexasilan Si_6H_6 oder hexahedro-Octasilan Si_8H_8 übergehen. Hexasilabenzol Si_6H_6, ebenfalls ein Trimeres von Si_2H_2, isomerisiert unter Energieabgabe in triprismo-Hexasilan; letzterer Sachverhalt veranschaulicht, dass die reaktive Gruppierung $\rangle Si=$ selbst nach Einbau in ein aromatisches System hinsichtlich der Gruppierung $\rangle Si\langle$ thermodynamisch instabil bleibt (s. Abb. 15.62).

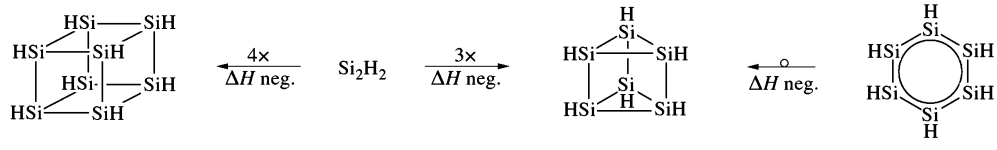


Abb. 15.62

»Derivate«. Der Ersatz einer SiH_2-Gruppe in $H_2Si{=}SiH_2$ gegen Y = CH_2, NH, PH, O, S usw. bzw. einer SiH-Gruppe HSi=SiH gegen Z = CH, N, P usw. führt zu weiteren Grundkörpern ungesättigter Siliciumverbindungen. Da ihr gemeinsames Strukturmerkmal ein ungesättigtes Siliciumatom $\rangle Si=$ bzw. $-Si\equiv$ ist, kann man sie im weitesten Sinne auch als Silene bzw. Siline bezeichnen. Sie sind unter Normalbedingungen nicht isolierbar, lassen sich aber analog Si_2H_4 und Si_2H_2 durch Reaktion von Si-Atomen mit geeigneten Reaktanden bzw. auf anderen Wegen erzeugen und in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. (z. B. entsteht Silaethen $H_2Si{=}CH_2$ aus Si und CH_4 photochemisch auf dem Wege über Methylsilylen $HSi{-}CH_3$, Iminosilan $H_2Si{=}NH \rightleftharpoons HSi{-}NH_2$ bzw. Nitridosilan $HSi{\equiv}N \rightleftharpoons Si{=}NH$ aus Si und NH_3 sowie durch Photolyse von H_3SiN_3 oder Phosphiminosilan aus Si und PH_3 photochemisch auf dem Wege: $HSi{-}PH_2 \rightleftharpoons H_2Si{=}PH$ oder in der Tieftemperaturmatrix). Eingehende ab initio Kalkulationen, verbunden mit Studien der Spezies in der Gasphase oder Tieftemperaturmatrix haben Einblicke in ihre Strukturverhältnisse und Reaktionsweisen verschafft. Die Tab. 15.9 fasst einige Kenndaten für $H_2Si{=}CH_2$ (Silen im engeren Sinne; auch als Methylensilan, Silaethen bezeichnet), $H_2Si{=}NH$ (Silanimin, Iminosilan) $H_2Si{=}PH$ (Silanphosphimin, Phosphiminosilan), $H_2Si{=}O$ (Silanon, Oxosilan) und $H_2Si{=}S$ (Silanthion, Thiooxosilan) sowie – zum Vergleich – für $H_2Si{=}SiH_2$ (s. S. 1079) zusammen. Hiernach kommen den ungesättigten Silanen $H_2Si{=}Y$ bis auf Disilen planarer Bau zu, wobei die Abstände der SiY-Doppelbindungen um ca. 0.2 Å kürzer sind als die der entsprechenden Einfachbindungen. Die Dissoziation der SiY-Doppelbindungen ist weniger energieaufwendig als die der CY-Doppelbindungen, aber energieaufwendiger als die der SiY-Einfachbindungen (Ausnahme: Disilin, vgl. S. 1080). Die Isomerisierung der Silene in Silylene ist endotherm bis thermoneutral und kinetisch gehemmt, die Dimerisierung stark exotherm und nur wenig gehemmt (s. Abb. 15.63).

Der dreifach ungesättigten Spezies HSi≡CH (Silin in engerem Sinne; auch als Methylinsilan oder Silaethin bezeichnet) kommt *trans*-gewinkelte Struktur zu (C_s-Symmetrie; d_{SiC} = 1.665 Å, ∢HSiC/SiCH = 123.9/149.5°; E (Linearisierung) = 38 kJ mol^{-1}; E (Isomerisierung

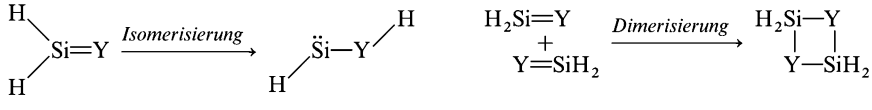


Abb. 15.63

Tab. 15.9 Strukturelle und energetische Kenndaten (berechnet) ungesättigter Tetrelverbindungen $H_2E{=}Y$ (E = CH_2, SiH_2, NH, PH, O, S, Se, Te; in Klammern Werte für $H_3E{-}YH$; d = Bindungsabstand; DE = Dissoziationsenergie für $H_2E{=}Y \longrightarrow H_2E + Y$; $E_{isom.}$ = Isomerisierungsenergie für $H_2E{=}Y \longrightarrow HE{-}YH$; $E_{dim.}$ = Dimerisierungsenergie $2\,H_2E{=}Y \longrightarrow (-H_2E{-}Y{-})_2$; E_a = Aktivierungsenergie)[a].

	$H_2Si{=}CH_2$	$H_2Si{=}SiH_2$	$H_2Si{=}NH$	$H_2Si{=}PH$	$H_2Si{=}O$	$H_2Si{=}S$
Bau (Symmetrie)	planar (C_{2h})	nichtplanar (C_{2h})	planar (C_s)	planar (C_s)	planar (C_{2v})	planar (C_{2v})
$d_{Si{=}Y(Si-Y)}$ [Å][b]	1.70 (1.89)	2.14 (2.34)[a]	1.57 (1.72)	2.06 (2.26)	1.51 (1.65)	1.95 (2.15)
Winkel SiYH [°]	122	[c]	125[d]	94[d]	–	–
$DE_{Si{=}Y(Si-Y)}$ [kJ mol^{-1}][e]	500 (370)	224 (309)	610 (415)	385 (265)	746 (387)	538 (312)
$E_{isom.}/E_a$ [kJ mol^{-1}]	10 (170)	33/72	−62.2/230	−55/170	≈ 0 (240)	≈ 0(230)
E_{dim}/E_a [kJ mol^{-1}]	−315 (40)	neg./klein	neg./klein	neg./klein	−460/≈ 0	−280/≈ 0

a Bezüglich entsprechender Daten für $H_2E{=}EH_2$ (E = C bis Pb) vgl. Tab. 15.7.

b $H_2Si{=}Se$: 2.08(2.29) Å; $H_2Si{=}Te$: 2.29 (2.51) Å. (Analoges gilt für die Abstände in $H_2C{=}Y$ (Y = O bis Te): 1.20–1.95 Å); $H_2Ge{=}Y$: 1.63–2.37 Å; $H_2Sn{=}Y$: 1.80–2.54 Å; $H_2Pb{=}Y$: 1.85–2.59 Å. Ebenso nehmen die Doppelbindungsabstände für $H_2E{=}EH_2$ bzw. $H_2E{=}YH$ (Y = N bis Bi) mit wachsender Ordnungszahl sowohl von E wie Y zu (vgl. Tab. 15.7).

c Trans-abgewinkelte Struktur mit pyramidalen Si-Atomen: $\phi/\tau = 34/0°$ (vgl. Tab. 15.7).

d Linearisierungsenergie für SiNH/SiPH = 25/ > 125 kJ mol^{-1}.

e $DE_{Si{=}Y}$ für $H_2Si{=}Se/H_2Si{=}Te$: 479/402 kJ mol^{-1}. (Analoges gilt für DE von $H_2C{=}Y$ (Y = O bis Te): 791–375 kJ mol^{-1}); für $H_2Ge{=}Y$: 617–374 kJ mol^{-1}, für $H_2Sn{=}Y$: 534–346 kJ mol^{-1}, für $H_2Pb{=}Y$: 460–313 kJ mol^{-1}. Ebenso nehmen die Dissoziationsenergien für $H_2E{=}EH_2$ bzw. $H_2E{=}YH$ (Y = N bis Bi) mit wachsender Ordnungszahl sowohl von E wie Y ab (vgl. Tab. 15.7).

in $:Si{=}CH_2$) = −138 kJ mol^{-1}), der Spezies $HSi{\equiv}N$ (Silannitrid, Nitridosilan, Silablausäure) eine gewinkelte Struktur zu (C_s-Symmetrie).

2.3 Halogenverbindungen des Siliciums

Überblick

Systematik. Silicium bildet Halogenide der Zusammensetzung Si_nX_{2n+2} (n = 1,2,3,4,...), Si_nX_{2n} (n = 1,4,5,6,x) und Si_nX_n ($n = x$), welche sich von den entsprechenden Silanen (S. 1082) durch Ersatz aller Wasserstoff- gegen Halogenatome ableiten (vgl. Tab. 15.10).

Strukturen. Acyclische und cyclische Perhalogensilane. Die »Siliciumtetrahalogenide« SiX_4, deren Beständigkeit mit steigender Masse des Halogens abnimmt (Tab. 15.10), sind tetraedrisch gebaut (Si im Tetraederzentrum; T_d-Symmetrie), wobei der SiF-Abstand in SiF_4 mit 1.55 Å einem Zustand zwischen einfacher und doppelter Bindung entspricht (ber. für Si−F: 1.81 Å). Die Bindungsverkürzung wird offensichtlich durch den hohen polaren Charakter der SiF-Bindung verursacht (kovalente + elektrovalente Bindung, S. 1074). Letzterer Effekt wirkt sich erwartungsgemäß im Falle von $SiCl_4$, $SiBr_4$ und SiI_4 weniger stark aus (ber. für Si−Cl/Si−Br/Si−I: 2.16/2.31/2.40 Å). Länger als die SiF-Bindungen in Siliciumtetrafluorid sind die SiF-Abstände in dessen Fluorid--Addukten, trigonal-bipyramidalem SiF_5^- ($d_{SiF(äq)/SiF(ax)}$ ca. 1.59/1.65 Å) sowie oktaedrischem SiF_6^{2-} (d_{SiF} ca. 1.69 Å). Die »Siliciumtrihalogenide« Si_2X_6 weisen eine gestaffelte Konformation wie Si_2H_6 auf (D_{3d}-Symmetrie; d_{SiSi} ca. 2.32 Å; ber. 2.34 Å; entsprechend sind wohl höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+2} mit $n = 3,4,\ldots$ strukturiert). Zentrales Bauelement der cyclischen »Siliciumdihalogenide« $(SiX_2)_4$ (X = Cl, Br) ist ein planarer fast quadratischer Si_4-Ring (D_{4h}-Symmetrie), s. Abb. 15.64, dessen SiSi-Abstände (3.372 Å) etwas länger sind als im planaren $(SiMe_2)_4$ (2.363 Å), wogegen die Cyclosilane $(SiX_2)_{5,6}$ nichtplanare Si_5- bzw. Si_6-Ringe enthalten. Die polymeren »Siliciumdi-« und »Siliciummonohalogenide« $(SiX_2)_x$ und $(SiX)_x$ leiten sich strukturell von kettenförmigem $(SiH_2)_x$, raumvernetztem $(SiH)_x$ bzw. schichtförmigem $(SiH)_x$ (S. 1089) durch Ersatz der Wasserstoff- gegen Halogenatome ab.

Tab. 15.10 Siliciumhalogenide (ΔH_f in kJ mol^{-1})

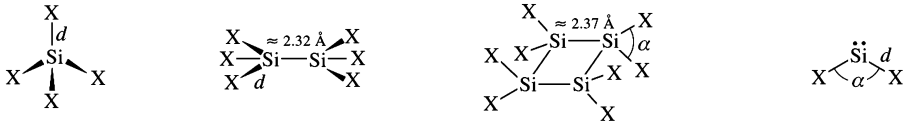
Verbindungstypus	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
SiX_4	SiF_4[a]	$SiCl_4$[a]	$SiBr_4$[a]	SiI_4[a]
Silicium-	Farbloses Gas	Farblose Flüssigk.	Farblose Flüssigk.	Farblose Kristalle
tetrahalogenide	Smp. −90.2°/ 1.75 bar	Smp. −70.4 °C	Smp. 5.2 °C	Smp. 120.5 °C
	Sblp. −95.5 °C	Sdp. 57.57 °C	Sdp. 152.8 °C	Sdp. 287.5 °C
	$\Delta H_f = -1615$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -663$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -415$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -110$ kJ mol^{-1}
Si_2X_6	Si_2F_6	Si_2Cl_6	Si_2Br_6	Si_2I_6
Disilicium-	Farbloses Gas	Farblose Flüssigk.	Farblose Kristalle	Blaßgelbe Kristalle
hexahalogenide	Smp. −18.7°/1.02 bar	Smp. 2.5 °C	Smp. 95 °C	Smp. 250 °C
	Sblp. −19.1 °C	Sdp. 146 °C	Sdp. 265 °C	
Si_3X_8	Si_3F_8[b]	Si_3Cl_8[c]	Si_3Br_8[d]	Si_3I_8
Trisilicium-	Farblose Flüssigk.	Farblose Flüssigk.	Farblose Kristalle	?
octahalogenide	Smp. −1.2 °C	Smp. −76 °C	Smp. 46 °C	
	Sdp. 42.0 °C	Sdp. 216 °C		
$(SiX_2)_n$; $n = 1$	SiF_2	$SiCl_2$	$SiBr_2$	SiI_2
	Nur Gasphase	Nur Gasphase	Nur Gasphase	Nur Gasphase
$(SiX_2)_n$; $n = 4,5,6$	–	$(SiCl_2)_{4,5,6}$	$(SiBr_2)_{4,5,6}$	$(SiI_2)_{4,5,6}$
		Blassgelbe Feststoffe	Gelbe Feststoffe	Dunkelgelbe Feststoffe
$(SiX_2)_n$; n = groß	$(SiF_2)_x$	$(SiCl_2)_x$	$(SiBr_2)_x$	$(SiI_2)_x$
	Farbl. Feststoff	Blassgelber Feststoff	Gelber Feststoff	Gelbroter Feststoff
$[SiX]_x$	$[SiF]_x$	$[SiCl]_x$	$[SiBr]_x$	$[SiI]_x$
Polysilicium-	Farbloser Feststoff	Gelber Feststoff	Dunkelgelber Fest-	Orangeroter Fest-
monohalogenide			stoff	stoff

a Es existieren auch gemischte Halogenide $SiX_nX'_{4-n}$ (X = F, Cl, Br, I; $n = 1,2,3$; gewinnbar aus SiX_4/SiX'_4) sowie $SiBrCl_2F$ und $SiBr_2ClF$. Die Verbindung SiFClBrI (Smp. 85 °C), die in zwei optisch-aktiven Formen auftreten sollte, ist ebenfalls bekannt.

b Es existieren auch höhere Siliciumfluoride Si_nF_{2n+2} (nachgewiesen bis $n = 14$), z. B. Si_4F_{10}: farblose Kristalle, Smp. 68 °C, Sdp. 85.1 °C.

c Es existieren auch höhere Siliciumchloride Si_nCl_{2n+2} (isoliert bis $n = 6$). Eingehender untersucht: »Dodecachlorneopentasilan« $Si(SiCl_3)_4$: farblose Kristalle, Smp. 345 °C und »Tetradecachlorhexasilan« $(Si(SiCl_3)_3(Si_2Cl_5)$: farblose Kristalle, Smp. 320 °C, Sblp. 120 °C (Hochvakuum)).

d Es existieren auch höhere Siliciumbromide Si_nBr_{2n+2}, z. B. Si_4Br_{10}: farblose Kristalle, Smp. 84 °C, Sdp. 95 °C (Hochvakuum).



F	$d = 1.55$ Å	$d \approx 1.50$ Å	α = –	$d = 1.60$ Å $\alpha = 100°$
Cl	= 2.09 Å	= 2.00 Å	= 112°	= 2.11 Å = 102°
Br	= 2.18 Å	≈ 2.30 Å	= 113°	= 2.29 Å = 103°
I	= 2.43 Å	≈ 2.40 Å	?	= 2.52 Å = 104°

Abb. 15.64

Dihalogensilylene. Die monomeren, nur bei hoher Temperatur in der Gasphase oder bei tiefer Temperatur in der Matrix existierenden monomeren »Siliciumdihalogenide« SiX_2 liegen im Grundzustand als gewinkelte Singulett-Spezies vor (C_{2v}-Symmetrie). Die SiX-Abstände sind hierbei größer als in entsprechenden Tetrahalogeniden SiX_4, die XSiX-Winkel nehmen in Richtung $SiF_2 \longrightarrow SiI_2$ geringfügig zu (vgl. Abb. 15.64). Der Übergang in den angeregten Triplettzustand ($\Delta E_{S\to T}$ für $SiF_2/SiCl_2/SiBr_2/SiI_2 = 57.6/53.5/42.7/41.0$ kJ mol^{-1}) ist mit einer geringfügigen SiX-Abstandsverkürzung sowie einer deutlichen Winkelaufweitung verbunden (vgl. S. 1076).

Nachfolgend werden zunächst Halogenide des vierbinden Siliciums, nämlich Siliciumtetrahalogenide SiX_4 (Silicium(IV)-halogenide), Disiliciumhexahalogenide Si_2X_6 (Silicium(III)-halo-

genide) sowie höhere Siliciumhalogenide (Silicium(<III)-halogenide), dann Halogenide des zweibindigen Siliciums, nämlich Dihalogensilylene SiX_2, besprochen. Technische Produkte sind insbesondere Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$ und die von SiF_4 abgeleiteten Hexafluorosilicate SiF_6^{2-}. Bezüglich der monomeren Halogenidoxide und -sulfide des Siliciums, vgl. Anm.[15] [16].

Siliciumtetrahalogenide (Tetrahalogensilane) SiX_4

Siliciumtetrafluorid SiF_4.

Darstellung. Siliciumtetrafluorid ist durch Synthese aus den Elementen ($Si + 2\,F_2 \longrightarrow SiF_4 +$ 1615 kJ) sowie – bequemer – durch Einwirkung von Hydrogenfluorid auf Siliciumdioxid gemäß:

$$SiO_2 + 4\,HF \rightleftharpoons SiF_4 + 2\,H_2O\,, \qquad (15.11)$$

bei Gegenwart wasserziehender Mittel (Verschiebung des Gleichgewichtes (15.11) zugunsten der SiF_4-Bildung) zugänglich. In der Praxis verfährt man zweckmäßig so, dass man auf ein Gemisch von gepulvertem Calciumfluorid (Flussspat) CaF_2 und Quarzsand SiO_2 konzentrierte Schwefelsäure einwirken lässt, wobei letztere zunächst Hydrogenfluorid bildet ($CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$) und dann als wasserentziehendes Mittel die obige Umsetzung (15.11) zwischen SiO_2 und HF begünstigt. Sehr reines SiF_4 kann im Laboratorium aus $BaSiF_6$ durch Erhitzen im Vakuum auf 300–350 °C gewonnen werden ($BaSiF_6 \longrightarrow BaF_2 + SiF_4$).

Auch auf Silicate, d. h. die Salze der sich vom Anhydrid SiO_2 ableitenden Kieselsäuren, wirkt Hydrogenfluorid unter Bildung von gasförmigem Siliciumtetrafluorid ein. Hierauf beruht einerseits die ätzende Wirkung der Flusssäure auf Glas (S. 497), andererseits die Entfernung von Silicium aus Silicaten durch »Abrauchen mit Flusssäure« zwecks nachfolgender analytischer Bestimmung der in den Silicaten enthaltenen Metalle.

Eigenschaften. (vgl. Tab. 15.10) Siliciumtetrafluorid ist ein farbloses, an feuchter Luft infolge Hydrolyse stark rauchendes Gas von stechendem und erstickendem Geruch (bezüglich einiger Kenndaten vgl. Tab. 15.10, bezüglich der Struktur S. 1092). Als stark exotherme Verbindung (Tab. 15.10) ist Siliciumtetrafluorid sehr beständig und bei Ausschluss von Feuchtigkeit recht reaktionsträge. Dagegen wird es in Umkehrung der Bildungsgleichung (15.11) von Wasser leicht unter Abscheidung gallertartiger Kieselsäure und Bildung von Flusssäure hydrolytisch zersetzt, wobei sich die Flusssäure mit noch unverändertem Siliciumtetrafluorid zu Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6 vereinigt ($SiF_4 + 2\,HF \longrightarrow H_2SiF_6$):

$$3\,SiF_4 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2(aq) + 2\,H_2SiF_6\,. \qquad (15.12)$$

In der Gasphase erhält man bei SiF_4-Überschuss gemäß $2\,SiF_4 + H_2O \longrightarrow F_3Si{-}O{-}SiF_3 +$ 2 HF u. a. »Hexafluordisiloxan« (farbloses Gas; Smp. −47.8 °C, Sdp. −23.3 °C; Darstellung zweckmäßig nach: $3\,SiF_4 + SiO_2 \longrightarrow 2\,Si_2OF_6$). SiF_4 ist nicht nur hinsichtlich HF, sondern allgemein gegenüber Verbindungen mit freien Elektronenpaaren eine starke Lewis-Säure (Bildung von trigonal-bipyramidalen bzw. oktaedrischen Donoraddukten $SiF_4(D)$ bzw. $SiF_4(D)_2$ wie $SiF_4(NH_3)$ bzw. $SiF_4(NH_3)_2$).

Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6. Die – auch technisch – auf dem obengenannten Wege (15.12) durch Einwirkung von Siliciumfluorid auf Wasser oder als Nebenprodukt des schwefelsauren Aufschlusses von kieselsäurehaltigem Fluorapatit ($Ca_5(PO_4)_3F + 5\,H_2SO_4 \longrightarrow 5\,CaSO_4 +$ $3\,H_3PO_4 + HF$; $SiO_2 + 6\,HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2\,H_2O$) zugängliche Hexafluorokieselsäure H_2SiF_6 (»Kieselfluorwasserstoffsäure«) ist in reinem, wasserfreiem Zustande ebensowenig bekannt wie die freie Hexafluoro-aluminiumsäure H_3AlF_6 oder Hexafluoro-phosphorsäure HPF_6, da sie gleich letzteren unter HF-Abspaltung zerfällt. Stellt man sie durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf ihre Salze (»Hexafluorosilicate«) wasserfrei dar: $BaSiF_6 + H_2SO_4 \longrightarrow$ $BaSO_4 + H_2SiF_6$, so erfolgt weitgehender Zerfall unter Bildung von Siliciumtetrafluorid und

Fluorwasserstoff ($H_2SiF_6 \longrightarrow SiF_4 + 2\,HF$). In wässeriger Lösung ($H_2SiF_6 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3O^+ + SiF_6^{2-}$) treten dagegen keine merklichen Mengen freier Flusssäure auf, sodass die Lösung Glas nicht ätzt. Kühlt man konzentriertere Lösungen ab, so scheidet sich unter anderem ein Dihydrat der Fluorokieselsäure – als Oxoniumsalz $(H_3O)_2SiF_6$ – in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 19 °C ab.

Beim Eindampfen wässeriger Fluorokieselsäurelösungen entweicht sowohl Siliciumtetrafluorid als auch Fluorwasserstoff. Ist die Lösung 13.3 %-ig, so enthält der Dampf gerade 2 HF auf 1 SiF_4, sodass die Fluorokieselsäure scheinbar unzersetzt destilliert. Bei größeren Konzentrationen geht mehr SiF_4, bei kleineren mehr HF in den Dampf über. Dampft man daher eine konzentrierte Fluorkieselsäurelösung ein, so reichert sich die zurückbleibende Lösung an HF an und vermag daher Glas zu ätzen und Siliciumdioxid aufzulösen. Aus einer verdünnten Fluorokieselsäurelösung scheidet sich beim Eindampfen umgekehrt Siliciumdioxid aus, da sich hier das Siliciumtetrafluorid anreichert, welches von Wasser hydrolysiert wird.

Die Fluorokieselsäure ist eine starke Säure, welche mit Hydroxiden oder Carbonaten unter Bildung von Fluorosilicaten $M^I_2[SiF_6]$ reagiert (technisch werden u. a. das Na-, K-, Mg-, Zn- und Cu-Salz gewonnen). Die Fluorosilicate (bzgl. der Struktur vgl. S. 1092) – die auch durch direkte Vereinigung der Komponenten zugänglich sind ($SiF_4 + 2\,MF \longrightarrow M_2[SiF_6]$) – sind meist wasserlöslich. Schwerlöslich sind die Fluorosilicate der Alkalimetalle (außer Lithium) und das Barium-fluorosilicat. Die Fluorokieselsäure und ihre Salze sind giftig und werden als bakterien- und insektentötende Mittel angewandt, z. B. $MgSiF_6$ zum Holzschutz.

Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$. Die Darstellung von $SiCl_4$ neben $HSiCl_3$ (S. 1084) erfolgt in der Technik aus Silicium und gasförmigem Chlorwasserstoff oberhalb 300 °C (höhere Temperaturen begünstigen die $SiCl_4$-Bildung):

$$Si + 4\,HCl \longrightarrow SiCl_4 + 2\,H_2; \qquad Si + 3\,HCl \longrightarrow HSiCl_3 + H_2\,.$$

Zum Teil wird $SiCl_4$ auch durch Erhitzen von Silicium oder Ferrosilicium im Chlorstrom gewonnen (Nebenprodukte: höhere Siliciumchloride, s. unten); auch entsteht es aus SiO_2, Kohlenstoff und Chlor bzw. SiC und Chlor bei 1400 °C.

Eigenschaften (vgl. Tab. 15.10). $SiCl_4$ stellt eine farblose, bewegliche, an feuchter Luft infolge Hydrolyse

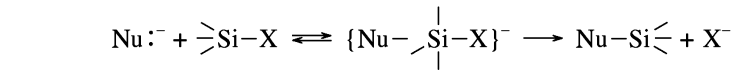
$$SiCl_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Si(OH)_4 + 4\,HCl$$

rauchende Flüssigkeit ($\rho = 1.49\,g\,cm^{-3}$) von stechendem Geruch dar (bzgl. einiger Kenndaten vgl. Tab. 15.10, bzgl. der Struktur S. 1093). Durch vorsichtige Hydrolyse mit feuchtem Ether entstehen – wohl auf dem Wege über $HOSiCl_3$ als erstem, in der Gasphase auch direkt nachweisbarem Produkt – kettenförmige Perchlorsiloxane $Cl{-}(SiCl_2O)_n{-}SiCl_3$ ($n = 1$–6)[13]. Ähnlich wie durch OH^- oder O^{2-} lässt sich das Chlorid in $SiCl_4$ durch andere Nucleophile substituieren. So führt die Alkoholyse zu Kieselsäureestern $Si(OR)_4$ und die Ammonolyse in Ether bei −60 °C zu Chlorsilazanen wie z. B. $Cl_3Si{-}NH{-}SiCl_3$ oder $(SiCl_2NH)_3$ bzw. in $SiCl_4$ bei −50 °C zu Tetraaminosilan $Si(NH_2)_4$ und in NH_3 (fl.) bei −85 °C zu Diaminoiminosilan $Si(NH)(NH_2)_2$ (vgl. S. 1136). Bei Einwirkung von SiX_4 (X = F, Br, I) auf $SiCl_4$ erfolgt ein Halogenidaustausch bis zu einem bestimmten Gleichgewicht, bei Einwirkung von NaN_3 Bildung von $Si(N_3)_4$.

Das Halogenid in Tetrachlorsilan $SiCl_4$ und anderen Halogensilanen $\geqslant Si{-}X$ wird zum Unterschied von Halogenid in Tetrachlormethan CCl_4 und anderen Halogenalkanen $\geqslant C{-}X$ sehr

[13] Sauerstoff reagiert mit $SiCl_4$ bei knapp 1000 °C zu monomerem Siliciumoxiddichlorid $O{=}SiCl_2$ (»Silicophosgen«; isoelektronisch mit $NPCl_2$): $2\,SiCl_4 + O_2 \longrightarrow 2\,SiOCl_2 + 2\,Cl_2$, das unter den Reaktionsbedingungen in lineare, cyclische und käfigartige Perchlorsiloxane wie $Si_nO_{n-1}\,Cl_{2n+2}$ und $(SiOCl_2)_m$ ($m = 3,4,5\ldots$; isoelektronisch mit Perchlorcyclophosphazenen) übergeht. Setzt man $SiCl_4/N_2$-Gemische der Glimmentladung aus, so bilden sich – möglicherweise über Siliciumimiddichlorid $Cl_2SiN{=}SiCl_2$ – Perchlorsilazane wie $N(SiCl_3)_3$ oder $[Cl_2Si{-}N(SiCl_3)]_2$; in einem durch Mikrowellen erzeugten Gasplasma erhält man zusätzlich $N_2(SiCl_3)_4$.

leicht im Zuge einer assoziativ-aktivierten nucleophilen Substitution am Silicium (S. 434) ersetzt, obwohl CX-Bindungen weniger fest als SiX-Bindungen sind (vgl. Tab. 6.8):



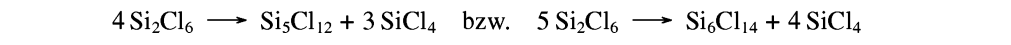
(Nu^- z. B. OH^-, NH_3, X^-). Die Formulierung von Zwischenstufen wie $NuSiCl_4^-$ wird durch die Isolierbarkeit von $SiCl_4$-Donoraddukten wie $SiCl_4(D)$ (trigonal-bipyramidal), $SiCl_4(D)_2$ (oktaedrisch) und $SiCl_2(D)_4^{2+}2\,Cl^-$ (oktaedrisch) gestützt (entsprechende Addukte sind für CCl_4 unbekannt). Die Lewis-Acidität der Halogensilane R_nSiX_{4-n} hängt hinsichtlich einer bestimmten Lewis-Base (»Donor«) sowohl vom Halogen X ab (sinkende Acidität in Richtung $SiF_4 > SiCl_4 > SiBr_4 > SiI_4$; letztere Tetrahalogenide SiX_4 bilden anders als SiF_4 mit MX keine beständigen Halogenokomplexe SiX_6^{2-}) als auch von den Resten R. Organylgruppen (einschließlich Wasserstoff) vermindern die Additionstendenz (sinkende Acidität in Richtung $SiX_4 > RSiX_3 > R_2SiX_2 > R_3SiX > R_4Si$), Silylgruppen erhöhen sie. Aus letzterem Grunde bildet etwa $Me_3SiSiCl_3$ mit α,α'-Bipyridyl einen Komplex, $MeSiCl_3$ nicht; auch lagert sich etwa α,α'-Bipyridyl oder 1,10-Phenanthrolin (S. 1557) nicht an das endständige Silicium von $Cl_3Si-SiCl_2-SiCl_3$ (ein Silylsubstituent), sondern an das mittelständige Silicium (zwei Silylsubstituenten), wobei letzteres in den Komplexen Si_3Cl_8 (dipy) und Si_3Cl_8 (phen) oktaedrisch koordiniert ist (axial gebundene $SiCl_3$-Gruppen). Ursache für den Silylgruppeneffekt ist möglicherweise die hohe Dehnbarkeit der SiSi-Bindungen (vgl. $tBu_3Si-SitBu_3$, S. 1149), wodurch lange axiale SiSi-Bindungen gebildet werden können.

Verwendung. Siliciumtetrachlorid (Weltjahresproduktion: Zig Kilotonnenmaßstab) wird neben $HSiCl_3$ zur Herstellung von Halbleitersilicium sowie zum Silicieren metallischer Gegenstände benutzt. Auch ist es Ausgangsprodukt für die Synthese von hochdispersem Kieselgel, von Kieselsäureestern (besonders wichtig ist das bei −77 °C schmelzende und bei 168.5 °C siedende »Tetraethoxysilan« $Si(OEt)_4$ als Bindemittel für keramische Massen, zur Modifizierung von Siliconen, zur Oberflächenbehandlung von Glas) und von organofunktionellen Siliciumverbindungen.

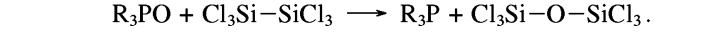
Siliciumtetrabromid $SiBr_4$ und **Siliciumtetraiodid SiI_4** (vgl. Tab. 15.10 und S. 1092), bilden sich bei der Einwirkung von Brom oder Bromwasserstoff bzw. Iod oder Iodwasserstoff auf erhitztes Silicium (Ferrosilicium) neben höheren Siliciumhalogeniden (s. unten).

Disiliciumhexahalogenide (Hexahalogendisilane) Si_2X_6

Disiliciumhexachlorid Si_2Cl_6, eine farblose, hydrolyseempfindliche und luftbeständige Flüssigkeit (vgl. Tab. 15.10 und Abb. 15.64) entsteht bei der Umsetzung von Ferrosilicium mit Chlor bei erhöhter Temperatur neben anderen Siliciumchloriden (s. unten). Durch vorsichtige Hydrolyse mit feuchtem Ether lässt sie sich in Siloxane des Typus $Cl_3Si-SiCl_2-O-(SiCl_2-SiCl_2-O)_n-SiCl_2-SiCl_3$ ($n = 0, 1, 2$) umwandeln. Katalytische Mengen Trimethylamin NMe_3 führen zu ihrer Disproportionierung



wohl auf dem Wege $Si_2Cl_6 + NMe_3 \longrightarrow SiCl_2(NMe_3) + SiCl_4$; $Si_2Cl_6 + 3(4)\,SiCl_2(NMe_3) \longrightarrow Si_5Cl_{12}(Si_6Cl_{14}) + 3(4)\,NMe_3$. Si_2Cl_6 findet als Reduktionsmittel für Phosphanoxide R_3PO (R = organischer Rest) Verwendung:



Die unter milden Bedingungen (25 °C, $HCCl_3$) erfolgende Reaktion verläuft auf dem Wege $R_3P{=}O + Cl_3Si{-}SiCl_3 \longrightarrow R_3P{-}O{-}SiCl_3^+ + SiCl_3^- \longrightarrow Cl_3Si{-}PR_3^+ + O{-}SiCl_3^- \longrightarrow Cl_3Si{-}O{-}SiCl_3 + PR_3$ (assoziative nucleophile Substitutionsreaktionen am Silicium sowie Phosphor als Substitutionszentren). In analoger Weise lässt sich schwefel- oder stickstoffgebundener Sauerstoff mit Si_2Cl_6 entfernen.

Disiliciumhexafluorid Si_2F_6 (vgl. Tab. 15.10 und Abb. 15.64) ist u. a. durch Fluorierung von Si_2Cl_6 oder Si_2Br_6 mit F_2 bzw. durch Fluoridierung von Si_2Cl_6 mit ZnF_2 als farbloses Gas darstellbar. Das Fluorid geht hydrolytisch auf dem Wege über $(HO)_3Si{-}Si(OH)_3$ in Kieselsäure und Hexafluorokieselsäure über:

$$Si_2F_6 + 6\,H_2O \longrightarrow Si_2(OH)_6 + 6\,HF \longrightarrow H_2 + H_2SiF_6 + Si(OH)_4 + 2\,H_2O\,.$$

Disiliciumhexabromid Si_2Br_6 (vgl. Tab. 15.10 und S. 1093) bildet sich bei erhöhter Temperatur durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Silicium oder Brom auf Calciumdisilicid als farbloser Feststoff, Disiliciumhexaiodid Si_2I_6 (vgl. Tab. 15.10 und Abb. 15.64) bei erhöhter Temperatur durch Einwirkung von Silber auf Siliciumtetraiodid oder Iod auf Silicium als blassgelber, bei 250 °C in SiI_4 und $(SiI)_x$ zerfallender Festkörper (Si_2I_6 ist das instabilste der Siliciumhexahalogenide).

Höhere Siliciumhalogenide Si_nX_{2n+m}

Beim Abschrecken von gasförmigem, aus Si und SiF_4 bei 1250 °C im Vakuum zugänglichen Difluorsilylen (s. unten) auf −196 °C polymerisiert SiF_2 zu farblosem, wachsartigem Polydifluorsilylen $(SiF_2)_x$ (»Perfluorpolysilan«; vgl. S. 1098). Letztere, auch durch Entbromierung von $SiBr_2F_2$ mit Mg in Et_2O gewinnbare Verbindung thermolysiert oberhalb von 200 °C und entzündet sich an der Luft. Sie ist mithin chemisch weit instabiler als die homologe Kohlenstoffverbindung $(CF_2)_x$ (»Teflon«). Hierbei führt die Zersetzung von $(SiF_2)_x$ bei 200–350 °C im Vakuum zu farblosen Perfluoroligosilanen Si_nF_{2n+2} (nachgewiesen bis $n = 14$; z. B. Si_2F_6, Si_3F_8, Si_4F_{10}; vgl. Tab. 15.10) sowie farblosem, oberhalb 400 °C explosionsartig zerfallendem auch durch Entbromierung von $SiBr_3F$ mit Mg in Et_2O gewinnbarem raumvernetzten Perfluorpolysililin $(SiF)_x$ (vgl. S. 1089).

$$x\,SiF_2 \xrightarrow[1250 \rightarrow -196\,°C]{\text{Abschrecken}} (SiF_2)_x; \quad (n+2)\,(SiF_2)_x \xrightarrow[\text{Vakuum}]{200\text{–}350\,°C} x\,Si_nF_{2n+2} + 2\,(SiF)_x\,.$$

Ein gelbes, luftempfindliches, schichtförmiges $(SiF)_x$ (S. 1089) bildet sich durch Fluoridierung von schichtförmigem $(SiCl)_x$ bzw. $(SiBr)_x$ (s. unten) mit SbF_3.

Beim raschen Abkühlen von gasförmigen, bei hohen Temperaturen aus Si und SiX_4 (X = Cl, Br, I) erhältlichen Dihalogensilylenen SiX_2 (s. unten) erhält man Polydihalogensilylene $(SiX_2)_x$ (»Perhalogenpolysilane«; vgl. Tab. 15.10 sowie S. 1098; in $(SiCl_2)_x$-Kristallen, die sich beim Sublimieren von Si_4Cl_8 (s. unten) bilden, liegen ··$SiCl_2{-}SiCl_2{-}SiCl_2{-}SiCl_2$ ·· Zick-Zack-Ketten mit planarem Si_x-Gerüst vor: $d_{SiSi} = 2.414$ Å, ∢SiSiSi/ClSiCl = 114.6/111.0°). Beim Erhitzen von $(SiX_2)_x$ entstehen wasser- und luftempfindliche, raumvernetzte Polyhalogensilyline $(SiX)_x$: $3\,(SiX_2)_x \longrightarrow x\,SiX_4 + 2\,(SiX)_x$ (vgl. Tab. 15.10 sowie S. 1098; $(SiCl)_x$ und $(SiBr)_x$ sind auch durch Entbromierung von $SiBr_3Cl$ und $SiBr_4$ mit Mg in Et_2O erhältlich). Schichtförmige Halogenide $(SiX)_x$ (X = Cl, Br) entstehen bei der Einwirkung von Iodchlorid bzw. Brom auf eine Suspension von $CaSi_2$ in CCl_4, z. B.: $CaSi_2 + 4\,ICl \longrightarrow {}^2/_x\,(SiCl)_x + CaCl_2 + 2\,I_2$. Schreckt man SiX_2-Gas (X = Cl, Br) in Anwesenheit von SiX_4 ab, so bilden sich unverzweigte und verzweigte Perhalogenoligosilane Si_nX_{2n+2} (isoliert bis $n = 6$ (X = Cl) bzw. $n = 4$ (X = Br); vgl. Tab. 15.10). Die Chlorsilane Si_nCl_{2n+2} entstehen ungezielt auch durch Chlorierung von $CaSi_2$ bzw. bei der elektrischen Durchladung von $SiCl_4$ in Gegenwart von Silicium (Elektroden) und gezielt durch Photolyse von $Hg(Si_nCl_{2n+1})_2$ (z. B.: $Hg(Si_2Cl_5)_2 \longrightarrow Hg + Si_4Cl_{10}$) bzw. durch basenkatalysierte Disproportionierung von Si_2Cl_6 ($\longrightarrow Si_5Cl_{12} \mathrel{\widehat{=}} Si(SiCl_3)_4$

und $Si_4Cl_{14} \mathrel{\widehat{=}} Si(SiCl_3)_3(Si_2Cl_5)$). Schließlich führt der AlX_3-katalysierte Ph/X-Austausch (X = Cl, Br, I) in Perphenylcycosilanen Si_nPh_{2n} (S. 1149) durch HX gemäß: $Si_nPh_{2n} + 2n\,HX \longrightarrow Si_nX_{2n} + 2n\,PhH$ zu Perhalogen-*cyclo*-oligosilanen Si_nX_{2n} (isoliert für $n = 4,5,6$; vgl. Tab. 15.10).

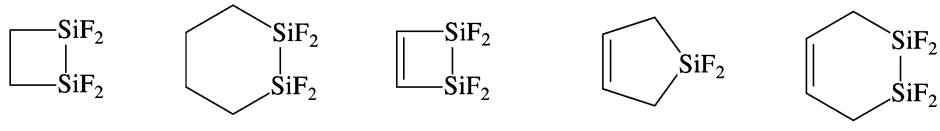
Dihalogensilylene (Siliciumdihalogenide) SiX_2

Gasförmiges Difluorsilylen SiF_2 ($\Delta H_f = -587\,kJ\,mol^{-1}$; zum Vergleich CF_2; $-182\,kJ\,mol^{-1}$) wird sowohl durch thermische Komproportionierung aus SiF_4 und elementarem Silicium bei 1100–1400 °C im Vakuum (0.1–0.2 mbar) als auch durch thermische Disproportionierung von Si_2F_6 bei 700 °C gewonnen:

$$SiF_4 + Si \rightleftharpoons 2\,SiF_2; \qquad Si_2F_6 \rightleftharpoons SiF_2 + SiF_4.$$

In entsprechender Weise bilden sich Dichlor-, Dibrom- und Diiodsilylen $SiCl_2$, $SiBr_2$ und SiI_2 (vgl. S. 1092). SiF_2 ist in verdünnt-gasförmigem Zustand bei Raumtemperatur kurze Zeit haltbar ($\tau_{½}$ für CF_2/SiF_2 unter vergleichbaren Bedingungen ca. 1 s/0.001 s; bezüglich der relativen Stabilität von Dihalogeniden der Elemente der IV. Hauptgruppe vgl. S. 1075).

Das sehr reaktive, beim Abschrecken in polymeres SiF_2 übergehende monomere SiF_2 reagiert mit zahlreichen anorganischen oder organischen Verbindungen unter Einschiebung (»Insertion«) in σ-Bindungen oder Addition an π-Bindungen. So vereinigt es sich unter Insertion etwa mit Bortrifluorid BF_3 zu Fluoriden des Typus $F_2B{-}(SiF_2)_n{-}F$ ($n = 2$–5), mit Siliciumtetrafluorid SiF_4 zu Fluoriden $F_3Si{-}(SiF_2)_n{-}F$ ($n = 1$–13), mit Halogenen X_2 oder Halogenwasserstoffen HX zu gemischten Halogensilanen $X{-}SiF_2{-}X$ oder $H{-}SiF_2{-}X$, mit Wasser H_2O zum Siloxan $H{-}SiF_2{-}O{-}SiF_2{-}H$ und mit Phosphan PH_3 oder German GeH_4 zu den gemischten Hydriden $H_2P{-}SiF_2{-}H$ und $H_3Ge{-}(SiF_2)_n{-}H$ ($n = 1,2$). Unter Addition an die π-Bindung reagiert es z. B. mit Ethylen $H_2C{=}CH_2$ (Bildung von (Abb. 15.65g) und (Abb. 15.65h)), Acetylen $HC{\equiv}CH$ (u. a. Bildung von (Abb. 15.65i)) Butadien $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ (Bildung von (Abb. 15.65k) und (Abb. 15.65l)).



(g) **$Si_2F_4(C_2H_4)$** (h) **$Si_2F_4(C_4H_8)$** (i) **$Si_2F_4(C_2H_2)$** (k) **$SiF_2(C_4H_6)$** (l) **$Si_2F_4(C_4H_6)$**

Abb. 15.65

Das beim Überleiten von $SiCl_4$ unter vermindertem Druck über 1250 °C heißes Silicium bis zu einem Gleichgewicht

$$SiCl_4 + Si \rightleftharpoons 2\,SiCl_2 \qquad (15.13)$$

gebildete gasförmige $SiCl_2$ zerfällt seinerseits bei langsamer Abkühlung wieder in $SiCl_4$ und (kristallines) Si. Man kann diesen Vorgang zur Reinigung von Silicium durch »Transportreaktion« verwenden (Näheres: S. 1657). Bei rascher Abkühlung (»Abschrecken«) des mit Silicium und Siliciumtetrachlorid im Gleichgewicht befindlichen Siliciumdichlorid reagiert letzteres teils mit sich selbst unter Polymerisation ($x\,SiCl_2 \longrightarrow (SiCl_2)_x$), teils mit $SiCl_4$ unter Insertion in SiCl-Bindungen ($SiCl_4 + (n-1)\,SiCl_2 \longrightarrow Si_nCl_{2n+2}$). In analoger Weise wie im Falle von SiF_2 entstehen beim Abschrecken von $SiCl_2$-Gas in Gegenwart von BCl_3, CCl_4, $SiCl_4$ oder PCl_3 durch Insertion in die Element-Chlor-Bindung Chloride, z. B. $Cl_2B{-}SiCl_2{-}Cl$, $Cl_3C{-}SiCl_2{-}Cl$, $Cl_3Si{-}SiCl_2{-}Cl$, $Cl_2P{-}SiCl_2{-}Cl$ (vgl. SiF_2, oben).

2.4 Chalkogenverbindungen des Siliciums

Silicium bildet Chalkogenide der Zusammensetzung SiY_2 (Y = O, S, Se, Te) und SiY (nur bei hohen Temperaturen stabil. Man kennt darüber hinaus gelbe bis braune Oxide SiO_n ($n < 1$ und 1–2).

Siliciumdioxid SiO_2

i **Geschichtliches. a)** Der Name Quarz leitet sich ab vom westslawischen »kwardy« (polnisch »twardy«) = hart. Er tritt in der Natur in zwei enantiomorphen Kristallformen auf, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten und von denen die eine die Ebene des polarisierten Lichts nach links (»Linksquarz«), die andere nach rechts dreht (»Rechtsquarz«). b) Der Cristobalit (1884 entdeckt durch von Rath) ist nach seinem ersten Fundort, dem Berg San Cristobal in Südmexiko, benannt. c) Der Name Tridymit leitet sich von tridimoi (griech.) = Drillinge ab, da bei Tridymit (1861 entdeckt durch von Rath) häufig 3 Kristalle verwachsen sind. d) L. Coes, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, erhielt 1953 den – in Flusssäure viel langsamer als Quarz löslichen – Coesit bei 250 °C und 35 000 bar. Später (1960) wurde der Coesit auch in der Natur (Meteorkrater) aufgefunden. Beim Erhitzen auf 1200 °C bei Atmosphärendruck geht er in die normale SiO_2-Form über. e) S. M. Stishov, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, gewann 1961 den wie GeO_2, SnO_2 und PbO_2 im Rutil-Typ (TiO_2) kristallisierenden Stishovit bei 1300 °C und 120 000 bar. Später wurde der – gegen Flusssäure beständige, in Wasser leichter als Quarz lösliche – Stishovit auch in der Natur (Meteorkrater) aufgefunden. Bei 400 °C und Normaldruck geht der Stishovit in die normale SiO_2-Form über. f) P. P. Keat, der Entdecker der nach ihm benannten SiO_2-Modifikation, stellte den Keatit 1954 aus Kieselgel (s. dort) und Wasser bei 380–585 °C und über 40 000 bar dar. g) Melanophlogit-Kristalle sind bisher nur in sizilianischen Schwefellagerstätten beobachtet worden. Sie enthalten – eingelagert in den Hohlräumen der Kristallstruktur – stets Kohlenwasserstoffe. Ab 900 °C und Normaldruck geht Melanophlogit in Cristobalit über. h) Das in der Natur nicht auftretende faserige Siliciumdioxid bildet sich durch vorsichtige Oxidation von Siliciummonoxid SiO (S. 1103) und zersetzt sich an feuchter Luft rasch zu Kieselgel. i) Kieselgur entstammt dem Kieselgehalt vorzeitlicher Infusorien (Aufgusstierchen) und Diatomeen (Kieselalgen). k) Der Name Amethyst rührt daher, dass er den Griechen als Talisman diente, a (α) = Vereinigung, methy (griech.) = Wein.

i **Physiologisches.** Langfristiges Einatmen von kristallinen SiO_2-Stäuben führt beim Menschen nach 20 und mehr Jahren (bisweilen – bei Vorliegen sehr hoher SiO_2-Konzentrationen – aber auch in sehr viel kürzerer Zeit) zur »Silicose«, einer Staublungenerkrankung (»Pneumokoniose«) mit meist tödlichem Ausgang. Bösartigerweise schreitet die bisher nicht wirksam behandelbare Erkrankung auch nach Ausschaltung der Exposition fort. Auch amorphe SiO_2-Stäube führen zur Silicose, die aber nach Ausschaltung der Exposition wieder abklingt (vgl. Physiologisches auf Seite 1105)).

Vorkommen. Das Siliciumdioxid ist in der Natur weit verbreitet und findet sich hier sowohl in kristallisierter wie amorpher Form. Kristallisiert kommt es in acht verschiedenen, bei Raumtemperatur stabilen bzw. metastabilen Modifikationen vor: als »Quarz« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite a)) ($\rho = 2.648\,g\,cm^{-3}$), »Cristobalit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite b)) ($\rho = 2.334\,g\,cm^{-3}$), »Tridymit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite c)) ($\rho = 2.265\,g\,cm^{-3}$), »Coesit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite d)) ($\rho = 2.911\,g\,cm^{-3}$), »Stishovit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite e)) ($\rho = 4.387\,g\,cm^{-3}$), »Keatit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite f)) ($\rho = 3.010\,g\,cm^{-3}$), »Melanophlogit« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite g)) und »faseriges SiO_2« (vgl. Geschichtliches auf dieser Seite h)) ($\rho = 1.97\,g\,cm^{-3}$). (Vgl. hierzu die künstlich erzeugten SiO_2-Formen »Silicalit«, »Clathrasil« und »Dodecasil«.) Amorph liegt SiO_2 wasserfrei als »Kieselglas« (natürlich als »Lechatelierit« an Orten des Blitzeinschlags in reine Quarzsande; $\rho = 2.19\,g\,cm^{-3}$) und wasserhaltig als »Opal« sowie in »Sinter«- und »Tufferden« (z. B. »Kieselgur« (vgl. Geschichtliches i) auf dieser Seite), »Kieselsinter«, »Kieseltuff«) vor. Auch das im Gewebe vieler Pflanzen zur Verstärkung bestimmter Bauteile (z. B. Bambusstangen, Grashalme, Dornen, Stacheln, Palmenblätter) eingelagerte und in niederen Organismen

(Kieselalgen (vgl. Geschichtliches i) auf der vorherigen Seite), Schwämmen, Napfschnecken usw.) in Form von Skeletten abgelagerte SiO_2 ist amorpher Natur.

Die häufigste Erscheinungsform von SiO_2 ist der Quarz. Natürliche transparente Abarten des kristallinen Quarzes sind z. B. »Bergkristall« (wasserklar), »Rauchquarz« (braun), »Amethyst« (vgl. Geschichtliches auf der vorherigen Seite k)) (violett), »Citrin« (gelb; nach Glühen braunrot), »Rosenquarz« (rosa). Sie dienen u. a. als Schmucksteine. Als nicht transparente Abarten seien genannt: »Milchquarz«, »Saphirquarz«, »Morion«, »Katzenauge«, »Tigerauge«, »Falkenauge«, »Eisenkiesel«, »Gangquarz«. Weiterhin findet sich kristalliner Quarz als Gemengebestandteil zahlreicher Gesteine (z. B. Granit, Gneis, Sandstein, Quarzsand). Feinkristallin (kryptokristallin) kommt SiO_2 als »Chalcedon« und dessen Abarten vor, z. B. in Form der grauen, trüben Minerale »Hornstein«, »Feuerstein«, »Silexstein«, der farbigen, ebenfalls als Schmucksteine dienenden Minerale »Carneol« (gelb bis tiefrot), »Chrysopras« (lauchgrün), »Jaspis« (braun bis rotbraun), »Heliotrop« (rot gefleckter Jaspis), der geschichteten Minerale »Achat«, »Onyx« sowie der Gesteine »Kieselschiefer«, »Lydit«.

Gewinnung. Künstlich lassen sich Quarzkristalle mittels des »Hydrothermalverfahrens« durch Umkristallisation von SiO_2 aus überhitztem Wasser züchten (nach dem Hydrothermalverfahren lassen sich auch kleine Kristalle von Smaragd, Apatit, Glimmer und Rubin erzeugen). Hierzu erwärmt man einen mit Wasser gefüllten Druckautoklaven, der im unteren Teil feinteiligen Naturquarz (3–5 mm Durchmesser), im oberen Teil – an geeigneten Vorrichtungen aufgehängte – Quarz-Impfkristalle enthält, in der Weise, dass die Temperatur des überhitzten, unter hohem Druck (800 bar) stehenden Wassers unten ca. 400 °C und oben ca. 380 °C beträgt (unter den Druck-/Temperaturverhältnissen ist Wasser bereits im überkritischen Bereich (vgl. S. 589) und liegt demgemäß als Dampf vor). Hierdurch gelangt die im unteren Teil des Autoklaven gebildete gesättigte wässerige SiO_2-Dampflösung durch Konvektion in den oberen kälteren Autoklaventeil, wo sich SiO_2 in Form von Quarz an den Impfkristallen aus der wässerigen Dampflösung abscheidet, die ja nunmehr – entsprechend ihrer niedrigeren Temperatur – übersättigt ist (die Löslichkeit von SiO_2 in Wasser nimmt mit dessen Temperatur stark zu. Sie ist jedoch selbst bei 400 °C noch nicht übermäßig groß). Beträgt die Wachstumszeit 1–2 Monate, so werden Kristalle von 0.5–1 kg Gewicht erhalten. Die Weltjahresproduktion des auf diese Weise gezüchteten Quarzes erreichte 1980 etwa 300 000 kg.

Auch Cristobalit wird synthetisch hergestellt. Hierzu erhitzt man Quarzsand in Drehrohröfen in Anwesenheit von Alkaliverbindungen als Katalysatoren (»Mineralisatoren«) auf ca. 1500 °C. Die gewonnenen Cristobalitgemische enthalten 85–90 % Cristobalit neben 15–10 % Quarzglas. Die technische Umwandlung von Quarz bzw. Cristobalit in reinen Tridymit bereitet demgegenüber noch Schwierigkeiten. Bezüglich der künstlichen Gewinnung von Coesit, Stishovit, Keatit und faserigem Siliciumdioxid, vgl. Geschichtliches auf der vorherigen Seite e), f), g), h).

Physikalische Eigenschaften. Die bei Atmosphärendruck und bei Raum- bzw. höherer Temperatur thermodynamisch stabilen SiO_2-Normaldruck-Modifikationen sind α-Quarz (»Tiefquarz«), β-Quarz (»Hochquarz«), β-Tridymit (»Hoch-Tridymit«) und β-Cristobalit (»Hoch-Cristobalit«). Die Umwandlungspunkte liegen, wie Abb. 15.66 zeigt, bei folgenden Temperaturen:

$$\underset{\text{(trigonal)}}{\alpha\text{-Quarz}} \xrightleftharpoons{573\,^\circ\text{C}} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Quarz}} \xrightleftharpoons{87\,^\circ\text{C}} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Tridymit}} \xrightleftharpoons{147\,^\circ\text{C}} \underset{\text{(kubisch)}}{\beta\text{-Cristobalit}} \xrightleftharpoons{1705\,^\circ\text{C}} \text{Schmelze} \xrightleftharpoons{2477\,^\circ\text{C}} \text{Dampf}$$

Bei 1705 °C geht β-Cristobalit (bei 1550 °C β-Quarz) in flüssiges Siliciumdioxid über (vgl. Abb. 15.66), das sich in der Gegend um 2800 °C unter Sauerstoffabspaltung in gasförmiges Siliciummonoxid (s. unten) verwandelt: $SiO_2 \rightleftharpoons SiO + \frac{1}{2} O_2$. Als bei Raumtemperatur metastabile SiO_2-Formen kommen noch vor: α-Tridymit (»Tief-Tridymit«) und α-Cristobalit (»Tief-Cristobalit«) sowie die unterkühlte Schmelze (»Quarzglas«). Die im metastabilen Gebiet liegenden Umwandlungspunkte haben dabei (vgl. Abb. 15.66) folgende Werte:

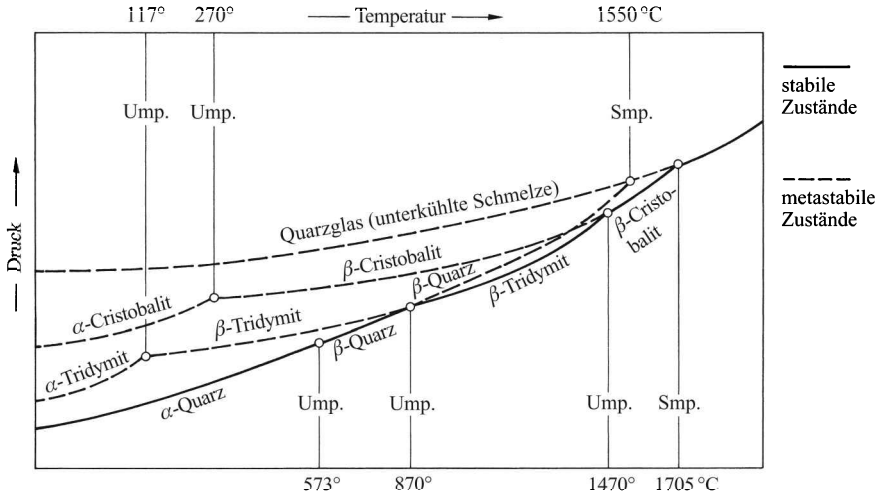


Abb. 15.66 Zustandsdiagramm des Siliciumdioxids (Ump. = Umwandlungspunkt, Smp. = Schmelzpunkt).

$$\underset{\text{(rhombisch)}}{\alpha\text{-Tridymit}} \overset{117\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(hexagonal)}}{\beta\text{-Tridymit;}} \quad \underset{}{\alpha\text{-Cristobalit}} \overset{270\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(tetragonal)}}{\beta\text{-Cristobalit;}} \quad \underset{\text{(kubisch)}}{\beta\text{-Quarz}} \overset{155\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(hexagonal)}}{\text{Schmelze.}}$$

Zum Unterschied von den ohne Umordnung von Bindungen (s. unten) und daher rasch erfolgenden gegenseitigen Umwandlungen der α- und β-Form eines gegebenen SiO_2-Strukturtyps verlaufen die mit einem Aufbrechen und Neubilden von Bindungen verknüpften Umwandlungen von β-Quarz in β-Tridymit und von β-Tridymit in β-Cristobalit – sofern nicht umwandlungsbeschleunigende Stoffe (»Mineralisatoren«) anwesend sind – sehr langsam (hohe Aktivierungsenergien). Daher kommt es, dass die durch Unterkühlung der Schmelze bzw. von β-Cristobalit oder β-Tridymit erhältlichen Formen des Quarzglases bzw. α-Cristobalits oder α-Tridymits bei Zimmertemperatur »beständig« (metastabil) sind, obwohl bei Raumtemperatur der α-Quarz die einzige wirklich stabile Form ist. Am »instabilsten« ist bei Zimmertemperatur das Quarzglas, da es – vgl. Abb. 15.66 – im Vergleich zu den anderen den größten Dampfdruck aufweist. Erhöht man durch andauerndes Glühen die Geschwindigkeit der Umwandlung dieses glasig-amorphen Kieselglases in den kristallinen Zustand, so »entglast« (= kristallisiert) es denn auch, und zwar geht es in die nächst stabilere Form, den β-Cristobalit, über.

Neben den erwähnten Modifikationen existieren noch einige – bei Raumtemperatur metastabile – Hochdruck-Modifikationen (in Abb. 15.66 nicht berücksichtigt), nämlich bei erhöhten Drücken (bis 40 000 bar) Coesit (vgl. Geschichtliches c)), bei hohen Drücken (40 000 bis 120 000 bar) Keatit (vgl. Geschichtliches f)) und bei sehr hohen Drücken (> 120 000 bar) Stishovit (vgl. Geschichtliches e)).

Bezüglich der Dichten der Normal- und Hochdruckformen vgl. Vorkommen. Die Löslichkeiten in Wasser betragen bei Raumtemperatur:

Quarz	Cristobalit	Tridymit	Coesit	Stishovit	Quarzglas
2.9	6.0	4.5	> 2.9	11	39 mg l^{-1}/H_2O

Strukturen. Die Si-Atome des kubischen β-Cristobalits (Hoch-Cristobalit) nehmen dieselben Lagen ein wie die C-Atome im Diamanten (Abb. 15.2a). Zwischen je zwei Si-Atomen ist dabei auf nur wenig gewinkelter Verbindungslinie je ein O-Atom eingelagert (vgl. Abb. 15.67a). Alle Si-Atome sind somit von 4 O Atomen, alle O Atome von 2 Si Atomen umgeben, was zu der Formel SiO_2 führt. Die vier um jedes Si Atom angeordneten O Atome bilden die Ecken eines

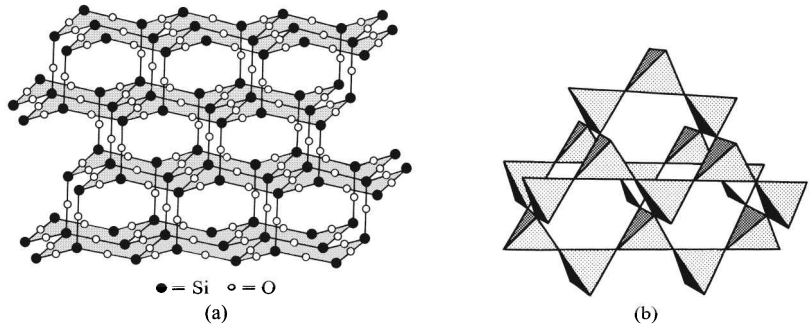


Abb. 15.67 Ausschnitt aus der Struktur des β-Cristobalits: (a) Valenzstrichformel (die Si—O—Si-Gruppen sind übersichtlichkeitshalber linear gezeichnet; tatsächlich beträgt der Si—O—Si-Winkel 151°); (b) Anordnung der SiO_4-Tetraeder.

Tetraeders, in dessen Mittelpunkt sich das Silicium befindet. Jeder SiO_4 Tetraeder ist dabei mit vier anderen SiO_4 Tetraedern über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Im Falle des β Cristobalits ergibt sich dann der in Abb. 15.67b veranschaulichte Raumverband eckenverknüpfter Tetraeder. Der tetragonale α-Cristobalit (Tief Cristobalit) unterscheidet sich vom besprochenen β-Cristobalit nur durch eine geringfügige Verschiebung der Atomlagen, verbunden mit einer kleinen Veränderung der Bindungswinkel (s. unten). Der hexagonale β-Tridymit (Hoch Tridymit) unterscheidet sich bezüglich der Lage seiner Si Atome vom kubischen β-Cristobalit wie der hexagonale Diamant vom kubischen Diamant hinsichtlich der C Atome (vgl. Abb. 15.2b; Si anstelle von C). Zwischen den Si-Atomen befindet sich – und zwar auf gerader Linie – ein O Atom (analog gebaut wie β-Tridymit ist Eis, vgl. S. 591). Wiederum ähnelt die Struktur des rhombischen α-Tridymits (Tief-Tridymit) weitgehend der des β-Tridymits (geringfügige Änderung der Atomlagen und der Bindungswinkel, s. unten). In analoger Weise wie beim Cristobalit und Tridymit liegt auch im Falle des Quarzes ein Raumverband von eckenverknüpften SiO_4 Tetradern vor (miteinander verknüpfte links bzw. rechtsgängige helicale SiO_4 Tetraederstränge (vgl. Geschichtliches a)).Trigonaler α-Quarz (Tief Quarz) und hexagonaler β-Quarz (Hoch-Quarz) unterscheiden sich nur geringfügig in ihren Atomlagen und Bindungswinkeln.

Die SiO Abstände und SiOSi Bindungswinkel haben im Quarz, Cristobalit und Tridymit die in Tab. 15.11 angegebenen Werte.

Tab. 15.11

SiO_2-Form	α-Quarz	β-Quarz	α-Cristobalit	β-Cristobalit	α-Tridymit	β-Tridymit
SiO-Abstand [Å]	1.61	1.62	1.60–1.61	1.58–1.69	1.54–1.71	1.53–1.55
SiOSi-Winkel	144°	153°	147°	151°	~ 140°	180°

Die gefundenen SiO--Abstände (Mittelwert: 1.6 Å) unterschreiten den berechneten SiO- Einfachbindungsabstand (1.81 Å) und die SiOSi-Winkel (Mittelwert: 150°) überschreiten den Tetraederwinkel (109.5°) erheblich. Bezüglich einer Diskussion des Sachverhalts, vgl. S. 1075.

Auch die Struktur des Coesits (vgl Geschichtliches d)) (monoklin), Keatits (vgl. Geschichtliches f)) (tetragonal) und Melanophlogits (kubisch) besteht aus einem Raumverband eckenverknüpfter Tetraeder. Charakteristische Strukturmerkmale sind – anders als die Si_6O_6-Ringe im Falle von Cristobalit und Tridymit – bei Coesit: Si_4O_8- und Si_8O_{16}-Ringe, bei Keatit: Si_5O_{10}-, Si_7O_{14}- und Si_8O_{16}-Ringe und bei Melanphlogit (Struktur analog H_2O in Edelgashydraten $8\,E \cdot 46\,H_2O$): Si_5O_{10}- und Si_6O_{12}-Ringe, die große polyedrische Hohlräume einschließen. In faserigem Siliciumdioxid (vgl. Geschichtliches h)) (rhombisch) sollen als einziger SiO_2-Modifikation kantenverknüpfte SiO_2-Tetraeder vorliegen (Struktur analog SiS_2 (S. 1104), nicht bestätigt). Im

analog TiO_2 (Rutil, S. 135) kristallisierenden Stishovit (tetragonal), sind abweichend von allen übrigen SiO_2-Formen, deren strukturbestimmendes Bauelement der Tetraeder ist, die Si-Atome oktaedrisch mit sechs O-Atomen koordiniert.

Chemische Eigenschaften. In Übereinstimmung mit seinem hochmolekularen Charakter ist Siliciumdioxid SiO_2 ($\Delta H_f = -911.6\,kJ\,mol^{-1}$) – vor allem in kristallisiertem Zustande – ein ziemlich reaktionsträger Stoff. So wird es von Säuren außer von Flusssäure kaum angegriffen, und auch wässerige Alkalilaugen wirken selbst beim Kochen nur langsam auf das Säureanhydrid SiO_2 ein (beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden entstehen jedoch rasch Alkalisilicate, weshalb man in Quarzgeräten kein Alkali schmelzen darf):

$$SiO_2 + 6\,HF \longrightarrow H_2SiF_6 + 2\,H_2O; \qquad SiO_2 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2SiO_3 + H_2O.$$

Frisch hergestelltes, amorphes, wasserhaltiges Siliciumdioxid ist reaktionsfähiger und löst sich beispielsweise in Laugen auf. Bewahrt man es einige Zeit auf oder trocknet man es oder erhitzt man es auf höhere Temperatur, so verliert es diese Alkalilöslichkeit, es »altert«. Die »Alterung« beruht auf einer Kondensation der im frischen Produkt noch anwesenden Silanolgruppen Si−OH zu chemisch beständigeren Disiloxangruppen Si−O−Si (vgl. S. 1086).

Verwendung. Hauptverbraucher für Quarz-Kiese, -Sande und -Mehle (Jahresweltproduktion: Zig Megatonnenmaßstab) ist die Glas-, Gießerei-, Wasserglas-, Siliciumcarbid-, Email- und keramische Industrie. Quarzmehle dienen als Scheuer-, Schleif- und Poliermittel. Eine große Rolle spielt Quarz darüber hinaus wegen seines »piezoelektrischen Effekts«[14] als Steuerquarz in der Hochfrequenz-- und Ultraschalltechnik (»Schwingquarz«, »Quarzuhr«). Synthetische Cristobalit-Sande und daraus hergestellte Mehle dienen wie auch Quarz, besondere Quarzarten (z. B. Tripolit, Novaenlit), Kieselgur und Kieselerde als Füllstoffe für keramische Fliesenmassen (S. 1121) und als Füllstoffe für Straßenmarkierungsfarben, Putze sowie Siliconkautschuk.

Siliciummonoxid SiO

Erhitzt man Siliciumdioxid mit Silicium (Molverhältnis 3 : 1) im Vakuum auf 1250 °C und höher, so verflüchtigt sich das Silicium als kurzlebiges, gasförmiges, CO-isosteres Siliciummonoxid SiO ($\Delta H_f = -99.6\,kJ\,mol^{-1}$)[15], welches bei langsamem Abkühlen in Umkehrung der Bildungsgleichung leicht wieder Disproportionierung in SiO_2 und Si erleidet (vgl. das analoge Boudouard-Gleichgewicht: $172.6\,kJ + CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$, S. 1035):

$$713.4\,kJ + SiO_2 + Si \rightleftharpoons 2\,SiO(g),$$

während es beim Abschrecken größtenteils als solches, in Form eines dunklen, polymeren, glasigen Stoffs $(SiO)_x$ (kubisch) erhalten bleibt. Die Verbindung ist luft- und feuchtigkeitsempfindlich und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Sie bedeckt sich an der Luft mit SiO_2 und ist

---

[14] Unter »Piezoelektrizität« versteht man die Erscheinung einiger Stoffe wie Quarz, Turmalin, Zinkblende, Weinsäure oder Seignettesalz, sich bei Druck oder Zug auf bestimmten gegenüberliegenden Kristallflächen elektrisch entgegengesetzt aufzuladen (piezo (griech.) = pressen).

[15] Matrixisoliertes monomeres SiO, SiO_2, $SiOX_2$, SiOS. Zur Erzeugung und Isolierung von Siliciummonoxid SiO ($d_{SiO} = 1.51$ Å; ber. für Si=O 1.50 Å; Bindungsenergie $BE_{SiO} = 794\,kJ\,mol^{-1}$) leitet man mit Vorteil Sauerstoffspuren im Vakuum über 1400 K heißes Silicium und kondensiert das gebildete, extrem verdünnte SiO-Gas zusammen mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen. In Anwesenheit von O-Atomen bildet sich Siliciumdioxid O=Si=O (linearer Bau; $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{SiO} = 1.48$ Å; $BE_{SiO} = 622\,kJ\,mol^{-1}$; beim Verdampfen von polymerem SiO_2 entsteht das Monoxid: $\frac{1}{x}\,(SiO_2)_x \rightleftharpoons SiO + \frac{1}{2}\,O_2$). Beide Moleküle liegen – wegen ihrer hohen Polymerisationstendenz – in der Tieftemperaturmatrix zum Teil in dimerer Form $(SiO)_2$ bzw. $(SiO_2)_2$ mit viergliederigen SiOSiO-Ringen vor (D_{2h}-Symmetrie; $d_{Si-O} = 1.68$ bzw. 1.65 Å, $d_{Si=O} = 1.48$ Å, ∢OSiO = 86°, ∢O=Si−O = 137°). Kondensiert man SiO zusammen mit F_2, Cl_2 oder COS und bestrahlt anschließend die Tieftemperaturmatrix, so bildet sich Siliciumdifluoridoxid O=SiF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiO/SiF} = 1.48/1.56$ Å, ∢FSiF = 104°), Siliciumdichloridoxid O=$SiCl_2$ (planar;C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiO/SiCl} = 1.49/2.01$ Å, ∢ClSiCl = 109°) oder Siliciumoxidsulfid O=Si=S (linear; $C_{\infty v}$-Symmetrie; $d_{SiO/SiS} = 1.49/1.90$ Å).

dann gegen weitere Oxidation ziemlich beständig. Die vorsichtige Oxidation soll zu faserigem Siliciumdioxid SiO_2 führen (Struktur analog SiS_2, s. unten). Bei 600 °C zerfällt $(SiO)_x$ innerhalb mehrerer Stunden (bei 1000–1200 °C momentan) in SiO_2 und Si.

Die Bildung von gasförmigem, monomerem SiO, das auch eine Rolle als Zwischenprodukt bei der Si- und SiC-Gewinnung aus SiO_2 und C spielt (S. 1063 und S. 1138), lässt sich zur »Entkieselung« von Erzen und Mineralien nutzen. So wird z. B. Kaolin durch Silicium bei 1450 °C im Vakuum glatt zu Al_2O_3 entkieselt:

$$\text{»}3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2\text{«} + 2\,Si \longrightarrow 3\,Al_2O_3 + 4\,SiO.$$

Auch zur Erzielung harter SiO_2-Überzüge u. a. auf Metallen, Halbleitern, optischen Gläsern und Kunststoffen dient SiO-Gas, welches auf die betreffenden Stoffe in dünnen, sich an der Luft zu SiO_2 oxidierenden Schichten aufgedampft wird.

Für den Chemiker wichtige Formen des Siliciumdioxids sind das »Quarzglas« (»Kieselglas«) und das »Quarzgut«. Sie entstehen beim Schmelzen von kristallinem Quarz (Bergkristall und Gangquarz für Quarzglas, Quarzsand für Quarzgut) und Abkühlen der Schmelze. Schmilzt und entgast man völlig, so erhält man klar durchsichtiges, luftblasenfreies Quarzglas; begnügt man sich mit einem nur teilweisen Schmelzen (»Sintern«) und Entgasen, so entsteht durchscheinend weißes, seidenglänzendes, von zahlreichen Luftbläschen durchsetztes Quarzgut. Quarzglas und Quarzgut (»Vitreosil«, »Dioxsil«, »Siloxid«, »Sinterquarz«) werden zu Schalen, Tiegeln, Destillierkolben und sonstigen chemischen Geräten gegossen, verformt oder geblasen. Die Hauptschwierigkeit bei der Herstellung solcher Geräte besteht in der Vermeidung der Kristallisation (vgl. oben), welche bei den hohen Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt während des Abkühlens leicht ausgelöst wird. Quarzgut dient zur Herstellung ganzer chemischer Großapparaturen (z. B. für die Konzentrierung von Schwefelsäure, für die Fabrikation von Salzsäure). Der Vorzug der Quarzgeräte und -apparaturen liegt in ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit, ihrer Schwerschmelzbarkeit und ihrem sehr kleinen linearen Ausdehnungskoeffizienten, der nur $\frac{1}{18}$ desjenigen von gewöhnlichem Glas beträgt. Die letztere Eigenschaft bedingt, dass bei schroffen Temperaturänderungen kaum innere Spannungen auftreten, so dass man beispielsweise rotglühende Quarztiegel unbesorgt in kaltes Wasser eintauchen kann, ohne ein Springen befürchten zu müssen. Weiterhin kann Quarzglas kein Alkali abgeben wie das normale Glas, so dass es gewisse katalytische Wirkungen des gewöhnlichen Glases nicht besitzt, die dieses für manche Zwecke unbrauchbar machen.

Da Quarzglas zum Unterschied von Glas durchlässig für ultraviolette Strahlen ist, benutzt man es für verschiedene optische Instrumente (z. B. Quarzglaslinsen für Ultraviolettspektrographen) und zur Herstellung der »künstlichen Höhensonnen« (»Quarzlampen«, »Quecksilberlampen«). Sehr kurzwellige ultraviolette Strahlen werden auch von Quarzglas merklich zurückgehalten. Für wissenschaftliche Untersuchungen in diesem Wellenbereich geht man deshalb von der Quarzglas-Optik zur Flußspat-Optik über. Quarzglas lässt sich auch zu dünnen – nur einige tausendstel Millimeter starken – elastischen Fäden ausziehen, welche ein sehr großes Tragvermögen besitzen und bei manchen physikalischen Instrumenten (z. B. zum Aufhängen von Magneten) Verwendung finden.

Sonstige Siliciumchalkogenide

Das dem Siliciumdioxid entsprechende farblose Siliciumdisulfid SiS_2, das durch Zusammenschmelzen der Elemente bei 1000 °C oder durch Umsetzung von SiO_2 mit Al_2S_3 bei 1100 °C darstellbar ist, hat nicht wie das normale Siliciumdioxid eine Raumnetz-, sondern eine Faserstruktur mit verzerrt-tetraedrisch koordinierten Siliciumatomen ($d_{SiSi} = 2.14$ Å; ber. für Einfachbindung 2.21 Å), s. Abb. 15.68.

Die Koordinationszahl 4 des Siliciums wird bei der SiS_2-Kette dadurch erreicht, dass jedes Siliciumatom mit zwei Nachbar-Siliciumatomen je zwei Schwefelatome gemeinsam hat, während es bei der Raumnetzstruktur des homologen Siliciumdioxids (z. B. Quarzmodifikation) mit

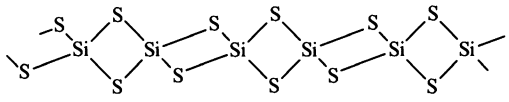


Abb. 15.68

vier Nachbar-Siliciumatomen je ein Sauerstoffatom teilt (S. 1099). Beim Erhitzen unter Druck geht faseriges SiS_2 in eine Cristobalit-artige SiS_2-Modifikation über.

Entsprechend dem kettenförmigen Aufbau der Moleküle kristallisiert das Siliciumdisulfid SiS_2 ($\Delta H_f = -207\,kJ\,mol^{-1}$; Smp. 1090 °C, Sublimation ab 1250 °C) in Form faseriger, farbloser, seidenglänzender Kristalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft haltbar sind. SiS_2 ist reaktiver als SiO_2 und wird etwa von Wasser, Ethanol oder Ammoniak in Schwefelwasserstoff und Kieselsäure, Tetraethoxysilan bzw. Siliciumbis(imid) zerlegt: $SiS_2 + 2\,H_2O \longrightarrow SiO_2 + 2\,H_2S$; $SiS_2 + 4\,EtOH \longrightarrow Si(OEt)_4 + 2\,H_2S$; $SiS_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 2\,H_2S$. In gleicher Weise wie SiS_2 wird auch die faserige Modifikation des Siliciumdioxids (S. 1101) zum Unterschied von der gewöhnlichen durch Wasser zu Kieselsäure hydrolysiert. Entsprechend verhalten sich Siliciumdiselenid $SiSe_2$ (farblose, asbestähnliche Fasern vom SiS_2-Typ, $\Delta H_f = -29\,kJ\,mol^{-1}$) und Siliciumditellurid $SiTe_2$ (tiefrote, plättchenförmige Kristalle vom CdI_2-Schichtentyp). Von SiS_2 leiten sich Thiosilicate wie SiS_4^{4-} (Tetraederstruktur) oder $Si_4S_{10}^{4-}$ (Adamantanstruktur, vgl. S. 1024) ab.

Außer SiS_2 kennt man ein dem Siliciummonoxid SiO (S. 1103) entsprechendes Siliciummonosulfid SiS,[16] das in monomerer Form beim Erhitzen von SiS_2 und Si im Vakuum auf 850 °C entsteht und sich an gekühlten Flächen in polymerer Form als rotes Glas $(SiS)_x$ niederschlägt (isoelektronisch mit P_x, das ebenfalls in einer glasigen Form existiert).

2.5 Sauerstoffsäuren des Siliciums. Silicate

Physiologisches. Silicium ist in gebundener Form als Kieselsäure und deren Derivate ein essentielles Element, das für den Aufbau von strukturbildenden Materialien und/oder für metabolische Prozesse der Organismen benötigt wird. So enthalten viele marine Organismen (Kieselalgen = Diatomeen, Silicoflagellate, Radiolaren, Schwämme) u. a. nadel-, kugel-, scheibchenförmige Skelette aus kondensierten Kieselsäuren $SiO_2 \cdot n\,H_2O$, die nach Aufnahme von $Si(OH)_4$ aus dem Meerwasser aufgebaut werden. Z. B. produzieren die im Meer-, Brak- oder Süßwasser angesiedelten Diatomeen formkontrollierte Strukturen aus nanostrukturierten, mit Polysacchariden und Proteinen assoziierten polykondensierten Kieselsäuren von atemberaubender Schönheit (vgl. Lehrbücher der Biologie). Der Mangel an Kieselsäuren führt andererseits zu Wachstumsstörungen (z. B. gestörte Knochen-, Haar- oder Federbildung). Allerdings ist bisher nur sehr wenig darüber bekannt, wie Silicium auf molekularer Ebene von den Zellen transportiert, verarbeitet und genutzt wird. Alle synthetischen amorphen Kieselsäuren $SiO_2 \cdot n\,H_2O$ gelten im Unterschied zu den kristallisierten SiO_2-Modifikationen (vgl. Physiologisches 2.4) als ungiftig (MAK-Wert: $4\,mg\,m^{-3}$. Giftig sind demgegenüber einige Silicate. Sie rufen Staublungenerkrankungen hervor, die der »Silicose« (Physiologisches 2.4) verwandt sind, z. B. im Falle von Asbest (Techn. Richtkonz.: $0.1\,mg\,m^{-3}$ »Asbestose«, im Falle von Talk (MAK-Wertt: $2\,mg\,m^{-3}$ »Talkose«). Auch kann silicatisches Silicium im Überschuss beim Menschen u. a. Hämolyse von Erythrocyten und als Folge hiervon Zellveränderungen hervorrufen, vgl. [15].

[16] Matrixisoliertes monomeres SiS, SiS_2, SiX_2. Zur Erzeugung und Isolierung von Siliciummonosulfid SiS ($d_{SiS} = 1.93$ Å; Bindungsenergie $BE_{SiS} = 616\,kJ\,mol^{-1}$) leitet man H_2S-Spuren im Vakuum über 1500 K heißes Silicium und kondensiert das gebildete extrem verdünnte SiS-Gas mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen (vgl. Anm.[14]). Scheidet man SiS zusammen mit COS, Cl_2 oder HCl ab und bestrahlt die Matrix, so bildet sich Siliciumdisulfid S=Si=S (linear; $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{SiS} = 1.91$ Å; $BE_{SiS} = 533\,kJ\,mol^{-1}$), Siliciumdichloridsulfid $S{=}SiCl_2$ (planar, C_{2v}-Symmetrie; $d_{SiS/SiCl} = 1.92/2.02$ Å; $\sphericalangle ClSiCl = 107°$) oder Siliciumchloridhydridsulfid S=SiHCl (planar; C_s-Symmetrie; $d_{SiS/SiCl/SiH} = 1.92/2.04/1.46$ Å; $\sphericalangle HSiCl/HSiS = 106/128°$).

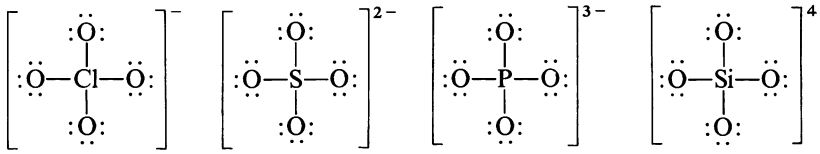


Abb. 15.69

2.5.1 Überblick

Silicium bildet wie seine rechten Periodennachbarn – Phosphor, Schwefel und Chlor – ein tetraedrisch gebautes sauerstoffhaltiges Ion der Zusammensetzung EO_4^{n-}, das Silicat-Ion (Monosilicat) SiO_4^{4-} (s. Abb. 15.69). Es leitet sich von der relativ schwachen, vierbasigen »Siliciumsäure« $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ (»Monokieselsäure«, »Orthokieselsäure« S. 1110), dem einfachsten Glied der »Kieselsäuren«, ab. Die Monokieselsäure besitzt – anders als die Perchlorsäure $HClO_4$ (S. 521), Schwefelsäure H_2SO_4 (S. 653) oder Phosphorsäure H_3PO_4 (S. 908) – eine große Neigung zur Wasserabspaltung (die H_2O-Abspaltung ist im Falle von $HClO_4$, H_2SO_4 und H_3PO_4 ein endothermer, im Falle von H_4SiO_4 ein exothermer Prozess). Der H_2O-Austritt erfolgt hierbei nicht wie im Falle der Orthokohlensäure $H_4CO_4 = C(OH)_4$ intramolekular ($H_4CO_4 \longrightarrow H_2CO_3 + H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\,H_2O$; vgl. S. 1046), sondern intermolekular, d. h. zwischen verschiedenen Molekülen; denn Silicium besitzt eine weit geringere Neigung zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Doppelbindungen als Kohlenstoff (S. 1078). Als erstes Kondensationsprodukt tritt so die »Dikieselsäure« $H_6Si_2O_7$ (s. Abb. 15.70) auf, vgl. die entsprechende Kondensation der Phosphorsäure H_3PO_4 zu Diphosphorsäure $H_4P_2O_7$; S. 918.

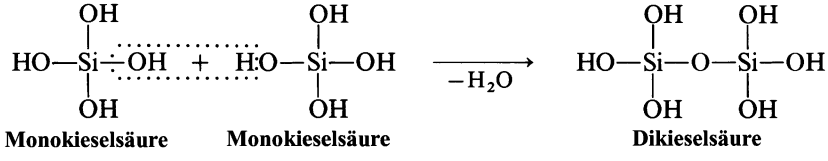


Abb. 15.70

Weitere Kondensation unter Wasseraustritt führt über »Tri«- und »Tetrakieselsäure« (s. Abb. 15.71) sowie über »Oligokieselsäuren« zu »Polykieselsäuren«. Formales Endprodukt der Kondensation ist polymeres Siliciumdioxid $(SiO_2)_x$, vgl. S. 1099.

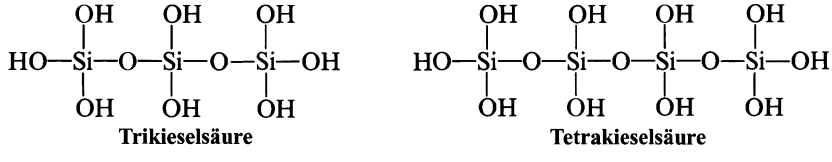


Abb. 15.71

Parallel mit der Molekülvergrößerung unter Wasseraustritt nimmt die Löslichkeit der Kieselsäuren ab. Säuert man daher die Lösung eines Orthosilicats an, so bleibt die Lösung zunächst klar, um dann – je nach ihrer Konzentration mehr oder minder rasch – zu einer Gallerte zu gelatinieren (S. 1111). Allerdings erfolgt die Wasserabspaltung – anders als im Falle der Phosphorsäure (S. 918) – nicht geordnet, indem etwa im Sinne der Abb. 15.72 zunächst kettenförmige Polykieselsäuren $(H_2SiO_3)_x$ entstünden, die dann durch weitere Kondensationsprozesse auf

dem Wege über bandförmige Polykieselsäuren $[H_6Si_4O_{11}]_x$ und schichtförmige Polykieselsäuren $[H_2Si_2O_5]_x$ schließlich in Siliciumdioxid $[SiO_2]_x$ (Raumnetzstruktur) übergingen. Vielmehr wickeln sich – in ungeordneter Folge – neben kettenverlängernden auch kettenschließende (ringbildende) und kettenverzweigende Kondensationsprozesse ab. Es bilden sich infolgedessen uneinheitlich gebaute amorphe Polykieselsäuren, die sowohl aus einbindigen Endeinheiten H_3SiO_4 und zweibindigen Mitteleinheiten H_2SiO_4 als auch aus dreibindigen Verzweigungseinheiten $HSiO_4$ und insbesondere vierbindigen Doppelverzweigungseinheiten aufgebaut sind (Näheres vgl. S. 1112). Kristallisierte Polykieselsäuren etwa des Schichttypus $[H_2Si_2O_5]_x$ (Abb. 15.72) sind jedoch auf anderem Wege zugänglich (vgl. S. 1111).

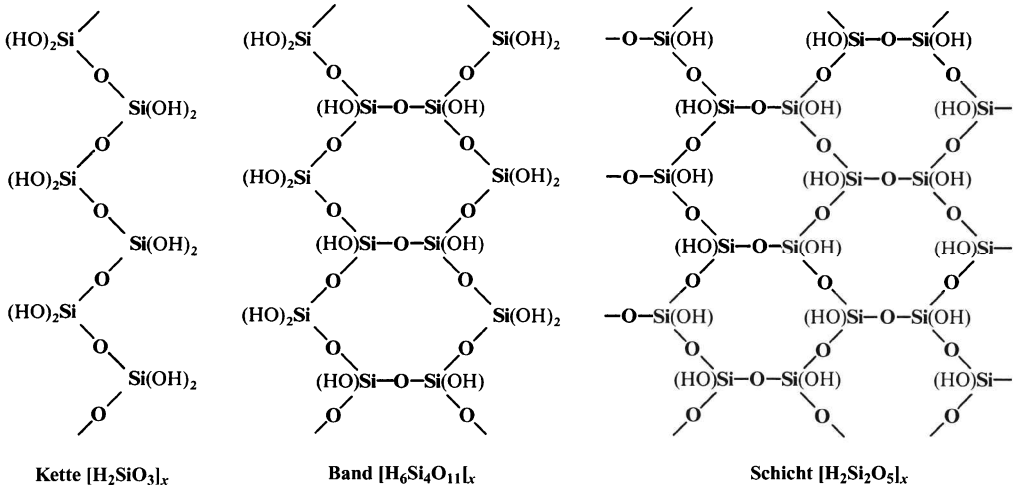


Abb. 15.72 Ketten-, band- und schichtförmige Kieselsäuren.

Während es schwierig ist, die Kondensation der freien Kieselsäure in eine vorgegebene Richtung zu lenken und bei bestimmter Kondensationsstufe aufzuhalten, ist dies aber wohl möglich, wenn die OH-Gruppen der Kieselsäuren teilweise oder vollständig durch OM-Gruppen (M = Metalläquivalent) ersetzt sind, welche sich nicht am Kondensationsprozess beteiligen. In den Salzen der Kieselsäuren, den »Silicaten«, liegen dementsprechend meist einheitlich gebaute, räumlich begrenzte acyclische oder cyclische bzw. räumlich unbegrenzte ketten-, band-, schicht- oder gerüstartige Silicat-Anionen vor (vgl. Tab. 15.12), welche mittels der zugeordneten Metallkationen (häufig: Magnesium-, Calcium-, Aluminium-, Eisen-Ionen) zu größeren Komplexen verbunden sind. In allen diesen Silicaten weist das Silicium die Koordinationszahl 4 auf (s. Abb. 15.73): jedes Siliciumatom ist tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben, wobei die SiO_4-Tetraeder über gemeinsame O-Atome eckenverknüpft sind (in den Silicaten nimmt Sauerstoff demgemäß eine terminale oder brückenständige Position $Si-O^-$ oder $Si-O-Si$ ein).

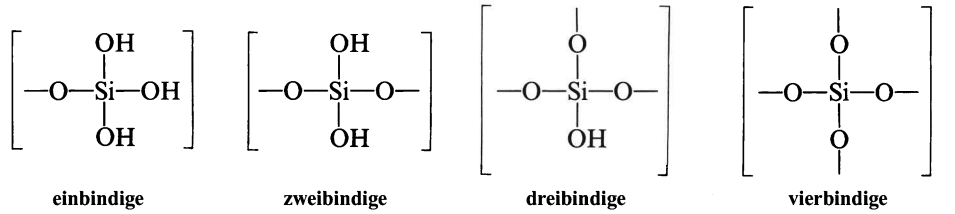


Abb. 15.73

Auch in dem durch Zusammenschmelzen von CaO und Ca_2SiO_4 bei hoher Temperatur erhältlichen Silicat Ca_3SiO_5 liegen keine SiO_5^{6-}-Ionen, sondern SiO_4^{4-}- neben O^{2-}-Ionen vor (vgl. unterschiedliches Verhalten von SiF_4 hinsichtlich F^-, S. 1094). Bei Druck sind allerdings auch einige Silicate erhältlich, die wie $K_2Si_4O_9$ oder $BaSi_4O_9$ oktaedrische SiO_6- neben SiO_4-Einheiten enthalten (6-zähliges Si liegt auch in bei hohem Druck zugänglichem Stishovit SiO_2 mit Rutilstruktur oder in tieferen Schichten des Erdmantels existierendem Silicat $(Mg,Fe)SiO_3$ mit Perowskitstruktur vor). Kantenverknüpfung von SiO_4-Tetraedern wurde bisher nur in faserigem Siliciumoxid aufgefunden, dessen Existenz allerdings nicht zweifelsfrei bestätigt werden konnte.

Zeichnet man dementsprechend für jede SiO_4-Gruppierung ein Tetraeder, so lässt sich der Aufbau der erwähnten Silicate durch die in Abb. 15.74 wiedergegebenen Bilder veranschaulichen, in welchen jede freie Tetraederecke ein negativ geladendes Sauerstoffatom und jede gemeinsame Ecke ein Sauerstoffatom, das zwei Siliciumatomen gleichzeitig angehört, bedeutet (für nähere Einzelheiten zur Struktur von Silicaten vgl. S. 1113f).

Die natürlichen Silicate, die zusammen mit Siliciumdioxid etwa 90 % (!) der festen Erdkruste ausmachen, bilden nicht nur mengenmäßig, sondern auch hinsichtlich der Zahl unterschiedlicher Verbindungen die umfangreichste Klasse anorganischer Verbindungen. Die durch die Strukturvielfältigkeit des anionischen und die Ionenvariabilität des kationischen Verbindungsteils bedingte Mannigfaltigkeit natürlicher Silicate erhöht sich noch dadurch, dass kleine Kationen wie dreiwertiges Aluminium, dreiwertiges Bor oder zweiwertiges Beryllium die Silicium-Ionen der Silicatbaueinheiten teilweise ersetzen können (»Alumosilicate« = »Aluminosilicate« »Borosilicate«, »Beryllosilicate«). Bei der Erstarrung der Erdkruste entstanden silicathaltige magmatische Gesteine in folgender Reihe: Olivine, Pyroxene, Amphibole, Glimmer, Feldspäte, Quarze, Zeolithe (vgl. Tab. 15.12). Vielfach bilden sich Gesteine mit mehreren Silicatbestandteilen, welche grobkörnig (»Plutonite«) oder feinkörnig (»Vulkanite«) vorliegen. Zur ersteren Gruppe zählt »Granit« (= Quarz + Feldspäte + Glimmer), zur weiteren Gruppe »Basalt« (= Feldspäte + Pyroxene + Olivine). Durch nachträgliche Verwitterung, Transport und erneute Ablagerung bildeten sich in gewissem Umfange silicathaltige Sedimentsteine (ca. 5 Gew.-%; Tone, Schiefer und Sandsteine).

Die Eigenschaften der Silicate werden wesentlich durch den Bau des anionischen Verbindungsteils geprägt. So zeigen etwa Silicate mit Ketten- und Bandstruktur (Tab. 15.12) gute Spaltbarkeit parallel zur Ketten- und Bandrichtung (u. a. Faserstruktur) und Silicate mit Schichtstruktur leichte Spaltbarkeit längs der Schichten (Blattstruktur), während Silicate mit Insel-, Gruppen-, Ring- oder Gerüststruktur (Tab. 15.12) im Allgemeinen kompakte Kristalle bilden. Ebenso erklärt sich die graphitähnliche Weichheit der in Tab. 15.12 aufgeführten Schichtsilicate Talk, Pyrophyllit bzw. Kaolinit (Härte nach Mohs[17] = 1 bzw. 1.5 bzw. 2) aus der leichten Verschiebbarkeit der Schichten gegeneinander

(vgl. S. 1121) und die quarzähnliche Härte der Feldspäte (Härte nach Mohs[17] = 6 bis 7) aus der Raumstruktur ihres Silicatgerüsts. Auch das Quellungs- und Adsorptionsvermögen vieler Schichtsilicate wie Kaolinit oder Glimmer (Tab. 15.12) geht auf die besondere Verbindungsstruktur zurück (Einlagerung von Wasser sowie anderer Stoffe zwischen den Silicatschichten; vgl. S. 1118, 1122).

Die Silicate enthalten – von seltenen Ausnahmen abgesehen – gewinkelte SiOSi-Gruppierungen. Allerdings ist der SiOSi-Winkel sehr flexibel und passt sich infolgedessen den strukturellen Erfordernissen leicht an. So beträgt etwa der $[O_3Si{-}O{-}SiO_3]^{6-}$-Winkel

[17] Die Härte eines Stoffes wird üblicherweise durch die qualitative »Härteskala« von Friedrich Mohs (1773–1839) beschrieben, die folgende, nach steigenden Härtegraden geordnete Minerale umfasst (in Klammern jeweils Härtegrad): Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ (1), Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (2), Kalkspat $CaCO_3$ (3), Flussspat CaF_2 (4), Apatit $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ (5), Kalifeldspat $K[AlSi_3O_8]$ (6), Quarz SiO_2 (7), Topas $Al_2F_2[SiO_4]$ (8), Korund Al_2O_3 (9), Diamant C (10). Jedes aufgeführte Mineral ritzt das vor ihm stehende und wird von dem ihm folgenden geritzt. Bis zur »Ritzhärte« 2 lassen sich Materialien mit dem Fingernagel, bis Härte 5 mit dem Messer ritzen. Stoffe ab der Härte 6 ritzen Fensterglas.

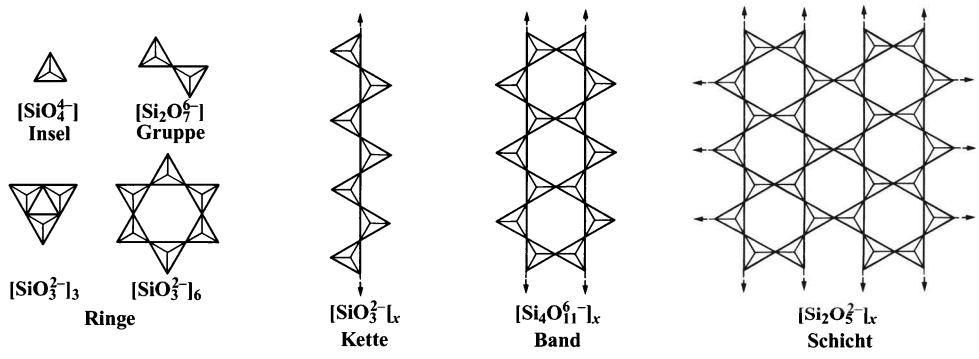


Abb. 15.74 Beispiele der Tetraederanordnung in verschiedenartigen Silicaten (schematisch).

Tab. 15.12 Systematik der Silicate

Typus des Silicats	Formel des Silicat-Ions	Beispiele für natürlich vorkommende Silicate	
Insel- bzw. Nesosilicate	$[SiO_4^{4-}]$	Olivine, Granate	(vgl. S. 1114)
Gruppen- bzw. Sorosilicate	$[Si_2O_7^{6-}]^a$	Thortveitit	(vgl. S. 1114)
Ring- bzw. Cyclosilicate	$[SiO_3^{2-}]_n^b$	Beryll ($n = 6$)	(vgl. S. 1114)
Ketten- bzw. Inosilicate	$[SiO_3^{2-}]_x$	Pyroxene	(vgl. S. 1115)
Band- bzw. Inosilicate	$[Si_4O_{11}^{6-}]_x^c$	Amphibole	(vgl. S. 1115)
Schicht- bzw. Phyllosilicate	$[Si_2O_5^{2-}]_x$	Asbest, Kaolinit, Talk, Pyrophyllit, Glimmer	(vgl. S. 1117)
Gerüst- bzw. Tectosilicate	$[Al_ySi_{1-y}O_2^{y-}]_x$	Feldspäte, Zeolithe	(vgl. S. 1122)

a Natürliche Trisilicate $[Si_3O_{10}^{8-}]$ sind selten, höhere acyclische Silicate unbekannt.
b Es sind Cyclosilicate mit $n = 3,4,6$ und 8 bekannt.
c Man kennt auch Bandsilicate anderer Zusammensetzung (vgl. S. 1115).

in $Nd_2Si_2O_7$ 133°, in $Gd_2Si_2O_7$ 159° und in $Sc_2Si_2O_7$ sogar 180° (vgl. hierzu Diphosphate $P_2O_7^{4-}$ S. 918). Ganz allgemein wird die Struktur der Silicate ganz wesentlich durch die Wechselwirkung der $[SiO_4]$-Tetraeder bzw. des – aus miteinander kondensierten $[SiO_4]$-Tetraedern bestehenden – Tetraederverbandes mit den Kationen bedingt, die ihrerseits eine für sie geeignete Sauerstoffkoordination anstreben.

Ähnlich wie von Phosphor, von dem neben der Phosphorsäure H_3PO_4 und deren Kondensationsprodukten noch sauerstoffärmere »niedere Phosphorsäuren« wie z. B. Phosphonsäure $H_3PO_3 = HPO(OH)_2$, Phosphinsäure $H_3PO_2 = H_2PO(OH)$ oder Hypodiphosphonsäure $H_4P_2O_4 = (HO)(O)HP{-}PH(O)(OH)$ existieren, kennt man auch beim Silicium außer der Siliciumsäure (Kieselsäure) $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ niedere Siliciumsäuren wie etwa $H_4SiO_3 = HSi(OH)_3$ (Silantriol), $H_4SiO_2 = H_2Si(OH)_2$ (Silandiol), $H_4SiO = H_3SiOH$ (Silanol) oder $H_6Si_6O_3 = H_3Si_6(OH)_3$ (Siloxen; enthält Si−Si-Bindungen). Diese bereits auf S. 1086, 1089 besprochenen »Säuren« kondensieren wie die Kieselsäure leicht und lassen sich infolgedessen nicht, oder nur unter besonderen Bedingungen isolieren. Letzteres gilt auch für die organisch substituierten niederen Siliciumsäuren $R_nSi(OH)_{4-n}$ ($n = 1,2,3$), deren Kondensationsprodukte (Silicone) als Kunststoffe geschätzt sind (S. 1146).

Nachfolgend werden zunächst die Kieselsäuren (Monokieselsäure, kristallisierte Polykieselsäuren, Kieselsole und -gele), dann in der Natur vorkommende »Salze« der Kieselsäuren (natürliche Silicate) und schließlich einige technische Silicate (Alkalisilicate, Gläser, Tonwaren) behandelt.

2.5.2 Kieselsäuren

Monokieselsäure H_4SiO_4

Vorkommen. Monokieselsäure (»Orthokieselsäure«) $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ findet sich in praktisch allen natürlichen Gewässern sowie in den Körperflüssigkeiten der Tiere und Pflanzen in kleiner Konzentration. So enthalten etwa Flüsse meist 5–75 mg gelöstes SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 10^{-4} bis 10^{-3} mol dm^{-3}), Meerwasser 2–14 mg SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 10^{-5} bis 10^{-4} mol dm^{-3}, menschliches Blut 1 mg SiO_2 pro Liter ($c_{H_4SiO_4} = 1.7 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3}. Die Gesamtmenge an $Si(OH)_4$ in den Weltmeeren beträgt etwa $9.6 \cdot 10^{12}$ Tonnen. Das durch biologische Prozesse dem Wasser entzogene SiO_2 (jährlich fast 10^{10} Tonnen durch Kieselalgen) wird durch Auflösen einer entsprechenden SiO_2-Gesteinsmenge laufend ersetzt (es löst sich hauptsächlich amorphes, durch Verwitterung einiger Silicate gebildetes SiO_2)

Darstellung. Die Monokieselsäure ist nur in großer Verdünnung ($c_{H_4SiO_4} < 2 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} entsprechend 120 mg SiO_2 pro Liter Wasser) längere Zeit in Wasser bei Raumtemperatur kondensationsbeständig. Man erhält derartige verdünnte Lösungen im Laboratorium durch Auflösen von SiO_2, wobei man mit Vorteil amorphes, durch Abscheidung von SiO_2 aus der Gasphase erhältliches Siliciumdioxid verwendet, da dessen Löslichkeit (ca. 120 mg SiO_2 pro Liter H_2O bei 25 °C) viel größer als jene von kristallisiertem oder glasigem SiO_2 ist (vgl. S. 1099; gasförmiges $SiO_2 = SiO/\frac{1}{2}\,O_2$ bildet sich durch SiO_2-Verdampfung sowie aus Monosilanen wie SiH_4, $SiCl_4$, $SiHCl_3$ in der Knallgasflamme):

$$SiO_2(\text{fest}) + 2\,H_2O \rightleftharpoons H_4SiO_4(\text{gelöst}). \qquad (15.14)$$

Durch Sättigen von Wasser mit Kieselgel (S. 1113) bei 95–100 °C lassen sich auch konzentriertere Kieselsäurelösungen gewinnen, die etwa 400 mg SiO_2 pro Liter H_2O enthalten ($c_{H_4SiO_4}$ ca. 7×10^{-2} mol dm^{-3}) und kurze Zeit haltbar sind. Weitere Methoden zur Erzeugung von H_4SiO_4-Lösungen bestehen in der Hydrolyse monomerer Siliciumverbindungen SiX_4 wie $SiCl_4$:

$$SiX_4 + 4\,H_2O \longrightarrow H_4SiO_4 + 4\,HX$$

(zur Abtrennung von HCl wird der Lösung Ag_2O zugesetzt) sowie in der Protolyse von Monosilicaten SiO_4^{4-} wie $Na_2SiO_4 \cdot 9\,H_2O$, Mg_2SiO_4, $Ca_2(OH)(HSiO_4)$, $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$:

$$SiO_4^{4-} + 4\,H^+ \longrightarrow H_4SiO_4.$$

In analoger Weise lässt sich Dikieselsäure $H_6Si_2O_7 = (HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3$ durch Hydrolyse des Hexaacetats $(AcO)_3Si{-}O{-}Si(OAc)_3$ oder Protolyse von Disilicaten $Si_2O_7^{6-}$ erzeugen.

Eigenschaften. Die nur in verdünnter Lösung (s. oben) bekannte, in reiner Form wohl sirupöse Kieselsäure ($\Delta H_f = 1482$ kJ mol^{-1}) ist eine schwache Säure ($pK_1 = 9.51$, $pK_2 = 11.74$) und liegt in neutraler Lösung demgemäß praktisch undissoziiert in Form von $H_4SiO_4 = Si(OH)_4$ vor. Die Bildung eines Hydrates $H_4SiO_4 \cdot H_2O$ erfolgt nicht. Mit Fluorwasserstoff reagiert die Kieselsäure zu H_2SiF_6 ($Si(OH)_4 + 6\,HF \longrightarrow 2\,H^+ + SiF_6^{2-} + 4\,H_2O$), mit *o*-Dihydroxybenzol *o*-$C_6H_4(OH)_2$ (Catechol) zu einem Komplex *o*-$Si(C_6H_4O_2)_3^{2-}$, in welchem Si oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben ist. Entsprechende Komplexe entstehen auch mit den $-CH(OH)-CH(OH)-$ Gruppen von Zuckern bzw. Zuckeralkoholen in alkalischer Lösung, wobei die Bildungstendenz derartiger Komplexe so groß sein kann, dass sich amorphe Polykieselsäuren (s. unten) rasch auflösen (Transportform von Si verkieselnder Organismen? (vgl. Physiologisches auf Seite 1105). Mit Molybdat MoO_4^{2-} bildet sich das Heteropolysäure-Anion $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$ (vgl. S. 1885; die $SiMo_{12}O_{40}^{4-}$-Bildung dient zum analytischen Nachweis von Monokieselsäure).

Die charakteristischste Eigenschaft der Kieselsäure ist ihre Neigung zur (intermolekularen) Wasserabspaltung unter Bildung von amorphem Siliciumdioxid (Umkehrung von (15.14)). Die Kondensationsreaktion erfolgt hierbei so lange, bis die H_4SiO_4-Konzentration den der

Wasserlöslichkeit von amorphem SiO_2 entsprechenden Wert (ca. $120\,mg\,l^{-1}$ H_2O; $c_{H_4SiO_4} \approx 10^{-3}\,mol\,dm^{-3}$; s. oben) erreicht hat. Die verbleibende verdünnte H_4SiO_4-Lösung ist dann in Bezug auf Quarz (Löslichkeit $2.9\,mg\,l^{-1}$ H_2O) zwar übersättigt, aber metastabil. Die Geschwindigkeit der Kondensation von H_4SiO_4 ($c_{H_4SiO_4} > 10^{-3}\,mol\,dm^{-3}$) erhöht sich mit der Konzentration und Temperatur der H_4SiO_4-Lösung und wird durch deren Acidität stark beeinflusst. Am beständigsten sind Lösungen bei einem pH-Wert um 2. Sowohl bei größeren als auch kleineren pH-Werten wächst die Kondensationsgeschwindigkeit.

Die Wasserabspaltung wird bei pH > 2 durch Deprotonierung, bei pH < 2 durch Protonierung eines H_4SiO_4-Moleküls eingeleitet:

$$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftharpoons (HO)_3SiO^- + H_2O; \qquad Si(OH)_4 + H^+ \rightleftharpoons (HO)_3SiOH_2^+.$$

Das im ersten Falle gebildete Trihydrogensilicat-Ion $(HO)_3SiO^-$ setzt sich dann mit einem weiteren $Si(OH)_4$-Molekül unter OH^--Substitution um: $(HO)_3SiO^- + Si(OH)_4 \longrightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3 + OH^-$. In analoger Weise erfolgt im zweiten Falle eine Substitution von Wasser, schematisch: $(HO)_3SiOH + Si(OH)_3(OH_2)^+ \longrightarrow (HO)_3Si(\mu\text{-}OH)Si(OH)_3^+ + H_2O \longrightarrow (HO)_3SiOSi(OH)_3 + H_3O^+$. Einen starken katalytischen Effekt auf die Kieselsäurekondensation bei niedrigem pH-Wert übt auch HF aus.

Die H_4SiO_4-Kondensation, die bei pH = 2–3 und Raumtemperatur in Abhängigkeit von der H_4SiO_4-Konzentration in Tagen bis Stunden, bei pH = 8–9 in Minuten bis Sekunden abläuft, erfolgt im Einzelnen in der in Abb. 15.75 veranschaulichten Weise über Dikieselsäuremoleküle $H_6Si_2O_7$, cyclische Kieselsäuren (insbesondere $(H_2SiO_3)_4$) und käfigartige Kieselsäuren zu kugelförmigen Polykieselsäuren ($H_6Si_2O_7$ ist in Wasser kondensationslabiler als H_4SiO_4). Letztere bestehen aus einem SiO_2-Gerüst, das sich im Wesentlichen aus unregelmäßig miteinander verknüpften SiO_4-Doppelverzweigungseinheiten aufbaut (S. 1107) und welches durch eine Schicht HO-gruppenhaltiger Kieselsäureeinheiten begrenzt wird. (Durchmesser des etwa 100 oder mehr SiO_2-Einheiten umfassenden Polykieselsäuremoleküls ca. 20 Å oder mehr, s. unten.)

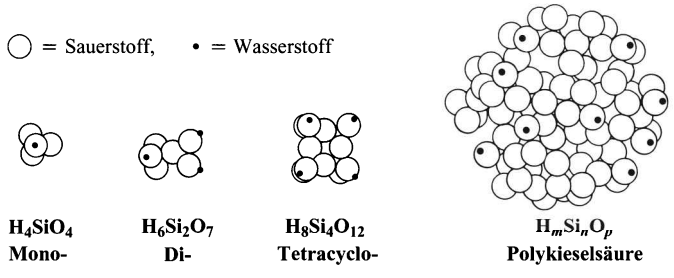


Abb. 15.75 Veranschaulichung der Kondensation von Mono- zu Polykieselsäure (jeweils 4 O-Atome umschließen ein – nicht sichtbares – Si-Atom).

Man bezeichnet die erhaltene Lösung als »Kieselsol« (s. unten). Die Polykieselsäure ist gegen weitere Kondensation instabil und vereinigt sich in der in Abb. 15.76 veranschaulichten Weise unter Verknüpfung der Kieselsäurekugeln über Sauerstoffbrücken zu einer weitmaschigen amorphen Kieselsäure (»Kieselgel«; s. unten). Letztere verfestigt sich (»altert«) noch durch Ausbildung zusätzlicher SiOSi-Verknüpfungen in der Nähe der ersten Verbindungsstelle (vgl. Abb. 15.76).

Aufgrund der (van der Waals) Abstoßungskräfte zwischen den kugelförmigen Polykieselsäuren, nähert sich ein Polykieselsäuremolekül bevorzugt dem Ende eines bereits vorliegenden Aggregats von Polykieselsäuren, was letztlich zu der in Abb. 15.76 wiedergegebenen weitmaschigen Verknüpfung der Polykieselsäurekugeln führt. In der Natur finden sich etwa in Form der Opale (S. 1099) oder der SiO_2-Ablagerungen der Organismen auch amorphe Kieselsäuren, in welchen eine regelmäßige dichte Packung von kugelförmigen Polykieselsäuren vorliegt.

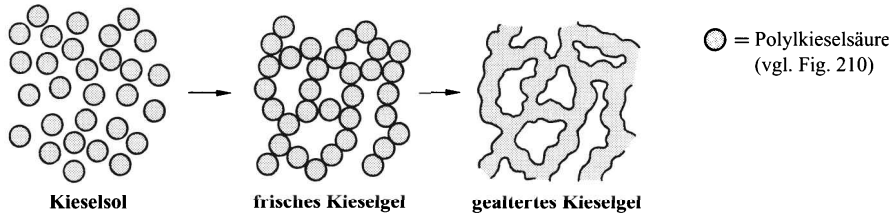


Abb. 15.76 Zweidimensionales Modell des Übergangs eines Kieselsols in ein Kieselgel.

Außer durch gegenseitige Verknüpfung zu Polykieselsäureaggregaten (s. oben) vergrößern sich die kugelförmigen Polykieselsäuren auch durch Ankondensation weiterer, aus dem hydrolytischen Abbau kleiner Polykieselsäuren stammender Monokieselsäuremoleküle, falls letzterer Prozess – wie etwa im alkalischen Milieu – rascher als ersterer verläuft. Dementsprechend lassen sich unter geeigneten Bedingungen Sole mit Kieselsäuremolekülen bis zu 1500 Å Durchmesser herstellen. Da die Aggregationstendenz der Polykieselsäurekugeln mit ihrem Durchmesser abnimmt, sind derartige Kieselsole über Jahre beständig.

Polykieselsäuren

Kristallisierte Polykieselsäuren. Wie dem Besprochenen zu entnehmen ist, lässt sich die Kondensation der Monokieselsäure weder bei bestimmten Kondensationsstufen aufhalten, noch zu einer kristallinen Endstufe führen. Es bilden sich in jedem Falle amorphe Polykieselsäuren (Kieselgele, s. oben und unten). Behandelt man jedoch Alkalimetallschichtsilicate (S. 1117) wie $M_2Si_2O_5$ (M= Li,Na,K), $Na_2Si_4O_9 \cdot 5\,H_2O$ (in der Natur als »Makatit«), $Na_2Si_8O_{17} \cdot x\,H_2O$ oder $Na_2Si_{14}O_{29} \cdot 11\,H_2O$ (in der Natur als »Magadiit«) mit Salz- oder Schwefelsäure bei 0 °C, so bilden sich unter Austausch der Alkalimetall-Kationen gegen Protonen blättchenartig »kristallisierte Polykieselsäuren« u. a. der Zusammensetzung $H_2Si_2O_5$, $H_2Si_4O_9$, $H_2Si_8O_{17} \cdot x\,H_2O$, $H_2Si_{14}O_{29} \cdot 5.4\,H_2O$ (in der Natur als »Silhydrit«).

In ihnen liegen parallel übereinander angeordnete – gegebenenfalls durch Wasserschichten voneinander getrennte – Polykieselsäureschichten etwa des in Abb. 15.72) wiedergegebenen Typus $H_2Si_2O_5$ vor (die Schichten sind stark gefaltet). Letztere neigen – zum Teil bereits bei Raumtemperatur – zur Kondensation unter H_2O-Abspaltung (Bildung von SiOSi-Brücken zwischen den Schichten; vgl. Disiloxen, S. 1086). Bei Temperaturen über 1100 °C gehen die kristallisierten Polykieselsäuren in Cristobalit über, z. B. $H_2Si_2O_5 \longrightarrow 2\,SiO_2 + H_2O$. Die Protonen der erstaunlich sauer reagierenden Verbindungen (pK_S im Bereich 1–3) lassen sich durch Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen austauschen. Besonders charakteristisch ist die Fähigkeit der Schichtpolykieselsäuren zur Einlagerung (»Intercalation«, vgl. S. 1119) Sauerstoff- und Stickstoffhaltiger Stoffe (z. B. Alkohole, Alkyl- und Arylamine, Pyridin, N-Oxide, S-Oxide) zwischen die Kieselsäureschichten (die Bindung erfolgt über OHO- bzw. OHN-Wasserstoffbrücken).

Kieselsole, d. h. wässerige Lösungen der in Abb. 15.75 veranschaulichten, kugelförmig gebauten amorphen Polykieselsäuren, entstehen beim Ansäuern wässeriger Lösungen von Natriumsilicat Na_4SiO_4 (»Natronwasserglas«, S. 1126) auf dem Wege über Monokieselsäure (vgl. S. 1110). Technisch verfährt man hierbei so, dass man verdünnte Wasserglaslösungen (SiO_2-Gehalt < 10 %) rasch über Kationenaustauscher in der protonierten Form (S. 588) leitet und das anfallende, hinsichtlich eines Übergangs in Kieselgel (s. unten) noch sehr instabile Kieselsol durch Alkalisieren (Molverhältnis SiO_2:Na_2O ca. 100 : 1) sowie Erwärmen auf 60 °C stabilisiert.

Die Alkalizugabe bewirkt eine teilweise Deprotonierung der Polykieselsäuremoleküle, die sich infolgedessen negativ aufladen. Die hierdurch bedingte gegenseitige Abstoßung der Moleküle hemmt die weitere Kondensation zu Kieselgel. Das anschließende Erwärmen des alkalisierten Kieselsols bezweckt eine Vergrößerung der Polykieselsäureteilchen, wodurch sich ihre

»Gelierungs«-Stabilität weiter erhöht. Man verfährt zweckmäßig in der Weise, dass man zunächst einen Teil der Lösung auf 60 °C erhitzt und hierzu dann langsam den Rest der Lösung fügt. Hierdurch lässt sich ein weiterer Aufwachsprozess der bereits vergrößerten Polykieselsäuremoleküle erreichen (vgl. S. 1112). So gewonnene, je nach der Teilchengröße farblos klare bis milchig trübe Kieselsole sind – selbst bei 50 %-igem SiO_2-Gehalt – jahrelang ohne Veränderung haltbar. Gelierung tritt insbesondere beim Ansäuern, Konzentrieren, Einfrieren sowie Zugeben von Elektrolyten ein (vgl. nachstehendes Unterkapitel).

Verwendung. Kieselsole dienen in der Textilindustrie als Verfestiger für Wollfäden sowie als Schmutzabweiser für Gewebe und in der keramischen Industrie als Bindemittel. Auch als Bindemittel für Katalysatoren (z. B. bei der Acrylnitrilsynthese), zur Herstellung rutschfester Bohnerwachse, als Poliermittel für Halbleiterelemente u. a. m. werden sie verwendet.

Kieselgele. Stabilisiert man das durch Ansäuern einer wässerigen Lösung von Natronwasserglas erhältliche Kieselsol (s. oben) nicht durch Alkalisieren, so erstarrt es leicht zu einer gallertartigen Masse (»Kiesel-Hydrogel«). In ihr liegt ein durch zahlreiche wassergefüllte Poren durchsetztes Polykondensat kugelförmiger Polykieselsäuren vor (vgl. Abb. 15.76). Aus dem Hydrogel erhält man durch Trocknen bei erhöhter Temperatur das »Kiesel-Xerogel« (von griech. xeros = trocken) bzw. als besondere Form davon das »Kiesel-Aerogel«.

Technisch verfährt man u. a. so, dass man ein in einer Mischdüse durch kontinuierliches Zusammenfügen von verdünnter Schwefelsäure und Natronwasserglaslösung bei erhöhter Temperatur erzeugtes Kieselsol auspresst (Bildung eines stückigen Hydrogels) bzw. in die Luft versprüht (Bildung eines perlförmigen Hydrogels). Das Hydrogel wird anschließend zur Entfernung des bei der Wasserglasneutralisation entstandenen Natriumsulfats mit saurem Wasser (Bildung eines engporigen Hydrogels) bzw. mit alkalischem Wasser (Bildung eines weitporigen Hydrogels) gewaschen. Die Trocknung der Hydrogele führt unter Schrumpfung zum Xerogel bzw. – nach Austausch der Porenflüssigkeit durch ein organisches Medium wie Alkohol – zum Aerogel.

Verwendung. Die Kiesel-Xerogele und -Aerogele haben ein ähnliches Adsorptionsvermögen wie die Aktivkohlen, die ja ebenfalls eine oberflächenreiche Struktur aufweisen (spez. Oberfläche des weit-/engporigen Kieselgels 200–400/600–800 $m^2\,g^{-1}$). Daher finden sie Verwendung zur Adsorption von Dämpfen (z. B. von Benzin, Benzol, Ether, Alkohol usw. aus der Luft von Celluloid-, Kunstseide-, Lack- und Sprengstoff-Fabriken), zum Trocknen von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen (z. B. in Exsiccatoren), zur Reinigung und Entfärbung von Flüssigkeiten und Fetten, als Trägermaterial für Katalysatoren, als desodorierendes, desinfizierendes und austrocknendes Streupulver, zur Entgiftung von Tabakrauch, zur Gelatinierung der Elektrolyte in galvanischen Elementen und Akkumulatoren, für chromatographische Trennungen, als Mattierungsmittel in Farben, Lacken, Kunststoffen, Klebestoffen und Zahncremes usw. Bei Trocknungsvorgängen verwendet man mit Cobaltdichlorid imprägniertes »Blaugel«, das durch Farbumschlag nach rosa (blaues $CoCl_2 + 6\,H_2O \longrightarrow$ rosa $CoCl_2 \cdot 6\,H_2O$), ein Nachlassen der Trocknungswirkung anzeigt.

Gegenüber dem natürlichen Kiesel-Xerogel, der Infusorienerde (Kieselgur, S. 1100), die z. B. als Verpackungsmaterial für Säureballons und zum Aufsaugen von Nitroglyzerin (»Gurdynamit«) verwendet wird, haben die künstlichen Kieselxerogele den Vorteil, dass man ihre Struktur durch Wahl der Herstellungsbedingungen willkürlich beeinflussen und so dem jeweiligen Verwendungszweck anpassen kann.

2.5.3 Natürliche Silicate

Entsprechend den auf S. 1107 erläuterten Bauprinzipien (vgl. Tab. 15.12) kann man bei den in der Natur vorkommenden Silicaten zwischen solchen mit begrenzter und unbegrenzter Anionen-

größe unterscheiden. Zur ersten Sorte zählen die Insel-, Gruppen- und Ring silicate, zur zweiten die Ketten-, Band-, Schicht- und Gerüstsilicate.

Die Sauerstoffatome der Silicate nehmen häufig dichteste Packungen mit Silicium in tetraedrischen Lücken ein. Die Silicat-Gegenionen besetzen je nach ihrer Größe tetraedrische Lücken (z. B. Li^+, Be^{2+}, Al^{3+}), oktaedrische Lücken (z. B. Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Fe^{2+}) oder Lücken der Koordinationszahl 8 (z. B. K^+, Ca^{2+}).

Insel-, Gruppen- und Ringsilicate

Beispiele für natürliche Inselsilicate (»Nesosilicate« vgl. Abb. 15.74) mit Monosilicat-Baugruppen SiO_4^{4-} sind »Phenakit« $Be_2[SiO_4]$, »Forsterit« $Mg_2[SiO_4]$, »Olivin« $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, »Fayalit« $Fe_2[SiO_4]$, »Granate« (engl. »garnets«) $M^{II}{}_3M^{III}{}_2[SiO_4]_3$ ($M^{II} = Mg^{2+}$, Ca^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}; $M^{III} = Al^{3+}$, Fe^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}) und »Zirkon« $Zr[SiO_4]$. In ihnen sind die SiO_4-Tetraeder in der Weise angeordnet, dass die Be^{2+}-Ionen im Phenakit jeweils von 4 O-Atomen tetraedrisch, die Mg^{2+}- und Fe^{2+}-Ionen im Forsterit, Olivin und Fayalit jeweils von 6 O-Atomen oktaedrisch, die M^{II}- bzw. M^{III}-Ionen in den Granaten von 8 bzw. 6 O-Atomen dodeka- bzw. oktaedrisch und die Zr^{4+}-Ionen im Zirkon von 8 O-Atomen dodekaedrisch umgeben sind[18]. Härte, Schmelzpunkt und Stabilität (z. B. gegen Wasser) der Inselsilicate wächst mit der Ladung der Kationen. So wandelt sich der wasserunlösliche Olivin durch Wasseraufnahme langsam in andere Silicate wie Serpentin $Mg_6(OH)_8[Si_4O_{10}]$ (S. 1117) um, wogegen Zirkon völlig wasserstabil ist.

Verwendung. Kristallisierte Stücke von Olivin (z. B. »Chrysolith« (blassgrün)), Granaten (z. B. »Grossular« $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$ (gelbrot), »Almandin« bzw. »Karfunkel« $Fe_3Al_2Si_3O_{12}$ (rubinrot), »Andradit« $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ (farblos, grün oder schwarz), »Uwarowit« $Ca_3Cr_2Si_3O_{12}$ (smaragdgrün), »Goldmanit« $Ca_3V_2Si_3O_{12}$ (dunkelgrün), »Pyrop« $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$ (rot in Anwesenheit von Spuren Cr), »Spessartin« $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$ (gelb)) sowie Zirkon (ähnlich hart wie Diamant; z. B. »Hyazinth« (gelbrot), »Jargon« (farblos)) sind als Schmucksteine geschätzt. Granate dienen zudem als Lager für Uhren usw. Die gelblich bis grünen Forsterit-reichen Olivine (Lagerstätten u. a. in Norwegen und Spanien) finden Verwendung bei der Herstellung feuerfester Forsteritsteine, hochfeuerfester Mörtel und Stampfmassen, als Zuschlag zum Erz in Hochofenprozessen sowie als Wärmespeicher in elektrischen Nachtspeichergeräten.

Als Fluorid-haltiges Nesosilikat sei noch der durchsichtige bis durchscheinende, meist farbige (gelbe bis rote, blaue, grüne oder violette), als Edelstein geschätzte, oberhalb 1350 °C in SiF_4und Sillimanit $Al[AlSiO_5]$ (S. 1115) zerfallende »Topas« $Al_2(OH,F)_2[SiO_4]$ (Bau aus AlO_4F_2-Oktaedern und SiO_4-Tetraedern mit gemeinsamen F- und O-Atomen) erwähnt.

Beispiele für natürliche Gruppensilicate (»Sorosilicate«) mit Disilicat-Baugruppen $Si_2O_7^{6-}$ (Abb. 15.74) bieten »Thortveitit« $Sc_2[Si_2O_7]$ (wichtigstes Sc-haltiges Mineral), »Barysilit« $Pb_3[Si_2O_7]$ und »Hemimorphit« (»Kieselgalmei«) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7]$ (man kennt auch Gruppensilicate mit Tri- und Tetrasilicat-Baueinheiten $Si_3O_{10}^{8-}$ und $Si_4O_{13}^{10-}$; letzteres Silicat aus Ag_2O und SiO_2 bei 500–600 °C und 2–4.5 bar O_2 nur künstlich in Form von $Ag_{10}[Si_4O_{13}]$ gewinnbar). Beispiele für natürliche Ringsilicate (»Cyclosilicate«) mit Cyclotri- und -hexasilicat-Baugruppen $(SiO_3^{2-})_n$ (Abb. 15.74) sind »α-Wollastonit« $Ca_3[Si_3O_9]$ (vgl. hier-

[18] Im Berylliumsilicat bzw. in den Magnesiumeisensilicaten liegt angenähert eine hexagonal-dichteste Packung von Sauerstoff-Ionen vor, deren tetraedrische Lücken zu 1/8 mit Silicium besetzt sind. Im Falle von $Be_2[SiO_4]$ besetzen zusätzlich Beryllium-Ionen 1/4 der Tetraederlücken, im Falle von $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$ Magnesium- und Eisen-Ionen 1/2 der Oktaeder-Lücken.

zu Kettensilicate), »Benitoit« $BaTi[Si_3O_9]$, »Beryll« $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$ (wichtigstes Be-haltiges Mineral), »Dioptas« $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6\,H_2O$ sowie die farbenreichen »Turmaline«[19].

Verwendung. Als Schmucksteine dienen Berylle (z. B. in Form des »Aquamarins« (meerwasserblau), »Heliodor« (leuchtend gelb bis grünlich gelb), »Smaragds« (tiefgrün), Dioptase (smaragdgrün) und Turmaline (schwarz, braun, blau, grün, rot oder farblos).)

Ketten- und Bandsilicate (»Inosilicate«)

Silicate mit ketten- bzw. bandförmigen Baueinheiten (»Inosilicate«) sind in der Natur weit verbreitet. Beispiele für Minerale mit kettenförmigen Polysilicat-Baueinheiten der Zusammensetzung $[SiO_3^{2-}]$ (Abb. 15.74) bieten etwa der »β-Wollastonit« $Ca[SiO_3]$ und die Gruppe der »Pyroxene«, z. B. »Enstatit« $Mg[SiO_3]$, »Diopsid« $CaMg[SiO_3]_2$ (Pyroxen in engerem Sinne), »Spodumen« $LiAl[SiO_3]_2$. In ihnen sind die durch Metallionen zusammengehaltenen $[SiO_3^{2-}]$-Ketten derart angeordnet und gefaltet, dass sich akzeptable Sauerstoffpolyeder für die Kationen ergeben (z. B. Oktaeder für Magnesium im Enstatit und Diopsid, sowie für Calcium im β-Wollastonit). Als Beispiele sind in der Abb. 15.77b bzw. c die Konformationen der Silicatketten in den Pyroxenen bzw. in β-Wollastonit veranschaulicht.

Zu den Mineralen mit den auf S. 1109 schon erwähnten und in Abb. 15.77e nochmals veranschaulichten bandförmigen Polysilicat-Baueinheiten der Summenformel $[Si_4O_{11}^{6-}]$ zählt die Gruppe der »Amphibole«, z. B. »Tremolit« $Ca_2Mg_5(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$ (Amphibol im engeren Sinne), »Anthophyllit« $(Mg,Fe^{II})_7(OH)_2[Si_4O_{11}]_2$, »Aktinolith«, »Amosit« und »Hornblenden« wie »Krokydolith« (letztere Minerale leiten sich von Tremolit durch Ersatz eines Teils von Si gegen Al und eines Teils von Ca, Mg gegen Na, Fe^{II}, Fe^{III} ab). In den Amphibolen sind jeweils zwei Si_4O_{11}-Bänder über Metallhydroxidbänder zu anionisch geladenen Doppelbändern kondensiert (vgl. Talk, S. 1119), die ihrerseits durch Kationen zusammengehalten werden.

Es treten in natürlichen Silicaten aber auch andere Bandstrukturen als die in Abb. 15.77e wiedergegebenen auf. So können etwa zwei $[SiO_3^{2-}]$-Ketten so zu einem Band zusammentreten, dass nicht – wie in Abb. 15.77e veranschaulicht – jedes übernächste, sondern – wie in Abb. 15.77d wiedergegeben – jedes Si-Atom der einen Kette mit einem Si-Atom der zweiten Kette über ein O-Atom verbrückt ist. Dann entsteht ein Band der Zusammensetzung $[Si_2O_5^{2-}]$. Derartige Bänder, in welchen die Hälfte aller Si- durch Al-Atome so ersetzt sind, dass jedes Si-Atom über Sauerstoff nur mit Al-Atomen und jedes Al-Atom über Sauerstoff nur mit Si-Atomen verknüpft ist, liegen in »Sillimanit« $Al_2O_3 \cdot SiO_2 = Al[AlSiO_5]$ vor (die Al^{3+}-Ionen besetzen oktaedrische Lücken zwischen den O-Atomen der parallel angeordneten $[AlSiO_5]$-Bänder). Noch weitergehenderen Ersatz der Si-Atome in den $[Si_2O_5^{2-}]$-Bändern durch Al-Atome findet man im »Mullit«, der die Zusammensetzung $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ bis $2\,Al_2O_3 \cdot SiO_2$ aufweist.

Gemäß F. Liebau erfolgt die Klassifizierung der Polysilicatketten nach der Zahl der SiO_4-Tetraeder pro Identitätsperiode (»Periodizität« der Kette) als Einer-, Zweier-, Dreierketten usw. (vgl. Abb. 15.77a, b, c). Darüber hinaus unterscheidet man entsprechend der Anzahl der über Si–O–Si-Brücken zu Bändern miteinander verknüpften Polysilicatketten (»Multiplizität« der Ketten) zwischen Einfach-, Doppel-, Dreifachketten usw. (vgl. z. B. Abb. 15.77 a bis c oder d bis f), wobei die in (d), (e), (f) wiedergegebenen Doppelketten Vierer-, Sechser-, Achterringe ($\widehat{=}$ acht-, zwölf-, sechzehngliederige Ringe) enthalten. Hiernach enthalten Pyroxene Zweier-Einfachketten (Abb. 15.77b), β-Wollastonit-Dreier-Einfachketten (Abb. 15.77c), Sillimanit und

[19] Turmaline. (von Singhalesisch turamali = Bezeichnung für rote Edelsteine): z. B. »Dravit« $Na\{Mg_3Al_6(OH)_4(BO_3)_3[Si_6O_{18}]\}$ (braunschwarz, braun bis grün), »Schörl« $Na\{Fe^{II}{}_3(Al,Fe^{III})_6(OH)_4(BO_3)_3[Si_6O_{18}]\}$ (farblos bis tiefgrün, rot, blau). In den Turmalinen wechseln Schichten aus nebeneinanderliegenden $[Si_6O_{18}]$-Ringsilicatbaueinheiten mit Borat-haltigen Schichten ab, die den Mg^{2+}- und Al^{3+}-haltigen Schichten im Talk (S. 1119) und Kaolinit (S. 1117) verwandt sind. Silicat- und Borat-haltige Schichten sind abwechselnd über gemeinsame Sauerstoffatome zu Einheiten verknüpft. Die – anionisch geladenen – Schichtpaare werden durch Kationen (Na^+ oder Ca^{2+}) zusammengehalten (vgl. Glimmer, S. 1121).

Mullit Einer-Doppelketten (Abb. 15.77d) und Amphibole Zweier-Doppelketten (Abb. 15.77e). Man kennt darüber hinaus auch Silicate mit Vierer-Einfachketten (z. B. »Krauskopfit«), Fünfer-Einfachketten (z. B. »Rhodonit«), Sechser-Einfachketten (z. B. »Stokesit«), Siebener-Einfachketten (z. B. »Pyroxferroit«), Neuner-Einfachketten (z. B. »Ferrosilit III«), Dreier-Doppelketten (z. B. »Xonolith«, Abb. 15.77f) und Zweier-Dreifach-, -Vierfach- bzw. -Fünffachketten (z. B. synthetische Bariumsilicate der Formel $Ba_4[Si_6O_{16}]$, $Ba_5[Si_8O_{21}]$ bzw. $Ba_6[Si_{10}O_{26}]$). Auch Silicate mit verzweigten Ketten sind bekannt. Silicate mit Einer-Einfachketten (Abb. 15.77a) existieren nicht. Bezüglich der Klassifizierung von Silicatschichten, vgl. S. 1118.

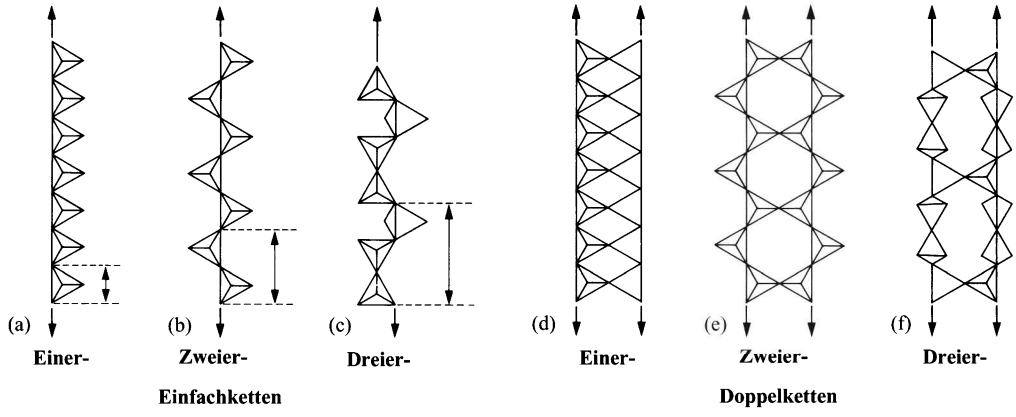


Abb. 15.77 Strukturen von Einfach- und Doppelketten in Silicatmineralen.

Verwendung. Unter den Inosilicaten, die aufgrund ihres Baus meist langgestreckte, teilweise faserige, stengelige, strählige oder nadelige Kristalle bilden, haben Wollastonit, Sillimanit, Mullit sowie einige Amphibole technisches Interesse. Der in Schiefer verbreitete, weiß bis leicht grünlich perlmuttglänzende, oberhalb 1126 °C in α-Wollastonit (Smp. 1544 °C, vgl. S. 1115) übergehende β-Wollastonit $Ca[SiO_3]$ (Hauptlagerstätten in Finnland, USA, Mexico, Indien, Kenia, Südafrika) dient u. a. als Rohstoff für keramische Erzeugnisse sowie als Füllstoff[23] für Anstrichstoffe, Gieß- und Pressmassen sowie Baustoffe. Er lässt sich synthetisch durch Zusammenschmelzen von feingemahlenem CaO und SiO_2 (äquimolekulares Gemisch) bei 1400 °C und Tempern der erhaltenen abgeschreckten, glasigen α-Wollastonit-Schmelzmasse bei 800–1000 °C gewinnen.

Der gelblichgraue bis graugrüne, durchscheinende Sillimanit $Al(AlSiO_5)$ (Hauptlagerstätten in Australien, Indien, Südafrika, Russland) findet hauptsächlich zur Herstellung von Feuerfestbaustoffen (»Sillimanitsteinen«) und hochtemperaturbeständigem Mörtel Verwendung. Vor seiner Verarbeitung wird er einem Vorbrand bei 1550 °C unterworfen, wobei er in temperaturwechselbeständigen »Sintermullit« (= Mullitnadeln in einer SiO_2-Glasmatrix) übergeht. $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \longrightarrow Al_2O_3 \cdot \frac{1}{2} SiO_2 + \frac{1}{2} SiO_2$ (bei 1810 °C zerfällt Mullit in ein Al_2O_3/SiO_2-Gemisch, das bei 1860 °C schmilzt). Mullit (farblos), der in der Technik aus Kaolin (S. 1119) und calciniertem Aluminiumoxid im Lichtbogenofen bei hohen Temperaturen synthetisiert wird, dient ebenfalls für hochfeuerfeste Baustoffe, ferner als Rohstoff für Elektroporzellan sowie als Trübungsmittel für Emaillen, als Poliermittel und als Füllstoff in Kunststoffen und Lacken.

Aus den hitzebeständigen, unbrennbaren, faserigen, verspinnbaren Amphibolen (Anthophyllit, Amosit, Tremolith, Aktinolith und Krokydolith; Hauptvorkommen in der Kap-Provinz, Transvaal, Finnland, USA, Westaustralien), die auch als »Amphibolasbeste«[20] bezeichnet werden, stellt man wie aus »Serpentinasbesten« (vgl. S. 1119) Spinn- und Webwaren, Asbestpappen

[20] Asbest von asbestos (griech.) = unauslöschlich, unzerstörbar; Serpentin von serpens (lat.) = Schlange (Name bezieht sich auf die schlangenhautartige Färbung).

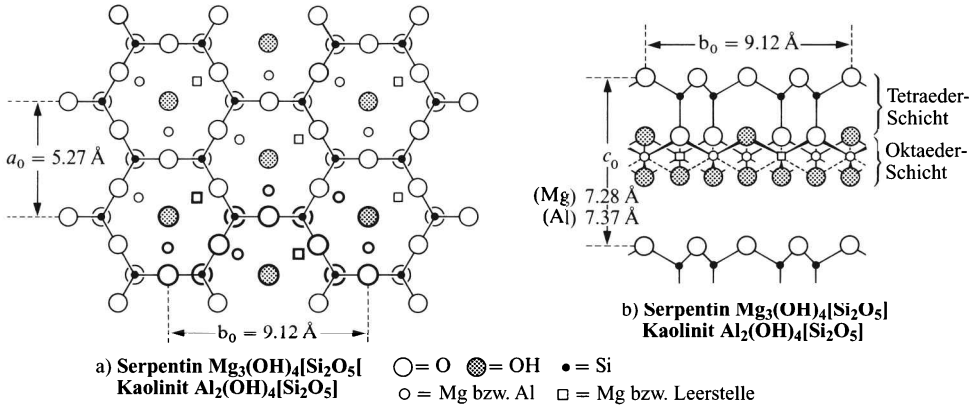


Abb. 15.78 Strukturen von Serpentin $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ und Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ (schematisch): (a) Projektion in die ab-Ebene (OH-Schicht unterhalb Mg(Al)-Schicht nicht wiedergegeben); (b) Projektion in die bc-Ebene (die Projektion bezieht sich auf die in (a) durch Fettdruck hervorgehobenen Gruppen).

und -papier sowie Verbundwerkstoffe her (Beispiele für Amphibolasbeste sind etwa Anthophyllit, Amosit, Krokydolith (= Blauasbest)).

Schichtsilicate (»Phyllosilicate«)

Typische Beispiele für Minerale mit schichtförmigen Polysilicat-Baueinheiten (»Phyllosilicate«) sind der »Serpentin« $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$[20] und der »Kaolinit« $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$, deren Strukturen Abb. 15.78 veranschaulicht. Ersichtlicherweise liegen in ihnen Silicatschichten $[Si_2O_5^{2-}]_x$ des in Abb. 15.74) wiedergegebenen Typs vor, in welchen die »freien« Sauerstoffatome der zweidimensional-unendlich miteinander verknüpften SiO_4-Tetraeder einheitlich nach einer Seite (in Abb. 15.78a nach unten) ausgerichtet sind. Sie gehören zusammen mit Hydroxidgruppen einer – unterhalb der erwähnten Si_2O_5-Schicht (»Tetraederschicht«) liegenden – »Oktaederschicht« an, deren Zentren vollständig mit Magnesium- bzw. zu $^2/_3$ mit Aluminium-Ionen besetzt sind. Da im ersten Falle pro Si_2O_5-Baueinheit drei, im zweiten Falle zwei [O, OH]-Oktaeder mit Kationen gefüllt sind, spricht man bei Serpentin auch von einem »trioktaedrischen«, bei Kaolinit von einem »dioktaedrischen« Schichtsilicat.

Die einzelnen, übereinander angeordneten Serpentin- bzw. Kaolinitschichten lassen sich (formal) auch als Kondensationsprodukte von Kieselsäureschichten $H_2Si_2O_5$ (tetraedrisch koordiniertes Silicium; vgl. Abb. 15.72) mit $Mg(OH)_2$- bzw. $Al(OH)_3$-Schichten (okta-edrisch koordiniertes Magnesium bzw. Aluminium, vgl. S. 1447 bzw. S. 1351) beschreiben:

$$3\,Mg(OH)_2 + H_2Si_2O_5 \longrightarrow Mg_3(OH)_4[Si_2O_5] + 2\,H_2O,$$
$$2\,Al(OH)_3 + H_2Si_2O_5 \longrightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + 2\,H_2O.$$

Da jedoch die Ausdehnung der Oktaederschicht im Falle von $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ deutlich größer als jene der Tetraederschicht ist, stabilisieren sich die Serpentinschichten durch Krümmung (um die b-Achse), wobei die $Mg(O,OH)_6$-Schicht »außen«, die Si_2O_5-Schicht »innen« liegt (Abb. 15.79a). Der »faserige Serpentin« (»Chrysotil«) baut sich dementsprechend aus besonders feinen, 150–400 Å dicken und bis zu 4 cm langen, innen hohlen Fasern (»Fibrillen«) auf, die aus eingerollten $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten bzw. aus ineinander gestellten $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Zylindern bestehen (Abb. 15.79c). Zum Unterschied hierzu bildet sich im »blätterigen Serpentin« (»Antigorit«; Fe-haltig) eine Halbwellenschichtstruktur aus (Abb. 15.79b).

Besser als bei den Serpentinmineralen stimmen die Dimensionen der Tetraeder- und Oktaederschicht bei den Kaolinit-Mineralen überein. Dementsprechend bildet der »Kaolinit« sechseckige meist < 1000 Å breite und 100 Å dicke Blättchen, die sich aus parallel übereinander an-

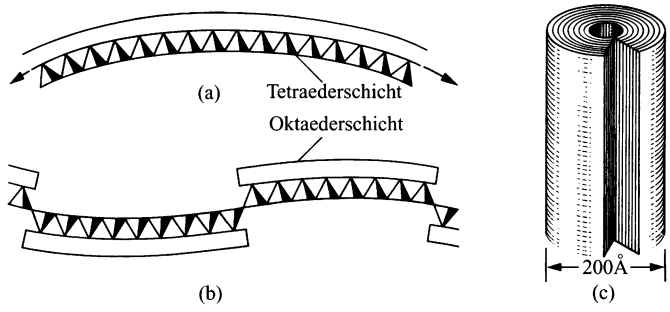


Abb. 15.79 Serpentinminerale: (a) $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schicht im faserigen Serpentin (Chrysotil). (b) $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$-Schicht in blätterigem Serpentin (Antigorit). (c) Bau einer Chrysotilfaser.

geordneten ebenen $Al_2(OH)_4Si_2O_5]$-Schichten mit der Schichtfolge AAA... aufbauen (im formelgleichen »Dikkit« bzw. »Nakrit« beobachtet man andere Schichtfolgen). Wegen der nicht exakt übereinstimmenden Tetraeder- und Oktaederschicht rollen sich jedoch sehr dünne, aus nur wenigen $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten aufgebaute Kaolinitblättchen ein, wobei diesmal die weniger ausgedehnte $Al(O,OH)_6$-Schicht »innen«, die ausgedehnte Si_2O_5-Schicht »außen« liegt. Das Kaolinitmineral »Halloysit« $Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \cdot 2\,H_2O$, in welchem die $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$-Schichten durch Wasserschichten voneinander getrennt sind, baut sich sogar wie der faserige Serpentin (s. oben) aus hohlen Fibrillen auf, die aus eingerollten Kaolinitschichten bestehen (bei 60 °C bilden sich unter H_2O-Verlust Kaolinitblättchen).

Im Sinne von F. Liebau (vgl. S. 1115) stellen die Silicatschichten in den Serpentin- und Kaolinitmineralen Zweier-Einfachschichten dar (Polykondensationsprodukte der Zweier-Einfachketten). Weitere Beispiele für Zweier-Einfachschichtsilicate sind u. a. etwa der »Petalit« $LiAl[Si_2O_5]_2$ und der »Sanbornit« $Ba[Si_2O_5]$. In letzteren beiden Mineralen sind die terminalen Sauerstoffatome der SiO_4-Tetraeder – zur Erzielung einer guten Ladungsverteilung zwischen den Kationen (Li^+, Ba^{2+}, Al^{3+}) und den Silicatschichten – abwechselnd nach beiden Seiten ausgerichtet. Die Schichten sind zudem gefaltet. Die Faltung wird umso stärker, je kleiner und je höher geladen das Kation ist und nimmt etwa in der Reihe $Na_2[Si_2O_5]$, $Li_2[Si_2O_5]$, $Ba[Si_2O_5]$ zu. Die ungefalteten Silicatschichten der Serpentin- und Kaolinitminerale sind durch die Ankondensation der $Mg(OH)_2$- und $Al(OH)_3$-Schichten besonders stabilisiert; die hydratisierten Magnesium- und Aluminium-Ionen wirken gewissermaßen als sehr große Ionen.

Als Beispiele für Vierer-Einfachschichtsilicate seien »Apophyllit« $Ca_4K(F)[Si_2O_5]_4$ und Gillespit $BaFe[Si_2O_5]_2$ genannt. Zweier-Doppelschichten liegen etwa in synthetischem $Ca_2[SiAlO_4]_4$ und »Hexacelsian« $Ba_2[SiAlO_4]_4$ vor.

Gewinnung, Verwendung. Der hitzebeständige, unbrennbare, nur schwer zerreibbare, in feinste geschmeidige Fasern zerlegbare und verspinnbare, säurelabile Chrysotil (faseriger Serpentin; Hauptvorkommen des Minerals in Kanada, Russland, Südsimbabwe, Südafrika, USA) wird zum Unterschied von den säurestabilen Amphibolasbesten (S. 1115) auch als »Serpentinasbest« (»Chrysotilasbest«) bezeichnet. Er dient wie dieser als »anorganische Faser«[21] zur Herstellung von Spinn- und Webwaren (für feuerfeste Kleidungsstücke, hitzebeständige Elektroisolierungen,

[21] Zu den anorganischen Fasern (»Mineralfasern«, »Chemiefasern«) zählt man kleine langgestreckte Aggregate gleichgerichteter Moleküle oder Kristallite (Aggregatsquerschnittsfläche $< 0.05\,mm^2$; mindestens 10-mal länger als breit), denen Unbrennbarkeit, geringes Wärmeleitvermögen und hohe Temperaturbeständigkeit zukommen muss, falls sie als Dämmstoffe eingesetzt werden, und hohe Zugfestigkeit, hohes Elastizitätsmodul, geringe Dichte, geringe Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften, falls man sie als Verstärkungsfasern in einer Verbundmatrix (Füllgrade bis 80 %) nutzt. Anderweitig nicht erreichte Zugfestigkeiten haben insbesondere einkristalline Fasern (»Whiskers«, von whisker (engl.) = Barthaar). Wichtige anorganische Naturfasern stellen die Serpentin- und Amphibolasbeste dar. Synthetisch werden Fasern u. a. aus Kohlenstoff, Bor, Siliciumcarbid, Oxiden wie SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, glasig erstarrten Mineralien (Glas-, Stein-, Schlackenfasern) sowie Keramikstoffen hergestellt (siehe bei den betreffenden Stoffen).

Dichtungen, Seile), von Asbestmappen und -papieren, sowie von Verbundwerkstoffen. In letzteren wird Portlandzement (S. 1936485a1257) als anorganisches Bindemittel verwendet (»Asbestzement«, »Eternit« für Dachbeläge, Rohre, Wärmeisolierungen) oder Kunstharze sowie Kautschuk als organisches Bindemittel (u. a. für Brems-, Kupplungs- oder Fußbodenbeläge). Auch als Träger für Kontaktsubstanzen wird er genutzt.

Chrysotilasbest (Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab) wird meist aus natürlichen Mineralvorkommen gewonnen, lässt sich aber auch künstlich durch mehrstündige Umsetzung eines – durch Fällung von Wasserglas mit Magnesiumchlorid erhältlichen – Polykieselsäure/Magnesiumoxid-Gemischs in Wasser bei 300–350 °C und 90–160 bar herstellen (anstelle von Magnesiumlassen sich so auch Eisen-, Nickel- oder Cobaltchrysotil $M^{II}_3(OH)_4[Si_2O_5]$ synthetisieren). Beim Erhitzen des Alkali-beständigen, Säure-labilen Chrysotils auf 600 °C bildet sich Forsterit neben SiO_2: $2\,Mg_3(OH)_4[Si_2O_5] \longrightarrow 3\,Mg_2[SiO_4] + SiO_2 + 4\,H_2O$. Das Gemisch geht bei 1100 °C in Enstatit über ($Mg_2[SiO_4] + SiO_2 \longrightarrow 2\,Mg[SiO_3]$) und schmilzt bei ca. 1550 °C. Asbeststaub führt ähnlich wie SiO_2-haltiger Staub zur Staublungenerkrankung (»Asbestose«) (vgl. Physiologisches auf Seite 1105).

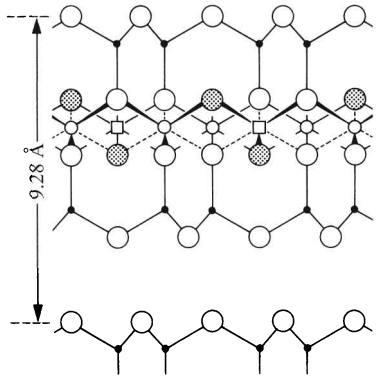
Der Kaolinit (weiß, weich, blättchenförmig) ist der wesentliche Bestandteil des »Kaolins« (weitverbreitet; Lagerstätten in Deutschland etwa in Bayern und Sachsen; benannt nach der Fundstätte, dem »hohen chinesischen Berg« = »Kao-ling«). Letzterer hat sich durch Kaolinisierung Feldspat- und Glimmer-haltiger Gesteine unter Verbrauch des Treibhausgases CO_2 gebildet ($Ca[AlSiO_4]_2 + 2\,CO_2 + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + Ca(HCO_3)_2$) und enthält neben Kaolinit in geringen Mengen Feldspäte (S. 1122), Glimmer (S. 1121) und Quarz (S. 1099). Kaolinit wird durch Schlämmung von den anderen, Kaolin ausmachenden Silicaten getrennt und dient als Rohstoff für keramische Materialien (z. B. Porzellan, S. 1135), als Füllstoff und Streichpigment in der Papierindustrie und als Ausgangsprodukt für Molekularsiebe (S. 1124) sowie Ultramarin (S. 1123). Verwendung findet er auch in der Gummi-, Farben- und Kunststoffindustrie (Verbesserung der Abriebfestigkeit von Gummiwaren, Deckkraft von Lacken, Fließeigenschaften von Kunststoffen). Schließlich dient er als Füll- und Trägerstoff[23] für Medikamente, Insektizide, Herbizide, Düngemittel sowie als Adsorptionsmittel (»bolus alba«) zur Darmentgiftung.

Synthetisch kann Kaolinit aus Polykieselsäure und Aluminiumhydroxid unter hydrothermalen Bedingungen (vgl. Chrysotil-Synthese, oben) bei pH-Werten < 7 gewonnen werden. Beim Erhitzen auf 950–1000 °C geht er (über Metakaolinit und Spinellphasen) ($3\,Al_2(OH)_4[Si_2O_5] \xrightarrow{3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2} + 4\,SiO_2 + 6\,H_2O$) in Mullit über, wobei die Größe der gebildeten, verfilzten Mullitnadeln (vgl. Porzellan, S. 1135) durch die Größe der Kaolinitkristalle bestimmt wird. Charakteristisch ist die große Neigung des Kaolinits zur Einlagerung (»Intercalation«) chemischer Stoffe wie Harnstoff, Hydrazin, Dimethylsulf-amid, Säureamide zwischen die einzelnen Kaolinitschichten.

Weitere wichtige Beispiele für Schichtsilicate sind der »Talk« $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ und der »Pyrophyllit« $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$. Die Struktur beider Minerale leitet sich von der des Serpentins bzw. Kaolinits dadurch ab, dass die einzelnen $Mg(O,OH)_6$- bzw. $Al(O,OH)_6$-Oktaederschichten nicht – wie bei letzteren – auf einer Seite, sondern auf beiden Seiten mit Si_2O_5-Tetraederschichten verbunden sind (vgl. Abb. 15.80)[22]. Die einzelnen übereinander gelagerten Talk- und Pyrophyllitschichten lassen sich hier somit als Kondensationsprodukte von jeweils zwei Kieselsäureschichten $H_2Si_2O_5$ mit einer $Mg(OH)_2$- bzw. $Al(OH)_3$-Schicht beschreiben:

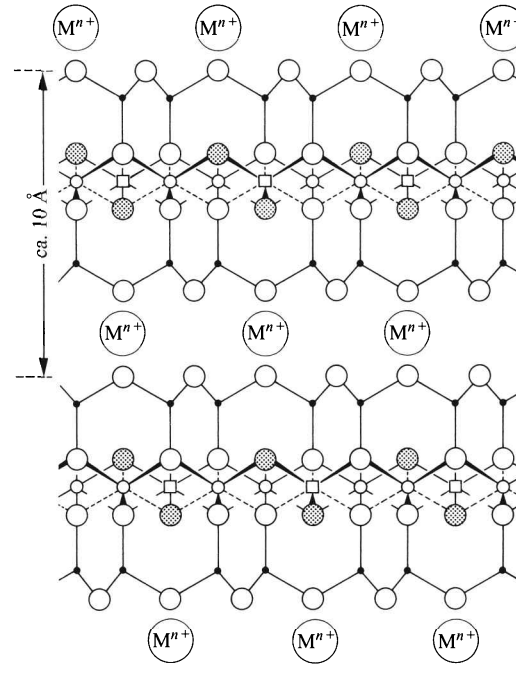
$$H_2Si_2O_5 + 3\,Mg(OH)_2 + H_2Si_2O_5 \longrightarrow Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2 + 4\,H_2O,$$
$$H_2Si_2O_5 + 2\,Al(OH)_3 + H_2Si_2O_5 \longrightarrow Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2 + 4\,H_2O\,.$$

[22] Im »Palygorskit« und »Sepiolith« sind die »freien« Sauerstoffatome der Silicatschichten in Bändern abwechselnd nach oben und unten gerichtet und – ähnlich wie in Abb. 15.80a dargestellt – über Magnesiumhydroxidschichten verknüpft. Es entsteht hierdurch eine Raumnetzstruktur mit kanalartigen Hohlräumen, in denen Wasser wie in Zeolithen (S. 1122) gebunden vorliegt. Beide Minerale können als Molekularsiebe, als Adsorptionsmittel sowie als Trägermaterial verwendet werden. Als »Meerschaum« wird Sepiolith zu Zigarrenspitzen, Pfeifenköpfen und Schmuck verarbeitet.



(a) **Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$**

○ = O ⊛ = OH • = Si
o = Mg bzw. Al
□ = Mg bzw. Leerstelle



(b) **Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$**

Abb. 15.80 Strukturprojektionen in die bc-Ebene (vgl. Abb 15.78): (a) Talk $Mg_3(OH)_2[Si_2O_5]_2$ und Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_2O_5]_2$; (b) Glimmer (schematisch).

Verwendung. Talk (weitverbreitet; Lagerstätten in Deutschland z. B. in Thierstein, Schwarzenbach; Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab) tritt in blätterigen bis feinschuppigen, breitstengeligen weißen und festen Massen auf, die relativ weich sind (Härte nach Mohs[17] = 1) und sich fettig anfühlen (»Speckstein«, »Steatit«). Seine für Silicate ungewöhnlich geringe Härte rührt daher, dass die einzelnen Schichten, aus denen er sich aufbaut (s. oben), elektrostatisch abgesättigt und mit benachbarten Doppelschichten nur durch van der Waal'sche Kräfte schwach verbunden sind. Die Schichten lassen sich infolgedessen leicht gegeneinander verschieben. Wegen seiner Weichheit und der hiermit verbundenen leichten Bearbeitbarkeit wurde der Talk bereits in der mediterranen Kultur des Altertums als Werkstoff für Gesteinsschnitzereien benutzt. Heute dient er als Füllstoff[23] in Elastomeren, Thermoplasten, Lacken und Anstrichstoffen. Talkmehle werden wegen ihres Adsorptionsvermögens als inerte Substrate für Wirkstoffe (z. B. Pharmazeutika, Fungizide, Pestizide) und als Körperpuder in kosmetischen Präparaten verwendet. Talk ist darüber hinaus ein Rohstoff für Elektrodenkeramik.

Ähnliche Verwendung wie der Talk findet der silbrig weiße bis apfelgrüne, perlmuttglänzende, sich mild fettig anfühlende, ebenfalls weiche und blätterige Pyrophyllit (Fe-haltig). Von Interesse ist seine Verwendung als Futtermaterial für Höchstdruckzellen (z. B. Diamantsynthese).

[23] Die – meist billigen – anorganischen Füllstoffe (»Füllmittel«, »Streckungsmittel«, »Extender«, »Verschnittmittel«; Brechungszahl meist < 1.7) setzt man u. a. Papieren oder Werk-, Kunst-, Lack-, Anstrich-, Klebstoffen zur Volumen- und/oder Gewichtserhöhung sowie zur Produktverbilligung und Eigenschaftsverbesserung (Härte, Festigkeit, Elastizität, Dehnbarkeit, optische Eigenschaften) zu. Sie bilden – anders als anorganische Pigmente (Brechungszahl meist > 1.7) – nicht den Minder-, sondern den Hauptbestandteil der betreffenden Produkte. Wichtige natürliche und synthetische anorganische Füllstoffe (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) sind Carbonate (insbesondere Kalk), Quarz, Silicate (Talk, Ton, Glimmer, Kieselerde, Aerosole, Glaskörper), Sulfate (insbesondere Gips, Schwerspat), Aluminiumhydroxid, Fasern (insbesondere Glasfasern), Ruße (siehe bei den einzelnen Stoffen).

Eine weitere wichtige Gruppe von Phyllosilicaten bilden schließlich die »Glimmer«. Sie gehören wie auch der Sillimanit (S. 1115), der Mullit (S. 1116), die Feldspäte (S. 1122) und die Zeolithe (S. 1123) zu den »Alumosilicaten« (»Aluminosilicaten«), worunter man Silicate versteht, in welchen Silicium teilweise durch Aluminium ersetzt ist. Da das Al^{3+}-Ion eine positive Ladung weniger als das Si^{4+}-Ion aufweist, erhöht sich mit jedem an Stelle von Silicium in das Silicat eintretende Aluminium-Ion die negative Ladung des Silicats um eine Einheit, sodass zur Neutralisation zusätzliche Kationen erforderlich sind. Dementsprechend liegen in den Glimmern, die sich vom Talk $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$ und Pyrophyllit $Al_2(OH)_2[Si_4O_{10}]$ durch Ersatz jedes vierten Siliciums in der Silicatschicht durch Aluminium ableiten, Baueinheiten des Typs $Mg_3(OH)_2[AlSi_3O_{10}]^-$ und $Al_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]^-$ vor (OH teilweise durch F, Mg bzw. Al teilweise durch Fe und andere Metalle ersetzt). Die valenzmäßige Absättigung übernehmen hier K^+-, seltener Na^+- und andere Ionen in 12er Koordination zwischen den anionisch geladenen Schichten (vgl. Abb. 15.80b). Als Beispiele seien aus der vom Talk abgeleiteten trioktaedrischen Glimmerreihe (»Biotit-Reihe«) insbesondere die Minerale »Phlogopit« $K\{Mg_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ und »Biotit« $K\{(Mg,Fe,Mn)_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$, aus der vom Pyrophyllit abgeleiteten dioktaedrischen Glimmerreihe (»Muskovit-Reihe«) die Minerale »Paragonit« $(Na\{Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ und »Muskovit« (»Moskauer Glas«) $K\{Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ genannt.

Besonders feinkristalline Glimmer werden auch als »Illite« bezeichnet. Sie bilden in den Böden des gemäßigten Klimabereichs oft den größten Anteil der Tonminerale (s. unten) und sind für die Eigenschaften dieser Böden aufgrund ihres Ionenaustauschvermögens (vgl. Anm.[32], S. 1124) von entscheidender Bedeutung. Bei den Illiten ist die Schichtladung häufig etwas niedriger als bei den »normalen« Glimmern (s. weiter unten), entsprechend einer Zusammensetzung $(K,H_3O)_y\{Mg_3(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ (dioktaedrisch) und $(K,H_3O)_y\{Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ (trioktadrisch); $y = 0.7–0.9$.

In den Glimmern beträgt die Ladung der Schichten pro Formeleinheit -1. Höhere negative Schichtladungen von annähernd -2 liegen in den sogenannten »Sprödglimmern« vor, die sich vom Talk bzw. Pyrophyllit durch Ersatz zweier Siliciumatome durch Aluminiumatome ableiten und deren negative Schichtladungen im wesentlichen durch Ca^{2+}-Ionen kompensiert werden. Beispiele sind »Xantophyllit« $Ca\{Mg_3(OH)_2[Al_2Si_2O_{10}]\}$ und »Margarit« $Ca\{Al_2(OH)_2[Al_2Si_2O_{10}]\}$. Entsprechend ihrer hohen Zwischenschichtladung sind die Sprödglimmer schlechter spaltbar und weniger geschmeidig als die Glimmer, die ihrerseits wiederum größere Härte und kleinere Spaltneigung als Talk und Pyrophyllit (keine Zwischenschichtladung) zeigen.

Kleinere negative Schichtladungen als Glimmer weisen die glimmerartigen Silicate der »Vermiculit«- und der oben erwähnten »Illit«-Reihe (Schichtladung ca. -0.9 bis -0.6 pro Formeleinheit) sowie der »Montmorillonit/Beidellit-« Reihe (Schichtladung ca. -0.6 bis -0.2 pro Formeleinheit) auf. Die Schichtladungen werden bei ihnen dadurch hervorgerufen, dass entweder die dreiwertigen Al-Ionen auf Oktaederplätzen im Pyrophyllit durch zweiwertige Ionen bzw. die zweiwertigen Mg-Ionen auf Oktaederplätzen im Talk durch einwertige Ionen (z. B. Li^+) oder die vierwertigen Siliciumatome auf Tetraederplätzen im Pyrophyllit oder Talk durch dreiwertige Aluminiumatome ersetzt sind. Im ersteren Falle spricht man von einem »montmorillonitischen«, im letzteren Falle von einem »beidellitischen Ladungstyp«.

Verwendung. Die Glimmer, die zusammen mit Kaolinit, Serpentin (Antigorit), Talk und Pyrophyllit sowie den glimmerartigen Silicaten (s. oben) zu den »Tonmineralen« gezählt werden, sind zu etwa 3.5 % am Aufbau der festen Erdkruste beteiligt. Besonders häufig ist Biotit, der durchscheinende bis undurchsichtige, dunkel gefärbte, metallisch-perlmuttglänzende, gut spaltbare Tafeln bildet. Technische Bedeutung haben insbesondere der Phlogopit (Lagerstätten z. B. in Madagaskar, Kanada, Russland) und der Muskovit (weit verbreitet; europäische Lagerstätten z. B. in Spanien, Frankreich und Norwegen). Beide Glimmer bilden wie Biotit durchscheinende tafelige, leicht spaltbare Kristalle. Phlogopit ist meist rotbraun, gelegentlich gelbgrün oder rot.

Sie werden hauptsächlich als Füllstoffe[23] für Lacke, Farben und Kunststoffe, darüber hinaus als Isoliermaterial verwendet. Reiner »Fluormuskovit« $K\{Al_2F_2[AlSi_3O_{10}]\}$ wird synthetisch hergestellt und dient als Elektroisoliermaterial.

Der Montmorillonit $Na_{0.33}\{(Al_{1.67}Mg_{0.33})(OH)_2[Si_4O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, montmorillonitischer Ladungstyp), das Hauptmineral des »Bentonits«, stellt neben Kaolinit (S. 1117) und Illit (s. oben) einen wichtigen Rohstoff für keramische Materialien[37] dar. Er dient darüber hinaus zur Herstellung von Gießereisanden und Bleicherden, als Zusatz zu Spülmitteln für Erdölbohrungen und in der Eisenerzindustrie zur Pelletierung. Durch Auslaugen mit Mineralsäuren veredelter (gebleichter) Bentonit findet bei der Raffination von Pflanzenölen und -fetten Verwendung. Die Zwischenschichtkationen der Minerale der Montmorillonit/Beidellit-Reihe[24] lassen sich ohne weiteres durch andere Kationen austauschen. Auch lagern sich in die Zwischenschichten leicht Wassermoleküle und andere Stoffe unter Vergrößerung des Schichtabstandes ein (»innerkristalline Quellung«). Dementsprechend findet man in der Natur wasserhaltigen Montmorillonit (ca. $4\,H_2O$ pro $0.33\,Na^+$)[24]. Beim Erhitzen auf 100–200 °C geben die Minerale das Quellungswasser ab.

Der Vermiculit $(Mg(H_2O)_6 \cdot 2\,H_2O)_{0.33}\{(Mg,Fe^{III},Al)_3(OH)_2[Al_{1.25}Si_{2.75}O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp; Lagerstätten in Südafrika, Montana (USA), Australien, Kenia), ein bronzefarbenes bis farbloses, gut spaltbares Mineral, dient in der Bautechnik zur Wärme- und Schallisolation, in der Verpackungsbranche als stoß- und wärmeschützender, bei Gefäßbruch flüssigkeitssaugender Füllstoff und in der Metallurgie (auf den Metallschmelzen schwimmend) als Wärmeisolator zur Zwischenlagerung der Schmelzen bis zum Gießen. Man verwendet ihn hierbei in der oberflächenreichen, lockeren »expandierten« (geblähten) Form, die sich beim kurzzeitigen Erhitzen bis auf 1500 °C bildet. Die hierdurch erzielbare 15–30 fache Volumenvergrößerung beruht auf der plötzlichen Verdampfung des Zwischenschichtwassers, das nicht schnell genug aus den großen Vermiculit-Kristallblättchen entweichen kann.

Farblose »Glimmerblättchen«, auf die Titandioxid-Hydrat gefällt wurde, dienen nach einer Hitzebehandlung als Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente[36].

Gerüstsilicate (»Tectosilicate«)

Ähnlich wie im Falle der band- und schichtartigen Silicate (S. 1115 und S. 1117) können die vierwertigen Siliciumatome auch im Falle der Raumnetzstruktur des Siliciumdioxids teilweise (bis zu 50 Atom-%) durch dreiwertige Aluminiumatome ersetzt werden (»Gerüst«, »Tectosilicate«)[25], und auch hier ist der Einbau jedes Aluminiumatoms mit dem Auftreten einer negativen Ladung verknüpft. Zur Ladungsneutralisation sind dementsprechend Kationen erforderlich, die geeignete Hohlräume der betreffenden Alumosilicate (Aluminosilicate) besetzen. So ist zum Beispiel in den »Feldspäten« $K[AlSi_3O_8]$ (»Kalifeldspat«, »Orthoklas«[26], »Mikroklin«, »Sanidin«, »Adular«), $Na[AlSi_3O_8]$ (»Natronfeldspat«, »Albit«) sowie $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (»Kalkfeldspat«, »Anorthit«[26]) jedes vierte bzw. jedes zweite Siliciumatom und im feldspatartigen Alumosilicat »Nephelin« $Na[AlSiO_4]$ (häufig zusammen mit »Cancrinit« $Na_6Ca_2[(AlSiO_4)_6(CO_3)_2]$) sowie »Leucit« $K[AlSi_2O_6]$ jedes zweite bzw. jedes dritte Siliciumatom durch Aluminium ersetzt.

---

[24] Zur Montmorillonit/Beidellit-Reihe (»Smectite«) zählen neben dem Montmorillonit z. B. auch: »Beidellit« $(Ca,Na)_{0.3}\{Al_2(OH)_2[Al_{0.5}Si_{3.5}O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), »Nontronit« $Na_{0.33}\{Fe^{III}{}_2(OH)_2[Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}]\}$ (dioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), »Saponit« $(Ca,Na)_{0.33}\{(Mg,Fe^{II})_3(OH)_2[Al_{0.33}Si_{3.67}O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, beidellitischer Ladungstyp), »Hectorit« $Na_{0.33}\{(Mg,Li)_3(OH,F)_2[Si_4O_{10}]\}$ (trioktaedrisch, montmorillonitischer Ladungstyp). Die Minerale liegen in der Natur hydratisiert vor.

[25] Sind alle Siliciumatome in $[SiO_2]_x$ durch Aluminiumatome ersetzt, so liegt das hochpolymere Anion $[AlO_2^-]_x$ der wasserfreien Aluminate vor (S. 1357). In gleicher Weise entsprechen die verschiedenen Kieselsäuren $Si(OH)_4$, $(HO)_3Si{-}O{-}Si(OH)_3$ usw. wasserhaltigen Aluminaten des Typs $[Al(OH)_4]^-$, $[(HO)_3Al{-}O{-}Al(OH_3]^{2-}$ usw. (S. 1354). Die Siliciumatome in $[SiO_2]_x$ lassen sich auch gegen andere Atome als Al austauschen. So bildet z. B. »Borphosphat« BPO_4 sowohl eine Quarz- als auch eine Tridymit- und Cristobalitstruktur, in welchen die Si-Atome des SiO_2 alternierend durch B- und P-Atome ersetzt sind (S. 1293).

[26] Der Orthoklas spaltet senkrecht zu einer Kristallfläche, der Anorthit schräg dazu: orthos (griech.) = aufrecht, klasma (griech.) = Bruchstück, an (griech.) = Verneinung.

Die glasklar farblosen bis mattgrauen Feldspäte, die durch Einschlüsse z. T. grün, rot, braun usw. gefärbt sein können, sind mit ca. 60–64 Gew.-% am Aufbau der festen Erdkruste beteiligt und stellen deshalb eine besonders wichtige Mineralgruppe dar (ca. 40 % der Erdkruste besteht als Albit/Anorthit-Mischkristallen, den so genannten »Plagioklasen«). Als wichtiger Gemengebestandteil finden sie sich insbesondere im Granit (grobkörnig, gesprenkelt) neben Quarz und Glimmer sowie im Basalt (feinkörnig, dunkel) neben Pyroxenen und anderen Silicaten. Den – auch synthetisch zugänglichen – Feldspäten liegt ein dreidimensional unendliches Gerüst eckenverknüpfter $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder zugrunde, näherungsweise vergleichbar mit dem des Coesits SiO_2 (S. 1102)[27]. Charakteristische Strukturuntereinheiten sind Ringe aus vier derartigen Tetraedern, welche über gemeinsame Sauerstoffatome zu – ihrerseits verbundenen – Zickzackbändern verknüpft sind.

Verwendung. Natron-, Kali- und Kalkfeldspat (europäische Lagerstätten in der BRD, Norwegen, Italien, Frankreich) finden hauptsächlich als Rohstoff in der Glas- und Keramikindustrie Verwendung. Darüber hinaus dienen sie als milde Schleifmittel, als Füllstoffe für Lacke, Farben, Kleber, Gummi, Kunststoffe, als Straßenschotter, als reflektierende Körnung in der Straßendecke usw. Nephelin (weit verbreitet; wichtige Lagerstätten in Kanada, Norwegen, Russland) und Leucit (Lagerstätten u. a. in USA und Italien) werden als Rohstoffe zur Glas- und Keramikherstellung genutzt.

Eine andere wichtige Gruppe der Gerüstsilicate sind die – auf der Erde weit verbreiteten, meist farblosen – »Zeolithe« (vgl. [16]) wie etwa »Faujasit« $Na_2Ca[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 16\,H_2O$, »Chabasit« $Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6\,H_2O$, »Mordenit« $Na_2[Al_2Si_{10}O_{24}] \cdot 7\,H_2O$ und »Natrolith« $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2\,H_2O$, in welchen das Verhältnis von Silicium zu Aluminium 2, 2.5 bzw. 1.5 beträgt.[28] In ihnen liegen Polyeder, Schichten oder Ketten aus eckenverknüpften $[(Al,Si)O_4]$-Tetraedern vor, die zu einem porenreichen, von langen Kanälen durchzogenen, anionischen Raumnetzwerk verbunden sind. Im Inneren der Poren und Kanäle befinden sich die Wassermoleküle[29] sowie die Kationen (Alkali-, Erdalkali- bzw. andere Ionen). Ähnliche Silicatgerüste wie den Zeolithen liegen einer Reihe von Alumosilicaten zugrunde, deren Hohlräume aber zum Unterschied von ersteren zusätzlich mit Anionen besetzt sind. Als Beispiele seien die »Ultramarine«[30] wie etwa der natürlich vorkommende blaue »Lasurit« (»Lapis lazuli«; »Lasurstein«) $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_n$ genannt (enthält blaue S_3^--Ionen, S. 622) und der hiermit verwandte »Sodalith« $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]Cl$ (enthält Cl^--Ionen). Alkalimetallkationhaltige, dehydratisierte Zeolithe nehmen beim Behandeln mit Alkalimetalldämpfen zusätzliche Alkalimetallatome M unter Bildung von M_n^{P+}-Cluster wie Na_4^{3+}, K_4^{3+}, Cs_4^{3+} auf. Auch mit Na^- beladene Zeolithe sind bekannt.

Im Faujasit sind die $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder in der Weise miteinander verknüpft, dass die Silicium- bzw. Aluminiumatome die Ecken eines Kuboktaeders (»β-Käfige«; genauer: abgestumpfter Oktaeder) einnehmen (vgl. Abb. 15.81; Fettdruck). Die Kuboktaeder sind ihrerseits in der in Abb. 15.81b veranschaulichten Weise mit den sechseckigen Flächen über hexagonale Prismen miteinander verbunden und umschließen große, durch weite Kanäle (»Fenster«) erreichbare Hohlräume (»α-Käfige«). In einem anderen, künstlich gewonnenen Zeolith (Zeolith A, s. unten) sind die Kuboktaeder mit den quadratischen Flächen über Würfel verknüpft

---

[27] Ähnlich wie Coesit verwandelt sich der Kalifeldspat unter Druck bei hohen Temperaturen (120 000 bar, 900 °C) in eine Form mit $[(Al,Si)O_6]$-Oktaedern statt $[(Al,Si)O_4]$-Tetraedern.

[28] In der Natur kommen etwa 40 verschiedene Zeolith-Typen vor. Darüber hinaus kennt man noch etwa 100 künstlich gewonnene Zeolith-Formen der allgemeinen Formel $(M^+,M_{0.5}^{2+})_x[AlO_2)_x(SiO_2)_y \cdot z\,H_2O$ (M^+,M^{2+} = Alkali-, Erdalkali-Ion). Sie unterscheiden sich im Si/Al-Verhältnis, das von 1 in Zeolith A $Na_{12}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}] \cdot 27\,H_2O$ über 1.2 bis 3 in Zeolithen X bzw. Y (z. B. $Na_{43}[(AlO_2)_{43}(SiO_2)_{53}] \cdot 132\,H_2O$ bzw. $Na_{28}[(AlO_2)_{28}(SiO_2)_{68}] \cdot 125\,H_2O$), um 5 in künstlichen Mordeniten (z. B. $Na_{8.7}[(AlO_2)_{8.7}(SiO_2)_{39.3}] \cdot 24\,H_2O$), 10–100 in Zeolithen der Reihe Zeolithe Secones Mobile (ZMS) (z. B. ZMS-5 $(Na_{0.3}H_{3.8})\,[(AlO_2)_{4.1}(SiO_2)_{136}] \cdot 250\,H_2O$) bis ∞ in Silicalit SiO_2 reicht. Mit dem Si/Al-Verhältnis steigt die Thermo- und Säurestabilität an.

[29] Die Zeolithe (= Siedesteine) tragen den Namen daher, dass diese beim Erhitzen das »zeolithisch« gebundene Wasser ohne Zerfall des Alumosilicatgerüsts abgeben und daher wie siedende Steine aussehen: zeo (griech.) = ich siede; lithos (griech.) = Stein.

[30] Der Name Ultramarin rührt von seinem überseeischen Fundort: ultra (lat.) = jenseits; mare (lat.) = Meer.

(Abb. 15.81a) und umschließen kleine Hohlräume. Bei den Ultramarinen baut sich das Alumosilicatgerüst aus Kuboktaeder-Baueinheiten auf (vgl. Abb. 15.81, Fettdruck), die nach den drei Raumrichtungen aneinander gereiht sind, wobei die quadratischen Flächen jeweils zwei Käfigen gemeinsam angehören.

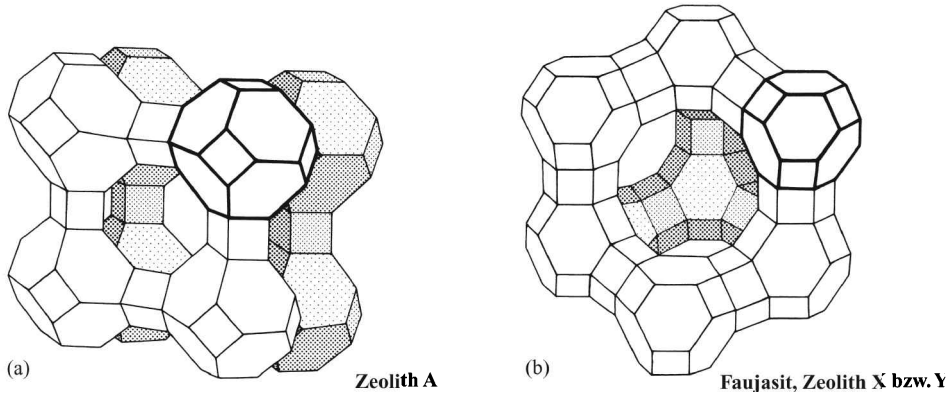


Abb. 15.81 Ausschnitte aus der Struktur von Zeolith, A, X, bzw. Y sowie Faujasit (wiedergegeben sind Verbindungslinien der Silicium(Aluminium)-Atome der eckenverknüpften $[(Al,Si)O_4]$-Tetraeder.)

Verwendung und Gewinnung. »Zeolithe« (Weltjahresproduktion insgesamt: Megatonnenmaßstab), die bei hohen Temperaturen »getrocknet« wurden, nehmen begierig Wasser, aber auch kleine Moleküle wie CO_2 oder H_2O auf und eignen sich demgemäß als Adsorbtionsmittel (Trockenmittel für Erdgas, Luft, Lösungsmittl, Innenräume von Doppelfenstern; Reinigungsmittel für die Abtrennung unerwünschter Gasbestandteile). Ein weiteres charakteristisches Merkmal der Zeolithe ist ihre Austauschfähigkeit gebundener Ionen gegen andere Ionen, was ihrem Einsatz als Ionenaustauscher ermöglicht. So besitzen etwa Alkalimetallzeolithe (»Zeolith A«, »Permutite«, »Sasil«)[31] wasserenthärtende Wirkung:

$$Na_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot n\,H_2O + Ca^{2+} \rightleftharpoons Ca[Al_2Si_4O_{12}] \cdot n\,H_2O + 2\,Na^+$$

(Austausch der Natrium- gegen Calcium-Ionen des Wassers[32]; Regenrierung der Austauscher durch Behandlung mit NaCl-Lösung). Sie werden z. B. in Waschmitteln genutzt (50 %-iger Ersatz des Phosphats. vgl. S. 920).

Eine weitere Verwendungsmöglichkeit der Zeolithe, die sich von anderen Adsorptionsmitteln durch ihre gleichmäßige Porenstruktur unterscheiden, betrifft Trennprozesse. So enthalten entwässerte Zeolithe Hohlräume bestimmten Durchmessers mit Zugangsöffnungen ebenfalls definierten Durchmessers, durch die Moleküle passender Größe und Gestalt eindringen können, um dann in den Hohlräumen durch elektrostatische oder van der Waal'sche Kräfte festgehalten zu werden, während sperrige Moleküle nicht einzutreten vermögen und kleinere Moleküle zwar leicht eindringen, aber ebenso leicht wieder entschlüpfen können. Auf diese Weise lassen sich Zeolithe als Molekularsiebe zur Trennung von Molekülen verschiedener Größe und Gestalt einsetzen, also z. B. zur Trennung von geradkettigen Aliphaten (adsorbierbar in Ca^{2+}-ausgetauschtem Zeolith A) von verzweigtkettigen Aliphaten oder von Aromaten

[31] Von permutare (lat.) = austauschen siwie von Sodium-Aluminium-Silicate.

[32] In analoger Weise wird das Adsorptionsvermögen des Ackerbodens für Kalium und Ammonium, das für die Düngung von großer Bedeutung ist, dadurch bedingt, dass die im Boden vorhandenen Tonminerale Calium gegen Kalium und Ammonium auszutauschen vermögen, sodass statt der wertvollen Kalium- Ammoniumsalze die beim Aistausch freiwerdende Calcium-Verbindung durch den Regen ausgewaschen wird.

(nicht adsorbierbar). Auch ist es durch mehrstufige Luftbelastungs-Desorptions-Zyklen möglich, sauerstoffangereicherte Luft für Kläranlagen oder für Stahlwerke herzustellen (N_2 wird in Ca^{2+}-ausgetauschtem Zeolith A oder X stärker als O_2 festgehalten). Selbst die Trennung von H_2, HD und D_2 sowie von *o*- und *p*-H_2 hat man mithilfe geeigneter Molekularsiebe erreicht. Das Adsorptionsvermögen der erwähnten Zeolithe für Moleküle nimmt in der Reihe $H_2O > NH_3 > CH_3OH > CH_3SH > H_2S > CO_2 > N_2 > CH_4$ ab. Es lassen sich nicht nur mesoporöse Molekularsiebe auf Silicatbasis, sondern auch solche mesoporöser Übergangsmetalloxide synthetisieren (vgl. [16]).

In einer Reihe von Fällen werden die in Zeolith-Hohlräume eingedrungenen Moleküle an anwesenden Zeolith-Kationen zudem verändert. Eine derartige Wirkung der Zeolithe als Katalysatoren nutzt man etwa zur Isomerisierung unverzweigter in verzweigte Aliphaten für Treibstoffzwecke (Pd- bzw. Pt-haltiger Zeolith Y), zum Cracken oder Hydrocracken (unter H_2-Mitwirkung) von Erdöldestillaten für die Treibstoffherstellung (Lanthanoid-haltige Zeolithe X oder Y, die gegebenenfalls auch Pd oder Pt enthalten), zur Umwandlung von Methanol in Kohlenwasserstoffe oder von Benzol in Ethylbenzol bzw. Toluol in *p*-Xylol (Zeolithe der ZSM-Reihe).

Die in Laboratorium und Technik genutzten Zeolithe werden in der Praxis hauptsächlich synthetisch gewonnen. So entsteht beispielsweise der »Zeolith A« aus Wasserglas, Aluminat und Natriumhydroxid in Wasser (eingesetzt im geeigneten Molverhältnis) durch Kristallisation des zunächst aus der Lösung fallenden Al-haltigen Kieselsäuregels bei 70–100 °C. In analoger Weise erhält man die Zeolithe X, Y, ZSM-5 sowie synthetische Mordenite[28]. Die Na-Ionen der Na^+-haltigen Zeolithe lassen sich nachträglich durch andere Ionen wie K-, NH_4-, Ca-, Lanthanoid-, Ni-, Co-, Pt-, Pd-Ionen austauschen. Die als Pulver (Kristalldurchmesser ca. 1000 Å) anfallenden künstlichen Zeolithe werden nach Zusatz von Bindemitteln (Kaolin, Montmorillonit) in Granulate verwandelt und anschließend im Luftstrom bei Temperaturen bis zu 500 °C getrocknet. Die Zeolithe A, X und Y haben die in Abb. 15.81 wiedergegebenen Strukturen (A: Porenöffnung 4.1 Å, Volumen der Poren: 151 $Å^3$; X bzw. Y: Porenöffnung: 7.4 Å, Volumen der Poren: 775 $Å^3$, die Zeolithe der ZSM-Reihe eine komplizierte, durch sich kreuzende Kanalsysteme ausgezeichnete Struktur (Porendurchmesser 6 Å), ähnlich der von praktisch Al-freiem »Silicalit« (erzeugbar hydrothermal aus Tetrapropylammoniumsilicat). Ähnliche Gashydratstruktur wie die SiO_2-Modifikation »Melanophlogit« (S. 1102) mit großen polyedrischen Hohlräumen haben auch die »Clathrasile« sowie »Dodecasite«.

Die Ultramarine $Na_{4-x}[Al_{3-x}Si_{3+x}O_{12}]S_n$ (»Na-reich« im Falle $x = 0$, »Si-reich« im Falle $x > 0$) enthalten – in Zeolith-Hohlräumen eingelagert – u. a. gelbgrünes S_2^-, blaues S_3^-, rotes S_4^- (vgl. S. 621) bzw. Gemische dieser Sulfid(1−)-Ionen und sind je nach Zusammensetzung blau, grün, rot oder violett. Sie dienen als physiologisch unbedenkliche Buntpigmente in der Kunststoff-, Lack-, Farben-, Leder-, Papier-, Textil- und Kosmetik-Industrie in Form von »Wäscheblau« als Komplementärfarbe zum verbliebenen gelblichen Ton der Wäsche). Zur Herstellung von blauem Ultramarin wird feinteiliger Metakaolinit (= bei 500–600 °C entwässerter Kaolinit) zusammen mit wasserfreier Soda, eisenfreiem Quarzmehl, Schwefel und Holzkohle mehrere Tage auf 750–800 °C erhitzt, wobei farbloses Ultramarin $Na_3[Al_3Si_3O_{12}] \cdot \frac{1}{2}\, Na_2S_m$ entsteht, der durch vieltägige Oxidation des Polysulfids(2−) mit Luft zu Schwefeldioxid und Trisulfid(1−) in Ultramarin-Blau $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]S_3$ übergeht. In ähnlicher Weise erhält man Ultramarin-Grün, -Rot und -Violett.

2.5.4 Technische Silicate

Nachfolgend werden Alkalisilicate, Gläser sowie Tonwaren besprochen, die als technische Silicate in großem Umfange synthetisiert werden. Bezüglich der ebenfalls synthetisch gewonnenen Zeolithe s. oben, bezüglich Zement S. 1479, bezüglich Kalksandsteinen S. 1477.

Alkalisilicate

Reine Alkalisilicate der Formel M_4SiO_4, M_2SiO_3, $M_2Si_2O_5$ und $M_2Si_4O_9$ lassen sich durch Zusammenschmelzen von reinem Quarzsand und Alkalicarbonat bei etwa 1300 °C im Molverhältnis 1 : 2, 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 darstellen:

$$SiO_2 + 2\,M_2CO_3 \longrightarrow M_4SiO_4 + 2\,CO_2, \quad 2\,SiO_2 + M_2CO_3 \longrightarrow M_2Si_2O_5 + CO_2,$$
$$SiO_2 + M_2CO_3 \longrightarrow M_2SiO_3 + CO_2, \quad 4\,SiO_2 + M_2CO_3 \longrightarrow M_2Si_4O_9 + CO_2.$$

Die beim Erstarren der Schmelze zunächst glasig anfallenden Produkte können durch längeres Tempern unterhalb ihres Schmelzpunktes zur Kristallisation gebracht werden (analog lassen sich Erdalkalimetallsilicate synthetisieren, vgl. S. 1114, 1115, 1116). Auf die besprochene Weise entstehen etwa die Inselsilicate Li_4SiO_4 und Na_4SiO_4 (Smp. 1018 °C), die Kettensilicate Li_2SiO_3, Na_2SiO_3 (Smp. 1089 °C) und K_2SiO_3 (Smp. 976 °C), die Schichtsilicate $Li_2Si_2O_5$, $Na_2Si_2O_5$ (Smp. 874 °C) und $K_2Si_2O_5$ (Smp. 1045 °C) sowie das (strukturell noch ungeklärte) Polysilicat $K_2Si_4O_9$.

In der Technik werden Natrium- und Kaliumsilicate der Zusammensetzung $M_2O \cdot n\,SiO_2$ (n ca. 1, 2, 3 und 4) in Form klarer, glasiger (s. unten), durch Eisen-Verunreinigungen mehr oder minder blau, grün, gelb oder braun gefärbter Brocken erhalten (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab). Man bezeichnet sie wegen ihrer Wasserlöslichkeit als »Wassergläser«. In den Handel kommen praktisch ausschließlich »flüssige Wassergläser« (»Flüssiggläser«), die durch Auflösen der »festen Wassergläser« (»Festgläser«) in überhitztem Wasser (z. B. 150 °C bei 5 bar Druck) gewonnen werden (am verbreitetsten ist »Natronwasserglas« mit einem Molverhältnis $Na_2O : SiO_2 = 1 : 3.4$ bis 3.5).

Eigenschaften. Die Wassergläser reagieren infolge teilweiser Hydrolyse der Alkalisilicate alkalisch (silicatreiche Wassergläser) bis sehr alkalisch (silicatarme Wassergläser). Sie enthalten neben Alkali- und Hydroxid-Ionen Monosilicat-Ionen $HSiO_4^{3-}$, $H_2SiO_4^{2-}$ und $H_3SiO_4^-$ sowie cyclische und raumvernetzte Polysilicat-Ionen. Hierbei wächst der Monosilicatanteil mit zunehmender Alkalität und Verdünnung der Lösung. Aus den silicatarmen Wasserglaslösungen lassen sich unter geeigneten Bedingungen Hydrate von Na_3HSiO_4, $Na_2H_2SiO_4$ und NaH_3SiO_4 auskristallisieren (im Handel sind das sogenannte »Sesquisilicat« $Na_3HSiO_4 \cdot 5\,H_2O$ und die so genannten »Metasilicate« $Na_2H_2SiO_4 \cdot 5\,H_2O$ (Smp. 72 °C) und $Na_2H_2SiO_4 \cdot 8\,H_2O$ (Smp. 47 °C)).

Verwendung. Die silicatreichen Wassergläser stellen einen »mineralischen Leim« dar und dienen – insbesondere in Form von Natrium-(Natron-)wasserglas – zum Verkitten von Glas- und Porzellanbruchstücken, zum Imprägnieren und Leimen von Papier, zum Beschweren von Seide, zum Strecken von Seife, zum Konservieren von Eiern, als Flammschutzmittel für Holz und Gewebe usw. Darüber hinaus werden sie zu Kieselsolen (S. 1112), Kieselgelen (S. 1113) und Zeolithen (S. 1936127a971) verarbeitet. Silicatreiches Kaliumwasserglas wird überwiegend als Bindemittel für Fernsehröhren-Leuchtstoffe, Mineralfarben, Anstrichmittel, Putzmittel sowie zur Herstellung von Schweißelektrodenüberzügen benutzt. Die silicatarmen Wassergläser dienen zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln (z. B. für Geschirrspülmaschinen).

Gläser

Unter einem »Glas« im weiteren Sinne versteht man ganz allgemein eine amorphe, d. h. ohne Kristallisation erstarrte (metastabile), beim Erwärmen nur allmählich erweichende unterkühlte Schmelze (»eingefrorene Flüssigkeit«), deren Atome zwar eine Nahordnung, aber keine gerichtete Fernordnung besitzen (Abb. 15.82b). Die Fähigkeit, glasartig zu erstarren, besitzen viele Elementoxide, eine Reihe von Elementsulfiden, einige Elementfluoride und sogar Metalle. Da es sich beim glasigen Zustand nur um einen metastabilen Zustand handelt, der in den beständigen (energieärmeren) kristallinen Zustand überzugehen sucht, »entglasen« (kristallisieren) Gläser

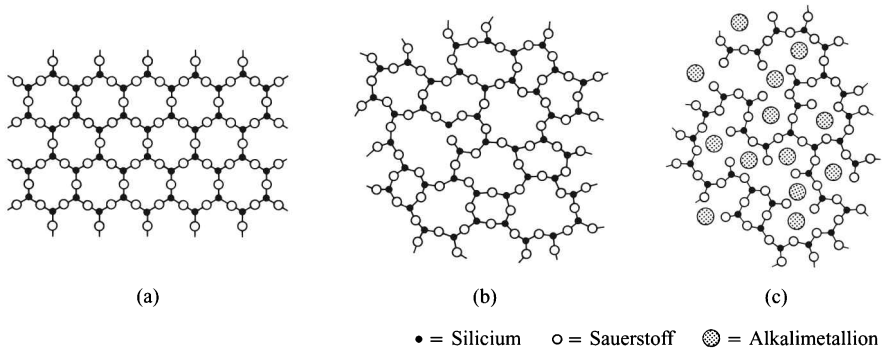


Abb. 15.82 Zweidimensionale Strukturmodelle von a) kristallinem Quarz, b) Quarzglas, c) Alkalisilicatglas mit Trennstellen im Netzwerk.

bei längerem Erwärmen (»Tempern«) auf Temperaturen unterhalb ihres Erweichungspunktes – bisweilen auch beim langen Stehen bei Raumtemperatur – unter Trübung (vgl. Abb. 15.82a).

Zur Glasbildung kommt es in der Regel dann, wenn die Geschwindigkeit der »Kristallkeimbildung« (= Bildung eines aus wenigen Formeleinheiten bestehenden Kristalliten, vgl. S. 1679) und/oder des »Kristallwachstums« (= Längenzuwachs eines Kristalls pro Zeiteinheit) in einer Schmelze unterhalb ihres Schmelzpunktes klein ist, verglichen mit der Abkühlgeschwindigkeit des geschmolzenen Stoffes. Häufig bestimmt die Kristallwachstumsgeschwindigkeit überwiegend die Glasbildung, da in Form von Verunreinigungen in der Schmelze sowie von aktiven Stellen der Gefäßwände meist genügend Keime vorliegen, an welchen die Kristallisation einsetzen kann. Die Wachstumsgeschwindigkeit beim Schmelzpunkt extrem klein, wächst mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze und nimmt nach Durchlaufen eines Maximums bei weiterer Temperaturerniedrigung bis zu unmessbaren kleinen Werten ab. Naturgemäß muss zur erfolgreichen Überführung einer Schmelze in den Glaszustand der Temperaturbereich der endlich großen Kristallwachstumsgeschwindigkeit rasch durchschritten werden.

Die maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten können sehr unterschiedlich sein. Sie liegen im Falle technischer Gläser, die durch einfaches Erstarrenlassen geeigneter Glasschmelzen gewonnen werden, in der Regel deutlich unter 10 µm pro Minute. Derart geringe maximale Kristallwachstumsgeschwindigkeiten weisen z. B. saure Oxide der Zusammensetzung A_2O_3 (z. B. B_2O_3, Al_2O_3, As_2O_3, Sb_2O_3), AO_2 (z. B. SiO_2, GeO_2) und A_2O_5 (z. B. P_2O_5, As_2O_5) auf, nicht dagegen Verbindungen der Formel AO, AO_3, AO_4 und AO_5, technische Bedeutung hat nur das auf S. 1100 besprochene SiO_2-Glas (»Quarzglas«). Die Gewinnung optischer Spezialgläser mit maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten von über 100 µm pro Minute bietet bereits fertigungstechnische Schwierigkeiten (Gefahr des Glasspringens bei allzu rascher Abkühlung). Äußerst kleine Probekörper lassen sich jedoch ohne Sprunggefahr extrem rasch abkühlen und können deshalb auch bei sehr hohen maximalen Kristallwachstumsgeschwindigkeiten, wie sie etwa den Metallen zu eigen sind, in den glasigen Zustand übergeführt werden (z. B. Herstellung von »metallischen Gläsern«, »Chalkogenidgläsern«).

Die Eigenschaft, aus dem Schmelzfluss glasig-amorph zu erstarren, zeigen darüber hinaus die in Schmelzen gebildeten Produkte saurer Oxide wie Siliciumdioxid, Bortrioxid, Aluminiumtrioxid oder Phosphorpentaoxid, die ein dreidimensionales Netzwerk ausbilden (»Netzwerkbildner«), mit basischen Oxiden wie Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Blei(II)- oder Zinkoxid. Derartige erstarrte Schmelzmischprodukte nennt man auch Glas im engeren Sinne. Der Hauptbestandteil eines solchen Glases ist in der Regel Siliciumdioxid, das wie im Quarzglas (Abb. 15.82b) ein ungeordnetes dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter $[SiO_4]$-Tetraeder bildet und dessen Disiloxanbrücken SiOSi durch Anlagerung der von den basischen Oxiden gelieferten Oxid-Ionen O^{2-} teilweise gespalten (»getrennt«) sind:

$\gtrless Si-O-Si \lessgtr + O^{2-} \longrightarrow \gtrless X-O^- + {}^-O-Si \lessgtr$ (vgl. 15.82 c). Man nennt daher die erwähnten basischen Metalloxide bzw. die entsprechenden Metallkationen (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}) auch »Trennstellenbildner«. Je mehr Trennstellen vorhanden sind, desto niedriger liegen Erweichungs- und Schmelzpunkt eines Glases. Einwertige Kationen bewirken dabei eine größere Erweichungs- und Schmelzpunktabsenkung als äquivalente Mengen zweiwertiger Trennstellenbildner, da die Ionenbindungen im ersteren Falle naturgemäß schwächer als im letzteren Falle sind $\gtrless Si-O^- 2\,M^+ {}^-O-Si \lessgtr$ statt $\gtrless Si-O^- M^{2+} {}^-O-Si \lessgtr$.

Die vierwertigen Silicium-Ionen der »Silicatgläser« können teilweise (oder sogar ganz) durch andere netzwerkbildende Ionen wie dreiwertiges Bor, dreiwertiges Aluminium oder fünfwertigen Phosphor substituiert sein. Man bezeichnet letztere Ionen auch als »Netzwerkwandler«, weil sie die negative Ladung des Netzwerks erhöhen (B^{3+}, Al^{3+}) oder erniedrigen (P^{5+}) und demgemäß pro Netzwerkwandler einen Trennstellenbildner verbrauchen oder eine zusätzliche Trennstelle schaffen. Solcherart abgewandelte »Silicatgläser« (»Borosilicatgläser«, »Alumosilicatgläser«, »Phosphosilicatgläser«) zeichnen sich häufig durch besonders breite Erweichungsintervalle aus.[33]

Glassorten und ihre Verwendung. Wichtige Glasarten sind Flach- und Behälterglas (Normalglas), Spezialgläser hoher chemischer Resistenz, optische Gläser (für Linsen, Brillen, Lichtleitfasern usw.), elektrotechnische Spezialgläser, Lötgläser, Keramikgläser (z. B. hochtemperaturwechselbeständige, ferroelektrische, photosensitive Keramikgläser).

Ein sehr einfach zusammengesetztes Glas ist das Natron-Kalk-Glas, das so genannte »Normalglas«, welches die Zusammensetzung $Na_2O \cdot CaO \cdot 6\,SiO_2$ (12.9 % Na_2O, 11.6 % CaO, 75.5 % SiO_2) besitzt. Das gewöhnliche Gebrauchsglas, wie »Fensterglas«, »Tafelglas«, »Flaschenglas« und »Spiegelglas«, kommt dieser Zusammensetzung meist nahe. Gute, d. h. chemisch genügend widerstandsfähige Natron-Kalk-Gläser sollen in ihrer Zusammensetzung der Gleichung $s = 3(n^2 + 1)$ entsprechen, in welcher s die Molzahl des Siliciumdioxids und n die Molzahl des Natriumoxids je Mol Calciumoxid bedeutet. Wird also das Molverhältnis Natriumoxid zu Calciumoxid vergrößert, so muss dementsprechend auch der Siliciumdioxid-Anteil größer gemacht werden. Die Zusammensetzung des Normalglases ist ein Spezialfall der Formel ($n = 1$). Das Na_2O/CaO-Verhältnis der in der Technik hergestellten Gläser bewegt sich etwa in den Grenzen $n = 0.6$ bis 1.8.[34]

Schwerer schmelzbar als die Natron-Kalk-Gläser sind die Kali-Kalk-Gläser, bei denen das Natriumoxid durch Kaliumoxid ersetzt ist. Da die Kaligläser bei gleichem Molverhältnis von Alkali zu Kalk leichter von Wasser angegriffen werden als entsprechend zusammengesetzte Natrongläser, verwendet man hier gemäß der Gleichung $s = 4(k^2 + 1)$ einen größeren SiO_2-Gehalt, z. B. auf ein Molverhältnis $k = K_2O/CaO = 1$ acht anstatt sechs Mole Siliciumdioxid ($K_2O \cdot CaO \cdot 8\,SiO_2$). Ein bekanntes Kali-Kalk-Glas ist z. B. das »böhmische Kristallglas«, das zu feineren, namentlich geschliffenen Gegenständen Verwendung findet. Auch chemische Geräte, z. B. die schwer schmelzbaren Verbrennungsrohre zur organischen Elementanalyse, werden aus Kaliglas angefertigt. Jedoch wird das Kaliglas für diese Zwecke von dem anders zusammengesetzten Supremaxglas (s. unten) weit übertroffen. Das zu optischen Zwecken dienende »Kronglas« ist ebenfalls ein Kali-Kalk-Glas. Gläser können auch Natrium- und Kaliumoxid nebeneinander enthalten. Ein solches Natron-Kali-Kalk-Glas, das bis 400–450 °C verwendbar ist, ist z. B. das »Thüringer Glas« (Erweichungstemperatur 550–600 °C).

---

[33] Neben den anorganischen gibt es auch organische, auf ganz anderer Basis aufgebaute Gläser, z. B. das durch Polymerisation von Methacrylsäuremethylester $CH_2{=}CMe{-}COOMe$ gewonnene »Plexiglas«.

[34] Calciumoxid-freie Alkalisilicatgläser sind wasserlöslich (vgl. S. 1126). Alkali-reichen Kalkgläsern wird durch Wasser ein Teil des Alkalis aus der Oberfläche herausgelöst. Die hierdurch gebildete, an SiO_2 und CaO reiche Oberflächenschicht schützt dann das darunterliegende Glas vor weiterer Wassereinwirkung. Daher pflegt man neue chemische Glasgeräte zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit mit Wasser »auszudämpfen«. In gleicher Weise wirken Säuren. Besonders stark werden Gläser von Laugen angegriffen, die das SiO_2 des Glases herauslösen.

Die Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Wasser, Säuren und Alkalilaugen sowie gegen Temperaturdifferenzen wird stark erhöht, wenn man einen Teil des Siliciumdioxids durch Bor- und Aluminiumoxid ersetzt (»Bor-Tonerde-Gläser«). Das Boroxid verringert vor allem den Ausdehnungskoeffizienten des Glases und damit dessen Empfindlichkeit gegen rasches Erhitzen und Abkühlen und macht das Glas widerstandsfähiger gegen Wasser und Säuren; das Aluminiumoxid setzt die Sprödigkeit herab und vermindert die Gefahr des »Entglasens« (Kristallisierens). Ein sehr bekanntes Glas dieser Art ist das »Duran-Glas« (74.4 % SiO_2, 8.5 % Al_2O_3, 4.6 % B_2O_3, 7.7 % Na_2O, 3.9 % BaO, 0.8 % CaO, 0.1 % MgO; Erweichungstemperatur 600–700 °C). Es war ursprünglich für Geräte des chemischen Laboratoriums bestimmt, hat sich allmählich aber auch im Haushalt für Geräte zum Kochen und Backen auf freiem Feuer eingebürgert. Ähnliche Zusammensetzungen und Eigenschaften haben »Jenaer Glas«, »Pyrexglas«, »Silexglas«, »Resistaglas«, »Duraxglas«. Wichtig für den Chemiker ist noch das »Supremaxglas« (56.3 % SiO_2, 20.1 % Al_2O_3, 8.9 % B_2O_3, 8.7 % MgO, 4.8 % CaO, 0.6 % K_2O, 0.6 % Na_2O; Erweichungstemperatur oberhalb von 1000 °C), welches sich für Verbrennungsrohre und sonstige chemische Geräte eignet, die hohen Temperaturen (bis 800 °C) ausgesetzt werden sollen.

Ersetzt man im Kali-Kalk-Glas das Calciumoxid durch Bleioxid, so erhält man das leicht schmelzbare »Kali-Blei-Glas« (»Bleikristallglas«). Es zeichnet sich durch starkes Lichtbrechungsvermögen und hohe Dichte (3.5 bis 4.8 g cm^{-3} aus und wird für geschliffene Gebrauchs- und Luxusgegenstände sowie für die Trichter der Fernseh-Bildröhren (Front aus Sr- und Ba-haltigem Glas) verwendet. Ein anderes Kali-Blei-Glas ist das »Flintglas«, das vor allem als optisches Glas (für Linsen, Prismen) Verwendung findet. Besonders bleireich und etwas borsäurehaltig ist der »Strass«, der in seinem Lichtbrechungsvermögen dem Diamanten gleicht und daher zur Nachahmung von Edelsteinen dient.

Durch entsprechende Variation der Bestandteile (z. B. durch Einführung von ZnO, Sb_2O_3, P_2O_5 usw.) können Spezialgläser mit ganz bestimmten, für Spezialzwecke geeigneten Eigenschaften gewonnen werden. So enthält z. B. das »Uviolglas«, das die ultravioletten Strahlen bis herab zur Wellenlänge 253 nm hindurchgehen lässt, Bariumphosphat und Chromoxid. Die bei Atomenergie-Arbeiten verwendeten Schutzgläser enthalten zur Absorption langsamer Neutronen neben Borosilicaten Cadmiumoxid und Fluoride sowie zur Absorption von γ-Strahlen Wolframphosphat. Zu erwähnen sind hier auch die »Glaskeramiken« wie »Cordierit« $2\,MgO \cdot 2\,Al_2O_3 \cdot 5\,SiO_2$, »Hochspodumen« $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4\,SiO_2$ oder »Hocheukryptit« $Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$, die sich durch Biegezugfestigkeit und besonders hohe Temperaturwechselbeständigkeit auszeichnen. Man verwendet sie u. a. für astronomische Spiegel, Überzüge von Geschossspitzen und Mahlkugeln, für Haushaltsgeschirr (Handelsnamen »Zerodur«, »Pyroflam«), Herdkochflächen. Glaskeramiken bilden sich aus Gläsern entsprechender Zusammensetzung durch nachträgliche – zur Teilkristallisation führende – Wärmebehandlung (Bildung von in Glas eingebetteten Mikrokristallen) und unterscheiden sich von Tonkeramiken (s. unten) dadurch, dass sie porenfrei, d. h. gasdicht sind.

Eine wichtige Produktgruppe sind schließlich Glasfasern,[21] die z. B. in Form von »Textilfasern« (aus Calcium-aluminiumborsilicat-Schmelzen und anderen Glasschmelzen gezogene und versponnene Fäden; Weltjahresproduktion; Megatonnenmaßstab) zur Verstärkung von Kunststoffen u. a. für den Gebäude-, Fahrzeug- und Bootsbau sowie zur Herstellung von Glasfasergeweben für Dachabdeckungen, Teppichrückseiten, elektrische Schaltungen, unbrennbare Vorhangstoffe genutzt werden. In Form von »Glaswolle« verwendet man Glasfasern zum Wärme-, Schall- sowie Brandschutz im Bauwesen und zählt letztere deshalb auch zu den Mineral-Dämmstoffen (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab), zu deren Vertretern ferner die »Steinwolle« (aus Ton-, Mergel-, Basalt-, Diabasschmelzen), »Schlackenwolle« (aus Schmelzen von Schlacken metallurgischer Prozesse, z. B. Hochofenschlacke) und »keramische Wolle« (aus Kaolin-, Al_2SiO_5- und anderen Schmelzen) gehören.

Herstellung und Verarbeitung. Die ersten Gläser wurden wahrscheinlich in Ägypten um 3400 v. Chr. hergestellt. Als »Rohstoffe« zur heutigen technischen Glasdarstellung dienen Quarzsand für SiO_2, Soda Na_2CO_3 bzw. Natriumsulfat Na_2SO_4 + Koks für Na_2O ($Na_2CO_3 \longrightarrow Na_2O + CO_2$; $Na_2SO_4 + C \longrightarrow Na_2O + SO_2 + CO$), Pottasche K_2CO_3 für K_2O, Kalk $CaCO_3$ für CaO, Mennige Pb_3O_4 für $PbOPb_3O_4 \longrightarrow 3\,PbO + \frac{1}{2}\,O_2$, Borax $Na_2B_4O_7$ für B_2O_3, Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ oder Feldspat $M^I[AlSi_3O_8]$ für Al_2O_3. Die nach bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Mischung der Rohstoffe (»Glassatz«) verarbeitet man in unterschiedlich großen Schmelzgefäßen zu Glas. Zur Herstellung von Massengläsern arbeitet man kontinuierlich und führt den Glassatz 300 000 kg fassenden »Wannöfen« aus Feuerfestmaterialen (Auskleidung mit Steinen aus Zirkon und Mullit) zu. Dieser wird im vorderen Ofenteil (»Schmelzwanne«) bei 1200–1650 °C »erschmolzen«. Es folgt dann im hinteren Ofenteil (»Arbeitswanne«) eine »Läuterung« (Beseitigung von Gaseinschlüssen durch Zusatz gasabgebender Stoffe wie Na_2SO_4, KNO_3) sowie »Homogenisierung« (zusätzliches Einblasen von Luft oder Wasserdampf) der Schmelze bei 1300–1550 °C. Nach Austritt aus dem Ofen kühlt man die Glasschmelze auf die für ihre Weiterverarbeitung zu Fertigprodukten benötigte Temperatur ab. Die Ofenkapazitäten betragen bis zu 600 t Glas pro Tag. Als weiterer Glasschmelzofen sei der »Hafenofen« genannt, in welchem Glassätze für Spezialgläser in mehreren »Glashäfen« aus Tonmaterial mit 150–500 kg Fassungsvermögen diskontinuierlich erschmolzen werden.

Die Eigenschaften der Glasschmelze, beim Erkalten allmählich immer zäher zu werden, bis völliges Erstarren eingetreten ist, gestattet die »Verarbeitung« des Glases durch »Biegen« von Glasrohren, durch »Blasen« von Glas vor der mit der Lungenkraft des Bläsers betriebenen »Glasmacherpfeife« oder der mit Pressluft arbeitenden »pneumatischen Pfeife« (Weingläser, Vasen, Beleuchtungsartikel, Glasröhren, Glühlampenkolben usw.), durch »Auswalzen« (Schaufensterscheiben) oder durch »Pressen« in Formen (Teller, Schüsseln, Biergläser, Glasdachziegel, Flaschen, Konservengläser usw.)[35]. Eine nachträgliche Bearbeitung der festen Glasoberfläche kann auf mechanischem Wege durch Schleifen (»Rauhschleifen« mit Quarzsand, »Feinschleifen« mit Schmirgelpapier, »Polieren« mit Poliermitteln) und durch Mattieren mit dem Sandstrahlgebläse oder auf chemischem Wege durch Ätzen (mit Flusssäure) erfolgen.

Färbung. Färbungen von Gläsern können durch Farbpigmente[36] wie Metalloxide (»Oxidfärbung«) oder durch Metalle (»Anlauffärbung«) hervorgerufen werden. So kann man z. B. bei der Oxidfärbung erreichen: Violett durch Nickel(II)-oxid, Blauviolett durch Mangan(III)-oxid,

[35] Wichtig ist ein langsames Abkühlen geblasener Glaswaren, da sonst starke Spannungen auftreten können. Bekannt sind die »Bologneser Tränen«, die infolge Abschreckung große Spannungen aufweisen und daher beim Abzwicken der Glastropfenspitze mit einer Zange zu einem staubfeinen Glaspulver zerfallen. Mit »Bologneser Flaschen«, die nur innen solche Spannungen aufweisen, kann man etwa unbesorgt einen Nagel in eine Holzplatte einhämmern, während ein in die Flasche fallengelassenes kleines spitzes Steinchen zur augenblicklichen Zertrümmerung der ganzen Flasche führt.

[36] Zu den Pigmenten (lat: pigmentum = Malerfarbe) zählen Stoffe mit meist hoher Brechungszahl (> 1.7), die im Anwendungsmedium praktisch unlöslich sind. Die mengenmäßig wichtigste Klasse stellen die natürlichen und synthetischen anorganischen Farbpigmente dar (»Pigmente« im engeren Sinne; Weltjahresproduktion: Fünf Megatonnenmaßstab). Ihre Einsatzgebiete sind Lacke, Anstrich-, Bau- und Kunststoffe, Papier, Glas, Emaille, Keramik, Zement, Beton, Druckfarben. Man zählt zu ihnen: Weißpigmente: Rutil TiO_2 (besonders wichtig), Zink-Weiß ZnO, Lithopone $ZnS/BaSO_4$, früher zudem Blei-Weiß $2\,PbCO_3/Pb(OH)_2$; hinzu kommen weiße Füllstoffe[23] wie Kalk, Gips, Silicate (Kaolin, Talk, Glimmer), Zirkonerde. Schwarzpigmente: Ruß C (als Pflanzen- oder Knochen-Schwarz), Eisenoxid-Schwarz Fe_3O_4, Spinell-Schwarz $Cu(Fe,Cr)_2O_4$, Eisen-Mangan-Schwarz $(Fe,Mn)_2O_3$. Buntpigmente: Gelb: Limonit (»gelber Ocker«) FeOOH, Cobalt-Gelb $K_3[Co(NO_3)_6]$, Cadmium-Gelb CdS, Chrom-Gelb $PbCrO_4$, Antimon-Gelb $Pb(SbO_3)_2$, Blei-Zinn-Gelb Pb_2SnO_4, Nickel-Rutil-Gelb (Ti, Ni, Sb)O_2; Orangefarben: Chrom-Orange $PbCrO_4 \cdot PbO$, Auripigment As_2S_3; Rot: Hämatit (»roter Ocker«) Fe_2O_3, Zinnober HgS, Mennige Pb_3O_4, Cadmium-Rot Cd (S, Se), Molybdat-Rot Pb(Cr, Mo, S) O_4, Realgar As_2S_3; Blau: Cobalt-Violett $Co_3(PO_4)_2$ bzw. $Co_3(AsO_4)_2$, Azurit $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot n\,H_2O$, Ultramarin-Blau (vgl. S. 1122), Cobalt-Blau $CoAl_2O_4$, Mangan-Blau $Ba_3(MnO_4)_3/BaSO_4$, Berliner-Blau $Fe^{III}[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]_3$, Smalte-Blau K_2CoSiO_4, Ägyptisch-Blau $CaCuSi_4O_{10}$, Coelin-Blau $CoO \cdot n\,SnO_2$; Grün: Chromoxid-Grün Cr_2O_3, Spinell-Grün (Co, Ni, Zn)TiO_4, Malachit-Grün $2\,Cu(CO_3) \cdot Cu(OH)_2$, Grünspan $Cu(OAc)_2 \cdot Cu(OH)_2 \cdot n\,H_2O$, Schweinfurter-Grün $Cu(OAc)_2 \cdot 3\,Cu(AsO_2)_2$, Cobalt-Grün $CoZnO_2$; Braun: Eisenoxidmischungen (»brauner Ocker«). – Weitere Pigmente sind: Korrosionsschutzpigmente (zum Schutz von Metalloberflächen, z. B. Pb_3O_4, $SrCrO_4$, $Zn_3(PO_4)_2$, ZnO); Glanzpigmente Al, Cu, Messing (für Metalleffekte), TiO_2 auf Glimmer (für Perlglanz- oder Interferenzeffekte; vgl. G. Pfaff: »Perlglanzpigmente«, Chemie in unserer Zeit 31 (1997) 6–16); Luminophore (für Oszillographen, Leuchtstoff- und Fernsehröhren usw.), Magnetpigmente (γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4, CrO_2 für Cassetten- und Videobänder).

Blau durch Cobalt(II)-oxid, Blaugrün durch Eisen(II)-oxid (Moselweinflaschen), Grün durch Chrom(III)- oder Kupfer(II)-oxid, Braun durch Eisen(III)-oxid und Braunstein (Rheinweinflaschen), Gelb durch Silber(I)-oxid, Orange durch Uran(VI)-oxid, Rot durch Kupfer(I)-oxid. Schwache, durch Verunreinigungen hervorgerufene nichterwünschte Färbungen lassen sich bisweilen durch Zumischen von Oxiden, welche die Komplementärfarbe liefern, wieder beseitigen. So kann man beispielsweise schwache Eisenfärbungen durch Zusatz von Braunstein (»Glasmacherseife«) aufheben. Besonders künstlerische Färbungen rufen die Oxide verschiedener seltener Erdmetalle hervor (S. 2306). Die erforderlichen Mengen an Zusatzstoffen bei der Glasfärbung schwanken zwischen einigen Gramm und einigen Kilogramm je 100 kg Glas.

Die Anlauffärbung durch Metalle entsteht nicht wie die Oxidfärbung schon in der geschmolzenen Glasmasse, sondern erst bei nochmaligem halbstündigem Anwärmen des – farblosen – geblasenen Gegenstandes auf 450–500 °C (»Anlaufen des Glases«). Bekannt ist die leuchtendrote, auf kolloidales Gold zurückzuführende Farbe des »Goldrubinglases« (S. 1728). Ähnlich ist die Farbe des »Kupferrubinglases«. Kolloidales Silber färbt gelb, kolloidales Selen rosarot. Die Kunst der Glasfärbung ist alt und hatte in der Gotik einen besonders hohen Stand, wie die prachtvollen Kirchenfenster dieser Zeit zeigen.

Trübung. Für manche Zwecke, z. B. für Beleuchtungskörper, ist es erforderlich, das Glas zu trüben (»Milchglas«, »Alabasterglas«, »Opalglas«, »Nebelglas«). Eine solche Trübung erreicht man dadurch, dass man kleine feste Teilchen in das Glas einlagert, welche eine andere Lichtbrechung als dieses aufweisen. Als Trübungsmittel eignen sich z. B. Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$, Zinndioxid SnO_2 und Kryolith Na_3AlF6 . Ein sehr wichtiges getrübtes Glas ist z. B. die »Emaille« (eingedeutscht: das »Email«), die zum Schutze (»Blechemaille«, »Gussemaille« für Geschirre, Behälter, Öfen, sanitäre Einrichtungen, Schilder) oder zu Dekorationszwecken (»Schmuckemaillen«) auf Metalle aufgeschmolzen wird. Besonders wichtig ist das »Emaillieren« von Eisen. Es erfolgt in der Weise, dass man die gut gereinigten Gegenstände durch Eintauchen oder Aufspritzen mit einem – durch feines Vermahlen eines Alkali-Borsäure-Tonerde-Glases mit Wasser hergestellten – Brei (»Schlicker«) überzieht und nach dem sorgfältigen Trocknen die pulverige Schicht in einem glühenden Emaillier-Muffelofen zu einem glänzenden Überzug zusammenschmilzt. Es wird teils einmal, teils mehrmals emailliert. Als Trübungsmittel wird meist Titan- oder Zirconiumdioxid verwendet, zur Anfärbung[36] u. a. Oxide von Co, Cu, Cr, Mn.

Tonwaren (Tonkeramik)

Unter »Tonwaren« oder »tonkeramischen Erzeugnissen«[37] versteht man technische Produkte, welche durch Glühen (»Brennen«) von feinteiligen, meist feuchten, geformten Tonen bei Temperaturen von 1000–1500 °C hergestellt worden sind. Besondere Bedeutung für die Keramikerzeugung haben hierbei die Tonminerale Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ (weiß; vgl. S. 1117) und Illit $(K,H_3O)_y\{Al_2(OH)_2[Si_{4-y}Al_yO_{10}]\}$ ($y = 0.7$–0.9; S. 1121). Letzterer ist wegen seines Fe-Gehaltes (Fe teilweise anstelle von Al) meist gelb, rotbraun bis braun. Genannt seien darüber hinaus die aluminium haltigen Tonminerale Halloysit (S. 1118) und Montmorillonit (S. 1121) sowie das magnesium haltige Tonmineral Talk (S. 1119).

Ein besonders wertvoller Ton ist Kaolin (»Porzellanerde«), der zur Hauptsache aus Kaolinit besteht und zur Herstellung von Porzellan (s. unten) dient. Weniger rein sind die gewöhnlichen

---

[37] Keramiken sind in der Regel kristalline, thermisch und chemisch stabile nichtmetallische anorganische Festkörper, die durch Hochtemperaturprozesse gebrauchsfertig gemacht werden. Ihre Eigenschaften werden in entscheidender Weise durch ihre vom Herstellungsverfahren abhängige Mikrostruktur bestimmt. Man unterteilt Keramiken in ton- sowie in sonderkeramische Werkstoffe (letztere mit geringem oder verschwindendem Tonmineralgehalt, z. B.: Oxidkeramik wie BeO, MgO, Al_2O_3, ZrO_2, UO_2, ThO_2, Y_2O_3, TiO_2; Elektro- und Magnetkeramik wie $BaTiO_3$, $M^{II}Fe_2O_4$; Nichtoxidkeramik wie Si_3N_4, SiC, B_4C, BN). Innerhalb beider Gruppen unterscheidet man zwischen grob- und feinkeramischen Erzeugnissen (Gefügebestandteile kleiner oder größer 0.2 mm) und in beiden Fällen zwischen porösen und dichten Keramiken. Im Bereich zwischen Keramik und Metall liegen die Cermets (Keramik-Metall-Verbundwerkstoffe wie z. B. Emaille), zwischen Keramik und Glas die Glaskeramiken (s. bei Glas).

keramischen Tone, die zur Herstellung von Steinzeug und Steingut (s. unten) verwendet werden; sie enthalten neben Kaolinit mehr oder weniger Illit, Quarz, Glimmer, Humus usw. Sind die Tone sehr eisenhaltig, so werden sie beim Brennen braun bis rot; aus ihnen stellt man das gewöhnliche Töpfergeschirr und die Terrakotten (s. unten) her. Ton, der darüber hinaus durch Sand verunreinigt ist, heißt Lehm; er dient zur Herstellung von Ziegeln (s. unten).

Ton allein ist zur Herstellung von Tonwaren noch nicht geeignet, da er beim Brennen zu stark »schwindet«. Das Schwinden lässt sich durch Vermischung mit »Magerungsmitteln« (z. B. gebranntem Ton in Körner- oder Pulverform, Quarzsand oder -mehl) vermeiden. Eine Erniedrigung der Sintertemperatur wird durch Zusatz von »Flussmitteln« (insbesondere Feldspat – und hier meist Orthoklas $K[AlSi_3O_8]$ – sowie gelegentlich Kalkspat $CaCO_3$) erreicht.

Beim Brennen der geformten (bzw. gegossenen[38] und vorgetrockneten Keramikmasse geben die Tonminerale (Kaolinit, Illit) ab 450 °C zunächst das »hydroxidisch gebundene« Wasser ab, wobei sie unter Volumenverminderung (bis zu 20 %) und Porenbildung u. a. in amorphes Siliciumdioxid SiO_2, kristallinen Korund Al_2O_3 und amorphen, schuppenförmigen Mullit $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ übergehen (vgl. Thermolyse von Kaolinit, S. 1117). Um 950 °C bildet sich durch Feldspatverflüssigung eine Schmelzphase in der sich u. a. amorphes und quarzkristallines SiO_2 sowie amorpher Mullit lösen und in Form von Cristobalit SiO_2 und kristallinem, nadelförmigem Mullit $3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ wieder ausscheiden. Darüber hinaus bildet das Kaliumoxid aus Feldspat oder Illit mit SiO_2 ein Glas, das nach Abkühlen des keramischen Erzeugnisses die kleinen Keramikteilchen (> 0.2 mm bei »Grobkeramik«, < 0.2 mm bei »Feinkeramik«) verkittet. Eine Steigerung der Brenntemperatur und eine Verlängerung der Brenndauer bewirken insgesamt eine Abnahme der Porosität und eine Zunahme der mechanischen Festigkeit des Tonwarenprodukts.

Die aus Ton gefertigten grob- und feinkeramischen Erzeugnisse lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen: in solche mit wasserdurchlässigem (porösem) und in solche mit wasserundurchlässigem (dichtem) »Scherben«. Erstere bezeichnet man als »Tongut« (»Irdengut«), letztere als »Tonzeug« (»Sinterzeug«). Innerhalb jeder dieser beiden Hauptgruppen kann man dabei entsprechend dem Verwendungszweck unterscheiden zwischen Geschirr (Tonwaren mit geringer Scherbenstärke) und Baustoffen (dickwandige Tonwaren).

Tongut. Unter den Baustoffen aus Tongut sind zu nennen: die nicht weiß brennenden Ziegeleierzeugnisse (Mauerziegel, Hohlziegel, poröse Ziegel, Dachziegel usw.) und die weiß oder hellfarbig brennenden feuerfesten Erzeugnisse (Schamottesteine, Sillimanitsteine, Dinassteine usw.).

Zur Darstellung der Ziegeleierzeugnisse, insbesondere der Mauerziegel, verwendet man als Rohmaterial Lehm, dem man, wenn er nicht schon genügend Sand enthält, solchen als Magerungsmittel beimengt. Die Mischung wird unter Zusatz von etwas Wasser zu einem gleichmäßigen Teig (»Ziegelgut«) verarbeitet und dann durch einen mit einem viereckigen »Mundstück« versehenen eisernen Zylinder in Form eines Stranges herausgepresst, aus dem durch eine Abschneidevorrichtung (»Tonschneider«) die Ziegel herausgeschnitten werden. Das Brennen dieser Formlinge erfolgt bei 960–1180 °C im Ringofen (S. 1462). Stark eisenoxidhaltiger Lehm ergibt dabei rote, kalkreicher Lehm gelbe Ziegel. Stärker gebrannte und daher dichtere und festere Ziegelsteine heißen »Klinker« (S. 1134). Besonders leichte, poröse Ziegel erhält man durch Zumischen organischer Stoffe (z. B. von Sägespänen), welche beim Brennen oxidiert werden und dabei Poren hinterlassen. Spezifisch leichte »Blähprodukte« entstehen auch beim Brennen bestimmter Tone, die während des Erhitzens »Blähgase« wie CO_2, CO, O_2, SO_2, H_2 (aus anwesenden organischen Verbindungen, Carbonaten, Sulfaten) entwickeln (Verwendung als Betonzuschläge, in Wärmeisolierschichten).

[38] Durch Zusatz von Soda (Natriumcarbonat) und/oder flüssigem Wasserglas (Alkalisilicat-Lösung) lassen sich Tone »verflüssigen«. Die Wirkung der Zusätze beruht auf der Fällung der zwischen den Schichten der Tonminerale eingelagerten und diese zusammenhaltenden Mg^{2+}- und Ca^{2+}-Ionen, verbunden mit dem Auseinandergleiten der Tonmineralschichten.

Unter feuerfesten Erzeugnissen versteht man in der Keramik Stoffe, welche Temperaturen bis zu etwa 1700 °C ohne Deformation ertragen. Stoffe, die auch darüber hinaus noch beständig sind, heißen hochfeuerfest. Zu den gebräuchlichsten feuerfesten Baustoffen gehören die »Schamottesteine«. Man erhält sie durch Brennen einer Mischung von rohem, plastischem Ton (»Bindeton«) und stark gebranntem, grobkörnig zerkleinertem, feuerfestem Ton (»Schamotte«) bei 1450 °C. Der Gehalt an Tonerde Al_2O_3 geht nicht über die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (46 % Al_2O_3 + 54 % SiO_2) hinaus; der Erweichungspunkt liegt meist bei 1700–1750 °C. Verwendung finden die Schamottesteine vor allem zur Auskleidung von Feuerungen (S. 1749, 1941), Hochöfen (S. 1937) und Winderhitzern (S. 1938). Durch Vermehrung des Tonerdegehaltes über die Zusammensetzung $Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ hinaus kann man die Erweichungstemperatur der Schamottesteine weiter erhöhen. So erweichen z. B. die durch Brennen natürlicher Aluminiumsilicate der Zusammensetzung »$Al_2O_3 \cdot SiO_2$« (z. B. Sillimanit, S. 1115) bei hoher Temperatur (Bildung von Mullit »$3\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$«) gewonnenen »Sillimanitsteine« (»Mullitsteine«) erst bei 1850 °C und die noch tonerdereicheren, durch Brennen von geschmolzener Tonerde mit 10 % Ton als Bindemittel erzeugten und als Futter für Zement-Drehrohröfen (S. 1478) dienenden »Dynamidonsteine« erst bei 1900 °C. Umgekehrt nimmt durch Zusatz von Quarz (»Quarzschamottesteine«) die Erweichbarkeit zu. Besonders großen Siliciumdioxidgehalt haben die »Dinassteine«. So enthalten die »Ton-Dinassteine«, welche bei 1350 °C zu erweichen beginnen und oberhalb von 1650 °C schmelzen, 80–83 % SiO_2 und 20–17 % Al_2O_3. Sie entstehen beim Brennen eines Gemisches von Quarzsand und Ton und wurden unter anderem als säurefeste Steine für Glover- und Gay-Lussac-Türme (s. dort) verwendet. Noch kieselsäurereicher (96–98 % SiO_2) sind die »Kalk-Dinassteine«, bei denen der Quarz durch 1–2 % Kalk gebunden ist. Sie sind feuerfester (Schmelzpunkt 1700–1750 °C) als die Ton-Dinassteine und dienen unter anderem zur Auskleidung von Siemens-Martin-Öfen (S. 1941).

Zu dem aus Tongut bestehenden Geschirr gehören die nicht weiß brennenden Töpfereierzeugnisse (Blumentöpfe, irdenes Haushaltsgeschirr, Majolika, Fayence, Ofenkacheln usw.) und das weiß brennende Steingut.

Zur Herstellung des gemeinen Töpfergeschirrs verwendet man gewöhnlichen Töpferton, welcher leicht schmelzbar ist und daher nur bei niedriger Temperatur (950–1050 °C) gebrannt werden darf. Die Formgebung erfolgt auf der Töpferscheibe. Da die gebrannte Masse (»Scherben«) wegen der niedrigen Brenntemperatur nicht dicht, sondern porös ist, muss das Geschirr für die meisten Gebrauchszwecke mit einer Glasur versehen werden. Dies geschieht durch Eintauchen der getrockneten Formlinge in eine Bleiglasurmischung, welche beim Brennen ein Bleiglas (S. 1129) ergibt. Blumentöpfe bleiben unglasiert. Kochtöpfe, die über freiem Feuer benutzt werden sollen, bestehen aus besserem, d. h. feuerfesterem Ton und werden bei höherer Temperatur (1100 °C) gebrannt. Die Glasur wird meist durch zugesetzte Metall-oxide gefärbt. So enthält beispielsweise die bekannte kastanienbraune Glasur Eisenoxid und Braunstein als Färbungsmittel. Majolika (abgeleitet von der Balearen-Insel Mallorca) und Fayence (abgeleitet von der oberitalienischen Stadt Faenza) werden zum Unterschied vom gewöhnlichen Töpfergeschirr nicht in einem Feuer, sondern zweimal gebrannt. Als Ausgangsmaterial dient hier ein stark calciumcarbonathaltiger Ton. Der hohe Kalkgehalt (30–35 %) verhindert beim Abkühlen infolge starken Schwindens das Rissigwerden der Glasur. Zur Formgebung verwendet man meist Gipsformen. Die getrockneten Formlinge werden zunächst bei 900 bis 1000 °C vorgebrannt (»geschrüht«) und dann nach Aufbringen des Glasurgemisches (einer wässerigen Aufschlämmung von feingemahlenem und durch Zusatz von Zinndioxid weiß und undurchsichtig gemachtem Bleiglas) bei 900 °C fertiggebrannt (»glattgebrannt«). In ähnlicher Weise werden die Ofenkacheln gewonnen. Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Steingut dient ein feuerfester, eisenoxidarmer und daher fast weiß brennender »Steingut-Ton«, der mit Siliciumdioxid (für besseres Steingut: Quarz; für weniger gutes Steingut: Sand) und – zur Erzielung eines weißen Scherbens – mit geschlämmtem Kaolin vermischt wird. Je nach der Art des verwendeten Flussmittels (Kalkspat oder Feldspat) erhält man beim an-

schließenden Brennen entweder leichteres und weicheres »Kalk-Steingut« oder schwereres und härteres »Feldspat-Steingut« (»Hart-Steingut«, »Halbporzellan«). Wie die vorher betrachteten Töpfereierzeugnisse werden auch die Steingut-Formlinge zweimal gebrannt, zuerst unglasiert im »Rohbrand« (»Biskuitbrand«) bei hoher Temperatur (Kalk-Steingut: 1100–1200 °C; Feldspat-Steingut: 1200–1300 °C), dann glasiert im »Glattbrand« (»Glasurbrand«) bei niedrigerer Temperatur (900–1000 °C). Spülbecken, Badewannen, Waschtische, Klosettschüsseln usw. bestehen aus Feldspat-Steingut. Die farbige Verzierung von Gebrauchsgeschirr erfolgt meist durch »Unterglasurmalerei«, indem man die Farben auf den rohgebrannten Scherben aufbringt und diesen nach dem Glasieren glattbrennt. Beispiele für unglasiertes Steingut sind: Tonzellen, Tonfilter, Diaphragmen, Tonpfeifen.

Tonzeug. Das Tonzeug weist zum Unterschied vom Tongut nicht einen porösen, sondern einen dichten Scherben auf, da es beim Brennen stärker erhitzt wird als das Tongut. Je nachdem, ob der Scherben nicht durchscheinend oder durchscheinend ist, unterscheidet man Steinzeug und Porzellan.

Die Rohmaterialien zur Herstellung von Steinzeug sind die gleichen wie beim Steingut, nur ist im allgemeinen der Feldspatgehalt der Ausgangsmasse größer als dort. Gebrannt wird wie beim Steingut zweimal, wobei Temperaturen bis zu 1450 °C angewendet werden. Die gewöhnlichen Steinzeug-Gegenstände erhalten meist nur eine »Salzglasur«, indem man einfach in das Brenngewölbe Kochsalz einstreut; das Natriumchlorid setzt sich dann bei der hohen Brenntemperatur mit Wasserdampf zu Chlorwasserstoff und Natriumoxid um, welches mit den Silicaten des Scherbens einen dünnen Überzug von Natriumaluminium-silicat bildet. Feineres Steinzeug wird mit einer »Feldspatglasur« überzogen.

Unter den aus Steinzeug hergestellten Baustoffen genannt: Klinker, Fliesen, Kanalisationsrohre usw. Die Klinker dienen wegen ihrer großen Festigkeit und Härte für Pflaster, Wasserbauten, Pfeiler usw. Unter den Fliesen sind die »Mettlacher Platten« besonders bekannt. Die Kanalisationsrohre werden auf Strangpressen stehend gepresst.

Zum Geschirr aus Steinzeug gehören Spülwannen, Viehtröge, chemische Geräteteile (säure- und alkalifeste Gefäße, Turills, Kühlschlangen, Druckfässer, Chlorentwickler usw.), Haushaltsgegenstände (Trinkkrüge, Einmachtöpfe usw.), Feinterrakotten (Vasen, Schalen, Kunstgegenstände usw.). Das bekannte graue, blau bemalte altdeutsche Geschirr ist z. B. ein Steinzeuggeschirr.

Die Rohmaterialien für die Herstellung von Porzellan[39] sind: Kaolin (Tonsubstanz), Quarz (Magerungsmittel) und Feldspat (Flussmittel). Verwendet man einen größeren Gehalt an Kaolin und einen geringeren an Quarz und Feldspat (~ 50 % Kaolin, ~ 25 % Quarz, ~ 25 % Feldspat), so erhält man beim Brennen das »Hartporzellan«. Bei Verringerung des Ton- und Vermehrung des Quarz- und Feldspatgehaltes (~ 25 % Kaolin, ~ 45 % Quarz, ~ 30 % Feldspat) entsteht »Weichporzellan«. Infolge des größeren Flussmittelgehaltes kann das Weichporzellan bei niedrigerer Temperatur (1200–1300 °C) gebrannt werden als das Hartporzellan (1400–1500 °C). Die niedrigere Brenntemperatur bedingt ihrerseits eine wesentlich größere Verzierungsfähigkeit des Weichporzellans im Vergleich zum Hartporzellan, da die meisten Porzellanfarben zwar die Brenntemperatur des Weich-, nicht aber die des Hartporzellans aushalten. Dementsprechend bestehen die farbenprächtigen Porzellan-Kunstgegenstände aus Weichporzellan.

Zur Herstellung des Hartporzellans werden die – ausgesucht reinen – Rohmaterialien miteinander nass vermahlen, und die breiige Masse in Filterpressen abgepresst und mechanisch durchgeknetet. Die Formgebung erfolgt entweder auf der Drehscheibe oder durch Gießen; im

[39] Das italienische Wort porcellana bezeichnet eigentlich eine Art weißer Meeresmuschel. Erst sekundär wurde dieses Wort auf das ursprünglich aus China und Japan über Italien importierte keramische Erzeugnis übertragen, weil man glaubte, dass dieses aus der pulverisierten Substanz der weißglänzenden Schalen solcher Muscheln hergestellt werde. Porzellan war den Chinesen schon um das Jahr 600 bekannt. In Europa wurde weißes Porzellan erstmals in Meißen seit 1710 auf Grund planmäßiger Versuche des Physikers Ehrenfried Walter von Tschirnhaus (1651–1708) und des Alchemisten Johann Friedrich Böttger (1682–1719) fabrikmäßig hergestellt.

letzteren Falle muss die Masse durch Zusatz von etwas Soda in einen gießfähigen Zustand übergeführt werden. Die geformten oder gegossenen Gegenstände werden in warmen Räumen getrocknet und nach Beseitigung eventueller Nahtstellen und Anbringen von Henkeln, Verzierungen usw. bei rund 900 °C »rohgebrannt« (»verglüht«). Hierauf überzieht man den gewonnenen porösen Scherben durch Eintauchen in einen dünnflüssigen Glasurbrei (wässerige Suspension von Feldspat, Marmor, Quarz und Kaolin) mit einer dünnen Glasurschicht und brennt die Gegenstände in einem zweiten, wesentlich stärkerem Feuer (1400–1500 °C) fertig (»Garbrand«, »Glattbrand«), wobei sie dicht und durchscheinend werden. Die farbige Verzierung des Hartporzellans kann durch »Scharffeuerfarben« oder durch »Muffelfeuerfarben« erfolgen. Bei der Scharffeuerverzierung werden die Farben entweder auf den fertig glasierten und gebrannten Gegenstand aufgebracht und im Scharffeuer eingebrannt (»Aufglasur-Scharffeuerfarben«) oder auf den vorgebrannten unglasierten Scherben aufgetragen und nach Überziehen mit der Glasurmischung scharfgebrannt (»Unterglasur-Scharffeuerfarben«). Wegen der hohen Brenntemperatur des Hartporzellans halten nur verhältnismäßig wenige Metalloxide diesem Scharffeuerverfahren stand. Dazu gehören vor allem das Cobaltoxid und das Thenards-Blau (S. 1999) für Blau (»Zwiebelmuster«), das Chromoxid für Grün, das Eisenoxid für Braun und das Uranoxid für Schwarz. Die Muffelfeuerfarben bestehen aus einem Gemisch von feinverriebenem Bleiglas und feingemahlenem Farbkörper (Metalloxid oder Metall), das mit Terpentinöl angerührt und mit dem Pinsel oder als Abziehbild auf das glasierte Porzellan aufgetragen wird. Das Einbrennen erfolgt bei 600–900 °C in Muffelöfen. Wegen der niedrigen Brenntemperatur ist die Auswahl an Muffelfeuerfarben wesentlich größer als die an Scharffeuerfarben. Die Muffelfeuerfarben liegen aber zum Unterschied von den Scharffeuerfarben nur oberflächlich auf der Glasur und sind daher leichter abnutzbar.

Zum Weichporzellan gehören das chinesische und das japanische Porzellan und ihre europäischen Nachbildungen: das dem chinesischen Porzellan entsprechende französische »Sevres-Porzellan« (40 % Tonsubstanz, 24 % Quarz, 36 % Feldspat) und das dem japanischen Porzellan nachgebildete deutsche »Seger-Porzellan« (25 % Tonsubstanz, 45 % Quarz, 30 % Feldspat). Das Seger-Porzellan bildet heute das Vorbild für alle neueren Weichporzellane.

2.6 Nitride und Carbide des Siliciums

Überblick. Silicium bildet mit Stickstoff ein dem homologen, noch ungenügend charakterisierten Kohlenstoffnitrid C_3N_4 (S. 1052) formelmäßig entsprechendes, hochmolekulares Nitrid Si_3N_4 und mit Kohlenstoff ein strukturell elementarem Kohlenstoff sowie Silicium entsprechendes hochmolekulares Carbid SiC. Beide Verbindungen sind als Nichtoxidkeramiken[40] von großer technischer Bedeutung.

Ein dem homologen Kohlenstoffnitrid $(CN)_x$ (S. 1052) formelmäßig entsprechendes, hydrolyseempfindliches Siliciummononitrid $[SiN]_x$ bildet sich beim Erhitzen des aus Si_2Cl_6 und NH_3 zugänglichen Disiliciumtris(imid) $[Si_2(NH)_3]_x$. Ein weiteres, hochmolekulares siliciumreiches Nitrid $[SinN]_x$ (n im Bereich 23) wird durch Umsetzung von gepulvertem $CaSi_2$ mit NH_4Br bei leicht erhöhter Temperatur als braune, hydrolyseempfindliche, wohl schichtförmig gebaute Substanz erhalten. Schließlich kennt man ein Azid $Si(N_3)_4$, das sich aus $SiCl_4$ und NaN_3 als explosives, stickstoffreiches Nitrid der Summenformel SiN_{12} gewinnen lässt.

Nachfolgend sei auf das Trisiliciumtetranitrid Si_3N_4, auf Nitridosilicate sowie deren Protonierungsprodukte sowie auf Siliciumcarbid näher eingegangen. Bezüglich weiterer – nicht binärer – Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Siliciums vgl. das im Zusammenhang mit den Silanen und Halogensilanen (S. 1086, 1096) Besprochene sowie insbesondere nachfolgendes Kapitel (S. 1139) über Organische Verbindungen des Siliciums.

---

[40] Man zählt Keramiken aus Si_3N_4, SiC, B_4C, BN zu den Nichtoxidkeramiken. Sie sind hinsichtlich Festigkeit und Härte den Oxidkeramiken überlegen, nicht jedoch hinsichtlich der Sauerstoffbeständigkeit. Bezüglich Keramik vgl. Anm.[37].

Trisiliciumtetranitrid Si_3N_4. Die Darstellung von »Trisiliciumtetranitrid« Si_3N_4 (»Siliciumnitrid« im engeren Sinne) erfolgt in der Technik durch Einwirkung von molekularem Stickstoff auf Silicium-Pulver bei 1100–1400 °C (Nitridierungs-Verfahren; Eisen wirkt katalytisch) bzw. auf ein Siliciumdioxid/Kohlenstoff-Pulvergemisch (Carbothermisches Reduktions-Verfahren) oder durch Reaktion von Ammoniak mit Siliciumverbindungen SiX_4 wie z. B. $SiCl_4$ (»Diimid-Verfahren«):

$$3\,Si \xrightarrow{+\,2\,N_2} Si_3N_4 + 750\,kJ; \quad 3\,SiO_2/6\,C \underset{-\,6\,CO}{\overset{+\,2\,N_2}{\rightleftharpoons}} Si_3N_4; \quad 3\,SiCl_4 \xrightarrow[-\,12\,HCl]{+\,4\,NH_3} Si_3N_4.$$

Im letzteren Falle bildet sich bei Raumtemperatur zunächst das hydrolyseempfindliche, polymere »Siliciumbis(imid)« $[Si(NH)_2]_x$, welches unter NH_3-Abspaltung bei 900–1200 °C in amorphes, und dann bei 1300–1500 °C in kristallines Si_3N_4 übergeführt wird. Zur Herstellung von Si_3N_4-Fasern (vgl. Anm.[21]) oder -Beschichtungen bewährt sich zudem die Pyrolyse von versponnenen oder aufgetragenen Massen bei 800–1400 °C, die Polysilazane $\frac{1}{n}\,[R_2SiNR]_n$ enthalten.

Eigenschaften. Das farblose, bei 1900 °C unter Zersetzung schmelzende Siliciumnitrid Si_3N_4 ($\Delta H_f = -750\,kJ\,mol^{-1}$) bildet sich nebeneinander in einer α-Form (Dichte 3.18 gqcm und einer dichteren (oberhalb 1500 °C bevorzugt entstehenden) β-Form (Dichte 3.20 $g\,cm^{-3}$, deren Strukturen den Strukturen der beiden Formen von Phenakit Be_2SiO_4 (S. 1114) entsprechen (hexagonal-dichteste Packung von N- bzw. O-Atomen; $\frac{3}{8}$ der Tetraederlücken mit Si-Atomen bzw. Be- und Si-Atomen besetzt). Die β-Form, die aus der α-Form bei etwa 1650 °C hervorgeht, weist in einer Raumrichtung Kanäle mit einem Durchmesser von ca. 0.15 nm auf, die dichtere und deshalb erwünschtere, aus der β-Form nicht erhältliche α-Form enthält keine Kanäle. Siliciumnitrid wird bei hohen Temperaturen von Sauerstoff oberflächlich unter Bildung einer schützenden SiO_2-Haut angegriffen. Gegen Schmelzen von Metallen ist es teils inert (z. B. Al, Sn, Pb, Cu, Ag, Zn, Cd), teils unbeständig (Fe, Co, Ni, V, Cr). Mit Ausnahme von Flusssäure ist Si_3N_4 gegen Säuren beständig. Heiße starke Basen greifen Si_3N_4 unter NH_3-Bildung an.

Außer den hexagonalen Normaltemperaturformen α- und β-Si_3N_4 kennt man noch eine kubische, bei Drücken oberhalb 150 bar und Temperaturen oberhalb 2000 K entstehende Hochtemperaturmodifikation des Nitrids mit Spinellstruktur (S. 1358): c-Si_3N_4 = $Si[Si_2N_4]$ (kubisch dichteste Packung der N-Atome mit $^1/_3$ aller Si-Atome in $^1/_8$ der tetraedrischen und $^2/_3$ aller Si-Atome in $^1/_2$ der oktaedrischen Lücken).

Verwendung. Siliciumnitrid ist wegen seiner hohen Festigkeit bis zu 1300 °C korrosions- und verschleißbeständig, besitzt große Härte und geringe Dichte und ist als »Siliciumnitridkeramik«[40] im chemischen Apparatebau, in der Verschleißtechnik, bei der Metallbearbeitung, in der Energietechnik und vor allem im Maschinen-, Motoren- und Turbinenbau von Interesse (Verwendung als Kugellager, Mühlenauskleidung, Schneidkeramik, für Gleitringdichtungen, Ventile, Gasturbinenräder). Die gewünschte Keramik kann hierbei durch Sintern der gepressten Formteile aus Si_3N_4-Pulver bei erhöhter Temperatur und Druck erfolgen (gegebenenfalls Zusätze von MgO, Y_2O_3, ZrO_2 usw. zwecks Verbesserung der Sintereigenschaften) oder auch durch Formgebung von Si-Pulver mit nachfolgender Nitridierung. Da Siliciumnitrid als Isolator wirkt, kann man Si_3N_4-Schutzschichten in elektrischen Bauelementen nutzen.

Protonierte Nitridosilicate. Entsprechend der Hydrolyse von $SiCl_4$ zu Siliciumtetrahydroxid $Si(OH)_4$ (Tetrahydroxysilan, Kieselsäure) führt die Ammonolyse von $SiCl_4$ (Einleiten von NH_3 in $SiCl_4$ bei −50 °C) zu »Siliciumtetraamid« $Si(NH_2)_4$ (»Tetraaminosilan«, »Tetraamidokieselsäure«), welches bei erhöhter Temperatur unter Kondensation (NH_3-Abspaltung) über Zwischenprodukte wie $Si(NH)(NH_2)_2$ in »Siliciumbis(imid)« $Si(NH)_2$ (»Diiminosilan«, »Diimidokieselsäure«) übergeht. Das erwähnte »Siliciumdiamidimid« $Si(NH)(NH_2)_2$ (»Diaminoiminosilan«, »Diamidoimidokieselsäure«) bildet sich beim Eintropfen von $SiCl_4$ in fl. NH_3 bei −85 °C

als polymere farblose Substanz unbekannter Struktur:

$$SiCl_4 \xrightarrow[-\,4\,NH_4Cl]{+\,8\,NH_3} Si(NH_2)_4 \xrightarrow[-\,NH_3]{\Delta} \{Si(NH)(NH_2)_2\} \xrightarrow[-\,NH_3]{600\,^\circ C} Si(NH)_2\,.$$

Das mit SiO_2 isoelektronische, hochmolekulare Bis(imid) $Si(NH)_2$ unbekannter Struktur fällt als amorphe, nicht schmelzbare, pulverförmige, farblose Substanz an, die sich bei 900 °C unter NH_3-Abspaltung auf dem Wege über polymeres farbloses Disiliciumdinitridimid $Si_2N_2(NH)$ in amorphes Trisiliciumtetranitrid Si_3N_4 (s. oben) verwandelt:[41]

$$2\,Si(NH)_2 \xrightarrow[-\,NH_3]{} Si_2N_2(NH) \xrightarrow[-\,NH_3]{\times 3} 2\,Si_3N_4\,.$$

Kristallines $Si_2N_2(NH)$ entsteht durch »Ammonothermalsynthese« aus Silicium und Ammoniak bei 6 kbar/600 °C gemäß: $2\,Si + 3\,NH_3 \longrightarrow Si_2N_2(NH) + 4\,H_2$ (dem zugleich als Reaktionsmedium dienenden NH_3 werden – bezogen auf Si – 10 mol-% KNH_2 als Mineralisator zugesetzt). Der Bau von $Si_2N_2(NH)$ stellt eine Variante der Wurtzit-Struktur (S. 1760) dar (strukturverwandt mit $Si_2N_2(NH)$ sind die unten aufgeführten Verbindungen $Si_2N_2(NLi)$ und Si_2N_2O).

Nitridosilicate. Nur mit reaktiven und thermostabilen Metallnitriden lässt sich reaktionsträges Si_3N_4 in Nitridosilicate verwandeln. Eine hervorragende Methode zur Darstellung von Nitridosilicaten besteht demgegenüber in der Umsetzung von Siliciumbis(imid) (s. oben) mit – unter 1600 °C schmelzenden – Metallen bei hohen Temperaturen, z. B.

$$5\,Si(NH)_2 + 2\,M \xrightarrow[(M=\,Ca,Sr,Ba,Eu)]{1500–1650\,^\circ C} M_2Si_5N_8 + N_2 + 5\,H_2;$$
$$6\,Si(NH)_2 + 3\,M \xrightarrow[(M=\,Ce,Pr,Sm,Nd)]{1650\,^\circ C} M_3Si_6N_{11} + \tfrac{1}{2}\,N_2 + 6\,H_2\,.$$

Außer den wiedergegebenen Nitridosilicaten konnten auch Verbindungen der Zusammensetzung $LiSi_2N_3$ (Salz von $Si_2N_2(NH)$), $MSiN_2$ (M = Be, Mg, Mn, Zn), $Ba_5Si_2N_6$, $BaSi_7N_{10}$, $MYbSi_4N_7$ (M = Sr, Ba, Eu) synthetisiert werden.

Nitridosilicate zeigen eine größere Strukturvielfalt als Silicate (S. 1113), da die Si-Atome unter Normalbedingungen nicht nur tetraedrisch (Abb. 15.83a), sondern auch oktaedrisch (Abb. 15.83b) von N-Atomen koordiniert, die SiN_4-Tetraeder nicht nur eckenverknüpft (Abb. 15.83c), sondern auch kantenverknüpft (Abb. 15.83d) und die N-Atome nicht nur ein- oder zweifach (Abb. 15.83c), sondern auch drei- oder vierfach (Abb. 15.83e, f) von Si-Atomen koordiniert sein können (Winkel SiNSi in Si_2N-/Si_3N-/Si_4N-Einheiten: 113–172°/120°/109.5°; Abstände SiN im Falle ein-/zwei-/drei-/vierfach koordinierten Stickstoffs: 1.80–1.82 Å/1.64–1.76 Å/1.70–1.80 Å/1.86–1.96 Å); auch können Nitridosilicate mit N-Atomen koordinierte Si–Si-Gruppen (Abb. 15.83g) enthalten.

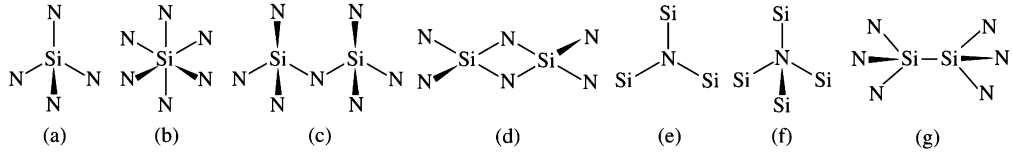


Abb. 15.83

Die Synthese eines Inselnitridosilicats SiN_4^{8-} dürfte sich wegen dessen hoher Ladung schwer realisieren lassen, demgegenüber sollten Gruppen-, Ring-, Band-, Ketten und Schichtnitridosilicate (vgl. S. 1113f) zugänglich sein. Mit dem Nitridosilicat $Ba_5Si_2N_6$, das isolierte Anionen

[41] Im Prinzip gilt das Besprochene auch für die zu Tetramethylsilan $Si(CH_3)_4$ führende »Methanolyse« von $SiCl_4$ (wegen der Reaktionsträgheit von CH_4 setzt man dessen Lithiumderivat ein: $SiCl_4 + 4\,LiCH_3 \longrightarrow Si(CH_3)_4 + 4\,LiCl$, vgl. S. 1490): die Thermolyse von $Si(CH_3)_4$ führt unter CH_4-Eliminierung über »Zwischenkondensate« wie $[Si(CH_2)(CH_3)_2]_n$ (vgl. S. 1139) letztendlich zu Siliciumcarbid SiC.

$Si_2N_6^{10-}$ enthält (kantenverbrückte SiN_4-Tetraeder des Typs aus Abb. 15.83d), konnte ein erstes Gruppensilicat erzeugt werden. Die übrigen bisher gewonnenen Nitridosilicate weisen Si_xN_y-Raumnetzverbände auf und sind demgemäß hart und thermisch wie chemisch stabil. Dabei gibt es in der Regel keine strukturellen Analogien zwischen den SiN- und SiO-Netzwerken der Gerüstnitridosilicate und Gerüstsilicate (S. 1122). Beispielsweise bestehen die Gerüste $Si_5N_4^{8-}$ und $Si_6N_{11}^{9-}$ (vgl. Reaktionsgleichungen) aus einem dreidimensionalen Netzwerk eckenverknüpfter SiN_4-Tetraeder, wobei im Sinne von (Abb. 15.83c) und (Abb. 15.83e) 50 % N-Atome zwei, 50 % drei Si-Atome $M^{II}_2Si_5N_8$ bzw. 80 % zwei, 20 % drei Si-Atome verknüpfen $M^{III}_3Si_5N_{11}$. Im Nitridosilicat $BaSi_7N_{10}$ liegt ein Si_7N_{10}-Netzwerk aus ecken- und kantenverknüpften SiN_4-Tetraedern (Abb. 15.83c, d), in den Nitridosilicaten $MYbSi_4N_7$ ein Si_4N_7-Netzwerk aus eckenverknüpften SiN_4-Tetraedern mit NSi_2- und NSi_4-Gruppen (Abb. 15.83c, f) und im »reduzierten«, aus Sr und $Si(NH)_2$ bei 1630 °C zugänglichen Nitridosilicat $SrSi_6N_8$ ein Netzwerk aus SiN_4-Tetraedern und $N_3Si-SiN_3$-Gruppen (Abb. 15.83c, g) vor. Darüber hinaus ließen sich auch Oxonitridosilicate bzw. Oxonitridoaluminiumsilicate synthetisieren, deren dreidimensionale Netzwerke aus eckenverknüpften $Si(O,N)_4$-Tetraedern (Gruppenbezeichnung »Sione«) bzw. $(Si,Al)(O,N)_4$-Tetraedern (Gruppenbezeichnung »Sialone«) aufgebaut sind (Ersatz eines Teils der N-Atome gegen O-Atome bzw. der N- sowie Si-Atome gegen O- sowie Al-Atome). Beispiele sind etwa das mit $Si_2N_2(NH)$ isoelektronische Sion Si_2N_2O oder das – als inverser Spinell (S. 1358) strukturierte – Sialon Si_2AlON_3. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das rubinrote Sion $Ce_{16}Si_{15}O_6N_{32}$, in welchem ein dreidimensional vernetzter Verband eckenverknüpfter SiN_6-Oktaeder (Abb. 15.83b) und $Si(O,N)_4$-Tetraeder vorliegt.

Siliciumcarbid SiC. Zur technischen Darstellung von SiC erhitzt man ein Gemisch von Quarzsand und überschüssigem Koks (meist Petrolkoks oder Anthracit) im elektrischen Ofen auf 2200–2400 °C. Hierbei entsteht in endothermer Reaktion kein elementares Silicium (S. 1062), sondern hexagonales α-Siliciumcarbid (»Acheson-Verfahren«):

$$625.1\,\text{kJ} + SiO_2 + 3\,C \longrightarrow SiC + 2\,CO\,.$$

Kubisches β-Siliciumcarbid bildet sich bevorzugt bei Temperaturen unterhalb 2000 °C z. B. durch thermische Zersetzung von Methylchlorsilanen Me_nSiCl_{4-n} an einem auf 1000–1200 °C erhitztem Wolfram- oder Kohlenstofffaden unter Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition = CVD), z. B.: $CH_3SiCl_3 \longrightarrow SiC + 3\,HCl$. Auch durch thermische Zersetzung von Permethylpolysilen $(SiMe_2)_x$ (gewinnbar aus Me_2SiCl_2 und Natrium) gelangt man zu β-SiC oder – falls man von versponnenem $(SiMe_2)_x$ ausgeht – zu β-SiC-Fasermaterial.

Eigenschaften. Technisches Siliciumcarbid (»Carborundum«[42]) ist wegen vorhandener Verunreinigungen dunkel gefärbt (hellgrün/dunkelgrün/schwarz/grau im Falle von 99.8/99.5/99/ < 99 %-igem SiC), während reines Siliciumcarbid ($\Delta H_f = -65.3\,\text{kJ mol}^{-1}$; Zersetzung oberhalb 2700 °C unter Abgabe von Si-Dampf) farblos ist. Wie der Kohlenstoff und das Silicium bildet auch das Siliciumcarbid ein Diamantgitter (s. dort; abwechselnd C- und Si-Atome), wobei man wie im Falle des Diamanten eine hexagonale Modifikation (α-Form; Wurtzitstruktur) und eine kubische Modifikation (β-Form; Zinkblendestruktur) kennt. Der Abstand SiC beträgt 1.90 Å, ist also das arithmetische Mittel aus den Abständen CC im Diamanten (1.54 Å) und SiSi im kristallisierten Silicium (2.34 Å). Siliciumcarbid ist chemisch ähnlich inert wie Siliciumnitrid und wird von Sauerstoff in Abwesenheit von Basen erst oberhalb 1000 °C oxidiert und von den meisten Säuren (einschließlich HF, ausschließlich H_3PO_4) nicht angegriffen. Chlor reagiert andererseits bereits bei 100 °C: $SiC + 2\,Cl_2 \longrightarrow SiCl_4 + C$.

[42] Der Name Carborundum rührt daher, dass SiC so hart wie Korund (Al_2O_3) ist und Kohlenstoff (lat. = carbo) enthält.

Verwendung. Siliciumcarbid (Weltjahresproduktion: fast Megatonnenmaßstab), das wegen seiner Härte zu den »Hartstoffen«[43] gezählt wird, hat ähnliche Werkstoffeigenschaften wie Siliciumnitrid (s. oben) und wird für metallurgische Zwecke, für Schleif- und Poliermittel sowie als Keramikmaterial (»Siliciumcarbidkeramik«; vgl. Anm.[37], zur Herstellung von feuerfesten Steinen (»Carborundumsteine«), Tiegeln, Rohren sowie Maschinen-, Motoren- und Turbinenteilen genutzt. In Form von »Silit« findet Siliciumcarbid zur Herstellung von Heizwiderständen (»Silitstäbe«) Verwendung. SiC-beschichtete Kohlenstofffasern sind zur Verstärkung von Kunststoffen und Metallen geeignet (vgl. Anm.[21]).

2.7 Organische Verbindungen des Siliciums

Geschichtliches. Die ersten organischen Siliciumverbindungen erhielten C. Friedel und J. M. Crafts 1863 gemäß: $2\,SiCl_4 + n\,ZnR_2 \longrightarrow 2\,R_nSiCl_{4-n} + n\,ZnCl_2$. Die gewonnenen Organochlorsilane R_2SiCl_2 hydrolysieren unter Bildung von Ölen $(Me_2SiO)_x$ (A. Ladenburg 1872) oder Festkörpern $(Ph_2SiO)_x$ (F. S. Kipping, 1901), welche von Kipping als Silicone (von Polysilicoketonen) bezeichnet wurden. Die Ausarbeitung einer rationellen Synthese der als Siliconvorstufen benötigten Organochlorsilane gelang 1943 E. G. Rochow und E. Müller: $2\,MeCl + Si/Cu$ (300 °C) ⟶ u. a. Me_2SiCl_2. Als weitere Meilensteine der Organosiliciumchemie seien die erstmaligen Synthesen u. a. folgender in Substanz isolierbarer, auf die Kohlenstoffanalogie des Siliciums weisender gesättigter, ungesättigter und komplexgebundener Si-Spezies erwähnt: das Silaethen $(Me_3Si)_2Si{=}CtBu(OSiMe_3)$ (A. G. Brook, 1979), das Disilen $Mes_2Si{=}SiMes_2$ (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; R. West, 1981), das Silanimin $tBu_2Si{=}N(SitBu_3)$ (N. Wiberg, 1988), der Sandwichkomplex $Cp_2{*}Si(Cp{*} = Me_5C_5$; P. Jutzi, 1989), das Tetrahedran $(tBu_3Si)_4Si_4$ (N. Wiberg, 1993), das Silylen R_2Si (R_2 = −tBuNCH=CHNtBu−; R. West, 1994), das Tetrasilacyclobuten $(tBuMe_2Si)_6Si_4$ (M. Kira, 1996), das Silylkation Mes_3Si^+ (Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; J. B. Lambert, 1997), das Tetrasilabutadien $Tip_2Si{=}SiTip{-}SiTip{=}SiTip_2$ (Tip = 2,4,6-$iPrC_6H_2$, M. Weidenbruch, 1997), der Silylenkomplex $(R_3P)_2Pt{=}SiMes_2$ (T. D. Tilley, 1998), das Trisilacyclopropen $(tBu_2MeSi)_4Si_3$ (A. Sekiguchi, 1999), die Disiline $R_2{*}MeSi{-}SiISi{-}SiMeR_2{*}$ (R* = $SitBi_3$; N. Wiberg, 2002) und $Dsi_2iPrSi{=}SiiPrDsi_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; A. Sekiguchi, 2004), der Silylinkomplex $[Cp{*}HMo{=}SiMes]^+$ (Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$; T. D. Tilley, 2003).

Physiologisches. Organosiliciumverbindungen verhalten sich – abhängig von der Hydrolysebeständigkeit, Löslichkeit, Art der Si-gebundenen Reste – nicht bis sehr toxisch. Die – auch kosmetisch – genutzten Silicone sind wohl physiologisch unbedenklich, doch wird dies neuerdings in Frage gestellt. Arylsilatrane $ArSiX_3$ ($X_3 = (-OCH_2CH_2)_3N$) sind zum Teil doppelt so giftig wie Strychnin oder Blausäure.

Überblick

Eine in Technik und Laboratorien wichtige Verbindungsklasse stellen die siliciumorganischen Verbindungen Si_nR_p dar, die sich durch Austausch der Wasserstoffatome H gegen organische Reste bzw. organische und zugleich anorganische Reste ableiten. Sie weisen im Sinne des Formelschemas vielfach nur ein zentrales Si-Atom auf ($n = 1$), wobei die Reste R dieser Organylmonosilane über Einfach- oder Mehrfachbindungen mit dem ein- bis sechszähligen, ungeladenen oder geladenen Si-Atom verknüpft sein können (s. Abb. 15.84).

Darüber hinaus existieren Organyloligo- und -polysilane Si_nR_p ($n > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen, Schichten aus miteinander einfach oder mehrfach verknüpften Si-Atomen. Von technischer und praktischer Bedeutung sind insbesondere die Silicone (S. 1146).

Nachfolgend werden – in Anlehnung an die Einteilung der Siliciumwasserstoffe (S. 1086) – zunächst Organylmonosilane und ihre Derivate (einschließlich der Silyl-Radikale, -Kationen, -Anionen, ihrer Donoraddukte) sowie die Silicone, dann Organyloligosilane (höhere Organylsilane), des weiteren Organylsilylene (einschließlich ihrer Donoraddukte) und schließlich ungesättigte Silane behandelt.

[43] Bezüglich der Hartstoffe vgl. Anmerkung 14

Organylmonosilane und Derivate

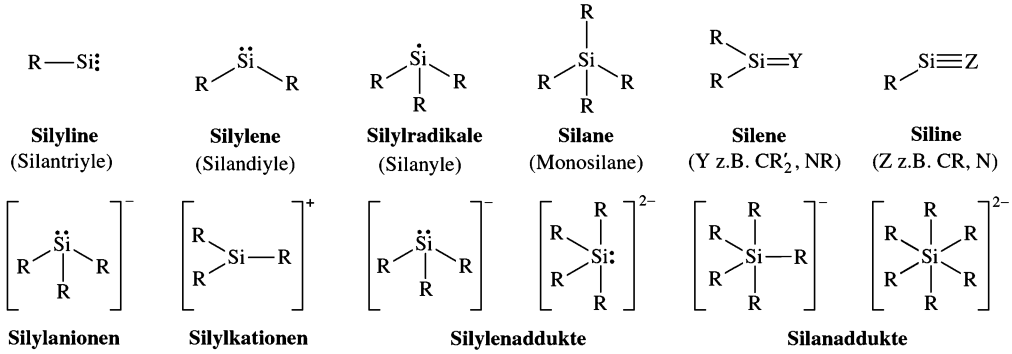
Silane R_nSiH_{4-n}. Darstellung. Der für die Gewinnung der Titelverbindungen erforderliche Aufbau von SiC-Bindungen erfolgt meist nach 3 Methoden: Oxidative Addition von Organylhalogeniden RHal an elementares Silicium in Anwesenheit von Kupfer als Katalysator (z. B. $Si + 2\,RCl \longrightarrow R_2SiCl_2$; »Direktverfahren« von Rochow/Müller, s. unten), nucleophile Substitution von siliciumgebundenem Halogenid durch Organylanionen (z. B. $SiCl_4 + 4\,LiR \longrightarrow R_4Si + 4\,LiCl$; »Metathesereaktion«), Insertion ungesättigter Kohlenstoffverbindungen in SiH-Bindungen von Silanen, ausgelöst durch Photonen oder katalysiert durch Radikale, Lewisbasen, Metallkomplexe (z. B. $HSiCl_3 + RCH{=}CH_2 \longrightarrow RCH_2{-}CH_2{-}SiCl_3$; »Hydrosilierung«, »Hydrosilylierung« nach Speier; vgl. unten bei Silyl-Anionen und -Radikalen):

$$\frac{1}{x}\,Si_x \xrightarrow[\text{Addition}]{+\,2\,RX} R_2SiX_2 + \ldots; \quad \gtrless Si\text{-}X \xrightarrow[\text{Substitution}]{+\,MR,\,-\,MR} \gtrless Si{-}R;$$

$$\gtrless X\text{-}H \xrightarrow[\text{Insertion}]{+\,\gtrless C{=}C\lesssim} \gtrless Si{-}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{-}H$$

Die Herstellung von R_nSiH_{4-n} (kommerziell erhältlich) kann durch Metathese sowie Insertion im »Eintopfverfahren« erfolgen, während die durch das Direktverfahren erzeugten Halogensilane R_nSiHal_{4-n} noch durch Austausch von Hal^- gegen H^- (Metathese) weiter umgewandelt werden müssen.

Eigenschaften. Die Silane R_nSiH_{4-n} (tetraedrisch koordiniertes Silicium) sind meist vergleichsweise thermo-, luft- und hydrolysestabile Substanzen und werden demgemäß (wie auch die entsprechenden Organyle der Gruppenhomologen) zu den »sanften Metallorganylen« gezählt. Die hohe Stabilität der SiC-Bindungen dokumentiert sich etwa darin, dass z. B. das – für ^1H-, ^{13}C- und ^{29}Si-NMR-Studien als Standard verwendete – »Tetramethylsilan« (TMS) $SiMe_4$ (farblose Flüssigkeit, Smp./Sdp. –99.0/26.6 °C, Dichte 0.648 g cm^{-3} erst oberhalb 700 °C thermolysiert. Es bilden sich hierbei u. a. »Carbosilane«, d. h. mono- und polycyclische Verbindungen mit Atomgerüsten, die alternierend aus Si- und C-Atomen bestehen (freie Valenzen an Si durch Methylgruppen, an C durch H-Atome abgesättigt). Des weiteren lässt sich »Tetraphenylsilan« $SiPh_4$ (farblose Kristalle; Smp./Sdp. 237/430 °C) an der Luft unzersetzt destillieren. Ähnlich schwierig wie die homolytische Spaltung von SiC-Bindungen durch Wärmezufuhr ist deren heterolytische Spaltung durch Säuren oder Basen (Arylgruppen werden leichter als Alkylgruppen abgespalten; starke Säuren wie CF_3CO_2H, CF_3SO_3H, $AlCl_3$ sind wirksamer als Basen wie F^-, OR^-). Besonders leicht (z. Teil 10^{12}-mal rascher) erfolgen Spaltungen des Typs $R_3Si{-}CH_2{-}CH_2{-}X + OH^- \longrightarrow R_3Si{-}OH + CH_2{=}CH_2 + X^-$ (»β-Effekt«; X = elektronegativer Rest; das in der Banane



(R = organische Reste bzw. organische + anorganische Reste bzw. organische Reste + Donoren)

Abb. 15.84

aus $(PhCH_2O)_2MeSiCH_2CH_2Cl$ hydrolytisch freigesetzte Ethylen fördert deren Reifung). Vergleichsweise rasch erfolgen auch metallotrope 1,2-Verschiebungen in Cyclopentadienylsilanen unter Spaltung und zugleich Bildung von SiC-Bindungen (s. Abb. 15.85).

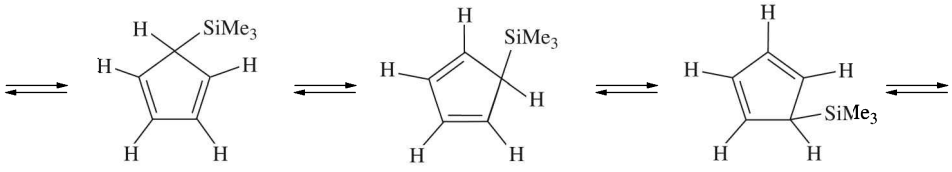


Abb. 15.85

Wegen der Reaktionsträgheit der SiC-Bindungen (Normalfall) beteiligen sich in teilorganylierten Silanen R_nSiX_{4-n} (n = 1–3; X = elektronegativer Rest) praktisch nur die SiX-Gruppen an chemischen Reaktionen. So lassen sich die H-Atome (X = H) in den »Methylsilanen« $MeSiH_3$, Me_2SiH_2 und $MeSiH_3$ (farblose Gase; Smp./Sdp. = −156.5/−57.5 °C, −150/−20 °C, −135.9/6.7 °C) in heißen Säuren und Basen gegen OH-Gruppen ersetzen: $Si{-}H + H_2O \longrightarrow Si{-}OH + H_2$.

Der inerte Charakter der Triorganylsilylgruppen R_3Si bewirkt – insbesonders bei Vorliegen sperriger Organylreste R (vgl. S. 1061) – eine verbindungsstabilisierende Schutzwirkung. So wächst etwa die Thermostabilität von Tetrazen N_4H_4 (S. 786) nach Überführung in $(Me_3Si)_4N_4$ stark an; auch lässt sich das extrem instabile Silanimin $H_2Si{=}NH$ (S. 1091) nach Überführung in $tBu_2Si{=}N(SitBu_3)$ isolieren. Der wasserabweisende (»hydrophobe«) und fettaffine (»lipophile«) Charakter der R_3Si-Gruppen sowie deren Eigenschaften, nur schwache zwischenmolekulare Bindungen auszubilden, hat andererseits zur Folge, dass Wasserstoffverbindungen von Elementen der V.–VII. Hauptgruppe nach ihrer Silylierung wasserunlöslich (wenn auch nicht hydrolysestabil), aber gut in organischen Medien löslich sind und sich vergleichsweise leicht verflüchtigen lassen (der hydrophobe Charakter ist eine wesentliche Eigenschaft der Silicone (s. unten); nicht unzersetzt verdampfbare niedermolekulare Zucker werden nach Trimethylsilylierung flüchtig).

Halogensilane R_nSiHal_{4-n}. Von den sehr hydrolyseempfindlichen organischen Halogensilanen R_nSiHal_{4-n} (tetraedrisches Silicium) werden »Trimethylchlorsilan« Me_3SiCl (farblose Flüssigkeit; wird als Trocknungsmittel genutzt; Smp./Sdp. −58/57.3 °C), »Dimethyldichlorsilan« Me_2SiCl_2 (farblose Flüssigkeit; Smp./Sdp. −76/70.0 °C), »Methyltrichlorsilan« $MeSiCl_3$ (farblose Flüssigkeit; Smp./Sdp. −90/65.7 °C) und »Methyldichlorsilan« $MeHSiCl_2$ (farblose Flüssigkeit; Sdp. 40.7 °C) technisch in großer Menge nach dem Direktverfahren von Rochow/Müller (siehe Geschichtliches auf Seite 1139) durch oxidative Addition von Methylchlorid an technisches Silicium bei Gegenwart von 0.5–3 Gew.-% Kupfer als Katalysator (Ca, Mg, Zn, Al sowie As, Sb oder Bi als Promotoren) bei 280–320 °C in Fließbett- oder Wirbelschichtreaktoren hergestellt 80 % Me_2SiCl_2, 10–15 % $MeSiCl_3$, 3–4 % Me_3SiCl, 3–4 % $MeHSiCl_2$; die Me_2SiCl_2-Ausbeute lässt sich durch nachträglichen Me/Cl-Austausch im Sinne von $Me_3SiCl + MeSiCl_3 \longrightarrow 2\,Me_2SiCl_2$, die $MeHSiCl_2$-Ausbeute durch Zusatz von HCl- zum MeCl-Gas steigern):

$$2\,Si + 4\,MeCl \xrightarrow[280–320\,°C]{Cu} 2\,Me_2SiCl_2 \text{ bzw. } MeSiCl_3,\ Me_3SiCl,\ MeHSiCl_2\,.$$

Weitere Verbindungen (Me_2HSiCl, Me_4Si, $SiCl_4$, $HSiCl_3$, $MeEtSiCl_2$, chlor- und methylhaltige Di- und Trisilane usw.) entstehen nur in untergeordnetem Ausmaße.

Die katalytische Wirkung des mit dem Siliciumpulver innig vermengten Kupferpulvers beruht offenbar auf der Bildung des Silicids Cu_3Si (Diffusion von Cu in die Si-Partikel), dessen durch Kupfer aktivierte (negativierte) Si-Atome mit Methylchlorid unter Bildung von Silylenen

(hauptsächlich MeSiCl, daneben Me_2Si, $SiCl_2$) abreagieren, welche ihrerseits mit MeCl weiterreagieren (s. Abb. 15.86). Zur Katalysatorgewinnung setzt man meist Kupferoxid Cu_2O ein, das durch MeCl zunächst in Kupferchlorid CuCl verwandelt wird, welches seinerseits gemäß $4\,CuCl + Si \longrightarrow 4\,Cu + SiCl_4$ zu Kupfer weiterreagiert. Die Isolierung der Prozessprodukte erfolgt durch aufwendige fraktionierende Destillation.

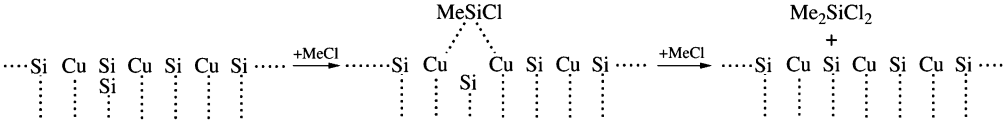


Abb. 15.86

»Phenylchlorsilane« werden ebenfalls durch Direktsynthese gewonnen (Reaktionstemperatur 500 °C; Hauptprodukte Ph_2SiCl_2 und $PhSiCl_3$ im Molverältnis ca. 3 zu 1). Technisch nutzt man auch Metathesereaktionen, z. B. zur Herstellung von »Methylphenylchlorsilanen« ($PhCl + HMeSiCl_2 \longrightarrow PhMeSiCl_2 + HCl$; $MeSiCl_3 + PhMgBr \longrightarrow PhMeSiCl_2 + MgBrCl$), darüber hinaus H_2PtCl_6-katalysierte Hydrosilierungen, z. B. zur Herstellung von »funktionalisierten Organylchlorsilanen« $\geq Si-R$ (R z. B. $CH{=}CHR'$, $CH_2CH_2CH_2X$ mit X = SH, NH_2, $OCOCR{=}CH_2$).

Chalkogen- und Pentelsilane R_nSiX_{4-n} (X = chalkogen- bzw. pentelhaltiger Rest).

Darstellung. Die Organylhalogensilane R_nSiHal_{4-n} setzen sich mit Wasserstoffverbindungen EH_2 bzw. EH_3 von Elementen E der VI. und V. Hauptgruppe vielfach leicht unter Halogenwasserstoffeliminierung zu den Titelverbindungen um:

$$R_nSiHal_{4-n} + (4-n)\,EH_2/EH_3 \longrightarrow R_nSi(EH)_{4-n}/R_nSi(EH_2)_{4-n} + (4-n)\,HHal$$

Die H-Atome der Produkte können vollständig oder teilweise durch Organyl- bzw. andere Gruppen substituiert sein. Auch kann man höhere Elementwasserstoffe sowie Organylderivate einsetzen. Schließlich kondensieren die Produkte häufig unter Bildung mehrkerniger Chalkogen- und Pentelsilane. So setzen sich »Methylchlorsilane« Me_nSiCl_{4-n} mit Wasser auf dem Wege über »Silanole« $Me_nSi(OH)_{4-n}$ zu »Hexamethyldisiloxan« $Me_3Si{-}O{-}SiMe_3$ (farblose Flüssigkeit, Sdp. 100 °C), »Cyclosiloxanen« $(Me_2SiO)_p$ ($p = 3,4\ldots$) bzw. »Polysiloxan« $(Me_2SiO)_x$ oder $(Me_2SiO_{1.5})_x$ um (vgl. Silicone, S. 1146). Entsprechend führt die Alkoholyse zu »Silanolestern« $R_nSi(OR)_{4-n}$, die Einwirkung von Schwefelwasserstoff u. a. zu »Hexamethyldisilthian« $Me_3Si{-}S{-}SiMe_3$ bzw. »Cyclosilthianen« $(Me_2SiS)_p$, die Einwirkung von Ammoniak u. a. zu »Hexamethyldisilazan« $Me_3Si{-}NH{-}SiMe_3$ bzw. »Cyclosilazanen« $(Me_2SiNH)_p$ usw.

Strukturen. Die Titelverbindungen enthalten tetraedrisch koordiniertes Silicium; die SiOSi-Winkel sind, wie auf S. 1074 besprochen, außergewöhnlich groß (normalerweise um 145°) und flexibel (Disiloxane $R_3SiOSiR_3$ mit raumerfüllenden Resten R wie Ph, *t*Bu weisen lineare SiOSi-Gruppen auf). Unter den cyclischen Derivaten $(R_2SiY)_p$ (Y = O, S, NH usw.) sind vier-, sechs- bzw. achtgliederige Ringe planar (Abb. 15.87a), sesselförmig (Abb. 15.87b) bzw. u. a. kronenförmig (Abb. 15.87c) konformiert. Die elektrostatische Abstoßung der negativ-polarisierten O-Atome in Cyclodisiloxanen $(R_2SiO)_2$ (Abb. 15.87d) führt hierbei zu einer Ringverzerrung mit der Folge, dass sich die chemisch nicht miteinander verbundenen Si-Atome bis zum Abstand einer SiSi-Einfachbindung annähern. Derartige »Phantombindungen« (Symbol: Si $\longrightarrow$ 2 Si sollen nach Berechnungen in den bicyclischen Siloxanen (Abb. 15.87e) so kurz wie eine SiSi-Doppelbindung sein. – Thermolysen. Während Cyclosiloxane $(R_2SiO)_p$ thermisch zur Polymerisation neigen (Bildung von $(R_2SiO)_x$), unterliegen Polysilazane $(R_2SiNR')_x$ umgekehrt leicht der Depolymerisation (Bildung von $(R_2SiNR')_p$ und sind deshalb – und wegen ihrer Hydrolyselabilität – weniger als $(R_2SiO)_x$ (vgl. Silicone, S. 1146) als Werkstoff geeignet. Während

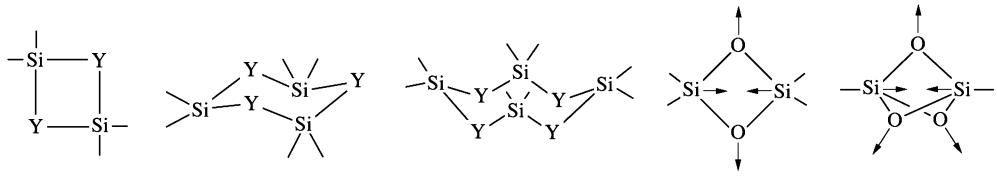


Abb. 15.87

Cyclodisilthiane $(R_2SiS)_2$ durch thermische Depolymerisation von $(R_2SiS)_3$ erhältlich sind, entstehen Cyclodisiloxane $(R_2SiO)_2$ weder durch Kondensation von $R_2Si(OH)_2$ noch durch Thermolyse höherer Siloxane. Sie sind aber durch Reaktion von Disilenen (S. 1153) mit Sauerstoff zugänglich: $R_2Si{=}SiR_2 + O_2 \longrightarrow R_2Si(O)_2SiR_2$.

Säure-Base-Verhalten. Bezüglich der Aciditätserhöhung und Basizitätserniedrigung beim Übergang von kohlenstoffhaltigen Verbindungen wie R_3EOH, $(R_3E)_2NH$, $(R_3E)_3N$ (E = C) zu siliciumhaltigen Verbindungen (E = Si) vgl. S. 1074. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das aus Natriumamid und Hexamethyldisilazan leicht erhältliche, unzersetzt destillierbare und in organischen Medien lösliche »Natrium-bis(trimethylsilyl)amid« $NaN(SiMe_3)_2$ (»Wannagat-Salz«), das mit Elementhalogeniden leicht unter Austausch von Halogenid gegen das Anion $N(SiMe_3)_2^-$ reagiert. Wegen seiner Raumerfüllung nutzt man es gerne zur Stabilisierung von niedrigwertigen Elementen (z. B. $Co[N(SiMe_3)_2]_2$) oder Elementclustern (z. B. $Al_{12}[N(SiMe_3)_2]_6^-$). Erwähnt sei des weiteren das Salz $[Me_3SiOZnMe]$ des Trimethylsilanols, das formal Silanolat Me_3SiO^- enthält (nicht richtig als »Siloxid« bezeichnet). Es geht beim Erhitzen auf hohe Temperaturen in technisch nutzbares ZnO über, sodass also das Zinksilanolat als Vorläufer (engl. »precursor«) für Zinkoxid wirkt.

Silyl-Anionen SiR_3^-. Ähnlich wie von SiH_4 leiten sich von den organischen Siliciumverbindungen Metallsilyle $MSiR_3$ ab (z. B. $LiSiMe_3$, $LiSiPh_3$, $NaSi\textit{t}Bu_3$, $Mg(SiMe_3)_2$, $Al(SiMe_3)_3$, $Li_2Si(SiMe\textit{t}Bu_2)_2$). Die Alkalimetallsilyle M^ISiR_3 lassen sich u. a. durch Spaltung von SiH- oder SiSi-Bindungen mit M^IH oder von SiHal-Bindungen mit M^I in Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln darstellen: $Me_3SiH + KH \longrightarrow KSiMe_3 + H_2$; $Me_3SiSiMe_3 + KH \longrightarrow KSiMe_3 + Me_3SiH$; $\textit{t}Bu_3SiBr + 2\,Na \longrightarrow NaSi\textit{t}Bu_3 + NaBr$. Sie enthalten pyramidal gebaute Silyl-Anionen SiR_3^-, welche isoelektronisch mit Phosphanen PR_3 sind, wie letztere eine hohe Inversionsbarriere aufweisen (über $100\,kJ\,mol^{-1}$) und als Nucleophile wirken (z. B.: $NaSi\textit{t}Bu_3 + SiCl_4 \longrightarrow \textit{t}Bu_3Si{-}SiCl_3 + NaCl$). Silylanionen R_3Si^- eignen sich damit hervorragend zur Synthese von Silylverbindungen, Dianionen R_2Si^{2-} zur Synthese ungesättigter Si-Verbindungen (z. B. $R_2Si^{2-} + R_2SnCl_2 \longrightarrow R_2Si{=}SnR_2 + 2\,Cl^-$; $2\,R_2Si^{2-} + GaCl_3 \longrightarrow R_2Si{=}Ga{=}SiR_2^- + 3\,Cl^-$; vgl. S. 1202, S. 1411). Auch bilden sie wie Phosphane mit geeigneten Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = Ligand) Silyl-Metallkomplexe $L_nM{-}SiR_3$ oder $L_nM{-}SiR_2{-}ML_n$. Beispiele sind etwa $(Ph_3P)(CO)_4Mn{-}SiMe_3$, $(CO)_4Fe(-SiMe_2CH_2CH_2SiMe_2-)$, $(CO)_4Os(SiMe_3)_2$, $(CO)_4Co{-}SiR_3$, $(PF_3)_4Rh{-}SiMe_3$, $Ti(SiPh_3)_4$. Silylkomplexe stellen auch Zwischenprodukte der H_2PtCl_6-katalysierten Hydrosilierung dar, die – schematisch – wie folgt verläuft: $L_nPt^{II} + \rangle C{=}C\langle + R_3SiH \rightleftharpoons L_nPt^{II}(\rangle C{=}C\langle) + R_3SiH \rightleftharpoons L_n(R_3Si)Pt^{IV}H(\rangle C{=}C\langle) \rightleftharpoons L_n(R_3Si)Pt^{IV}(\rangle C{-}CH) \rightleftharpoons L_nPt^{II} + \rangle(R_3Si)C{-}CH\langle$ (bzgl. der radikalinduzierten Hydrosilierung s. unten, s. Abb. 15.88).

Tatsächlich existieren die Silyl-Anionen in der Regel nicht in freiem Zustand, sondern sind mit den Gegenionen verknüpft, die ihrerseits gegebenenfalls Donoren tragen (freie Silyl-Anionen existieren in der Gasphase). So enthält aus Tetrahydrofuran (THF) kristallisiertes $NaSi\textit{t}Bu_3 \times 2\,THF$ tetraedrisch koordiniertes Si und trigonal-planar koordiniertes Na, wobei

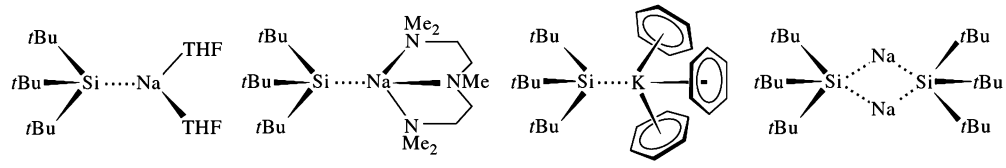


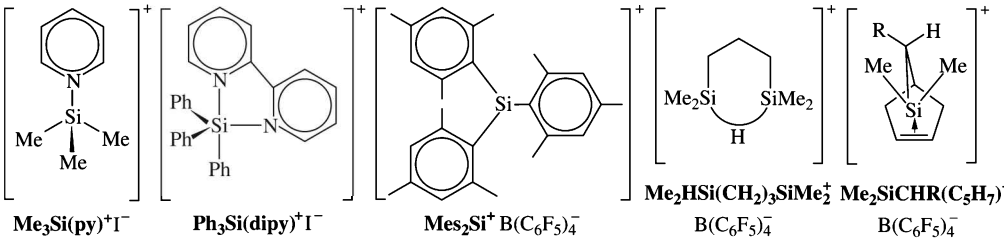
Abb. 15.88

zwei derartige Moleküle (vgl. Formelbild auf S. 1144) lose über CH_3 ··Na-Kontakte zu Paaren verknüpft sind; aus Pentamethyldiethylentriamin (PMDTA) oder Benzol (C_6H_6) kristallisiertes $NaSitBu_3 \times$ PMDTA oder $KSitBu_3 \times 3\,C_6H_6$ weist keine derartigen Kontakte auf (Si wie M tetraedrisch koordiniert), während donorfreies $NaSitBu_3$ über Na verbrückte Dimere mit der Koordinationszahl 5 (!) des Siliciums bildet (vgl. Formelbilder auf S. 1144 und Alkalimetallorganyle, S. 1528).

Silyl-Kationen SiR_3^+. Da Silicium weniger elektronegativ (elektropositiver) als Kohlenstoff ist, wirken zwar Silyl-Anionen deutlich basischer (nucleophiler) als Organyl-Anionen, doch sollten dann umgekehrt Silyl-Kationen weniger sauer (weniger elektrophil) als Organyl-Kationen sein. Trotzdem fand man lange Zeit keine Hinweise auf die Existenz trigonal-planar gebauter »Silylium-Ionen« SiR_3^+ in kondensierter Phase (freie Silyl-Kationen existieren in der Gasphase). Lange bekannt sind demgegenüber aus R_3SiHal und Donoren zugängliche tetraedrisch bzw. trigonal-bipyramidal gebaute »Silicenium-Ionen« R_3SiD^+ bzw. $R_3SiD_2^+$ in kondensierter Phase (vgl. Formelbilder sowie hypovalente Silane, S. 1075). Ein Weg zu R_3Si^+-Kationen besteht in der Abstraktion von H^- oder R^- aus Silanen Si−H oder Si−R mit Ph_3C^+ oder verwandten Kationen z. B.:

$$R_3Si{-}H + Ph_3C^+ \longrightarrow R_3Si^+ + Ph_3CH \qquad (15.15)$$

Tatsächlich ist es durch Reaktion der Trimesitylsilylverbindung $Mes_3Si{-}R$ (R = $-CH_2CH{=}CH_2$) mit $(Et_3SiCH_2)Ph_2C^+B(C_6F_5)_4^-$ in nicht basischem Medium gelungen, erstmals ein Silylium-Salz, $Mes_3Si^+B(C_6F_5)_4^-$, in kondensierter Phase zu gewinnen (vgl. Abb. 15.89; die Isolierbarkeit beruht auf der sterischen Überladung des Silylium-Ions und der Abwesenheit nucleophiler (Lewis-basischer) Gruppen im Kation und Anion). Weniger überladene Kationen wie Me_3Si^+ oder Et_3Si^+ (Gewinnung gemäß (15.15)) werden selbst von Benzol, Toluol oder Methylenchlorid koordiniert; auch können σ- und π-Bindungen innerhalb des Kations gegebenenfalls als »Donoren« wirken (vgl. Abb. 15.89; Gewinnung der Kationen jeweils gemäß (15.15)). Kationen Me_3SiD^+ mit schwachen Donoren wie C_6H_6 oder $C_6H_5CH_3$ wirken als starke Elektrophile und vermögen z. B. $P(SiMe_3)_3$, $As(SiMe_3)_3$, Et_2O unter Bildung der Kationen $(Me_3Si)_4P^+$, $(Me_3Si)_4As^+$, $(Me_3Si)OEt_2^+$ zu silylieren (eine analoge Reaktion mit $N(SiMe_3)$ erfolgt – möglicherweise sterisch bedingt – nicht).



$Me_3Si(py)^+I^-$ $Ph_3Si(dipy)^+I^-$ $Mes_2Si^+B(C_6F_5)_4^-$ $Me_2HSi(CH_2)_3SiMe_2^+$ $B(C_6F_5)_4^-$ $Me_2SiCHR(C_5H_7)^+$ $B(C_6F_5)_4^-$

Abb. 15.89

Silyl-Radikale $SiR_3^•$. Die Thermolyse von Disilanen erfolgt in der Regel unter Bildung von – ihrerseits weiterreagierenden – pyramidal gebauten Silyl-Radikalen $SiR_3^•$ (∢CSiC in $SiMe_3$ 112°; Organylradikale $CR_3^•$ sind im Gegensatz hierzu planar strukturiert; vgl. S. 1077). Z. B. spaltet Hexamethyldisilan bei 400 °C in zwei Trimethylsilyl-Radikale auf, die sich u. a. wie folgt stabilisieren: $Me_3Si-SiMe_3 \rightleftharpoons 2\,SiMe_3^• \longrightarrow Me_3SiH + CH_2=SiMe_2 \longrightarrow Me_3Si=CH_2-SiMe_2-H$. Anders als Hexaphenylethan Ph_3C-CPh_3 neigt Hexaphenyldisilan $Ph_3Si-SiPh_3$ bei Raumtemperatur in organischen Lösungsmitteln nicht zur Spaltung der EE-Bindung, da $SiPh_3^•$ durch Mesomerie anders als $CPh_3^•$ unzureichend stabilisiert wird. Zusätzliche sterische Stabilisierung der Silylradikale kann jedoch eine Disilanspaltung ermöglichen. So dissoziiert etwa Hexamesityldisilan bei –60 bis –32 °C reversibel in geringem Ausmaß nach:

$$80\,kJ + Mes_3Si-SiMes_3 \underset{\longrightarrow}{\overset{-60\text{ bis }-32\,°C}{\longleftarrow}} 2\,SiMes_3^• \;(Mes = 2,4,6\text{-}Me_3C_6H_2)$$

Oberhalb –32 °C verschwinden die Radikale durch irreversible Reaktionen. In analoger Weise spaltet Hexamesityldigerman $Mes_3Ge-GeMes_3$ im Bereich von –12 bis 53 °C reversibel in Radikale $GeMes_3^•$ auf, während die erst oberhalb 50 °C einsetzende irreversible Dissoziation von Hexa-tert-butyldisilan: $150\,kJ + tBu_3Si-SitBu_3 \longrightarrow 2\,SitBu_3^•$ zu Folgeprodukten der Tri-tert-butylsilyl-Radikale führt.

Die auch durch Photolyse von $Hg(SiR_3)_2$ oder $R_3SiH/tBuOOtBu$-Mischungen erzeugbaren mehr oder weniger instabilen Silylradikale stabilisieren sich u. a. durch Abstraktion von Atomen oder Atomgruppen (z. B. H, Hal, OR) aus der chemischen Umgebung bzw. durch Addition an ungesättigte Systeme (z. B. an Alkene, Aromaten, Cyclopentadien, Acetonitril, Azide). Eine wichtige Rolle spielen Silylradikale etwa bei der radikalinduzierten Hydrosilierung von Olefinen, der folgende Radikalkettenreaktion zugrunde liegt:

$$SiR_3^• + \rangle C=C\langle + H-SiR_3 \longrightarrow R_3Si\rangle C-\dot{C}\langle + H-SiR_3 \longrightarrow R_3Si\rangle C-C\langle H + SiR_3^•.$$

Auch sind Silylradikale vorzüglich zur Gewinnung von Metallsilylen geeignet, z. B.: $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + 2\,Li/THF \longrightarrow 2\,LiSiMe_3 + Hg$; $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + Mg/DME \longrightarrow Mg(SiMe_3)_2 + Hg$: $h\nu + Hg(SiMe_3)_2 + Fe(CO)_5 \longrightarrow (Me_3Si)_2Fe(CO)_4 + Hg + CO$.

Silan-Donoraddukte $R_nSiX_{4-n}(D)_m$. Wie auf S. 1081 bereits angedeutet wurde, vermögen Silane (hier: R_nSiX_{4-n}) unter Erhöhung der Koordinationszahl des Siliciums von 4 auf 5 oder 6 (in Ausnahmefällen 7 oder 8) Donoren D wie Halogenid, Ether, Amine unter Bildung anionischer, neutraler oder kationischer hyperkoordinierter Silane zu addieren (Ladungen sind in nachfolgender Gleichung nicht berücksichtigt):

$$R_nSiX_{4-n} \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D) \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_2 \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_3 \xrightarrow{+D} R_nSiX_{4-n}(D)_4.$$

Hinsichtlich bestimmter Silane R_nSiX_{4-n} (X = elektronegativer Rest) wächst hierbei die Lewis--Basizität der Donoren in der Regel in Richtung Cl^-, $Br^- <$ Ether < Amine < F^- (< R^-); hinsichtlich bestimmter Donoren erhöht sich andererseit die Lewis-Acidität der Silane mit der Zahl und Elektronegativität der Substituenten X. Zusätzlich bestimmen die Raumerfüllung der Donoren und Silansubstituenten die Adduktstabilitäten.

Den Tetraorganylsilanen ($n = 4$ in R_nSiX_{4-n}) kommt besonders geringe Lewis-Acidität zu. Offensichtlich bilden sich aber Anionen SiR_5^- in mehr oder weniger großer Gleichgewichtskonzentration beim Versetzen von SiR_4-Lösungen mit Alkalimetallorganylen MR in Anwesenheit von Donoren, welche die Kationen M^+ koordinativ stabilisieren, z. B. (THF = Tetrahydrofuran, HMPA = Hexamethylphosphortriamid $(Me_2N)_3PO$, s. Abb. 15.90). In Anwesenheit von HMPA im Überschuss liegt letzteres Produkt selbst bei 20 °C in THF undissoziiert vor.

Von Tri-, Di- und Monoorganylsilanen ($n = 3, 2, 1$ in R_nSiX_{4-n}) sind zahlreiche Addukte bekannt. Einige Verbindungsbeispiele fasst das Formelschema zusammen. Anionische, neutrale bzw. kationische pentakoordinierte Silane sind in der Regel trigonal-bipyramidal gebaut

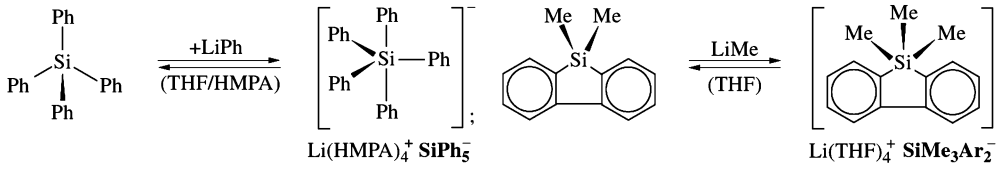


Abb. 15.90

(Abb. 15.91f, g, h) (Organylgruppen in äquatorialer Stellung; vgl. aber das Bipyridyladdukt $Me_3Si(bipy)$, S. 1144) und nur sehr selten quadratisch-pyramidal (Abb. 15.91i). Letztere Verbindung stellt einen von vielen – im Normalfalle wie $Me_2HN{-}CH_2{-}SiMeF_3$ trigonal-bipyramidal gebauten – wasserlöslichen und -beständigen zwitterionischen Komplexen (vgl. [21]) dar. Anionische und neutrale hexakoordinierte Silane weisen oktaedrischen Bau auf (Abb. 15.91k, l). In den hepta- bzw. oktakoordinierten Silanen (Abb. 15.91m und n) ist Si von 3 C + 1 H bzw. von 2 C + 2 H tetraedrisch koordiniert (s. Abb. 15.91) (der Übersichtlichkeit halber nicht korrekt wiedergegeben), während die Amindonoren die Tetraederflächen überkappen und lose mit dem Si-Atom verknüpft sind. Analoges gilt für andere Komplexe mit 7- bzw. 8fach koordiniertem Si. Bezüglich der Bindungsverhältnisse in den hyperkoordinierten Silanen vgl. S. 1081.

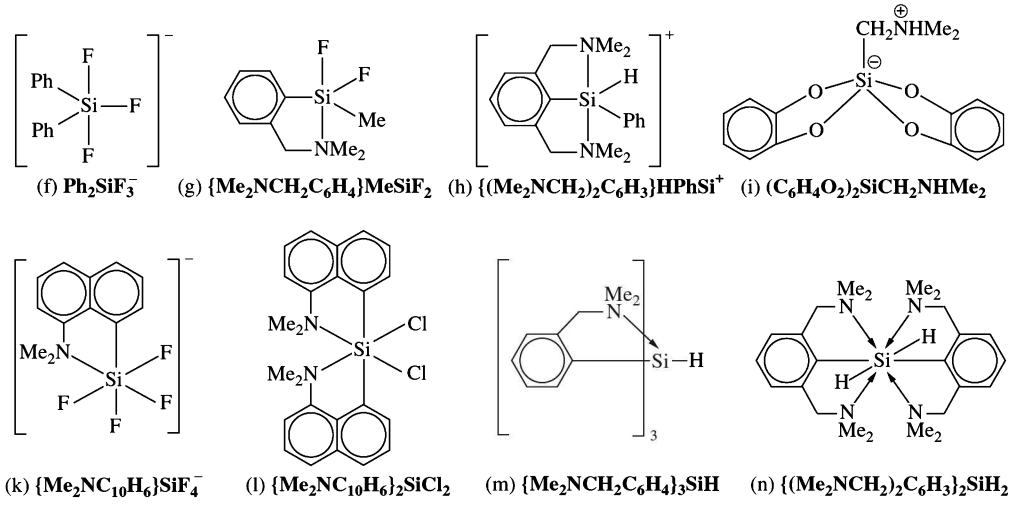


Abb. 15.91

Silicone

Die Kondensation der Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ lässt sich nur schwer bei bestimmten Zwischenstufen des Polykondensationsvorgangs aufhalten (S. 1110). Es liegt nahe, solche Zwischenstufen bestimmter Molekülgröße und Konfiguration dadurch zu gewinnen, dass man nicht von der Orthokieselsäure, sondern von Verbindungen ausgeht, in welchen einzelne OH-Gruppen des $Si(OH)_4$-Moleküls durch organische Reste R ersetzt sind, welche sich – da die SiC-Bindung thermisch sehr stabil und auch chemisch nicht besonders reaktiv ist (S. 1140) – am Kondensationsvorgang nicht beteiligen. In der Tat gelingt es so, durch Kondensation von Silandiolen $R_2Si(OH)_2$ in An- oder Abwesenheit gewisser Mengen an Silanolen R_3SiOH oder Silantriolen $RSi(OH)_3$ ring-, ketten- oder raumvernetzte Siloxane bestimmten Kondensationsgrades aufzubauen (R vielfach Methyl oder Phenyl). Sie werden heute ganz allgemein als »Silicone« (siehe

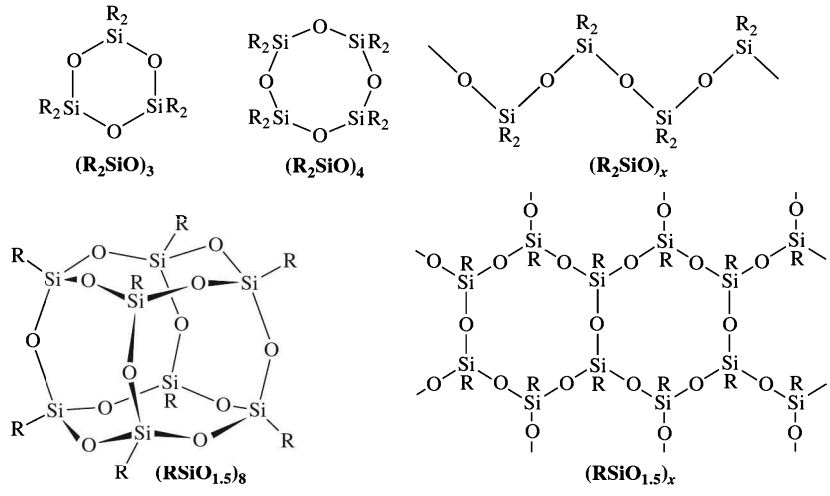


Abb. 15.92

Geschichtliches auf Seite 1139) bezeichnet und spielen wegen ihrer Temperatur-, Sauerstoff- und Wasserbeständigkeit sowie ihrer Gasdurchlässigkeit und Stromundurchlässigkeit als anorganische Kunst-, Werk- und Hilfsstoffe (Öle, Kautschuk, Harze) eine bedeutsame technische Rolle.

Die zur Darstellung der Silicone erforderlichen Ausgangsverbindungen R_3SiOH, $R_2Si(OH)_2$ und $RSi(OH)_3$ werden durch Hydrolyse der entsprechenden Halogenverbindungen R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ gewonnen. Somit gliedert sich die Siliconherstellung in die auf S. 1141 bereits behandelte Synthese von Organylchlorsilanen sowie die Hydrolyse der Organylchlorsilane, wobei die spätere Nutzanwendung der Silicone die Verfahrensweise der Hydrolyse bestimmt.

Hydrolyse von Organylchlorsilanen (Siliconherstellung). Wie auf S. 1086 bereits angedeutet wurde, führt die Kondensation der – durch Hydrolyse von R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ gebildeten – Silanole im Falle von Silanolen R_3SiOH zu Disiloxanen ($2\,R_3SiOH \longrightarrow R_3Si{-}O{-}SiR_3 + H_2O$). Silandiole $R_2Si(OH)_2$ kondensieren andererseits zu Polysiloxanen $(R_2SiO)_n$, die bei kleiner Gliederzahl ($n = 3,4,5\ldots$) als Ringe, bei großer Gliederzahl als Ketten vorliegen (vgl. Abb. 15.92). Die Kondensation von Silantriolen $RSi(OH)_3$ liefert schließlich Polysiloxane $(RSiO_{1.5})_n$, die bei kleiner Gliederzahl ($n = 8,10,12,\ldots$) Käfige, bei großer Gliederzahl Schichten bilden.

Durch Beimischung von R_3SiOH zu $R_2Si(OH)_2$ kann die Kettenlänge der Polysiloxane $(R_2SiO)_n$ nach Belieben begrenzt werden, da R_3SiOH einen Kettenabbruch herbeiführt:

$$R_3Si{-}O\boxed{H + HO}{-}SiR_2{-}O{-}[SiR_2{-}O]_n{-}SiR_2{-}\boxed{OH + H}O{-}SiR_3$$

In analoger Weise lässt sich die Ausdehnung und Vernetzung der Polysiloxane $(RSiO_{1.5})_n$ durch Beimischung von R_3SiOH und $R_2Si(OH)_2$ zu $RSi(OH)_3$ nach Belieben variieren. Silanole R_3SiOH fungieren hierbei als monofunktionelle Endgruppen R_3SiO (Kurzzeichen M), Silandiole als difunktionelle mittlere Kettenglieder (Kurzzeichen D) und Silantriole $RSi(OH)_3$ sowie Kieselsäure $Si(OH)_4$ als tri- und quadrifunktionelle Verzweigungsstellen (Kurzzeichen T bzw. Q). Die oben wiedergegebenen Siloxane werden demgemäß durch die Symbole D_3 für $(Me_2SiO)_3$, D_4 für $(Me_2SiO)_4$, D_n für $(Me_2SiO)_n$, T_8 für $(MeSiO_{1.5})_8$ und T_n für $(MeSiO_{1.5})_n$ charakterisiert. Durch geeignete Mischung der drei Komponenten kann man den mittleren Kondensationsgrad »einstellen« und auf diese Weise ganz »nach Maß« leichtflüssige, ölige, kautschukähnliche oder harzige Silicone mit charakteristischen Eigenschaften aufbauen.

Die Herstellung linearer hochmolekularer Polydimethylsiloxane erfolgt über oligomere cyclische und acyclische Siloxane. Letztere erhält man durch Hydrolyse von Me_2SiCl_2 in der Flüssig- oder der Dampfphase (Bildung von Salzsäure bzw. gasförmigem Chlorwasserstoff) bzw. durch Methanolyse von Me_2SiCl_2 (Bildung von Methylchlorid): $n\,Me_2SiCl_2 + n\,H_2O \longrightarrow (Me_2SiO)_n + 2\,n\,HCl$; $n\,Me_2SiCl_2 + 2\,n\,MeOH \longrightarrow (Me_2SiO)_n + 2\,n\,MeCl + n\,H_2O$ (das nach $MeOH + HCl \longrightarrow MeCl + H_2O$ zurückgewonnene oder das direkt gebildete MeCl wird mit Si durch Direktsynthese wieder zu Me_2SiCl_2 umgesetzt). Häufig wird das erhaltene Gemisch von Oligodimethylsiloxan durch Behandlung mit KOH bei 160 °C in Octamethylcyclotetrasiloxan $(Me_2SiO)_4$ umgewandelt, das nach destillativer Feinreinigung und Zugabe von Endgruppenliefernden Substanzen (z. B. $Me_3SiOSiMe_3$) in Anwesenheit von KOH oder von Säure bei erhöhter Temperatur »polymerisiert« wird. Die direkte Umwandlung der durch Hydrolyse von Me_2SiCl_2 gebildeten acyclischen Oligodimethylpolysiloxane $HO-(SiMe_2O)_n-SiMe_2-OH$ kann in Anwesenheit von Katalysatoren wie $(NPCl_2)_x$ erfolgen. Verzweigte hochmolekulare Polysiloxane werden im Prinzip wie die linearen Polysiloxane hergestellt; man setzt nur ein Organylchlorsilangemisch aus R_3SiCl, R_2SiCl_2 und $RSiCl_3$ ein. Die durch unvollständige Hydrolyse von Organylchlorsilanen erhältlichen Oligosiloxane mit SiCl-Endgruppen sind wichtige Ausgangsprodukte für Siliconcopolymere (z. B. Polyether/Silicon-Copolymere).

Technische Siliconprodukte und ihre Verwendung. Die erwähnte Wärme-, Luft- und Wasserstabilität sowie die wasserabweisenden, gasdurchlässigen und stromisolierenden Eigenschaften der Silicone (Weltjahres-produktion von Ölen, Kautschuk, Harzen: Megatonnenmaßstab) werden auf vielfältige Weise genutzt:

Siliconöle stellen meist acyclische Silicone des Typs $Me_3Si-O-[SiMe_2-O]_n-SiMe_3$ dar (statt einiger $SiMe_2$-Gruppen können auch SiMePh- $SiPh_2$-Gruppen eingebaut sein) und weisen je nach Kondensationsgrad unterschiedliche Viskositäten auf (Stockpunkte zwischen −60 bis −35 °C ≙ Temperaturen, bei denen die Öle in einem genormten Rohr gerade zu fließen aufhören). Die temperaturbeständigen Öle zeichnen sich durch geringe Flüchtigkeit, kleine Temperaturkoeffizienten der Viskosität, Feuersicherheit, hohe Resistenz gegen Säuren und Laugen, hohen elektrischen Widerstand, niedrige Oberflächenspannung aus; auch sind sie geruch- und geschmacklos sowie physiologisch indifferent. Man verwendet sie als Schmiermittel, Brems- und hydraulische Flüssigkeiten, Wärmeübertragungsmittel, Transformatorenöle, Lackverlaufs- und Glanzverbesserungsmittel, Bestandteile von Hautcremes und Schutzpolituren. »Siliconölemulsionen« dienen als Formentrenn- und Entlüftungsmittel, zur Hydrophobierung und Griffverbesserung von Textilien, als Entschäumer. »Siliconpasten« und -»fette« (Mischungen von Siliconölen und Kieselsäuren bzw. Li- oder Ca-Seifen) stellen Spezialschmiermittel dar.

Siliconkautschuke (-elastomere, -gummis) werden in Form von kaltvulkanisierendem bzw. heißvulkanisierendem Kautschuk hergestellt. Der »kaltvulkanisierende Einkomponentensiliconkautschuk« besteht meist aus acyclischen Polysiloxanmolekülen $MeX_2Si-O-[SiMe_2-O]_n-SiX_2Me$ mit funktionellen Endgruppen (»Vernetzerkomponenten« X; z. B. organische Acylreste wie $MeCO_2$), die sich bei Einwirkung von Luftfeuchtigkeit nach X/OH-Austausch langsam vernetzen ($-SiX_2Me + 2\,H_2O \longrightarrow -Si(OH)_2Me + 2\,HX$; $2-Si(OH)_2Me \longrightarrow -Si(OH)Me-O-Si(OH)Me^- + H_2O$). Zur Verbesserung der mechanischen und elastischen Eigenschaften werden dem Kautschuk Füllstoffe (z. B. hochdisperse Kieselsäure) sowie Siliconöl, zur Kondensationsbeschleunigung Zinnverbindungen (z. B. Dibutylzinndilaurat) beigemengt. Man nutzt den Einkomponentenkautschuk als Fugendichtmasse im Bauwesen, Sanitär-, Glas-, Autobereich und als hitzebeständigen Klebstoff für Dichtungen. Beim »kaltvulkaniserenden Zweikomponentensiliconkautschuk« werden die Polymerkomponenten (meist $HO-[SiMe_2-O]_n-SiMe_2OH$) und Vernetzerkomponenten (meist $Si(OR)_4$) erst vor der Verwendung miteinander vermischt. Er dient als Abformmasse in der Restaurierungstechnik, Möbelindustrie, Dentaltechnik, zum Vergießen elektronischer Bauelemente sowie zum

Beschichten von Papier und Kunststofffolien (z. B. Abziehpapiere für selbstklebende Etiketten). Der »heißvulkanisierende Siliconkautschuk« besteht im Wesentlichen aus Polysiloxanmolekülen des Typs $Me_3SiO-[SiMe_2-O]_n-SiMe_3$, in welchen einige $SiMe_2O$-Einheiten durch SiViMeO-Einheiten ersetzt sind (Vi = Vinyl $CH=CH_2$). Die Vernetzung erfolgt bei höheren Temperaturen mit organischen Peroxiden oder mit SiH-haltigem Polysiloxan (Hydrosilierung mit Pt-Katalysatoren). Auf den besprochenen Wegen stellt man Schläuche für die medizinische Technik (z. B. Katheder, Transfusionsschläuche), Kabel für die Elektroindustrie, Dichtungen für die Automobilindustrie, Implantate für den menschlichen Körper (z. B. Herzklappenventile, Kontaktlinsen) her.

Siliconharze sind verzweigte Polysiloxane. Die Bildung der polymeren festen Harze erfolgt meist durch mehrstündiges Erhitzen (»Aushärten«) – zwischenzeitlich hergestellter – flüssiger Siliconharze bei 180 bis 250 °C. Sie dienen als Lackrohstoffe und Bindemittel sowie als Bautenschutzmittel (z. B. für Hausfassaden).

Höhere Organylsilane (Organyloligosilane)

Darstellung. Man kennt eine große Anzahl acyclischer, cyclischer und oligocyclischer höherer Organylsilane Si_nR_{2n+m} ($n > 1$; $m = 2,0,-2,-4, \ldots$). Sie entstehen durch Enthalogenierung organischer Halogensilane R_3SiHal, R_2SiHal_2, $RSiHal_3$, $R_2HalSi-SiHalR_2$, $RHal_2Si-SiHal_2R$ bzw. Gemischen dieser Silane mit Alkali- oder Erdalkalimetallen unter geeigneten Bedingungen in organischen Medien gemäß:

$$\geq Si-Hal + Hal-Si\leq + 2\,M \longrightarrow \geq SI-SI\leq + 2\,MHal\,.$$

Beispielsweise bilden sich bei der Einwirkung von Na/K-Legierung in Tetrahydrofuran (THF) auf R_3SiCl Disilane $R_3Si-SiR_3$, auf Me_2SiCl_2/Me_3SiCl acyclische Oligo- und Polysilane Si_nMe_{2n+2} (n bis 100), auf R_2SiCl_2 cyclische Silane Si_nR_{2n} ($n = 3,4,5,6,7, \ldots$; R z. B. Me, Ph), auf $Me_2SiCl_2/MeSiCl_3$ oligocyclische Silane Si_nMe_{2n+m} (z. B. Si_8Me_{14}, Si_9Me_{16}, $Si_{10}Me_{18}$, $Si_{10}Me_{16}$, $Si_{11}Me_{18}$, $Si_{13}Me_{22}$; alle Verbindungen farblos und flüssig bis fest), bei der Einwirkung von Na in THF auf Me_2SiCl_2 Polydimethylsilan $(SiMe_2)_x$ (farbloses Pulver, nicht schmelzbar), bei der Einwirkung von $NaSitBu_3$ in THF auf $RBr_2Si-SiBr_2R$ mit sperrigen Gruppen R wie $SitBu_3$ Tetrahedrane Si_4R_4 (orangefarbene Kristalle), bei der Einwirkung von Mg in THF auf $DipCl_2Si-SiCl_2Dip/DipSiCl_3$ (Dip = 2,6-iPr$_2$C$_6$H$_3$) das Prisman Si_6Dip_6 (orangefarbene Kristalle), bei der Einwirkung von Na in Toluol auf $RSiBr_3$ mit nicht allzu sperrigen Gruppen R Cubane Si_8R_8 (dunkelgelbe Kristalle).

Strukturen. Bezüglich der Strukturen einiger erwähnter und nicht erwähnter höherer Organylsilane R_nSi_{2n+m} vgl. Abb. 15.93 (für $m = 0,-2,-4,-6,-8$ liegen mono-, di-, tri-, tetra-, pentacyclische Oligosilane vor), bezüglich der Bindungsverhältnisse S. 1083. Die SiSi-Abstände in diesen Silanderivaten sind innerhalb weiter Bereiche variabel; sie wachsen in der Regel mit zunehmender Sperrigkeit der Organylsubstituenten (normaler Abstand von 2.34 Å z. B. in $Me_3Si-SiMe_3$; größter bisher aufgefundener Abstand von 2.70 Å in $tBu_3Si-SitBu_3$).

Eigenschaften. Zum Unterschied von den höheren Alkanen, die nur kurzwelliges UV-Licht ($\lambda < 160$ nm) absorbieren, liegen die Absorptionsbanden der höheren Organylsilane im langwelligen UV-Bereich und werden zudem bei wachsender Si-Atomzahl zunehmend bathochrom verschoben (Grenzwert für λ im Falle acyclischer Polysilane: 350 nm). Dieser Befund deutet auf eine gewisse Delokalisierung der Elektronen im σ-Bindungsbereich der Si-Ketten, -Ringe und -Käfige. Dementsprechend gehen Cyclosilane Si_nR_{2n} durch Oxidation vergleichsweise leicht in Radikalkationen $Si_nR_{2n}^{\bullet+}$ über (kleine Ringe weisen wegen der Ringspannung besonders kleine Ionisierungspotentiale auf), auch folgt aus ESR-Untersuchungen eine Delokalisation des Radikalelektrons. Entsprechendes gilt für die durch Reduktion der Cyclosilane gebildeten, in der

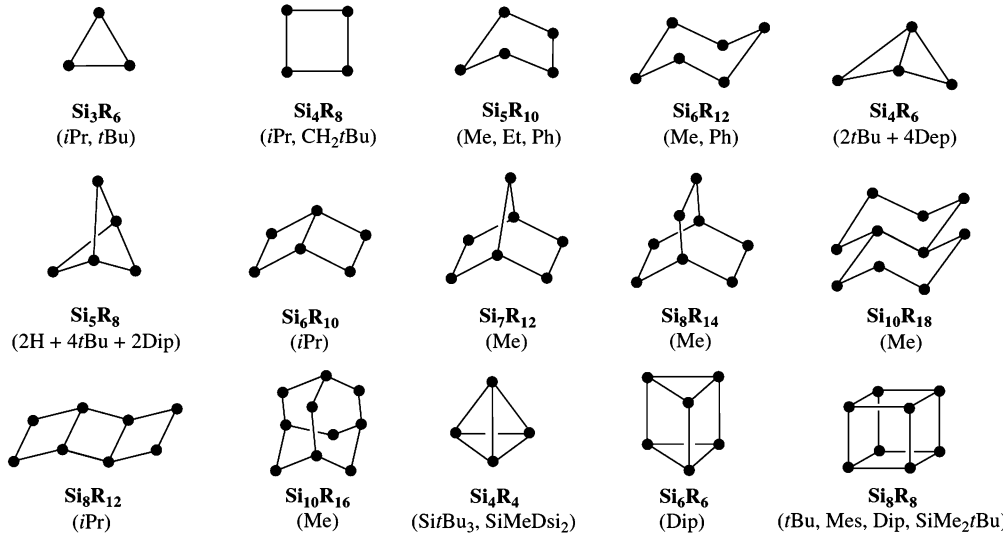


Abb. 15.93 Strukturen einiger höherer gesättigter Organylsilane Si_nR_{2n+m} (• = SiR_2 oder SiR; in Klammern an Si gebundene Reste R; Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Dip = 2,6-$iPrC_6H_3$, Dsi = $CH(SiMe_3)_2$).

Regel farbigen Radikalanionen $Si_nR_{2n}^{\bullet-}$ (z. B. blaues $Si_5Me_{10}^{\bullet-}$, gelbes $Si_6Me_{12}^{\bullet-}$). Oxidations- und Reduktionsreaktionen können darüber hinaus zu Spaltungen der SiSi-Bindungen führen, z. B.: $Si_6Me_{12} + PCl_5 \longrightarrow Cl(SiMe_2)_6Cl + PCl_3$; $Si_2Ph_6 + 2\,Na \longrightarrow 2\,NaSiPh_3$. Ein interessantes Beispiel letzteren Reaktionstyps bietet die reduktive Spaltung einer Si-Silyl-Bindung eines silylierten Silatetrahedrans durch K, eingesetzt als KC_8 (s. Abb. 15.94).

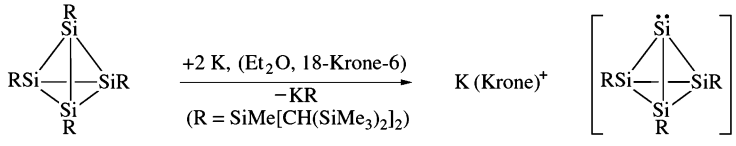


Abb. 15.94

Organylsilylene

Darstellung. Ähnlich thermolabil wie das Silylen $:SiH_2$ und seine anorganischen Derivate wie $:SiHal_2$ (S. 1098), SiChalk (S. 1103) sind dessen organische Derivate $:SiR_2$ (gleiche oder ungleiche Organylgruppen bzw. ein organischer, ein anorganischer Rest). Sie können gemäß $R_2SiXY \longrightarrow SiR_2 + XY$ durch thermische oder photochemische α-Eliminierungsreaktionen als Reaktionszwischenprodukte erzeugt werden (vgl. Abb. 15.95; die konzertiert verlaufenden thermischen Eliminierungen erfolgen in der Reihe $R_2SiHal(SiMe_3)$, $R_2SiH(SiMe_3)$, $R_2SiOR'(SiMe_3)$ rascher). Darüber hinaus führen u. a. thermische Zersetzungen von Silylenoiden $R_2SiHalM$ (gewinnbar aus R_2SiHal_2 + Alkalimetall), Photolyse von Diaziden $R_2Si(N_3)_2$ sowie Cycloreversionen zu Silylenen (vgl. Abb. 15.95; auch die Thermolyse bzw. Photolyse von SiR_2-Addukten an Acetylen, Benzol, Anthracen liefert Silylene; bzgl. der Spaltung von Disilenen s. weiter unten.

Eigenschaften. Bzgl. der Strukturen und Bindungsverhältnisse der farbigen Organylsilylene $:SiR_2$ vgl. S. 1075 (Silylene mit anorganischen Resten F, OR, NR_2 sind farblos). Sie sind meist

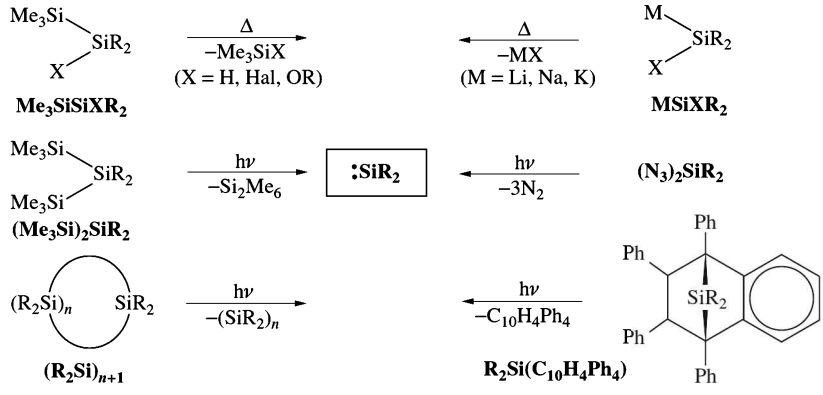


Abb. 15.95

nur bei niedrigen Temperaturen gegen Di-, Oligo- oder Polymerisation metastabil, wobei etwa die Tendenz zur Dimerisierung:

$$R_2Si: + :SiR_2 \rightleftharpoons R_2Si{=}SiR_2$$

mit der Sperrigkeit der siliciumgebundenen Reste R sinkt. Z. B. verwandelt sich gelbes Dimethylsilylen $SiMe_2$ in der Argonmatrix bereits oberhalb 10 K auf dem Wege über $Me_2Si{=}SiMe_2$ in polymeres $(SiMe_2)_x$ und tiefgelbes Di-tert-butylsilylen $:SitBu_2$ auf dem Wege über $tBu_2Si{=}SitBu_2$ in cyclotrimeres $(SitBu_2)_3$, grünblaues Dimesitylsilylen $Si{:}Mes_2$ erst oberhalb 77 K in $Mes_2Si{=}SiMes_2$ (erstmalige Disilendarstellung durch Silendimerisierung (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139)). Das Disilen Tbt(Mes)Si=Si(Mes)Tbt (Tbt = 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi= $CH(SiMe_2)_2$) bildet umgekehrt in Lösung ab ca. 50 °C das – seinerseits weiterreagierende – Silylen :Si(Mes)Tbt (Silylendarstellung durch Disilenspaltung; auch $Dsi_2Si{=}SiDsi_2$ dissoziiert in Lösung bei Bestrahlung). Mit orangefarbenem, luft- und wasserempfindlichem, kristallinem Silylen $:Si[-C(SiMe_3)_2CH_2CH_2C(SiMe_3)_2-]$ konnte erstmals ein dimerisierungsstabiles Silylen isoliert werden (in Lösung lagert sich das Silylen bei Raumtemperatur unter Wanderung einer $SiMe_3$-Gruppe vom C- zum Si-Atom in ein Silaethen um).

Die instabilen Silylene $:SiR_2$ lassen sich vor ihrer Polymerisation mit geeigneten Reaktanden abfangen, z. B. durch Insertion in Einfachbindungen (α-Addition; vgl. hierzu auch »Direktsynthese«, S. 1142) oder durch Cycloadditionen an Doppelbindungssysteme (vgl. Schema; die Azidaddukte zerfallen unter N_2-Eliminierung in Silanimine $R_2Si{=}NR'$, s. Abb. 15.96).

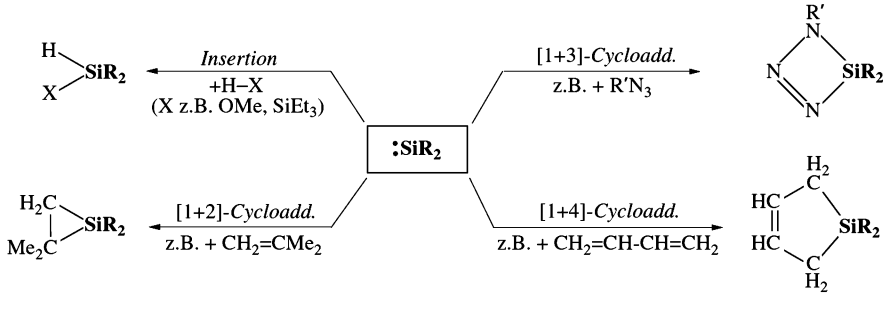
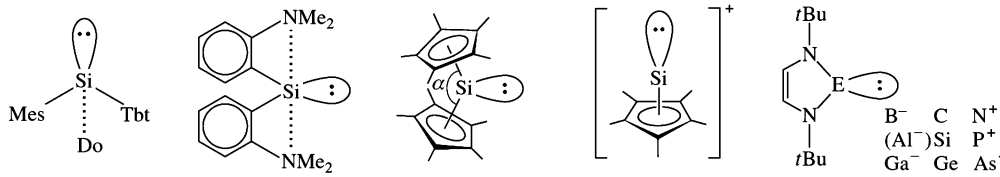


Abb. 15.96

Die zur Diskussion stehenden Spezies $:SiR_2$ wirken als elektrophile Silylene und vereinigen sich demgemäß mit Donoren D wie Halogenid, Ethern, Thioethern, Aminen, Phosphanen

in Gleichgewichtsreaktionen unter Bildung von Silylen-Donoraddukten $:SiR_2(D)$ (Wechselwirkung des nichtbindenden Donorelektronenpaars mit dem elektronenfreien p-Orbital des Silylens, vgl. S. 1076). Die Addition ist mit einer hypsochromen Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande (vgl. S. 1077) verbunden. Darüber hinaus wächst zugleich die Metastabilität der Silylene, die allerdings vielfach noch keine Isolierung der Addukte ermöglicht (vgl. z. B. die zur Erzeugung von $:SiR_2$ genutzten »Silylenoide« $:SiR_2X^-$, oben). In Substanz isoliert werden konnte etwa das Isonitriladdukt (Abb. 15.97a) des im Gleichgewicht mit seinem Dimeren vorliegenden Silylens :Si(Mes)Tbt (s. oben), das im »nackten« Zustand sehr reaktiv ist und sich sogar an eine CC-Doppelbindung des Benzols cycloaddiert. Die Adduktbildung kann auch intramolekular – und dann sogar zweimal (Abb. 15.97b) – erfolgen (Bildung von $:SiR_2(D)_2$).



(Do = C≡NR) (α = 180 bzw. 155°)

(a) **Mes(Tbt)Si** (b) **$\{Me_2NC_6H_4\}_2Si$** (c) **Cp^*_2Si** (d) **$Cp^*Si^+[B(C_6F_5)]^-$** (e) **$(R_2N)_2E$**

Abb. 15.97

Die Donoraddukte $:SiR_2(D)$ wirken als nucleophile Silylene (Wechselwirkung des nichtbindenden Silylenelektronenpaars mit elektronenfreien Orbitalen des Reaktionspartners). Entsprechendes gilt für farbloses, mäßig luft-, aber sehr hydrolyseempfindliches, unter Normalbedingungen isolierbares Decamethylsilicocen $:SiCp_2^*$ (Abb. 15.97c), in welchem Pentamethylcyclopentadienyle $Cp^* = C_5Me_5\eta^5$-π-gebunden vorliegen (der Kristall enthält gewinkelte und nicht-gewinkelte Silicocenmoleküle) (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139). Letzteres Silylen reagiert mit vielen Verbindungen X–Y (z. B. HHal, HOR, HNR_2, Hal_2) – wohl auf dem Wege über $Cp_2^*SiX^+Y^-$ – unter α-Addition bei gleichzeitigem Übergang der Cp*-Reste in den η^1-σ-gebundenen Zustand. Mit der starken Trifluormethansulfonsäure HSO_3CF_3 lässt sich die Bildung des Salzes $Cp_2^*SiH^+H(SO_3CF_3)_2^-$ nachweisen. Tatsächlich reagieren jedoch starke Säuren mit $SiCp_2^*$ leicht unter hydrolytischer Abspaltung eines Cp*-Restes, z. B.: $SiCp_2^* + HBF_4 \longrightarrow Cp^*H + \{Cp^*Si^+BF_4^-\} \longrightarrow Cp^*H + (Cp^*SiF)_2 + BF_3$. Das elektrophile Kation η^5-Cp^*Si^+ (Abb. 15.97d) entsteht gemäß $SiCp_2^* + Cp^*H_2^+SiCp_2^* + Cp^*H_2^+B(C_6F_5)_4^- \longrightarrow Cp^*Si^+B(C_6F_5)_4^- + 2\,Cp^*H$ in CH_2Cl_2 bei −70 °C in Form des farblosen, thermostabilen, aber luft- und wasserlabilen, in CH_2Cl_2 löslichen Salzes $Cp \cdot Si^+B(C_6F_5)_4^-$ (in $Cp \cdot Si^+$ kommt Silicium formal ein Elektronenoktett zu: 2 Außenelektronen von Si^{2+}, 6π-Elektronen von Cp^{*-}).

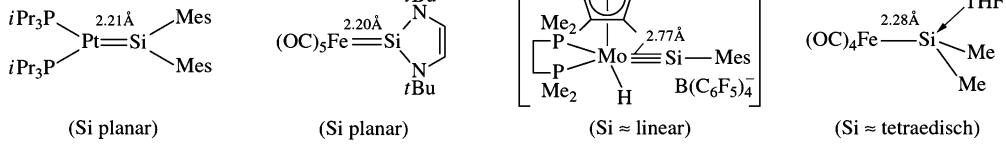
Nucleophilen Charakter weisen auch – nicht eigentlich zu den Organylsilylenen zu zählende – Diaminosilylene $:Si(NR_2)_2$ auf, in welchen eine Silylenstabilisierung durch Wechselwirkung der nichtgebundenen Elektronenpaare der Aminogruppen mit dem unbesetzten p-Orbital der Silylene (vgl. S. 1076) erfolgt: $[R_2N{=}\ddot{S}i-\ddot{N}R_2 \rightleftharpoons R_2\ddot{N}-\ddot{S}i-\ddot{N}R_2 \rightleftharpoons R_2\ddot{N}-\ddot{S}i-NR_2]$. Sie lassen sich in Substanz isolieren, falls R raumerfüllend ist, oder wenn die NSiN-Gruppierung wie im Falle des Silylens (Abb. 15.97e; E = Si) Teil eines – bevorzugt fünfgliederigen – Rings ist (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139) (analog Abb. 15.97e existieren isoelektronische Spezies mit E = Ga^-, C, Ge, Sn, N^+, P^+, As^+, Sb^+; vgl. bei den betreffenden Elementen). Das durch Photolyse des Silacyclopropens $(Me_3Si)_2C_2Si(NiPr_2)_2$ mit C_2Si-Dreiring erzeugbare und durch geeignete Reagenzien abfangbare Diaminosilylen $\ddot{S}i(NiPr_2)_2$ bildet in 3-Methylpentenlösung ein Gleichgewicht mit $(iR_2N)_2Si{=}Si(NiPr_2)_2$ aus, das bei Raumtemperatur auf der Silylen-, bei 77 K auf der Disilenseite liegt.

Ähnlich wie Silyle $\cdot SiR_3$ (S. 1145) wirken auch Silylene $:SiR_2$ und Silyline $:\dot{S}iR$ als Komplexliganden und bilden mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand wie CO, Cp = C_5H_5, Cp* = C_5Me_5, R_3P) Silylen- und Silylin-Metallkomplexe z. B. des Typs in (Abb. 15.98f, g und h (weitere Silylenkomplexe sind etwa $Cp^*(CO)_2Re{=}SitBu_2$ oder $(CO)_2Ni[{=}Si(tBuNCH_2CH_2NtBu)]_2$ (vgl. Geschichtliches 2.7)). Komplexe des Typs in Abb. 15.98f und h sind hierbei wie andere »Silene« $R_2Si{=}Y$ oder »Siline« $RSi{\equiv}Y$ (s. unten) nur bei guter sterischer Abschirmung der ungesättigten Si-Atome isolierbar und werden analog Silenen (S. 1150) durch Addition von Donoren wie Tetrahydrofuran oder Hexamethylphosphorsäuretriamid $PO(NMe_2)_3$ (HMPA) stabilisiert (vgl. hierzu den »Silylen-Komplex« (Abb. 15.98i) bzw. den »Siliciumatom-Komplex« $(CO)_4Fe{-}Si(HMPA)_2{-}Fe(CO)_4$). Auch die Koordination an zwei Übergangsmetall-Komplexfragmente führt zu einer Stabilisierung polymerisationslabiler Silylene, z. B.: $Cp(CO)_2Fe(\mu\text{-}SiMe_2)_2Fe(CO)_2Cp$.

Ungesättigte Organylsilane

Disilene $R_2Si{=}SiR_2$ und Disiline $RSi{\equiv}SiR$. Anders als gesättigte Silane $\gtrless Si\text{-}Si \lessgtr$ (»Silane« im engeren Sinne, vgl. S. 1149) ließen sich ungesättigte Silane des Typs $\rangle Si{=}Si \langle$ (»Disilene«) lange Zeit hindurch nicht fassen. Erst im Jahre 1981 konnte mit $Mes_2Si{=}SiMes_2$ eine derartige – unter Normalbedingungen metastabile – Spezies isoliert (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139) und damit gezeigt werden, dass die Substitution von H-Atomen in Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ durch raumerfüllende Reste dessen Tendenz zur Polymerisation drastisch reduziert. Inzwischen wurden knapp 50 acyclische und mehrere cyclische Disilene isoliert, darüber hinaus eine große Anzahl von Disilenen als Intermediate nachgewiesen. Dieser Sachverhalt stimulierte naturgemäß die Suche nach isolierbaren, polymerisationsmetastabilen ungesättigten Silanen des Typs $-Si{\equiv}Si^-$ (»Disiline«), die mit dem Nachweis und der Charakterisierung von $RSi{\equiv}SiR$ ($R = (tBu_3Si)_2MeSi$; $(Me_3Si)_2CH_2iPrSi$) erfolgreich war (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139).

Darstellung. Metastabile Disilene $R_2Si{=}SiR_2$ mit gleich- oder ungleichartigen Organylgruppen R bzw. mit organischen und zugleich anorganischen Resten gewinnt man hauptsächlich durch Photolyse von Trisilanen $(Me_3Si)_2SiR_2$ bzw. Cyclotrisilanen $(SiR_2)_3$ in Lösung, darüber hinaus durch Dehalogenierung von Dihalogensilanen R_2SiHal_2 bzw. Dihalogendisilanen $R_2HalSi{-}SiHalR_2$ u. a. mit Alkalimetallen M, Naphthaleniden $MC_{10}H_8$, Kaliumgraphit KC_8 oder Supersilylnatrium $NaSitBu_3$ in Tetrahydrofuran (s. Abb. 15.99), (R u. a. *t*Bu, $CH(SiMe_3)_2$, 2,4,6-$R'_3C_6H_2$ (R' = Me, Et, *i*Pr, $CH(SiMe_3)_2$), $SiMe_3$, $SiMe_2tBu$, $SiMeiPr_2$, $SiiPr_3$; Disilene $RR'Si{=}SiR'R$ liegen sowohl E- wie Z-konfiguriert vor, $R/R'{=}Ph/SitBu_3$, $Mes/N(SiMe_3)_2$, $(tBu_3Si)_2MeSi/Cl$.) Als weitere, durch Enthalogenierungen oder spezielle Methoden erzeugte (vgl. [24]), isolierbare ungesättigte Silane seien das Tetrasilabutadien (Abb. 15.100a) (R = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$), das Trisilaallen (Abb. 15.100b) ($R = -C(SiMe_3)_2CH_2CH_2C(SiMe_3)_2-$), die Cyclotrisilene (Abb. 15.100c) (R u. a. $SiMe_2tBu$, $SiMetBu_2$), das Spiropentasiladien (Abb. 15.100d) (R = $SiMe_2$tBu), die Cyclotetrasilene (Abb. 15.100e) (R/X u. a. $SiMe_2tBu/SiMe_2tBu$; $SitBu_3$/I), die Cyclotetrasilendiide (Abb. 15.100e') (R = $SitBu_3$, $SiMetBu_2$; gefal-



(Si planar) (f) **$(iPr_3P)_2PtSiMes_2$**

(Si planar) (g) **$(CO)_5FeSi(NR_2)_2$**

(Si ≈ linear) (h) **Cp*(diphos)HMoSiMes**

(Si ≈ tetraedisch) (i) **$(CO)_4FeSiMe_2(THF)$**

Abb. 15.98

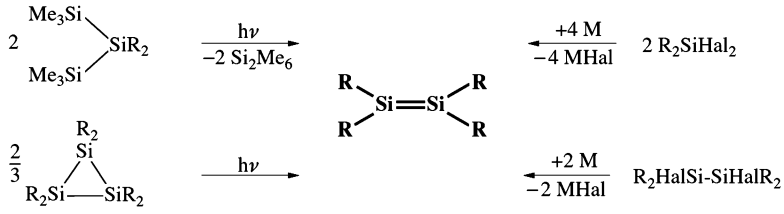


Abb. 15.99

teter 6π-Aromat, vgl. S. 1134) und das Disilenid $[Tip_2Si{=}SiTip]^-$ (Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$; man kennt auch $[Tip_2Si{-}SiTip{=}SiTip]^-$), ferner der aus (Abb. 15.100c) durch Reaktion mit Ph_3C^+ gewinnbare 2 π-Aromat $Si_3R_3^+$ (R = Si*t*Bu_3 (2x), SiMe*t*Bu_2 (1x); vgl. Abb. 15.102h) erwähnt (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139). Nichtaromatisches ungeladenes Tetrasilabutadien Si_4R_4 (Abb. 15.100e′); 4π-Elektronen) ist bisher nur in komplexgebundener Form [η^4-$Si_4R_4Fe(CO)_3$] (R = SiMe*t*Bu_2) zugänglich.

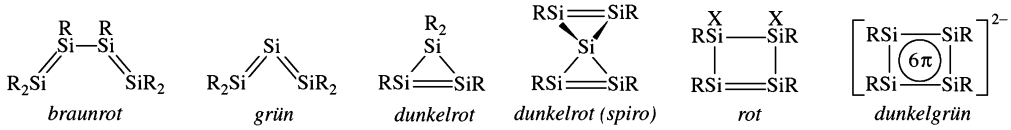


Abb. 15.100

Entsprechend den Disilenen lassen sich metastabile Disiline RSi−SiR erzeugen (s. Abb. 15.101).

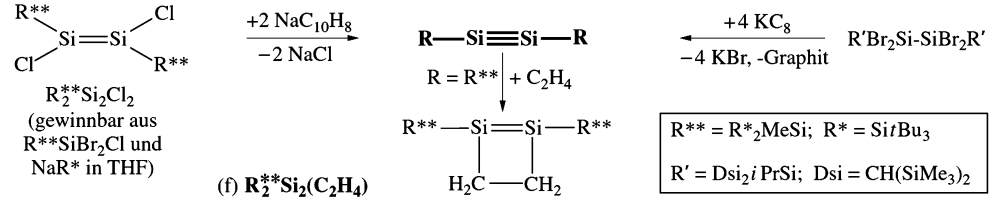
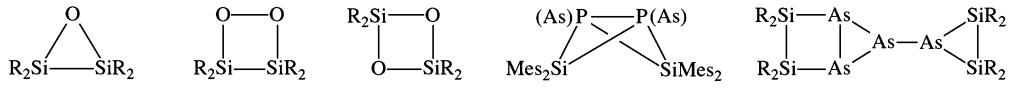


Abb. 15.101

Strukturen. Bezüglich der Strukturen und Bindungsverhältnisse der blassgelben bis roten, oxidationsempfindlichen Disilene sowie Disiline vgl. S. 1080. Die SiSi-Abstände betragen im Falle der Tetraorganyldisilene in der Regel 2.14–2.16 Å, im Falle der Tetrasilyldisilene 2.20–2.25 Å, im Falle von (Abb. 15.100a) 2.17 Å ($d_{Si\text{-}Si}$ = 2.32 Å, ∢SiSiSi = 135°, ∢SiSiSiSi = 51°), von (Abb. 15.100b) 2.18 Å (∢SiSiSi = 137°) von (Abb. 15.100c) 2.14 Å ($d_{Si\text{-}Si}$ = 2.36 Å, ∢SiSiSi ca. 60°), von (Abb. 15.100d) 2.19 Å (∢ zwischen den Ringebenen 78°) und von (e)/(Abb. 15.100e′) 2.17/2.26 Å (nicht planare Si_4-Ringe). Klassische Strukturen mit planarem, nicht verdrilltem Gerüst $\rangle Si{=}Si\langle$ weisen nur wenige Disilene auf (*trans*-RR′Si = SiR′R mit R/R′ = 2,4,6-*i*−$Pr_3C_6H_2$/*t*Bu, *i*Pr_3Si/*i*Pr_3Si, *t*Bu_3Si/Ph, (*t*Bu_3Si)$_2$MeSi/Cl). Meist beobachtet man nichtklassischen Bau mit *trans*-abgewinkelten SiR_2-Gruppen (Faltungswinkel ϕ im Bereich bis 20°) und/oder Verdrillungen der SiR_2-Gruppen (Torsionswinkel τ im Bereich bis 20°). Auch die bisher bekannten Disiline RSi≡SiR sind nichtklassisch mit *trans*-abgewinkeltem, planar-zentralem Gerüst strukturiert (gelbes $Si_2R_2^{**}$ bzw. grünes Si_2R_2': d_{SiSi} /∢SiSiSi = 2.07 Å/148° (ber.) bzw. 2.06 Å/137.4°).

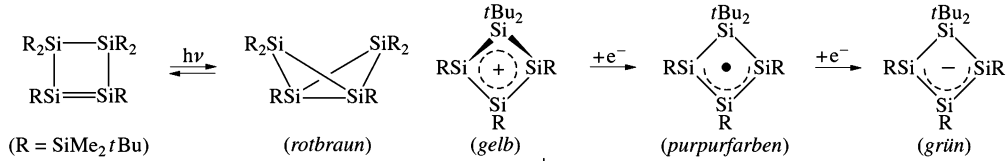


(g) R_4Si_2O (h) $R_4Si_2O_2$ (i) $R_4Si_2O_2$ (k) $Mes_4Si_2E_2$ (l) $R_8Si_4As_4$ (R = Mes)

Abb. 15.102

Eigenschaften. Die Reaktionen der Disilene $R_2Si{=}SiR_2$ (eingehender studiert: tBu$_2$Si=SitBu$_2$, $[(Me_3Si)_2CH]_2Si{=}Si[CH(SiMe_3)_2]_2$, $Mes_2Si{=}SiMes_2$, (tBu$_3$Si)PhSi=SiPh(SitBu$_3$)) gleichen denen der Silene $R_2Si{=}CR_2'$ (vgl. Reaktionsschema, dort), und betreffen im Wesentlichen XY-Additionen (z. B. XY = HOH, HOR, HNR_2, LiR, Hal_2) und Cycloaddition des Typs [2 + 1] (z. B. Reaktionen mit Chalkogenen), [2 + 2] (z. B. Reaktionen mit Ketonen, Ketiminen), [2 + 3] (z. B. Reaktionen mit N_2O, $R'N_3$) und [2 + 4] (z. B. Reaktionen mit organischen Dienen). Die Einwirkung von Sauerstoff $^3O_2$ führt auf dem Wege über (Abb. 15.102g und h) zu cyclischen Dioxiden (Abb. 15.102i), von weißem Pohsphor P_4 zu Bicyclen (Abb. 15.102k) und von gelbem Arsen As_4 zu Bicyclen (Abb. 15.102k) und Tricyclen (Abb. 15.102l).

Erwähnenswert ist des weiteren die zum Bicyclus (Abb. 15.103m) führende Photolyse von (Abb. 15.100e) (thermische Rückreaktion im Dunkeln), sowie die zum Kation (Abb. 15.103n) führende Demethylierung von (Abb. 15.100c) mit Et_3Si^+(⟶ Et_3SiMe); das Kation lässt sich weiter zum isolierbaren (!) Radikal (Abb. 15.103o) und ferner zum Anion (Abb. 15.103p) reduzieren.



(R = $SiMe_2t$Bu) (*rotbraun*) (*gelb*) (*purpurfarben*) (*grün*)
(e) Si_4R_6 (m) Si_4R_6 (n) $[Si_4R_5]^+$ (o) Si_4R_5 (p) $[Si_4R_5]^-$

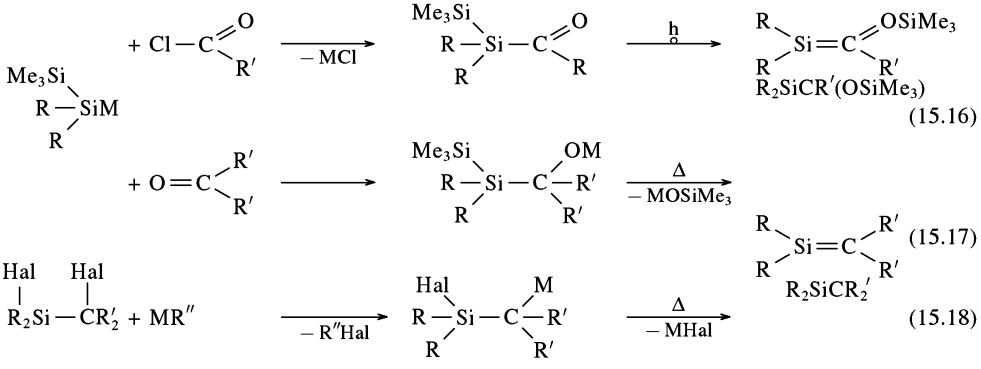
Abb. 15.103

Entsprechend der Disilene liefern auch Disiline Additions- und Cycloadditionsprodukte. Abweichend von den Disilenen bildet $R^{**}Si{\equiv}SiR^{**}$ mit Ethylen $CH_2{=}CH_2$ ein [2 + 2]-Cycloaddukt (Abb. 15.101f). Diese – nach den Orbitalsymmetrieregeln von Woodward und Hoffmann (S. 439) verbotene – Reaktion dokumentiert die hohe Reaktivität der Disiline. Ähnlich wie Alkene (S. 2174) und Silene (s. unten) bilden Disilene mit geeigneten Komplexfragmenten ML_n Disilen-π-Metallkomplexe, z. B. $P_2Pt(\pi\text{-}Si_2Ph_4)$ mit $P_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ oder $(CO)_4Fe(\pi\text{-}Si_2Cl_2(SiMe_2tBu_2)_2)$. Offensichtlich existieren auch Disilan-σ-Metallkomplexe. So koordiniert die SiSi-σ-Bindung des Azadisilirans $Si_2Me_4(NR)$ mit dreigliederigem Si_2N-Ring an Nb im Komplex $Cp_2HNb(Si_2Me_4NR)$.

Silene $R_2Si{=}CR_2'$ und Siline $RSi{\equiv}CR'$. Ähnlich wie Disilen $H_2Si{=}SiH_2$ wird auch Silen (Silaethen, Methylensilan) $H_2Si{=}CH_2$ erst nach Substitution der H-Atome durch raumerfüllende Reste polymerisationsstabil. Mit $(Me_3Si)_2Si{=}CtBu(OSiMe_3)$ konnte im Jahre 1979 erstmals ein relativ stabiles Silaethen $R_2Si{=}CR_2'$ synthetisiert werden (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139), nachdem zuvor bereits viele Verbindungsbeispiele als Zwischenprodukte erzeugt und eigenschaftsmäßig untersucht worden waren (erster Hinweis auf die intermediäre Existenz eines Silaethens, $Me_2Si{=}CH_2$, L. E. Gusel'nikov 1967). Inzwischen ließen sich noch einige weitere Silaethene (z. B. $Me_2Si{=}C(SiMe_3)(SiMetBu_2)$, $(Me_3Si)_2Si{=}$(2-Adamantylen), darüber hinaus Silaallene $R_2Si{=}C{=}CR_2'$, Silafulvene und Silaaromaten gewinnen (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139).

Die Stabilisierung von Silin (Silaethin, Methylinsilan) HSi≡CH durch Austausch der H-Atome gegen sterisch anspruchsvolle Reste dürfte schwieriger sein als die von Silen $H_2Si{=}CH_2$. Nach ab initio Studien wandeln sich nämlich Siline RSi≡CR′ leicht in Methylensilylene :Si=CRR′ um (z. B. HSiCH ⟶ $SiCH_2$: $\Delta H = -138$, $E_a = 25\,kJ\,mol^{-1}$). Elektronegative, siliciumgebundene Reste R wie F, Cl, OR″ erniedrigen jedoch die Umlagerungstendenz RSi≡SiR′ ⟷ :Si=CRR′ sowohl in thermodynamischer als auch in kinetischer Sicht. Ein erster schlüssiger Hinweis auf die Existenz von Silinen, HalSi≡CH (Hal = F, Cl), erbrachte die Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (S. 73), wobei das zu neutralisierende Kation $HalSi{\equiv}CH^+$ durch Elektronenstoß gemäß $Hal_2Si(-CH_2CH_2CH_2-) + e^- \longrightarrow C_2H_4 +$ HHal + $HalSi{\equiv}CH^+ + 2\,e^-$ erzeugt wurde. Hiernach könnten Verbindungen R″O−Si≡C−R′ mit sterisch überladenen Resten R″ und R′ isolierbar werden.

Darstellung. Silene $R_2Si{=}CR'_2$ können wie Phosphaalkene $RP{=}CR'_2$ (S. 937) in einfacher Weise auf dem Wege (15.16) gewonnen werden (Nutzung der Oxophilie des Siliciums; erstmalige Synthese eines Silaethens (vgl. Geschichtliches 2.7)), des weiteren durch MX-Eliminierungen (X z. B. $OSiMe_3$ (15.17), Hal (15.18)):



Auch durch thermische und photochemische Cycloreversionen (z. B. $R_2Si(-CH_2CH_2CH_2-) \longrightarrow R_2Si{=}CH_2 + CH_2{=}CH_2$) bzw. 1,3-Silylwanderungen (z. B. $R_3Si{-}R_2Si{-}CR'{=}C\diagup\diagdown \longrightarrow R_2Si{=}CR'{-}C(SiR_3)\diagup\diagdown$; vgl. auch (15.17)) sind Silaethene zugänglich.

Strukturen. Nach bisherigen Untersuchungen weisen Silene $R_2Si{=}CR'_2$ ein planares $\rangle Si{=}C\langle$-Gerüst mit SiC-Abständen im Bereich 1.70–1.76 Å auf, wobei raumerfüllende Reste an den Doppelbindungsatomen gegebenenfalls eine geringfügige Verdrillung um die SiC-Achse verursachen. Die Strukturen der Silene gleichen damit denen der Ethene und nicht denen der Disilene, die in der Regel *trans*-abgewinkelt gebaut sind (S. 1080). Analoges gilt offenbar nicht für Siline RSi≡CR′, welche – laut Berechnungen – nicht die lineare Struktur der Ethine, sondern den gewinkelten Bau der Disiline (S. 1080) aufweisen.

Eigenschaften. Silene $R_2Si{=}SiR'_2$ stabilisieren sich, falls die Reste R und R′ nicht zu voluminös sind, durch Dimerisierung (Bildung von 1,3-Disilacyclobutanen, in Ausnahmefällen auch von 1,2-Disilacyclobutanen). Als wichtige Reaktionen der Silene seien genannt (vgl. Abb. 15.104): Additionen von Basen, Insertionen in Einfachbindungen, En-Reaktionen mit Alkenen, [2 + 1]-, [2 + 2]-, [2 + 3]- und [2 + 4]-Cycloadditionen an das π-System ungesättigter Verbindungen (dimerisierungslabile Silaethene lassen sich auf diese Weise »abfangen«). Insbesondere – die zur kinetischen Stabilisierung der Silene führende – Basenaddition erfolgt in der Regel reversibel, sodass Donoren wie Ether, Amine, Halogenid-Ionen hinsichtlich der Silene als »Speicher« wirken. Mit geeigneten Komplexfragmenten bilden – selbst labile – Silene darüber hinaus isolierbare Silen-π-Metallkomplexe (vgl. Abb. 15.104). Ein Beispiel bietet die Verbindung $Cp^*(Cy_3P)HRu(\pi\text{-}Ph_2Si{=}CH_2)$.

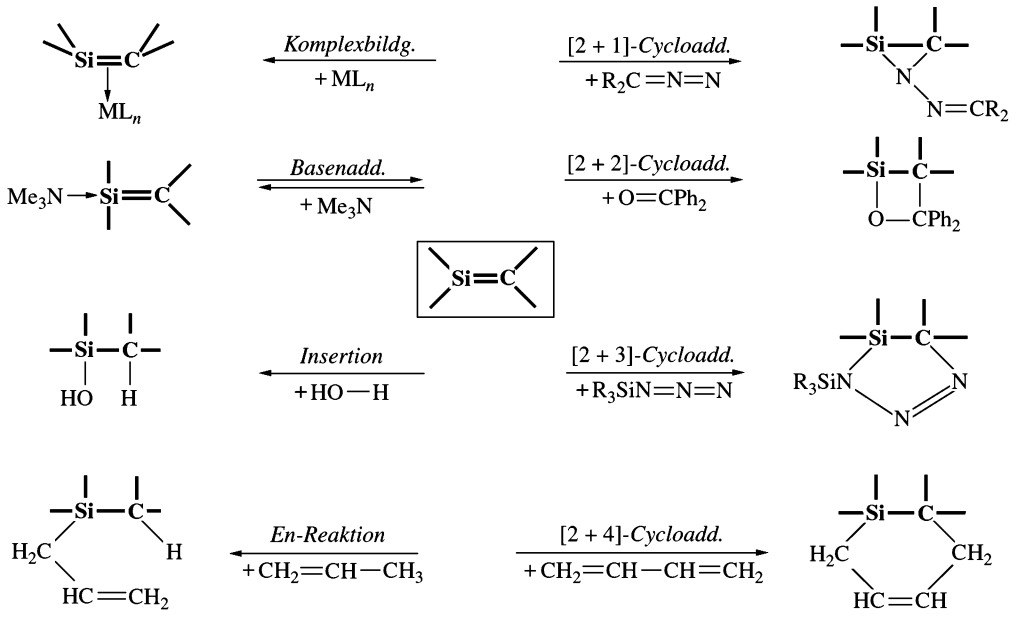
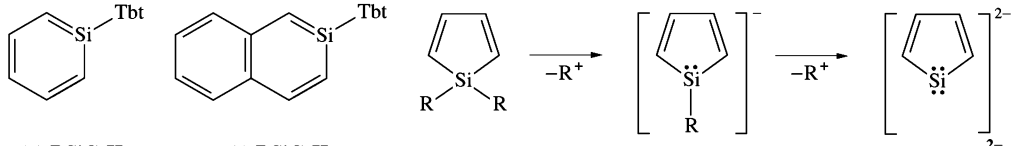


Abb. 15.104

Doppelbindungen des Typs $\rangle Si{=}C\langle$ enthalten auch Silaaromaten. Isolierbar sind etwa das Silabenzol (Abb. 15.105q) sowie das Silanaphthalin (Abb. 15.105r) (Tbt = 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi = $CH(SiMe_3)_2$). Die aus substituierten Silolen (s) zugänglichen Silol-Anionen (Abb. 15.105t) (z. B. $Me_4C_4SiHal(SiMe_3) + M \longrightarrow Me_4C_4Si(SiMe_3)^- + MHal$) enthalten pyramidale Si-Atome mit vergleichsweise geringer Ringaromatizität (vgl. isoelektronische Phosphole, S. 937). Demgegenüber weisen Silol-Dianionen (Abb. 15.105u) wie $Me_4C_4Si^{2-}$ (Gegenionen: $K(Krone)^+$; gewinnbar durch Dehalogenierung von $Me_4C_4SiCl_2$) aromatischen Charakter auf (CC-Bindungen anders als in Abb. 15.105s und t gleich lang.



(q) **$RSiC_5H_5$** (r) **$RSiC_9H_7$** (s) **$R_2SiC_4H_4$** (t) **$[RSiC_4H_4]^-$** (u) **$[SiC_4H_4]^{2-}$**

Abb. 15.105

Iminosilane $R_2Si{=}NR'$ und Nitridosilane $RSi{\equiv}N$. Einige wichtige Darstellungswege Iminosilanen (Silaniminen, Silaketiminen) fasst nachfolgendes Reaktionsschema zusammen (s. Abb. 15.106). Die Reaktion von tBu$_2$ClSiN$_3$ mit NaSitBu$_3$ führte erstmals zu einem isolierbaren Silanimin, tBu$_2$Si=N−SitBu$_3$ (vgl. Geschichtliches auf Seite 1139). Photolysiert man nicht Monoazide R_3SiN_3, sondern Diazide $R_2Si(N_3)_2$ bzw. Triazide $RSi(N_3)_3$, so bilden sich gegebenenfalls Bis(imino)silane RN=Si=NR bzw. Nitridosilane RSi≡N als Intermediate, die durch geeignete Reaktanden abfangbar und dadurch nachweisbar sind, z. B.: $(Me_3Si)_2Si(N_3)_2 \longrightarrow 2\,N_2 + Me_3SiN{=}Si{=}NSiMe_3$ (+ 2 $Me_3SiOMe \longrightarrow (Me_3Si)_2N{-}Si(OMe)_2{-}N(SiMe_3)_2$), $PhSi(N_3)_3 \longrightarrow 4\,N_2 + PhSi{\equiv}N \longrightarrow 4\,N_2 + Si{=}NPh$ (+ 2 tBuOH $\longrightarrow Ph(t\text{BuO})_2Si{-}NH_2$ sowie $(t\text{BuO})_2HSi{-}NHPh$).

Strukturen. tBu$_2$Si=N−SitBu$_3$ weist ein planares C_2SiNSi-Gerüst mit fast linearer SiNSi-Gruppierung auf ($d_{Si=N}$ = 1.568 Å, ∢SiNSi 177.8°; analog gebaut ist tBu$_2$Si=N−SiPhtBu$_2$).

Eigenschaften. Die Reaktionen der Silanimine $R_2Si{=}NR'$ gleichen jenen der Silene $R_2Si{=}CR'_2$ (vgl. Abb. 15.106) und betreffen im Wesentlichen XY-Additionen sowie Cycloadditionen. Auch existieren π-Komplexe der Silanimine.

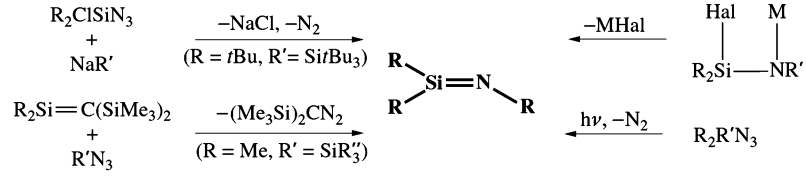


Abb. 15.106

Sonstige ungesättigte Silane. Analog Silenen $R_2Si{=}CR'_2$ und Disilenen $R_2Si{=}SiR_2$ ließ sich mit $Mes_2Si{=}GeMes_2$ auch ein Silgermen $R_2Si{=}GeR'_2$ synthetisieren und isolieren (gewinnbar durch Photolyse des Disilagermirans Si_2GeMes_6) sowie ein Silstannen (tBu$_2$MeSi)$_2$Si=SnTip$_2$ (gewinnbar aus (tBu$_2$MeSi)$_2$SiLi$_2$ und Tip$_2$SnCl$_2$ mit Tip = 2,4,6-iPrC$_6$H$_2$). Als isolierbare Homologen der Iminosilane $R_2Si{=}NR'$ sei das Phosphimino- sowie Arsiminosilan (Tip)tBuSi=ESiiPr$_3$ genannt (E = P, As; Tip = 2,4,6-iPrC$_6$H$_2$; Gewinnung durch LiF-Eliminierung; $d_{Si=P/Si=As}$ = 2.062/2.164 Å; ∢SiPSi/SiAsSi = 112.8/110.9°; trigonal-planare Koordination des ungesättigten Si-Atoms). Erstaunlicherweise entsteht Z- und E−RR'Si=PH (R = SitBu$_3$, R' = Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_2$) als »halber« Phosphimino-Stammkörper $H_2Si{=}PH$ durch Einwirkung von Li-Bu auf RR'SiF−PH$_2$ in Hexan in Form gelbgrüner, in siedendem Toluol thermostabiler Kristalle (planares Gerüst; $d_{Si=P}$ = 2.094 Å; ∢CSiSi 120.3°). Das »Phosphasilan« lässt sich mit ZnMe$_2$ in Gegenwart von tmeda = Me$_2$NCH$_2$CH$_2$NMe$_2$ bei −78 °C metallieren: RR'Si=PH + ZnMe$_2$ / tmeda ⟶ CH$_4$ + RR'Si=P−ZnMe(tmeda) (orangefarben). Bisher ließen sich Silanone (Oxosilane) $R_2Si{=}O$ nur als Reaktionszwischenprodukte erzeugen und durch geeignete Reaktanden abfangen und dadurch nachweisen. Demgegenüber gelang die Isolierung eines Silanthions (Thiosilan) $R_2Si{=}S$ durch Thermolyse der aus (Tbt)(Tip)Si (S. 1151) mit Schwefel zugänglichen Verbindung (Tbt)(Tip)SiS$_4$ mit SiS$_4$-Fünfring (Tbt = 2,4,6-Dsi$_3$C$_6$H$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$; Tip = 2,4,6-iPrC$_6$H$_2$). Gelbes, kristallines (Tbt)(Tip)Si=S enthält ein planares C_2SiS-Gerüst ($d_{Si=S}$ = 1.948 Å). Auf entsprechendem Wege entsteht offensichtlich aus (Tbt)(Tip)Si und Selen das rote Silanselenon (Selenosilan) (Tbt)(Tip)Si=Se.

3 Das Germanium, Zinn und Blei

3.1 Die Elemente Germanium, Zinn, Blei

Geschichtliches. Entdeckt wurde »Germanium« im Jahre 1886 von dem deutschen Chemiker Clemens Winkler (1838–1904). Diesem war bei der Analyse eines bei Freiberg in Sachsen aufgefundenen silberreichen Minerals (Argyrodit) aufgefallen, dass die Summe der darin gefundenen Bestandteile stets einen Fehlbetrag von 7 % ergab, ohne dass sich bei planmäßiger Suche ein noch in Frage kommendes Element nachweisen ließ. Die eingehende Nachprüfung dieses Ergebnisses führte dann zu der Erkenntnis, dass das Mineral ein bis dahin noch unbekanntes Element enthält, dem Winkler wegen der Entdeckung in Deutschland den Namen Germanium gab (auf ähnliche Weise wie Ge wurde das Element Li durch J. A. Arfredson 1817 entdeckt, vgl. S. 1483). Elementares Germanium wurde im gleichen Jahr durch Reduktion des aus Argyrodit erhältlichen Sulfids mit Wasserstoff gewonnen. – Zinn ist in Form von Bronze (Cu/Sn-Legierung) seit ca. 3500 v. Chr. bekannt (Waffen- und Werk-

zeugfunde in Mesopotamien). Kupferfreies Zinn wurde offenbar in China und Japan bereits um 1800 v. Chr. gewonnen (Funde von Zinngegenständen). Der Name Zinn bzw. tin (engl.) geht auf die alten Bezeichnungen »Zin« (althochdeutsch) bzw. »tin« (altnordisch), das Symbol Sn (eingeführt von J. J. Berzelius) auf die lateinische Bezeichnung »stannum« für das Metall zurück. – Elementares Blei war bereits den ältesten Kulturvölkern (z. B. in Ägypten, Vorderasien, Spanien, Mitteleuropa) um 3000 v. Chr. als Grundstoff für Gebrauchsgegenstände bekannt. Entsprechend alt ist die Kunde von Bleivergiftungen (siehe Physiologisches). Der deutsche Name Blei (engl.: lead; franz.: plomb; ital.: piombo) leitet sich ab von bhlei (indogerm.) = schimmern, leuchten, glänzen, das Symbol Pb von der lateinischen Bezeichnung plumbum für das Metall.

i **Physiologisches.** Germanium, ein nicht essentielles Element, ist wie Silicium ungiftig. Man findet es in manchen Pflanzen angereichert vor. – Zinn, ein für den Menschen essentielles Element, ist in pflanzlichen und tierischen Geweben weit verbreitet (Mensch: ca. $2\,mg\,kg^{-1}$). Ein Mangel kann Appetitlosigkeit, Haarausfall und Akne hervorrufen. Selbst größere Mengen an Zinnsalzen (MAK-Wert = 2 mg Sn pro m^3 führen aber nur vorübergehend zu Verdauungsstörungen, weshalb man Zinngeschirr (Teller, Becher, Krüge) bedenkenlos verwenden kann (für Völker, die wie einige Indianerstämme nie mit Zinngeschirr in Berührung kamen, wirkt Zinn vergleichsweise giftig). Höhere Giftigkeit kommt dem Zinnwasserstoff sowie organischen Zinnverbindungen zu. – Sowohl elementares wie gebundenes Blei wirken für Organismen giftig (MAK-Wert: 0.1 mg pro m^3; menschliches Gewebe enthält ca. 0.5 mg pro kg), indem es u. a. die Synthese des Hämoglobins, des Chlorophylls, einer Reihe von Enzymen oder Proteinen hemmt. Wegen der geringen Bleiresorption treten akute Bleivergiftungen beim Menschen allerdings nur bei Aufnahme sehr hoher Bleidosen auf (Folge: Erbrechen, Koliken, Kollaps, Tod). Chronische Bleiexpositionen (Pb^{2+} -Ablagerung in Knochen, Zähnen, Haaren) führen zur »Bleikrankheit« (Folge: Müdigkeit, Appetitlosigkeit, Kopfschmerzen, Koliken, Hautblässe, Anämie, Muskelschwäche, Nierenentzündung, Ablagerung von PbS als »Bleisaum« am Zahnfleischrand). Eine längere Berührung des Menschen mit Blei oder dessen Verbindungen (Verwendung von Bleigeschirr, -farben, -glasuren; Einsatz von Bleitetraethyl im Benzin) ist daher tunlichst zu vermeiden (vielfach wird der Untergang der Römer, die Blei u. a. für Küchengeräte und Wasserrohrleitungen nutzten und bis zu 60 000 Tonnen Blei pro Jahr produzierten, auf chronische Vergiftungen durch Blei zurückgeführt).

Nachfolgend werden zunächst Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften und Verwendung von Germanium, Zinn und Blei, dann ionogene und allotrope Formen dieser Elemente besprochen. Bezüglich der Geschichte und Physiologie von Germanium, Zinn und Blei vgl. Historisches, Physiologisches.

3.1.1 Vorkommen

In der Natur kommt Germanium hauptsächlich in Form von Sulfiden (Thiogermanaten) in Gestalt seltener Mineralien wie »Argyrodit« Ag_8GeS_6 (= »$4\,Ag_2S \cdot GeS_2$«) und »Germanit« $Cu_6FeGe_2S_8$ (= »$3\,Cu_2S \cdot FeS \cdot 2\,GeS_2$«) vor. – Das schon im Altertum genutzte Zinn findet sich gediegen nur selten, gebunden häufig in Form von Oxiden und Sulfiden. Das wichtigste Zinnerz ist der »Zinnstein« SnO_2 (»Kassiterit«; von griech. Kassiteros = Zinn). Die Hauptfundstätten liegen auf der malaiischen Halbinsel (Kuantan), in Indonesien (Malaka, Inseln Bangka und Belitung), auf dem Hochplateau von Bolivien sowie in Russland, Thailand, China. Weiterhin kommt das Zinn noch als »Zinnkies« (»Stannin«) Cu_2FeSnS_4 (= »$Cu_2S \cdot FeS \cdot SnS_2$«) vor. – Wie Zinn findet sich auch Blei selten gediegen. Gebunden kommt es ausschließlich in Form von Blei(II)-Verbindungen (Sulfide, Salze) vor. Das wichtigste und meistverbreitete Bleierz ist der »Bleiglanz« (»Galenit«) PbS, welcher graphitfarbene, metallisch glänzende, meist würfelförmige Kristalle bildet. Seltener ist das Vorkommen als »Weißbleierz« (»Cerussit«) $PbCO_3$, »Rotbleierz« (»Krokoit«) $PbCrO_4$, »Gelbbleierz« (»Wulfenit«) $PbMoO_4$, »Scheelbleierz« (»Stolzit«) $PbWO_4$, »Anglesit« (»Bleivitriol«) $PbSO_4$ und »Boulangerit« $Pb_5Sb_4S_{11}$ (= »$5\,PbS \cdot 2\,Sb_2S_3$«).

Isotope (vgl. Anhang III). Natürliches Germanium $_{32}Ge$ besteht aus den 4 Isotopen mit den Massenzahlen (in Klammern: Häufigkeit) 70 (20.5-%), 72 (27.4-%), 73 (7.8-%), 74 (36.5-%),

natürliches Zinn $_{50}$Sn aus den 10 Isotopen mit den Massenzahlen 112 (1-%), 114 (0.7-%), 115 (0.4-%), 116 (14.7-%), 117 (7.7-%), 118 (24.3-%), 119 (8.6-%), 120 (32.4-%), 122 (4.6-%), 124 (5.6-%), natürliches Blei $_{82}$Pb aus den 4 Isotopen mit den Massenzahlen 204 (1.4-%), 206 (24.1-%), 207 (22.1-%), 208 (52.4-%). Für NMR-spektroskopische Untersuchungen nutzt man die künstlich erzeugten Nuklide ^{73}Ge, ^{115,117,119}Sn, ^{207}Pb, für Tracerexperimente die künstlich erzeugten Nuklide ^{76}Ge (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 287$ Tage), ^{71}Ge (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 11.4$ Tage), ^{77}Ge (β^--Strahler; $\tau_{½} = 11.3$ Sekunden), ^{113}Sn (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 115$ Tage), ^{121}Sn (β^--Strahler; $\tau_{½} = 27.5$ Stunden), ^{210}Pb (β^--Strahler; $\tau_{½} = 20.4$ Jahre).

3.1.2 Darstellung

Zur Darstellung von Germanium dienen insbesondere die GeO_2-haltigen Rauchgase der Zinkerzaufbereitung (s. dort). Zur Anreicherung von GeO_2 löst man aus dem Flugstaub mit Schwefelsäure zunächst GeO_2 zusammen mit ZnO heraus und fällt dann aus der H_2SO_4-Lösung durch Zugabe von Natronlauge bei pH = 5 ein Gemisch der Oxide GeO_2 und ZnO (Ge-Anreicherung von 2 auf 10 %). Zur Abtrennung von GeO_2 führt man GeO_2/ZnO mit Salzsäure in ein Gemisch der Chloride $GeCl_4$ und $ZnCl_2$ über, destilliert das flüchtige Tetrachlorid $GeCl_4$ ab (Sdp. 83.1 °C; $ZnCl_2$ siedet bei 756 °C), reinigt $GeCl_4$ durch wiederholte Destillation und hydrolysiert es schließlich zum Dioxid GeO_2, das sich mit Wasserstoff leicht zum Germanium reduzieren lässt. Die Hochreinigung von Ge kann durch das Zonenschmelzverfahren (S. 1064) erfolgen.

Zur Darstellung des Zinns aus dem Zinnstein wird dieser durch Rösten von Verunreinigungen wie Schwefel und Arsen befreit und dann durch Erhitzen mit Koks in Schacht- oder Flammöfen reduziert:

$$360\,\text{kJ} + SnO_2 + 2\,C \longrightarrow Sn + 2\,CO\,.$$

Das so gewonnene Rohzinn ist in der Hauptsache noch stark durch Eisen verunreinigt. Um es von diesem zu befreien, erhitzt man es unter Luftkontakt ganz wenig über seinen Schmelzpunkt. Dabei kommt nur das reine Zinn zum Schmelzen und läuft auf einer schrägen Unterlage ab (»Seigern«), während das Eisen in Form einer schwer schmelzbaren Legierung mit Zinn bzw. in Form von Eisenoxid zurückbleibt. Wichtig ist auch die Wiedergewinnung des Zinns aus Abfällen von verzinntem Eisenblech (»Weißblech«). Sie erfolgt heute meist auf elektrolytischem Wege (elektrolytische Auflösung der Weißblechabfälle und elektrolytische Wiederabscheidung des Zinns).

Für die technische Darstellung von Blei dient fast ausschließlich der Bleiglanz als Ausgangsmaterial. Die Verarbeitung des Bleiglanzes erfolgt dabei in der Hauptsache nach dem so genannten »Röstreduktionsverfahren«. Daneben ist auch das »Röstreaktionsverfahren« in Anwendung.

Beim Röstreduktionsverfahren wird das Bleisulfid durch Rösten möglichst vollständig in Bleioxid PbO übergeführt, indem man bei Rotglut Luft hindurchbläst oder -saugt, wobei das einmal entzündete PbS von selbst weiterbrennt. Das so durch »Verblaserösten« erhaltene PbO wird im Schachtofen (Hochofen) mit Koks bzw. dem durch Verbrennung daraus entstehenden Kohlenoxid zu Blei reduziert:

$$PbS + \tfrac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow PbO + SO_2 \quad \text{(»Röstarbeit«)},$$
$$PbO + CO \longrightarrow Pb + CO_2 \quad \text{(»Reduktionsarbeit«)}.$$

Beim Röstreaktionsverfahren wird der Bleiglanz unvollständig in der Weise geröstet, dass nur zwei Drittel des Sulfids in Oxid (bzw. Sulfat) übergehen, der Rest unverändert bleibt. Das entstehende Produkt wird dann unter Luftabschluss auf dem »Herd« weiter erhitzt, wobei sich Bleisulfid und Bleioxid (bzw. Bleisulfat) zu metallischem Blei umsetzen:

$$3\,PbS + 3\,O_2 \longrightarrow PbS + 2\,PbO + 2\,SO_2 \quad \text{(»Röstarbeit«)},$$
$$PbS + 2\,PbO \longrightarrow 3\,Pb + SO_2 \quad \text{(»Reaktionsarbeit«)}.$$

Das nach einem dieser Verfahren erhaltene »Werkblei« enthält noch Verunreinigungen wie Kupfer, Silber, Gold, Zink, Arsen, Antimon, Zinn, Schwefel; und zwar enthält es in der Regel bis 1 % Silber und Gold sowie 1–2 % andere Metalle. Die Abtrennung dieser Verunreinigungen erfolgt durch Schmelzen unter Luftzutritt. Hierbei kommen Arsen, Antimon und Zinn als Bleiarsenat, -antimonat und -stannat an die Oberfläche und werden als »Antimonabstrich« abgezogen, während Kupfer mit Blei eine verhältnismäßig schwer schmelzende Legierung bildet, die sich gleichfalls abscheidet und dabei allen Schwefel aus dem Blei aufnimmt. Die Entsilberung des Werkbleis, die für die Silbergewinnung von großer Bedeutung ist, wird beim Silber besprochen (S. 1710). Auch auf elektrolytischem Wege kann Werkblei gereinigt werden.

Scheidet man Blei aus Salzlösungen (z. B. Nitrat- oder Acetatlösungen) elektrolytisch ($Pb^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Pb$) oder durch Zink ($Pb^{2+} + Zn \longrightarrow Pb + Zn^{2+}$) ab, so setzt es sich in Form einer verästelten kristallinen Masse (»Bleibaum«) oder auch schwammartig (»Bleischwamm«) ab (vgl. hierzu Überspannung).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Germanium (»α-Germanium«) ist ein grauweißer, in Form von Oktaedern ausgezeichnet kristallisierender, sehr spröder Feststoff (Dichte $= 5.323\,g\,cm^{-3}$ vom Schmelzpunkt 937.4 °C und Siedepunkt 2830 °C. Seine Struktur entspricht der des ebenfalls kubisch kristallisierenden Diamanten (GeGe-Abstand: 2.445 Å). Es leitet als Halbleiter wie Silicium den elektrischen Strom (Diamant/Graphit ist ein Isolator/Halbmetall, α-Zinn ein Halbmetall, β-Zinn wie Blei ein Metall).

Durch Einwirkung sehr hoher Drücke (120 000 bar) ist noch eine spezifisch dichtere, elektrisch leitende tetragonale Hochdruckmodifikation des Germaniums (»β-Germanium«; Dichte $= 5.88\,g\,cm^{-3}$ synthetisierbar, die beim Erwärmen in das normale kubische Germanium übergeht und die die gleiche Struktur wie das metallische β-Zinn (s. unten) besitzt (GeGe-Abstände: 2.533 und 2.692 Å). Neben β-Germanium kennt man als weitere, unter bestimmten Bedingungen (Druck, Temperatur) erhältliche, metastabile Modifikationen »γ«- sowie »δ-Germanium« (vgl. Silicium, S. 1065).

Durch Abschrecken einer Germaniumschmelze oder durch Aufdampfen von Germanium auf gekühlte Flächen erhält man »amorphes Germanium«. In diesem ist im Allgemeinen jedes Germaniumatom wie in der kristallisierten Phase von vier anderen tetraedrisch umgeben, jedoch ist die Verknüpfung dieser Tetraeder eine unregelmäßige. Da sich nur in einer geordneten Struktur alle Valenzen gegenseitig absättigen können, sind in der amorphen Phase freie Valenzen vorhanden. Die amorphe Phase ist dementsprechend nur beständig, wenn diese Valenzen durch Sauerstoff oder andere Atome abgesättigt sind. Eine abgeschreckte, glasig erstarrte Schmelze extrem gereinigten Germaniums dagegen ist instabil und wandelt sich nach einiger Zeit plötzlich unter starker Wärmeentwicklung in kristallisiertes Germanium um (vgl. explosives Antimon, S. 945).

In der Schmelze ist das Netzwerk aus vierbindigen Germaniumatomen nicht mehr beständig. Hier umgibt sich jedes Germaniumatom im Mittel mit 8 anderen Atomen. Das Germanium wird dadurch metallähnlicher, da für Metalle, sowohl in der kristallisierten Form wie in der Schmelze, eine hohe Koordinationszahl charakteristisch ist. Der GeGe-Abstand ist gegenüber dem kristallisierten Zustand von 2.45 auf 2.70 Å aufgeweitet. Gleichwohl bedingt die höhere Koordinationszahl in der Schmelze eine bessere Raumerfüllung als in der diamantartigen α-Germanium-Form. Germanium dehnt sich daher wie Wasser beim Erstarren aus.

Zinn ist ein silberweißes, stark glänzendes, bei 231.91 °C schmelzendes und bei 2687 °C siedendes Metall (elektrische Leitfähigkeit: $9.1 \cdot 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Es ist von geringer Härte, aber bedeutender Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit; daher lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur zu sehr dünnen Blättern (»Zinnfolie«, »Stanniol«) auswalzen. Bei 100 °C kann man es zu Draht ausziehen.

Aus dem Schmelzfluss erstarrt Zinn gewöhnlich in tetragonalen Kristallen (»β-Zinn«, »weißes Zinn«). Das kristalline Gefüge kommt deutlich zum Vorschein, wenn man die Oberfläche mit Salzsäure anätzt; es erscheinen dann eisblumenartige Zeichnungen (»moiriertes Zinn«). Beim Biegen von Zinn vernimmt man ein eigentümliches Knirschen (»Zinngeschrei«); es rührt von der Reibung der Kriställchen aneinander her. Die Dichte des β-Zinns beträgt 7.285 g cm^{-3}. Jedes Sn-Atom ist im Kristall (verzerrte dichteste Sn-Atompackung) verzerrt-oktaedrisch von 6 anderen Sn-Atomen (4 im Abstand von 3.016, 2 im Abstand von 3.175 Å) umgeben. Unterhalb von 13.2 °C wandelt sich das metallische β-Zinn in eine halbmetallische Modifikation um:

$$2.09\,\text{kJ} + \alpha\text{-Zinn} \underset{<13.2\,^\circ\text{C}}{\overset{>13.2\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons}} \beta\text{-Zinn}.$$

Dieses kubische »α-Zinn« (Dichte 5.769 g cm^{-3}) stellt gewöhnlich ein graues Pulver dar (»graues Zinn«) und kristallisiert im kubischen Diamantgitter (SnSn-Abstand: 2.810 Å).

Der unter Abgabe von 2.09 kJ mol^{-1} erfolgende Übergang von weißem, dichterem β-Zinn in graues, weniger dichtes α-Zinn unterhalb von 13.2 °C erfolgt für gewöhnlich mit äußerst kleiner Geschwindigkeit.

Haben sich aber – z. B. bei anhaltender großer Kälte – erst einmal an vereinzelten Stellen des Zinns graue Pusteln von pulvrigem grauem Zinn gebildet, so wirken die Staubteilchen des grauen Zinns als Kristallisationskeime für andere Stellen, sodass sich die zerstörende Umwandlung wie eine ansteckende Krankheit (»Zinnpest«) weiter ausbreitet. Die Neigung zur Umwandlung ist naturgemäß um so größer, je tiefer man unter 13.2 °C abkühlt. Andererseits nimmt mit fallender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Daher existiert eine Temperatur, bei der die Umwandlungsgeschwindigkeit ein Maximum erreicht: sie liegt bei etwa –48 °C. Durch Berühren mit einer alkoholischen Lösung von Pinksalz, $(NH_4)_2[SnCl_6]$, lässt sich die Umwandlung beschleunigen.

Blei ist ein bläulich-graues, weiches und dehnbares Schwermetall (Dichte: 11.34 g cm^{-3} vom Schmelzpunkt 327.43 °C und Siedepunkt 1751 °C (elektrische Leitfähigkeit: $4.8 \cdot 10^4\,\Omega^{-1}\,\text{cm}^{-1}$. Es kristallisiert mit kubisch-dichtester Packung der Pb-Atome (PbPb-Abstand 3.49 Å; ber. für Pb–Pb-Einfachbindung: 2.88 Å; vgl. hierzu relativistische Effekte (S. 372). Eine Diamantform wie beim Zinn ist hier nicht bekannt, worin sich die Instabilität der kovalenten Pb–Pb-Bindung und der Vierbindigkeit des Bleis dokumentiert. Wegen seiner geringen Härte und großen Dehnbarkeit lässt sich Blei leicht zu Blech auswalzen und zu Drähten ausziehen. Die Drähte haben aber nur geringe Festigkeit.

3.1.4 Chemische Eigenschaften

Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich kompaktes Germanium an der Luft unverändert. Oberhalb Rotglut verbrennt es unter Bildung eines weißen Rauches zu Germaniumdioxid GeO_2 ($\Delta H_f = -551.4\,\text{kJ mol}^{-1}$. In nichtoxidierenden Säuren, wie Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, ist Germanium unlöslich; von oxidierenden Säuren, wie konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure, wird es in das Dioxid übergeführt. Verdünnte Kalilauge greift es kaum an.

Das Zinn ist bei gewöhnlicher Temperatur gegen Luft und Wasser beständig. Erst bei starkem Erhitzen – besonders als feinverteiltes Pulver – verbrennt es an der Luft mit intensiv weißem Licht (ΔH_f von $SnO_2 = -581.1\,\text{kJ mol}^{-1}$) zu Zinndioxid SnO_2 (»Zinnasche«). Mit den freien Halogenen verbindet sich Zinn zu den Tetrahalogeniden SnX_4 (X = Halogen). Ebenso verbindet es sich beim Erhitzen mit manchen anderen Nichtmetallen (z. B. Schwefel und Phosphor).

Gegen schwache Säuren und Basen ist Zinn recht beständig. Dagegen wird es von starken Säuren unter Bildung von Sn(II)- und von starken Basen unter Bildung von Sn(IV)-Verbindungen angegriffen. So löst es sich in Salzsäure bzw. heißer Alkalilauge unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinn(II)-chlorid bzw. Hexahydroxostannaten $M_2[Sn(OH)_6]$:

$$Sn + 2\,HCl \longrightarrow SnCl_2 + H_2; \qquad Sn + 4\,HOH + 2\,OH^- \longrightarrow [Sn(OH)_6]^{2-} + 2\,H_2.$$

Frische Schnittflächen von Blei zeigen starken Glanz. Die glänzende Metalloberfläche läuft aber an der Luft schnell mattblaugrau an, da sie sich mit einer dünnen Schicht von Bleioxid überzieht; diese Oxidschicht schützt das darunterliegende Metall vor weiterer oxidativer Zerstörung. Feinverteiltes Blei dagegen entzündet sich an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur von selbst (»pyrophores Blei«). Beim Schmelzen von kompaktem Blei an der Luft bedeckt sich das Blei zunächst mit einer grauen Oxidschicht (»Bleiasche«), welche bei fortgesetztem Erhitzen zunächst in gelbe Bleiglätte PbO und dann in rote Mennige Pb_3O_4 (= »$2\,PbO \cdot PbO_2$«) übergeht. Auch mit anderen Nichtmetallen als Sauerstoff, z. B. mit Schwefel und mit den Halogenen, vereinigt sich das Blei in der Hitze direkt.

Destilliertes und luftfreies Wasser greift Blei nicht an. Dagegen wird Blei bei Gegenwart von Luftsauerstoff von Wasser langsam in Blei(II)-Verbindungen übergeführt; schematisch:

$$Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2\,.$$

Diese Einwirkung von Luft und Wasser ist deshalb von Bedeutung, weil Wasser vielfach durch bleierne Röhren geleitet wird, was bei der Giftigkeit der Bleiverbindungen nach Genuss des Wassers zu Gesundheitsschädigungen führen kann. Kohlensäurehaltiges Wasser löst Blei mit der Zeit als Bleihydrogencarbonat auf: $Pb + \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2\,CO_2 \longrightarrow Pb(HCO_3)_2$. Gegenüber Säuren wie Schwefelsäure, Salzsäure oder Flusssäure, welche mit Blei schwerlösliche Salze (Bleisulfat, Bleichlorid, Bleifluorid) bilden, ist Blei beständig, da sich auf der Oberfläche sogleich ein schwerlöslicher, schützender Überzug bildet ($Pb + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2$). Säuren, bei denen dies nicht der Fall ist, greifen Blei an; im Falle oxidierender Säuren (Salpetersäure) erfolgt dabei die Auflösung unter Bildung von Blei(II)-Salz leicht und direkt, im Falle nichtoxidierender Säuren (Essigsäure) bei Zutritt von Luftsauerstoff. In heißen Laugen löst sich Blei unter Bildung von Plumbiten.

3.1.5 Verwendung, Legierungen

Eine breite Anwendung findet Germanium (Weltjahresproduktion: Hundert Kilotonnenmaßstab) in der Transistortechnologie sowie für optische Geräte (Fenster, Prismen, Linsen; Ge ist für infrarotes Licht durchlässig). Darüber hinaus nutzt man es u. a. für Speziallegierungen, Supraleiter, Dehnungsmessstreifen und – in Form von Magnesiumgermanat – als Leuchtstoff.

Wegen seiner Beständigkeit an feuchter Luft und gegen schwache Säuren sowie Alkalilaugen wird Zinn (Weltjahresproduktion: 200 Kilotonnenmaßstab) als Material für Teller, Kannen und Becher sowie zum Überziehen anderer Metalle verwendet, die in dieser Hinsicht weniger beständig sind. So wird vor allem Eisenblech verzinnt, um es vor dem Rosten zu schützen (vgl. S. 1944); es heißt dann »Weißblech«. Die Verzinnung wird einfach in der Weise ausgeführt, dass man das mit verdünnter Schwefelsäure gereinigte Eisenblech in geschmolzenes Zinn eintaucht.

Während reines Zinn heute nur noch wenig benutzt wird, sind Zinnlegierungen vielfach in Gebrauch. Wichtige Zinnlegierungen sind z. B. die Bronzen, das Britanniametall, das Weichlot und zahlreiche Lagermetalle. Lagermetalle (»Babbitt-Metalle«, benannt nach dem Metallurgen I. Babbitt) sind Legierungen, aus denen die Achsenlager für Maschinenwellen usw. hergestellt werden. Ihr Hauptbestandteil kann Zinn oder Kupfer oder Blei sein. Die Zinn- oder Weißguss-Lagermetalle (über die Blei- und Kupfer-Lagermetalle s. unten bzw. S. 1692) enthalten 50–90-% Zinn, 7–20-% Antimon und meist einige Prozente Kupfer. Das Weichlot oder Schnelllot besteht aus 40–70-% Zinn und 60–30-% Blei. Man benutzt es wegen seiner leichten Schmelzbarkeit (den niedrigsten Schmelzpunkt von 181 °C besitzt eine Legierung von 64 % Sn und 36 % Pb) zum Löten, d. h. zum metallischen Verbinden von Metallteilen (zur besseren Schmelzbarkeit wird dem Lot gegebenenfalls Cd, Ga, In oder Bi zugesetzt). Zum Löten von Gefäßen wie Konservendosen, die zur Aufbewahrung von Nahrungsmitteln dienen, dürfen wegen der Gesundheitsschädlichkeit des Bleis nur Lote mit höchstens 10 % Blei verwendet werden. Unter Britanniametall versteht man Legierungen von 88–90-% Zinn, 10–8-% Antimon und 2 % Kupfer.

Sie dienen zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen wie z. B. Tischgeschirr, aber auch als Metall für Orgelpfeifen. Die Bronzen sind Kupfer-Zinn-Legierungen und werden beim Kupfer besprochen (S. 1692). Für supraleitende Magneten verwendet man die Legierung Nb_3Sn.

Die Verwendung von Blei (Weltjahresproduktion: 10 Megatonnenmaßstab) beruht insbesondere auf seiner beachtlichen Korrosionsbeständigkeit gegenüber Mineralsäuren, Atmosphärilien und Salzen. Von Bedeutung für seine Anwendung sind darüber hinaus seine leichte Verformbarkeit, sein niedriger Schmelzpunkt, seine hohe Dichte und seine geringe Härte. So dient es z. B. zur Herstellung von Behältern und Röhren für aggressive Flüssigkeiten, als Akkumulatorenmaterial, als Kabelummantelung, als Heizbad-Flüssigkeit, als Verbundmaterial für Metalle, zur Herstellung von Flintenschrot. Im Strahlenschutz wird es zur Absorption von Röntgen- und Gammastrahlen eingesetzt. Wichtig ist das Blei ferner als Elektrode in Bleiakkumulatoren sowie als Ausgangsstoff einer Reihe von Bleiverbindungen (z. B. Bleitetraethyl, Bleilegierungen).

Unter den wichtigeren Bleilegierungen seien erwähnt das Letternmetall und die Blei-Lagermetalle. Das Letternmetall (Schriftmetall) enthält gewöhnlich 70–90 % Blei, daneben Antimon und meist auch etwas Zinn. Die Blei-Lagermetalle enthalten gewöhnlich 60–80 % Blei und als härtenden Bestandteil Antimon (bzw. Antimon und Zinn) oder geringe Mengen Alkali- oder Erdalkalimetall. So besteht z. B. das bei der Bundesbahn für Achsenlager allgemein verwendete »Bahnmetall« aus Blei mit einem Zusatz von etwa 0.7-% Calcium, 0.6-% Natrium und 0.04-% Lithium. Zum Unterschied von dem als »Weichblei« bezeichneten reinen Blei nennt man das durch Antimonzusatz gehärtete Blei auch »Hartblei«.

3.1.6 Allotrope und ionogene Formen von Germanium, Zinn, Blei

Überblick

Allotrope. Gemäß dem auf S. 1161 Besprochenen bilden Germanium, Zinn und Blei verschiedene hochmolekulare, polymorphe Modifikationen, die sich in der Anordnung ihrer Atombestandteile im Raum unterscheiden. Niedermolekulare allotrope Modifikationen dieser Tetrele sind unbekannt (vgl. hierzu die Periodennachbarn As, Sb, Bi, S. 947; in der Gasphase existieren niedermolekulare Tetrelspezies). Denkbar wäre es allerdings, dass – in Analogie zur Bildung von negativ-geladenen (»nulldimensionalen«) Ge_9-Dimeren (Abb. 15.108e) und eindimensionalen Ge_9-Polymeren (Abb. 15.108f) durch Oxidation von Ge_9^{4-} – eine Weiteroxidation der Ketten (f) zu einem neutralen zweidimensionalem Ge_9-Polymeren (Abb. 15.108g) führt (s. unten), das wie entsprechende Si_9-, Sn_9-, Pb_9-Polymere als polyallotrope Modifikation klassifiziert werden könnte. Möglich erscheinen auch die Synthese eines neutralen dreidimensionalen E_4-Polymers, in welchem E_4-Tetraeder die Atompositionen des Diamantgitters einnehmen. Bzgl. komplexgebundenen E-Atomen und E_2-Molekülen.

Kationen. Wie von Silicium sind auch von Germanium bisher keine Verbindungen mit kationischem Element bekannt (von Kohlenstoff existieren Graphitsalze der Zusammensetzung $C_{24}^+X^-$, vgl. S. 1016). Kationen Ge_n^+ entstehen jedoch aus Germaniumdampf in der Ionenquelle eines Massenspektrometers. Als Folge des sich in Richtung Si ⟶ Pb verstärkenden metallischen Charakters der Elemente bilden sich offensichtlich von Zinn und Blei niedrigwertige Kationen Sn_n^{m+} bzw. Pb_n^{m+} noch unbekannter Clustergröße durch Reduktion von Zinn- bzw. Bleidichlorid mit Zinn bzw. Blei in geschmolzenem $SnCl_2$ bzw. $PbCl_2$ oder $NaAlCl_4$. Bezüglich kationischen Zinns und Bleis in wässeriger Lösung vgl. S. 1181, 1185.

Anionen. In anionischer (richtiger: anionisch polarisierter) Form existieren Germanium, Zinn und Blei (E) in den als Zintl-Phasen (S. 1069) zu klassifizierenden, aus den Elementen gewinnbaren Metallgermaniden, -stanniden und -plumbiden M_mE_n (M insbesondere Alkali- und Erdalkalimetall).

Germanide, Stannide, Plumbide

Die Alkali- und Erdalkalimetallgermanide, -stannide und -plumbide enthalten wie entsprechende Silicide (vgl. Abb. 15.50a–i) Inseln E^{4-} (z. B. in Mg_2E, Ca_2E, Sr_2E, Ba_2E), Hanteln E_2^{6-} (z. B. in $BaMg_2Ge_2$ sowie in Sr_5Sn_3, Ba_5Sn_3, Ba_5Pb_3 neben Sn^{4-} bzw. Pb^{4-}), Zick-Zack-Ketten $[E^{2-}]_x$ (z. B. in CaGe, SrGe, CaSn, SrSn, BaE), gewellte Sechsringschichten $[E^-]_x$ (z. B. in $CaGe_2$, $SrGe_2$, $BaGe_2$), Tetraeder E_4^{4-} (z. B. in NaE, KE, RbE, CsE, $SrGe_2$, $BaGe_2$), Bicyclen E_4^{6-} (z. B. in Ba_3Ge_4), sechs- und fünfgliedrige Aromaten E_6^{10-} (z. B.. in $Ba_4Li_2Ge_{10}$) und E_5^{6-} (z. B. in $Li_{11}Ge_6$), überkappt-quadratische Antiprismen E_9^{4-} (z. B. in Rb_4Ge_9, K_4Pb_9, Rb_4Pb_9, Cs_4Pb_9 sowie in $K_{12}Sn_{17}$, $Rb_{12}Sn_{17}$, $Cs_{12}Sn_{17}$ neben $2\,Sn_4^{4-}$ bzw. $2\,Pb_4^{4-}$). Von Ba_5Ge_4 (s. oben) kennt man eine α- und – oberhalb ca. 360 °C – eine β-Phase, wobei nur letztere analog Ba_3Si_4 gebaut ist (vgl. S. 1069), wogegen in ersterer die Hälfte aller Ge_4^{6-}-Bicyclen zu Strängen miteinander verknüpfter Ge_4^{6-}-Monocyclen polymerisiert vorliegt (s. Abb. 15.107).

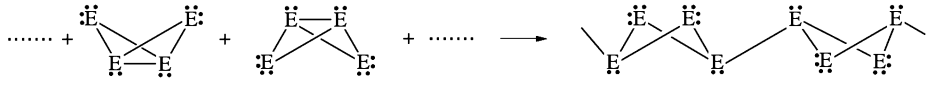


Abb. 15.107

Durch Reduktion von Germanium, Zinn oder Blei (E) mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak (Sdp. −33.4 °C) bzw. mit K, Rb, Cs in 18-Krone-6 $(-CH_2CH_2O-)_6$ bei 40 °C oder durch Extraktion erstarrter Na/E bzw. K/E-Schmelzen geeigneter Zusammensetzung (z. B. $NaSn_{1.0-1.7}$, $NaPb_{1.7-2.0}$) mit Ethylendiamin (en) $H_2NCH_2CH_2NH_2$ oder 2,2,2-Cryptand (crypt) $N(CH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2)_3N$ in Anwesenheit organischer Lösungsmittel wie Toluol (tol) entstehen Lösungen von – z. Teil isolierbaren – Salzen aus donorstabilisierten Kationen M^+ und farbigen, freien Zintl-Ionen E_5^{2-} sowie $E_9^{2-/3-/4-}$ (man kennt auch $E'_nE_{9-n}^{4-}$ mit E′/E = Ge/Sn und Sn/Pb, n = 0–9). Die experimentell gefundenen Strukturen letzterer Clusteranionen mit Elektronenmangel sind mithilfe der »Wade'schen Clusterregel« $Z_e = »(2n+m)«$-Regel ableitbar ($2n+m$ = Clusterelektronenzahl, Z_e = Gesamtaußenelektronenzahl von E_n^{m-}, abzüglich eines Elektronenpaars für jedes der n Clusteratome; m = 2,4,6 bei *closo*-, *nido*-, *arachno*-Clusterstruktur; vgl. Anm.[11]).

E_5^{2-} (m = 2) kommt etwa in rotem $[Na(crypt)]_2Sn_5$ oder rotem $[Na(crypt)]_2Pb_5$ trigonal-bipyramidaler Bau° (a), also eine *closo*-Struktur zu, E_9^{2-} (m = 2) bzw. E_9^{4-} (m = 4) besitzen in tiefrotem $[K(crypt)^+]_6Ge_9^{2-}Ge_9^{4-}\cdot 2.5$ en, dunkelrotem $[Na(crypt)]_4Sn_9$, braunem $[K(18\text{-Krone-}6)]_4Sn_9$, dunklem $[K(crypt)]_4Pb_9$ oder schwarzrotem $[K(18\text{-Krone-}6)]_4Pb_9\cdot en\cdot tol$ dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen Bau (Abb. 15.108c), also eine closo-Struktur, bzw. überkappt-quadratisch-antiprismatischen Bau (d), also eine *nido*-Struktur. Ebenfalls denkbare Salze mit *closo*-strukturiertem, oktaedrisch gebautem Anion E_6^{2-} (Abb. 15.108b) sind bisher unbekannt (s. aber unten, Komplexe). In diesem Zusammenhang seien auch die in Salzen aufgefundenen Clusteranionen $TlSn_8^{3-}$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch) und $TlSn_9^{3-}$ (zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatisch) erwähnt. Die milde Oxidation von E_9^{4-} führt zu Radikalen E_9^{3-} wie etwa rotem $[K(crypt)]_3Ge_9\cdot 0.5$ en, dunkelrotem $[K(crypt)]_3Sn_9\cdot 1.5$ en oder dunkelbraunem $[K(crypt)]_3Pb_9\cdot 0.5$ en mit Strukturen, die als verzerrte dreifach überkappte trigonale Prismen (Abb. 15.108c) oder als verzerrte überkappte quadratische Antiprismen (Abb. 15.108d) interpretierbar sind (vgl. hierzu das flukturierende Verhalten des Kations Bi_9^{5+} (S. 947); auch die isoelektronischen Anionen E_9^{4-} sind nicht-starre Teilchen). Im Falle der Reduktion von Ge_9^{4-} erhält man auch Salze mit zwei-, drei- oder sehr vielen Ge_9-Einheiten, wie sie etwa in dunkelrotem $Cs_2[K(crypt)]_4Ge_{18}$ (Abb. 15.108e), in dunkelgrünem $[Rb(crypt)]_6Ge_{27}$ und in blassgrünblauem $\{[K(18\text{-Krone-}6)]_2Ge_9\cdot en\}_x$ (Abb. 15.108f) vorliegen. Die Oxidation von Pb_9^{4-} mit Ph_3PAuCl liefert in $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) das *closo*-Anion E_{10}^{2-} (zweifach überkappter Anticubus; Gegenion $K(18\text{-Krone-}6)^+$). Einige isolierte bzw. als solche noch nicht zugängliche, Lewis-basisch

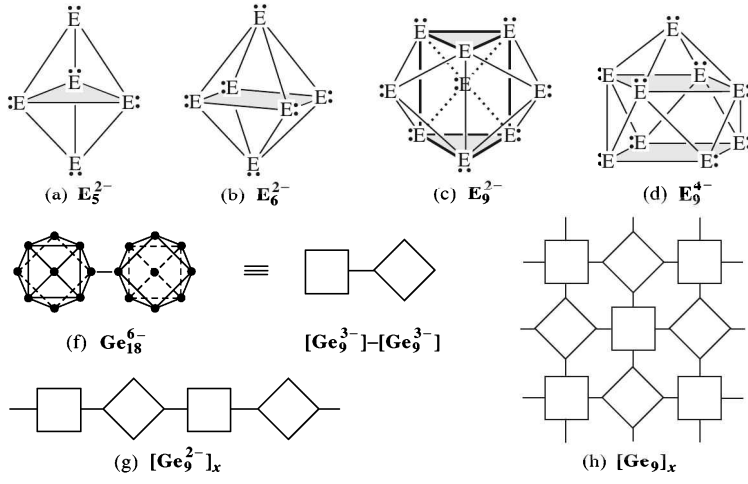


Abb. 15.108 Germanium-, Zinn- und Bleibaueinheiten in einigen Germaniden, Stanniden und Plumbiden (in der durch Quadrate symbolisierten Ge_9-Verbänden sind die übersichtlichkeitshalber nicht gezeichneten Ge_5-Kappen abwechselnd ober- und unterhalb der Ge_4-Fragmente lokalisisert).

wirkende Zintl-Ionen E_n^{m-} ergeben mit Lewis-sauren Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) isolierbare Germanium-, Zinn- sowie Blei-Komplexe. So existiert Pb_5^{4-} (planar) als Salzbestandteil von schwarzem, kronen- und en-haltigem $K_4[Pb_5\{Mo(CO)_3\}_2]$ (Addition von $Mo(CO)_3$ auf beiden Ringseiten) sowie E_6^{2-} als Bestandteil von rotem $Ge_6[Cr(CO)_3]_6^{2-}$ sowie tiefrotem $Sn_6[Cr(CO)_5]_6^{2-}$ (Addition von $Cr(CO)_5$ an jedes Clusteratom); auch bildet E_9^{4-} (Abb. 15.108d) Komplexe des Typs $Sn_9[Cr(CO)_3]^{4-}$ sowie $Pb_9[Cr(CO)_3]^{4-}$ ($Cr(CO)_3$ überkappt die freie Quadratfläche). Darüber hinaus sind die mit Sb_2 und Bi_2 (vgl. S. 946) isoelektronischen Spezies Sn_2^{2-} und Pb_2^{2-} in Form von Salzen mit den Anionen $Sn_2[Cr(CO)_5]_3^{2-}$ und $Pb_2[W(CO)_5]_4^{2-}$ isolierbar (kurze EE-Abstände weisen auf Mehrfachbindungsanteile; drei Liganden koordinieren side-on mit E_2^{2-}, ein Ligand im Falle des Pb_2-Komplexes zusätzlich end-on). Ferner liegt Ge_2 in Komplexen $(diphos)_2ClM{\equiv}Ge{-}Ge{\equiv}MCl(diphos)_2$ end-on gebunden von (M = Mo, W; lange GeGe-, kurze MGe-Abstände; vgl. S. 1202). Schließlich kennt man Salze mit den Anionen $E[Fe(CO)_4]_3^{2-}$ und $E[Cr(CO)_5]_3^{2-}$ (E = Sn, Pb; planar EM_3^{2-}-Zentren mit EM-Mehrfachbindungsanteilen (4z6πe-Systeme; vgl. NO_3^-), welche wie die Ge- und Sn-käfigzentrierten Anionen $[Ni_{12}(\mu_{12}\text{-Ge})(CO)_{22}]^{2-}$, $[Ni_{12}(\mu_{12}\text{-Sn})(CO)_{22}]^{2-}$ und $[Ni_{10}(\mu_{10}\text{-Ge})(CO)_{20}]^{2-}$ Komplexe von Tetrelatomen darstellen. Erwähnt sei noch das beim Vereinigen der Lösungen von $[K(crypt)^+]_4Pb_9^{4-}$ und $Pt(PPh_3)_4$ in Toluol erhältliche dunkelbraune, luftstabile Salz $[K(crypt)^+]_2 \cdot Pt@Pb_{12}^{2-}$, dessen ikosaedrisch gebautes Anion *closo*-Pb_{12}^{2-} mit $26 = 2n + 2$ Clusterelektronen von einem Pt(0)-Atom zentriert und demgemäß zu den intermetalloiden Clustern zu zählen ist. Offensichtlich stabilisiert das mit dem Pb_{12}^{2-}-Cluster in keiner chemischen Bindungsbeziehung stehende Pt-Atom (analog Ni in $Ni@Pb_{10}^{2-}$) das Clusterion. Entsprechendes gilt wohl allgemein: die Grenze für »ungefüllte« Cluster M_n^{m-} der schweren Homologen M der III., IV. und V. Hauptgruppe ist mit $n = 10$ erreicht.

3.1.7 Germanium, Zinn und Blei in Verbindungen

Gegenüber elektropositiveren Partnern betätigen Germanium, Zinn und Blei negative Oxidationsstufen (bis −IV, z. B. in Mg_2E), gegenüber elektronegativeren Partnern positive, und zwar hauptsächlich +IV (z. B. EF_4, EO_2) und +II (z. B. EF_2, EO). Wie das ausschließliche Vorkommen von Pb(II)-Verbindungen in der Natur zeigt (s^2-Elektronenkonfiguration) ist beim Blei zum Unterschied von Zinn die zweiwertige Stufe die beständigere; die vierwertige Stu-

fe (s^0-Elektronenkonfiguration) wirkt stark oxidierend und geht – wenn man von bleiorganischen Verbindungen absieht – leicht in die zweiwertige über. Beim Zinn und insbesondere Germanium werden umgekehrt die E(II)-Verbindungen leicht zu den E(IV)-Verbindungen oxidiert. Dementsprechend tritt Ge und Sn in der Natur gleich C und Si nur vierwertig auf (die Chemie des Germaniums gleicht noch deutlich der von Silicium). Darüber hinaus sind Ge-, Sn-, Pb-Verbindungen in Zwischenoxidationsstufen bekannt. Als Koordinationszahlen betätigen Germanium, Zinn und Blei eins (im matrixisoliertem EO), zwei (linear in matrixisoliertem O=E=O, gewinkelt in gasförmigem $EHal_2$), drei (planar in matrixisoliertem $F_2Ge{=}O$ sowie in $R_2SnCr(CO)_5$ mit R = $CH(SiMe_3)_2$; pyramidal in gasförmigem ER_3), vier (tetraedisch in $EHal_4$, pyramidal in :Epc mit pc = Phtalocyanin, wippenförmig in $[:GeF_2]_x$ und $[:SnF_2]_x$), fünf (trigonal-bipyramidal in $R_2EHal_3^-$, quadratisch-pyramidal in $FGe(1,2\text{-}O_2C_6H_4)_2^-$ und $ClSn(1,2\text{-}S_2C_6H_3Me_2^-)$, sechs (oktaedrisch in EF_6^{2-}, in festem PbS, PbSe), acht (dodekaedrisch in $Sn(NO_3)_4$, $Pb(O_2CMe)_4$, quadratisch-antiprismatisch in $Sn(pc)_2$, $Pb(O_2CC_6F_5)_2(MeOH)_2$, hexagonal-bipyramidal in $Ph_2Pb(O_2CMe)_3^-$), neun (dreifach-überkapptt-trigonal-prismatisch in festem $SnCl_2$, $SnBr_2$, $PbCl_2$, $PbBr_2$), zehn (z. B. in $Pb_3(PO_4)_2$, zwölf (z. B. in festem $Pb(NO_3)_2$, $PbSO_4$).

Ähnlich wie ungesättigte Si-Verbindungen sind auch ungesättigte Ge-, Sn- und Pb-Verbindungen nur bei hoher sterischer Abschirmung der $p_\pi p_\pi$-Bindungen als metastabile Produkte isolierbar (vgl. S. 1153). Folgende Typen von Doppelbindungen konnten bisher auf diese Weise stabilisiert werden:

$\gtrless E{=}E \lessgtr$ (E = Ge, Sn, Pb) $\quad \gtrless E{=}C \lessgtr$ (E = Ge, Sn, Pb) $\quad \gtrless E{=}N \lessgtr$ (E = Ge, Sn) $\quad \gtrless E{=}P \lessgtr$ (E = Ge) $\quad \gtrless E{=}Y \lessgtr$ (E = Ge, Sn; Y = S, Se, Te)

Wie Silicium kommt auch Germanium, Zinn und Blei eine Tendenz zur Clusterbildung (»Catenisierung«) zu. Wegen der Abnahme der EE-Bindungsstärken in Richtung C ⟶ Pb (Dissoziationsenergien für $C_2/Si_2/Ge_2/Sn_2/Pb_2$ = 607/327/274/195/81 kJ mol^{-1}), sinkt die Stabilität der Elementketten und -ringe mit wachsender Masse des Tetrels. Die Elemente Ge, Sn, Pb neigen jedoch zur Bildung käfigartiger Cluster.

3.2 Wasserstoffverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis

Überblick. Die Zahl zugänglicher bzw. nachweisbarer Tetrelwasserstoffe nimmt in Richtung Kohlenwasserstoffe (in unübersehbarer Vielfalt bekannt), Silicium-/Germaniumwasserstoffe (weniger als 50/20 Spezies bekannt), Zinn-/Bleiwasserstoffe (SnH_4, Sn_2H_6, PbH_4 bekannt) drastisch ab. Anders als die exotherme Verbindung CH_4 ($\Delta H_f = -75$ kJ mol^{-1}) und entsprechend der endothermen Verbindung SiH_4 ($\Delta H_f = +34$ kJ mol^{-1}) stellen GeH_4, SnH_4 und PbH_4 – und zwar in wachsendem Ausmaße – endotherme Verbindungen dar:

$$91\,kJ + Ge + 2\,H_2 \rightleftarrows GeH_4; \quad 163\,kJ + Sn + 2\,H_2 \rightleftarrows SnH_4; \quad 278\,kJ + Pb + 2\,H_2 \rightleftarrows PbH_4.$$

Eine Gewinnung aus den Elementen kann demgemäß nur mit naszierendem oder atomarem Wasserstoff erfolgen (vgl. Bildung von AsH_3, SbH_3, BiH_3).

Germaniumwasserstoffe. Darstellung. Germane Ge_nH_{2n+2} (nachgewiesen bis Ge_9H_{20}) lassen sich wie die – analog strukturierten – Silane Si_nH_{2n+2} (s. dort) durch Protolyse von Germaniden, z. B. durch Einwirkung von Bromwasserstoff (in Form von NH_4Br) auf Dimagnesiumgermanid (s. oben) in flüssigem Ammoniak, gewinnen

$$Mg_2Ge + 4\,HBr \longrightarrow GeH_4 + 2\,MgBr_2.$$

Hierbei bilden sich »Monogerman« GeH_4 (Hauptprodukt), »Digerman« Ge_2H_6 (1 mol auf 5–6 mol GeH_4) und geringe Mengen »Trigerman« Ge_3H_8, »Tetragerman« Ge_4H_{10} sowie »Pentagerman« Ge_5H_{12} (Germanausbeute insgesamt ca. 1/3 der Theorie). Die Protolyse von Calcium-

digermanid mit konzentrierter Salzsäure führt andererseits bei −30 °C im Laufe von 12 h gemäß $[CaGe_2]_x + 2x\,HCl \longrightarrow x\,CaCl_2 + [GeH]_{2x}$ zu »Polygermin« $[GeH]_\infty$ (bzgl. der Struktur vgl. blattförmiges Polysilin, S. 1089).

Reines Monogerman ist in hoher Ausbeute durch Hydrierung von Germaniumtetrachlorid mit Lithiumalanat in etherischer Lösung zugänglich; ebenso entsteht es (neben Ge_2H_6) bei der Hydrierung von Germaniumdioxid mit Natriumboranat in schwach saurer wässeriger Lösung:

$$GeCl_4 + LiAlH_4 \longrightarrow GeH_4 + LiAlCl_4; \qquad GeO_2 + NaBH_4 \longrightarrow GeH_4 + NaBO_2.$$

Die höheren Germane sind am bequemsten durch elektrische Entladung in zirkulierendem GeH_4-Gas bei 0.5 bar gewinnbar. So ergab eine typische Umsetzung z. B. 20 % Ge_2H_6, 30 % Ge_3H_8, 6 % Ge_4H_{10}, 0.4-% Ge_5H_{12}, 0.12-% Ge_6H_{14}, 0.10-% Ge_7H_{16}, 0.04-% Ge_8H_{18} und Spuren Ge_9H_{20}. Auch Isomere von Ge_4H_{10} und Ge_5H_{12} ließen sich dabei abtrennen, jedoch konnten keine cyclischen Germane nachgewiesen werden. Bezüglich des nur in der Gasphase stabilen »Germylens« GeH_2 vgl. S. 1075.

Eigenschaften. GeH_4 (Smp./Sdp. = −164.8/−88.1 °C, $\Delta H_f = +90.9\,kJ\,mol^{-1}$) ist ein farbloses, bis 285 °C thermostabiles Gas; Ge_2H_6 (Smp./Sdp. = −109/+29 °C; $\Delta H_f = +137\,kJ\,mol^{-1}$), Ge_3H_8 (Smp./Sdp. = −105.6/+110.5 °C; $\Delta H_f = +194\,kJ\,mol^{-1}$) und die höheren Germane (Sdp. von Ge_4H_{10}/Ge_5H_{12} = 176.9/234 °C) stellen farblose, leicht bewegliche bis ölige Flüssigkeiten, Polygermin $[GeH]_\infty$ einen blassroten, im Infraroten photolumineszierenden Festkörper dar. Verglichen mit den Silanen ist die Sauerstoffempfindlichkeit der Germane geringer (GeH_4 entflammt bei ca. 170 °C, Ge_2H_6 bei ca. 100 °C); auch sind sie schwächere Reduktionsmittel und wesentlich stabiler gegen Hydrolyse (GeH_4 ist z. B. gegen 20 % -ige Alkalilauge beständig). In flüssigem Ammoniak reagiert GeH_4 als Säure ($GeH_4 + NH_3 \longrightarrow NH_4^+GeH_3^-$). Gegenüber Alkalimetallen wirkt GeH_4 als Oxidationsmittel und entwickelt Wasserstoff (z. B. $GeH_4 + Na \longrightarrow NaGeH_3 + \frac{1}{2} H_2$). Letztere Reaktionen deuten darauf, dass der Wasserstoff in Germanium weniger hydridisch ist als der in Silanen (Elektronegativitäten für C/Si/Ge = 2.50/1.74/2.02). Offensichtlich wächst die Acidität in der Reihe CH_4, SiH_4, GeH_4 (sinkt die Basizität in der Reihe CH_3^-, SiH_3^-, GeH_3^-) ähnlich wie im Falle der isoelektronischen Spezies NH_4^+, PH_4^+, AsH_4^+(NH_3,PH_3,AsH_3).

Derivate. Neben reinen Germanen sind auch gemischte farblose »Siliciumgermaniumwasserstoffe« wie $H_3Si{-}GeH_3$, $H_3Si{-}GeH_2{-}SiH_3$ oder $H_3Ge{-}SiH_2{-}GeH_3$ durch elektrische Durchladung von SiH_4/GeH_4-Gasgemischen gewinnbar. »Halogengermane« $GeH_{4-n}X_n$ wie GeH_3Cl, GeH_2Cl_2, $GeHCl_3$ (farblose Flüssigkeiten) entstehen durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf GeH_4, während die Reaktion von Alkalimetallen mit GeH_4 Alkalimetallgermyle $MGeH_3$ liefert (farblose Festsubstanzen; $KGeH_3$ und $RbGeH_3$ mit NaCl-Struktur, $CsGeH_3$ mit TlI-Struktur; pyramidales GeH_3^--Ion, Winkel HGeH 92.5 °C). Insbesondere »Iodgerman« GeH_3I und »Kaliumgermanid« $KGeH_3$ sind wichtige Edukte für die Herstellung von Germylverbindungen. Besonders eingehend untersucht ist Trichlorgerman $HGeCl_3$ (farblose Flüssigkeit, Smp./Sdp. −71/75.2 °C; C_{3v}-Symmetrie; ∢ClGeCl 108°). Man gewinnt es aus Ge und HCl neben $GeCl_4$ bzw. aus GeS und HCl (man kennt auch die Homologen $HCCl_3$ (S. 1028), $HSiCl_3$ (S. 1084), $HSnCl_3$, aber kein $HPbCl_3$). $HGeCl_3$ stellt eine starke Säure dar und bildet mit Ethern Salze des Typs $[R_2O{-}H{-}OR_2]^+[GeCl_3]^-$ mit dem nucleophilen Ion $GeCl_3^-$ (z. B. RHal + $GeCl_3^- \longrightarrow$ $RGeCl_3 + Hal^-$). Es führt Alkene $R_2C{=}CR_2$ bzw. Alkine $RC{\equiv}CR$ in $R_2HC{-}CR_2(GeCl_3)$ bzw. $RHC{=}CR(GeCl_3)$ über, wirkt gemäß $HGeCl_3 \rightleftharpoons HCl + GeCl_2$ darüber hinaus als Quelle für $GeCl_2$ (s. unten), gemäß $HGeCl_3 \longrightarrow GeCl_3 + H^+ + e^-$ als Quelle für $GeCl_3$-Radikale. Erwähnt sei des weiteren das »Iminogerman« $H_2Ge{=}NCF_3$, das durch Einwirkung von CF_3NO auf GeH_4 entsteht (Addition von HI unter Bildung von $H_2IGe{-}NHCF_3$).

Zinnwasserstoffe. Darstellung. »Monostannan« SnH_4 lässt sich durch Protolyse von Dimagnesiumstannid Mg_2Sn mit Salzsäure sowie durch chemische oder elektrochemische Reduktion von

Sn(II)-Salzlösungen mit naszierendem oder atomarem Wasserstoff gewinnen:

$$Sn^{4-} + 4\,H^+ \longrightarrow SnH_4; \qquad Sn^{2+} + 6\,H \longrightarrow SnH_4 + 2\,H^+.$$

Bei allen diesen Reaktionen entweicht in der Hauptsache Wasserstoff H_2, dem geringe Mengen Stannan SnH_4 beigemengt sind. Mit 80–90-%-iger Ausbeute entsteht SnH_4 durch Hydridierung von Zinntetrachlorid mit etherischen Lösungen von Lithiumalanat bei −30 °C:

$$SnCl_4 + 4\,LiAlH_4 \longrightarrow SnH_4 + 4\,LiCl + 4\,AlH_3.$$

Die Reaktion verläuft auf dem Wege über »Zinnalanat« $SnH_4 \cdot 4\,AlH_3 = Sn(AlH_4)_4$, das sich bei −60 °C isolieren lässt und oberhalb −40 °C in Monostannan (bzw. Zinn sowie Wasserstoff) und Aluminiumwasserstoff zerfällt. Bei der Hydridierung von Zinndichlorid $SnCl_2$ in Wasser mit Natriumboranat $NaBH_4$ entsteht auch »Distannan« Sn_2H_6 neben Monostannan in kleiner Ausbeute. Noch höhere Stannane sind bisher unbekannt.

Eigenschaften. SnH_4 (Smp./Sdp. = −146/52.5 °C), ein stark giftiges, farbloses Gas, ist in reinen Gefäßen bei Normaltemperatur tagelang haltbar. Beim Erwärmen auf 150 °C zersetzt es sich rasch unter Bildung eines Zinnspiegels (thermolabiler ist Sn_2H_6):

$$SnH_4 \longrightarrow Sn + 2\,H_2 + 163\,kJ.$$

Gegen 15-prozentige NaOH-Lösung und verdünnte Säuren ist SnH_4 beständig. SnH_4 wirkt stärker reduzierend als GeH_4, wie überhaupt die Reduktionskraft von EH_4 mit steigender Masse des Tetrels wächst (vgl. Potentialdiagramme, S. 1178). Ähnlich wie von GeH_4 kennt man auch von SnH_4 teilhalogenierte Spezies, z. B. $SnCl_2 + HCl \longrightarrow HSnCl_3$ (liefert in Et_2O ein Etherat, s. $HGeCl_3$).

Bleiwasserstoffe. Monoplumban PbH_4 (Sdp. −13 °C) entsteht in geringen Mengen durch Reduktion von Pb z. B. bei der Einwirkung von kathodisch entwickeltem (atomarem) Wasserstoff auf zerstäubtes Blei: $Pb + 4\,H \longrightarrow PbH_4$. Leitet man das – zur Hauptsache aus Wasserstoff bestehende – gasförmige Reaktionsprodukt durch ein erhitztes Rohr, so scheidet sich ein Bleispiegel ab: $PbH_4 \longrightarrow Pb + 2\,H_2 + >278\,kJ$. In Analogie zum Monobismutan BiH_3 (S. 949) lässt sich PbH_4 auch durch Disproportionierung von Dimethylplumban oberhalb −50 °C als sich rasch zersetzendes Zwischenprodukt gewinnen:

$$2\,Me_2PbH_2 \longrightarrow Me_4Pb + PbH_4.$$

Ein Diplumban Pb_2H_6 ist unbekannt.

3.3 Halogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis

3.3.1 Überblick

Systematik. Von Germanium, Zinn und Blei existieren Monohalogenide EX (bisher GeCl, GeBr), Dihalogenide EX_2 (alle Kombinationen) und Tetrahalogenide EX_4 (alle Kombinationen bis auf $PbBr_4$ und PbI_4), darüber hinaus höhere Germaniumchloride Ge_nCl_{2n+2} und das höhere Zinnchlorid Sn_2Cl_6 (vgl. Tab. 15.13).

Strukturen. Die Monohalogenide GeX (X = Cl, Br) bilden in der Gasphase bei hohen Temperaturen Monomere, in kondensierter Phase bei Raumtemperatur Polymere, welche in Toluol unlöslich sind, aber nach Zusatz von Donoren wie NPr_3 löslich werden (Bildung von (D)XGe−GeX(D)?). Alle Dihalogenide EX_2 der Tetrele C, Si, Ge, Sn, Pb (»Dihalogentetrelylene«) liegen in der Gasphase als molekulare, gewinkelte

Singulett-Spezies (Abb. 15.109b) vor (vgl. S. 1076; Winkel XEX 95–100°). Der Übergang in die kondensierte Phase ist mit einer Polymerisation unter Ausbildung von −E−E− -Ketten

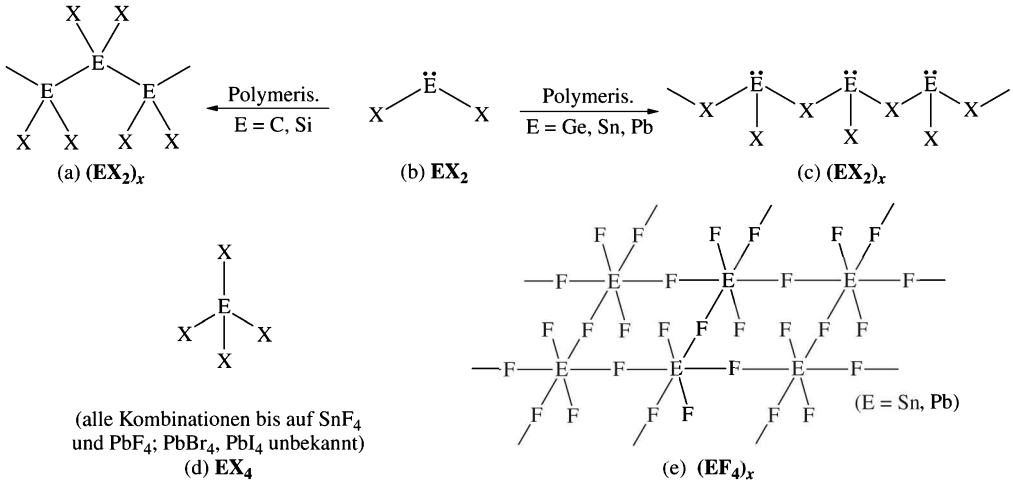


Abb. 15.109

(Abb. 15.109a) bzw. −E−X−E−X− -Ketten (Abb. 15.109c) verbunden. In letzteren liegen trigonale $:EX_3$-Pyramiden vor (einschließlich des freien Elektronenpaares pseudo-tetraedische Koordination von E), welche über gemeinsame X-Atome verbrückt sind. Die eindimensionalen Ketten (Abb. 15.109c) lagern sich über schwächere bis ähnlich starke weitere EXE-Kontakte zu zwei- oder dreidimensionalen-»Clustern« zusammen, in welchen die E-Atome mehr oder weniger verzerrt-wippenförmig bzw. oktaedrisch bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von X koordiniert sind (siehe Einzelverbindungen).

Alle Tetrahalogenide EX_4 der Tetrele C, Si, Ge, Sn, Pb (»Tetrahalogentetrelane«) bilden in der Gasphase molekulare tetraedische Spezies (Abb. 15.109d) mit E in der Tetraedermitte. Diese bleiben in kondensierter Phase – sofern man von SnF_4 und PbF_4 absieht – erhalten: Bildung von »Inselstrukturen« (dichteste Kugelpackung der Halogenatome, in der $^1/_8$ aller tetraedischen Lücken mit E in der Weise besetzt sind, dass E-Atome durch mindestens 2 Halogenatome voneinander getrennt sind). SnF_4 und PbF_4 bilden »Schichtstrukturen« (SnF_4-Struktur), wobei SnF_6- bzw. PbF_6-Oktaeder über gemeinsame äquatoriale F-Atome im Sinne von (Abb. 15.109e) zu planaren Schichten verknüpft sind.

Darstellung, Eigenschaften. Die Gewinnung der Halogenide von Ge, Sn, Pb erfolgt – gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – durch Halogenierung der Tetrele mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen, durch Dehalogenierung der Tetreltetrahalogenide sowie durch Halogenidierung von Oxiden, Sulfiden usw. Die Reaktion von Ge mit HBr bei 10^{-2} mbar (Analoges gilt für HCl) führt bei steigender Temperatur zunächst zu $GeBr_4$ (Umsetzung kinetisch gehemmt), dann – ab ca. 200 °C – zu $GeBr_2$ und schließlich – ab ca. 1000 °C – zu GeBr gemäß:

$$Ge + n\,HBr \longrightarrow GeBr_n + n/2\,H_2\,.$$

Bezüglich einiger Kenndaten der Tetrelhalogenide vgl. Tab. 15.13. Die Bildungstendenz von EX_4 (E = Si, Ge, Sn, Pb) nimmt in Richtung Fluoride > Chloride > Bromide > Iodide ab, die Stabilität der zweiwertigen Stufe EX_2 in Richtung $CX_2 \ll SiX_2 < GeX_2 < SnX_2 < PbX_2$ zu, die der vierwertigen Stufe EX_4 in gleicher Richtung ab (GeX_2 und SnX_2 sind instabiler als GeX_4 und SnX_4, PbX_2 ist umgekehrt stabiler als PbX_4). $GeX_{2,4}$, $SnX_{2,4}$ und $PbX_{2,4}$ wirken als Lewis-Säuren und addieren sowohl Halogenid (z. B. Bildung von EX_3^-, EX_6^{2-}, seltener EX_4^{2-}, EX_5^-) als auch neutrale Donoren. Die Lewis-Acidität der Tetrahalogenide wächst in Richtung $SiX_4 < GeX_4 < SnX_4 < PbX_4$ und in Richtung $EI_4 < EBr_4 < ECl_4 < EF_4$. Demgemäß kennt man von SiX_4 nur das Hexahalogensilicat SiF_6^{2-}, während GeX_4 die Germanate GeF_6^{2-} sowie $GeCl_6^{2-}$ und

Tab. 15.13 Germanium-, Zinn-, Bleihalogenide EX_n
(Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C]/ΔH_f [kJ mol^{-1}]; Ox. = Oxidationsstufe).

Ox.	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
+I	EX	–	GeCl[a] Orangeroter Feststoff 60 °C Zers.	GeBr[a] Dunkelroter Feststoff 90 °C Zers.	–
+II	EX_2[b]	GeF_2 Farblose Kristalle Smp. 110 °C SnF_2 Farblose Kristalle Smp. 213 °C/Sdp. 853 °C PbF_2 Farblose Kristalle Smp. 818 °C/Sdp. 1290 °C	$GeCl_2$ Blassgelber Feststoff [c] $SnCl_2$ Farblose Kristalle 247 °C/623 °C/–325 kJ $PbCl_2$ Farblose Kristalle 498 °C/954 °C/–360 kJ	$GeBr_2$ Gelbe Kristalle Smp. 122 °C [c] $SnBr_2$ Farblose Kristalle Smp. 216 °C/Sdp. 619 °C $PbBr_2$ Farblose Nadeln Smp. 373 °C/Sdp. 916 °C	GeI_2 Orangegelbe Kristalle Smp. 448 °C/$\Delta H_f = -92$ kJ mol^{-1} SnI_2 Rote Nadeln Smp. 316 °C/Sdp. 720 °C PbI_2 Goldglänzende Krist. Smp. 412 °C/Zers. 950 °C
»+III«	»EX_3«	E_2F_6[d]	E_2Cl_6[e]	–	–
+IV	EX_4[f]	GeF_4 Farbloses Gas Sblp. -36.6 °C/Smp. -15 °C[h] SnF_4 Farblose Kristalle Sblp. 705 °C PbF_4 Gelbe Kristalle Smp. ~ 600 °C	$GeCl_4$ Farblose Flüssigkeit[g] -49.5 °C/83.1 °C/–531 kJ $SnCl_4$ Farblose Flüssigkeit[g] -33.3 °C/114.1 °C/512 kJ $PbCl_4$ Gelbes Öl Smp. -15 °C/Zers. 50 °C	$GeBr_4$ Farblose Kristalle Smp. 26.1 °C/Sdp. 186.5 °C $SnBr_4$ Farblose Kristalle Smp. 33.0 °C/Sdp. 203.3 °C $PbBr_4$ Existenz unsicher	GeI_4 Orangefarbene Krist. 146 °C/356 °C/–142 kJ SnI_4 Farblose Kristalle Smp. 144.5 °C/Sdp. 346 °C –

a Zur Darstellung leitet man HCl- bzw. HBr-Gas bei einem Druck von 10^{-2} mbar über 1550 °C heißes Germanium (Ge + HX ⟶ GeX + $^1/_2$ H_2) und kondensiert gebildetes GeX-Gas zusammen mit Toluol auf –196 °C kalte Flächen (H_2 wird kontinuierlich abgezogen). In dem auf Raumtemperatur erwärmten Toluol ist GeX unlöslich.

b Man kennt viele gemischte Dihalogenide EXX′.

c Bei erhöhten Temperaturen (ab ca. 150 °C) Disproportionierung in $GeCl_4$ und Ge bzw. höhere Germaniumchloride.

d Sn_2F_6 enthält im Sinne von $SnF_2 \cdot SnF_4$ keine SnSn-Bindungen, sondern Zinn(II)- und Zinn(IV)-Atome. Entsprechendes gilt für $Ge_5F_{12} = 4\,GeF_2 \cdot GeF_4$ bzw. $Sn_3F_8 = 2\,SnF_2 \cdot SnF_4$ bzw. $Pb_3F_8 = 2\,PbF_2 \cdot PbF_4$.

e Die thermische Stabilität hinsichtlich einer Disproportionierung $Cl_3E{-}ECl_3$ ⟶ $ECl_2 + ECl_4$ sinkt in der Reihe C_2Cl_6 (thermisch sehr stabil), Si_2Cl_6 (bei Abwesenheit von Katalysatoren thermisch metastabil), Ge_2Cl_6 (Zerfall oberhalb Raumtemperatur), Sn_2Cl_6 (Zerfall weit unterhalb Raumtemperatur), Pb_2Cl_6 (unbekannt). Ge_2Cl_6 (Smp. 41 °C, farblos) läßt sich analog Si_2Cl_6 gewinnen, Sn_2Cl_6 (farblos) durch Reaktion von $Sn_2(OAc)_6$ (Ac = CH_3CO) mit flüssigem Chlorwasserstoff bei –100 °C.

f Man kennt viele gemischte Tetrahalogenide $EX_nX'_{4-n}$ (z. B. Sdp. von $GeClF_3/GeCl_2F_2/GeCl_3F$ = –20.3/–2.8/37.5 °C).

g Dichte von $GeCl_4$ (30 °C) 1.844 g cm^{-3}, von $SnCl_4$ (20 °C) 2.234 g cm^{-3}.

h Bei 4 bar.

SnX_4 alle denkbaren Stannate SnX_6^{2-} bildet. Letzteres gilt offensichtlich auch für PbX_4, doch sind $PbBr_6^{2-}$ und PbI_6^{2-} wegen ihrer Redoxinstabilität (⟶ $PbX_4^{2-} + X_2$) bisher unbekannt.

Nachfolgend sei zunächst auf Dihalogenide, dann auf Tetrahalogenide von Ge, Sn, Pb eingegangen (bezüglich einiger E(I)- und E(II-IV)-Halogenide vgl. Tab. 15.13.)

3.3.2 Dihalogenide EX_2

Darstellung. Die Dihalogenide des Germaniums, Zinns und Bleis (E) werden durch Halogenierung der Tetrele mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen (15.19a, b), durch Dehalogenierung der Tetreltetrahalogenide EX_4 mit E oder anderen Reduktionsmitteln (15.19c) sowie durch Halogenidierung der Monooxide EO mit Halogenwasserstoffen (15.19d) hergestellt:

$$\underset{\text{(a)}}{E + X_2 \longrightarrow EX_2} \xleftarrow{-H_2} \underset{\text{(b)}}{E + 2\,HX}; \quad \underset{\text{(c)}}{EX_4 \xrightarrow{-X_2} EX_2}; \quad \underset{\text{(d)}}{EO + 2\,HX \xrightarrow{-H_2O} EX_2}. \tag{15.19}$$

Unter den Germaniumdihalogeniden lässt sich farbloses GeF_2 aus GeF_4 und Ge oberhalb 150 °C (15.19c) oder aus Ge und HF bei 225 °C (15.19b) gewinnen. $GeCl_2$ bildet sich in der Gasphase auf dem Wege (15.19c) gemäß 146 kJ + Ge(f) + $GeCl_4$(g) ⇌ $2\,GeCl_2$(g) ab 300 °C (quantitativen Umsatz bei 650 °C) und scheidet sich aus der Gasphase als blassgelber Feststoff ab.

Das Dichlorid entsteht auch, wenn man $HGeCl_3$ auf 70 °C erhitzt: $HGeCl_3 \rightleftharpoons GeCl_2 + HCl$ (bei 20 °C Rückreaktion). Gelbes $GeBr_2$ ist aus Ge + HBr bei 400 °C (15.19b) bzw. aus $GeBr_4$ + Zn (15.19c), orangegelbes GeI_2 aus GeI_4 + H_3PO_2 (15.19c) gewinnbar. Unter den Zinndihalogeniden bildet sich farbloses SnF_2 beim Eindampfen einer Lösung von SnO in 40 % -iger Flusssäure (15.19d). Farbloses $SnCl_2$ wird technisch durch Lösen von Zinnspänen in Salzsäure dargestellt (15.19b); es kristallisiert wasserhaltig als $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (»Zinnsalz«) in klaren Kristallen vom Smp. 40.5 °C aus. Wegen der leicht eintretenden Hydrolyse kann man das Hydrat nur durch Erhitzen im HCl-Strom bei Rotglut entwässern. Direkt erhält man wasserfreies $SnCl_2$ als weiße, fettglänzende Masse beim Erhitzen von Sn im Chlorwasserstoffstrom (15.19b). Farbloses $SnBr_2$ und rotes SnI_2 sind durch Halogenierung von Zinn mit Halogenen (15.19a) bzw. Halogenwasserstoffen (15.19b) zugänglich. Die Bleidihalogenide sind in kaltem Wasser alle schwerlöslich; farbloses PbF_2, $PbCl_2$ bzw. $PbBr_2$ sowie goldglänzendes PbI_2 fallen demgemäß aus Pb(II)-Salzlösungen auf Zusatz der entsprechenden Halogenid-Ionen aus (15.19d):

$$Pb^{2+} + 2\,X^- \longrightarrow PbX_2\,.$$

Das in rhombischen Nadeln oder Prismen kristallisierende $PbCl_2$ erstarrt beim Abkühlen der Schmelze (Smp. 498 °C) zu einer hornartigen Masse (»Hornblei«). Entsprechendes gilt für $PbBr_2$.

Strukturen. In kristallinem GeF_2 lagern sich die exoständigen F-Atome einer GeF_2-Spirale des Typus (Abb. 15.109c) so an Ge-Atome einer zweiten GeF_2-Kette an, dass jedes Ge-Atom pseudo-trigonal-bipyramidal von 2 axialen und 2 äquatorialen F-Atomen sowie 1 äquatorialem freiem Elektronenpaar umgeben ist. Insgesamt resultiert eine »Raumstruktur« aus wippenförmigen, über gemeinsame F-Atome verknüpften GeF_4-Einheiten. Die Struktur von festem $GeCl_2$ ist bisher unbekannt. $GeBr_2$ soll eine verzerrte, GeI_2 eine nichtverzerrte »CdI_2-Schichtstruktur« haben (oktaedrische Umgebung von Ge mit Iodatomen; in $GeBr_2$ verhindert offensichtlich die stereochemische Wirksamkeit des freien Elektronenpaars die Bildung eines unverzerrten $GeBr_6$-Oktaeders). Im kristallinen SnF_2 liegen die Ketten des Typus aus (Abb. 15.109c) geschlossen in Form gewellter achtgliedriger $(-Sn(F)-F-)_4$-Ringe vor, die ihrerseits über F-Brücken in der Weise zu einer »Raumstruktur« (verzerrte Rutilstruktur) verknüpft sind, dass jedes Sn-Atom in den Genuss einer verzerrt-oktaedrischen Koordination mit F-Atomen kommt. In festem $SnCl_2$ sind Ketten des Typus aus (Abb. 15.109c), derart zusammen gelagert, dass insgesamt eine verzerrte »$PbCl_2$-Raumstruktur«(vgl. S. 1459) mit verzerrter dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Koordination der Sn-Atome resultiert. Für $SnBr_2$ gilt offensichtlich Entsprechendes. SnI_2 besitzt eine einmalige »Raumstruktur«: $\frac{1}{3}$ aller Sn-Atome sind unverzerrt oktaedrisch von Iodatomen koordiniert (parallel angeordnete Ketten kantenverknüpfter SnI_6-Oktaeder), $\frac{2}{3}$ aller Sn-Atome überkappt-trigonal-prismatisch (Doppelketten aus kantenverknüpften Ketten flächenverknüpfter Sn_7-Einheiten; erstere Ketten und letztere Doppelketten über gemeinsame I-Atome verknüpft).

Die Bleidihalogenide PbF_2, $PbCl_2$ und $PbBr_2$ weisen die »$PbCl_2$-Raumstruktur« (S. 1459) auf, in welcher Pb verzerrt-dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von 9 Halogenatomen koordiniert vorliegt, wobei die PbX_9-Polyeder über gemeinsame Flächen miteinander kondensiert vorliegen (PbF_2 nimmt oberhalb 316 °C die CaF_2-Raumstruktur an mit der Koordinationszahl 8 der Pb-Atome). PbI_2 kristallisiert in der »CdI_2-Schichtstruktur« (Koordinationszahl 6 der Pb-Atome). Bezüglich der PbClF-Struktur vgl. S. 2305.

Eigenschaften. Bezüglich einiger Kenndaten (Farbe, Smp., Sdp., ΔH_f, Dichte) der Dihalogenide vgl. Tab. 15.13. Thermisches Verhalten. Die Beständigkeit der Oxidationsstufe +II nimmt in der IV. Hauptgruppe von C bis Pb hin stark zu, die der Oxidationsstufe +IV umgekehrt ab, sodass die Disproportionierung $2\,EX_2 \rightleftharpoons E + EX_4$ der Bleidihalogenide (E = Pb) bereits ein endothermer Prozess ist. Das Gleichgewicht der exothermen Disproportionierung der Germanium- und Zinndihalogenide (E = Ge, Sn) liegt bei wachsenden Temperaturen zunehmend auf der

Seite der Dihalogenide. Letztere sind demgemäß in der Gasphase – gegebenenfalls teilweise in di- oder trimerer Form – bei hohen Temperaturen thermodynamisch stabil. Z. B. verdampft $[GeF_2]_x$ im Vakuum unter Bildung von GeF_2 ($d_{GeF} = 1.723$ Å; $\sphericalangle FGeF = 97°$) und $(GeF_2)_2$; auch weist die Dampfdichte von $SnCl_2$ in der Nähe des Siedepunktes (623 °C) auf teilweise Assoziation der $SnCl_2$-Monomeren hin (oberhalb 1100 °C liegen nur $SnCl_2$-Moleküle vor); schließlich siedet $[PbF_2]_x$ bei 1290 °C unter Bildung von monomerem PbF_2. Bei Raumtemperatur sind die Germanium- bzw. Zinndihalogenide kinetisch stabil. Bei erhöhter Temperatur disproportionieren $[GeF_2]_x/[GeCl_2]_x/[GeBr_2]_x$ in kondensierter Phase um 150 °C, $[GeI_2]_x$ ab 540 °C in Germanium (gegebenenfalls Subhalogenide) und Germaniumtetrahalogenide.

Redox-Verhalten. Die hervorstechendste Eigenschaft des Zinn(II)-chlorids ist sein Reduktionsvermögen, d. h. die Neigung des zweiwertigen Zinns in die vierwertige Stufe überzugehen:

$$Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2\,e^- \qquad (E^\circ = +0.154\,V).$$

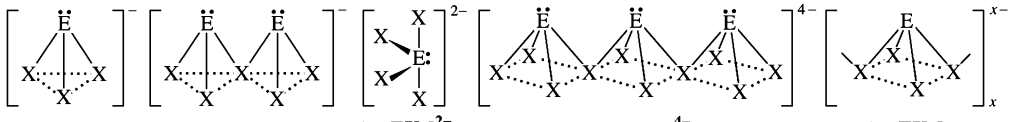
Zweiwertiges Blei ist zu einer analogen Reduktionswirkung nicht befähigt, da umgekehrt die vierwertige Stufe ein starkes Oxidationsmittel ist ($Pb^{2+} \longrightarrow Pb^{4+} + 2\,e^-$; $E^\circ = 1.698$ V), wogegen zweiwertiges Germanium noch leichter als zweiwertiges Zinn in die vierwertige Stufe übergeht ($Ge^{2+} \longrightarrow Ge^{4+} + 2\,e^-$; $E^\circ = -0.370$ V). Als Folge der Reduktionstendenz fällen wässerige Lösungen von $SnCl_2$ die Metalle Gold, Silber und Quecksilber aus den Lösungen ihre Salze. In gleicher Weise reduzieren saure wässerige $SnCl_2$-Lösungen Fe(III) zu Fe(II), AsO_4^{3-} zu AsO_3^{3-}, CrO_4^{2-} zu Cr^{3+}, MnO_4^- zu Mn^{2+}, SO_2 zu H_2S, I_2 zu I^-. Durch Luftsauerstoff wird $SnCl_2$ in salzsaurer Lösung zu Zinn(IV) oxidiert: $SnCl_2 + 2\,HCl + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow SnCl_4 + H_2O$. Als Folge der starken Reduktionskraft von Ge(II) werden saure Lösungen von GeX_2 sogar in Abwesenheit von Sauerstoff oxidiert: $Ge(II) + 2\,H^+ \longrightarrow Ge(IV) + H_2$. Die Halogenierung der Germanium- und Zinndihalogenide führt zu Tetrahalogeniden (z. B. $GeF_2 + I_2 \longrightarrow GeF_2I_2$; $2\,GeF_2 + SeF_4 \longrightarrow 2\,GeF_4 + Se$; $GeCl_2 + Br_2 \longrightarrow GeBr_2Cl_2$). Butadien bzw. Acetylen addieren sich an GeI_2 unter Bildung von $I_2Ge(-CH_2-CH=CH-CH_2-)$ bzw. $I_2Ge(-CH=CH-)_2GeI_2$; in RCl-Bindungen vermag sich $GeCl_2$ unter Bildung von $RGeCl_3$ einzuschieben.

Säure-Base-Verhalten. In Wasser hydrolysieren die Germaniumdihalogenide – wohl auf dem Wege über Addukte $GeX_2(OH_2)$ – gemäß: $GeX_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ge(OH)_2 + 2\,HX$, wobei sich HX an GeX_2 anlagern kann: $GeX_2 + HX \rightleftharpoons HGeX_3$ (in Substanz zugänglich aus wasserfreiem HX und GeX_2; vgl. Darstellung sowie oben). In Anwesenheit von Halogenid entstehen in wässerigen GeX_2-Lösungen Trihalogenokomplexe GeX_3^- (der stabile Dioxankomplex $GeCl_2 \cdot$ Dioxan dient als Quelle für $GeCl_2$). Entsprechendes wie für Germaniumdihalogenide (H_2O-Adduktbildung, Hydrolyse, Addition von X^-) gilt für Zinndihalogenide (alle Halogenokomplexe $[SnXX'X'']^-$ mit $X/X'/X'' = Cl, Br, I$ wurden nachgewiesen). Allerdings erfolgt die Hydrolyse einer konzentrierten wässerigen $SnCl_2$-Lösung erst beim Verdünnen, wobei sich die zunächst klare Lösung infolge Ausscheidung von basischem Salz trübt: $SnCl_2 + H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl + HCl$ (exakte Formel des in farblosen Plättchen ausfallende Salzes: $Sn_{21}Cl_{16}O_6(OH)_{14} = 8\,SnCl_2 \cdot 7\,Sn(OH)_2 \cdot 6\,SnO$). Auch sinkt die Wasserlöslichkeit der Sn(II)-Halogenide von $SnCl_2$ (84 g pro 100 g H_2O bei 0 °C) zu SnI_2 (0.96 g pro 100 g H_2O bei 0 °C) drastisch (SnF_2 ist schwerlöslich in Wasser). Unter den Bleidihalogeniden ist das Difluorid nahezu unlöslich in kaltem Wasser, während bei den übrigen Halogeniden die Löslichkeit in Richtung von – etwas löslichem – Chlorid zu Iodid hin abnimmt. Mit der Bildung von Donoraddukten $:EX_2 \cdot D$ (E = Ge, Sn) wächst die Basizität des freien Elektronenpaares, sodass diese als Lewis-basische Liganden in Komplexen zu wirken vermögern. So addieren etwa die Addukte $:SnX_2(NMe_3)$ mit X = Cl, Br, I Bortrifluorid unter Bildung von $(F_3B)SnX_2(NMe_3)$. Auch vermag $:SnCl_3^-$ sogar Phosphanliganden von Übergangsmetallzentren zu verdrängen.

Verwendung. SnF_2 wird manchen Zahnpasten und anderen Zahnpflegemitteln zur Fluoridierung und Karies-Prophylaxe der Zähne zugesetzt. $SnCl_2$ dient als Reduktionsmittel, und zwar in der

analytischen Chemie (Iodometrie, Bestimmung von Fe(III), Nachweis von As nach Bettendorf, Reagenz auf Bi, Au, Pt, Re), in der anorganischen Chemie (elektrolytische Beschichtung mit Zinn, stabilisierendes Agens für die Silberspiegelherstellung) sowie in der organischen Chemie (Beize für Wolle, Reservierungsmittel für Wolle, Seide usw. gegen Säurefarbstoffe, Aktivierung von Alizarin-Färbungen, Beschweren von Seide, Herstellung von Lackfasern, Reduktion von Nitro-, Azo- und Diazonium-Verbindungen, in Tintenentfernungsmitteln). PbF_2 wird als Aufdampfsubstanz in der Optik, zur Herstellung von Spezialgläsern, $PbCl_2$ als Flussmittel und Lot sowie zur Herstellung von Bleichromat genutzt.

Halogenokomplexe. Die Dihalogenide EX_2 (E = Ge, Sn, Pb; X = F, Cl, Br, I) bilden mit Halogeniden M^+X^- (M^+ z. B. Alkalimetall-Kationen, Ammonium-Ionen, donorstabilisierte Übergangsmetall-Kationen) viele kristallisierbare Halogenogermanite, -stannite, -plumbite $E_mX_n^{p-}$. Isolierte trigonal-pyramidale Anionen EX_3^- (f) enthalten Salze MEX_3 mit großen Kationen M^+, z. B.: $[C_{11}H_{17}N_2O_2][GeCl_3]\cdot H_2O$, $CsSnCl_3$, $K_2SnCl_4\cdot H_2O = K_2[SnCl_3][Cl]\cdot H_2O$, $[Co(en)_3]SnCl_5 = [Co(en)_3][SnCl_3][Cl]_2$. Im »Zinnsalz« $SnCl_2\cdot 2\,H_2O$ finden sich Doppelschichten miteinander verbrückter $:SnCl_2(OH_2)$-Pyramiden, die sich mit Schichten aus H_2O-Molekülen abwechseln. Auch das Sn_2F_5-Ion im Salz $Na_2Sn_2F_5$ (gewinnbar aus wässerigen $NaSnF_3$-Lösungen) weist trigonal-pyramidale SnF_3-Einheiten auf, die über ein gemeinsames F^--Ion verbrückt sind (Abb. 15.110g). Man kennt auch Salze mit dem analog strukturierten $Sn_2Cl_5^-$-Ion. Isolierte wippenförmige Anionen EX_4^{2-} (h) liegen dem Salz $[Co(NH_3)_6]SnCl_5 = [Co(NH_3)_6][SnCl_4]Cl$ zugrunde. Die Salze $Na_4Sn_3I_{10}$, $[KSnF_3]_x$ sowie $[NH_4SnBr_3\cdot H_2O]_x$ enthalten SnX_4-Einheiten mit gemeinsamen X^--Ionen, die allerdings gemäß (Abb. 15.110i) und (Abb. 15.110k) nicht wippenförmig, sondern quadratisch-pyramidal (E an der Pyramidenspitze) konformiert sind.



(f) $[EX_3]^-$ (g) $[E_2X_5]^-$ (h) $[EX_4]^{2-}$ (i) $[E_3X_{10}]^{4-}$ (k) $[EX_4^-]_x$

Abb. 15.110

$NH_4SnBr_3\cdot H_2O$ enthält über Br^--Ionen zu Ketten verknüpfte quadratisch-pyramidale EX_5-Einheiten (Sn in der Pyramide etwas oberhalb der Br_4-Basis). Oktaedrische Anionen EX_6^{4-} liegen den Salzen Cs_4SnBr_6 sowie Cs_4PbX_6 (X = Cl, Br) zugrunde. Auch enthalten viele Salze der Zusammensetzung MEX_3 mit Perowskit-Struktur (S. 1801) eckenverbrückte EX_6-Oktaeder, die als Folge der stereochemischen Wirksamkeit des freien Elektronenpaares von E meist verzerrt sind. Beispiele sind etwa: $MGeX_3$ (M = Rb, Cs; X = Cl, Br, I), $CsSnX_3$ (X = Cl, Br), $CsPbX_3$ (X = Cl, Br, I). $CsSnI_3$ und $RbRbI_3$ enthalten Doppelketten kantenverknüpfter EI_6-Oktaeder. Einfach- oder zweifach-überkappte trigonal-prismatische EX_7- bzw. EX_8-Einheiten liegen den Hydraten $2\,SnBr_2\cdot H_2O$, $3\,SnBr_2\cdot H_2O$, $6\,SnBr_2\cdot 3\,H_2O$, $3\,RbBr_2\cdot 2\,H_2O$ zugrunde (Kappen teils Br^--Ionen, teils H_2O-Moleküle).

3.3.3 Tetrahalogenide EX_4

Germaniumtetrahalogenide (vgl. Tab. 15.13) lassen sich wie Zinn- und Bleitetrahalogenide durch Halogenierung der zugrunde liegenden Tetrele mit Halogenen sowie durch Halogenidierung der Tetreldioxide mit konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren darstellen:

$$\underset{\text{(a)}}{E + 2\,X_2 \longrightarrow EX_4}; \qquad \underset{\text{(b)}}{EO_2 + 4\,HX \longrightarrow EX_4 + 2\,H_2O}. \tag{15.20}$$

GeF_4, das analog SiF_4 auch durch Erhitzen von $BaGeF_6$ auf 700 °C als farbloses, an der Luft rauchendes Gas entsteht, reagiert mit Wasser zu GeO_2 und »Hexafluorogermaniumsäure« H_2GeF_6. Aus einer mit KF versetzten wässerigen GeF_4-Lösung kristallisiert das farblose »Hexafluorogermanat« $K_2[GeF_6]$ aus (GeF-Abstand in oktaedrischem GeF_6^{2-} 1.77 Å, in GeF_4 1.67 Å). Auch sonst ist GeF_4 wie SiF_4 eine starke Lewis-Säure. Farbloses, flüssiges $GeCl_4$ wird durch Wasser oder Säuren auf dem Wege über Verbindungen $GeCl_{4-n}(OH)_n$ (bzw. deren Kondensate) langsam unter Bildung von wasserhaltigem GeO_2 hydrolysiert und raucht daher an feuchter Luft. Mit Chloriden bildet $GeCl_4$ Chlorokomplexe des Typus $GeCl_6^{2-}$. Beim homologen $SiCl_4$ kennt man solche Komplexe nicht. $GeCl_4$ ist Ausgangsverbindung für viele organische Germaniumverbindungen (vgl. S. 1191). Farbloses $GeBr_4$ und orangefarbenes GeI_4 (beides Feststoffe) werden durch Wasser leichter zersetzt als $GeCl_4$. Das Tetraiodid beginnt oberhalb des Schmelzpunktes (146 °C) in GeI_2 und I_2 zu zerfallen.

Zinntetrahalogenide (vgl. Tab. 15.13) werden durch direkte Vereinigung des Zinns mit dem entsprechenden Halogen gewonnen (15.20a). Chlor und Brom reagieren schon bei gewöhnlicher Temperatur (zur technischen Darstellung von $SnCl_4$ verwendet man Weißblechabfälle), Iod bei gelindem Erwärmen. Mit Fluor setzt sich Zinn bei Raumtemperatur nicht merklich um; dagegen erfolgt bei 100 °C Reaktion unter Feuererscheinung. Einfacher gewinnt man SnF_4 durch Eintragen von $SnCl_4$ in wasserfreie Flusssäure: $SnCl_4 + 4\,HF \rightleftharpoons SnF_4 + 4\,HCl$.

Das Tetrachlorid $SnCl_4$ bildet eine farblose, an Luft stark rauchende, nach dem Entdecker A. Libavius (1550–1616) früher auch »Spiritus fumanus libavii« (rauchender Geist des Libavius) genannte Flüssigkeit. Beim Zusammenbringen mit wenig Wasser oder beim Stehenlassen an feuchter Luft geht $SnCl_4$ in eine halbfeste, kristallisierte Masse der Zusammensetzung $SnCl_4 \cdot 5\,H_2O$ (»Zinnbutter«; Smp. ca. 60 °C) über. Die wässerige $SnCl_4$-Lösung ist weitgehend hydrolytisch gespalten: $SnCl_4 + 2\,H_2O \rightleftharpoons SnO_2 + 4\,HCl$. Das dabei entstehende SnO_2 bleibt kolloidal in Lösung. Leitet man in konzentrierte wässerige $SnCl_4$-Lösung Chlorwasserstoff ein, so bildet sich gemäß $SnCl_4 + 2\,HCl \rightleftharpoons H_2[SnCl_6]$ »Hexachlorozinnsäure« $H_2[SnCl_6]$, die aus Lösung in Form blätteriger Kristalle der Zusammensetzung $H_2SnCl_6 \cdot H_2O$ (Smp. 19.2 °C) auskristallisiert. Unter den Salzen der Säure (»Hexachlorostannate«) ist vor allem das Ammoniumsalz $(NH_4)_2[SnCl_6]$ (»Pinksalz«) erwähnenswert. Auch Chlorokomplexe des Typus $SnCl_5^-$ (isoelektronisch mit $SbCl_5$) sind bekannt. In analoger Weise wie HCl vermögen sich viele andere Donoren wie z. B. Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Phosphorpentachlorid, Phosphorylchlorid und Schwefeltetrachlorid an $SnCl_4$ anzulagern. Wegen seines Lewis-Säure-Charakters verwendet man $SnCl_4$ als Friedel-Crafts-Katalysator für homogene Alkylierungs- und Cyclisierungsreaktionen. Darüber hinaus ist $SnCl_4$ Ausgangsprodukt vieler organischer Zinnverbindungen (vgl. S. 1191). Das Pinksalz dient in der Färberei als Beizmittel.

Das Tetrafluorid SnF_4 stellt einen farblosen Festkörper dar (zur Struktur vgl. S. 1170), der in wässeriger Lösung mit HF oder MF zu »Hexafluorozinnsäure« $H_2[SnF_6]$ bzw. »Hexafluorostannaten« $M_2[SnF_6]$ abreagiert. Ähnlich wie SnF_4 und $SnCl_4$ bilden farbloses, festes $SnBr_4$ und SnI_4 mit Halogeniden der Alkalimetalle »Hexahalogenostannate« $M_2[SnX_6]$ und mit Donoren D Komplexe des Typus $SnX_4(D)$ sowie $SnX_4(D)_2$ (*cis*- und *trans*-Konfiguration).

Bleitetrahalogenide (vgl. Tab. 15.13). $PbCl_4$ ist ein unbeständiges, an feuchter Luft rauchendes Öl, das oberhalb 50 °C in $PbCl_2$ und Cl_2 zerfällt. Umgekehrt kann $PbCl_2$ – allerdings nur als Chlorokomplex – Chlor unter Bildung von Pb(IV)-chlorid aufnehmen, indem man in eine Suspension von $PbCl_2$ in Salzsäure unter Eiskühlung Cl_2 einleitet und das in der Lösung dabei als Chlorokomplex gebildete $PbCl_4$ durch Zusatz von NH_4Cl als zitronengelbes »Ammonium-hexachloroplumbat(IV)« $(NH_4)_2[PbCl_6]$ abscheidet. Es zersetzt sich beim Eintragen in gekühlte konzentrierte Schwefelsäure unter Bildung des gewünschten Bleitetrachlorids: $(NH_4)_2[PbCl_6] + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + H_2PbCl_6$ ($\longrightarrow 2\,HCl + PbCl_4$). Das in konz. H_2SO_4 unlösliche $PbCl_4$ scheidet sich hierbei als Öl ab, das stark oxidierende Eigenschaften be-

sitzt ($Pb^{4+} + 2 \longrightarrow Pb^{2+}$; $E^\circ = +1.70\,V$). Mit Cl_2O setzt sich $PbCl_4$ gemäß $PbCl_4 + Cl_2O \longrightarrow PbOCl_2 + 2\,Cl_2$ unter Bildung eines – formal dem homologen Phosgen $COCl_2$ entsprechenden – violetten »Bleidichloridoxids« $PbOCl_2$ um, das sich ab 90 °C zu $PbCl_2$ und $\frac{1}{2}\,O_2$ zersetzt.

Gelbes PbF_4 (Struktur analog SnF_4), das aus PbF_2 und F_2 oberhalb von 250 °C in Form tetragonaler Nadeln darstellbar ist (15.20), bildet Fluorokomplexe PbF_5^- und PbF_6^{2-}. Die Existenz von $PbBr_4$ ist unsicher. PbI_4 lässt sich nicht synthetisieren (vgl. hierzu TlI_3).

3.4 Chalkogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis

3.4.1 Überblick

Systematik. Von Germanium, Zinn und Blei (E) existieren gemäß Tab. 15.14 auf Seite 1179 Mono- sowie Dichalkogenide EY sowie EY_2 (Y = O, S, Se, Te), darüber hinaus Oxide Sn_3O_4 und Pb_3O_4, die im Sinne der Formulierung $E^{II}{}_2E^{IV}O_4$ Tetrele unterschiedlicher Oxidationsstufen enthalten. Entsprechendes gilt für die Oxide $Pb_{12}O_{19/18/17}$.

Strukturen. Alle Germanium-, Zinn- und Bleichalkogenide sind hochmolekular und bilden Raum- sowie Schichtstrukturen (vgl. Tab. 15.14 und Einzelverbindungen). Bezüglich niedermolekularer, in der Tieftemperaturmatrix isolierter Chalkogenide vgl. Anm.[44].

Eigenschaften. Säure-Base-Verhalten. Die Mono- und Dioxide des Germaniums, Zinns und Bleis stellen Anhydride der in Substanz nicht isolierbaren Hydroxide $E(OH)_n = H_nEO_n$ ($n = 2,4$) dar. Die Acidität der amphoteren Verbindungen sinkt in Richtung $Ge(OH)_n$, $Sn(OH)_n$, $Pb(OH)_n$ sowie $E(OH)_4$, $E(OH)_2$. Für die Basizität gilt das Umgekehrte. Von den Di- bzw. Tetrahydroxiden leiten sich isolierbare Tetrel-Salze sowie Tetrelate und von diesen Schwefel-, Selen- und Tellurderivate ab.

Redox-Verhalten. Wie aus nachfolgenden Potentialdiagrammen hervorgeht, welche Redoxpotentiale einiger wichtiger Oxidationsstufen der Tetrele bei pH = 0 und 14 wiedergegeben, ist die Oxidationskraft der Spezies im Sauren größer als im Alkalischen (stärkstes Oxidationsmittel PbO_2), die Reduktionskraft im Alkalischen größer als im Sauren (stärkstes Reduktionsmittel HCO_2^-, gefolgt von $Sn(OH)_3^-$). Entsprechend ihrem starken Reduktionsvermögen disproportionieren zweiwertige Verbindungen des Zinns (Stannate(II)) im alkalischen Medium in Stannate(IV) und fein verteiltes Zinn, während sich Zinn(II)-Salze in saurem Milieu durch Komproportionierung aus Zinn und Zinn(IV) bilden. Im Falle von Blei, das im vierwertigen Zustand ein viel stärkeres Oxidationsmittel als vierwertiges Zinn ist, erfolgt auch im alkalischen Milieu keine Disproportionierung. Zweiwertiges Germanium disproportioniert andererseits auch in saurem Milieu, doch ist die Disproportionierungsgeschwindigkeit klein (s. Abb. 15.111).

Nachfolgend werden die Oxide und Sulfide, zugehörige Säuren und Basen sowie davon abgeleitete Tetrel(II,IV)-Salze und Tetrelate(II,IV) von Ge, Sn, Pb besprochen, denen wegen ihres natürlichen Vorkommens und ihrer praktischen Bedeutung (vgl. z. B. Bleiakkumulator, Unterkapitel 3.4.5) zum Teil besonderes Interesse zukommt. Bezüglich der Selenide und Telluride, unter denen SnSe, $SnSe_2$, PbSe und insbesondere PbTe als Halbleiter genutzt werden (PbTe findet zudem in photoelektrischen Zellen und Wärmefühlern Verwendung) vgl. Tab. 15.14, bezüglich sonstiger binärer Ge-, Sn-, Pb-Verbindungen Anm.[45].

---

[44] Zur Erzeugung und Isolierung von Germaniummonoxid GeO ($d_{GeO} = 1.62$ Å; Bindungsenergie $BE_{GeO} = 654\,kJ\,mol^{-1}$) bzw. Germaniummonosulfid GeS ($d_{GeS} = 2.01$ Å; $BE_{GeS} = 547\,kJ\,mol^{-1}$) leitet man O_2- oder H_2S-Spuren im Vakuum über 1500 K heißes Germanium und kondensiert das gebildete, sehr verdünnte GeO- bzw. GeS-Gas mit viel Argon auf mit flüssigem Helium gekühlte Flächen. In Anwesenheit von O-Atomen bildet sich aus GeO Germaniumdioxid O=Ge=O (linearer Bau, $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{GeO} = 1.62$ Å; $BE_{GeO} = 495\,kJ\,mol^{-1}$). Kondensiert man GeO zusammen mit F_2 oder GeS zusammen mit COS, XeF_2 oder Cl_2 und bestrahlt anschließend die Tieftemperaturmatrix, so bildet sich Germaniumdifluoridoxid O=GeF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{GeS/GeF} = 1.62/1.70$ Å; ∢FGeF = 100°), Germaniumdisulfid S=Ge=S (linear; $D_{\infty h}$-Symmetrie; $d_{GeS} = 2.01$ Å; $BE_{GeS} = 435\,kJ\,mol^{-1}$), Germaniumdifluoridsulfid S=GeF_2 (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{GeS/GeF} = 2.02/1.71$ Å; ∢FGeF = 98°) oder Germaniumdichloridsulfid S=$GeCl_2$ (planar; C_{2v}-Symmetrie; $d_{GeS/GeCl} = 2.03/2.16$ Å; ∢ClGeCl = 105°).

[45] Beispiele für Pentelide von Ge, Sn, Pb sind etwa Ge_3N_4 (farblos, Bau analog Si_3N_4, aus Ge + NH_3 bei 700 °C oder $Ge(NH)_2$ bei 400 °C), Ge_3N_2 (dunkelbraun, gewinnbar durch Erhitzen des aus GeI_2 + NH_3 zugänglichen Imids GeNH auf 250–300 °C), GeP (NaCl-Struktur Halbleiter, Supraleiter < 4.2 K), GeAs, Sn_3N_4 (schwarz), Sn_4P_3 (Raumstruktur), SnP (NaCl-Struktur), SnP_3 (Schichtstruktur, Halbleiter wie SnP, Sn_4P_3, Thermolyse zu Sn_4P_3), SnAs, Sn_3As_2, $PbN_6 = Pb(N_3)_2$ (farblos, explosiv). Tetrelazide $E(N_3)_4 = EN_{12}$ sind bisher nur für E = Si bekannt; es existieren aber Azidokomplexe $E(N_3)_6^{2-}$ (E = Ge, Sn, Pb).

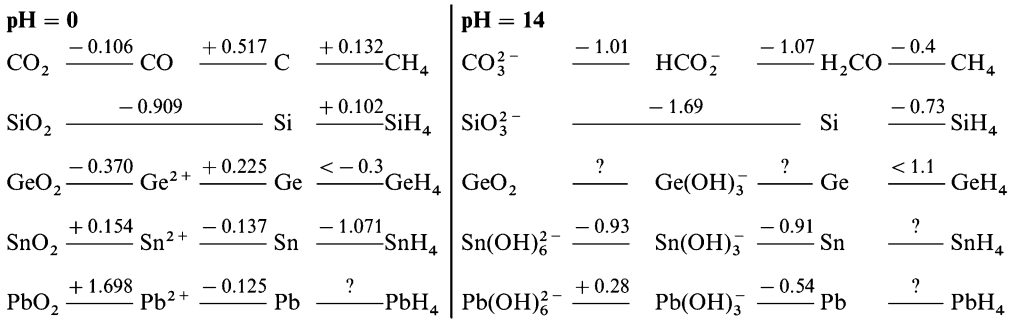


Abb. 15.111

3.4.2 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Germaniums

Germaniummonoxid GeO (Tab. 15.14), das zum Unterschied vom instabilen homologen SiO recht beständig ist, entsteht durch Komproportionierung von Ge und GeO_2 bei 1000 °C als gelbes, oberhalb 700 °C in Umkehrung der Bildung disproportionierendes Sublimat, falls man das bei hohen Temperaturen gebildete monomere, gasförmige GeO[44] rasch abkühlt:

$$Ge + GeO_2 \rightleftharpoons 2\,GeO\,.$$

Das sich von GeO ableitende »Germaniumdihydroxid« $Ge(OH)_2$, das nur in Lösung zu existieren scheint und bei 650 °C zu GeO entwässert wird, reagiert deutlich sauer (»Germanige Säure« H_2GeO_2). Die aus $GeCl_2$ und LiOR gewinnbaren Ester $Ge(OR)_2$ sind bei sperrigem R in monomerer Form isolierbar (z. B. R = 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$: gelbe Verbindung, Winkel OGeO = 92°). In analoger Weise sind aus $GeCl_2 \cdot$Dioxan und $LiNR_2$ monomere Imidoderivate $Ge(NR_2)_2$ (»Bisaminogermylene«) der »Germanigen Säure« herstellbar (R z. B. tBu, $SiMe_3$: gelbe bis orangefarbene Verbindungen; $(NR_2)_2 = -t$BuNCH$_2$–CH$_2$NtBu– oder $-t$BuNCH=CHNtBu (vgl. S. 1152); farblose Feststoffe, die mit $Ni(CO)_4$ unter Verdrängung von CO zu $Ni\{Ge(NR_2)_2\}_3$ abreagieren). GeO und $Ge(OH)_2$ verhalten sich amphoter und lösen sich in starken Säuren bzw. Basen unter Bildung von Germanium(II)-Salzen (z. B. $Ge(OH)_2 + 2\,HClO_4 \longrightarrow Ge(ClO_4)_2 + 2\,H_2O$; $GeO + 3\,HCl \longrightarrow GeCl_2 + HCl + H_2O$) bzw. Germaniten (schematisch: $Ge(OH)_2 + OH^- \longrightarrow Ge(OH)_3^-$).

Germaniumdioxid GeO_2 (vgl. Tab. 15.14) entsteht aus den Elementen, beim Rösten von Germaniumdisulfid (das seinerseits beim Erhitzen von feingepulvertem Germanit $Cu_6FeGe_2S_8$ in sauerstofffreiem Gasstrom als Sublimat erhalten wird) oder durch Behandlung von Ge bzw. GeS_2 mit konzentrierter Salpetersäure als feuerbeständiges, weißes, bei starkem Erhitzen allmählich erweichendes Pulver. Es kristallisiert sowohl in einer mit Siliciumdioxid SiO_2 (tetraedisch koordiniertes Ge; Quarz-Struktur) als auch einer mit Zinndioxid SnO_2 (oktaedrisch koordiniertes Ge; Rutil-Struktur) isomorphen Modifikation, darüber hinaus einer durch Abschrecken einer GeO_2-Schmelze erhältlichen glasigen Form (s. Abb. 15.112).

Die Quarzform ist zum Unterschied von der Rutilform etwas in Wasser löslich (ca. 0.4 g in 100 g H_2O bei 20 °C). Die Lösung, die möglicherweise »Germaniumtetrahydroxid« $Ge(OH)_4$ enthält, reagiert deutlich sauer (»Germaniumsäure« H_4GeO_4; $pK_1 = 9.03$, $pK_2 = 12.33$). GeO_2

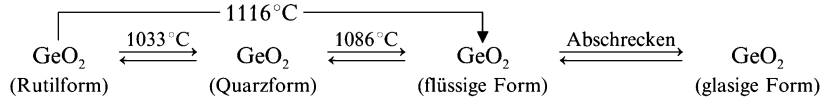


Abb. 15.112

Tab. 15.14 Germanium, Zinn und Bleichalkogenide (Smp./Sdp./Sbpl. in [°C], ΔH_f in [kJ mol^{-1}]; Raumstrukturen: SiO_2 (Quarz), TiO_2 (Rutil), NaCl; Schichtstrukturen: P_x (schwarzer Phosphor), As_x (graues Arsen), PbO (vgl. S. 1184), CdI_2).

[a]	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
+II	GeO	GeS	GeSe	GeTe
	Gelb, Zers. 700 °C[b]	Grauglänzend, Smp. 530 °C	Schwarzbraun, Smp. 667 °C	Dunkel, Smp. 725 °C
	Struktur?	P_x-Struktur	P_x-Struktur	As_x-Struktur
	SnO	SnS	SnSe	SnTe
	Blauschwarz[c], Zers. 250 °C	Blaugrau, Smp. 882 °C	Graublau, Smp. 667 °C	Dunkel
	$\Delta H_f = -286.0$ kJ mol^{-1}; PbO-Strukt.	Sdp. 1230 °C; NaCl-Struktur	P_x-Struktur	NaCl-Struktur
	PbO	PbS	PbSe	PbTe
	Rot[d], Smp./Sdp. 897/1470 °C	Schwarz, Smp. 1114 °C	Grau, Smp. 1065 °C	Silbergrau, Smp. 917 °C
	$\Delta H_f = -219.5$ kJ mol^{-1}; PbO-Strukt.	Sdp. 1281 °C; NaCl-Struktur	NaCl-Struktur	NaCl-Struktur
+II, VI	Sn_3O_4[e] Pb_3O_4[e]	–	–	–
+IV	GeO_2	GeS_2	$GeSe_2$	$GeTe_2$
	Farblos[f], Smp. 1086 °C	Farblos[g], Smp. 800 °C	Orangef., Smp. 707 °C	–
	$\Delta H_f = -551.4$ kJ mol^{-1}; TiO_2-Strukt.	Raumstruktur	Raumstruktur?	
	SnO_2	SnS_2	$SnSe_2$	$SnTe_2$
	Farblos, Smp./Sblp. 1630/1800 °C	Goldglänzend, Zers. 600 °C	Dunkel, Smp. 625 °C	Existenz fraglich
	$\Delta H_f = 581.1$ kJ mol^{-1}; TiO_2- Strukt.	$\Delta H_f = -198$ kJ mol^{-1}; CdI_2- Strukt.	CdI_2-Struktur	
	PbO_2	PbS_2	$PbSe_2$	$PbTe_2$
	Schwarzbraun[h], Zers. 290 °C	Tiefrot[i,j]	Instabil	Instabil
	$\Delta H_f = -277.6$ kJ mol^{-1}; TiO_2-Strukt.	CdI_2-Struktur	(→ PbSe + Se)	(→ PbTe + Se)

a Oxidationsstufe.
b Sublimiert bei 700 °C im Vakuum.
c Stabile α-Form; metastabile β-Form: Rot.
d Stabile Form: Dichte 9.355 g cm^{-3}; metastabile Form: Gelb, $\Delta H_f = -217.5$ kJ mol^{-1}, Dichte 9.642 g cm^{-3}; verzerrte PbO-Struktur (vgl. S. 1185).
e $E_3O_4 = E^{II}{}_2E^{IV}O_4xPb_3O_4$; Rot, Smp. 830 °C, $\Delta H_f = -718.9$ kJ mol^{-1}, Raumstruktur (S. 1188). Man kennt außer Pb_3O_4 = $Pb_{12}O_{16}$ auch die dunkelbraunen bis schwarzen Oxide $Pb_{12}O_{17}$, $Pb_{12}O_{18}$ (Dichte 10.04 g cm^{-3}) und $Pb_{12}O_{19}$. Offenbar existieren analoge $Sn^{II}Sn^{IV}$-Oxide unter denen Sn_3O_4 am besten charakterisiert ist.
f Stabile Rutilform; metastabile Quarzform: Farblos, Smp. 1115 °C.
g Stabile α-Form; metastabile β-, γ- und δ-Form (vgl. bezüglich der Strukturern S. 1178).
h Stabile α-Form: Dichte 9.634 g cm^{-3}; metastabile β-Form (gewinnbar bei 300 °C und 40 000 bar: Schwarz, Dichte 9.773 g cm^{-3}).
i Pulverform; in kristallisierter Form silberglänzend (PbS) bzw. schwarzglänzend (bS_2).
j Nur unter Druck haltbar; zerfällt bei Normalbedingungen in PbS und S. Noch instabiler sind offenbar $PbSe_2$ und $PbTe_2$ (vgl. hierzu PbX_4 mit X = Cl, Br, I).

verhält sich amphoter, wobei der saure den basischen Charakter überwiegt (GeO_2 löst sich nur in sehr starken Säuren, dagegen leicht in Basen).

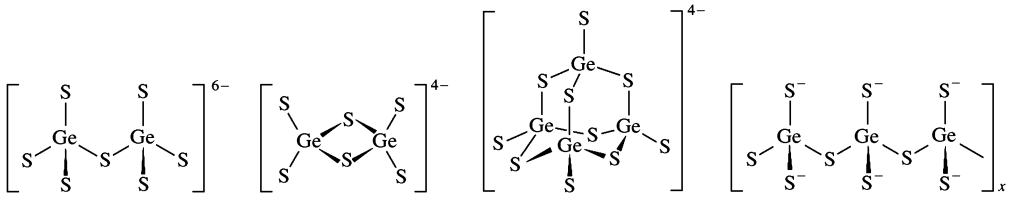
Die beim Auflösen von GeO_2 in wässerigen Basen entstehenden Germanate, die auch beim Zusammenschmelzen von GeO_2 mit Oxiden erhalten werden können, entsprechen in ihrer Zusammensetzung und Struktur weitgehend den Silicaten (S. 1113). So kennt man z. B. Orthogermanate mit isolierten GeO_4^{4-}-Einheiten (z. B. Na_4GeO_4, Ca_2SiO_4, Be_2GeO_4, Zn_2GeO_4; lösliches Na_4GeO_4 bildet in wässeriger Lösung Salze mit den Anionen $GeO(OH)_3^-$, $GeO_2(OH)_2^{2-}$, $\{[Ge(OH)_4]_8(OH)_3\}^{3-}$), Digermanate mit $Ge_2O_7^{6-}$-Inseln (z. B. $Sc_2Ge_2O_7$), Cyclogermanate mit $Ge_3O_9^{6-}$-Ringen (z. B. $BaTiGe_3O_9$), Metagermanate mit $[GeO_3^{2-}]_x$-Ketten und Metadigermanate mit $Ge_2O_5^{2-}$-Bändern. Auch Hexahydroxogermanate wie $Fe[Ge(OH)_6]$ sind bekannt. Die diesen Salzen entsprechenden Germaniumsäuren existieren nicht als definierte reine Verbindungen, da sie wie die Siliciumsäuren in wässeriger Lösung nur als Gemische unterschiedlichen Kondensationsgrades vorliegen (vgl. S. 1110).

Unter den formal als Germanium(IV)-Salzen zu klassifizierenden Verbindungen seien die aus GeO_2 und HX hervorgehende Germanium(IV)-halogenide GeX_4 (vgl. S. 1173) sowie das aus $GeCl_4$ und SO_3 bei 160 °C zugängliche instabile Germanium(IV)-sulfat $Ge(SO_4)_2$ erwähnt. Germanium(IV)-acetat $Ge(OAc)_4$ (farblose Nadeln, Smp. 150 °C) entsteht durch Einwirkung von TlOAc auf $GeCl_4$.

Germaniummonosulfid GeS (Tab. 15.14) lässt sich durch Reduktion von GeS_2 mit Wasserstoff ($GeS_2 + H_2 \longrightarrow GeS + H_2S$), mit Germanium ($GeS_2 + Ge \longrightarrow 2\,GeS$) oder mit Phos-

phinsäure bzw. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässerige Ge^{2+}-haltige Lösung ($Ge^{2+} + H_2S \longrightarrow GeS + 2\,H^+$; analog: $Ge^{2+} + H_2Se \longrightarrow GeSe + 2\,H^+$) in Form grauschwarzer, metallisch glänzender Plättchen gewinnen (Schichtstruktur analog schwarzem Phosphor, S. 1101). GeS ist zum Unterschied von instabilem homologen SiS recht beständig.

Germaniumdisulfid GeS_2 (Tab. 15.14) fällt als farbloser Niederschlag beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine stark saure Germanium(IV)-Salzlösung aus (analog Bildung von $GeSe_2$ aus Ge(IV) + H_2Se). Es entsteht auch aus den Elementen bei 1100 °C unter Druck. Das bei Normalbedingungen stabile α-GeS_2 bildet – anders als das kettenförmige, aus kantenverknüpften SiS_4-Tetraedern aufgebaute SiS_2 – eine Raumstruktur mit eckenverknüpften GeS_4-Tetraedern. Es wandelt sich bei höheren Temperaturen in β-GeS_2 um (bei Raumtemp. metastabil), das eine Schichtstruktur kanten- und eckenverknüpfter GeS_4-Tetraeder aufweist. Bei Temperatur- und Druckeinwirkung erhält man γ-GeS_2 mit Cristobalit-ähnlicher Struktur (vgl. S. 1101) sowie δ-GeS_2. Letztere Form entsteht auch durch Polykondensation des Anions $Ge_4S_{10}^{4-}$ (Abb. 15.113c) unter sauren Bedingungen. Es besitzt ebenfalls Raumstruktur, die näherungsweise aus der Struktur der γ-Form dadurch folgt, dass man die Ge-Atome durch Ge_4S_6-Käfige mit P_4O_6-Struktur (Abb. 15.113c) ersetzt. Von der hypothetischen Thiogermaniumsäure H_4GeS_4, deren Thioanhydrid GeS_2 ist, leiten sich eine Reihe von Thiogermanaten ab. So kennt man Salze mit den Inselionen $Ge_2S_7^{6-}$ (Abb. 15.113a), $Ge_2S_6^{4-}$ (Abb. 15.113b), $Ge_4S_{10}^{4-}$ (Abb. 15.113c) sowie dem Kettenion $[GeS_3^{2-}]_x$ (Abb. 15.113d). Man kennt auch Homologe der Ionen aus Abb. 15.113a, b, c und d, z. B.: $Sn_2S_7^{6-}$, $Ge_2Se_6^{4-}$, $Sn_2S_6^{2-}$, $Sn_2Se_6^{2-}$, $Sn_2Te_6^{2-}$, $Ge_4S_{10}^{4-}$, $Ge_4Te_{10}^{4-}$, GeS_3^{2-}, $GeTe_3^{2-}$. Das nach Ersatz der exoständigen Sulfidionen in (Abb. 15.113c) durch Bromid resultierende $Ge_4S_6Br_4$ entsteht nach: $4\,GeBr_4 + 6\,H_2S \longrightarrow Ge_4S_6Br_4 + 12\,HBr$ in $AlBr_3$-haltigem Schwefelkohlenstoff CS_2.



(a) z.B. **$Na_6Ge_2S_7$** (b) z.B. **$Tl_4Ge_2S_6$** (c) z.B. **$Ba_2Ge_4S_{10}$** (d) z.B. **Na_2GeS_3, $PbGeS_3$**

Abb. 15.113

3.4.3 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Zinns

Zinnmonoxid SnO (Tab. 15.14) entsteht in Form eines Hydrates $SnO \cdot x\,H_2O$ ($x < 1$) beim Versetzen einer Sn(II)-Salzlösung mit wenig Alkalihydroxid oder wässerigem Ammoniak als farbloser, flockiger, in Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag. Beim Erwärmen unter Luftabschluss (z. B. im CO_2-Strom) wird es bei 60–70 °C zu blauschwarzem SnO (»α-Zinn(II)-oxid«) dehydratisiert. Erhitzt man eine Suspension von $SnO \cdot x\,H_2O$ in wässerigem Ammoniak in Anwesenheit von Phosphinat auf 90–100 °C, so bildet sich rotes, bezüglich α-SnO metastabiles SnO (»β-Zinn(II)-oxid«), das sich beim Erwärmen bzw. unter Druck bzw. durch Impfen mit α-SnO in die stabilere α-Form umwandelt. Beim Erhitzen auf 250–425 °C disproportioniert α-SnO über verschiedene gemischt-valente Oxide, unter denen $Sn_3O_4 = Sn^{II}{}_2Sn^{IV}O_4$ (vgl. Pb_3O_4, unten) am besten charakterisiert ist, in Zinn und Zinndioxid: $2\,SnO \rightleftharpoons Sn + SnO_2$ (vgl. GeO, oben). An Luft verbrennt es ab 300 °C zu SnO_2.

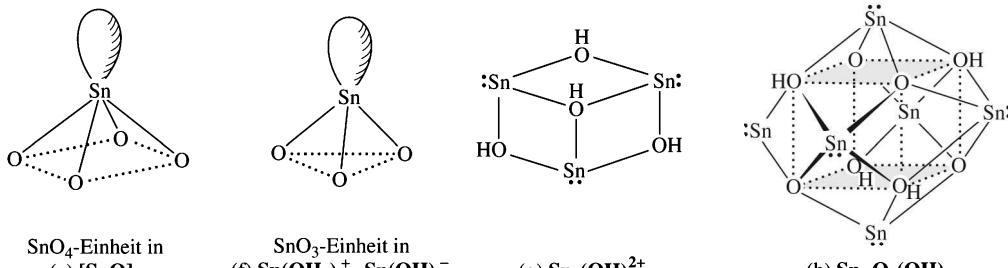
Blauschwarzes α-SnO besitzt die gleiche Schichtstruktur wie rotes PbO (vgl. S. 1185). Jedes Sn-Atom liegt hierbei an der Spitze einer quadratischen Pyramide, deren Basis jeweils vier

O-Atome bilden (Abb. 15.114e). Hierbei sind die SnO_4-Pyramiden (Abb. 15.114e) so über gemeinsame OO-Kanten verknüpft, dass die O-Atome eine quadratische Packung bilden (Sn abwechselnd ober- und unterhalb der Sauerstoffschicht). Die Struktur von β-SnO ist mit der von α-SnO verwandt.

Zinn(II)-oxid (hydratisiert oder nicht hydratisiert) löst sich sowohl in Säuren als auch in Alkalilaugen, zeigt also amphoteren Charakter (Bildung von Zinn(II)-Salzen bzw. Stannaten(II) (»Stanniten«):

$$SnO + 2\,H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + H_2O \quad \text{bzw.} \quad Sn(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2\,H_2O,$$
$$SnO + OH^- + H_2O \rightleftharpoons [Sn(OH)_3]^- \quad \text{bzw.} \quad Sn(OH)_2 + OH^- \rightleftharpoons [Sn(OH)_3]^-.$$

Wässerige Zinn(II)-Lösungen enthalten je nach Salz- sowie Protonenkonzentration unterschiedliche Mengen verschiedener mono- und polynuklearer kationischer bzw. anionischer Spezies (vgl. hierzu auch S. 1353). In stark saurem Milieu liegen $Sn_3(OH)_4^{2+}$- sowie $SnOH(OH_2)_2^+$-Ionen (Abb. 15.114f), in weniger saurem Milieu bevorzugt $Sn_3(OH)_4^{2+}$-Ionen (Abb. 15.114g) vor (in einem Würfel sind vier nicht benachbarte Ecken durch OH-Gruppen, drei Ecken durch Sn(II)-Atome besetzt; eine Würfelecke bleibt unbesetzt). In stark alkalischem Milieu existieren die Anionen $Sn(OH)_3^-$ (Abb. 15.114f) und $Sn_2O(OH)_4^{2-} = (HO)_2Sn{-}O{-}Sn(OH)_2^{2-}$. Viele basische Sn(II)-Salze, die sich unter geeigneten Bedingungen aus Sn(II)-Lösungen fällen oder aus Sn(II)-oxid und Säuren gewinnen lassen, enthalten das $Sn_3(OH)_4^{2+}$-Ion, viele Stannate(II) das mit $As(OH)_3$ isovalenzelektronische $Sn(OH)_3^-$-Ion oder dessen Kondensationprodukt, das $Sn_2O(OH)_4^{2-}$-Ion. Aus $Sn_3(OH)_4^{2+}$-haltigen Lösungen lässt sich bei vorsichtiger pH-Erhöhung das Zinnoxid-Hydrat $Sn_6O_4(OH)_4 = 6\,SnO \cdot 2\,H_2O$ (Abb. 15.114h) fällen: $2\,Sn_3(OH)_4^{2+} + 4\,OH^- \longrightarrow Sn_6O_4(OH)_4 + 2\,H_2O$ (in Abb. 15.114h sind die SnO_4-Pyramiden e so über gemeinsame OO-Kanten verknüpft, dass die O-Atome an den Ecken eines Würfels lokalisiert sind und die Sn-Atome die 6 Würfelflächen überkappen). Reines »Zinndihydroxid« $Sn(OH)_2$ lässt sich nicht aus Sn(II)-Lösungen ausfällen; es entsteht jedoch gemäß $2\,R_3SnOH + SnCl_2 \longrightarrow Sn(OH)_2 + 2\,R_3SnCl$ (R = Organischer Rest) in aprotischen Lösungsmitteln (Struktur unbekannt). In entsprechender Weise lassen sich durch Umsetzung von $SnCl_2$ mit Alkalisalzen von Alkoholen ROH oder Aminen R_2NH (R = Organischer Rest, Silylgruppe) Derivate $Sn(OR)_2$ und $Sn(NR_2)_2$ des Zinndihydroxids gewinnen. Diese sind normalerweise dimer (SnOSnO- bzw. SnNSnN-Vierringe), bei Vorliegen sehr sperriger Reste R auch monomer (R z. B. 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$ in $Sn(OR)_2$ bzw. tBu oder $SiMe_3$ in $Sn(NR_2)_2$).



SnO_4-Einheit in (e) **$[SnO]_x$** | SnO_3-Einheit in (f) **$Sn(OH_2)_3^+$, $Sn(OH)_3^-$** | (g) **$Sn_3(OH)_4^{2+}$** | (h) **$Sn_6O_4(OH)_4$**

Abb. 15.114

Als Beispiele für Zinn(II)-Salze seien genannt: Farbloses »Zinn(II)-perchlorat« $Sn(ClO_4)_2$ (gewinnbar gemäß $Cu(ClO_4)_2 + Sn(Amalgam) \longrightarrow Sn(ClO_4)_2 + Cu$), farbloses »Zinn(II)-sulfat« $SnSO_4$ (gewinnbar gemäß $CuSO_4 + Sn(Amalgam) \longrightarrow SnSO_4 + Cu$), basisches »Zinn(II)-nitrat« $[Sn_3(OH)_4](NO_3)_2$, »Zinn(II)-phosphate« wie $Sn_3(PO_4)_2$, $Sn(HPO_4)$, $Sn(H_2PO_4)_2$, SnP_2O_7, $Sn(PO_3)_2$, $Sn(HPO_3)$ sowie Zinn(II)-Salze organischer Säuren wie »Zinn(II)-formiat«, »-acetat«, »-oxalat« $Sn(HCO_2)_2$, $Sn(OAc)_2$, SnC_2O_4. »Nacktes« Sn^{2+} liegt

dem aus SnF_2 und SbF_5/AsF_5 zugänglichen Salz $[Sn^{2+}][SbF_6^-]_2 \cdot 2\,AsF_5$ zugrunde. Beispiele für Stannate(II) sind etwa »Oxohydroxostannate« $Na_2[SnO(OH)_4]$, $Na_4[Sn_4O(OH)_{10}] = 2\,Na[Sn(OH)_3] \cdot Na_2[Sn_2O(OH)_4]$ und $Ba[SnO(OH)]_2$ (enthält polymere Ionen $[-O-Sn(OH)-]_x$ mit SnO_3-Pyramiden). Die Stannate(II) kommen auch in wasserfreier Form vor. Man verwendet die Zinn(II)-Salze organischer Säuren (Acetat, Oxalat, Oleat, Stearat) zum Härten von Siliconelastomeren sowie insbesondere zur Herstellung von Polyurethanschäumen. Von der reduzierenden Wirkung der Stannate $Sn(OH)_3^-$ macht man technisch z. B. in der Küpenfärberei Gebrauch.

Zinndioxid SnO_2 (Tab. 15.14) kommt in der Natur als tetragonal im Rutil-Typ kristallisierter Zinnstein (Kassiterit) vor; daneben vermag es noch rhombisch und hexagonal aufzutreten. Technisch wird SnO_2 durch Verbrennen von Zinn im Luftstrom hergestellt. Es stellt ein in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unter Normalbedingungen unlösliches weißes Pulver dar, das oberhalb von 1800 °C sublimiert und durch Glühen mit Koks (S. 1160) oder durch Erhitzen im Wasserstoffstrom zu metallischem Zinn reduziert wird.

Zinndioxid weist wie Zinnmonoxid (S. 1180) amphoteren Charakter auf und reagiert demgemäß sowohl mit Säuren (z. B. heißer verdünnter Schwefelsäure) zu Zinn(IV)-Salzen als auch mit Basen (z. B. einer Schmelze von Natriumhydroxid oder -oxid) zu Stannaten(IV):

$$SnO_2 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow Sn(SO_4)_2; \qquad SnO_2 + Na_2O \longrightarrow Na_2SnO_3.$$

Aus der schwefelsauren Lösung lässt sich das farblose, hygroskopische »Zinn(IV)-sulfat-Dihydrat« $Sn(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ auskristallisieren. Weitere Beispiele isolierbarer »Salze« sind etwa das stark nitrierend wirkende, farblose »Zinn(IV)-nitrat« $Sn(NO_3)_4$ (gewinnbar gemäß $SnCl_4 + 4\,XNO_3 \longrightarrow Sn(NO_3)_4 + 4\,ClX$ mit X = Cl,Br,NO_2) und das farblose, kristalline »Zinn(IV)-phosphinat« $Sn(H_2PO_2)_4$ (gewinnbar gemäß $SnO + \frac{1}{2}\,O_2 + 4\,H_3PO_2 \longrightarrow Sn(H_2PO_2)_4 + 2\,H_2O$).

Aus der konzentrierten wässerigen Lösung der $NaOH/SnO_2$-Schmelze kristallisiert andererseits »Natrium-hexahydroxostannat« $Na_2[Sn(OH)_6]$ (»Präpariersalz«) als wasserlösliches Salz aus. Es enthält das oktaedrisch gebaute $[Sn(OH)_6]^{2-}$-Ion, das dem Hexachlorostannat $SnCl_6^{2-}$ (s. oben) entspricht. Analoge Zusammensetzung und Struktur besitzt das gut kristallisierte »Kaliumhexahydroxostannat« $K_2[Sn(OH)_6]$ (Bau analog Brucit $Mg(OH)_2$, S. 1445: Ersatz von $\frac{2}{3}$ bzw. $\frac{1}{3}\,Mg^{2+}$ durch K^+ bzw. Sn^{4+}). Durch Umsetzung mit löslichen Calcium-, Strontium- oder Blei-Salzen lassen sich hieraus »Calcium-«, »Strontium-« und »Bleihexahydroxostannate« $M^{II}[Sn(OH)_6]$ gewinnen. Es existieren aber auch wasserfreie Stannate wie etwa die »Orthostannate« K_4SnO_4, Mg_2SnO_4 und Zn_2SnO_4 (letztere beiden mit Spinellstruktur) oder die »Metastannate« Li_2SnO_3, Na_2SnO_3, K_2SnO_3 (in letzterem Stannat sind quadratisch-pyramidale SnO_5-Einheiten über jeweils zwei gemeinsame Basissauerstoffatome zu Ketten verknüpft; Pyramidenspitzen abwechselnd ober- und unterhalb der O_4-Basisflächen).

Die den Hexahydroxostannaten entsprechende Zinnsäure $H_2[Sn(OH)_6] = SnO_2 \cdot 4\,H_2O$ ist in freiem Zustande nicht bekannt. Versetzt man Alkalihexahydroxostannat-Lösungen mit der doppelt-äquivalenten Menge Säure, so fallen weiße, voluminöse Zinndioxid-Hydrate $SnO_2 \cdot x\,H_2O$ aus ($x < 2$), die den Charakter von Gelen (S. 1113) besitzen und auch durch Hydrolyse von Zinn(IV)-Salzen zugänglich sind. Das Hydrat $SnO_2 \cdot 2\,H_2O = Sn(OH)_4$ ist unbekannt, doch lässt sich durch Trocknen der Gele bei 110 °C das Hydrat $SnO_2 \cdot H_2O = SnO(OH)_2$ gewinnen. Die weitergehende Dehydratisierung führt schließlich bei 600 °C zu kristallinem SnO_2 (vgl. Kieselsäuren, S. 1110). Parallellaufend mit der Wasserabspaltung werden die Verbindungen mehr und mehr in Säuren und Basen unlöslich. Früher nannte man die frischen, wasserreichen, niedermolekularen Niederschläge »α-Zinnsäure« (»gewöhnliche Zinnsäure«), die gealterten, wasserarmen, hochmolekularen Niederschläge »β-Zinnsäure« (Metazinnsäure).

Zinndioxid (Weltjahresproduktion: zehn Kilotonnenmaßstab) findet technisch ausgedehnte Verwendung zur Herstellung weißer Glasuren und Emaillen (S. 1131), da es Glasflüsse milchigweiß trübt und chemisch sowie thermisch sehr widerstandsfähig ist. Auch dient es als Grundstoff für Farbpigmente von Gläsern und Glasuren (SnO_2/V_2O_5 für Gelb-, SnO_2/Cr_2O_3 für Rosa-,

SnO_2/Sb_2O_5 für Blaugrautöne). Dünne SnO_2-Schichten ($< 0.1\,\mu m$) auf Glasoberflächen (Bildung durch Aufdampfen von $SnCl_4$) erhöhen den Abriebwiderstand des Glases, dickere Schichten (0.1–1.0 μm) führen zu schillernden Interferenzfarben, noch dickere Filme eignen sich – da sie IR-Licht reflektieren und für sichtbares Licht durchlässig sind – zur Fensterwärmeisolierung. Mit Sb- oder F-Ionen dotierte, elektrisch leitende SnO_2-Schichten nutzt man für Elektroden, elektrolumineszierende Geräte, enteisbare Windschutzscheiben usw. Zinn/Vanadiumoxid bzw. Zinn-/Antimonoxid werden als Katalysatoren bei Oxidationen organischer Verbindungen ein eingesetzt (z. B. Bildung aromatischer Carbonsäuren aus Alkylaromaten, von Acrylnitrit aus Propen). Das Präpariersalz $Na_2Sn(OH)_6$ wird in der Färberei zur Vorbereitung von Textilien für die Aufnahme von Beizfarbstoffen verwendet. Man nutzt es darüber hinaus zur stromlosen oder galvanischen Verzinnung sowie als Flammschutzmittel.

Zinnmonosulfid SnS (Tab. 15.14; NaCl-Struktur) fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinn(II)-Salzlösungen als dunkelbrauner Niederschlag aus:

$$Sn^{2+} + S^{2-} \longrightarrow SnS,$$

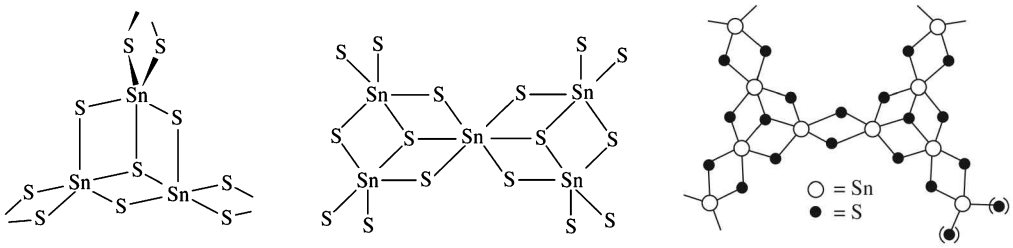
der sich zum Unterschied vom Zinn(IV)-sulfid SnS_2 (s. unten) in »farblosem Schwefelammon« (S. 627) oder Alkalihydrogensulfid nur bei Gegenwart von Schwefel (Übergang von SnS in SnS_2) löst: $SnS + S + S^{2-} \longrightarrow SnS_3^{2-}$. Beim Schmelzen von Zinn mit Schwefel kann Zinn(II)-sulfid als blaugraue, kristalline Masse erhalten werden. Im Wasserstoffstrom ist es unzersetzt sublimierbar.

Zinndisulfid SnS_2 (Tab. 15.14, CdI_2-Struktur) wird technisch durch Erhitzen von Zinn oder Zinnamalgam mit Schwefelblume in Gegenwart von Salmiak NH_4Cl dargestellt: $Sn + 2\,S \longrightarrow SnS_2$. Auch aus nicht zu stark sauren Zinn(IV)-Salzlösungen fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff SnS_2 aus (analog Bildung von $SnSe_2$). Man erhält das Disulfid aus den Elementen in Form goldglänzender, durchscheinender Blättchen, durch Fällung als gelbbraunes Pulver.

Ähnlich wie sich SnO_2 mit Alkalioxiden zu Stannaten(IV) vereinigt (s. oben), ergibt SnS_2 mit Alkalisulfiden Thiostannate(IV):

$$SnS_2 + Na_2S \longrightarrow Na_2[SnS_3].$$

Jedoch erfolgt die Umsetzung leichter als dort, sodass sie bereits in wässeriger Lösung durchgeführt werden kann. In wasserhaltigem Zustande besitzen die »Trithiostannate« die Zusammensetzung $M_2SnS_3 \cdot 3\,H_2O = M_2[Sn(SH)_3(OH)_3]$, welche der Formel $M_2[Sn(OH)_6]$ der wasserhaltigen Stannate entspricht. Auch wasserhaltige »Tetrathiostannate« $M_4SnS_4 \cdot 2\,H_2O = M_4[Sn(SH)_4(OH)_2]$ sind bekannt. Viele wasserfreie Thiostannate enthalten isolierte Anionen mit SnS_4-Tetraedern, wie z. B. die Salze mit den Anionen $Sn_2S_7^{6-} = S_3SnSSnS_3^{6-}$ und $Sn_2Y_6^{4-} = Y_2Sn(Y)_2SnY_2^{4-}$ (Y = S, Se, Te; vgl. Abb. 15.113a und b, Sn statt Ge). Das Anion $[SnS_3^{2-}]_x$ (z. B. in Na_2SnS_3) weist andererseits über gemeinsame S-Atome zu einer Raumstruktur verbrückte SnS_6-Oktaeder auf. Ähnliches trifft für $[Sn_2S_5^{2-}]_x$ (z. B. in $K_2Sn_2S_5$, $Tl_2Sn_2S_5$) zu. Die Anionen $[Sn_3S_7^{2-}]_x$ (z. B. in $Rb_2Sn_3S_7 \cdot 2\,H_2O$ kommt andererseits Schichtstruktur zu; die Schichten bauen sich aus netzartig miteinander über gemeinsame S_2-Kanten verknüpfte Sn_3S_{10}-Fragmente (Abb. 15.115i) mit verzerrt-trigonal-bipyramidalen SnS_5-Gruppen auf (die gemeinsamen S-Atome dürfen hier wie auch in Abb. 15.115k und l nur zur Hälfte gezählt werden; analog gebaut ist $[enH_2]Sn_3Se_7 \cdot 0.5\,en$ mit en = $H_2NCH_2CH_2NH_2$). Die Anionen $[Sn_5S_{12}^{4-}]_x$ (z. B. in $(Cs_4Sn_5S_{12} \cdot H_2O)$) enthalten miteinander über gemeinsame S_2-Kanten zu Schichten verknüpfte Sn_5S_{16}-Fragmente (Abb. 15.115k), welche formal aus den Sn_3S_{10}-Fragmenten (Abb. 15.115i) hervorgehen und neben trigonal-bipyramidalen SnS_5-Gruppen auch oktaedrische SnS_2-Gruppen aufweisen (die erwähnten Thiostannate sind hydrothermal aus $Rb_2CO_3/SnS_2/H_2S$ bzw. Cs_2CO_3/SnS_2 in H_2O bei 150 °C gewinnbar). Die Ionen $[Sn_4S_9^{2-}]_x$ (z. B. in $[tBu_4N]_2Sn_4S_9$) bestehen aus Schichten miteinander über Sn(IV) verknüpften Sn_6S_{18}-Fragmenten (Abb. 15.115l) und enthal-



(i) z.B. in $Rb_2Sn_3S_7$ (k) z.B. in $Cs_4Sn_5S_{12}$ (l) z.B. in $(R_4N)_2Sn_4S_9$

Abb. 15.115

ten trigonal-bipyramidale SnS_3-Gruppen sowie tetraedrische SnS_4-Gruppen (rechts unten angedeutet).

3.4.4 Oxide und Sulfide, Säuren und Basen des Bleis

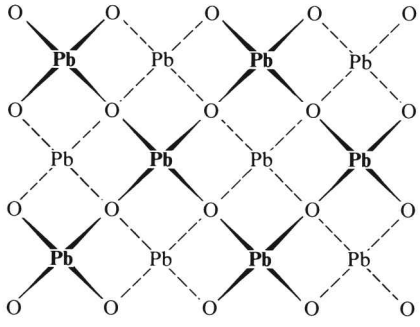
Bleimonoxid PbO (Tab. 15.14) wird technisch durch Oxidation von geschmolzenem Blei durch darüber geblasene Luft oberhalb 600 °C dargestellt: $Pb + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow PbO$. Geschmolzenes PbO ist rot und erstarrt beim Erkalten zu einer rotgelben, kristallin blätterigen Masse (»Bleiglätte«), die sich durch H_2, C, CO oder KCN in der Hitze leicht zum Metall reduzieren lässt. PbO kommt in der Natur sowohl in einer gelben rhombischen Form (»Massicotit«) als auch in einer roten tetragonalen Form (»Lithargit«) vor (Bleiglätte stellt eine Mischung beider Formen dar):

$$1.6\,kJ + \underset{\text{(Lithargit)}}{PbO_{rot}} \underset{}{\overset{488\,^\circ C}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(Massicotit)}}{PbO_{gelb}} \overset{897\,^\circ C}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(flüssigeForm)}}{PbO}\ .$$

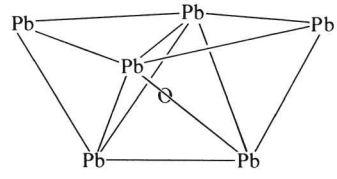
Die bei gewöhnlicher Temperatur stabile Modifikation ist die rote. Jedoch lässt sich auch die gelbe Modifikation unterhalb des Umwandlungspunktes als metastabile Verbindung erhalten, da die Umwandlungsgeschwindigkeit gering ist. Erwärmt man z. B. Bleicarbonat oder Bleinitrat vorsichtig, so erhält man das Blei(II)-oxid als gelbes zartes Pulver (»Massicot«): $PbCO_3 \longrightarrow PbO + CO_2$. Es wurde früher als Farbe benutzt. Bei längerem Kochen mit Wasser wandelt sich das gelbe Oxid in das rote um, da letzteres als stabile Modifikation den geringeren Dampfdruck besitzt und damit in Wasser schwerer löslich als das gelbe ist, sodass die mit gelbem Oxid gesättigte wässerige Lösung in Bezug auf das rote Oxid übersättigt ist.

Rotes PbO besitzt wie blauschwarzes SnO Schichtstruktur. Innerhalb jeder Schicht (Abb. 15.116m) bilden die Sauerstoffatome eine quadratische Kugelpackung, in deren durch jeweils vier O-Atome gebildeten Mulden die Blei(II)-Ionen liegen und zwar abwechselnd oberhalb und unterhalb der Sauerstoffebene. Jedes Bleiatom liegt mithin an der Spitze einer quadratischen Pyramide mit einer Basis aus jeweils vier Sauerstoffatomen (vgl. Abb. 15.114e; PbO-Abstand = 2.30 Å). Die PbO-Struktur lässt sich auch als Fluorit-Struktur deuten, in der jede übernächste Sauerstoffschicht fehlt. Ähnlich rotem ist gelbes PbO gebaut. Die vier PbO-Abstände sind allerdings hier nicht identisch (2.21 Å und 2.49 Å).

Beim Versetzen einer Blei(II)-Salzlösung mit Alkalilauge fällt das Hydrat $PbO \cdot x\,H_2O$ ($x < 1$) als weißer Niederschlag aus. Durch vorsichtige Hydrolyse einer Blei(II)-acetatlösung erhält man ein kristallines Produkt der Zusammensetzung $6\,PbO \cdot 2\,H_2O = Pb_6O_4(OH)_4$ ($x = 1/3$ in obiger Formel; Struktur analog $Sn_6O_4(OH)_4$, S. 1181). Reines $Pb(OH)_2$ ($x = 1$) konnte bisher noch nicht dargestellt werden. Durch Reaktion von $PbCl_2$ mit Alkalisalzen von Alkoholen ROH oder Aminen R_2NH (R = Organischer Rest, Silylgruppe) lassen sich aber rote Derivate $Pb(OR)_2$ (R z. B. 2,4,6-t-$Bu_3C_6H_2$) und $Pb(NR_2)_2$ (R z. B. $SiMe_3$) herstellen. Beim Erwärmen auf 100 °C geht $PbO \cdot x\,H_2O$ in rotes PbO über; bei niedrigeren Temperaturen entsteht dagegen gelbes PbO. Blei(II)-oxid-Hydrat ist in Wasser etwas löslich; die wässerige Lösung zeigt alkalische Reaktion. Die Dissoziationskonstante entspricht etwa der des Ammoniaks.



(m) **PbO**



(n) Pb_6O Baueinheit aus $\mathbf{Pb_6O(OH)_6^{4+}}$ (6 OH-Gruppen über den Dreiecksflächen der äußeren beiden Tetraeder)

Abb. 15.116

Als Base löst sich das Oxid-Hydrat leicht in Säuren unter Bildung von Blei(II)-Salzen. Wesentlich schwächer ausgeprägt ist der saure Charakter. Daher ist Blei(II)-oxid-Hydrat nur in konzentrierten Laugen unter Bildung von Plumbaten(II) (»Plumbiten«) löslich:

$$PbO + 2\,H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + H_2O \quad \text{bzw.} \quad Pb(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftarrows Pb^{2+} + 2\,H_2O,$$
$$PbO + OH^- + H_2O \rightleftarrows [Pb(OH_3)]^- \quad \text{bzw.} \quad Pb(OH)_2 + OH^- \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^-.$$

Entsprechend der Zunahme der Stabilität der zweiwertigen Stufen mit wachsendem Gewicht der Kohlenstoffgruppenelemente ist das Reduktionsvermögen von Blei(II)-Salzen und Plumbaten(II) wesentlich kleiner als das der entsprechenden Zinn(II)-Verbindungen (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1178).

Wässerige Blei(II)-Lösungen enthalten – je nach Salz- und Protonenkonzentration – unterschiedliche Mengen verschiedener mono- und polynuklearer, kationischer, neutraler und anionischer, zum Teil hydratisierter Spezies (vgl. S. 1181): Pb^{2+}, $Pb(OH)^+$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$, $Pb_3(OH)_4^{2+}$, $Pb_6O(OH)_6^{4+}$, $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3^-$ (fett: wichtigere Spezies). In saurem Milieu (bis etwa pH = 6) liegen im Falle 0.1 molarer Lösungen insbesondere Pb^{2+}- und $Pb_4(OH)_4^{4+}$-Ionen vor (in den $Pb_4(OH)_4^{4+}$-Ionen besetzen die Pb(II)-Ionen und OH^--Gruppen abwechselnd die Ecken eines Würfels). Bei mittleren pH-Werten (ca. 6–12) dominiert das $Pb_6O(OH)_6^{4+}$-Ion (Abb. 15.116n), das in Form von basischem Blei(II)-perchlorat $[Pb_6O(OH)_6](ClO_4)_4$ isolierbar ist (drei flächenverknüpfte Pb-Tetraeder; das mittlere Tetraeder ist mit einem O-Atom zentriert, das somit 4 Pb-Atome bindet; über den insgesamt sechs freien Dreiecksflächen der beiden äußeren Tetraeder liegt jeweils eine Hydroxidgruppe, welche somit mit 3 Pb-Atomen verknüpft ist). In stark alkalischem Milieu (ab etwa pH = 12) existieren $Pb(OH)_3^-$-Ionen (Struktur analog $Sn(OH)_3^-$-Ionen; vgl. Abb. 15.114f).

Bleimonoxid (Weltjahresproduktion: fünfhundert Kilotonnenmaßstab) findet als Zusatz zu Glas, keramischen Glasuren und glasartigen Emaillen Verwendung, da es Gläser schwerer, thermisch weniger leitfähig, stärker glänzend und stabiler macht. Darüber hinaus nutzt man es in Bleiakkumulatoren als solches oder im Gemisch mit Blei (»Bleischwarz«) für die Herstellung der Batterieplatten (= netzartige Träger, auf die eine PbO/H_2SO_4-Paste aufgebracht wurde; vgl. S. 1188). Bezüglich der Verwendung von $Pb(NO_3)_2$ als NO_2-Lieferant und von Pb-Salzen als Farbpigmente s. unten. Wichtig sind $Pb(NO_3)_2$ sowie $Pb(OAc)_2$ auch zur Darstellung von Bleichemikalien nach »Nassverfahren«, die Verbindungen $PbCN_2$, $Pb_3(PO_4)_2$, $PbSiO_3$, $PbCrO_4$ als Korrosionsschutzpigmente[46] und $Pb(ClO_4)_2$ sowie $Pb(BF_4)_2$ zur elektrolytischen Abschei-

[46] Die in Verbindung mit Lacken auf Metallen als Anstriche oder Grundierungen aufgebrachten Korrosionsschutzpigmente sollen die Metallkorrosion (von lat. corrodere = zernagen) unterbinden (passiver Korrosionsschutz). Dies kann nach verschiedenen Mechanismen erfolgen, etwa durch Passivierung (z. B. Bildung von Oxidschutzschichten durch Einwirkung starker Oxidationsmittel wie Chromate, Pb_3O_4 oder durch anodische Oxidation), durch kathodische Schutzwirkung (Aufbringen von reduzierend wirkenden Stoffen wie Zinkstaub, Blei(II)-Verbindungen), durch Schutzschichtbildung (Aufbringen von Chromat-, Phosphatschichten).

dung von Blei auf Metallteilen zwecks Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit und der Gleiteigenschaften. Viele Mischoxide wie $PbO \cdot TiO_2$ (ferroelektrisch bis 490 °C, Perowskitstruktur) oder $PbO \cdot Nb_2O_5$ (ferroelektrisch bis 560 °C) haben hohe Curie-Temperaturen, was sie als Hochtemperatur-Ferroelektrika wertvoll macht.

Blei(II)-nitrat $Pb(NO_3)_2$. Das gut wasserlösliche Blei(II)-nitrat wird technisch durch Auflösen von Blei oder Bleioxid in heißer verdünnter Salpetersäure gewonnen. Es kristallisiert in großen wasserklaren Kristallen und zersetzt sich beim Erhitzen gemäß

$$Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$$

unter Abspaltung von Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Daher kann man es zur Darstellung von Stickstoffdioxid (S. 811) und als Sauerstoffüberträger für Zündmischungen benutzen.

Blei(II)-sulfat $PbSO_4$ (Smp. 1170 °C) findet sich in der Natur oft in schön ausgebildeten, großen, rhombischen, in reinem Zustande glasklaren (»Bleiglas«) Kristallen als Anglesit (Vitriolbleierz). In Wasser ist die Verbindung nahezu unlöslich, sodass sie durch Versetzen einer Blei(II)-Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat erhalten werden kann: $Pb^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow PbSO_4$ (Verwendung zum »Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Blei«; es lösen sich 42.5 mg pro Liter bei 25 °C; ähnlich unlöslich ist $PbSeO_4$). Erheblich besser löst sich Bleisulfat in konzentrierten starken Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure), z. B.: $PbSO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Pb(SO_4H)_2$. Daher enthielt die nach dem Bleikammerverfahren früher hergestellte und in Bleipfannen konzentrierte Schwefelsäure des Handels Bleisulfat, das beim Verdünnen größtenteils wieder ausfällt. Auch in konzentrierten Alkalilaugen löst sich Bleisulfat, wobei Alkali-hydroxoplumbite (s. unten) entstehen.

Blei(II)-carbonat $PbCO_3$ kommt in der Natur als Cerussit (Weißbleierz) vor. Technisch erhält man es durch Einleiten von Kohlendioxid in eine verdünnte Bleiacetatlösung oder durch Versetzen einer Bleinitratlösung mit Ammoniumcarbonatlösung in der Kälte als wasserunlöslichen Niederschlag: $Pb^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow PbCO_3$. Fällt man Bleisalzlösungen in der Wärme mit Alkalicarbonat, so entstehen basische Bleicarbonate $PbCO_3 \cdot x\,Pb(OH)_2$. Ein solches basisches Bleicarbonat ist z. B. das als Anstrichfarbe geschätzte »Bleiweiß«, welches gewöhnlich die Zusammensetzung $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ besitzt, sich im Misthaufen gemäß $3\,Pb + 1.5\,O_2 + 2\,CO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ bildet und in der Natur als Hydrocerussit vorkommt. Da es von allen weißen Farben den schönsten Glanz, die größte Deckkraft und das beste Haftvermögen aufweist, lässt es sich trotz seiner Giftigkeit und seiner Empfindlichkeit gegenüber Schwefelwasserstoff (Bräunung infolge Bildung von Bleisulfid) als Ölfarbe nicht ganz verdrängen.

Blei(II)-chromat $PbCrO_4$ stellt ebenfalls eine wichtige Farbe (»Chromgelb«) dar. In der Natur findet es sich in gelblichroten Kristallen als Rotbleierz (Krokoit, Kallochrom). Technisch wird es durch Versetzen einer Bleiacetatlösung mit Kaliumdichromatlösung als gelbes Pulver gewonnen:

$$2\,Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \longrightarrow 2\,PbCrO_4 + 2\,H^+.$$

Da Farbe und Glanz von anderen gelben Präparaten nicht erreicht werden, ist Bleichromat trotz seiner Giftigkeit und des Nachteils der Nachdunklung (vgl. Bleiweiß) eine wichtige gelbe Malerfarbe. Fällt man Blei(II)-Salzlösungen nicht mit saurer, sondern mit neutraler oder schwach alkalischer Chromatlösung, so erhält man basisches Bleichromat der ungefähren Zusammensetzung $PbCrO_4 \cdot PbO$, welches leuchtend rot ist und als »Chromrot« in der Ölmalerei Verwendung findet.

Blei(II)-acetat $Pb(CH_3CO_2)_2$ (wasserlöslich) lässt sich technisch durch Auflösen von Bleioxid in Essigsäure gewinnen: $PbO + 2\,CH_3CO_2H \longrightarrow Pb(CH_3CO_2)_2 + H_2O$. Wegen seines süßen

Geschmacks heißt es auch »Bleizucker«. Es ist stark giftig. Verwendet man bei der Darstellung mehr Bleioxid, als der Bildungsgleichung für Bleizucker entspricht, so erhält man basische Acetate wie $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot Pb(OH)_2$ und $Pb(CH_3CO_2)_2 \cdot 2\,Pb(OH)_2$, deren wässerige Lösungen als »Bleiessig« bezeichnet werden.

Bleidioxid PbO_2 (Tab. 15.14), das zum Unterschied von den homologen Dioxiden SiO_2, GeO_2 und SnO_2 keine Struktur mit EO_4-Tetraedern, sondern ausschließlich mit EO_6-Oktaedern bildet und unter Normalbedingungen mit Rutilstruktur kristallisiert, entsteht ganz allgemein bei der Oxidation von Blei(II)-Salzen. Die Oxidation wird in der Technik auf elektrolytischem Wege an der Anode oder auf chemischem Wege durch starke Oxidationsmittel wie Chlor, Brom oder Hypochlorit durchgeführt:

$$Pb^{2+} + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,e^-,$$
$$Pb^{2+} + 2\,H_2O + Cl_2 \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^+ + 2\,Cl^-.$$

Die elektrolytische Abscheidung benutzt man z. B. zur »quantitativen Bestimmung von Blei«, indem man eine schwach salpetersaure Bleinitratlösung unter Verwendung einer mattierten Platinschale als Anode und eines spiralförmigen Platindrahts als Kathode elektrolysiert. Die technische Darstellung auf chemischem Wege erfolgt durch Oxidation von Bleiacetatlösungen mit Chlorkalk als Oxidationsmittel. Geht man zur Darstellung von einer Verbindung des vierwertigen Bleis aus, so bedarf es natürlich keines Oxidationsmittels; so wird z. B. das Bleidioxid technisch auch durch Behandeln von Mennige (s. unten) mit verdünnter Salpetersäure gewonnen:

$$Pb_2[PbO_4] + 4\,HNO_3 \longrightarrow 2\,Pb(NO_3)_2 + Pb(OH)_4 \quad (\longrightarrow PbO_2 + 2\,H_2O).$$

Neben dem auf diese Weise gewinnbaren α-PbO_2 existiert noch schwarzes β-PbO_2, das aus α-PbO_2 bei 300 °C und 40 000 bar entsteht. α-PbO_2 besitzt stark oxidierende Wirkung (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1178) und geht beim Erhitzen unter O_2-Abspaltung auf dem Wege über schwarzes $Pb_{12}O_{19}$, schwarzes $Pb_{12}O_{17}$ und rotes Pb_3O_4 (s. unten, schließlich in rotgelbes PbO (s. oben) über: ($58.6\,kJ + PbO_2 \longrightarrow PbO + \frac{1}{2}\,O_2$):

$$PbO_2(\mathrel{\widehat{=}} Pb_{12}O_{24}) \xrightarrow{293\,^\circ C} Pb_{12}O_{19} \xrightarrow{351\,^\circ C} Pb_{12}O_{17} \xrightarrow{374\,^\circ C}$$
$$Pb_3O_4(\mathrel{\widehat{=}} Pb_{12}O_{16}) \xrightarrow{605\,^\circ C} (\mathrel{\widehat{=}} Pb_{12}O_{12}).$$

Unter Sauerstoffdruck (1400 bar) entsteht bei 580–620 °C darüber hinaus schwarzes $Pb_2O_3 = Pb_{12}O_{18}$.

In Wasser ist Bleidioxid praktisch unlöslich. Es zeigt aber wie Zinndioxid (S. 1182) schwach amphoteren Charakter. Demgemäß löst es sich etwas in Säuren unter Bildung von Blei(IV)-Salzen und reagiert mit Alkali- oder Erdalkalioxid-Schmelzen in der Hitze unter Bildung von Plumbaten(IV), schematisch:

$$PbO_2 + 4\,H^+ \rightleftarrows Pb^{4+} + 2\,H_2O; \quad PbO_2 + O^{2-} \text{ (oder } 2\,O^{2-}) \rightleftarrows PbO_3^{2-} \text{ (oder } PbO_4^{4-}).$$

Als Beispiele für Blei(IV)-Salze seien genannt: Farbloses, feuchtigkeitsempfindliches »Blei(IV)-acetat« $Pb(OAc)_4$ (Smp. 175–180 °C), das durch Lösen von Mennige Pb_3O_4 in heißem Eisessig ($Pb_3O_4 + 8\,CH_3CO_2H \longrightarrow 2\,Pb(CH_3CO_2)_2 + Pb(CH_3CO_2)_4 + 4\,H_2O$) oder durch elektrolytische Oxidation einer Blei(II)-acetatlösung gewonnen wird und »Blei(IV)-sulfat« $Pb(SO_4)_2$, das sich durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Blei(IV)-acetat oder bei der Elektrolyse von Schwefelsäure zwischen Bleielektroden an der Anode als gelbliches Pulver bildet. $Pb^{IV}(SO_4)_2$ (isomer mit $Pb^{II}S_2O_8$) hydrolysiert in Wasser auf dem Wege über farbloses basisches Blei(IV)-sulfat unter Abscheidung von Bleidioxid:

$$Pb(SO_4)_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Pb(OH)_2(SO_4) + H_2SO_4 \longrightarrow PbO_2 + 2\,H_2SO_4.$$

Es übertrifft an Oxidationsvermögen noch PbO_2. Gleiches gilt von den den Hexachloroplumbaten entsprechenden »Trisulfatoplumbaten« $M_2[Pb(SO_4)_3]$.

Aus der heißen Lösung von PbO_2 in konzentrierter Kalilauge kristallisiert wasserhaltiges Plumbat(IV) $K_2PbO_3 \cdot 3\,H_2O = K_2[Pb(OH)_6]$ aus. Es enthält wie andere »Hexahydroxoplumbate« $M^I{}_2[Pb(OH)_6]$ oder $M^{II}[Pb(OH)_6]$ das oktaedrisch gebaute $[Pb(OH)_6]^{2-}$-Ion. Die diesen Plumbaten zugrundeliegende Säure $H_2[Pb(OH)_6]$ ist unbekannt. Wasserfreie Plumbate(IV), nämlich »Metaplumbate« $M^I{}_2PbO_3$ und $M^{II}PbO_3$ sowie »Orthoplumbate« $M^{II}{}_2PbO_4$ entstehen durch Erhitzen von PbO_2 (oder PbO an der Luft) mit Metalloxiden, Metallhydroxiden oder Metallsalzen einer Oxosäure im stöchiometrischen Verhältnis. Ein besonders wichtiges Orthoplumbat stellt »Mennige« $Pb^{II}{}_2Pb^{IV}O_4 = Pb_3O_4$ dar (s. unten).

Man verwendet Bleidioxid als Oxidans zur Herstellung von Chemikalien und Farbstoffen, als Reibmasse in Zündhölzern (s. dort), in der Feuerwerkerei, als Elektrode in Akkumulatoren (s. dort), zur Härtung von Sulfidpolymeren. Bleitetraacetat wird in der organischen Chemie als starkes, selektiv wirkendes Oxidationsmittel genutzt.

Mennige Pb_3O_4 (Tab. 15.14) entsteht als leuchtend rotes, wasserunlösliches Pulver beim Erhitzen von feinverteiltem Bleioxid an der Luft auf 450–500 °C: $3\,PbO + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Pb_3O_4 + 61.5\,kJ$. Beim Erhitzen färbt sie sich dunkel, beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. Oberhalb von 550 °C zersetzt sich Pb_3O_4 unter Sauerstoffabspaltung in PbO.

Pb_3O_4 kann formal als ein Blei(II)-plumbat(IV) $Pb_2[PbO_4]$ aufgefasst werden. Dementsprechend wird es durch Salpetersäure in Blei(II)-nitrat und Bleidioxid zerlegt (s. oben). In $Pb_2[PbO_4]$ bildet der $Pb^{IV}O_4$-Teil Ketten von PbO_6-Oktaedern mit gemeinsamen, gegenüberliegenden Kanten, wobei die Ketten ihrerseits durch dreifach von Sauerstoff koordinierte (pyramidale) Pb^{2+}-Ionen miteinander verbunden sind. Im ebenfalls bekannten »Bleisesquioxid« $Pb_2O_3 = Pb[PbO_3]$ (s. oben) sind $Pb^{IV}O_6$-Oktaeder zu Schichten verknüpft, die durch Pb^{2+}-Ionen miteinander verknüpft sind. Demgegenüber leiten sich die Strukturen der Oxide $Pb_{12}O_{19}$ und $Pb_{12}O_{17}$ (s. oben) wie die Struktur des Oxids $PbO = Pb_{12}O_{12}$ von der Fluoritstruktur dadurch ab, dass offensichtlich in übernächsten Oxidschichten die O^{2-}-Ionen teilweise oder vollständig fehlen.

Mennige (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenmaßstab) wird im Gemisch mit Leinöl oder anderen organischen Bindemitteln in ausgedehntem Maße zum Schutzanstrich von Eisen gegen Rosten in der Atmosphäre und im Meer verwendet. Neuerdings dient als Korrosionsschutz[46] zudem Ca_2PbO_4. Mennige wird darüber hinaus zur Herstellung von Bleigläsern (vgl. S. 1129), Kitten und keramischen Glasuren, von Vulkanisierungsmitteln sowie als Farbstoff in der Malerei, in Kautschuk und Kunststoffen verwendet.

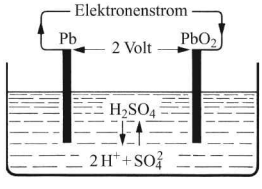
Bleimonosulfid PbS (Tab. 15.14; NaCl-Struktur) kommt in der Natur in großen Mengen als »Bleiglanz« (»Galenit«) – oft in großen, bleigrauen, metallglänzenden, leicht spaltbaren, regulären Kristallen (Würfeln, Oktaedern) – vor (analog: PbSe als »Clausthalit«, PbTe als »Altait«). Als schwer lösliche Verbindung fällt PbS beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Pb(II)-Salzlösungen als schwarzer Niederschlag aus: $Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS$ (analog: $Pb^{2+} + Se^{2-} \longrightarrow$ PbSe). Die Reaktion ist sehr empfindlich, sodass selbst Spuren von Pb(II) in Wasser durch die Dunkelfärbung mit H_2S erkannt werden können. PbS wirkt wie PbSe und PbTe als Eigenhalbleiter und Photohalbleiter (Verwendung in photographischen Lichtmessern).

Bleidisulfid PbS_2 (Tab. 15.14; CdI_2-Struktur) bildet sich aus Bleimonosulfid und Schwefel bei hohem Druck ($PbS + S \rightleftharpoons PbS_2$) und zerfällt unter Normalbedingungen in Umkehrung der Bildung in PbS und Schwefel ($PbSe_2$ und $PbTe_2$ sind instabiler und bisher unbekannt).

3.4.5 Der Bleiakkumulator (»Bleiakku«)

Aufbau des Pb-Akkus. Der bis jetzt immer noch gebräuchlichste Akkumulator ist der im Jahre 1859 von Gaston Planté (1834–1889) entwickelte »Bleiakkumulator« (vgl. S. 260). Er besteht in

geladenem Zustande aus zwei, in wässerige Schwefelsäure (2.5- bis 4-molare »Akkumulatorensäure«, Dichte 1.15–1.22 g cm^{-3} eintauchenden, stromführenden, gitterförmigen Bleigerüsten, von denen das eine mit schwammförmigem Blei, das andere mit Bleidioxid ausgefüllt ist. Die »Aktivmassen« (Pb, PbO_2) müssen in poröser Form vorliegen, um eine gute Durchdringung mit der Schwefelsäure und damit eine hohe reaktive Oberfläche von Elektrode und Elektrolyt zu gewährleisten. Auch nutzt man besonders reines Pb, an welchem sich infolge von Überspannung kein H_2 entwickelt (Spuren Gold oder Platin machen den Bleiakku wegen Erniedrigung der Überspannung unbrauchbar; an reinem Pb erfolgt 3–5-% H_2-Entwicklung pro Monat bei 20 °C). Darüber hinaus verwendet man nichtstöchiometrisches schwarzes PbO_{2-x}, welches anders als PbO_2 den Strom leitet. Verbindet man die beiden Elektrodenplatten leitend miteinander, so fließt wegen der vorhandenen Spannung von etwa 2 V unter gleichzeitiger Bildung von $PbSO_4$ ein Elektronenstrom von Pb zu PbO_{2-x} (Abb. 15.117), wobei sich – vereinfacht – die chemischen Vorgänge (15.21) und (15.22) abspielen (H_2SO_4 beteiligt sich an den betreffenden Reaktionen und muss mithin zur Aktivmasse hinzugezählt werden; die wiedergegebenen Potentiale E° beziehen sich auf die sehr kleine Pb^{2+}-Konzentration in Anwesenheit von schwerlöslichem $PbSO_4$).



$$\overset{\pm 0}{Pb} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons \overset{+II}{PbSO_4} + 2\,e^- \qquad (E^\circ = -0.356\,V) \qquad (15.21)$$

$$\overset{+IV}{PbO_2} + 4\,H^+ + SO_4^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons \overset{+II}{PbSO_4} + 2\,H_2O \qquad (E^\circ = +1.685\,V) \qquad (15.22)$$

$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 \underset{\text{Ladung}}{\overset{\text{Entladung}}{\rightleftharpoons}} 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O + \text{Energie} \qquad (15.23)$$

Abb. 15.117 Schema des Bleiakkumulators.

Die gemäß der E_{MK} von $0.356 + 1.685 = 2.041$ V pro Molumsatz freiwerdenden elektrischen Energie von $2 \times 2.041 = 4.082$ Faradayvolt (394 kJ) kann zur Leistung von Arbeit nutzbar gemacht werden, z. B. zur Durchführung von Elektrolysen, zum Antrieb von Motoren, für Beleuchtungszwecke, für den Notbetrieb von Computern, Telefonzentralen, Rechenzentren, zum Starten von Kraftwägen. Da beim Entladen des Akkumulators, wie aus der Gesamtgleichung (15.23) hervorgeht, Schwefelsäure verbraucht wird und Wasser entsteht, sinkt während des Entladungsvorganges die Säurekonzentration. Daher lässt sich der Ladungszustand des Bleiakkus durch Kontrolle der Säuredichte (z. B. mithilfe eines Schwimmers) verfolgen.

Laden des Pb-Akkus. Im entladenen Zustande des Pb-Akkus sind beide Elektrodenplatten mit feinstkristallinem $PbSO_4$ bedeckt, dessen Löslichkeit etwas höher als die von grobkristallinem $PbSO_4$ ist. Zur Wiederaufladung legt man an die Elektroden eine äußere Spannung von mehr als 2 V in umgekehrter Richtung derart an, dass man die vorher positive PbO_2-Platte mit dem positiven, die negative Pb-Platte mit dem negativen Pol der äußeren Stromquelle verbindet (man macht damit die PbO_2-Platte zur Anode, die Pb-Platte zur Kathode). Dabei kehren sich die chemischen Prozesse (15.21) und (15.22) um, sodass insgesamt gemäß (15.23) das in geringen Mengen gelöste $PbSO_4$ an den Gitterelektroden wieder in Blei und Bleidioxid verwandelt wird. Ist alles $PbSO_4$ verbraucht, so wird bei weiterer Energiezufuhr das Wasser elektrolytisch unter kathodischer Bildung von Wasserstoff ($2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$) und anodischen Entwicklung von Sauerstoff ($2\,H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^-$) zersetzt (»Gasen« des Pb-Akkus). Da für diese Elektrolyse eine höhere Spannung erforderlich ist als für das Laden des Akkus, macht sich das Ende der Aufladung durch eine deutliche Steigerung der Klemmspannung bemerkbar. Um das zu Knallgasgemischen führende – natürlich (s. oben) oder durch Überladung hervorgerufene – »Gasen« des Akkus zurückzudrängen, nutzt man heute abgeschlossene Pb-Akkus, in welchen der an der positiven Elektrode gebildete Sauerstoff an der negativen Elektrode wieder zu Wasser reduziert wird ($O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$), wodurch sich zugleich der Anteil der H_2-Bildung

an dieser Elektrode erniedrigt. Gebildeter Wasserstoff entweicht über ein Druckventil. Der Sauerstofftransfer zwischen den Elektroden im Elektrolyten kann dadurch erleichtert werden, dass ein »fester Elektrolyt« in Form von H_2SO_4-getränktem porösem Siliciumdioxid oder Vlies genutzt wird (Pb-Akkus werden dadurch in jeder Lage betreibbar).

Betrieb des Pb-Akkus. Zur Überwindung des Leitungswiderstandes der Säure wird sowohl bei der Ladung als auch bei der Entladung elektrischer Energie verbraucht (Umwandlung von elektrischer in Wärmeenergie). Schon aus diesem Grunde ist daher die zum Laden eines Pb-Akkus erforderliche Energiemenge stets größer als die beim Entladen freiwerdende. In gleicher Richtung wirken andere Vorgänge (z. B. das »Gasen«, die Entnahme zu großer Entladungsstromstärken). In der Praxis rechnet man mit einem Energieverlust von 20–25 %.

Die Güte und Lebensdauer eines Pb-Akkus ist aus verschiedenen Gründen begrenzt. So verwandelt sich mit der Betriebsdauer kleinkristallines $PbSO_4$ zunehmend in grobkristallines, welches für die Ladereaktion nicht mehr zur Verfügung steht, da infolge von dessen verminderter Löslichkeit (kleinere Pb^{2+}-Konzentration) die Elektrolyse des Wassers vor der von $PbSO_4$ erfolgt (Abnahme der Energiespeicherfähigkeit eines Pb-Akkus). Des weiteren korrodiert das stromleitende Pb-Gitter dadurch, dass es mit wachsender Betriebszeit des Pb-Akkus zunehmend in PbO_2 verwandelt wird (Begrenzung der Zahl von Lade-/Entlade-Cyclen).

Andere Akkumulatoren. Mit Sn und SnO_2 lässt sich kein dem Bleiakkumulator entsprechender Zinnakkumulator aufbauen, da hierzu die Oxidationsstufe von SnO_2 nicht ausreicht. Bezüglich anderer Akkumulatoren sowie der in neuerer Zeit an Interesse gewinnenden »Brennstoffzellen« vgl. S. 260 und S. 294. Bei der Verwirklichung z. B. des Vorganges $C + O_2 \longrightarrow CO_2$ in einer galvanischen Zelle ließe sich der »freie Anteil« der dabei entwickelten Wärmemenge von 395 kJ mol^{-1} quantitativ in Arbeit umwandeln, während auf dem Umwege über eine Wärmekraftmaschine nur 20 % der Wärme in Arbeit übergehen.

3.5 Organische Verbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis

Geschichtliches. Lange Zeit hindurch blieb das von C. Winkler im Jahre 1897 aus $GeCl_4$ und $ZnEt_2$ synthetisierte Tetraethylgerman $GeEt_4$ die einzige germaniumorganische Verbindung. Eingehende Studien ab 1925 deckten dann viele chemische Analogien von Germanium- mit Siliciumorganylen auf (vgl. hierzu die in Geschichtliches auf Seite 1139 aufgelisteten »Meilensteine« siliciumorganischer Verbindungen). Die erste zinnorganische Verbindung, Diethylzinndiiodid Et_2SnI_2, erhielt E. Frankland bereits im Jahre 1849 durch Reaktion von Sn mit EtI. Unabhängig hiervon stellte C. J. Löwig 1852 Polydiethylstannylen $[SnEt_2]_x$ durch Einwirkung von EtI auf Na/Sn dar. Hierbei bilden sich, wie kurze Zeit später gefunden wurde, auch Et_3SnI, $SnEt_4$ und $Et_3SnSnEt_3$. Eingehend werden Zinnorganyle seit 1900 untersucht. Inzwischen kennt man eine große Zahl gesättigter Zinnorganyle, unter denen einige in der Technik und der Pharmakologie genutzt werden. Auch höhere, zweiwertige sowie ungesättigte Zinnorganyle sind synthetisiert worden. Bleiorganische Verbindungen (z. B. Et_3PbI oder $Et_3PbPbEt_3$) beschreibt in den Jahren 1852–1853 erstmals C. J. Löwig (gewonnen auf ähnlichem Wege wie die zinnorganischen Verbindungen). Sie werden ab 1915 eingehender untersucht.

Physiologisches. Organogermane R_nGeX_{4-n} sind bis auf wenige Ausnahmen nicht giftig. Mit Siliciumorganylen vergleichbare Verbindungen verhalten sich dabei weniger toxisch als erstere (z. B. ist $PhGeX_3$ 100-mal ungiftiger als $PhSiX_3$; $X = (-OCH_2CH_2)_3N$). Von Interesse ist die Antitumorwirkung einiger komplex zusammengesetzter »Spiroverbindungen«. Die Toxizität der Organostannane R_nSnX_{4-n} wächst mit dem Organylierungsgrad n und abnehmender Kettenlänge von R. Besonders giftig sind Zinnorganyle, welche Me_3Sn^+ bilden können (MAK-Wert = 0.1 mg Sn pro m^3, weniger giftig etwa Verbindungen wie $(Octyl)_2Sn(Maleat)_2$. Die R_3Sn-haltigen Verbindungen schädigen u. a. das die Nervenfasern (»Axone«) umgebende und für deren Funktion wichtige »Myelin« (von griech. Myelos = Mark). Die Toxizität der Organoplumbane R_nPbX_{4-n} ist deutlich größer als die der entsprechenden Organostannane (MAK-Wert = 0.075 mg Pb pro m^3). Besonders giftig sind Lieferanten für Kationen

R_3Pb^+ bzw. R_2Pb^{2+}, welche u. a. die oxidative Phosphorylierung bzw. die Funktion der SH-haltigen Enzyme blockieren.

Überblick

Die Reste R der germanium-, zinn- und bleiorganischen Verbindungen E_nR_p (E = Ge, Sn, Pb) können wie im Falle der siliciumorganischen Verbindungen Si_nR_p (s. dort) über Einfach- oder Mehrfachbindungen mit einem ein- bis sechszähligen (gegebenenfalls auch höherzähligen), ungeladenen oder geladenen zentralen Tetrelatom ($n = 1$) verknüpft sein (vgl. hierzu Formelschema auf S. 1139: E anstelle von Si). Des weiteren existieren höhere gesättigte oder ungesättigte Organylgermane, -stannane, -plumbane ($n > 1$) mit Ketten, Ringen, Käfigen miteinander verknüpfter (»catenierter«), R-tragender oder – in Ausnahmefällen – R-freier E-Atome. In Richtung silicium-, germanium-, zinn-, bleiorganischer Verbindungen wächst die Tendenz zur Ausbildung hoher Koordinationszahlen von E und damit die Strukturvielfalt der Substanzen. In gleicher Richtung nimmt die Stärke sowohl der EE-Bindungen wie auch EC-Bindungen ab und sinkt die Bildungstendenz ungesättigter Verbindungen. Von technischer und praktischer Bedeutung sind insbesondere Zinnorganyle. Das als Antiklopfmittel in großer Menge produzierte Bleitetraethyl $PbEt_4$ wird heute wegen seiner Giftigkeit in der Regel nicht mehr den Autokraftstoffen beigemengt. Bezüglich der Geschichte und der Physiologie der Ge-, Sn-, Pb-Organyle vgl. Geschichtliches auf der vorherigen Seite, Physiologisches auf der vorherigen Seite.

Nachfolgend werden zunächst Organylmonotetrelane($\rangle E \langle$), dann höhere gesättigte Organyltetrelane (Organyloligotetrelane $\rangle E—E \langle$), des weiteren Organyltetrelylene $\rangle E:$ und schließlich ungesättigte Organyltetrelane (»Tetrelene« $\rangle E=$; »Tetreline« $-E\equiv$) – mit Derivaten – besprochen.

Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate

Tetraorganylgermane, -stannane, -plumbane ER_4 werden analog den Tetraorganylsilanen SiR_4 (s. dort) durch Direktsynthese (15.24), Metathese (15.25) sowie Hydrogermierung, -stannierung, -plumbierung (»Hydrotetrelylierung«) (15.26) im Laboratorium sowie in der Technik (Sn-Verbindungen) dargestellt, z. B. (X = Halogen):

$$\underset{(E = Ge/Cu, Sn, Pb)}{E + n\,RX \xrightarrow{(a)} R_nEX_{4-n}};\quad \underset{(E = Ge, Sn)}{EX_2 + RX \xrightarrow{(b)} REX_3}:\quad \underset{(R = Me, Et)}{4\,NaPb + 4\,RX \xrightarrow{(c)} PbR_4 + 3\,Pb + 4\,NaX;} \tag{15.24}$$

$$\underset{(E = Ge, Sn, Pb)}{EX_4 + 4\,RMgX \xrightarrow{(a)} ER_4 + 4\,MgX_2};\quad 2\,PbX_2 + 4\,RMgX \xrightarrow[-4\,MgX_2]{(b)} \{2\,PbR_2\} \xrightarrow{(c)} PbR_4 + Pb; \tag{15.25}$$

$$\underset{(E = Ge, Sn, Pb)}{R_3EH + CH_2{=}CH_2R' \xrightarrow{(a)} R_3ECH_2CH_2R'};\quad \underset{(E = Ge, Sn, Pb)}{R_3EH + HCICR' \xrightarrow{(b)} R_3ECH{=}CHR'}. \tag{15.26}$$

Die Produkte der Direktsynthese (15.24a, b) müssen noch durch Metathese in ER_4 umgewandelt werden, wobei man für (15.25a) auch andere R^--Überträger wie LiR, AlR_3, NaR nutzen kann (z. B. $Me_2GeCl_2 + 2\,LiR \longrightarrow Me_2GeR_2 + 2\,LiCl$; $3\,SnCl_4 + 4\,AlR_3 + 4\,NaCl \longrightarrow 3\,SnR_4 + 4\,NaAlCl_4$; $Me_3SnCl + RBr + 2\,Na \longrightarrow Me_3SnR + 2\,NaX$; $Me_2PbI_2 + 2\,LiBu \longrightarrow Me_2PbBu_2 + 2\,LiI$). Zur Darstellung der Tetraorganylplumbane durch das Direktverfahren (15.24) nutzt man auch die Elektrolyse von RMgX in einer Etherlösung unter Verwendung einer Bleianode ($4\,R^- + Pb \longrightarrow PbR_4 + 4\,e^-$). Auch setzt man zur Metathese (15.25) anstelle von $PbCl_4$ das Tetraacetat $Pb(OAc)_4$ ein. Hingewiesen sei auf die Reaktion (15.25c): während normalerweise die Komproportionierung Pb(0) + Pb(IV) $\longrightarrow$ 2 Pb(II) energetisch bevorzugt ist (vgl. Bleiakkumulator), kehren sich die Verhältnisse im Falle von PbR_2 um.

Eigenschaften. Die tetraedisch gebauten Tetraorganyltetrelane (monomer, T_d-Symmetrie) stellen ungiftige (GeR_4), giftige (SnR_4) bzw. sehr giftige (PbR_4) farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe dar, z. B. (jeweils Smp./Sdp.): $GeMe_4$ (−88/43.4 °C); $SnMe_4$ (−54.8/78 °C); $PbMe_4$ (−27.5/110 °C); $GePh_4$ (235.7/> 400 °C); $SnPh_4$ (226/> 420 °C); $PbPh_4$ (28/> 270 °C). Die Verbindungen sind wie SiR_4 unter Normalbedingungen hydrolysestabil, luftunempfindlich (nach Zündung Verbrennung zu GeO_2, SnO_2, PbO, CO_2, H_2O) und thermostabil (die gemäß $ER_4 \longrightarrow ER_3^{\bullet} + R^{\bullet}$. einsetzende Thermolyse erfolgt in der Reihe $SiR_4 < GeR_4 < SnR_4 < PbR_4$ sowie mit zunehmender Stabilität von R, also in Richtung Ph < Me < Et < *i*Pr leichter; z. B. zersetzt sich $SiMe_4$ um 700 °C, $SnMe_4$ um 400 °C). Leichter als in SiR_4 – und in Richtung $GeR_4 < SnR_4 < PbR_4$ sowie für $\gtrless$E−R in Richtung R = Bu < Ar < Et < Me < Vi < Ph < Bz < Allyl < CH_2CN < COOMe zunehmend leichter – lassen sich die EC-Bindungen durch Halogene X_2 sowie Halogenwasserstoffe HX (15.27a), des Weiteren durch Tetrahalogenide EX_4 und andere Lewis-Säuren (15.27b) spalten (die Reaktionen von GeR_4 mit HX oder EX_4 müssen durch Lewis-Säure katalysiert werden):

$$ER_4 + n\,X_2(HX) \xrightarrow{(a)} R_{4-n}EX_n + n\,RX(RH); \quad ER_4 + EX_4 \xrightarrow{(b)} R_3EX + REX_3 \longrightarrow 2\,R_2EX_2. \tag{15.27}$$

Gute Abgangsgruppen lassen sich sogar durch Lithiumorganyle substituieren (z. B. $Sn(CH{=}CH_2)_4 + 4\,LiPh \longrightarrow SnPh_4 + LiCH{=}CH_2$). Ähnlich wie Halogene vermögen andere Nichtmetalle die EC-Bindungen zu spalten. Vergleichsweise leicht – und in Richtung $R_3SiCp < R_3GeCp < R_3SnCp < R_3PbCp$ rascher – erfolgen darüber hinaus metallotrope 1,2-Verschiebungen in Cyclopentadienyltetrelanen R_3ECp (Cp = C_5H_5) unter Spaltung und gleichzeitiger Neubildung von EC-Bindungen (vgl. Abb. 15.85).

Halogengermane, -stannane, -plumbane $RnEX_{4-n}$ lassen sich durch Direktsynthese (15.24), Teilhalogenierung von ER_4 (15.27) oder durch Addition von EX_2 an ungesättigte organische Verbindungen (vgl. S. 1141) gewinnen. Unter ihnen sind die Stannane und Plumbane, falls R nicht sehr raumbeanspruchend ist – anders als die monomeren, tetraedisch gebauten Silane oder Germane (Koordinationszahl von Si, Ge = vier) in fester Phase über Halogenbrücken anelliert und besitzen im Falle »starker« EXE-Brücken vergleichsweise hohe Schmelzpunkte. Die Tendenz zur EXE-Brückenbildung wächst hierbei in der Reihe $R_nGeX_{4-n} \ll R_nSnX_{4-n} < R_nPbX_{4-n}$ und $R_nECl_{4-n} < R_nEF_{4-n}$ wobei Zinn und Blei in R_nEX_{4-n} insbesondere die Koordinationszahlen fünf (trigonal-bipyramidale EX_5-Einheiten) und sechs besitzen (oktaedrische EX_6-Einheiten). So bilden Me_3SnF (Zers. bei 375 °C vor Erreichen des Smp.) und Me_3SnCl (Smp. 38 °C, Sdp. 152 °C) Kettenpolymere des Typs (Abb. 15.118a) mit SnXSnX-Zick-Zack-Ketten (∢EFE/EClE = 140°/152°), Ph_3SnF (Zers. bei 357 °C vor Erreichen des Smp.) Kettenpolymere (Abb. 15.118a) mit linearer SnFSnF-Kette (∢EFE = 180°), Ph_3SnCl (Smp. 144 °C) und Ph_3SnBr (Smp. 128 °C) Monomere, Ph_3PbCl und Ph_3PbBr Kettenpolymere. Me_2SnF_2 (Zers. 400 °C vor Erreichen des Smp.) kommt die Schichtstruktur (Abb. 15.118b) zu (vgl. hierzu Struktur von SnF_4, S. 1170), während Me_2SnCl_2 (Smp. 100 °C) und Ph_2SnCl_2 die Bandstruktur (Abb. 15.118c) aufweisen (analog ist Ph_2PbCl_2 gebaut, doch sind PbClPb-Brücken symmetrisch). Die Halogenide R_nEX_{4-n} sind luftstabil, hydrolysestabil und mehr oder weniger thermostabil (die Verbindungen $RPbX_3$ nähern sich in ihrer Zersetzlichkeit den Tetrahalogeniden PbX_4 an, doch sind $MePbBr_3$ und $MePbI_3$ zum Unterschied von $PbBr_4$ und PbI_4 noch zugänglich). Die Organyltetrelhalogenide stellen wichtige Edukte für die Herstellung anorganischer und organischer Derivate der Tetraorganyltetrelane dar.

Germane, Stannane, Plumbane $RnEH_{4-n}$ entstehen insbesondere durch Hydrierung der Halogenide R_nEX_{4-n} mit $NaBH_4$ in Wasser oder $LiAlH_4$ in Ether als luftempfindliche Substanzen, deren Zersetzlichkeit mit abnehmender Zahl *n* der Organylgruppen wächst und sich der Instabilität von EH_4 annähert (z. B. ist Me_3SnH bei Raumtemperatur unbegrenzt haltbar, während SnH_4 unter gleichen Bedingungen langsam zerfällt; Me_3PbH zersetzt sich bereits bei −40 °C, Plum-

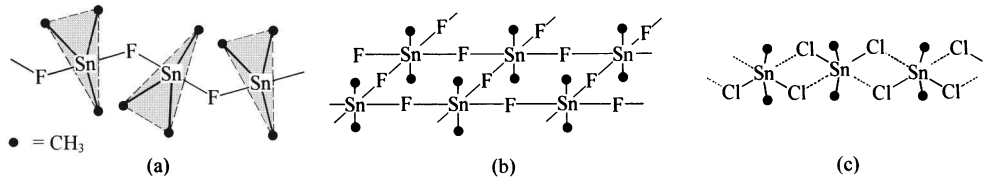


Abb. 15.118

bane R_3PbH mit längeren Alkylresten R sind thermostabiler). Wichtige Reaktionen der Verbindungsklasse stellen die Hydrogermolyse, -stannolyse und -plumbolyse sowie die Hydrogermierung, -stannierung und -plumbierung (Hydrogermylierung, -stannylierung, -plumbylierung) dar. In ersterem Falle erfolgt die Spaltung der σ-Bindung einer Verbindung A–B (15.28a), in letzterem Falle die Spaltung einer π-Bindung eines Alkens $\rangle C-C\langle$ (15.28b):

$$R_3E-H + A-B \xrightarrow[(a)]{} R_3E-A + H-B; \quad R_3E-H + \rangle C-C\langle \xrightarrow[(b)]{} \rangle(R_3E)C-CH\langle . \tag{15.28}$$

Besonders gut untersucht sind die Hydrostannolysen und Hydrostannierungen (Stannane sind wohlfeiler als Germane und weniger giftig sowie beständiger als Plumbane).

Im Zuge der Hydrostannolyse kann der zinngebundene Wasserstoff teils »protisch« reagieren (z. B. $Ph_3SnH + LiPh \longrightarrow Ph_3SnLi + HPh$; analog verhalten sich Ph_3GeH und Ph_3PbH; $4\,R_3SnH + Ti(NR_2)_4 \longrightarrow Ti(SnR_3)_4 + 4\,HNR_2$), teils aber auch »hydridisch« (z. B. $R_3SnH + RCO_2H \longrightarrow RCO_2SnR_3 + H_2$; $R_3SnH + \rangle C=O \longrightarrow \rangle CH-OSnR_3$; analog verhalten sich R_3GeH, R_3PbH, anders $HECl_3$: $\longrightarrow \rangle(Cl_3E)C-OH$) oder »radikalisch« (z. B. $Bu_3SnH + RX \longrightarrow R_3SnX + RH$; analog verhalten sich R_3GeH, R_3PbH). Letztere Reaktionen verlaufen in Anwesenheit – bei R_3PbH auch in Abwesenheit – von Radikalstartern im Zuge einer Radikalkettenreaktion ($R_3Sn^{\bullet} + RX \longrightarrow R_3SnX + R^{\bullet}$; $R^{\bullet} + R_3SnH \longrightarrow R_3Sn^{\bullet} + RH$) und stellen eine bequeme Methode zur Überführung von Halogeniden RX in Kohlenwasserstoffe dar.

Mithilfe der Hydrostannierung können CC-Mehrfachbindungen chemoselektiv, stereo- und regiospezifisch gemäß (15.28b) sowohl ohne Katalysator als auch in Anwesenheit von Radikalen (häufig Bildung von *cis-/trans*-Isomergemischen) oder von Lewis-Säuren wie H_2PtCl_6 bzw. $Pd(PPh_3)_4$ hydriert werden (vergleiche hierzu Hydrosilierung), z. B.: $PhCH=CH-CH=O + R_3SnH$, dann $+H_2O \longrightarrow PhCH_2-CH_2-CH=O$; $R_3SnH + PhC\equiv CH \longrightarrow$ *trans*-$PhCH=CHSnR_3$; $R_3SnH + CH_2=CH-C\equiv N \longrightarrow CH_3-CH(SnR_3)-C\equiv N$ (ohne Katalysator), $\longrightarrow (R_3Sn)CH_2-CH_2-C\equiv N$ (mit Radikalstarter), $R_2SnH_2 + HC\equiv C-CH_2-C\equiv CH \longrightarrow R_2Sn(-CH=CH-CH_2-CH=CH-)$ (die Hydroplumbierungen erfolgen bereits bei Temperaturen unterhalb 0 °C und sind zum Teil stark lösungsmittelabhängig, z. B. $Bu_3PbH + CH_2=CH-CN \longrightarrow (Bu_3Pb)CH_2-CH_2-CN$ (in Et_2O), $\longrightarrow CH_3-CH(PbBu_3)-CN$ (in BuCN)).

Germanole, Stannanole, Plumbanole $R_nE(OH)_{4-n}$. Die Hydrolyse der Halogenide R_nGeX_{4-n} ist – anders als im Falle von R_nSiX_{4-n} – nicht nur für X = F, sondern auch für X = Cl, Br, I reversibel (die Hydrolyseneigung nimmt in Richtung X = F < Cl < Br < I zu). Die gebildeten Germanole $R_nGe(OH)_{4-n}$ kondensieren wie die entsprechenden Silanole unter Bildung von Germoxanen wie $R_3Ge-O-GeR_3$ (bzgl. der Bindungsverhältnisse vgl. S. 1074), $(-R_2Ge-O-)_x$ (acyclisch und cyclisch; wegen Hydrolyseempfindlichkeit – anders als Silicone (S. 1146) – nicht als Kunststoffe geeignet), $(RGeO_{1.5})_x$. Die durch Hydrolyse von R_nSnX_{4-n} gewinnbaren Stannanole $R_nSn(OH)_{4-n}$ weisen amphoteren Charakter auf und bilden mit starken Säuren hydratisierte Stannyl-Kationen (z. B. $Me_3SnOH + H^+ + H_2O \longrightarrow Me_3Sn(OH_2)_2^+$; mit großen Anionen fällbar; trigonal-bipyramidaler Bau mit H_2O in axialen Positionen), mit starken Basen Stannate (z. B. $1/n\,(R_2SnO)_n + 2\,OH^- + H_2O \longrightarrow R_2Sn(OH)_4^{2-}$; oktaedrischer

Bau). Die Tendenz der Stannanole zur Kondensation unter Bildung von Stannoxanen wächst mit abnehmendem Organylierungsgrad; sie ist insgesamt geringer als die der entsprechenden Germanole. Ähnlich wie zinngebundene F-Atome bilden auch zinngebundene O-Atome starke Brücken aus. Demgemäß ist R_3SnOH in Lösung dimer, in fester Phase analog Me_3SnF (Abb. 15.118a) polymer; auch lagern sich die aus $R_2Sn(OH)_2$ hervorgehenden Polystannanone $-R_2Sn-O-R_2Sn-O-R_2Sn-O-$ zu Doppelketten zusammen (trigonal-bipyramidales Zinn mit R in äquatorialen Positionen), wogegen die aus $RSn(OH)_3$ hervorgehenden Stannonsäuren RSnO(OH) über SnOSn-Brücken vernetzte Polymere bilden (die Stannonsäure TsiSnO(OH) mit dem voluminösen Rest Tsi = $C(SiMe_3)_3$ ist im Sinne der Formulierung $[TsiSnO(OH)]_3$ trimer mit zentralem Sn_3O_3-Sechsring). Die durch Hydrolyse von R_nPbX_{4-n} erhältlichen Plumbanole $R_nPb(OH)_{4-n}$ weisen wie die Stannanole amphoteren Charakter auf und bilden Plumbyl-Kationen sowie Plumbate. Beispielsweise existiert $R_2Pb(OH)_2$ im pH-Bereich 8–10, während bei pH < 5 $R_2Pb_{aq}^{2+}$, bei pH 5–8 $[R_2Pb(OH)]_2^{2+}$ und bei pH > 10 $R_2Rb(OH)_3^-$ vorliegt. Plumbanole zeigen keine Kondensationsneigung; die Bildung von Plumboxanen erfolgt nur bei Wasserentzug.

Die Alkoholyse der Halogenide R_nEX_{4-n} in Anwesenheit von NR_3 führt zu Estern $R_nE(OR)_{4-n}$ (Bau von Me_3SnOMe und Me_3PbOMe analog Me_3SnF (a)). Sehr reaktives Et_3PbOMe addiert sich an $CH_2=CH-CN$ unter Oxyplumbierung, wobei gebildetes $MeOCH_2-CH(PbEt_3)-CN$ zu $Et_3PbOMe + MeOCH_2-CH_2-CN$ methanolisierbar ist (Addition von MeOH an Doppelbindungen mit Et_3PbOMe als Katalysator). Die Reaktion von R_nEX_{4-n} mit Schwefelwasserstoff ergibt mehr oder weniger kondensationsfreudige Thiole $R_nE(SH)_{4-n}$ (z. B. Bildung von sesselförmig gebautem $(Ph_2SnS)_3$ bzw. $(Ph_2PbS)_3$), die Reaktion mit Alkalimetallamiden führt zu Amiden $R_nE(NR_2)_{4-n}$ (bezüglich der Bindungsverhältnisse der Verbindungen $N(EMe_3)_3$, $P(EMe_3)_3$ vgl. S. 1074).

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Anionen ER_3^-. Alkalimetallgermanide, -stannide, -plumbide MER_3 (R z. B. Me, Et, Bu, *t*Bu, Ph, Mes, Bz, $SiMe_3$; anstelle Alkali- auch Erdalkalimetalle) lassen sich analog den Silaniden $MSiR_3$ (S. 1143) u. a. durch Spaltung von EH-Bindungen durch Alkalimetallhydride bzw. durch Spaltung von ER-, EHal-, EE-Bindungen durch Alkalimetalle in flüssigem NH_3, Ethern, Benzol, Hexamethylphosphortriamid und ähnlichen Medien darstellen, z. B. $R_3EH + MH \longrightarrow MER_3 + H_2$; $EPh_4 + 2\,Na \longrightarrow NaEPh_3 + NaPh$, $2\,R_3EHal + 4\,Na \longrightarrow \{R_3E-ER_3 + 2\,Na + 2\,NaHal\} \longrightarrow 2\,NaER_3 + 2\,NaHal$ (in Anwesenheit von Quecksilber bilden sich gemäß $2\,R_3EHal + 2\,Na + Hg \longrightarrow Hg(ER_3)_2 + 2\,NaHal$ Quecksilberverbindungen $Hg(ER_3)_2$). Die »Salze« MER_3 enthalten pyramidal gebaute Anionen ER_3^-. Die Lage des Gleichgewichts $MER_3 \rightleftharpoons M^+ + ER_3^-$ hängt u. a. von der Solvatationskraft des Lösungsmittels für M^+ ab. Für $NaSnPh_3$ wird etwa in flüssigem Ammoniak vollständige Dissoziation angenommen. Die Brönsted-Basizität der Anionen ER_3^- sinkt wie die der isoelektrischen Pentelane $E'R_3$ (E' = Element der V. Hauptgruppe) mit wachsender Ordnungszahl der Elemente:

$$\text{Brönsted-Basizität } SiR_3^- > GeR_3^- > SnR_3^- > PbR_3^-,$$

sodass Germane R_3GeH hinsichtlich flüssigem NH_3 und Plumbane hinsichtlich wässerigem Ammoniak bereits als Protonendonatoren wirken (die Basizität ist für die geladenen Spezies größer als für die ungeladenen). Offensichtlich lassen sich auch Dianionen ER_2^{2-} wie z. B. $Li_2Ge(Si\,iPr_3)_2 \cdot THF$ (im Kristall dimer) gewinnen. Als gute Lewis-Basen reagieren die Alkalimetallgermyle, -stannyle, -plumbyle MER_3 mit Elementhalogeniden als Nucleophile (z. B. $NaGePh_3 + Me_3SnCl \longrightarrow Ph_3Ge-SnMe_3 + NaCl$; $NaSnPh_3 + Me_3GeCl \longrightarrow Ph_3Sn-GeMe_3 + NaCl$; $Ph_3PbMgBr + Ph_3PbBr \longrightarrow Ph_3Pb-PbPh_3 + MgBr_2$). Ähnlich wie $E'R_3$ (E' = As, Sb, Bi) bilden auch die Anionen ER_3^- (E = Ge, Sn, Pb) als gute Liganden mit Übergangsmetallfragmenten ML_n Germyl-, Stannyl- bzw. Plumbyl-Komplexe, z. B. $2\,GePh_3^- + (R_3P)_2PdCl_2 \longrightarrow (R_3P)_2Pd(GePh_3)_2 + 2\,Cl^-$; $SnPh_3^- + Ni(CO)_4 \longrightarrow (CO)_3Ni(SnPh_3)^- + CO$; $PbPh_3^- + Pt(PR_3)_4 \longrightarrow (R_3P)_2Pt(PbPh_3)^- + 2\,PPh_3$.

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Radikale $ER_3^•$. Die Spaltung von Disilanen, Digermanen, Distannanen, Diplumbanen gemäß

$$R_3E{-}ER_3 \rightleftharpoons 2\,ER_3^•$$

in pyramidal gebaute, paramagnetische Silyl-, Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Radikale $ER_3^•$ (Radikale $CR_3^•$ sind planar, S. 1076) erfolgt thermisch nur dann glatt, wenn die Reste sehr – und in Richtung Disilan bis Diplumban wegen des wachsenden Radius von E zunehmend – raumbeanspruchend sind. So dissoziieren etwa Si_2Mes_6 ab −60 °C und Ge_2Mes_6 ab −12 °C (S. 1145), während Pb_2Mes_6 bis zum Zersetzungspunkt (ca. 300 °C) diamagnetisch bleibt (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$). Entsprechend dissoziationsstabil ist Sn_2Mes_6, doch bildet Sn_2Ar_6 mit den sperrigen Gruppen Ar = 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ ab 100 °C Stannyl-Radikale. Die durch Photolyse von $Hg(ER_3)_2$ oder von Mischungen R_3EH/tBuOOtBu erzeugbaren reaktiven Germyl-, Stannyl- und Plumbyl-Radikale $ER_3^•$ mit nicht allzu raumerfüllenden Resten R stabilisieren sich u. a. mehr oder weniger rasch durch Dimerisierung ($SnMe_3^•$ bildet diffusionskontrolliert Sn_2Me_6), durch Abstraktion von Atomen oder Atomgruppen aus der chemischen Umgebung (vgl. z. B. Hydrostannierung, S. 1193) bzw. durch Addition an Verbindungen mit Mehrfachbindungen. Als Konsequenz der vergleichsweise hohen Inversionsbarriere der Radikale $ER_3^•$ erfolgen radikalische Reaktionen chiraler Verbindungen RR′R″EH unter Konfigurationserhalt (z. B. RPhGe*−H + CCl_4 (tBu_2O_2, 80 °C) ⟶ RMePhGe−Cl + $HCCl_3$; R = Naphthyl C_8H_9).

Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Kationen ER_3^+ bilden sich aus R_3EX in Supersäuren sowie durch Abstraktion von H^- aus R_3EH mit Ph_3C^+ bzw. von Cl^- aus R_3ECl mit Ag^+ in nicht-basischen organischen Solvenzien wie CH_2Cl_2, Me_2SO, $(Me_2N)_3PO$, z. B.:

$$R_3SnH + HSO_3F \xrightarrow[-\,H_2]{(HSO_3F)} R_3Sn^+SO_3F^-;\ R_3SnH + Ph_3C^+X^- \xrightarrow{-\,Ph_3CH} R_3Sn^+X^-;$$
$$R_3SnCl + Ag^+ClO_4^- \xrightarrow{-\,AgCl} R_3Sn^+ClO_4^-.$$

Die hierbei erhältlichen Kationen liegen allerdings nicht in »freier« Form vor, sondern sind mehr oder weniger schwach mit einem oder zwei Gegenionen oder Solvensmolekülen koordiniert und dann tetraedrisch oder trigonal-bipyramidal strukturiert (E in der Polyedermitte; »maskierte« Stannyl-Kationen $N(SnMe_3)_4^+$ bzw. $P(SnMe_3)_4^+$ bilden sich durch Umsetzung von $N(SnMe_3)_3$ bzw. $P(SnMe_3)_3$ mit $Me_3SnOSO_2CF_3$ in Toluol). Offensichtlich führt jedoch die Reaktion von Mes_3GeR bzw. Mes_3SnR (R = $-CH_2CH{=}CH_2$) mit $(Et_3SiCH_2)Ph_2C^+B(C_6F_5)_4^-$ zu Salzen $Mes_3E^+B(C_6F_5)_4^-$, welche trigonal-planare, (praktisch) unkoordinierte Kationen Mes_3Ge^+ bzw. Mes_3Sn^+ enthalten. Entsprechendes gilt für das gemäß $GeR_3^• + Ph_3C^+ \longrightarrow GeR_3^+ + Ph_3C^•$ zugängliche, sehr elektrophile Kation GeR_3^+ (R = SiMetBu$_2$; Gegenion $B(C_6F_5)_4^-$; mit CH_3CN Bildung von $R_3Ge{-}NCCH_3$, mit LitBu Bildung von $R_3Ge t$Bu; in der Gasphase sind freie Germyl-, Stannyl-, Plumbyl-Kationen lange bekannt). Insbesondere beim Blei besteht wohl die Möglichkeit, unter geeigneten Bedingungen lineare, mit HgR_2 isoelektronische Dikationen ER_2^{2+} zu gewinnen.

Hyperkoordinierte Germane, Stannane, Plumbane $R_nEX_{4-n}(D)_m$ (früher: hypervalente Tetrelane). Ähnlich wie Silane R_nSiX_{4-n} (X = Halogen) vermögen auch Germane, Stannane, Plumbane R_nEX_{4-n} unter Erhöhung der Koordinationszahl des Zentralelements Donoren D wie Halogenid, Ether, Amine unter Bildung anionischer, neutraler oder kationischer Komplexe $R_nEX_{4-n}(D)_m$ anzulagern. Wieder kommt den Tetraorganyl-Verbindungen ER_4 besonders geringe Lewis-Acidität zu; doch bilden sich Anionen ER_5^- wie dort in mehr oder weniger großer Gleichgewichtskonzentration beim Versetzen von ER_4-Lösungen mit Alkalimetallorganylen MR, sofern das Kation M^+ ausreichend donorstabilisiert wird. Bezüglich dieser Problematik sowie der Struktur von Komplexen $R_nEX_{4-n}(D)_m$ ($n = 3, 2, 1$) vgl. das bei den hyperkoordinierten Silanen $R_4SiX_{4-n}(D)_m$ Gesagte (S. 1081).

Verwendung. Zinnorganyle (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) werden in großen Mengen als PVC-Stabilisatoren genutzt (Hemmung der durch Einwirkung von Wärme, Licht, Sauerstoff verursachten Verfärbung und Versprödung von PVC; man setzt u. a. Bu_2SnX_2 mit $X = SCH_2COOiC_8H_{17}$ ein). Darüber hinaus dienen sie zur Vulkanisierung von Siliconen; auch werden sie (z. B. $(C_6H_{11})_3SnOH$, $(Bu_3Sn)_2O$, $Bu_3SnOOC-C_{11}H_{23}$, $Ph_3SnOOC-CH_3$) als Biozide u. a. gegen Pilz-, Motten- und Milbenbefall sowie gegen Fäulnis u. a. zur Konservierung von Schiffsrümpfen eingesetzt. Me_2SnCl_2 wird zudem zum Aufbringen dünner SnO_2-Schichten auf Glas genutzt (Hydrolyse bei 400–500 °C). Eine Verwendung von Bleiorganylen (z. B. als Antiklopfmittel, Kunststoffadditive oder Biozide) verbietet sich aufgrund der hohen Toxizität der Bleiverbindungen.

Höhere Organylgermane, -stannane und -plumbane

Darstellung. Ähnlich wie von Silicium, so kennt man auch von Germanium und Zinn eine große Anzahl acyclischer, cyclischer und oligocyclischer höherer Tetrelane E_nR_{2n+m} (E = Ge, Sn; $n > 1$; $m = 2, 0, -2, -4, \ldots$), wobei auch Ge- und Sn-Cluster mit »nackten« Tetrelatomen neben ER-Gruppen existieren ($n > 2n + m$). Von Blei sind bisher nur wenige höhere Plumbane Pb_nR_{2n+m} synthetisiert worden, was verwundert, da Bleiclusteranionen (S. 1165) leicht zugänglich sind. Man gewinnt die Titelverbindungen meist durch Dehalogenierung organischer Halogengermane, -stannane bzw. -plumbane R_3EX, R_2EX_2, REX_3, $R_2XE-EXR_2$, RX_2E-EX_2R sowie Gemischen dieser Verbindungen mit Alkali-, Erdalkalimetallen, Alkalimetallnaphthaleniden, -organylen, -silylen unter geeigneten Bedingungen in flüssigem Ammoniak, organischen Medien oder ohne Lösungsmittel. Die Reduktion erfolgt im Sinne von (15.29a,b) auf dem Wege über Metallgermanide, -stannide bzw. -plumbide. Letztere, auf den weiter oben beschriebenen Wegen (S. 1193) zugänglichen Verbindungen $M-E\lessgtr$ lassen sich auch als solche mit Halogenverbindungen $\gtrless E-X$ gemäß (15.29b) zu Spezies kuppeln (»Würtz-Reaktion«), deren E-Atome unterschiedliche organische Reste tragen oder unterschiedliche Tetrele darstellen. Da Metallorganyle (Analoges gilt für Metallsilyle) sowohl als Nucleophile als auch Dehalogenierungsmitttel zu wirken vermögen, führt die Einwirkung von R^- (bzw. SiR_3^-) auf Halogenide EX_4, EX_2, EX (vgl. S. 1168) gegebenenfalls direkt zu höheren Organyl-(Silyl-)germanen, -stannanen, -plumbanen. Eine weitere Möglichkeit zum Aufbau von EE-Gruppierungen besteht in der (durch Amine katalysierbaren) Dehydrierung (15.30a) organischer Germane, Stannane, Plumbane R_3EH, R_2EH_2 usw. und in der Desaminierung (15.30b) sowie in der Pyrolyse (s. unten) höherer Germane, Stannane, Plumbane.

$$\gtrless X-E + 2\,M + E^-X\lessgtr \xrightarrow[(a)]{-MX} \{\gtrless E-M + X-E\lessgtr\} \xrightarrow[(b)]{-MX} \gtrless E-E\lessgtr; \tag{15.29}$$

$$\gtrless E-H + H-E\lessgtr \xrightarrow[(a)]{-H_2} \gtrless E-E\lessgtr \xrightarrow[(b)]{-R_2NH} \gtrless E-H + \gtrless E-NR_2. \tag{15.30}$$

Beispielsweise bilden sich bei der Einwirkung von Alkalimetallen auf R_3ECl (E = Ge, Sn, Pb) bzw. R_2ECl_2 (E = Ge, Sn) Ditetrelane E_2R_6 (zahlreiche Beispiele für E = Ge, Sn mit R = Alkyl, Aryl, wenige Beispiele für E = Pb) sowie Cyclo- und Polygermane sowie -stannane $(ER_2)_{3,4,5,6,7,x}$ (wachsende Raumerfüllung der Reste R erhöht die Bildungstendenz kleinerer Ringe). Durch Spaltung der Cyclogermane und- stannane $(ER_2)_m$ mit Halogenen und sich anschließender Umsetzung der gebildeten Dihalogenide $X(ER_2)_mX$, welche unter geeigneten Bedingungen auch durch teilweise Dehalogenierung von R_2EX_2 zugänglich sind, z. B. mit MR erhält man unverzweigte Organyloligogermane und -stannane E_nR_{2n+2}. Letztere sind auch durch sukzessive Kettenverlängerung erzeugbar, zum Beispiel (schematisch): $R(ER_2)_mH + R_2EH(NR_2) \longrightarrow R(ER_2)_{m+1}H + HNR_2$ (E = Sn). Die Reaktion von $GeCl_4$, $SnCl_4$, $PbCl_6^{2-}$ mit MER_3 führt zu

verzweigten Oligotetrelanen $E(ER_3)_4$ (in analoger Weise erhält man aus EX_2 und $LiER_3$ nach Methylierung der zunächst gebildeten Germanide, Stannide, Plumbide $ME(ER_3)_3$ verzweigte Spezies des Typs $MeE(ER_3)_3$). Das Silanid $NaSitBu_3$ verwandelt $RCl_2Ge{-}GeCl_2R$ in THF in das Tetrahedran Ge_4R_4 (R = $SitBu_3$; Sn_4R_4 bzw. Pb_4R_4 sind bisher unbekannt), das Diamid $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$ in THF in das Prisman Sn_6R_6 (R = $SitBu_3$). Li oder Mg führen $RGeCl_3$ in THF in Prismane Ge_6R_6 (R = 2,6-*i*PrC$_6$H$_3$, $CH(SiMe_3)_2$) und Cubane Ge_8R_8 (R = $CMeEt_2$, CMe_2iPr, 2,6-$Et_2C_6H_3$) über. Die Pyrolyse des Cyclotristannans $(SnR_2)_3$ liefert die Zinnclusterverbindungen Sn_8R_8, $Sn_{10}R_{10}$, Sn_5R_6 und Sn_7R_{10} (R = 2,6-$Et_2C_6H_3$), die Pyrolyse von Sn_3R_4 den Cluster Sn_8R_6 (R = $SitBu_3$). Durch Reduktion von RSnCl mit K in THF bzw. von RGeCl mit KC_8 in THF erhält man Sn_8R_4 (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$) bzw. Ge_6R_2 (R = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-*i*PrC$_6$H$_3$); die Reaktion von »GeBr« in Toluol/NPr_3 mit LiR führt zu den Clustern Ge_8R_6 und $Ge_9R_3^-$ (R = $N(SiMe_3)_2$), die Reaktion einer Lösung von K_4Ge_9 in $H_2NCH_2CH_2NH_2$ mit $BiPh_3$ zum Cluster $Ge_9(EPh_2)_2^{2-}$ (E= Bi, zugänglich auch mit E = P, As, Sb), die Umsetzung von $PbHsi_2$ (Hsi = $Si(SiMe_3)_3$) mit PH_3 bzw. mit $(Ph_3PCuH)_6$ in Pentan bzw. Toluol bei tiefen Temperaturen wohl auf dem Wege über HPbHsi zu den Clustern $Pb_{12}Hsi_6$ und $Pb_{10}Hsi_6$. Bzgl. weiterer Gewinnungsmethoden vgl. auch Eigenschaften.

Strukturen. Bezüglich der Strukturen einiger erwähnter und nicht erwähnter höherer Organyltetrelane R_nE_{2n+m} (E = Ge, Sn, Pb) sowie einiger Halogen- und Alkalimetallderivate vgl. Abb. 15.119 (für $m = 0, -2, -4, -6, -8$ liegen mono-, di-, tri-, tetra-, pentacyclische Oligotetrelane vor), bezüglich der nicht wiedergegebenen monocyclischen Verbindungen Abb. 15.93 (Ge, Sn anstelle von Si). Die EE-Abstände in den betreffenden Spezies sind innerhalb weiter Bereiche variabel; sie wachsen in der Regel mit zunehmender Raumerfüllung der R-Hülle um den E_n-Clusterkern (normale Abstände $d_{SiSi/GeGe/SnSn/PbPb} = 2r_{Si/Ge/Sn/Pb} = 2.34/2.44/2.80/2.92$ Å; d_{SnSn} z. B. in Tip*t*Bu_2Sn−Sn*t*Bu_2Tip 3.034 Å).

Bindungsverhältnisse. (i) Während die Reste R in den dreigliederigen Ringen $(GeR_2)_3$ und $(SnR_2)_3$ die erwarteten Positionen einnehmen, weicht die Orientierung der Substituenten in $(PbR_2)_3$ um 37° von den idealen Positionen ab (vgl. Abb. 15.119). Dieser Befund weist auf eine unvollständige Hybridisierung des äußeren – relativistisch kontrahierten (S. 372) – 6s-Orbitals mit den drei 6p-Orbitalen des Bleis hin: drei Plumbylene PbR_2 werden schwach über Wechselbeziehungen der elektronenbesetzten s-Orbitale einer Einheit mit dem elektronenleeren p-Orbital einer anderen Einheit verknüpft ($d_{PbPb} = 3.18$ Å). – (ii) In den in Abb. 15.119 wiedergegebenen Tetrelclusterverbindungen E_5R_8, E_6R_{10}, E_8R_{12}, E_8R_{10}, E_nR_n ($n = 4,6,8,10$) sind die E-Atome durch Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen verknüpft. – (iii) Der punktierte Abstand in Sn_5Dep_6 (Abb. 15.119) ist mit 3.367 Å deutlich größer als die übrigen SnSn-Abstände (2.84–2.87 Å); offensichtlich stehen die beiden »nackten« Sn-Atome in einer Singulett-Diradikal-Beziehung (Sn_5Dep_6 geht aus $Sn_5Me_2Dep_6$ formal durch Abspaltung zweier Methylradikale hervor). – (iv) In den in Abb. 15.119 wiedergegebenen Tetrelverbindungen $E_6R_6^{2-}$, E_6R_2, E_8R_6, E_8R_4, $E_9R_2^{2-}$, $E_9R_3^-$ reichen die Clusterelektronen nicht für die Bildung von Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen zwischen allen EE-Paaren aus: es liegen Elektronenmangelverbindungen vor. Gemäß den »Wade'schen Regeln« (S. 1071, 1235) kommen hierbei den nackten Clustern $E_6R_6^{2-}$ und E_6R_2 mit $(2n+2)$ Clusterelektronen closo-Strukturen (Oktaeder), dem Cluster $E_9R_3^-$ mit $(2n+4)$ Clusterelektronen eine nido-Struktur (überkapptes quadratisches Antiprisma) zu. Weniger einsichtig sind die Bindungsverhältnisse von E_8R_6 (kubisch), Sn_8Dmp_4 (rhombisch-prismatisch), $Ge_9Hsi_3^-$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch; analog gebaut Sn_9R_3 (R = 2,6-$Tip_2C_6H_3$); in $Sn_{10}R_3^+$ (R = 2,6-$Mes_2C_6H_3$) liegt überkapptes Sn_9R_3 vor), $Pb_{12}Hsi_6$ (ikosaedrisch), $Pb_{10}Hsi_6$ (vgl. Abb. 15.119).

Eigenschaften. Die gemäß Abb. 15.119 gelben bis roten, aber auch blauen bis schwarzen höheren Organyltetrelane sind in der Regel Feststoffe (Smp./Sdp. für Ge_2Me_6: −40/140 °C; Ge_2Ph_6: 346 °C/Zers.; Sn_2Me_6: 23/182 °C; Sn_2Ph_6: 237 °C/Zers. 280 °C; Pb_2Me_6 und Pb_2Ph_6:

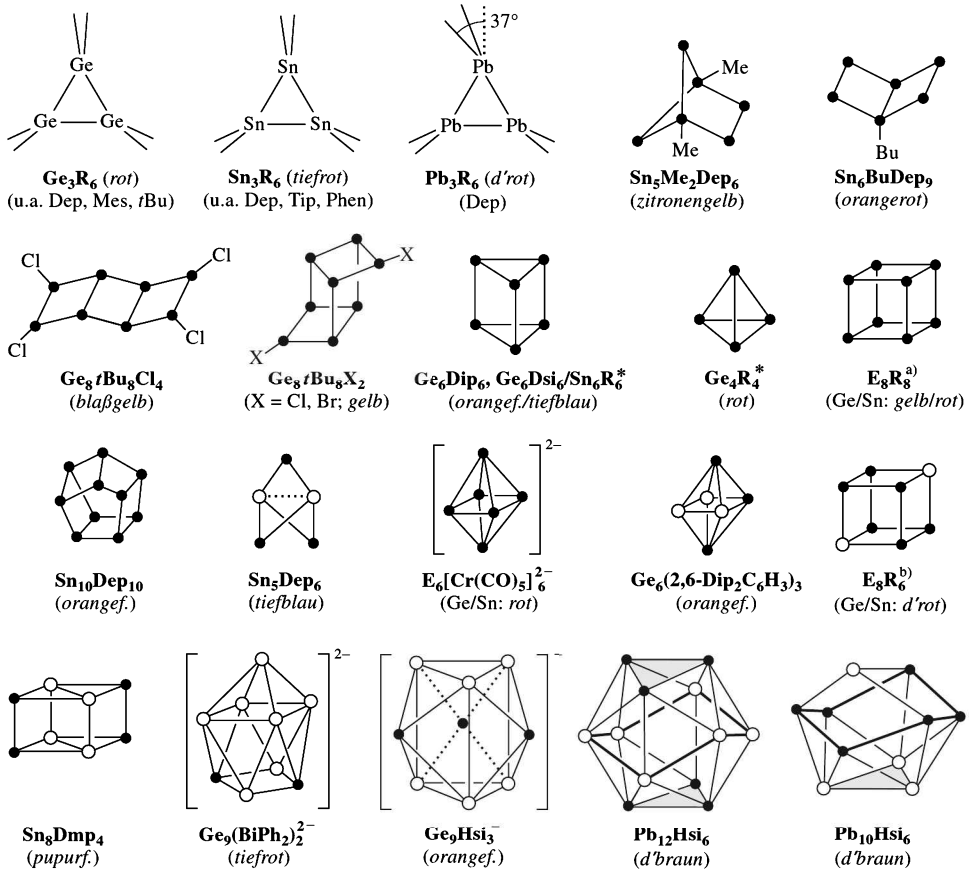
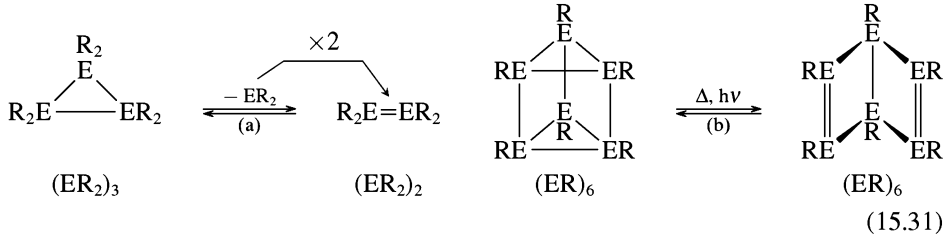


Abb. 15.119 Strukturen einiger höherer gesättigter Organylgermane, -stannane, -plumbane E_nR_{2n+m} (E = Ge, Sn, Pb; • = ER_2, ER; ○ = »nacktes« E-Atom mit ungebundenem Elektronenpaar; R = Organyl- und andere Reste; Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$, Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$, Phen = Phenanthrenyl, Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, $R^* = SitBu_3$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, Bsa = $N(SiMe_3)_2$). – a) $Ge_8(CMeEt_2)_8$, $Ge_8(CMe_2iPr)_8$, Sn_8Dep_8. – b) Ge_8Bsa_6, $Sn_8R_6^*$, darüber hinaus $[Sn_8R_6^*]^{2-}$.

thermolabil). Ihre Thermostabilität sinkt in Richtung Organyl-oligosilane, -germane, -stannane, -plumbane. Bezüglich der Spaltung von E_2R_6 in Radikale ER_3^* vgl. S. 1195. Von Interesse ist die thermo- oder photochemisch induzierte Cycloreversion einiger Cyclotrigermane und -stannane (15.31a) oder Hexasila- und Hexagermaprismane (15.31b), darüber hinaus die thermische Disproportionierung des Diplumbans Pb_2Ph_6 ($\longrightarrow PbPh_4 + PbPh_2$; $Pb_2Ph_6 + PbPh_2 \longrightarrow Ph_3Pb{-}PbPh_2{-}PbPh_3 \longrightarrow Pb + 2\,PbPh_4$).



(15.31)

Auch die Luftempfindlichkeit sinkt in Richtung Germane, Stannane, Plumbane. So wird Sn_2Me_6 an Luft – anders als unzersetzt destillierendes Ge_2Me_6 – langsam, Pb_2Ph_6 rasch oxidiert (Bildung

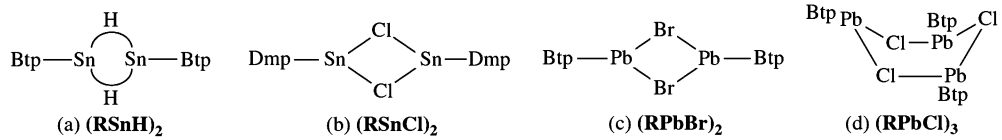
von $Me_3SnOSnMe_3$, $Ph_3PbOPbPh_3$; Sn_2Me_6 entzündet sich beim Sdp.) Halogene X_2 bzw. Alkalimetalle M führen zur Spaltung von EE-Bindungen (z. B. $(ER_2)_n + X_2$ oder $2\,M \longrightarrow X(ER_2)_nX$ oder $M(ER_2)_nM$; $Ge_8tBu_8 + X_2 \rightleftharpoons Ge_8tBu_8X_2$ (vgl. Abb. 15.119); $Sn_8R_6^* + 2\,Na \longrightarrow Na_2Sn_8R_6^*$). Halogenwasserstoffe vermögen EPh-Bindungen zu spalten (z. B. $(GetBuPh)_4 + 4\,HCl \longrightarrow (GetBuCl)_4 + 4\,PhH$). Ditetrelane $R_3E{-}ER_3$ (E = Ge, Sn, Pb) eignen sich zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen, z. B.: Sn_2Me_6 oder $Pb_2Ph_6 + Pt(PPh_3)_4 \longrightarrow$ *trans*-$(Ph_3P)_2Pt(ER_3)_2 + 2\,PPh_3$; $Sn_2Me_6 + Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2\,(CO)_4Co(SnMe_3)$.

Organylgermylene, -stannylene, -plumbylene und Derivate

Darstellung. Die Organyltetrelylene ER_2 und REX (E = Ge, Sn, Pb; X = Hal, OR, NR_2) lassen sich wie die Organylsilylene SiR_2 und RSiX (S. 1150) durch thermische, photochemische oder chemische α-Eliminierung von XY aus R_2EXY und REX_2Y gemäß (15.32a) erzeugen (z. B. Dehydrierung von R_2EH_2 (XY = H_2) mit $HgtBu_2$ Dehalogenierung von R_2EHal_2 (XY = Hal_2) mit Alkalimetallen, Methanolabspaltung aus $R_2EH(OMe)$ (XY = MeOH), R_3ECl-Abspaltung aus $R_3E{-}R_2ECl$ (XY = R_3ECl), Salzeliminierung aus R_2EHalM (XY = MHal)). Darüber hinaus führt die Substitution von X^- in EX_2 durch R^- (Organyl-, Silylanionen usw.) gemäß (15.32b, c) zu ER_2 und REX (wegen des Fehlens geeigneter Edukte SiX_2 ist letztere Darstellungsmethode für Silylene ungebräuchlich):

$$R_2EXY\ (\text{oder } REX_2Y) \xrightarrow[(a)]{-XY} R_2E\ (\text{oder REX});EX_2 \xrightarrow[(b)]{+\,MR;-\,MX} REX \xrightarrow[(c)]{+\,MR;-\,MX} ER_2. \qquad (15.32)$$

Eigenschaften. Erst im Falle hoher sterischer Abschirmung von E in den farbigen, diamagnetischen Tetrelylenen durch raumerfüllende Reste R werden ER_2 und REX isolierbar. Beispiele sind etwa $EDsi_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; ∢CGeC/CSnC/CPbC = 107/97/103.6°), $EMes_2^*$ (Mes^* = 2,4,6-$tBu_3C_6H_2$; ∢CGeC/CSnC/CPbC = 108.0/103.6/?), $EDmp_2$ (Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$; ∢CGeC/CSnC/CPbC = 114.4/114.7/ 114.5°), $E[-C(SiMe_3)_2CH_2CH_2C(SiMe_3)_2-]$ (∢CGeC/CSnC = 91.0/86.7°) und BtpEHal (Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$ mit Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$; ∢CGeCl/CSnI/CPbBr = 101.3/102.7/95.4°). Allerdings sind die nach $EX_2 + 2\,LiDsi \longrightarrow EDsi_2 + 2\,LiX$ (E/X = Ge/N$(SiMe_3)_2$, Sn/Cl, Pb/Cl) zugänglichen »Bis(disyl)tetrelylene« $EDsi_2$ (E = Ge/Sn/Pb: gelbe/rote/purpurfarbene Kristalle mit Smp. 180/136/44 °C) mit den weniger voluminösen Resten Dsi = $CH(SiMe_3)_2$ nur in der Gas- und Lösungsphase monomer, in der festen Phase dagegen dimer: $Dsi_2E = EDsi_2$.

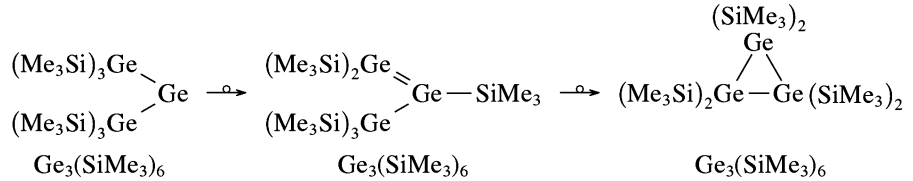


(a) **$(RSnH)_2$** (b) **$(RSnCl)_2$** (c) **$(RPbBr)_2$** (d) **$(RPbCl)_3$**

Abb. 15.120

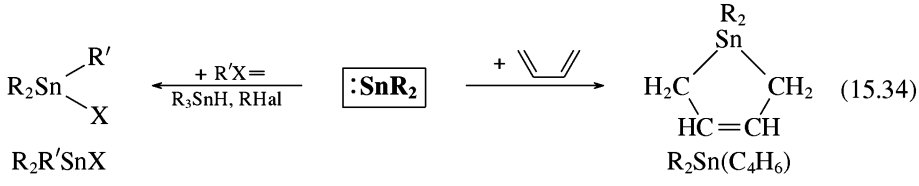
Die Stabilisierung der Tetrelylene ER_2/REX erfolgt durch Di-, Oligo- bzw. Polymerisation unter Bildung von Ditetrelenen $R_2E{=}ER_2$/RXE=EXR (vgl. nachfolgendes Unterkapitel), von Cyclotetrelanen oder Polytetrelanen $(ER_2)_n$/$(REX)_n$ oder $(ER_2)_x$ ($n = 3,4,5,\ldots$; vgl. vorstehendes Unterkapitel, z. B. $(EDep_2)_3$) des weiteren unter Bildung von X-verbrückten Tetrelylenen $(REX)_n$ z. B. des Typs Abb. 15.120a, b, c, d (Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$, Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$). In Richtung Silylene, Germylene, Stannylene, Plumbylene, d. h. mit wachsender Ordnungszahl von E, sowie mit zunehmender Elektronegativität der tetrelgebundenen

Reste wächst die Tendenz der Tetrelylene zur Oligomerisierung über EXE-Brücken (zunehmende Raumerfüllung von R erniedrigt insgesamt die Oligomerisationsneigung). So stabilisiert sich etwa DmpGeCl unter Bildung von (Dmp)ClGe=GeCl(Dmp), DmpSnCl unter Bildung von (Abb. 15.120b), HsiSnCl unter Bildung von $(HsiSnCl)_4$ mit Sn_4-Ring (der Hypersilylrest Hsi = $Si(SiMe_3)_3$ ist elektropositiver als Dmp). Außer in der beschriebenen Weise kann die Stabilisierung der Tetrelylene z. B. auch durch Disproportionierung (z. B. $2\,PbR_2 \longrightarrow Pb + PbR_4$) oder durch intramolekulare Umlagerungen wie (15.33) erfolgen (analog (15.33) reagiert $Ge(Hsi)_2$, während $SnHsi_2$ und $PbHsi_2$ umlagerungsstabil sind):



(15.33)

Die oligomerisierungslabilen Germylene und Stannylene lassen sich wie die entsprechenden Silylene (S. 1150) mit geeigneten Reaktanden abfangen, wodurch ihre intermediäre Existenz sichtbar wird, z. B.:



(15.34)

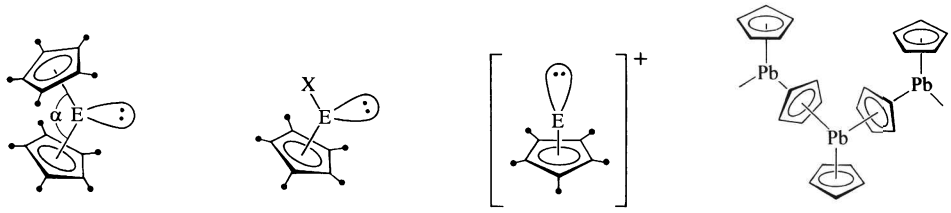
Die Spezies ER_2 sowie REX wirken als elektrophile Germylene, Stannylene, Plumbylene und vereinigen sich demgemäß mit Donoren D zu Tetrelylen-Donoraddukten $ER_2(D)$ sowie REX(D) mit ähnlichen Strukturen, wie sie Silylen-Donoraddukte aufweisen (vgl. Abb. 15.97a und b). Auch die in Abb. 15.120a–d wiedergegebenen Oligomeren stellen derartige Donoraddukte dar. Über eine vorgelagerte Adduktbildung verläuft auch die Substitution von X in REX durch andere Reste, z. B.: Organylierung von BtpPbBr mit LiR unter Bildung von BtpPbR mit R = Me, *t*Bu, Ph; Germylierung von DmpECl (E = Ge, Sn) mit $LiGe\,tBu_3$ unter Bildung von $DmpEGe\,tBu_3$; Hydrierung von BtpSnCl mit $LiAlH_4$ unter Bildung von (Abb. 15.97a) (BtpPbBr wird von $LiAlH_4$ reduziert: $2\,BtpPbBr + 2\,H^- \longrightarrow 2\,BtpPbH + 2\,Br^- \longrightarrow BtpPbPbBtp + 2\,Br^- + H_2$).

Die Donoraddukte $:ER_2(D)$ sowie :ERX(D) wirken wie die Silylenaddukte (S. 1152) als nucleophile Germylene, Stannylene, Plumbylene. Entsprechendes gilt für die gemäß

$$EHal_2 + MgCp_2\ (\text{oder}\ 2\,NaCp) \longrightarrow ECp_2 + MgHal_2\ (\text{oder}\ 2\,NaHal)$$

erzeugbaren und isolierbaren, farblosen bis gelben Verbindungen Germanocen, Stannocen und Plumbocen ECp_2 (kinetische Stabilität $GeCp_2 < SnCp_2 < PbCp_2$, Smp. Zers./105/138 °C). Die Cyclopentadienylringe $Cp = C_5H_5$ sind hierbei im Sinne des Formelbildes (Abb. 15.121e) η^5-π-gebunden (»Sandwich-Komplexe«), wobei aber die Achsen der beiden Ringe nicht wie im Ferrocen $FeCp_2$ einen Winkel α von 180°, sondern < 180° bilden (152/144/135°). Somit ist das freie Elektronenpaar stereochemisch wirksam. Mit wachsendem Raumbedarf der Cp-Reste (Substitution von • = H durch Me/Ph) nähert sich der Winkel in zunehmenden- Maße dem Wert von 180° (ECp_2^*: 158/155/151°, ECp_2': ?/180°/?; $Cp^* = C_5Me_5$, $Cp' = C_5Ph_5$); auch werden die Metallocene in gleicher Richtung thermostabiler (z. B. ist $SiCp_2^*$ anders als $SiCp_2$ isolierbar).

Die hydrolyse- und luftempfindlichen, festen Metallocene ECp_2, ECp_2^* und ECp_2' liegen bis auf polymeres $PbCp_2$ (Abb. 15.121h) monomer vor. Die Bindungen zwischen E und Cp sind vergleichsweise polar; demgemäß lässt sich Cp^- leicht von ECp_2 verdrängen, z. B.:



(e) Cp^*_2E (f) Cp^*EX (g) $[Cp^*E]^+$ (h) $[Cp_2Pb]_x$

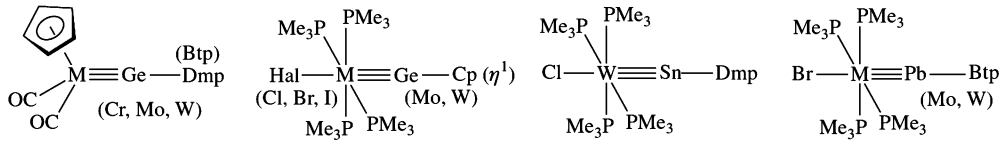
Abb. 15.121

$ECp_2 + EHal_2 \longrightarrow 2\,CpEHal$ bzw. $ECp_2 + HHal \longrightarrow CpEHal + CpH$; $PbCp_2 + THF \rightleftharpoons CpPb(THF)^+Cp^-$ (Bildung von »Halbsandwich-Komplexen« wie in Abb. 15.121f); $ECp_2 + 2\,HOR \longrightarrow E(OR)_2 + 2\,CpH$. Mit HBF_4 lassen sich die Metallocene ECp^*_2 in die mit $GaCp^*$, $InCp^*$, $TlCp^*$ isoelektronischen Kationen ECp^{*+} (Abb. 15.121g) überführen, in welchen E formal ein Elektronenoktett zukommt (2 Außenelektronen von E^{2+}, 6π-Elektronen von Cp^-; gemäß $BtpPbMe + B(C_6F_5)_3 \longrightarrow BtpPb^+BMe(C_6F_5)_4^-$ konnte zudem ein Cp-freies Kation RPb^+ erzeugt werden). Bezüglich der mit den Cp-Komplexen verwandten E(II)-Arenkomplexe wie etwa $Sn(C_6H_6)_2^{2+}$ vgl. S. 1409. Ähnlich wie Silicocene reagieren Germanocene und Stannocene mit geeigneten Reagenzien unter oxidativer Addition, z. B. $Sn^{II}Cp_2 + MeI \longrightarrow Cp_2(Me)Sn^{IV}I$ (Übergang von η^5- in η^1-gebundenes Cp). Oxidative Additionen an $PbCp_2$ erfolgen wegen der geringen Tendenz von Pb zum Übergang in die vierwertige Stufe in der Regel nicht ($PbCp_2$ reagiert mit MeI gemäß $PbCp_2 + MeI \longrightarrow CpPbI + CpMe$).

Die Polymerisation von Plumbocen $PbCp_2$ im Sinne von Abb. 15.121h (man kennt auch eine hexamere Form; in der Gasphase ist $PbCp_2$ monomer) deutet auf einen elektrophilen Charakter des Plumbocens und dokumentiert die hohe Koordinationstendenz von Pb(II). Demgemäß lässt sich an $PbCp_2$ Cyclopentadienid Cp^- unter Bildung der Anionen $PbCp_3^-$, $Pb_2Cp_5^-$, $Pb_4Pb_9^-$ addieren (man kennt auch $SnCp_3^-$), welche Ausschnitte aus $(PbCp_2)_x$ repräsentieren. Die elektrische Leitfähigkeit von $PbCp_2$-Lösungen in THF könnte ebenfalls auf eine derartige »at«-Komplexbildung zurückgehen: $2\,PbCp_2 + THF \rightleftharpoons CpPb(THF)^+ + PbCp_3^-$.

Nucleophilen Charakter weisen – nicht eigentlich zu den Organyltetrelylenen zu zählende – Diaminotetrelylene $E(NH_2)_2$ auf, in welchen die Tetrelylenstabilisierung durch Mesomerie erfolgt (vgl. hierzu Diaminosilylene, S. 1152). Sie lassen sich in Substanz isolieren, falls die NEN-Gruppierung Teil eines – bevorzugt einfach-ungesättigten fünfgliederigen – Rings ist, z. B. wie in E(−NR−CH=CH−NR−) mit R = *t*Bu, Mes. Allerdings nimmt die Stabilität letzterer Verbindungen hinsichtlich eines Zerfalls in E und RN=CH−CH=NR in Richtung der Tetrelylene mit E = Ge, Sn, Pb ab (Pb-Verbindungen sind bisher unbekannt). Auch sinkt in gleicher Richtung die Tendenz zur oxidativen Addition geeigneter Reaktanden (z. B. addiert das Germylen zusätzlich RN=CH−CH=NR, das Stannylen nicht; die Austauschbarkeit von zinngebundenem RNCH=CHNR gegen R′NCH=CHNR′ weist aber auf zwischenzeitlich gebildete Addukte hin).

Ähnlich wie Tetrelyle ER^*_3 (S. 1195) wirken auch Tetreldiyle (Germylene, Stannylene, Plumbylene) $:ER_2$ und Tetreltriyle $:ER^*$ (Germyline, Stannyline, Plumbyline) als Komplexliganden und bilden mit Übergangsmetall-Komplexfragmenten ML_n (L = geeigneter Ligand) Tetrelylen- und Tetrelylin-Metallkomplexe, die bei guter sterischer Abschirmung der ungesättigten Tetrelatome isolierbar werden. Beispiele für ersteren Komplextyp sind etwa $(CO)_5Cr{=}EDsi_2$ (E = Ge, Sn, Pb), $(Et_3P)_2M{=}GeBsa_2$ (M = Ni, Pt), $(CO)_5M{=}SnMes(CH_2CMe_2Ar)$ (M = Mo, W), Beispiele für letzteren Komplextyp (Abb. 15.122i–m) (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Bsa = $N(SiMe_3)_2$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, Btp = 2,5-$Tip_2C_6H_3$ mit Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$, Cp = C_5H_5). In den Komplexen (Abb. 15.122i–m) sind die Gruppierungen M≡E−R fast linear und die Abstände M≡E vergleichsweise kurz. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang die Verbindungen *trans*-



(i) **[Cp(CO)$_2$MGeR]** (k) **[(R$_3$P)$_4$HalMGeR]** (l) **[(R$_3$P)$_4$ClWSnR]** (m) **[(R$_3$P)$_4$BrMPbR]**

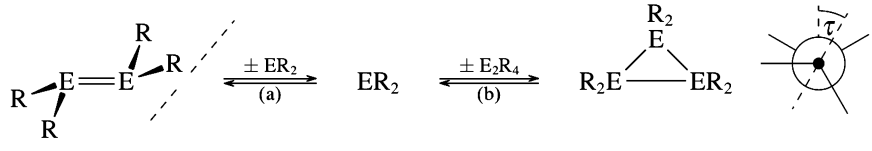
Abb. 15.122

$ClP_2M{\equiv}Ge{-}Ge{\equiv}MP_2Cl$ (P_2 = $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$; M = Mo, W; vgl. S. 1166) mit »end-on« komplexierten Ge_2-Einheiten (vgl. hierzu »side-on« komplexiertes As_2 sowie Sb_2, S. 946).

Metallkomplexe von ER_2 bzw. ER mit weniger raumerfüllenden Resten R werden dann zugänglich, wenn die Tetrelylene bzw. Tetrelyline donorstabilisiert sind oder Brücken zwischen zwei Übergangsmetall-Komplexfragmenten bilden, z. B.: $(CO_5)Cr{-}GeMe_2(THF)$, $(CO)_4Fe{-}SntBu_2(THF)$, $(CO)_4Fe{-}PbBu_2(THF)$, $(CO)_3Fe(\eta\text{-}GeMe_2)_3Fe(CO)_3$, $(CO)_3Co(\eta\text{-}SnMe_2)_2Co(CO)_3$, $(CO)_4Fe(\eta\text{-}PbBu_2)Fe(CO)_4$ (es wurden Gleichgewichte wie $(CO)_nM(\eta\text{-}ER_2)_2M(CO)_n + 2\,D \rightleftharpoons 2\,(CO)_nM{-}ER_2(D)$ aufgefunden). In diesem Zusammenhang seien noch donorstabilisierte und -freie Germanium-, Zinn- und Bleiatom-Komplexe erwähnt: $(CO)_4Fe{-}Ge(py)_2{-}Fe(CO)_4$, $(CO)_5Cr{-}Sn(py)_2{-}Cr(CO)_5$, $Cp(CO)_2Mn = Ge = Mn(CO)_2Cp$, $Cp(CO)_2Mn{-}Pb{-}Mn(CO)_2Cp$, $[CpFe(CO)_2]_3Pb$.

Ungesättigte Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate

Digermene, Distannene, Diplumbene $R_2E{=}ER_2$. Die Darstellung der Ditetrelene $R_2E{=}ER_2$ läuft in der Regel auf eine Dimerisierung (15.35a) intermediär erzeugter Ditetrelylene ER_2 hinaus. Allerdings sind Ditetrelene nur bei guter sterischer Abschirmung der Doppelbindung durch die Reste R isolierbar, wobei letztere jedoch weder überaus voluminös noch ungenügend raumerfüllend sein dürfen, da ansonsten die Dimerisierung (15.34a) unterbleibt oder eine Trimerisierung auf dem Wege (15.35a,b) erfolgt:



E_2R_4 E_3R_6 (15.35)

So existiert etwa PbR_2 mit R = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$ (Tbt) bzw. 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$ (Tip) bzw. 2,4,6-$Et_3C_6H_2$ (Tep) im Kristall monomer bzw. dimer bzw. trimer (in Anwesenheit des Donors D = $MgBr_2(THF)_4$ bleibt $PbTep_2$ monomer und $PbMes_2$ dimer: $Tep_2Pb(\mu\text{-}D)PbTep_2$, $(D)Mes_2PbPbMes_2(D)$). Sind die Reste R in ER_2 weniger voluminös, so stabilisieren sich die Tetrelylene durch Bildung größerer cyclischer Verbindungen $(ER_2)_n$ oder von Kettenpolymeren $(ER_2)_x$ (E = Ge, Sn) bzw. durch Disproportionierung in E und ER_4 (E = Pb).

Zur Gewinnung der Ditetrelene E_2R_4 setzt man im Sinne des Besprochenen E(II)-Verbindungen EX_2 (X = elektronegativer Rest, z. B. Hal, $N(SiMe_3)_2$) mit MR (M = Li, Na, MgHal) in organischen Medien wie THF um. Des weiteren dehalogeniert man E(IV)-Verbindungen R_2EX_2 mit Alkali- oder Erdalkalimetallen sowie Lithiumnaphthalenid $LiC_{10}H_8$ oder Supersilylnatrium $NaSitBu_3$ in organischen Solvenzien. Hierbei kann die E_2R_4-Bildung gemäß (15.35a) durch Dimerisierung intermediär gebildeter Tetrelylene ER_2 erfolgen. Bei R_2EX_2 mit weniger raumerfüllenden Gruppen beobachtet man auch andere Reaktionsfolgen, z. B.: $2\,R_2EX_2 + 2\,M \longrightarrow R_2EXM + MX + R_2EX_2 \longrightarrow R_2XE{-}EXR_2 + 2\,MX$; $R_2XE{-}EXR_2 + 2\,M \longrightarrow R_2XE{-}EMR_2 + MX \longrightarrow R_2E{=}ER_2 + 2\,MX$ (analog: $n\,R_2EX_2 + 2n\,M \longrightarrow R_2XE(ER_2)_{n-2}EXR_2 + 2\,M + (2n-2)\,MX \longrightarrow (ER_2)_n + 2n\,MX$). Schließlich lassen sich Cyclotritetrelane gemäß (15.35a, b)

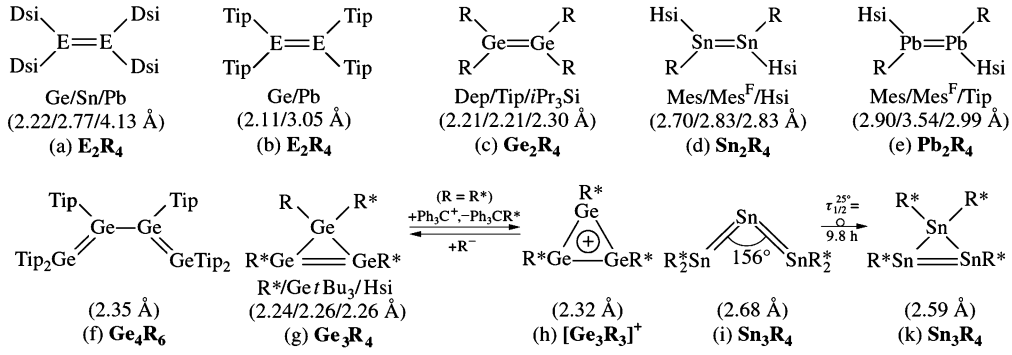


Abb. 15.123 Ungesättigte Germane, Stannane, Plumbane (in Klammern jeweils Abstand E=E [Å], Synthesen von (f)–(k): $Ge_2Tip_4 \longrightarrow Ge_2LiTip_3 \longrightarrow Ge_2BrTip_3$; $Ge_2LiTip_3 + Ge_2BrTip_3 \longrightarrow$(f); $GeCl_2/NaR^* \longrightarrow (GeClR^*)_2 \longrightarrow$ (g) $\rightleftarrows$ (h); $SnX_2/NaR^* \longrightarrow$ (i) $\longrightarrow$ (k)). Abkürzungen: Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Tip = 2,4,6-$iPr_3C_6H_2$, Dep = 2,6-$Et_2C_6H_3$, Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; Mes^F = 2,4,6-$(CF_3)_3C_6H_2$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, R^* = Si*t*Bu_3.

thermo- oder photochemisch in – hinsichtlich einer Umwandlung in $(ER_2)_3$ metastabile oder instabile – Ditetrelene $(ER_2)_2$ umwandeln.

Auf den betreffenden Wegen konnten bisher über zehn Digermene Ge_2R_4 und knapp zehn Distannene Sn_2R_4 sowie Diplumbene Pb_2R_4 erzeugt und strukturanalytisch charakterisiert werden. Für einige Beispiele vgl. Abb. 15.123a, b, c, d, e (als erstes Ditetrelen E_2R_4 wurde das im Kristall dimere $Dsi_2Sn{=}SnDsi_2$ 1976 durch M. F. Lappert aus $SnCl_2/NaN(SiMe_3)_2$ erzeugt). Weitere isolierte ungesättigte Germane und Stannane sind u. a. die in Abb. 15.123f, g, h, i, k wiedergegebenen Verbindungen ($Ge_3R_3^*$ ist ein 2 π-Aromat).

Strukturen. Bezüglich der Struktur- und Bindungsverhältnisse der farbigen, oxidationsempfindlichen Digermene, Distannene und Diplumbene vgl. S. 1080. Die GeGe-/SnSn-/PbPb-Doppelbindungsabstände liegen im Bereich ca. 2.20–2.50/2.70–3.00/3.00–3.60 Å (vgl. Abb. 15.123), und sind damit teils kürzer (Ge), teils sogar länger (Sn, Pb) als die entsprechenden Einfachbindungsabstände ($2r_{Ge/Pb}$ = 2.44/2.80/2.92 Å).

Besonders kurz sind die SnSn-Doppelbindungen in $Sn_3R_4^*$, besonders lang die PbPb-Bindung in Pb_2Dsi_4 (vgl. Abb. 15.123i, k, a). Die Ditetrelene bilden keine klassischen Strukturen mit planaren, nicht verdrilltem Gerüst $\diagup E{=}E \diagdown$ aus, sondern haben nichtklassischen Bau. Die Faltungs- und Twistwinkel (vgl. Gleichung (15.34), linke und rechte Formel) liegen für $Ge_2R_4/Sn_2R_4/Pb_2R_4$ nach bisherigen Untersuchungen im Bereich ϕ ca. 0–50/20–50/30–70° und τ ca. 0–40/0/0° (in $(R_3Si)_2Ge{=}Ge(SiR_3)_2$ und $Sn_3R_4^*$ (Abb. 15.123k) sind die Doppelbindungen planar und praktisch nicht verdrillt, in Sn_2Hsi_4 (Abb. 15.123d) ausnahmsweise nur verdrillt (τ = 62.2°); gegenseitige Verdrillung der SnR_2^*-Gruppen findet man in $Sn_3R_4^*$ (Abb. 15.123i)).

Eigenschaften. Einige Digermene Ge_2R_4 (z. B. Ge_2Dsi_4) und alle Distannene Sn_2R_4 sowie Diplumbene Pb_2R_4 erfahren in Lösung eine thermische Spaltung gemäß (15.34a) in Tetrelylene. Tbt(Mes)Ge=Ge(Mes)Tbt (Tbt = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_3$) zerfällt in Lösung bis zu einem Gleichgewicht in das Germylen Ge(Mes)Tbt, dessen Dimerisierung sowohl E- wie Z-konfiguriertes Digermen liefert. $Dep_2Ge{=}GeDep_2$ (Abb. 15.123c) lagert sich in Lösung gemäß (15.34a, b) in $(GeDep_2)_3$ um. Bezüglich der Thermolyse von $Sn_3R_4^*$ vgl. Abb. 15.123i, k. Die undissoziierten Digermene reagieren mit geeigneten Edukten zu Produkten, welche denen entsprechender Umsetzungen der Disilene entsprechen (vgl. S. 1155).

Digermine, Distannine, »Diplumbine« RE≡ER. Die Reduktion von REHal (E = Ge, Sn, Pb; R = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ = Ar′ bzw. 2,6-$Tip_2C_6H_3$ = Ar*; Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3, Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$)

mit Alkalimetallen in Ethern wie THF führt zu »Ditetrelinen« REER sowie deren Reduktionsprodukten, den Radikalanionen $REER^-$ sowie Dianionen $REER^{2-}$ (Gegenionen z. B. Li^+, Na^+, K^+, $Na(THF)_3^+$, $K(THF)_6^+$, $K(Krone)(THF)_2^+$; die Dianionen sind isoelektronisch mit RE′E′R, E′ = As, Sb, Bi). Die farbigen, neutralen Ditetreline enthalten im Sinne von Abb. 15.124n, o, p ein planares, *trans*-abgewinkeltes CEEC-Gerüst, wobei die CEE-Winkel in Richtung $Ge_2R_2 > Sn_2R_2 \gg Pb_2R_2$ abnehmen und die GeGe-/SnSn-/PbPb-Abstände etwa der Bindungsordnung 2/2–1/1 entsprechen. Bezüglich der Struktur- und Bindungsverhältnisse vgl. S. 1080. Die Reduktion der Ditetreline ist – bei Erhalt des planaren zentralen Gerüsts – mit einer deutlichen CEE-Winkelverkleinerung um bis zu 32° verbunden, während sich die EE-Abstände weniger ändern. Die Alkalimetallkationen der »Salze« $(M^+)_2E_2R_2^{2-}$ sind im Sinne von Abb. 15.124q durch Phenylringe der Gruppen R koordiniert.

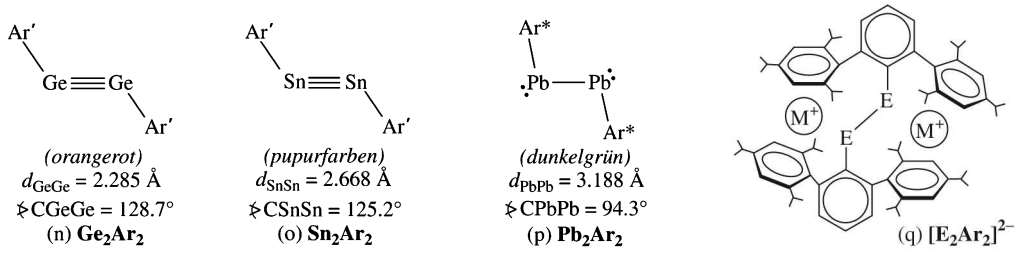
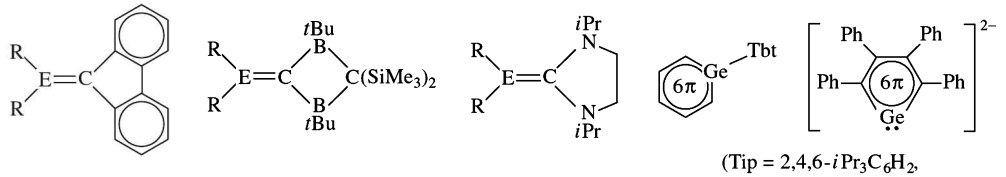


Abb. 15.124

Germene, Stannene, »Plumbene« $R_2E{=}CR_2'$. Die Darstellung instabiler und metastabiler Germene $R_2Ge{=}CR_2'$ sowie Stannene $R_2Sn{=}CR_2'$ kann nach den gleichen Methoden erfolgen wie die der Silene $R_2Si{=}CR_2'$ (S. 1155). Darüber hinaus erhält man die betreffenden Spezies sowie Plumbene $R_2Pb{=}CR_2'$ durch Vereinigung von Tetrelylenen ER_2 (vgl. S. 1199) mit Carbenen CR_2' ($R_2E{:} + {:}CR_2' \longrightarrow R_2E{=}CR_2'$; R_2' z. B. $-t$BuB$-$C(SiMe$_3$)$_2-$BtBu$-$, $-i$PrN$-$CH$_2$CH$_2-$NiPr$-$). Beispielsweise ließen sich die metastabilen Verbindungen (Abb. 15.125r, s und t) gewinnen, welche ein planares zentrales $\rangle E{=}C\langle$-Gerüst (Abb. 15.125r), planare, gegeneinander verdrillte $\rangle E-/C\langle$-Gruppen (Abb. 15.125s) (τ = 36 und 31°) bzw. stark *trans*-abgewinkelte $\rangle E{=}/{=}C\langle$-Gruppen (Abb. 15.125t) enthalten (τ ca. 70°). In letzteren Verbindungen hat hiernach die Ylid-Grenzformel der Mesomerie [$\rangle E{=}C\langle \rightleftharpoons \rangle E-\ddot{C}\langle$] vor der Doppelbindungs-Grenzformel Vorrang. Demgemäß liegen die EC-Abstände mit 2.38 und 2.54 Å im Einfachbindungsbereich, während die EC-Abstände der Tetrelene in Abb. 15.125r (1.80 Å für die Ge-Verbindung) sowie Abb. 15.125s (1.83 und 2.03 Å) deutlich kürzer sind. Entsprechendes gilt auch für das isolierbare Germaallen Tip$_2$Ge=C=C(tBu)Ph (d_{GeC} = 1.78 Å). Die Reaktionen der isolierten und intermediär erzeugten Germene und Stannene entsprechen jenen analoger Silene (S. 1155). Bisher unbekannt sind Tetreline RE≡CR′ (E = Ge, Sn, Pb). Offensichtlich bildet sich jedoch durch Thermolyse von RGe$-$C(SiMe$_3$)=N=N das Germin RGe≡CSiMe$_3$ als reaktive Zwischenstufe (R = 2,6-(iPr$_2$NCH$_2$)$_2$C$_6$H$_3$; abfangbar durch Alkohole).

Doppelbindungen des Typs $\rangle E{=}C\langle$ enthalten auch Germaaromaten wie das isolierbare Germabenzol (Abb. 15.125u) (Tbt = 2,4,6-[(Me$_3$Si)$_2$CH]$_3$C$_6$H$_2$; man kennt auch ein 2-Germanaphthalin mit einer GeTbt-Gruppe) sowie das Germol-Dianion (Abb. 15.125v) und das entsprechende Stannol-Dianion (Sn statt Ge in Abb. 15.125v) (die Monoanionen sowie die Neutralverbindungen verhalten sich nicht aromatisch).

Sonstige ungesättigte Germane, Stannane, Plumbane. Analog den Ditetrelenen $\rangle E{=}E\langle$ und Tetrelenen $\rangle E{=}C\langle$ ließen sich mit Mes$_2$Ge=SiMes$_2$ und Mes$_2$Ge=SnTip$_2$ auch ein Germasilen (S. 1157) und Germastannen erzeugen und isolieren. Iminogermane und -stannane

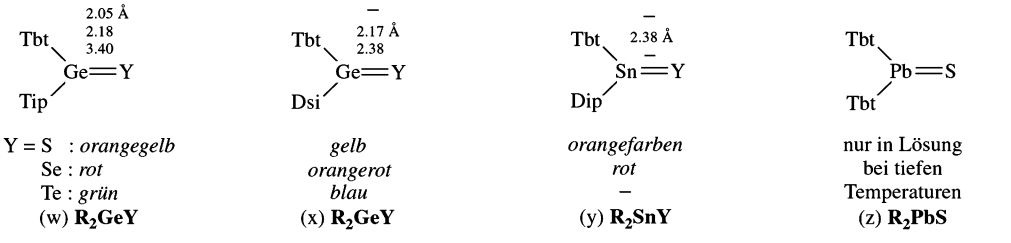


R/E = Mes/Ge, Tip/Sn (r) $\mathbf{R_2ECR'_2}$ | R/E = Bsa/Ge, Dsi/Sn (s) $\mathbf{R_2ECR'_2}$ | R/E = Tip/Sn, Tip/Pb (t) $\mathbf{R_2ECR'_2}$ | (Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_2$, Bsa = N(SiMe$_3$)$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$) (u) $\mathbf{RGeC_5H_5}$ (v) $\mathbf{[GeC_4Ph_4]^{2-}}$

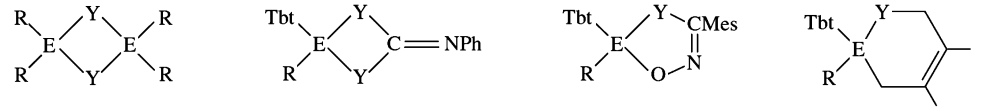
(Bsa = N(SiMe$_3$)$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$, Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_2$, Tbt = 2,4,6-Dsi$_3$C$_6$H$_2$)

Abb. 15.125

$R_2E{=}NR'$ (E = Ge, Sn; für E = Pb unbekannt) werden meist durch Reaktion von Aziden $R'N_3$ mit Germylenen oder Stannylenen erzeugt ($R_2E + R'N_3 \longrightarrow R_2E{=}NR' + N_2$). Isolierbare Spezies stellen etwa $(Dsi_2Ge{=}N)_2SiMes_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$), $R_2Ge{=}NMes$ (R = Mes(Me$_3$Si)N), $R_2Ge{=}NDip$ (R = Dip(Me$_3$Si)N; Dip = 2,6-iPr$_2$C$_6$H$_3$), $R_2Sn{=}NDip$ (R = N(SiMe$_3$)$_2$) und $Dsi_2E{=}NSi$*t*BuN_3 mit E = Ge, Sn dar (jeweils planares E-Atom; Abstände GeN/SnN im Bereich 1.68–1.70/1.90–1.92 Å; Winkel ENR′ 120–140°). Darüber hinaus kennt man noch die isolierbaren Phosphiminogermane $(Mes)_2RGe{=}PMes^*$ (R = *t*Bu, Mes; Mes* = 2,4,6-*t*Bu$_3$C$_6$H$_3$; d_{GeP} = 2.14 Å, ∢GePC ca. 111°), welche durch Salzeliminierung aus Vorstufen gewonnen werden.



Y = S : *orangegelb*, Se : *rot*, Te : *grün* (w) $\mathbf{R_2GeY}$ | *gelb*, *orangerot*, *blau* (x) $\mathbf{R_2GeY}$ | *orangefarben*, *rot*, – (y) $\mathbf{R_2SnY}$ | nur in Lösung bei tiefen Temperaturen (z) $\mathbf{R_2PbS}$



(aa) $\mathbf{(R_2EY)_2}$ | (bb) $\mathbf{[R_2EY(PhNCY)]}$ | (cc) $\mathbf{[R_2EY(RCNO)]}$ | (dd) $\mathbf{[R_2EY(C_4H_4Me_2)]}$

(Tbt = 2,4,6-Dsi$_3$C$_6$H$_2$, Dsi = CH(SiMe$_3$), Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_3$, Dip = 2,6-iPr$_2$C$_6$H$_3$)

Abb. 15.126

Schließlich ließen sich einige schwere Chalkogenotetrelane $R_2E{=}Y$ (Abb. 15.126w–z) gewinnen und im Falle von Abb. 15.126w–y auch isolieren und strukturell charakterisieren (Verbindungen des Typs $R_2E{=}O$ konnten bisher nur als reaktive Zwischenprodukte erzeugt werden). Ihre Darstellung erfolgt in der Regel durch Chalkogenierung von Tetrelylenen mit sich ansschließender thermischer oder chemischer Dechalkogenierung (*n* meist 4; Chalkogen = Y; Dehalogenierung gegebenenfalls mit PR_3):

$$R_2E + n\,Y \text{ (oder } R_3PY) \longrightarrow R_2E(-Y_n-) \longrightarrow R_2E{=}Y^+(n-1)\,Y\,.$$

Die Verbindungen in Abb. 15.124q und Abb. 15.125r ließen sich auch aus $R_2E(-PhC{=}CPh-)$ (dreigliedriger EC_2-Ring) durch Cycloreversion in Anwesenheit von Chalkogenen gewinnen ($\longrightarrow R_2Ge{=}Y + PhC{\equiv}CPh$).

Die strukturell geklärten Spezies $R_2E{=}Y$ weisen ein planares zentrales Atomgerüst auf, und die EY-Doppelbindungsabstände (vgl. Abb. 15.125) sind um 9 % kürzer als entsprechende EY-Einfachbindungsabstände. Unter den Reaktionen von Abb. 15.126w–y seien die [2 + 3]- bzw. [2 + 4]-Cycloaddition mit PhN=C=S sowie MesC≡N−O bzw. $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$ unter Bildung von (Abb. 15.126bb) sowie (Abb. 15.126cc) bzw. (Abb. 15.126dd) erwähnt. Die Verbindungen sind hinsichtlich einer Dimerisierung unter Bildung von (Abb. 15.126aa) metastabil (das nur in Lösung bei tiefen Temperaturen zugängliche Plumbanthion (Abb. 15.126z) stabilisiert sich durch Isomerisierung: (Abb. 15.126z) ⟶ TbtPb−STbt). Verbindungen (Tbt)RE=Y mit weniger raumbeanspruchenden Resten R wie Mes $2,6\text{-}Et_2C_6H_3$ (E = Ge, Sn) oder 2,4,6-$i Pr_3C_6H_2$ (E = *Sn*) sind dimerisierungslabil.

Literatur zu Kapitel XV

Der Kohlenstoff

[1] **Das Element Kohlenstoff**

A. K. Holliday, G. Hughes, S. M. Walker: »Carbon«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 1173–1321; Ullmann: »Carbon«, **A5** (1986) 95–163; Gmelin: »Carbon«, Syst.-Nr. **14**; P. L. Walker: »Chemistry and Physics of Carbon«, Bd. **1** (1966) – **23** (1991), Dekker, New York; G. Urry: »Elementary Chemistry of Carbon«, Wiley, New York 1989; Kirk-Othmer: »Carbon and artificial graphite, ...«, **4** (1992) 949–1117; **5** (1993) 1–19. – Graphit und graphitischer Kohlenstoff. L. C. F. Blackman (Hrsg.): »Modern Aspects of Graphite Technology«, Elsevier, Amsterdam 1968; M. Smišek, S. Èerné: »Active Carbon, Manufacture, Properties and Applications«, Elsevier, Amsterdam 1970; A. Hérold: »Crystallo-Chemistry of Carbon Intercalation Compounds« und J. E. Fischer: »Electronic Properties of Graphite Intercalation Compounds«, in F. Levy: »Intercalated Materials«, Reidel, Dordrecht 1979, 323–421 und 481–532; H. Selig, L. B. Ebert: »Graphite Intercalation Compounds«, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **23** (1980) 55–87; R. Csuk, B. I. Glänzer, A. Fürstner: »Graphite-Metal-Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **28** (1988) 85–137; R. C. Bausch, J.-B. Bonnet, F. Stoeckli: »Active Carbon«, Dekker, New York 1988. – Diamant. S. Tolansky: »The History and Use of Diamant«, Methuen London 1962; R. Berman (Hrsg.): »Physical Properties of Diamond«, Pergamon Press, Oxford 1965; R. Sappok: »Diamantsynthese«, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 145–151; J. E. Field (Hrsg.): »The Properties of Diamond«, Acad. Press, London 1979; U. Schwarz: »Diamant: naturgewachsenerEdelstein und maßgeschneidertes Material«, Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 212–223; K.-J. Range: »Festkörperchemie bei hohen Drücken«, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 180–188. – Fullerene. H. W. Kroto: »C_{60}: Buckminsterfulleren, die Himmelssphäre, die zur Erde fiel«, Angew. Chem. **104** (1992) 113–133; Int. Ed. **31** (1992) 111; F. Diedrich, Y. Rubin: »Strategien zum Aufbau molekularer und polymerer Kohlenstoffallotrope«, Angew. Chem. **104** (1992) 1123–1146; Int. Ed. **31** (1992) 1101; F. M. McLafferty (Hrsg.): »Fullerenes«, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 97–175; J. R. Browser: »Organometallic Derivatives of Fullerenes«, Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 57–94; W. E. Billups, W. E. Ciufolini (Hrsg.): »Buckminsterfullerenes«, VCH, New York 1993; H. W. Kroto, J. E. Fischer, D. E. Cox (Hrsg.): »The Fullerenes«, Pergamon Press, Oxford 1993; H. Aldersly-Williams: »The Most Beautiful Molecule«, Aurum Press, London 1995; P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos: »An Atlas of Fullerenes«, Clarendon Press, Oxford 1995; H. Terrones, M. Terrones, W. K. Hsu: »Beyond C_{60}: Graphite Structures for the Future«, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 341–350; H. H. Stephens, M. L. Green: »Organometallic Complexes of Fullerenes«, Adv. Inorg. Chem. **44** (1996) 1–43; R. F. Curl: »Ausbruch der Fullerenchemie: Hypothese und Experiment«, H. W. Kroto: »Symmetrie, Weltall, Sterne und C_{60}«, R. M. Smally: »Das Entdecken der Fullerene« (Nobelpreisvorträge), Angew. Chem. **109** (1997) 1636–1673; Int. Ed. **36** (1997) 1594; C. Thilgen, A. Herrmann, F. Diederich: »Die kovalente Chemie der höheren Fullerene C_{70} und jenseits davon«, Angew. Chem. **109** (1997) 2362–2374; Int. Ed. **36** (1997) 2286; K.-H. Homans: »Fulleren- und Rußbildung – Wege zu großen Teilchen in Flammen«, Angew. Chem. **110** (1998) 2572–2590; Int. Ed. **37** (1998) 2434; A. Hirsch (Hrsg.): »Fullerenes and Related Structures«, Topics Curr. Chem. **199** (1999) 1–234; N. Martin, J. L. Segura: »[60] Fullerene dimers«, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 13–25; Ch. A. Reed, R. D. Bolskar: »Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations«, Chem Rev. **100** (2000) 1075–1120; A. Hirsch: »Neue Käfige und ungewöhnliche Gäste: Die Fullerenchemie bleibt spannend«, Angew. Chem. **113** (2001) 1235–1237;

Int. Ed. **40** (2001) 1195; M. Bühl, A. Hirsch: »Spherical Aromaticity of Fullerenes«, Chem. Rev. **101** (2001) 1153–1184; K. Lee, H. Song, J. T. Park: »[60] Fullerene – Metallcluster Complexes: Novel Bonding Modes and Electronic Communication«, Acc. Chem. Res. **36** (2003) 78–86; L. T. Scott: »Methoden zur chemischen Synthese von Fullerenen«, Angew. Chem. **116** (2004) 5102–5116. Int. Ed. **43** (2004) 4994; E. Nakamura, H. Isobe: »Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology and Nanoscience«. Acc. Chem. Res. **36** (2003) 807–815. – Kohlenstoff-Nanoröhren. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund: »Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes«, Accad. Press, New York 1996; T. W. Ebbessen: »Carbon Nanotubes: Preparation and Properties«, CRC-Press, Boca Raton, Florida 1997; P. M. Ajayan: »Nanotubes from Carbon«, Chem. Rev. **99** (1999) 1787–1799; M. Terrones, W. K. Hsu, H. W. Kroto, D. R. M. Walton: »Nanotubes: A Revolution in Materials, Science and Electronics«, Topics Curr. Chem. **199** (1999) 189–234; M. Ouyang, J.-L. Huang, C. M. Lieber: »Fundamental Electronic Properties and Applications of Single-Walled Carbon Nanotubes«, Acc. Chem. Res. **35** (2002) 1018–1025; A. Hirsch: »Funktionalisierung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren«, Angew. Chem. **114** (2002) 1933–1939; Int. Ed. **41** (2002) 1853; K. Balasubramanion, M. Burghard: »Funktionalisierte Kohlenstoff-Nanoröhren«, Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 16–25; J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green: »Integral atomic layer architectures of 1D crystals inserted into single walled carbon nanotubes«, Chem. Commun. (2002) 1319–1333. – Sonstige Kohlenstoffformen. S. Szafert, J. A. Gladysz: »Carbon in One Dimension: Structural Analysis of the Higher Conjugated Polymers«, Chem. Rev. **103** (2003) 4175–4206. – Kohlenstoff-Verbindungen. Vgl. Anm. [2–6].

[2] **Carbide**

E. K. Storms: »Die hochschmelzenden Carbide«, Academic Press, New York 1967; W. A. Frad: »Metal Carbides«, Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 153–247; H. A. Johansen: »Recent Developments in the Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides«, Survey Progr. Chem. **8** (1977) 57–82; U. Ruschewitz: »Binary and ternary carbides of alkali and alkaline-earth metals«, Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 115–136.

[3] **Kohlenstoff in Verbindungen**

Vierbindiger tetraedrischer Kohlenstoff. E. W. Meijer: »Jacobus Henricus vanHoff und sein Einfluss auf die Stereochemie in den Niederlanden in den letzten hundert Jahren«, Angew. Chem. **113** (2001) 3899–3905; Int Ed. **40** (2001) 3783.–Vierbindiger planarer Kohlenstoff. K. Sorger, P. v. R. Schleyer: Planar and inherently non-tetrahedral tetracoordinate carbon: a status report", J. Mol. Struct. (Theochem) **338** (1995) 317–346; G. Erker: »Using bent metallocenes for stabilizing unusual coordination geometries at carbon«, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 307–314; W. Siebert, A. Gunale: »Compounds containing a planar-tetracoordinated carbon atom as analogues of planar methane«, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 367–414; R. Choukroun, P. Cassoux: »Planar Tetracoordination of Carbon in Groups 4 and 5 Organometallic Chemistry«, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 492–502; D. Röttger, G. Erker: »Verbindungen mit planar tetrakoordiniertem Kohlenstoff«, Angew. Chem. **109** (1997) 840–856; Int. Ed. **36** (1997) 812. – Zweibindiger Kohlenstoff (Carbene). A. J. Arduengo, III, R. Krafczyk: »Auf der Suche nach stabilen Carbenen«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 6–14; M. Regitz: »Nucleophile Carbene: eine unglaubliche Renaissance«, Angew. Chem. **108** (1996) 791–794; Int Ed. **35** (1996) 725; W. A. Herrmann, Ch. Köcher: »N-Heterocyclische Carbene«, Angew. Chem. **109** (1997) 2257–2282; Int. Ed. **36** (1997) 2162; A. J. Arduengo, III: »A New Looking for Stable Carbens; the Difficulty in Starting« Acc. Chem. Res. **32** (1999) 913–921; D. Bourisson, O. Guerret, F. B. Gabbai, G. Betrand: »Stable Carbenes«, Chem. Rev. **100** (2000) 39–91; C. J. Carmalt, A. H. Cowley: »The Reactions of stable Nucleophilic Carbenes with Main Group Compounds«, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 1–32; W. Kirmse: »Carbene Chemistry«, Acad. Press, New York 1971; »Carbene, Carbenoide und Carben-Analoge«, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

[4] **Chalkogenverbindungen des Kohlenstoffs**

Sauerstoffverbindungen. Ullmann (5. Aufl.): »Carbondioxide«, »Carbonmonoxide«, **A5** (1986) 165–183, 203–216; Th. Kappe, E. Ziegler: »Kohlensuboxid in der präparativen organischen Chemie«, Angew. Chem. **86** (1974) 529–542; Int. Ed. **13** (1974) 491; A. Behr: »Kohlendioxid als alternativer C_1-Baustein: Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe«, Angew. Chem. **100** (1988) 681–698; Int. Ed. **27** (1988) 661; D. M. Kern: »The Hydratation of Carbon Dioxide«, J. Chem. Educ. **37** (1960) 14–23; S. L. Wells, J. M. DeSimone: »Die CO_2-Technologie: ein wichtiges Instrument für die Lösung von Umweltproblemen«, Angew. Chem. **113** (2001) 534–544; Int. Ed. **40** (2001) 518; R. Ludwig, A. Kornath: »Lehrmeinung widerlegt: Kohlensäure überraschend stabil«, Angew. Chem. **112** (2000) 1479–1481; Int. Ed. **39** (2000) 1421. – Schwefelverbindungen. Ullmann (5. Aufl.): »Carbonsulfide«, **A5** (1986) 185–195; D. Coucouvanis: »The Chemistry of the Dithioacid and 1,1-Dithiolate

Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **11** (1970) 233–371; R. Eisenberg: »Structural Systematics of 1,1- and 1,2-Dithiolate Chelates«, Progr. Inorg. Chem. **12** (1971) 295–369; M. Dräger, G. Gattow: »Chalkogenkohlensäuren und ihre Anionen«, Angew. Chem. **80** (1968) 954–965; Int. Ed. **7** (1968) 868; E. K. Moltzen, K. J. Klabunde: »Carbonmonosulfide: A Review«, Chem. Rev. **88** (1988) 391–406; K. J. Klabunde, E. Moltzen, K. Voska: »Carbon Monosulfide Chemistry. Reactivity and Polymerization Studies«, Phosphorus, Sulfur and Silicon **43** (1989) 47–61. – Komplexe. K. K. Pandly: »Reactivities of COS, CS_2, CO_2 with transition metal complexes«, Coord. Chem. Rev. **140** (1995) 37–114; T. Kanaka: »Carbondioxide Fixation Catalized by Metal Complexes«, Adr. Inorg. Chem. **43** (1995) 409–433. I. S. Butler: »Transition-Metal Thiocarbonyls and Selenocarbonyls«, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 359–365; P. V. Janeff: »Thiocarbonyl and Related Complexes of the Transition Metals«, Coord. Chem. Rev. **23** (1977) 183–221; A. N. Acharya, A. Das, A. C. Dash: »Carbonato Complexes: Models for Carbonic Anhydrase«, Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 128–200.

[5] Stickstoffverbindungen des Kohlenstoffs

Kohlenstoffnitride, Cyanoverbindungen. H. Montigand, B. Tanguy, G. Demazeau, I. Alves, S. Courjault: »C_3N_3: Dream or reality? Solvothermal synthesis as macroscopic samples of the C_3N_4 graphitic form«, J. Material Science **35** (2000) 2547–2552; Ullmann: »Cyanamides«, »Cyanates«, »Cyano Compounds«, »Cyanuric Acid and Cyanuric Chloride«, **A 8** (1987) 139–200; A. G. Sharp: »The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals«, Acad. Press, London 1976; L. Malatesta, F. Bonati: »Isocyanid Complexes of Metals«, Wiley, New York 1969; A. H. Norburg: »Coordination Chemistry of the Cyanate, Thiocyanate, and Selenocyanate Ions«, Adv. Inorg. Radiochem. **17** (1975) 231–386; A. A. Newman: »Chemistry and Biochemistry of Thiocyanic Acid and its Derivatives«, Acad. Press, London 1973; M. Winnewisser: »Interstellare Moleküle und Mikrowellenspektroskopie I«, Chemie in unserer Zeit **18** (1984) 1–16; T. L. Cairns, B. C. McKusik: »Cyanokohlenstoff-Chemie«, Angew. Chem. **73** (1961) 520–525; E. Kroke, M. Schwarz: »Novel group 14 nitrides«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–432; E. Kroke, M. Schwarz: »Novel group 14 nitrides«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–532. – Aminoverbindungen. N. Wiberg: »Tetraaminoäthylene als starke Elektronendonatoren« Angew. Chem. **80** (1968) 809–822; Int. Ed. **7** (1968) 766; R. W. Hoffmann: »Reaktionen elektronenreicher Olefine«, Angew. Chem. **80** (1968) 823–835; Int. Ed. **7** (1968) 754; D. Bonrisson, O. Guerret, F. B. Gabbai, G. Bertrand: »Stable Carbenes«, Chem. Rev. **100** (2000) 39–91. – Aminosäuren, Proteine. P. Cintas: »Die Chiralität lebender Systeme: Hilfe von Kristallen und Oligopeptiden«, Angew. Chem. **114** (2002) 1187–1193; Int. Ed. **41** (2002) 1139; E. Gazit: »Korrekt gefaltete Proteine – ein metastabiler Zustand?« Angew. Chem. **114** (2002) 267–269; Int. Ed. **41** (2002) 257; R. Glockshuber: »Prionen: Neuartige, immer noch rätselhafte Erreger«, Nachr. aus der Chemie **49** (2001) 454–461. – Evolution des Lebens. J. M. Smith, E. Szathméry: »Evolutions-Prozesse, Mechanismen, Modelle«, Spektrum Acad. Verlag, Heidelberg 1996 (Originaltitel: »The major transitions in evolution«, Freeman, Oxford 1995), K. Severin: »Heiße Steine oder kalte Suppe? Neue Untersuchungen zum endogenen Ursprung von organischen Verbindungen auf der Erde«, Angew. **112** (2000) 3735–3736; Int. Ed. **39** (2000) 3589; G. Kreisel, C. Wolf, W. Weigand, M. Dörr: »Wie entstand das Leben auf der Erde?«, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 306–313; G. Wächtershäuser in E.-L. Winnacker (Hrsg.) »Unter jedem Stein liegt ein Diamant; Struktur – Dynamik – Evolution«, Hirzel, Stuttgart 2000, 15–25; J. Müller, H. Lesch: »Woher kommt das Wasser auf die Erde?« Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 242–247; E. Eschenmoser, N. Hall: »The quest for the chemical roots of life«, Chem. Commun. (2004) 1247–1252.

[6] Metallorganische Verbindungen

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: (vgl. Vorwort); I. Haiduc, J. J. Zuckerman: »Basic Organometallic Chemistry«, deGruyter, Berlin 1985; A. J. Pearson: »Metallo-Organic Chemistry«, Wiley, New York 1985; A. W. Parkins, R. C. Poller: »An Introduction to Organometallic Chemistry«, Macmillan, London 1986; P. P. Power: »Principles of Organometallic Chemistry«, Chapman and Hall, London 1988; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg.): »The Chemistry of Metal-Carbon-Bond« (bisher 5 Bände), »The Chemistry of organic M compounds« (M bisher Se, Te, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Ag, Au), Wiley, New York ab 1982; F. G. A. Stone, R. West (Hrsg.): »Advances in Organometallic Chemistry«, jährlich erscheinende Bände, Acad. Press, New York, ab 1964; K. Severin, R. Bergs, W. Beck: »Biometallorganische Chemie – Übergangsmetallkomplexe mit α-Aminosäuren und Peptiden«, Angew. Chem. **110** (1998) 1722–1743; Int. Ed. **37** (1998) 1634. Vgl. hierzu auch Kapitel über Metallorganyle bei den einzelnen Elementen.

Das Silicium

[7] **Das Element Silicium**

E. G. Rochow: »Silicon«, Comprehensive Inorg. Chem., Band **1** (1973) 1323–1467; E. A. V. Ebsworth: »Volatile Silicon Compounds«, International Series of Monographs on Inorganic Chemistry, Band **4**, Pergamon, Oxford 1963: »Silicium Chemie«, Fortschr. Chem. Forsch. **9**/1 (1967/68) 1–205; »Silicon Chemistry«, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 1–165 und **51** (1974) 1–127; Gmelin: »Silicon«, Syst.-Nr. **15**; Ullmann: »Silicon«, **A 23** (1993) 721–748; »Silicon Compounds«, **A 24** (1994) 1–56; Compr. Coord. Chem. I/II: »Silicon« (vgl. Vorwort); G. Wenski, G. Hohl, P. Storck, I. Crössmann: »Die Herstellung von Reinstsiliciumscheiben«, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 198–209; M. Sumper, N. Kröger: »Silica formation in diatoms: the function of Long-chain polyamines and silaffines«, J. Mater. Chem. **14** (2004) 2059–2065; P. Jutzi: »Silicon Chemistry: From the Atom to Extended Systems«, Wiley-VCH, Weinheim 2003. Vgl. [8–14,16,17,19–24].

[8] **Silicide**

B. Atonsson, T. Lundström, S. Rundquist: »Borides, Silicides, Phosphides«, Methuen, London 1969; H. Schäfer, B. Eisenmann, W. Müller: »Zintl-Phasen: Übergangsformen zwischen Metall- und Ionenbindung«, Angew. Chem. **85** (1973), 742–760; Int. Ed. **12** (1973) 694; H. Schäfer, B. Eisenmann: »On the Transition between Metallic and Ionic Bonding: Compounds of the Non-Noble Metals with the Metalloids and Concepts to Understand their Structures«, Reviews in Inorg. Chem. **3** (1981) 29–101; J. D. Corbett: »Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze«, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; T. F. Fässler, S. D. Hoffmann: »Endohedrale Zintl-Ionen: intermetalloide Cluster«, Angew. Chem. **116** (2004) 6400–6406; Int. Ed. **43** (2004) 6242.

[9] **Silicium in Verbindungen**

H. Schmidbaur: »Kohlenstoff und Silicium«, Chemie in unserer Zeit **1** (1967) 184–188; H. Bürger: »Anomalien in der Strukturchemie des Siliciums – wie ähnlich sind homologe Elemente?«, Angew. Chemie **85** (1973) 519–532, Int. Ed. **12** (1973) 474; R. Janoschek: »Kohlenstoff und Silicium – wie verschieden können homologe Elemente sein?« Chemie in unserer Zeit **21** (1988) 128–138; H. Bock: »Grundlagen der Siliciumchemie: Molekülzustände Silicium enthaltender Verbindungen«, Angew. Chem. **101** (1989) 1659–1682; Int. Ed. **28** (1989) 1627; L. Vilkov, L. S. Khaikin: »Stereochemistry of Compounds Containing Bonds between Si, P, Cl and N or O«, Topics Curr. Chem. **53** (1975) 25–70. P. Jutzi: »Die klassische Doppelbindungsregel und ihre vielen Ausnahmen«, Chemie in unserer Zeit **15** (1981) 149–154; H. Bürger, R. Eujen: »Low Valent Silicon«, Topics Curr. Chem. **58** (1974) 1–41.

[10] **Nucleophile Substitutionen**

L. H. Sommer: »Stereochemistry, Mechanism and Silicon«, McGraw-Hill, New York 1965; R. J. P. Corriu, C. Guerin: »Nucleophilic Displacement at Silicon: Recent Developments and Mechanistic Implications«, Adv. Organometal. Chem. **20** (1982) 265–312; R. J. P. Corriu, M. Henner: »The Siliconium Ion Question«, J. Organometal. Chem. **74** (1974) 1–28; R. J. P. Corriu, C. Guerin: »Nucleophilic Displacement at Silicon. Stereochemistry and Mechanistic Implications«, J. Organometal. Chem. **198** (1980) 231–320; J. Chojnowski, W. Stanczyk: »Dissoziative Pathways in Substitution: Silicon Cations R_3Si^+, $R_3Si^+ \leftarrow$ Nu, and Silene-Type Species $R_2Si{=}X$ as Intermediates«, Adv. Organometal. Chem. **30** (1990) 243–307.

[11] **Wasserstoffverbindungen des Siliciums**

G. Schott: »Oligo- und Polysilane und ihre Derivate«, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 60–101; B. J. Aylett: »Silicon Hydrides and their Derivatives« Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 249–307; E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides of the Elements of Main Group I – IV« Elsevier, Amsterdam 1971; J. E. Drake, Ch. Riddle: »Volatile Compounds of Hydrides of Silicon and Germanium with Elements of Groups V and VI«, Quart. Rev. **24** (1970) 263–277; E. Hengge: »Siloxen und schichtförmig gebaute Siliciumverbindungen«, Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 145–164; A. Weiß, G. Beil, H. Meyer: »The Topochemical Reaction of $CaSi_2$ to a Two-Dimensional Subsiliceous Acid $Si_6H_3(OH)_3$ (= KautzkySiloxene)«, Z. Naturforsch. **34 b** (1979) 25–30; J. M. Jasinski, R. Becerra, R. Walsh: »Direct Kinetic Studies of Silicon Hydride Radicals in the Gas Phase«, Chem. Rev. **95** (1995) 1203–1228; R. S. Grev: »Structure and Bonding of the Parent Hydrides and Multiply Bonded Silicon and Germanium Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 125–170.

[12] **Halogenverbindungen des Siliciums**

E. Hengge: »Inorganic Silicon Halides«, in V. Gutmann (Hrsg.): »Halogen Chemistry«, Band **2**, Academic Press, London 1967, 169–232; M. Schmeisser, P. Voss: »Darstellung und chemisches Verhalten von Siliciumsubhalogeniden« Fortschr. Chem. Forsch. **9** (1967) 165–205; J. L. Margrave, K. G. Sharp, P. W. Wilson: »The Dihalides of Group IV B Elements«, Fortschr. Chem. Forsch. **26** (1972) 1–35; P. L. Timms: »Low Temperature Condensation of High Temperature Species as a Synthetic Method«, Adv. Inorg. Radiochem. **14** (1972) 121–171; D. Naumann: »Fluor and Fluorverbindungen«, Steinkopff, Darmstadt 1980, 78–83; J. L. Margrave, P. W. Wilson: »SiF_2, a Carbene Analogue. Its Reactions and Properties«, Acc. Chem. Res. **4** (1971) 145–152; G. Urry: »Systematic Synthesis in Polysilane Series«, Acc. Chem. Res. **3** (1970) 306–312; M. Binnewies, K. Ing: »The Formation of a Solid from the Reaction $SiCl_4$ (g) $\longrightarrow$ SiO_2 (s) + 2 Cl_2 (g)«, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1127–1138; C. S. Liv, T.-L. Hwang: »Inorganic Silylenes. Chemistry of Silylene, Dichlorsilylene and Difluorsilylene«, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 1–40.

[13] **Chalkogenverbindungen des Siliciums**

Ullmann (5. Aufl.): »Silica«, **A 23** (1993) 583–660; G. Lehmann, H. U. Baumbauer; »Quarzkristalle und ihre Farben«, Angew. Chem. **85** (1973) 281–289; Int. Ed. **12** (1973) 283; A. Haas: »Chemie der Silicium-Schwefel-Verbindungen«, Angew. Chem. **77** (1965) 1066–1075; Int. Ed. **4** (1965) 1014.

[14] **Sauerstoffsäuren des Siliciums. Silicate**

R. K. Iler: »The Chemistry of Silica, Solubility, Polymerization, Colloid Surface Properties, and Biochemistry«, Wiley, New York 1979; G. Lagaly: »Crystalline Silicid Acids and their Interface Reaction«, Adv. Colloid Interface Science **11** (1979) 105–148; Ullmann: »Tale«, **A26** (1994); »Silicates« **A23** (1993) 661–719; F. Libeau: »Die Systematik der Silicate«, Naturwiss. **49** (1962) 481–491; »Structural Chemistry of Silicates« Springer, Berlin 1985; B. O. Mysen: »Structure and Properties of Silicate Melts«, Elsevier, Amsterdam 1988; W. Eitel (Hrsg.): »Silicate Science«, Bd. I – VIII, Acad. Press, New York 1964–1976; W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman: »An Introduction to the Rock-Forming Minerals«, Langmans, London 1966; B. Mason: »Elements of Mineralogy«, Freeman, San Francisco 1968; C. Röhr: »Asbeste«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 64–72; C. Rüssel, D. Ehrt: »Neue Entwicklungen in der Glaschemie«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 126–135; H. P. Rieck: »Natriumschichtsilicate und Schichtkieselsäuren« Nachr. Chem. Tech. Lab. **44** (1996) 699–704.

[15] **Bioaktive Siliciumverbindungen**

R. Tacke: »Bioaktive Siliciumverbindungen«, Chemie in unserer Zeit **14** (1980) 197–207; »Meilensteine in der Biochemie: von der Grundlagenforschung zu biotechnologischen Anwendungen«, Angew. Chem. **111** (1999) 3197–3200; Int. Ed. **38** (1995) 3015; R. Tacke, H. Linhoh: »Bioorganosilicon Chemistry«, in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): »The Chemistry of Organic Silicon Compounds«, Wiley, New York 1989, 1143–1205; J. D. Birchall: »The Essentiality of Silicon in Biology«, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 351–357; D. Volkmer: »Von Biomineralien zu biomimetrischen Materialien: Der Weg ist das Ziel«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 6–19.

[16] **Zeolithe**

L. Puppe: »Zeolithe – Eigenschaften und technische Anwendungen«, Chemie in unserer Zeit, **20** (1986) 117–127; J. M. Thomas: »New Light on the Structure of Alumosilicate Catalysts«, Progr. Inorg. Chem. **35** (1987) 1–49; W. Höldrich, M. Hesse, F. Naumann: »Zeolithe: Katalysatoren für die Synthese organischer Verbindungen«, Angew. Chem. **100** (1988) 232–251; Int. Ed. **27** (1988) 226; K. Seff: »Structural Chemistry inside Zeolithe A«, Acc. Chem. Res. **9** (1976) 121–128; C. K. Hersh: »Molecular Sieves«, Reinhold, New York 1961; D. W. Breck: »Zeolithe Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use«, Wiley, New York 1974; R. M. Barrer: »Zeolithes and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves«, Acad. Press, London 1978; Ullmann (5. Aufl.): »Zeolites«, **A 28** (1995); X. He, D. Antonelli: »Synthesen und Anwendungen von übergangsmetallhaltigen mesoporösen Molekularsieben«, Angew. Chem. **114** (2002) 222–238; Int. Ed. **41** (2002) 214; P. Behrens: »Löcher in chemisch variabler Umgebung: mesoporöse Metalloxide«, Angew. Chem. **108** (1996) 561–564; Int. Ed. **35** (1996) 515.

[17] **Technische Silicate**

Gläser, Glasfasern. G. H. Frischat: »Glas – Strukturen und Eigenschaften«, Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 65–74; H. Scholze: »Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften«, Springer-Verlag (2. Aufl.), Berlin 1977; A. Paul: »Chemistry of Glasses«, Chapman and Hall, London 1982; H. Rawson: »The Properties and Application of Glass«, Elsevier, Amsterdam 1981; P. Phillips: »The Encyclopedia

of Glass«, Crown, New York 1981; G. Nölle: »Technik der Glasherstellung«, Harri Deutsch Verlag, Frankfurt 1979; Ullmann (5. Aufl.): »Glass«, **A 12** (1989) 365–432; J. G. Mohr, W. P. Rowe: »Fiberglass«, Van Nostrand, New York 1978; K. A. F. Schmidt: »Textilglas für die Kunststoffverstärkung«, Zechner und Hüthig, Speyer 1972; Ch. Rüssel, D. Ehrt: »Neue Entwicklungen in der Glaschemie«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 126–135. Glaskeramik, Cermets. P. W. McMillan: »Glass-Ceramics«, Acad. Press, New York 1979; Ullmann (5. Aufl.): »Glass Ceramics«, **A 12** (1989) 433–448; »Ceramic Metal Systems«, »Electronic Cereals and Cereal«, »Cereal and Cereal Products«, **A6** (1986) 55–78, 79–92, 93–137; A. M. Dietzel: »Emaillierung«, Springer-Verlag, Berlin 1981. Keramik. F. Aldinger, H.-J. Kalz: »Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken«, Angew. Chem. **99** (1987) 381–391, Int. Ed. **26** (1987) 371; Ullmann (5. Aufl.): »Ceramics General Survey«, »Advanced Structural Products« **A 6** (1986) 1–42, 43–53; »Construction Ceramics« **A 7** (1986) 425–460; »Ferroelectrics«, **A 10** (1987) 309–321; »Magnetic Materials«, **A 16** (1990) 1–51; W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann: »Introduction to Ceramics«, Wiley (2. Aufl.), New York 1976; H. Salmang, H. Scholze: »Die physikalischen und chemischen Grundlagen der Keramik«, Springer-Verlag (5. Aufl.) Berlin 1968; Handbuch der Keramik: »Kapitel über Tonkeramik, Oxidkeramik, Nichtoxidkeramik«, Verlag Schmid GmbH, Freiburg; B. Cockayne, D. W. Jones (Hrsg.): »Modern Oxid Materials«, Acad. Press, London 1972.

[18] **Tonkeramische Erzeugnisse**

H.-P. Baldus, M. Jansen: »Moderne Hochleistungskeramiken – amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern«, Angew. Chem. **109** (1997) 338–354; Int. Ed. **36** (1997) 328; R. J. P. Corriu: »Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen«, Angew. Chem. **112** (2000) 1432–1455; Int. Ed. **39** (2000) 1376.

[19] **Nitride und Carbide des Siliciums**

H. Lange, G. Wötting, G. Winter: »Siliciumnitrid – vom Pulver zum keramischen Werkstoff«, Angew. Chem. **103** (1991) 1606–1625; Int. Ed. **30** (1991) 1579; W. Schnick, H. Huppertz: »Nitridosilicates – A Significant Extension of Silicate Chemistry«, Chem. Eur. J. **3** (1997) 679–683; (gemeinsam mit weiteren Autoren): »Oligonary Nitrides and Oxonitrides of Si, P, Al and B in Combination with Rare Earth or Transition Metals as well as Molecular Precursor Compounds with Nitrido Bridges M–N–Si (M = Ti, Zr, Hf, W, Sn)«, Z. Anorg. Allg. Chem. **629** (2003) 902–912; J. R. O, J. Smittens: »Silicon Carbide, a High Temperature Semiconductor«, Pergamon Press, Oxford, 1960; E. Fitzer, D. Heyer: »Gasphasenabscheidung von Siliciumcarbid und Siliciumnitrid – Ein Beitrag der Chemie zur Entwicklung moderner Siliciumkeramik«, Angew. Chem. **91** (1979) 316–325; Int Ed. **18** (1979) 295; Ullmann: »Silicon Carbide«, **A23** (1993) 749–759; E. Kroke, M. Schwarz: »Novel group 14 nitrides«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 493–532.

[20] **Organische Verbindungen des Siliciums**

Houben-Weyl: »Organosiliciumverbindungen«, **13/5** (1980); Gmelin: »Organic Silicon Compounds«, Syst.-Nr. **15**; »Ullmann: Silicones«, **A24** (1993) 57–93; S. Patai, Z. Rappoport, Y. Apeloig (Hrsg. der Serie: »The Chemistry of Functional Groups«): »The chemistry of organic silicon compounds«, **Vol. 1** (Part 1, 2), **Vol. 2** (Part 1, 2, 3), **Vol. 3**, Wiley, Chichester 1989, 1998, 2001; N. Auner, J. Weis (Hrsg.): »Organosilicon Chemistry« **Vol. 1** bis **5**, Wiley-VCH, Weinheim 1994, 1996, 1998, 2000, 2003; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., B. G. Teubner, Wiesbaden 2005; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: Silicon (vgl. Vorwort); P. Jutzi: »Die vielen Facetten der Organosiliciumchemie«, Nachr. aus der Chemie **53** (2005) 1116–1120; A. G. McDiarmid (Hrsg.): »Organometallic Compounds of Group IV Elements«, 2 Bände, Marcel Dekker, New York 1968, 1972; E.-W. Colvin: »Silicon in Organic Synthesis«, Butterworth, London 1981; I. Flemming: »Some Uses of Silicon Compounds in Organic Synthesis«, Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 83–112; H. U. Reissig: »Siliciumverbindungen in der organischen Synthese«, Chemie in unserer Zeit **18** (1984) 46–53; J. M. Burriak: »Organometallic chemistry on silicon surfaces: formation of functional monolayers bound through Si–C-bonds«, Chem. Commun. (1999) 1051–1060; Organometallic »Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces«, Chem. Rev. **102** (2002) 1271–1308; G. Koerner, M. Schulze, J. Weis: »Silicone – Chemie und Technologie«, Vulkan-Verlag, Essen 1989; E. G. Rochow: »Silicon and Silicones«, Springer Verlag 1987; W. Noll: »Chemie und Technologie der Silicone«, VCH, Weinheim 1968. Vgl. auch Anm. [21–24].

[21] **Organylmonosilane und Derivate. Silicone**

Silane R_nSiX_{4-n}. G. Fritz: »Organometallic Synthesis of Carbosilanes«, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 43–127; »Carbosilanes«, Angew. Chem. **99** (1987) 1150–1171; Int. Ed. **26** (1987) 1111;

U. Klingebiel: »Silicon-Nitrogen Heterocycles«, G. Fritz, J. Härer: »Silicon Phosphorus Heterocycles«; V. Chvalovské: »Silicon-Oxygen Heterocycles (Cyclosiloxanes)«, I. Haiduc: »Silicon Sulfur Heterocycles« in I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles«, Acad. Press 1987, 221–359; M. Veith: »Special Siloxamides Metal Movements in a Crystalline Molecular Box«, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1883–1899; K. Bock, U. Klingebiel: »Silylhydrazines: Lithium Derivatives, Isomerisms and Rings«, Adv. Organomet. Chem. **40** (1996) 1–45; P. D. Lickiss: »The Synthesis and Structure of Organosilanols« Adv. Inorg. Chem. **42** (1995) 147–262; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: »Chalcogenidometalates of the heavier Group 14 and 15 elements« Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 211–322; G. Fritz, P. Scheer: »Silylphosphanes: Developments in Phosphorus Chemistry«, Chem. Rev. **100** (2000) 3341–3401; P. D. Lickiss, C. M. Smith: »Silicon derivatives of metals of groups 1 and 2« Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 75–124; J. J. Zuckerman: »The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds«, Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 383–432; W. Büchner: »Novel Aspects of Silicone Chemistry«, Organomet. Chem. Rev. **9** (1980) 409–431; R. Schliebs, J. Ackermann, U. Damrath: »Chemie und Technologie der Silicone«, Chemie in unserer Zeit **21** (1987) 121–127, **23** (1989) 68–99; R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibar, T. Suzuki: »Silsesquioxanes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1409–1430; J. M. Mark: »Some Interesting Things about Polysiloxane«, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 946–953; V. Chandrasekhar, R. Boomishankar, S. Nagendran: »Recent Developments in the Synthesis and Structure of Organosilanols«, Chem. Rev. **104** (2004) 5847–5910; B. R. Yoo, I. N. Jung: »Synthesis of Organosilicon Compounds by New Direct Reactions«, Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 145–179; R. W. J. M. Hanssen, R. A. van Santen, H. C. L. Abbenhuis: »The Dynamic Status Quo of Polyhedral Silsesquioxane Coordination Chemistry«, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 675–683; V. Y. Lee, A. Sekiguchi: »Si-, Ge-, and Sn-Centered Free Radicals: From Phantom Species to Grams-Order-Scale Materials«, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1209–1222. – Silyl-Radikale/-Anionen/-Kationen $SiR_3^{\bullet/-/+}$: Ch. Chatgilialoglu: »Structural and Chemical Properties of Silyl Radicals«, Chem. Rev. **95** (1995) 1229–1251; R. Damramer, J. A. Haukin: »Chemistry and Thermochemistry of Silicon – containing Anions in the Gas Phase«, Chem. Rev. **95** (1995) 1137–1160; K. Tamao, A. Kawadi: Silyl Anions", Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–58; C. A. Reed: »The Silylium Ion Problem, R_3Si^+. Bridging Organic and Inorganic Chemistry«, Acc. Chem. Res. **31** (1998) 325–332; H. Bock, B. Solouki: OrganosiliconCations, Chem. Rev. **95** (1995) 1161–1190; J. B. Lambert, L. Kania, S. Zhang: ModernApproachestoSilyliumCationsinCondensedPhase, Chem Rev. **95** (1995) 1191–2201; H.-W. Lerner: Siliconderivativesofgroup $_{1,2,11}$and12 elements, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 781–798. – Silan-Donoraddukte $R_nSiX_{4-n} \cdot mD$: S. N. Taudura, M. G. Voronkov, N. V. Alekseev: »Molecular and Electronic Structure of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds«, Topics Curr. Chem. **131** (1986) 99–189; C. Cumit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young: »Reactivity of Penta- and Hexacoordinate Silicon Compounds and Their Role as Reaction Intermediates«, Chem. Rev. **93** (1993) 1371–1448; R. Tacke, M. Plüm, B. Wagner: »Zwitterionic Pentacoordinate Silicon Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **44** (1999) 221–275; R. Tacke, O. Seiler: »Higher-Coordinate Silicon Compounds with SiO_5 and SiO_6 Skeletons«, in P. Jutzi, U. Schubert (Hrsg.): »Silicon Chemistry. From the Atom to Extended Systems«, Wiley-VCH, Weinheim 2003, 325–337. – Silan-Metall-Komplexe: B. J. Aylett: »Some Aspects of Silicon-Transition-Metal Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 1–133; F. Höfler: »Silicon-Transition-Metal-Compounds«, Topics Curr. Chem. **50** (1974) 129–165; Z. Lin: »Structural and bonding characteristics in transition metal-silane complexes«, Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 239–245.

[22] **Höhere Organylsilane (Organyloligosilane)**

E. Hengge, K. Hassler: »Silicon Homocycles (Cyclopolysilanes) and Related Heterocycles« in: »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles«, Acad. Press 1987, 191–220; E. Hengge: »Properties and Preparations of SiSi-Linkages«, Topics Curr. Chem. **51** (1974) 1–127; M. Weidenbruch: »Cyclotrisilanes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1479–1493; E. Hengge, R. Janoschek: »Homocyclic Silanes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1495–1526; S. Nagase: »Polyhedral Compounds of the Heavier Group 14 Elements Silicon, Germanium, Tin, Lead« Acc. Chem. Res. **28** (1995) 469–476; A. Sekiguchi, H. Sakurai: »Cage Cluster Compounds of Silicon, Germanium, and Tin«, Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–38; S. Kyushin, H. Matsomoto: »Ladder Polysilanes«, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 133–167; J. Y. Corey: »Dehydrocoupling of Hydrosilanes to Polysilanes and Silcon Oligomers: A 30 Year Overview«, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 1–52.

[23] **Organylsilylene**

M. Haaf, T. A. Schmedake, R. West: »Stable Silylenes«, Acc. Chem. Res. **33** (2000) 704–714; N. Tokitoh, R. Okazaki: »Recent topics in the chemistry of heavier congeners of carbenes« Coord. Chem. Rev. **210** (2000) 251–277; L. Belzner, H. Ikmels: »Silylene Coordinated to Lewis-Bases«, Adv. Organomet. Chem. **42** (1998) 1–43; C. S. Liv, T.-L. Hwang: »Inorganic Silylenes. Chemistry of Silylene,

Dichlorsilylene and Difluorsilylene«, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 1–40; Ch. Zybill: »The Coordination Chemistry of Low Valent Silicon«, Topics Curr. Chem. **190** (1991) 1–45; W. Petz: »Transition Metal Complexes with Derivates of Divalent Silicon, Germanium, Tin, and Lead as Ligands«, Chem. Rev. **86** (1986) 1019–1047; M. F. Lappert, R. S. Rowe: »The Role of Group 14 Elements Carbene Analogues in Transition Metal Chemistry«, Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 267–292; Ch. Zybill, H. Handwerker, H. Friedrich: »Sila-Organometallic Chemistry on the Basis of Multiple Bonding«, Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 229–281; T. Kühler, P. Jutzi: »Decamethylsilicocen: Synthesis, Structure, Bonding and Chemistry«, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 1–35; H. Nakazawa: »Transition Metal Complexes Bearing a Phosphenium Ligand«, Adv. Organomet. Chem. **50** (2004) 108–144.

[24] **Ungesättigte Organylsilane**

M. Weidenbruch: »Some Silicon, Germanium, Tin, and Lead Analogues of Carbenes, Alkenes, and Dienes«, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 373–381; mehrere Autoren: »Multiple Bonded Main Group Metals and Metalloids«, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 71–324; R. Okazaki, N. Tokitoh: »Heavy Ketons, the Heavier Element Congeners of a Keton«, Acc. Chem. Res. **33** (2000) 625–630; »Recent Advances in the Chemistry of Group 14 – Group 16 Double-Bond Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 121–166; T. L. Morkin, W. J. Leigh: »Substituent Effects on the Reactivity of the Silicon-Carbon Double Bond«, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 129–136: P. P. Power: »π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements«, Chem. Rev. **99** (1999) 3463–3503; M. Driess, H. Grützmacher: »Hauptgruppenelementanaloga von Carbenen, Olefinen und kleinen Ringen«, Angew. Chem. **108** (1996) 900–929; Int. Ed. **35** (1996) 828; B. Eichler, R. West: »Chemistry of Group 14 Heteroallenes«, Adv. Organomet. Chem. **46** (2000) 1–46; L. F. Grusel, N. S. Nametkin: »Formation and Properties of Instable Intermediates Containing Multiple $p_\pi p_\pi$-Bonded 4B Metals«, Chem. Rev. **79** (1979) 529–577; G. Rabe, J. Michl: »Multiple Bonding to Silicon«, Chem. Rev. **85** (1985) 419–509; R. West: »Chemie der Silicium-Silicium-Doppelbindung«, Angew. Chem. **99** (1987) 1231–1241; Int. Ed. **26** (1987) 1201; A. G. Brook, K. M. Baines: »Silenes«, Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 1–44; R. S. Grev: »Structures and Bonding in the Parent Hydrides and Multiply Bonded Silicon and Germanium Compounds: from MH_n to $R_2M{=}MR_2$ and $RMIMR''$«, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 125–170; T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune: »Verbindungen mit SiSi-, GeGe- und SnSn-Doppelbindungen sowie gespannte Ringsysteme mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten«, Angew. Chem. **103** (1991) 916–944; Int. Ed. **30** (1991) 902; N. Wiberg: »Unsaturated Compounds of Silicon and Group Homologues. Unsaturated Silicon and Germanium Compounds of the Types $R_2E{=}C(SiR_3)_2$ and $R_2E{=}N(SiR_3)$ (E = Si, Ge)«, J. Organomet. Chem. **273** (1984) 141–177; M. Drieß: »Mehrfachbindungen zwischen schweren Hauptgruppenelementen«, Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 141–148; »Some Aspects of the Chemistry of Silylidenphosphoranes and -arsanes«, Coord. Chem. Rev. **145** (1995) 1–26; J. Escudié, C. Couret, H. Ranaivonjatovo: »Silenes, germenes and stannenes: The French Contribution«, Coord. Chem. Rev. **178–180** (1998) 565–592; P. Jutzi: »Stabile Systeme mit Dreifachbindung zu Silicium oder seiner Homologen: eine weitere Herausforderung«, Angew. Chem. **112** (2000) 3953–3957; Int. Ed. **39** (2000) 3797; L. E. Gusel: »Hetero-π-systems from [2 + 2] Cycloreversions: Gusel'nikov-Flowers route to silenes and origination of the chemistry of doubly bonded silicon«, Coord. Chem. Rev. **244** (2003) 149–240; P. P. Power: »Silicon, germanium, tin and lead analogues of acetylenes«, Chem. Commun. (2003) 2091–2101.

Das Germanium, Zinn und Blei

[25] **Die Elemente Germanium, Zinn, Blei**

V. I. Darydov: »Germanium«, Gordon and Breach, New York 1967; F. Glockling: »The Chemistry of Germanium«, Acad. Press, New York 1969; E. G. Rochow: »Germanium«, E. W. Abel: »Tin«, »Lead«, Comprehensive Inorg. Chem. **2** (1973), 1–146; Compr. Coord. Chem. I/II: »Germanium«, »Tin«, »Lead« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): »Germanium and Germanium Compounds«, »Tin and Tin Alloys«, »Tin Compounds«, »Lead«, »Lead-Alloys«, »Lead Compounds«, **A12** (1989) 351–363, **A27** (1995), **A15** (1990) 193–257; Gmelin: »Germanium«, »Tin«, »Lead«, Syst.-Nr. **45**, **46**, **47**, jeweils mehrere Bände; J. A. Zubieta, J. J. Zuckerman: »Structural Tin Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. 24 (1978) 251–475; S. W. Ng, J. J. Zuckerman: »Where are the Lone-pair electrons in Subvalent Fourth-Group Compounds«, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 297–325; Kirk-Othmer (4. Aufl.): »Germanium and Germanium Compounds«, »Tin and Tin alloys«, »Tin compounds«, »Lead«, »Lead alloys«, »Lead compounds«, **12** (1994) 540–555, **23** (1983) 18–77, **15** (1995) 69–158; P. G. Harrison: (Hrsg.): »Chemistry of Tin«, Blackie, Glasgow 1989; P. G. Harrison: »The Structural Chemistry of Bivalent Germanium, Tin and Lead« Coord. Chem. Rev. **20** (1976) 1–36; J. D. Donaldson: »The Chemistry of Bivalent Tin«, Progr. Inorg. Chem. **8** (1967) 287–356; R. C. Burns, R. J. Gillespie, J. A. Barnes, M. J. McLinchey: »Molecular Orbital Investigations of the Structure of Some Polyatomic Cations

of the Main-Group Elements«, Inorg. Chem. **21** (1982) 799–807; T. F. Fässler: »Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie: Was verbindet Fullerene mit homoatomaren Zintl-Ionen?«, Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161; J. D. Corbett: »Diverse Naked Clusters of the Heavy Main-Group Elements. Regularities and Analogies«, Structure and Bonding **87** (1997) 157–193; »Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze«, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; »Polyatomic Zintl-Anions of the Post-Transition Elements«, Chem. Rev. **85** (1985) 383–397; T. F. Fässler: »The renaissance of homoatomic nine-atom polyhedra of heavier carbon-group elements«, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 347–378; »The role of non-bonding electron pairs in intermetallic compounds«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 80–86; L. H. Gade: »Tripodal Triamidometallates of the Heavy Group 14 Elements: Inorganic Cages with Remarkable Ligand Properties«, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 1257–1268. Vgl. auch [26–32] und Physiologisches 3.5.

[26] **Wasserstoffverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis**

E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, 639–680.

[27] **Chalkogenverbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis**

W. S. Sheldrick, M. Wachhold: »Solvothermal Synthesis of Solid State Chalcogenidometalates«, Angew. Chem. **109** (1997) 214–234; Int. Ed. **36** (1997) 206.

[28] **Organische Verbindungen des Germaniums, Zinns, Bleis**

Houben-Weyl: »Metallorganische Verbindungen: Ge, Sn«, »Metallorganische Verbindungen, Pb« **13/6** (1978), **13/7** (1975); Gmelin: »Organogermanium Compounds«, »Organotin Compounds«, »Organolead Compounds«, Syst.-Nr. **45, 46, 47**; S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg. der Serie: »The Chemistry of Functional Groups«): »The chemistry of organic germanium, tin and lead compounds«, **Vol. 1, Vol. 2** (Part 1, 2), Wiley, Chichester 1995, 2002; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., B. G. Teubner, Wiesbaden 2005, 199–246; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Germanium«, »Tin«, »Lead« (vgl. Vorwort); M. Lesbre, P. Mazerolles; J. Satgé: »The Organic Compounds of Germanium«, Wiley, London 1971; K. C. Molloy, J. J. Zuckerman: »Structural Organogermanium Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **27** (1983) 113–156; A. G. Davis: »Organotin chemistry«, VCH, Weinheim 1997; A. G. Davies, P. J. Smith: »Recent Advances in Organotin Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **23**(1980) 1–77; M. Pereyre, J. P. Quintard, A. Rahm: »Tin in Organic Synthesis«, Butterworth, London 1987; K. Das, S. W. Ng, M. Gielen: »Chemistry and Technology of Silicon and Tin«, Oxford Univeristy Press, Oxford 1992; J. M. Buriak: »Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces«, Chem. Rev. **102** (2002) 1271–1308. Vgl. auch Anm. [29–32] und Physiologisches 1190.

[29] **Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate**

I. Haiduc, D. B. Sowerby (Hrsg.): »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles« (Beiträge von I. Haiduc, M. Dräger, P. G. Harrison, M. Veith, B. Mathiasch), Acad. Press, London 1987, 361–416; F. Colomer, R. J. P. Corriu: »Chemical and Stereochemical Properties of Compounds with Silicon- and Germanium-Transition Metal Bonds«, Topics Curr. Chem. **96** (1981) 79–107; M. Veith: »Cage Compounds with Main-Group Metals«, Chem. Rev. **90** (1990) 3–16; »Alkyl- and Arylsubstituted Main-Group Metal Amides«, Adv. Organomet. Chem. **31** (1990) 264–300; K. C. Molloy: »Organotin Heterocycles«, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 171–234; M. A. Paver, C. A. Russel, D. S. Wright »Struktur und Bindung bei metallorganischen Anionen schwerer Elemente der 4. und 5. Hauptgruppe«, Angew. Chem. **107** (1995) 1679–1688; Int. Ed. **34** (1995) 1545; P. P. Power: »Persistent and Stable Radicals of the Heavier Main Group Elements and Related Species«, Chem. Rev. **103** (2003) 789–809; V. Y. Lee, A. Sekiguchi: »Si-, Ge-, and Sn-Centered Free Radicals: From Phantom Species to Grams-Order-Scale Materials«, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1209–1222.

[30] **Höhere Organylgermane, -stannane und -plumbane**

A. Sekiguchi, H. Sakurai: »Cage Cluster Compounds of Silicon, Germanium and Tin«, Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 1–38; R. Sita: »Structure/Property Relationships of Polystannanes«, Adv. Organomet. Chem. **37** (1995) 189–244; S. Nagase: »Polyhedral Compounds of the Heavier Group 14 Elements Silicon, Germanium, Tin, Lead«, Acc. Chem. Res. **28** (1995) 469–476; H. Gilman, W. H. Atwell, F. K. Cartledge: »Catenated Organic Compounds of Silicon, Germanium, Tin and Lead«, Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 1–94; P. Braunstein, X. Morise: »Dehydrogenative Coupling of Hydrostannanes Catalyzed by Transition-Metal Complexes«, Chem. Rev. **100** (2000) 3541–3552; A. Schnepf: »Neuartige Verbindungen der Elemente der 14. Gruppe: ligandenstabilisierte Cluster mit ›nackten‹ Atomen«, Angew. Chem. **116** (2004) 680–682; Int. Ed. **43** (2004) 664.

[31] **Organylgermylene, -stannylene, -plumbylene und Derivate**

J. Barrau, G. Riwa: »Stable germanium analogs of carbenes, imines, ketones, thiones, selenons, tellons«, Coord. Chem. Rev. **178–180** (1998) 593–622; M. Veith: »Ungesättigte Moleküle mit Hauptgruppenmetallen«, Angew. Chem. **99** (1987) 1–14; Int. Ed. **26** (1987); J. Satgé: »Reactive Intermediates in Organogermanium Chemistry«, Pure Appl. Chem. **56** (1984) 137–150; W. P. Neumann: »Germylenes and Stannylenes«, Chem. Rev. **91** (1991) 311–334; M. Veith, D. Recktenwald: »Structure and Reactivity of Monomeric Molecular Tin(II) Compounds«, Top. Curr. Chem. **104** (1982) 1–55; J. W. Connolly, C. Hott: »Organic Compounds of Divalent Tin and Lead«, Adv. Organomet. Chem. **19** (1981) 123–153; M. Driess, H. Grützmacher: »Hauptgruppenelementanaloga von Carbanen, Olefinen und kleinen Ringen«, Angew. Chem. **108** (1996) 900–929; Int. Ed. **35** (1996) 828; P. Jutzi, N. Burford: »Structurally Diverse π-Cyclopentadienyl Complexes of the Main Group Elements«, Chem. Rev. **99** (1999) 969–990; P. Jutzi: »Sandwich-artige Cyclopentadienylkomplexe von Hauptgruppenelementen«, Chemie in unserer Zeit **33** (1999), 342–353.

[32] **Ungesättigte Organylgermane, -stannane, -plumbane und Derivate**

J. Barrau, J. Escudié, J. Satgé: »Multiple Bonded Germanium Species. Recent Developments«, Chem. Rev. **90** (1990) 283–319; J Satgé: »Multiply Bonded Germanium Species«, Adv. Organomet. Chem. **21** (1983) 241–287; T. T. Tsumuraya, S. A. Batcheller, S. Masamune: »Verbindungen mit SiSi-, GeGe- und SnSn-Doppelbindungen sowie gespannten Ringsystemen mit Si-, Ge- und Sn-Gerüsten«, Angew. Chem. **103** (1991) 916–944; Int. Ed. **30** (1991) 902; J. Escudié, H. Ranaivonjatovo: »Doubly Bonded Derivatives of Germanium«, Adv. Organomet. Chem. **44** (1999) 114–174; P. Jutzi: »π-Bonding to Main Group Elements«, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 217–295; J. Escudié, H. Ranaivonjatovo, L. Rigu: »Heavy Allenes and Cumulenes E=C=E′ and E=C=C=E′ (E = P, As, Si, Ge; Sn; E′ = C, N, P, As, O, S)«, Chem. Rev. **100** (2000) 3639–3696; P. P. Power: »π-Bonding and the Lone Pair Effect in Multiple Bonds between Heavier Main Group Elements«, Chem. Rev. **99** (1999) 3436–3503; M. Weidenbruch: »Dreifachbindungen bei schweren Hauptgruppenelementen: Acetylen- und Alkylidin-Analoga der Gruppe 14«, Angew. Chem. **115** (2003) 2322–2324, Int. Ed. **42** (2003) 2222; P. P. Power: »Silicon, germanium, tin and lead analogues of acetylenes«, Chem. Commun. (2003) 2091–2101.

Kapitel XVI

Die Borgruppe (»Triele«)

Die Borgruppe (»Triele«; 13. Gruppe bzw. III. Hauptgruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente Bor (B), Aluminium (Al), Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl) und Eka-Thallium (Element 115). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (B), auf S. 1327 (Al) und S. 1378 (Ga, In, Tl) sowie im Kap. XXXVII (Scandium) besprochen. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Wasser- und Lufthülle sind sie mit $1 \cdot 10^{-3}$ (B), 7.7 (Al), $1.6 \cdot 10^{-3}$ (Ga), $1 \cdot 10^{-5}$ (In), $5 \cdot 10^{-5}$ (Tl) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 1000000 : 160 : 1 : 5. Auch hier beobachtet man also wie bei den meisten anderen Elementhauptgruppen, dass das zweite Elementhomologe wesentlich häufiger in der Erdhülle vorkommt als alle übrigen (bezüglich der überaus geringen Häufigkeit von Bor, vgl. S. 2278).

Gelegentlich wurden an Stelle der Elemente Gallium, Indium und Thallium auch die Elemente Scandium, Yttrium und Lanthan (aus der III. Nebengruppe) zur Borgruppe (III. Hauptgruppe) gerechnet, da B und Al zu diesen Elementen ebenfalls große chemische Verwandtschaft besitzen. Da jedoch die drei Außenelektronen beim Ga, In und Tl wie beim B und Al einer s- (2 Elektronen) und einer p-Schale (1 Elektron) entstammen, während sie beim Sc, Y und La einer d- (1 Elektron) und einer s-Schale (2 Elektronen) angehören, ist die Einordnung von Ga, In und Tl als Hauptgruppen- und von Sc, Y und La als Nebengruppen-Elemente atomtheoretisch mehr gerechtfertigt als die andere Zuordnung (vgl. S. 1784).

1 Das Bor

i **Geschichtliches.** Das Bor wurde 1808 von Louis-Joseph Gay-Lussac und Louis Jacques Thenard in Frankreich und zur gleichen Zeit unabhängig davon durch Sir Humphrey Davy in England als Produkt der Reduktion von Borsäure H_3BO_3 mit Kalium entdeckt. Reinere Proben erhielt 1892 H. Moissan durch Reduktion von B_2O_3 mit Magnesium (bzgl. der Bormodifikationen vgl. S. 1218). Der englische Name »boron« für Bor deutet auf das Vorkommen des Elements im Borax (bereits in der Antike bekannt) und seine Ähnlichkeit mit Kohlenstoff (engl. carbon).

i **Physiologisches.** Bor, das spurenweise in allen Organismen vorkommt (z. B. 3.1/43/95 mg pro kg Roggen/Bohnen/Mohn als Trockensubstanz, ca. 0.2 mg pro kg im Menschen) ist für die Tiere und den Menschen nicht essentiell und nicht toxisch, aber für viele Pflanzen als Spurenelement zum Wachstum unentbehrlich (Bormangel verursacht z. B. die Trockenfäule der Rüben). Einige Borverbindungen (z. B. Diboran) sind für den Menschen giftig. Literatur. W. Kliegel: »Bor in Biologie, Medizin und Pharmazie«, Springer, Heidelberg 1980.

1.1 Das Element Bor

1.1.1 Vorkommen

Bor findet sich in der Natur wegen seiner großen Affinität zu Sauerstoff nie in freiem, sondern nur in Sauerstoff-gebundenem Zustand, in Form von Borsäure H_3BO_3 oder Salzen von Borsäuren (Boraten) der allgemeinen Formel $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ sowie Borosilicaten (S. 1108).

Das wichtigste Bormineral ist der »Kernit« $Na_2[B_4O_6(OH)_2]\cdot 3\,H_2O$ = »$Na_2B_4O_7\cdot 4\,H_2O$«; er kommt – zusammen mit »Borax« (»Tinkal«) $Na_2[B_4O_5(OH)_4]\cdot 8\,H_2O$ = »$Na_2B_4O_7\cdot 10\,H_2O$« – insbesondere in Kalifornien, aber auch in der Türkei und in Argentinien in riesigen Lagern vor und bildet das wichtigste Ausgangsmaterial für die Industrie der Borsäure und ihrer Salze. Andere wirtschaftlich wichtige Borate sind: »Probertit« $NaCaB_5O_9\cdot 5\,H_2O$, »Ulexit« $NaCaB_5O_9\cdot 8\,H_2O$, »Colemanit« $Ca_2B_6O_{11}\cdot 5\,H_2O$, »Meyerhofferit« $Ca_2B_6O_{11}\cdot 7\,H_2O$, »Pandermit« (»Priceit«) $Ca_5B_{12}O_{23}\cdot 5\,H_2O$, (bezüglich der Strukturen vgl. S. 1291). Erwähnt seien hier ferner der »Szajbelit« (»Acharit«) $MgB_2O_5\cdot H_2O$, der »Boracit« $Mg_3B_7O_{13}Cl$ sowie die farbenreichen »Turmaline« (S. 1115) mit einem Borgehalt von etwa 10 %.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Bor hat die Isotopenzusammensetzung $^{10}_{5}B$ (19.10–20.31 %) und $^{11}_{5}B$ (80.90–79.69 %). Beide Isotope sind in Form isotopenreiner Verbindungen im Handel. Sie eignen sich zum NMR-spektroskopischen Nachweis. Der Neutroneneinfangquerschnitt von $^{10}_{5}B$ ist fast 1 Millionen mal höher als der von $^{11}_{5}B$. Diesen Sachverhalt nutzt man in Kernreaktoren (»Brennstäbe«) und in der Nuklearmedizin (»Krebstherapie«[1]).

1.1.2 Darstellung

Kristallisiertes oder glasiges Bor hoher Reinheit (> 99.9 %) lässt sich durch Reduktion von Bortrichlorid BCl_3 und Bortribromid BBr_3 mit Wasserstoff bei 1000–1400 °C an Wolfram- oder Tantaldrähten sowie durch thermische Zersetzung von Bortriiodid BI_3 bei 800–1000 °C oder Diboran B_2H_6 bei 600–800 °C an Tantal-, Wolfram- bzw. Bornitrid-Oberflächen darstellen (für die Reduktion von Bortrifluorid: $1628\,kJ + 2\,BF_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,B + 6\,HF$ würden Reaktionstemperaturen von über 2000 °C benötigt; die entsprechende Reduktion von Bortriiodid bereitet Schwierigkeiten):

$$256\,kJ + 2\,BCl_3(g) + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,B(f) + 6\,HCl;$$
$$196\,kJ + 2\,BBr_3(g) + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,B(f) + 6\,HBr;$$
$$44\,kJ + 2\,BI_3(g) \longrightarrow 2\,B(f) + 3\,I_2(g);$$
$$B_2H_6 \longrightarrow 2\,B(f) + 3\,H_2 + 36\,kJ.$$

Hierbei hängt der Zustand des sich bildenden Bors (kristallisiert in einer der nachfolgend beschriebenen Formen oder auch amorph-glasig) wesentlich von der gewählten Temperatur der Oberflächen ab.

Man nutzt die Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition, CVD) von Bor aus BCl_3/H_2-Gemischen an 1200–1300 °C heißen Wolfram- oder (besser) Kohlenstoffäden zur Synthese von Borfasern, die zur Verstärkung von Bauteilen in Flugzeugen, Raumkapseln, Sportgeräten usw. dienen.

Amorphes Bor geringerer Reinheit erhält man als braunes Pulver (Dichte = $1.73\,g\,cm^{-3}$) durch Reaktion von Dibortrioxid mit metallischem Magnesium (»Moissan'sches Bor«; analog wirken z. B. Li, Na, Ca, Al, Fe reduzierend):

$$B_2O_3 + 3\,Mg \longrightarrow 2\,B + 3\,MgO + 533\,kJ$$

(vgl. die analoge Gewinnung von Silicium, S. 1063). Es lässt sich durch Auskochen mit verdünnter Salzsäure und Auswaschen mit Wasser von den gleichzeitig gebildeten Beimengungen befreien und enthält 98 % Bor. Aus einer Platinschmelze kristallisiert es bei 800–1200 °C als

[1] Zur ^{10}B-Neutroneneinfang-Krebstherapie (insbesondere bei Gehirntumoren) spritzt man Lösungen geeigneter ^{10}B-Clusterverbindungen wie $B_{12}H_{11}X^{2-}$ (X z. B. OH, SH, NH_2; vgl. S. 1269) in den Tumor. Die durch die Neutronenbestrahlung aus ^{10}B erzeugten, in entgegengesetzte Richtungen schießenden, nicht radioaktiven Nuklide ^{7}Li und ^{4}He (Reichweite ca. 5.5 und 9 µm; vgl. S. 1936272b1911) zerstören dann das umliegende kranke (und gesunde) Gewebe.

reines Bor (α-rhomboedrisch, s. unten), aus geschmolzenem Aluminium nur in Form der Aluminiumverbindungen AlB_{12} (»quadratisches Bor«) bzw. AlB_{10} aus.

In analoger Weise entsteht 96 %-iges Bor durch Reduktion von Bortrichlorid mit Zink bei 900 °C ($2\,BCl_3 + 3\,Zn \longrightarrow 2\,B + 3\,ZnCl_2$) und feinverteiltes 95 %-iges Bor durch Schmelzelektrolyse, z. B. von KBF_4 in einer KF/KCl-Schmelze bei 800 °C ($BF_4^- + 3\,e^- \longrightarrow B + 4\,F^-$).

1.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Bor liegt im Periodensystem der Elemente auf der Grenze zwischen Metall (Be) und Nichtmetall (C), wodurch seine physikalischen Eigenschaften bedingt sind. Der Schmelzpunkt des β-rhomboedrischen Bors beträgt ca. 2250 °C, der Siedepunkt ca. 3660 °C. Es leitet den elektrischen Strom nur schlecht; die elektrische Leitfähigkeit ($0.56 \cdot 10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ bei 0 °C) nimmt aber mit steigender Temperatur rasch (zwischen 20 und 600 °C auf das Hundertfache) zu (»Halbleiter«, S. 1672). Die Härte des kristallisierten Bors übertrifft die des Korunds und kommt etwa der des Borcarbids gleich.

Reine Bormodifikationen

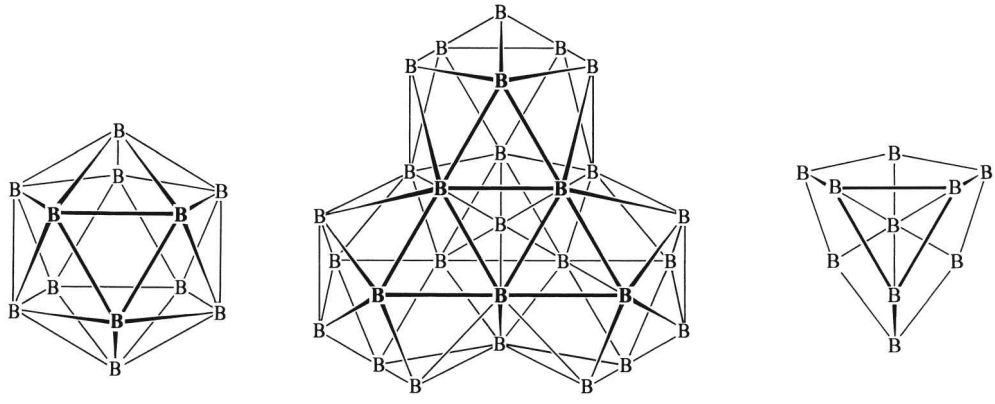
Von Bor sind neben der undurchsichtigen, schwarzen glasig-amorphen Form (ρ = 2.34–2.35 g cm^{-3}) vier allotrope kristalline Modifikationen bekannt: rotes durchscheinendes »α-rhomboedrisches Bor« (ρ = 2.46 g cm^{-3}; entdeckt 1958), dunkelgraues »β-rhomboedrisches Bor« (ρ = 2.35 g cm^{-3}; entdeckt 1957), schwarzes »α-tetragonales Bor« (ρ = 2.31 g cm^{-3}; bekannt seit 1943) und rotes »β-tetragonales Bor« (ρ = 2.36 g cm^{-3}; entdeckt 1959). Zum Unterschied von den rhomboedrischen Bormodifikationen sowie vom β-tetragonalen Bor bildet sich das reine α-tetragonale Bor, das möglicherweise nur in Anwesenheit von Fremdatomspuren existiert und somit keine »reine« Bormodifikation darstellt, nur auf den erhitzten Oberflächen des Borcarbids $B_{24}C$ und -nitrids $B_{24}N$, welche die gleiche Struktur wie α-tetragonales Bor besitzen (»Epitaxie«). Letztere Verbindungen entstehen bei der Reduktion von Borhalogeniden mit Wasserstoff (s. oben) in Gegenwart von Spuren Methan CH_4 oder Stickstoff N_2. Die unter Normaldruck bei allen Temperaturen thermodynamisch allein stabile Modifikation ist das β-rhomboedrische Bor. Sie geht aus amorphem Bor unter Abgabe von 3.7 kJ mol^{-1} hervor:

$$\text{amorphes Bor} \longrightarrow \beta\text{-rhomboedrisches Bor} + 3.7\,\text{kJ}.$$

Neben den erwähnten Normaldruckmodifikationen des Bors existiert noch eine dunkle, pechartige, in dünner Schicht tiefrote Hochdruckmodifikation, die sich aus normalem Bor bei 100 000 bar und 1500–2000 °C bildet.

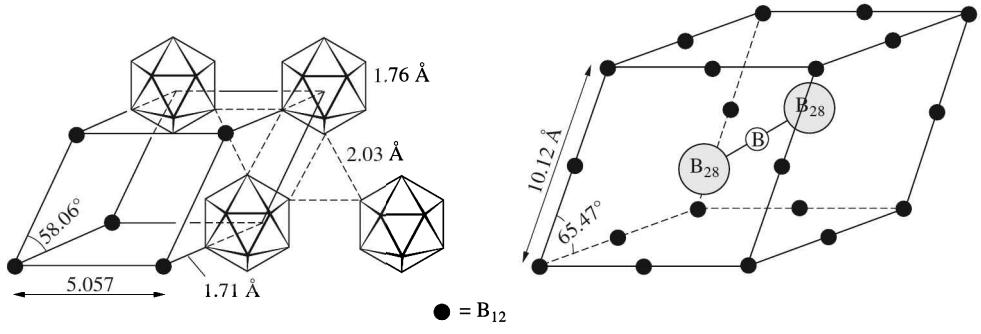
Strukturen. Alle Borarten enthalten das Bor in Form von B_{12}-Ikosaedern (Abb. 16.1a), die in den kristallisierten Modifikationen in geordneter Weise direkt oder über Boratome bzw. Boratomgruppen verknüpft sind und in der glasigen Borform in ungeordneter Weise neben Ikosaederfragmenten vorliegen.

Vergleichsweise einfach ist die Struktur des α-rhomboedrischen Bors, in welchem die B_{12}-Baueinheiten (mittlerer BB-Abstand 1.76 Å) näherungsweise eine kubisch-flächenzentrierte Packung einnehmen (= übereinanderliegende dichtest-gepackte B_{12}-Kugelschichten; Schichtfolge ABCABC...; vgl. S. 124). Jedes Ikosaeder ist hierbei mit 6 anderen Ikosaedern innerhalb einer dichtest-gepackten B_{12}-Kugelschicht durch geschlossene BBB-Dreizentrenbindungen (gestrichelt in Abb. 16.2a; BB-Abstand 2.05 Å), darüber hinaus mit je 3 weiteren Ikosaedern der jeweils darunter und darüber liegenden Ikosaederschicht durch normale kovalente B−B-Bindungen (Abstand 1.71 Å) verknüpft. Die der kubisch-flächenzentrierten B_{12}-Packung zugrunde liegende rhomboedrische Elementarzelle (vgl. Abb. 16.2a) umfasst nur ein einzelnes B_{12}-Ikosaeder (jede der 8 B_{12}-Einheiten an den Ecken der Elementarzelle gehört zugleich 8 Zellen an und darf nur zu $^1/_8$ gezählt werden; bezüglich der Relation zwischen kubisch-flächenzentrierter Packung



(a) B_{12}-Ikosaeder (b) B_{28}-Einheit (c) B_{10}-Einheit

Abb. 16.1 (a) B_{12}-Ikosaeder; (b) B_{28}-Einheit in β-rhomboedrischem Bor (die durch das mittlere B-Atom und die mittlere vordere Dreiecksfläche verlaufende Gerade (nicht gezeichnet) ist identisch mit der langen Raumdiagonale der β-rhomboedrischen Elementarzelle); (c) Zentrale B_{10}-Einheit der B_{28}-Einheit.

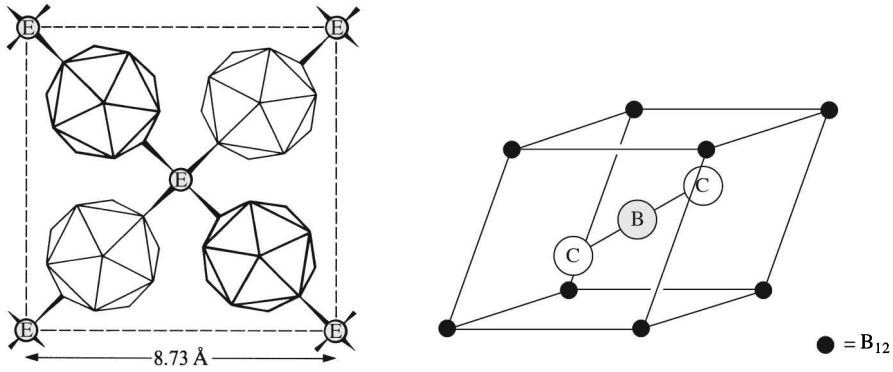


α-rhomboedrisches Bor (a) β-rhomboedrisches Bor (b)

Abb. 16.2 Elementarzellen des α- und β-rhomboedrischen Bors (bei flächenzentriert-kubischer B_{12}-Packung wäre der in (a) wiedergegebene Winkel statt 58.06° exakt 60°).

und rhomboedrisch-primitiver Elementarzelle vgl. Legende von Abb. 16.2). Die Raumausnutzung beträgt in α-Bor, der dichtesten Bormodifikation (s. oben), 37 % (zum Vergleich: 74 %-ige Raumnutzung in einer dichtesten Kugelpackung).

Die Struktur des β-rhomboedrischen Bors, das man u. a. durch Erhitzen von α-rhomboedrischem Bor auf 1200 °C erhalten kann, ist dagegen recht kompliziert. Die rhomboedrische Elementarzelle dieser Modifikation umfasst 105 Boratome, welche sich auf B_{12}-Ikosaeder, zwei B_{28}-Einheiten und ein einzelnes B-Atom verteilen. Die (zum Teil leicht verzerrten) B_{12}-Ikosaeder besetzen die 8 Ecken sowie die 12 Kantenmitten der Zelle, das Boratom das Zellen-Zentrum (vgl. Abb. 16.2b). Die B_{28}-Einheiten, die aus je drei sich gegenseitig partiell durchdringenden B_{12}-Ikosaedern bestehen (Abb. 16.1b) und eine zentrale B_{10}-Einheit aus drei miteinander kondensierten B_5-Ringen mit einem zentralen, 9 fach koordinierten Boratom aufweisen (vgl. Abb. 16.1c), sind auf beiden Seiten des einzelnen, 6 fach koordinierten (oktaedrischen) Boratoms (je drei B-Atome jeder B_{10}-Einheit) längs der langen Raumdiagonalen der Elementarzelle angeordnet (Abb. 16.2b). Damit folgt der Elementarzelleninhalt des β-rhomboedrischen Bors,



(a) α-tetragonales Bor (E = B)
bzw. tetragonales Borcarbid $B_{24}C$
oder Bornitrid $B_{24}N$ (E = C oder N)

(b) rhomboedrisches Borcarbid $B_{13}C_2$
bzw. Borsilicid, -phosphid, -arsenid, -sulfid, -oxid
(statt CBC: SiSi, PP, AsAs, S, OBO)

Abb. 16.3 (a) Elementarzelle des α-tetragonalen Bors sowie von $B_{24}C$ und $B_{24}N$ (in Richtung der *c*-Achse (5.03 Å) gesehen; B_{12}-Ikosaeder abwechselnd oberhalb (fett) und unterhalb der Papierebene); (b) $B_{13}C_2$.

wie gefordert, zu: $8 \times \frac{1}{8}B_{12}$ (an Ecken) $+12 \times \frac{1}{4}B_{12}$ (auf Kanten) $+ B_{28}{-}B{-}B_{28}$ (im Inneren) = 105 Boratome.[2]

Die dritte Bormodifikation, das α-tetragonale Bor, enthält gemäß Abb. 16.3a B_{12}-Ikosaeder sowie B-Atome, die jeweils vier Ikosaeder derart miteinander verknüpfen, dass jedes B_{12}-Ikosaeder von zwei B-Atomen und jedes B-Atom von vier B_{12}-Ikosaedern umgeben ist. Die tetragonale Elementarzelle (Abb. 16.3a) enthält 50 B-Atome; die sich auf 4 B_{12}-Ikosaeder sowie 2 B-Atome (eines im Zellenzentrum, 8 zu je $^1/_8$ zählende B-Atome an den Zellenecken) verteilen. Die Ikosaeder sind räumlich so miteinander vernetzt, dass jedes Ikosaeder (Borabstände innerhalb des Ikosaeders 1.79–1.85 Å) mit 10 anderen Ikosaedern durch kovalente Einfachbindungen (BB-Abstände 1.66–1.86 Å) direkt verbunden ist, während die beiden restlichen (axialen) Ecken jedes Ikosaeders über je ein B-Atom mit einem elften und zwölften Ikosaeder verbunden sind.

Die vierte Bormodifikation, das β-tetragonale Bor, weist je Elementarzelle 190 Boratome auf, die sich auf 8 B_{12}-Ikosaeder, 4 B_{21}-Zwillingsikosaeder und 10 einzelne Boratome verteilen.

Bormodifikationen mit Heteroatomen

Von den reinen Bormodifikationen mit B_{12}-Ikosaedern leiten sich einige Bauformen ab, die außer Bor (Hauptbestandteil) zusätzlich geringe Mengen eines anderen Elements enthalten. Dem tetragonalen Borcarbid $B_{24}C$ liegt die gleiche Struktur wie dem α-tetragonalen Bor zugrunde (Ersatz der isolierten B-Atome durch C-Atome; Abb. 16.3a; auf der Oberfläche von $B_{24}C$ wächst α-tetragonales Bor epitaktisch auf). Die Elementarzelle des rhomboedrischen Borcarbids $B_{13}C_2$ ist in Abb. 16.3b wiedergegeben. Wie in α-rhomboedrischem Bor (Abb. 16.2a) besetzen in ihr B_{12}-Ikosaeder die Ecken der rhomboedrischen Zelle; darüber hinaus befindet sich im Inneren der Zelle eine lineare CBC-Einheit längs der langen Raumdiagonale (vgl. β-rhomboedrisches Bor), wobei jedes C-Atom außer mit dem zentralen B-Atom der CBC-Gruppe mit zwei B_{12}-Ikosaedern

[2] Die Struktur von β-rhomboedrischem Bor lässt sich auch wie folgt beschreiben: B_{84}-Baueinheiten nehmen näherungsweise eine kubisch-flächenzentrierte Packung ein, wobei die der Packung zugrundeliegende rhomboedrische Elementarzelle (vgl. α-rhomboedrisches Bor und Abb. 16.2a; = B_{84}) längs der langen Raumdiagonalen zwei, über ein einzelnes B-Atom verknüpfte B_{10}-Einheiten (Abb. 16.1c) enthält ($B_{84} + B_{10} + B + B_{10} = 105$ Boratome). B_{84} besteht seinerseits aus einem größeren B_{60}-Käfig mit Fullerenstruktur (S. 1004) und einem innenliegenden B_{12}-Käfig mit Ikosaederstruktur (Abb. 16.1a). Beide Käfige sind über 12 B-Atome miteinander verknüpft, die oberhalb der B-Atome des B_{12}-Käfigs und unterhalb der B_5-Ringmitten des B_{60}-Käfigs lokalisiert sind ($B_{60} + 12\,B + B_{12} = 84$ Boratome).

über CB-Zweizentren-Zweielektronenbindungen verknüpft ist. Eine analog gebaute, reine Bor-modifikation (Ersatz von C durch B) ist bisher unbekannt. Von $B_{13}C_2 = B_{12}$ (CBC) leiten sich »kohlenstoffreiche Borcarbide« (Grenzstöchiometrie: $B_{12}C_3$) dadurch ab, dass Boratome in den CBC- und/oder B_{12}-Baueinheiten durch Kohlenstoffatome ersetzt werden. Im schwarzen, rhomboedrischen, aus den Elementen gewinnbaren Siliciumborid α-SiB_3 ($SiB_{2.8-4.0} \mathrel{\widehat{=}} Si_{3.0-4.2}B_{12}$) ist die CBC-Einheit des Carbids B_{12}(CBC) durch eine SiSi-Einheit vertauscht; zusätzlich sind in B_{12}-Ikosaedern einige B- gegen Si-Atome ersetzt. Demgegenüber liegen im bernsteinfarbenen, oxidationsunempfindlichen, orthorhombischen, aus den Elementen in Ga-Schmelzen erzeugbaren β-SiB_3 ($Si_{1.0-0.8}B_{3.0-3.2} \mathrel{\widehat{=}} Si_4B_{12}$) Schichten dichtest-gepackter, untereinander verknüpfter B_{12}-Käfige vor, die sich mit Schichten aus gefalteten Si_4-Bicyclen vom Typus Si_4^{6-} (S. 1071) abwechseln, wobei die Si_4-Einheiten untereinander (Bildung parallel angeordneter $(Si_4)_x$-Zick-Zack-Stränge) und mit den B_{12}-Käfigen verbunden sind. Die Elementarzelle des aus den Elementen synthetisierbaren dunkelfarbigen Borids SiB_6 ($SiB_{5.7-6.1} \mathrel{\widehat{=}} Si_{2.1-2.0}B_{12}$) enthält B_{12} -Ikosaeder (20 B_3-Flächen), B_{15}-Ikosahexaeder (26 B_3-Flächen) sowie 8 Einzelatome (Si + B), wobei die B-Atome der Polyeder teilweise gegen Si-Atome vertauscht sind, und im Ikosahexaeder, das anstelle von 3 pentagonalen B_6-Pyramiden des Ikosaeders 3 hexagonale B_7-Pyramiden mit Si an der Spitze aufweist, zum Teil 1–3 Pyramidenspitzen unbesetzt vorliegen (in der ternären Phase BeB_3Al_x finden sich ausschließlich intakte Ikosahexaeder mit Be-Pyramidenspitzen). Das Natriumborid $Na_2B_{29} \mathrel{\widehat{=}} (Na + 2.5\,B)B_{12}$ baut sich aus B_{12}-Ikosaedern und Na- sowie B-Atomen, das Berylliumborid BeB_{12} aus B_{12}-Ikosaedern und Be-Atomen und das Aluminiumborid α-AlB_{12} aus B_{12}-Ikosaedern und Al-Atomen auf (β-AlB_{12} stellt keine reine binäre Phase dar). Das Bornitrid $B_{24}N$ hat die gleiche Struktur wie α-tetragonales Bor (Ersatz der einzelnen B-Atome durch N-Atome), während im Borphosphid $B_{12}P_2$, Borarsenid $B_{12}As_2$, Borsulfid $B_{12}S$ bzw. Boroxid B_{12}(OBO) CBC-Einheiten von B_{12}(CBC) durch P_2, As_2, S bzw. OBO substituiert sind (im Phosphid und Arsenid zum Teil Leerstellen; Grenzstöchiometrie: $B_{12}P_{1.8}$, $B_{12}As_{1.8}$).

1.1.4 Chemische Eigenschaften

Bor ist bis etwa 400 °C chemisch recht reaktionsträge und oberhalb etwa 1200 °C außerordentlich reaktiv. Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff entzündet sich amorphes Bor bei 700 °C und verbrennt zu Boroxid B_2O_3. Mit Chlor, Brom und Schwefel vereinigt es sich in der Hitze zu Borchlorid BCl_3 (oberhalb 400 °C), Borbromid BBr_3 (oberhalb 700 °C) bzw. Borsulfid B_2S_3. Bei Temperaturen oberhalb 900 °C bindet es Stickstoff unter Bildung von BN. Auch die Vereinigung mit Metallen erfolgt erst bei hohen Temperaturen (S. 1222), doch bilden sich mit fast allen Metallen Boride (s. unten).

Von siedender Flusssäure und Salzsäure wird Bor nicht angegriffen. Heiße konzentrierte Salpetersäure und Königswasser oxidieren fein verteiltes Bor zu Borsäure H_3BO_3. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt erst bei 250 °C, Phosphorsäure bei 800 °C ein. Bei Rotglut reduziert Bor Wasserdampf, bei sehr hohen Temperaturen selbst Kohlenoxid und Siliciumdioxid. Bor ist also bei sehr hohen Temperaturen ein starkes Reduktionsmittel. Dem entspricht auch sein negatives Reduktionspotential ($E^\circ = -0.890$ im sauren, -1.24 V im basischen Milieu). Beim Schmelzen mit Alkali wird Bor unter H_2-Entwicklung in Alkaliborate übergeführt (S. 1291).

Ähnlich inert wie B ist das Carbid B_4C, das etwa von geschmolzenem $KClO_3$ und von HNO_3 nicht angegriffen wird und mit Cl_2 sowie O_2 unterhalb 1000 °C nur langsam reagiert.

1.1.5 Verwendung

Bor wird technisch überwiegend in gebundener Form genutzt. Verwendung finden insbesondere Borsäure H_3BO_3, Dibortrioxid B_2O_3, Borax $Na_2B_4O_7 \cdot n\,H_2O$, Ammonium- und Kaliumborate $MB_5O_8 \cdot n\,H_2O$ (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab, bezogen auf B_2O_3) in der Glas- und Keramikindustrie (S. 1126), in der Waschmittelindustrie (S. 1294), zur Herstellung von Fluss-

und Lötmassen, Imprägnierungsmitteln, Herbiziden, Düngemitteln usw. Darüber hinaus nutzt man die hohe Temperatur- und chemische Beständigkeit sowie Härte von Metallboriden MB_2 und -carbiden wie B_4C sowie $B_{24}C$ (vgl. S. 1220) für Schleifzwecke und für Bauteile in der chemischen Industrie, der Raumfahrttechnik, für Brems- und Kupplungsbeläge, Panzerungen, kugelsichere Westen usw., den hohen Neutroneneinfangquerschnitte von ^{10}B in Kernreaktoren (Brennstäbe z. B. aus $^{10}B_4C$) und in der Nuklearmedizin (vgl. Anm.[1]). In elementarer Form dient amorphes Bor als Additiv in pyrotechnischen Mischungen sowie Raketentreibstoffen. Kristallisiertes Bor hoher Reinheit findet in der Halbleitertechnik Anwendung (Herstellung von Thermistoren; Dotierung von Si-Halbleitern). Durch Borfasern verstärkte Kunststoffe oder Leichtmetalle werden im Flug-, Raumfahrt- und Sport-Sektor eingesetzt.

1.1.6 Bor-Ionen, Boride

Überblick

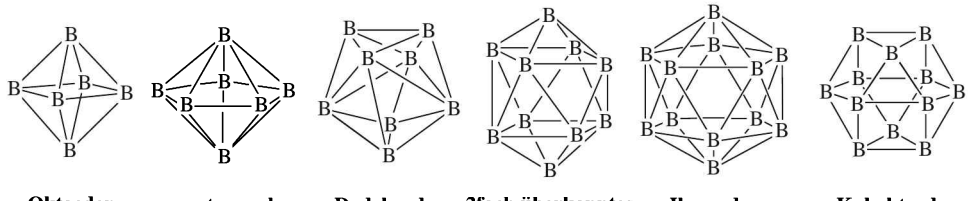
Bor tritt zum Unterschied von seinen Gruppenhomologen in Wasser nie als Kation E^{3+} auf, sodass sich seine wässerige Chemie weitgehend von der der letzteren unterscheidet. Anders als vom Kohlenstoff, seinem rechten Periodennachbarn, kennt man vom Bor bisher auch keine Verbindungen mit mehratomigen Kationen E_n^{m+}. In seinen Verbindungen mit Nichtmetallen – also Borverbindungen des Wasserstoffs (S. 1229), der Halogene (ohne At; S. 1279), der Chalkogene (ohne Po; S. 1287), der Pentele (ohne Sb, Bi; S. 1296) oder des Kohlenstoffs (S. 1313) – ist Bor allerdings mehr oder weniger positiv polarisiert.

In seinen Verbindungen mit den übrigen Elementen (Halbmetalle, Metalle) liegt Bor negativ polarisiert vor. Unter diesen Boriden (bekannt von allen Metallen und Halbmetallen mit Ausnahme von K, Rb, Cs, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Te, Po, At) enthalten die – bei nicht zu hohem Metallgehalt näherungsweise noch als Zintl-Phasen (S. 1069) aufzufassenden – Alkali- und Erdalkalimetallboride M_mB_n (vgl. nachfolgende Zusammenstellung) – extrem formuliert – mehratomige Anionen B_n^{m-}:

Li_5B_{4-5}, Li_2B_6, Li_3B_{14}; Na_3B_{20}, Na_2B_{29};
Be_5B, Be_4B, Be_2B, BeB_{12}; MgB_2, MgB_4; CaB_6; SrB_6; BaB_6.

Boride

Entsprechend der isoelektronischen Verwandtschaft von B^- mit C enthalten die Boride LiB bzw. MgB_2 kohlenstoffanaloge Boratomnetze (s. unten), während die borärmeren Boride Be_nB ($n = 4, 2$) isolierte Boratome aufweisen und sich die borreichen Alkali- und Erdalkalimetallboride, in welchen den B-Atomen weniger als eine negative Ladung zukommt, aus miteinander verknüpften Boratomkäfigen des Typus (Abb. 16.4a bis e) aufbauen.



Oktaeder (a) | **pentagonale Bipyramide** (b) | **Dodekaeder** (c) | **2fach überkapptes Antiprisma** (d) | **Ikosaeder** (e) | **Kuboktaeder** (f)

Abb. 16.4

Ähnlich wie im Falle der Carbide, Silicide, Nitride, Phosphide (s. dort) kennt man außer diesen salzartigen auch kovalente und metallartige Boride, die sich allerdings weniger auffällig in ihren Eigenschaften unterscheiden, sodass eine Abgrenzung sinnvollerweise unterbleibt.

Darstellung. Die Erzeugung der »Metallboride« erfolgt u. a. durch Erhitzen von Gemischen aus Metall und Bor, aus Metalloxid und Bor, aus Metalloxid und Borcarbid sowie aus Metalloxid und Reduktionsmitteln (insbesondere C, Mg, Al, aber auch Na, Ca, H_2) auf hohe Temperaturen (1000–2000 °C) oder durch anodische Reduktion von Metalloxid/Boroxid-Gemischen (Metallboraten) in geeigneten Schmelzen, z. B.:

$$Sc_2O_3 + 6\,B \xrightarrow[-\,B_2O_3]{1800\,^\circ C} 2\,ScB_2; \quad Eu_2O_3 + B_{12}C_3 \xrightarrow[-\,3\,CO]{1600\,^\circ C} 2\,EuB_6; \quad V_2O_5 + B_2O_3 + 8\,C \xrightarrow[-\,8\,CO]{} 2\,VB.$$

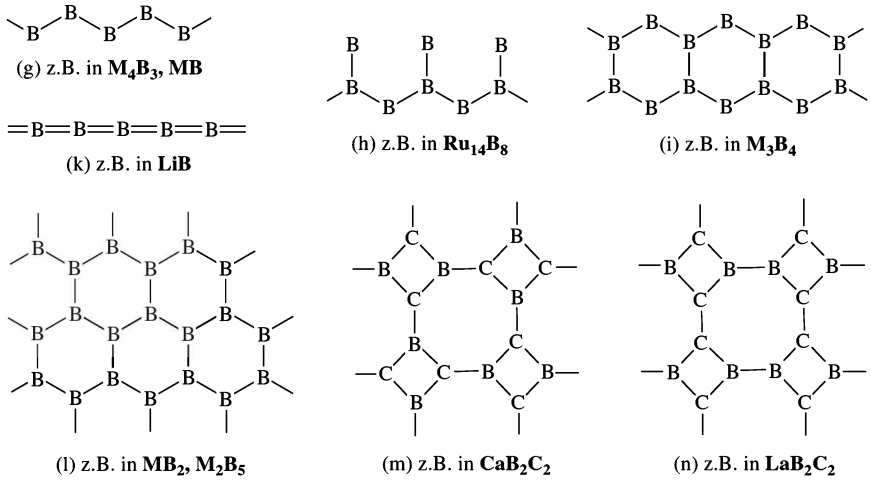
Auf diese Weise konnten von fast allen Metallen (für Ausnahmen s. oben) binäre Boride gewonnen werden (bisher über 200 Verbindungsbeispiele), deren Zusammensetzungen in weiten Grenzen variieren, wie folgende Beispiele (geordnet nach fallendem M/B-Verhältnis) zeigen: M_5B, M_4B, M_3B, M_5B_2, M_7B_3, **M_2B**, M_5B_3, M_3B_2, M_4B_3, **MB**, M_3B_4, M_2B_3, MB_2, M_2B_5, MB_3, **MB_4**, M_3B_{14}, **MB_6**, M_3B_{20}, MB_{10}, MB_{12}, M_2B_{29}, MB_{66} (Fettdruck: bevorzugte Typen mit über 75 %-igem Anteil an den Boriden). Die elektropositiveren Metalle (u. a. Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Metalle der III. Nebengruppe, Lanthanoide, Actinoide) bilden bevorzugt borreichere Boride, die übrigen (weniger elektropositiven) Metalle bevorzugt metallreichere Boride (MB_2-Boride existieren von Metallen beider Sorten).

Eigenschaften. Die den Carbiden ähnlichen Metallboride sind im Allgemeinen hart und besitzen oft bemerkenswerte Eigenschaften (z. B. hohen Schmelzpunkt, beachtliche elektrische Leitfähigkeit; MgB_2 wird unterhalb 39 K (!) supraleitend). Ihre chemische Widerstandsfähigkeit gegen Oxidation wächst mit dem Borgehalt. Nur die Boride stark elektropositiver Metalle (z. B. MgB_2) werden leichter oxidiert und von Wasser oder Säuren angegriffen (MgB_2 ist eine gebräuchliche Ausgangsverbindung zur Herstellung von Boranen und Übergangsmetallboriden). In den übrigen Fällen wächst die Säurebeständigkeit der Metallboride mit steigender Ordnungszahl der Metalle innerhalb einer Periode oder Gruppe.

Strukturen.

Boride mit niedrigem Borgehalt (M/B-Verhältnis ≥ 2). Metallboride mit höherem Metallgehalt wie M_4B (M z. B. Be, Mn), M_3B (M z. B. Tc, Re, Co, Ni, Pd), M_5B_2 (M z. B. Pd), M_7B_3 (M z. B. Tc, Re, Ru, Rh), M_2B (M z. B. Be, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Co, Rh, Ni) enthalten isolierte Boratome in (bis zu dreifach-metallüberkappten) trigonal-prismatischen, in tetragonal-antiprismatischen oder in kubischen Lücken zwischen Metallatomschichten (z. B. hat Ni_3B Cementit-, Be_2B Antifluoritstruktur; s. dort).

Boride mit mittlerem Borgehalt ($2 >$ M/B-Verhältnis $> 1/3$). In dem Maße in dem der Borgehalt wächst treten die Boratome zu »ein«- oder »zweidimensionalen Netzen« zusammen, nämlich zu »Hanteln« (z. B. Cr_5B_3, M_3B_2 mit M = V, Nb, Ta), zu »gewinkelten Ketten« (Abb. 16.5g) (z. B. M_4B_3 mit M = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni; MB mit M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Co, Ni), zu »verzweigten Ketten« (Abb. 16.5h) (z. B. $Ru_{14}B_8$), zu »Doppelketten« (Abb. 16.5i) (z. B. M_3B_4 mit M = V, Nb, Ta, Cr, Mn) oder zu »planaren (in einigen Fällen auch gewellten) Schichten« (Abb. 16.5l) (z. B. MB_2 mit M = Mg, Al, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, U, Np, Pu und M_2B_5 mit M = Ti, Mo, W). Die Boratome sind hierbei häufig in überkappten trigonal-prismatischen Lücken zwischen Metallatomschichten lokalisiert (Koordinationszahl der B-Atome einschließlich der M- und/oder B-Atomkappen = 9; vgl. z. B. Abb. 16.6a; BB-Abstände im Bereich 1.70–1.85 Å). Im Falle der Diboride MB_2 (analoges gilt für $M_{0.8}B_2$), die zu den am besten elektrisch leitenden, härtesten und höchst schmelzenden Boriden zählen, liefern die Metallatome formal die für die Ausbildung des Graphitnetzes erforderlichen Elektronen (B^- isoelektronisch mit C). Von



(g) z.B. in M_4B_3, **MB**

(k) z.B. in **LiB**

(h) z.B. in $Ru_{14}B_8$

(i) z.B. in M_3B_4

(l) z.B. in MB_2, M_2B_5

(m) z.B. in CaB_2C_2

(MgB_2C_2 enthält B_2C_2-Wabennetz)

(n) z.B. in LaB_2C_2

Abb. 16.5

Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die mechanisch stabilen, elektrisch leitenden, Li-aufnehmenden und -abgebenden Monoboride $LiB_{0.8-1.0} \mathrel{\widehat{=}} Li_5B_{4-5}$, deren B-Atome »lineare Ketten« (Abb. 16.5k) bilden, ummantelt von Li-Atomen. Der mittlere BB-Abstand liegt bei letzteren Boriden $[Li^+]_{1.25-1.00}[e^-]_{0.25-0.00}[B^-]_x$ mit 1.59 Å im Bereich kurzer BB-Doppelbindungen (isoelektronisch mit $[B^-]_x$-Ketten ist Polycarbin $[-C{\equiv}C-C{\equiv}C- \rightleftarrows =C=C=C=C=]$, das als Kohlenstoffmodifikation nicht existiert). In den weiter oben erwähnten Monoboriden MB mit gewinkelten B-Atomketten verhalten sich die Boratome formal analog Chalkogenatomen (B^{3-} isoelektronisch mit S, Se, Te).

Ersetzt man in Erdalkalimetalldiboriden $M^{II}B_2$ die Hälfte der B- gegen C-Atome und reduziert zugleich den Anteil der M^{II}-Atome auf die Hälfte, so gelangt man zu isoelektronischen Carbaboriden (Boracarbiden) der Zusammensetzung $M^{II}B_2C_2$. Tatsächlich weist der anionische Teil von LiBC sowie MgB_2C_2 wie der von MgB_2 eine wabennetzförmige Schichtstruktur auf, wogegen die Schichten von CaB_2C_2 im Sinne von Abb. 16.5m aus miteinander kondensierten B_2C_2-Vier- und B_4C_4-Achtringen bestehen (die gleiche Struktur besitzt LaB_2C_2, doch enthalten die Schichten nicht abwechselnd B- und C-Atome, sondern gemäß Abb. 16.5n abwechselnd B_2- und C_2-Baueinheiten).

Boride mit hohem Borgehalt (M/B-Verhältnis $> 1/3$) enthalten Bor in Form »dreidimensionaler Netzwerke« (»Raumstrukturen«). So entspricht die Struktur der Hexaboride MB_6 (M z. B. Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Zr, Lanthanoide, Actinoide) der CsCl-Struktur, in welcher B_6-Oktaeder (Abb. 16.6a) und Metallkationen die Stellen der Chlorid- und Cäsium-Ionen einnehmen. Die B_6-Oktaeder sind dabei untereinander über ihre sechs Ecken nach allen drei Richtungen des Raumes mit je sechs anderen B_6-Oktaedern zu einer starren Raumstruktur vernetzt, in deren polyedrischen Lücken die Metallionen eingebettet sind (vgl. Abb. 16.6b; intra-/interpoly-edrische BB-Abstände 1.76/1.71 Å; die Koordinationszahl von M beträgt 24). Aufgrund der Unbeweglichkeit des Bornetzes sind die Kristallgitterkonstanten der Hexaboride unabhängig vom Metallionendurchmesser etwa gleich; auch zeigen die Hexaboride einen sehr kleinen Ausdehnungskoeffizient. Formal gehen auf jedes B_6-Oktaeder der Hexaboride zwei Elektronenladungen vom Metallatom über, welchem dann $14 = 2n + 2$ Gerüstelektronen zukommen (2 von jedem B-Atom + $2\,e^-$; jeweils 1 Borelektron wird für die kovalente Bindung zum B-Atom eines benachbarten B-Oktaeders benötigt: n = Zahl der Clusterelektronen). Gemäß den »Wade'schen Regeln« (vgl. S. 1071, 1235) kommt damit den B_6-Einheiten eine *closo*-Struktur (= Oktaeder) zu. Die Erdal-

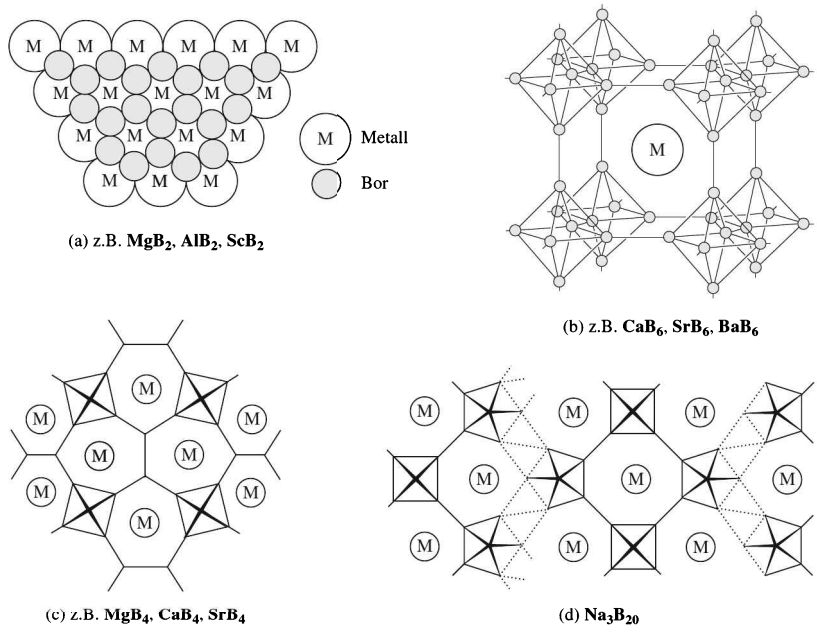


Abb. 16.6 (a) Struktur der Boride MB_2 mit M = Mg, Al, Sc usw. (abwechselnd Metall- und Boratomschichten). – (b) Struktur der Boride MB_6 mit M = Ca, Sr, Ba. – (c) Struktur der Boride MB_4 mit M = Mg, Ca, Sc usw. (Projektion). – (d) Struktur des Borids Na_3B_{20} (Projektion).

kalimetallhexaboride $[M^{2+}][B_6^{2-}]$ stellen demgemäß entsprechend ihrem Bau »salzartige« Nichtleiter, die Boride $[M^{3+}][e^-][B_6^{2-}]$ sowie $[M^{4+}][e^-]_2[B_6^{2-}]$ demgegenüber »metallartige« Leiter dar. Gleiche Struktur wie die Boride $M^{II}B_6$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) hat das Borid Li_2B_6 (= »Triborid« LiB_3), nur besetzen jeweils zwei Lithiumkationen statt eines Erdalkalimetallkations die Lücken zwischen dem Raumnetzverband aus B_6-Oktaedern. Offensichtlich lassen sich Paare schwererer Alkalimetallkationen aus Platzgründen nicht mehr in den Lücken zwischen den B_6-Oktaedern unterbringen, weshalb man keine Boride MB_3 mit M = Na bis Cs kennt. Doch existieren Carbaboride M^IB_5C (M^I = Na, K), die mit $M^{II}B_6$ isoelektronisch sind und die gleiche Struktur wie letztere Boride aufweisen (vgl. Abb. 16.6b, B_5C anstelle von B_6 mit statistisch verteilten C-Atomen).

Bei den Tetraboriden MB_4 (M z. B. Mg, Ca, Sc, Y, La, Mo, W, Lanthanoide, Actinoide) liegen im Sinne von Abb. 16.6c Stränge miteinander verknüpfter B_6-Oktaeder vor, die über $\rangle B-B\langle$-Gruppen zu einem Raumnetzwerk verbunden sind (jede B_2-Gruppe verbrückt in Ebenen senkrecht zu den Oktaedersträngen jeweils vier B_6-Oktaeder; CrB_4 und UB_4 haben andere Strukturen; vgl. auch SiB_{3-12}, S. 1221). In Li_3B_{14} ($\approx$ Pentaborid) bzw. Na_3B_{20} ($\approx$ Heptaborid) besteht das Boratomraumnetzwerk aus miteinander verknüpften anionischen B_8- und B_{10}-Käfigen (Abb. 16.4c, d) in ersterem und anionischen B_6- und B_7-Käfigen (Abb. 16.4a, b) in letzterem Falle (Alkalimetallkationen in den Lücken des Boratom-Raumnetzes). Hierbei sind in Na_3B_{20} gemäß Abb. 16.6d die B_6-Oktaeder sowie trigonalen B_7-Bipyramiden zu – senkrecht zur Papierebene verlaufenden – Strängen verbunden, welche ihrerseits über BB-Zwei- sowie Dreizentren-Zweielektronenbindungen zu einem Raumverband verknüpft sind.

Die Dodecaboride MB_{12} von Nebengruppenmetallen (M z. B. Sc, Y, Zr, Lanthanoide, Actinoide) besitzen einen kubischen Bau nach Art der NaCl-Struktur, bei dem anionische B_{12}-Kuboktaeder (Abb. 16.4f) und Metallkationen die Stellen der Chlorid- und Natriumionen einnehmen, wobei die B_{12}-Cluster ihrerseits durch kovalente Bindungen untereinander verknüpft sind. Demgegenüber leiten sich die Decaboride von Hauptgruppenmetallen von den einfachen

Bormodifikationen ab und enthalten Packungen anionischer B_{12}-Ikosaeder (Abb. 16.4e), deren Lücken durch Metallatome (M z. B. Li, Na, Be, Al, Si, aber auch B, C, P, As) gefüllt werden (z. B. $Na_2B_{29} = (2\,Na + 5\,B)(B_{12})_2$, BeB_{12}, AlB_{30}, AlB_2, α-AlB_{12}, $Li_2B_{12}C_2 \mathrel{\widehat{=}} (2\,Li + CC)(B_{12})$, $LiB_{13}C_2 \mathrel{\widehat{=}} (Li + CBC)(B_{12})$; Näheres S. 1220).

Verwendung. Viele Diboride stellen äußerst harte, chemisch indifferente, nicht flüchtige, hitzebeständige Stoffe dar mit hohen Schmelzpunkten (z. B. > 3000 °C im Falle ZrB_2, HfB_2, NbB_2, TaB_2) und elektrischen Leitfähigkeiten, welche häufig die der Metalle übersteigen (z. B. ist TiB_2 fünfmal leitfähiger als Ti). Man verwendet sie deshalb für Ofenauskleidungen, Turbinenschaufeln, Hitzeschilder, Raketenspitzen, Hochtemperaturreaktoren, Schmelztiegel, Verdampfungsgefäße, Pumpenlaufräder, Thermoelementverkleidungen. Denkbar wäre die Nutzung als Hochtemperaturelektroden sowie die von MgB_2 als Supraleiter.

1.1.7 Bor in Verbindungen

Das Bor verwirklicht insbesondere in seinen Wasserstoff- und organischen Verbindungen (S. 1229, 1313) eine singuläre Vielfalt von Bindungssituationen.

Oxidationsstufen. Bor ist in seinen Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern überwiegend dreiwertig und weist die Oxidationsstufe +III auf (z. B. in B_2H_6, BF_4^-, B_2O_3, BN). Zweiwertig tritt es mit der Oxidationsstufe +II u. a. in den Verbindungen B_2F_4, $B_2(OH)_4$, $B_2(NMe_2)_4$, einwertig mit der Oxidationsstufe +I in B_4Cl_4, $B_6(NMe_2)_6$ sowie in – instabilen, nur bei hohen Temperaturen stabilen und bei sehr tiefen Temperaturen in der Matrix metastabilen – »Borylenen« (»Borandiylen«) wie BF, BCl, B_2O auf. Man kennt aber auch Verbindungen, in denen Bor keine ganzzahlige positive Oxidationsstufe zukommt (vgl. höhere Borane). Analoges gilt – mit umgekehrtem Vorzeichen der Oxidationsstufen – für Verbindungen des Bors mit elektropositiveren Bindungspartnern (vgl. Metallboride).

Koordinationszahlen. Bor betätigt in seinen Verbindungen die Koordinationszahlen eins (z. B. in matrixisoliertem BF), zwei (linear in gasförmigem O=B−B=O, gewinkelt in gasförmigem BF_2), drei (trigonal-planar in BF_3, $B(OR)_3$, $B(NR_2)_3$, B_2Cl_4), vier (tetraedrisch in BF_4^-, H_3BNMe_3, B_4Cl_4), fünf (quadratisch-pyramidal in B_5H_9, $B_6H_6^{2-}$), sechs (pentagonal-pyramidal in B_6H_{10}, $B_7H_7^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$; oktaedrisch in β-rhomboedrischem Bor BB_{104}), sieben (z. B. in $B_{11}H_{11}^{2-}$), acht (kubisch in Be_2B, antikubisch in Ni_2B), neun (dreifach überkappt-trigonal-prismatisch in Re_3B). Besonders häufig treten die Koordinationszahlen drei und vier auf.

Bindungen mit einwertigen Gruppen X. Als Element der dritten Hauptgruppe des Periodensystems besitzt das Bor drei Außenelektronen. Seine Verbindungen mit einwertigen Gruppen X haben infolgedessen die Zusammensetzung BX_3 (planare Moleküle mit sp^2-hybridisiertem Bor und XBX-Winkeln von 120°). In ihnen kommt dem Boratom nur ein Elektronensextett zu. Daher erstrebt es auf drei verschiedenen Wegen eine Valenzabsättigung unter Ausbildung eines Elektronenoktetts: durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen, durch Dreizentrenbindungen, durch Adduktbildung:

(i) Der erste Weg, die Ausbildung von π-Bindungen, wird z. B. bei den Borhalogeniden, Borsäureestern und Borsäureamiden, also Verbindungen BX_3 mit freien Elektronenpaaren an X (X z. B. gleich F, OR oder NR_2) eingeschlagen, bei welchen gemäß Abb. 16.7 (X z. B. F) ein freies p-Elektronenpaar des Halogens, Sauerstoffs oder Stickstoffs zur Auffüllung des vierten, noch unbesetzten p-Orbitals am Boratom dient. Da sich alle drei Substituenten X in Resonanz

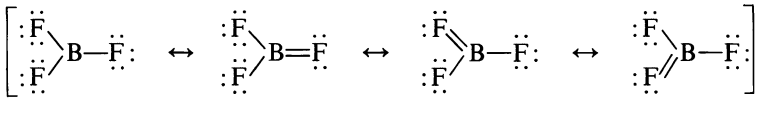


Abb. 16.7

Tab. 16.1

Bindungslänge in		BF_3	BCl_3	BBr_3	$B(OMe)_3$	$B(NHMe)_3$	BMe_3
gefunden (Å)		1.30	1.73	1.87	1.38	1.41	1.56
berechnet aus Radien	B–X	1.46	1.81	1.96	1.48	1.52	1.59
	B=X	1.26	1.61	1.76	1.28	1.32	1.39

(vgl. S. 1025) an dieser Bindungsbeziehung beteiligen, beobachtet man somit im Mittel einen Bindungsgrad $1^1/_3$ zwischen sp^2-hybridisiertem Bor (Koordinationszahl 3) und X. Dies kommt in einer Verkürzung der Bindung im Vergleich zu dem für eine einfache BX-Bindung zu erwartenden Wert zum Ausdruck (s. Tab. 16.1).

(ii) Im Falle des BX_3-Moleküls BH_3, in welchem zum Unterschied vom BF_3 eine Valenzstabilisierung infolge fehlender freier Elektronenpaare an X nicht möglich ist, hilft sich das Boratom durch Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen (S. 393), indem gemäß Abb. 16.8 zwei Wasserstoffatome als Brücke zwischen zwei Boratomen ihr Elektronenpaar nicht nur mit einem, sondern noch mit einem zweiten Boratom teilen (S. 178). Auch zwischen drei Boratomen ist eine solche Dreizentrenbindung möglich (S. 1236). Letzterer Fall findet sich namentlich bei den höheren Borwasserstoffen (S. 1250), beim elementaren Bor (S. 1218), bei den Metallboriden (S. 1222) und einer Reihe von Borsubverbindungen, d. h. Verbindungen, in denen die Oxidationsstufe des Boratoms unter (lat. sub) der Zahl III liegt (S. 1284, 1290, 1307). Eine ebenfalls denkbare Dimerisierung von BMe_3 und anderen Bortriorganylen unterbleibt wohl aus sterischen Gründen.

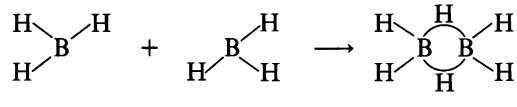


Abb. 16.8

(iii) Statt durch innermolekularen (intramolekularen) Valenzausgleich wie in (i) und (ii) kann die Achterschale für das Boratom in BX_3-Molekülen auch außermolekular (intermolekular) durch Anlagerung von Donormolekülen D mit freiem Elektronenpaar und Ausbildung einer σ-Bindung (Übergang der sp^2- in eine sp^3-Hybridisierung) erreicht werden (s. Abb. 16.9). (D z. B. = NR_3, OR_2, OR^-, F^-, H^-; die Wiedergabe des Bindungssymbols ← ist dann vertretbar, wenn die betreffende koordinative Bindung leichter als die übrigen σ-Bindungen spaltbar ist). Dementsprechend sind die Borverbindungen BX_3 Lewis-Säuren, wobei die Lewis-Acidität etwa der Halogenide BX_3 gegenüber Lewis-Basen in der Richtung $BF_3 < BCl_3 < BBr_3$ zunimmt, da in gleicher Richtung die Neigung der Halogenatome zur Ausbildung von π-Bindungen mit dem Boratom abnimmt, sodass die Elektronenpaarlücke am Bor im Falle des Borfluorids durch die in (i) behandelte π-Rückbindung am stärksten »ausgefüllt« wird. $B(OR)_3$ und $B(NR_2)_3$ sind aus dem gleichen Grunde wesentlich schwächere Lewis-Säuren als die Borhalogenide BX_3, da die B–O- und B–N-Bindung in weit stärkerem Maße als die B–F-Bindung zu $p_\pi p_\pi$-Bindungen

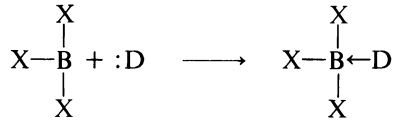


Abb. 16.9

neigt (allerdings spielen hier auch induktive und sterische Effekte eine Rolle; bzgl. eines Vergleichs der Lewis-Acidität von BF_3 und BH_3 vgl. S. 276). Da in den aus BX_3 und D gebildeten Addukten BX_3D wegen Erreichung der Achterschale am Bor keine zusätzlichen π-Bindungen mehr erforderlich sind, entsprechen hier die Längen der Bindungen zwischen sp^3-hybridisiertem Bor (Koordinationszahl 4) und D dem Werte einer Einfachbindung (z. B. r_{BF} in BF_4^- = 1.43 Å; $r_{BF/BO}$ in $BF_3(OMe_2)$ = 1.40/1.50 Å).

Auch durch Dimerisierung (bzw. Oligo- oder Polymerisierung) einer Borverbindung BX_3, deren Gruppen X noch freie Elektronenpaare aufweisen, lässt sich die Bor-Elektronenschale vervollständigen (s. Abb. 16.10).

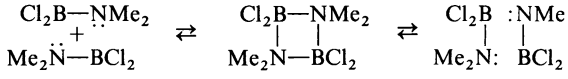


Abb. 16.10

Bezüglich der hier möglichen Gleichgewichte zwischen monomeren (intramolekular durch $p_\pi p_\pi$-Bindung abgesättigten) und dimeren (intermolekular durch σ-Bindung abgesättigten) Molekülen, vgl. S. 1302.

Bindungen mit zweiwertigen Gruppen Y. Borverbindungen X−B=Y, in welchen Bor neben einer einwertigen Gruppe X eine zweiwertige Gruppe Y trägt, sind kinetisch bezüglich einer Di-, Tri- bzw. Polymerisierung erheblich instabiler als entsprechende Kohlenstoffverbindungen X_2C=Y bzw. Y=C=Y und lassen sich im allgemeinen nicht isolieren, es sei denn, die Mehrfachbindung wäre durch raumbeanspruchende Gruppen X und Y abgeschirmt und/oder das Bor-Elektronensextett durch Elektronenabgabe seitens der Gruppen X und Y formal zum Elektronenoktett ergänzt:

$$[:X-B=Y: \longleftrightarrow X=B=Y: \longleftrightarrow :X-B\equiv Y:]$$

Als Beispiel seien die Borene Tbt−B=Y (Tbt = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$; Y = O, S; vgl. S. 1289), *t*Bu−B=N−*t*Bu (vgl. S. 1305) und *t*Bu−B=$C(SiMe_3)_2$ (S. 1320) sowie die Diborene $R_2N-B=B-NR_2$ (R = *i*Pr, iBu, 2,6-$NC_5H_8Me_2$) genannt (Diborene RB=BR, denen ein Triplett-Grundzustand zukommen sollte, ließen sich bisher nicht isolieren).

Clusterverbindungen. Die Neigung von Bor zur Bildung von BB-Bindungen ist zwar schwächer ausgeprägt als beim rechten Periodennachbarn, dem Kohlenstoff, aber viel größer als beim Gruppennachbarn, dem Aluminium. Demgemäß bildet Bor – anders als Aluminium – u. a. zahlreiche allotrope Modifikationen (S. 1218), Boride (s. unten), höhere Borane (S. 1250), Borsubhalogenide (S. 1284) mit Bor-Atomclustern.

Schrägbeziehung Bor/Silicium. Gemäß der »Schrägbeziehung« im Periodensystem (S. 155) ist das nichtmetallische Bor (Ladung/Radius für B^{3+} = 3 : 0.20 = 15) – abgesehen von der Wertigkeit – dem nichtmetallischen Silicium (Ladung/Radius = 4 : 0.41 = 10) in der IV. Hauptgruppe ähnlicher als dem höheren, metallischen Element-Homologen Aluminium (Ladung/Radius = 3 : 0.50 = 6), das seinerseits gemäß der Schrägbeziehung mehr dem metallischen Beryllium gleicht (vgl. S. 1433). Einige dieser Ähnlichkeiten seien hier herausgegriffen (bzgl. eines Vergleichs von B mit Al vgl. S. 1336).

(i) Analog den Siliciumwasserstoffen Si_nH_{2n+2} existieren zahlreiche, gleichfalls flüchtige, oxidationsempfindliche, niedermolekulare Borwasserstoffe B_nH_{n+4} und B_nH_{n+6}, während vom Aluminium nur ein einziges, nichtflüchtiges, hochpolymeres Hydrid $(AlH_3)_x$ bekannt ist.

(ii) BCl_3 ist wie $SiCl_4$ flüssig, monomer und leicht hydrolysierbar, während $AlCl_3$ fest, polymer und weit weniger hydrolyseempfindlich ist.

(iii) B_2O_3 und SiO_2 bilden schwierig zu kristallisierende, feuerbeständige Gläser und lösen als Säureanhydride Metalloxide unter Bildung salzartiger Borate bzw. Silicate auf, die ihrerseits – wie etwa die kettenförmigen Metaborate und -silicate oder die isomorphen Mischungen von Alkali-Erdalkali-boraten und -silicaten (in Form der Turmaline (S. 1115)) zeigen – analoge Strukturen besitzen. Al_2O_3 ist dagegen gut kristallisierbar und bildet als amphoteres Anhydrid sowohl mit basischen Metalloxiden als auch sauren Nichtmetalloxiden »Salze«.

(iv) $B(OH)_3$ und $Si(OH)_4$ kondensieren zu höhermolekularen Säuren und lösen sich nur in Basen, nicht in wasserhaltigen Säuren. $Al(OH)_3$ neigt weit weniger zur Kondensation und löst sich als amphoteres Hydroxid sowohl in Säuren als auch in Basen.

(v) Bor und Silicium stellen harte, schlecht leitende, hochschmelzende Halbmetalle dar, Aluminium ist dagegen ein dehnbares, gut leitendes, wesentlich niedriger schmelzendes Metall.

1.2 Wasserstoffverbindungen des Bors

i **Geschichtliches.** Borwasserstoffe wurden bereits im 19. Jahrhundert verschiedentlich durch Protolyse von Metallboriden erhalten, aber weder korrekt analysiert noch identifiziert. Erst die ab 1912 durchgeführten Untersuchungen von Alfred Stock (1876–1946) erhellten den Charakter, die Stöchiometrie und die Reaktivität der betreffenden Stoffe. Gestützt auf Röntgenstrukturuntersuchungen ab 1948 (die durch K. Hedberg und V. Schomaker geklärte B_2H_6-Struktur wurde 1921 von W. Dilthey postuliert) sowie Überlegungen von H. C. Longuet-Higgins entwickelten dann William L. Lipscomb (Nobelpreis 1976, im Jahre des Hundersten Geburtstages von Alfred Stock) ab 1951 ein brauchbares Bindungsmodell für die Borwasserstoffe, K. Wade, R. E. Williams, R. W. Rudolph sowie D. M. P. Mingos ab 1971 Elektronenabzählregeln zur Clusterstrukturvorhersage.

i **Physiologisches.** Die flüchtigen Borane sind für den Menschen giftig und erzeugen – eingeatmet – Übelkeit, Kopfweh, Magengeschwüre. Weder aus Erfahrungen mit Menschen noch aus Tierversuchen liegen bisher hinreichende Informationen für die Aufstellung von MAK-Werten für Borane vor.

1.2.1 Überblick

Systematik

Das Anfangsglied der Verbindungsgruppe der Borwasserstoffe (»Borane«) (siehe Geschichtliches) besitzt in Übereinstimmung mit der Außenelektronenzahl drei des Boratoms die Zusammensetzung BH_3. Seine Molekülmasse entspricht aber nicht der monomeren Formel BH_3, sondern der dimeren Formel $B_2H_6 = (BH_3)_2$ (monomeres BH_3 ist nur als Reaktionszwischenprodukt nachweisbar). Wie auf den Seiten S. 178 und S. 1236 näher erläutert wird, erreicht das Bor durch die BH_3-Dimerisierung ein Elektronenoktett in seiner Außenschale. In analoger Weise kommen auch die höheren Borwasserstoffe[3] (formal) durch Zusammenlagerung gleicher oder verschiedener, für sich alleine nicht existenzfähiger, nachfolgend wiedergegebener homologer Verbindungen B_nH_{n+2} ($n = 2,3,4,\ldots$) des Borans BH_3 ($n = 1$) zustande. Die treibende Kraft hierfür besteht wieder im Erlangen eines Elektronenoktetts für jedes B-Atom (s. Abb. 16.11).

[3] Nomenklatur (vgl. Anh. VIII). Die Bezeichnung (»Nomenklatur«) der neutralen Borwasserstoffe erfolgt so, dass man vor dem Wortstamm »boran« die Zahl der B-Atome durch einen griechischen Zahlenwert angibt. Die Zahl der H-Atome fügt man als arabische Ziffern dem Wortstamm in Klammern an (vgl. Tab. 16.2; bezüglich der Vorsilben *closo*, *nido*, *arachno*, *hypho*, *conjuncto* vgl. weiter unten). Die anionischen Borwasserstoffe werden noch gelegentlich als »Boranate« bezeichnet (z. B. $B_3H_8^-$ = Triboranat; $B_{12}H_{12}^{2-}$ = Dodecaboranat). Rationell sind sie jedoch als Komplexverbindung zu behandeln und als »Hydridoborate« (häufig kurz: »Hydroborate«) zu benennen. Die Ladung des Komplexions kann man dem Komplexnamen in Klammern anfügen (z. B.: $B_3H_8^-$-Octahydridotriborat(1-) bzw. Octahydrotriborat(1-), $B_{12}H_{12}^{2-}$ = Dodecahydridododecaborat(2-) bzw. Dodecahydridodecaborat(2-)). Zur Numerierung der Boratome in Boranen und Hydridoboraten projiziert man die Borwasserstoffe auf die Papierebene und zählt im Uhrzeigersinn zunächst die inneren, dann die äußeren Boratome (vgl. Abb. 16.12 und nachfolgende Abbildungen).

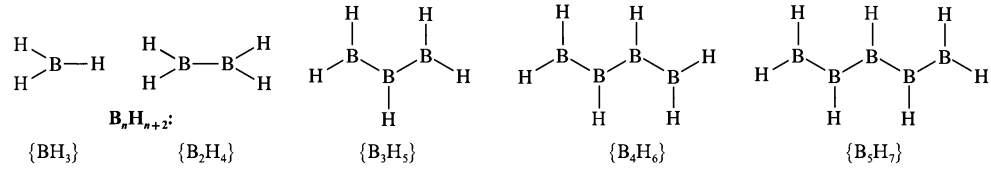


Abb. 16.11

Und zwar vereinigen sich bevorzugt entweder zwei oder drei Einheiten B_nH_{n+2} zu einem Boranmolekül, wobei die Borwasserstoffreihen B_nH_{n+4} ($= B_{n'}H_{n'+2} \cdot B_{n''}H_{n''+2}$; $n = n' + n''$) und B_nH_{n+6} ($= B_{n'+2} \cdot B_{n''}H_{n''+2} \cdot B_{n'''}H_{n'''+2}$; $n = n' + n'' + n'''$) resultieren:

B_nH_{n+4}: B_2H_6, {B_3H_7}, {B_4H_8}, B_5H_9, B_6H_{10}, B_8H_{12}, {B_5H_{13}}, $B_{10}H_{14}$, $B_{11}H_{15}$, $B_{12}H_{16}$, $B_{14}H_{18}$, $B_{16}H_{20}$, *syn*- sowie *anti*- $B_{18}H_{22}$;

B_nH_{n+6}: {B_3H_9}, B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_7H_{13}, B_8H_{14}, *n*- sowie *i*-B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$, $B_{13}H_{19}$, $B_{14}H_{20}$, $B_{20}H_{26}$.

Darüber hinaus existieren auch Verbindungen der Reihen B_nH_{n+8} und B_nH_{n+10} (formal zusammengesetzt aus vier oder fünf Einheiten B_nH_{n+2}) sowie ein wasserstoffarmes Hydrid $B_{20}H_{16}$:

B_nH_{n+8}: B_6H_{14}, B_8H_{16}, B_9H_{17}, $B_{10}H_{18}$, $B_{14}H_{22}$, $B_{15}H_{23}$, $B_{30}H_{38}$;
B_nH_{n+10}: B_8H_{18}, $B_{26}H_{36}$, $B_{40}H_{50}$.

Die nur als Intermediate nachweisbaren »klassisch« gebauten Borane B_nH_{n+2} stabilisieren sich im Falle von B_2H_4 durch Hyperkonjugation (vgl. S. 1322), im Falle von B_3H_5, B_4H_6, B_5H_7 durch Ausbildung intramolekularer Bindungsbeziehungen (vgl. S. 1323, 1326, 1327). Sie werden nach Substitution von H gegen NR_2-Gruppen, die »Rückbindungen« eingehen können, isolierbar (S. 1307).

Von den isolierbaren sowie einigen nicht isolierbaren Boranen B_nH_{n+m} ($n = 1,2,3,\ldots$; $m = 2,4,6,\ldots$) leiten sich eine Reihe, durch ein- oder mehrfachen Protonenentzug hervorgehende Hydridoborate ab[3], z. B.: B_nH_{n+2} (unbekannt) $\longrightarrow$ $B_nH_{n+1}^-$ $\longrightarrow$ $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12); $B_{11}H_{15}$ $\longrightarrow$ $B_{11}H_{14}^-$ $\longrightarrow$ $B_{11}H_{13}^{2-}$ $\longrightarrow$ $B_{11}H_{12}^{3-}$ (man kennt darüber hinaus ein durch Protonenaddition an ein Boran gebildetes Boran-Kation: B_6H_{10} $\longrightarrow$ $B_6H_{11}^+$). Die Hydridoborate lassen sich formal auch als Hydrid-Addukte wasserstoffärmerer Borane beschreiben, wobei H^- vielfach durch Donoren wie R_2O, R_2S, R_3N, R_3P unter Bildung von Boran-Donoraddukten ersetzbar ist, z. B.: $B_3H_8^-$ $\longrightarrow$ $B_3H_7 \cdot D$ $\longrightarrow$ $B_3H_6 \cdot 2\,D^+$). Auch ein Ersatz von H^- durch andere Anionen wie Hal^-, CN^-, NCS^- ist möglich.

Strukturen

Wie bereits besprochen (S. 1227), ist im Diboran B_2H_6 jedes Boratom verzerrt tetraedrisch mit zwei einbindigen Endwasserstoffatomen sowie zwei zweibindigen Brückenwasserstoffatomen verknüpft, wobei die beiden BH_4-Tetraeder einen Doppeltetraeder mit gemeinsamer Kante bilden (Abb. 16.12). Demgemäß liegen die end- und brückenständigen H-Atome von B_2H_6 in verschiedenen, zueinander senkrecht angeordneten Ebenen. Auf der gemeinsamen Schnittkante befinden sich die beiden B-Atome, welche außer durch die beiden Brückenwasserstoffatome auch durch eine schwache Bor-Bor-Bindung verknüpft sind (BB-Abstand: gefunden 1.77 Å; ber. für die Einfachbindung 1.64 Å).

In den Polyboranen sind die B-Atome zu einseitig geöffneten (gegebenenfalls untereinander verknüpften, s. unten) Boratomkäfigen verbunden, wie in Abb. 16.12 anhand räumlicher Moleküldarstellungen (»Strukturformeln«) bisher isolierter, nicht miteinander verknüpfter Borane B_nH_{n+4} sowie B_nH_{n+6} veranschaulicht ist. Alle Boratome tragen jeweils ein endständiges

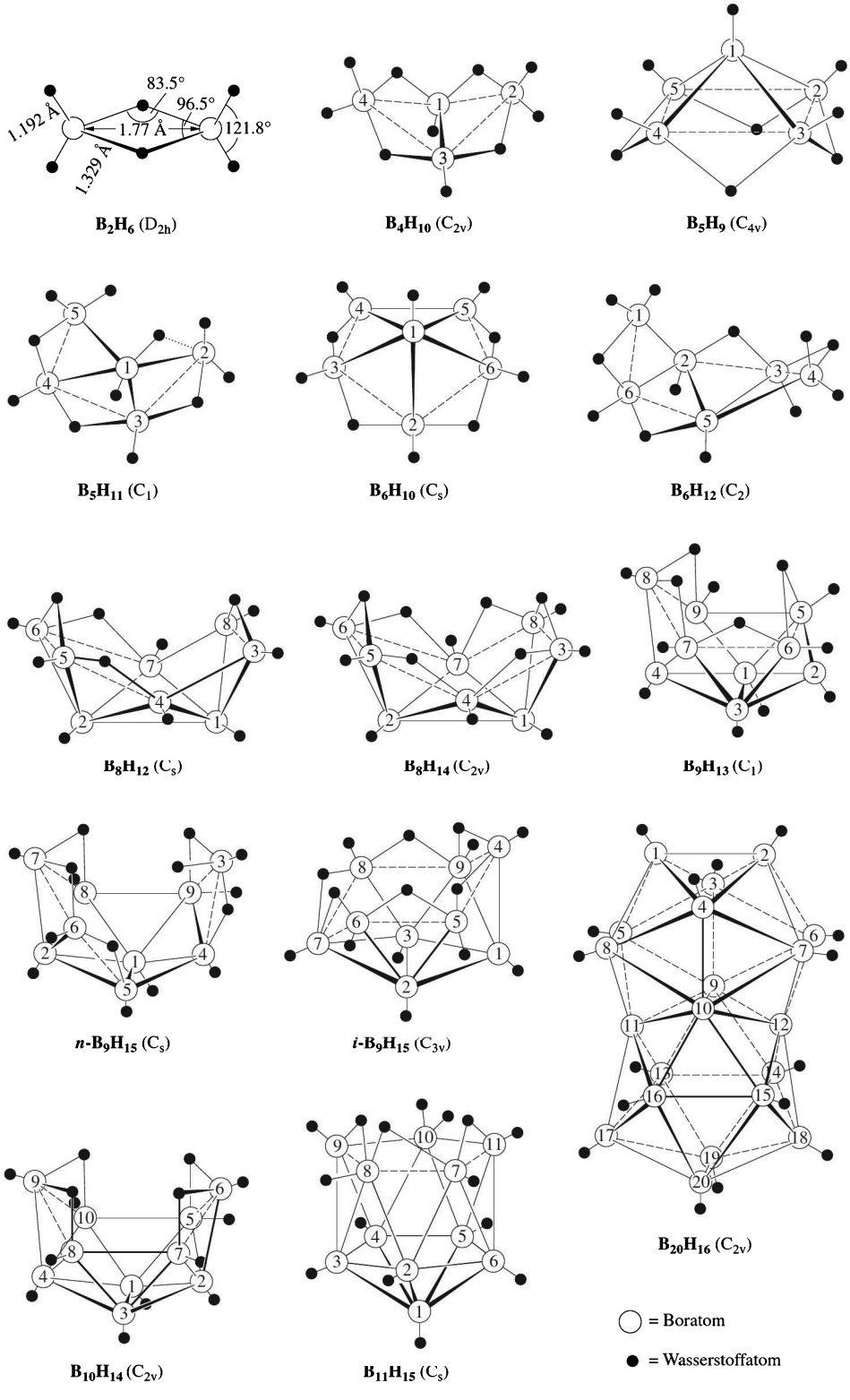


Abb. 16.12 Strukturen isolierter *nido*- und *arachno*-Borane sowie $B_{20}H_{16}$ (in Klammern Molekülsymmetrie; die Struktur von *hypho*-B_8H_{16} ist nicht in Einzelheiten geklärt). Die Striche zwischen B und B stellen Konnektivitäten, die Striche zwischen B und H Bindungen dar.

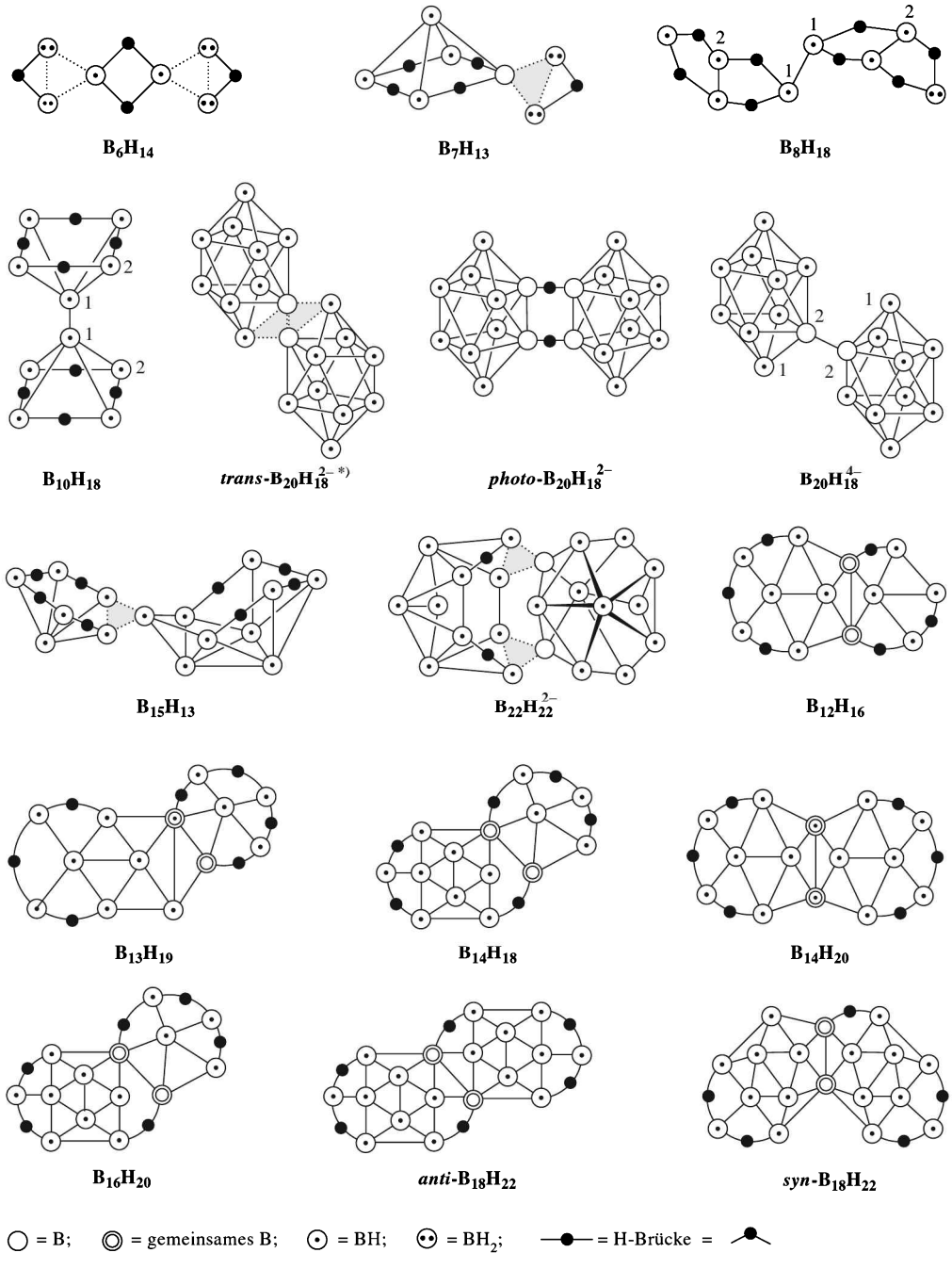


Abb. 16.13 Struktur- bzw. Projektionsformeln einiger neutraler oder geladener *conjuncto*-Borane. Die Striche zwischen B und B stellen Konnektivitäten, die Striche zwischen B und H Bindungen dar. *) Man kennt auch ein *cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$, das aus den *trans*-Isomeren durch Drehung einer $B_{10}H_9$-Untereinheit um 180° hervorgeht.

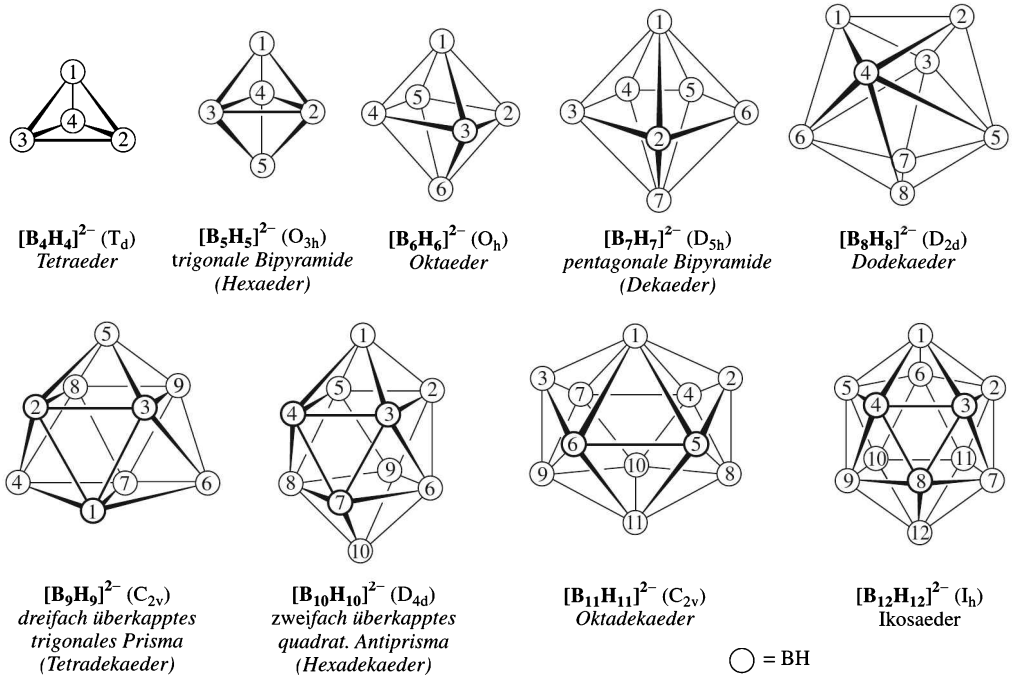


Abb. 16.14 Deltapolyeder mit 4–12 Ecken sowie zugleich Strukturen der *closo*-Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ (n = 6–12; $B_3H_3^{2-}$, $B_4H_4^{2-}$, $B_5H_5^{2-}$ sowie $B_{>12}H_{>12}^{2-}$ existieren nur in Form von Derivaten).

H-Atom, die Boratome an der Käfigöffnung zusätzlich brückenbildende H-Atome und/oder bei einigen Boranen ein weiteres endständiges H-Atom (vgl. Abb. 16.12). Eine Ausnahme bildet der Borwasserstoff $B_{20}H_{16}$ (Abb. 16.12), dem ein geschlossener Käfig von 20 B-Atomen zugrunde liegt, von denen vier wasserstofffrei sind.

In den neutralen sowie geladenen Polyboranen haben die B-Atome meist 4 oder 5, selten 2, 3, 6 oder 7 Bornachbarn. Die BB-Abstände liegen im Bereich 1.6–2.0 Å, und zwar < 1.75 Å bzw. 1.75–1.85 Å bzw. > 1.85 Å, sofern die an der Bindung beteiligten B-Atome 4 bzw. 5 Bornachbarn haben bzw. durch H verbrückt sind.

Der räumlichen Anordnung sowohl der H- als auch der B-Atome liegen in den Polyboranen einfache Strukturprinzipien zugrunde. So befindet sich von dem mit jedem B-Atom verknüpften Wasserstoffatom ein endständiges H-Atom jeweils auf der Außenseite des Boratomkäfigs, wobei die Verlängerung der B−H-Bindung auf das Käfigzentrum weist. Man bezeichnet es als »exo«-Wasserstoffatom. Die Bindungen der – teils symmetrisch, teils asymmetrisch zwischen den B-Atomen lokalisierten – Brückenwasserstoffatome bzw. von weiteren mit Bor verknüpften endständigen H-Atomen (»endo«-Wasserstoffatome) verlaufen demgegenüber tangential zur Oberfläche des Boratomkäfigs (Abb. 16.12). Sie befinden sich – wie oben angedeutet – an den Öffnungen der Boratomkäfige und vertauschen in der Regel rasch ihre Plätze (fluktuierende H-Atome).

Die Boratome der Polyborane besetzen andererseits die Ecken solcher Polyeder (»Deltapolyeder«; vgl. Abb. 16.14), die wie das Tetraeder (4 Ecken), die trigonale Bipyramide (5 Ecken), das Oktaeder (6 Ecken), die pentagonale Bipyramide (7 Ecken), das Dodekaeder (8 Ecken), das dreifach-überkappte trigonale Prisma (9 Ecken), das zweifach-überkappte quadratische Antiprisma (10 Ecken), das Oktadekaeder (11 Ecken) oder das Ikosaeder (12 Ecken) nur von Dreiecksflächen begrenzt sind. Und zwar besetzen nach der im Jahre 1971 aufgefundenen Wade'sche Regel (exakter: Regel von K. Wade, R. E. Williams, R. W. Rudolph) in Hydriden des Typs B_nH_{n+2}

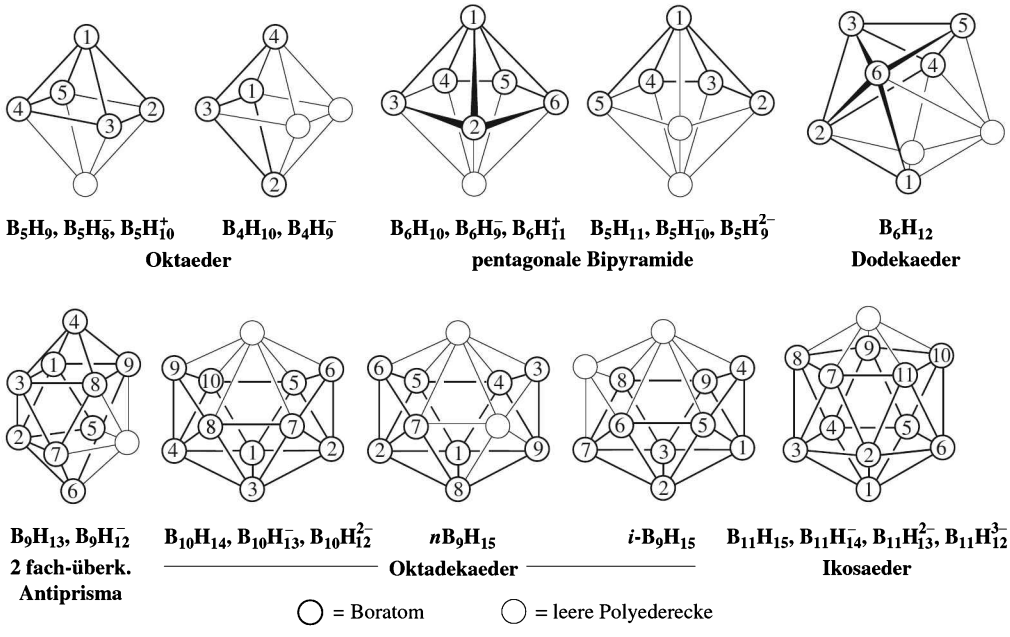


Abb. 16.15 Boratomgerüste einiger *nido*- und *arachno*-Borane, -Hydridoborate und -Boran-Kationen.

(*closo*-Borane[4]) die Boratome alle Ecken von Deltapolyedern, in Hydriden des Typs B_nH_{n+4} (*nido*-Borane[4]) alle bis auf eine Ecke, in Hydriden des Typs B_nH_{n+6} (*arachno*-Borane[4] alle bis auf zwei Ecken, in Hydriden B_nH_{n+8} (*hypho*-Borane[4] alle bis auf drei Ecken usw. Entsprechende Boratomgerüste wie die Borane B_nH_{n+m} ($m = 2,4,6,8,\ldots$) haben deren Protonierungs- und Deprotonierungsprodukte (*closo*-Borane B_nH_{n+2} sind nur deprotoniert als $B_nH_{n+1}^-$ und $B_nH_n^{2-}$ bekannt).

So leiten sich im Sinne der Abb. 16.14 und 16.15 die *closo*-Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ von den unveränderten Deltapolyedern ab. Das *nido*-Tetraboran(8) B_4H_8 (analog $B_4H_7^-$) bzw. *arachno*-Triboran(6) B_3H_9 (analog $B_3H_8^-$) resultiert aus einer trigonalen Bipyramide (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Pentaboran(9) B_5H_9 (analog $B_5H_8^-$) bzw. das *arachno*-Tetraboran(10) B_4H_{10} (analog $B_4H_9^-$) aus einem Oktaeder (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Hexaboran(10) B_6H_{10} (analog $B_6H_9^-$, $B_6H_{11}^+$) bzw. das *arachno*-Pentaboran(11) B_5H_{11} (analog $B_5H_{10}^-$, $B_5H_9^{2-}$) aus einer pentagonalen Bipyramide (1 bzw. 2 Ecken frei), das *arachno*-Hexaboran(12) B_6H_{12} (analog $B_6H_{11}^-$) bzw. das *hypho*-Hydridopentaborat $B_5H_{12}^-$ (B_5H_{13} unbekannt) von einem Dodekaeder (2 Ecken bzw. 3 Ecken frei), das *nido*-Octaboran(12) B_8H_{12} bzw. das *arachno*-Hydridoborat $B_7H_{12}^-$ von einem dreifach-überkappten-trigonalen Prisma (1 bzw. 2 Ecken frei), das *nido*-Nonaboran(13) B_9H_{13} (instabil, analog $B_9H_{12}^-$) bzw. das *arachno*-Octaboran(14) B_8H_{14} von einem zweifach-überkappten-quadratischen Antiprisma, das *nido*-Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$ (analog $B_{10}H_{13}^-$, $B_{10}H_{12}^{2-}$) bzw. das *arachno*-Nonaboran(15) B_9H_{15} (analog $B_9H_{14}^-$, $B_9H_{13}^{2-}$) bzw. das *hypho*(?)-Octaboran(16) B_8H_{16} von einem Oktadekaeder (1 bzw. 2 bzw. 3 Ecken frei) und das *nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$(analog $B_{11}H_{14/13/12}^{1-/2-/3-}$) von einem Ikosaeder (1 bzw. 2 Ecken frei).

Die angesprochene Wade'sche Regel lässt sich auch in Form einer Elektronenabzählregel zur Vorhersage der Strukturen von Elektronenmangelverbindungen nutzen. Und zwar kommt einem Elektronenmangelverband aus n Atomen, der durch $(2n+2)$, $(2n+4)$, $(2n+6)$ bzw. $(2n+8)$

[4] closed (engl.) = geschlossen; nidus (lat.) = Nest; *arachno* (griech.) = Spinne; *hypho* (griech.) = Netz; *prae* (lat.) = vor; *hyper* (griech.) = vor; *conjunctus* (lat.) = verbunden.

Elektronen zusammengehalten wird, eine *closo*-, *nido*-, *arachno*- bzw. *hypho*-Struktur mit einem geschlossenen oder zunehmend geöffneten Polyatomkäfig zu. Dabei steuert jedes Hauptgruppenelement $(v+l-2)$-Gerüstelektronen bei (Nebengruppenelemente liefern $(v+l-12)$-Gerüstelektronen). Hierbei bedeuten v = Anzahl der Valenzelektronen der betreffenden Elementatome, l = Anzahl der von den zusätzlichen Resten bzw. Liganden L des Elementatoms beigesteuerten Elektronen ($l = 1$ im Falle L = H, 2 im Falle L = Lewis-Base wie R_2O, R_3N). Demgemäß liefert etwa eine BH-Gruppe $3+1-2=2$, eine BH_2-Gruppe $3+2-2=3$, eine CH-Gruppe $4+1-2=3$ und ein N-Atom $5+0-2=3$ Gerüstelektronen. In den Polyboranen B_nH_{n+4} bzw. B_nH_{n+6}, die man formal aus $(n-4)$ BH- und 4 BH_2-Gruppen bzw. $(n-6)$ BH- und 6 BH_2-Gruppen zusammensetzen kann, stehen dann insgesamt $(n-4)\times 2+4\times 3 = 2n+4$ bzw. $(n-6)\times 2+6\times 3 = 2n+6$ Elektronen für die Borkäfige zur Verfügung, sodass erstere Hydride zu den *nido*-, letztere zu den *arachno*-Boranen zu zählen sind. In analoger Weise haben gemäß der Elekronenabzählregeln die Carborane (S. 1271) $B_{10}C_2H_{12}$, $B_3C_2H_7$ bzw. $B_7C_2H_{13}$ eine *closo*-, *nido*- bzw. *arachno*-Struktur, die Heteroborane (S. 1275) $B_{11}H_{11}S$ sowie $B_{10}CPH_{11}$ eine *closo*-Struktur und die Hydridoborate (S. 1265) $B_{12}H_{12}^{2-}$ bzw. $B_3H_8^{2-}$ eine *closo*- bzw. *arachno*-Struktur (negative Ladungen sind den Gerüstelektronen zuzurechnen). Des Weiteren bleibt gemäß der Wade'schen Regel bei der Deprotonierung der Borane (z. B. $B_5H_9 \longrightarrow B_5H_8^-$) oder beim Ersatz zweier H-Atome der Borane durch einen Lewis-basischen Donor D (z. B. $B_4H_{10} \longrightarrow B_4H_8\cdot D$) die *closo*-, *nido*-, *arachno*-, *hypho*-Struktur des Boratomgerüstes erhalten, während sich der Boratomkäfig bei Addition eines Donors D öffnet (z. B. $B_4H_8\cdot D \longrightarrow B_4H_8\cdot 2\,D$).

Ganz allgemein gilt nach der durch D. M. P. Mingos erweiterten Wade'schen Regel (»Wade-Mingos'sche Regel«), dass $(2n+m)$ Clusterelektronen für $m = 2$ zu *closo*-Strukturen und für $m = 4,6,8,\ldots$ bzw. $m = 0,-2$, usw. zu *closo*-Clustern führen, in welchen ein, zwei, drei ... Clusteratome der Deltapolyeder fehlen (*nido*-, *arachno*-, *hypho*-Strukturen) bzw. ein, zwei, ... Flächen der Polyeder durch zusätzliche Clusteratome überkappt sind (*hypercloso*-, *hyperpräcloso*-Strukturen[4].

***Conjuncto*-Borane.** Eine Reihe von Borwasserstoffen bestehen aus zwei oder mehreren ungeladenen sowie geladenen *closo*-, *nido*- bzw. *arachno*-»Grundboranen«, die miteinander über BB-Bindungen verknüpft oder über gemeinsame B-Atome miteinander kondensiert sind. Man bezeichnet diesen Typ von Boranen, in welchen – anders als in den Grundboranen – einige B-Atome wasserstofffrei sein können, als *conjuncto*-Borane[4].

Die Verknüpfung der neutralen oder geladenen Grundborane erfolgt vielfach durch eine BB-Einfachbindung. $\gtrless B\,H + H-B\lessgtr \longrightarrow \gtrless B-B\lessgtr + H_2$. Beispiele sind $B_8H_{18} \mathrel{\widehat{=}} B_4H_9-B_4H_9$ (1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Verknüpfung möglich; vgl. Abb. 16.13), $B_9H_{17} \mathrel{\widehat{=}} B_4H_9-B_5H_8$ (1,2′-Verknüpfung), $B_{10}H_{16} \mathrel{\widehat{=}} B_5H_8-B_5H_8$ (1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Verknüpfung; vgl. Abb. 16.13), $B_{10}H_{18} \mathrel{\widehat{=}} B_5H_8-B_5H_{10}$, $B_{12}H_{10}^{4-} \mathrel{\widehat{=}} B_6H_5-B_6H_5^{4-}$, $B_{20}H_{26} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_{13}-B_{10}H_{13}$ (11 Isomere möglich; vgl. Tab. 16.2), $B_{30}H_{38}/B_{40}H_{50} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_{13}-(B_{10}H_{12})_n-B_{10}H_{13}$ ($n = 1,2$; viele Isomere möglich), $B_{20}H_{18}^{4-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_9-B_{10}H_9^{4-}$ (1,1′-, 1,2′- oder 2,2′-Verknüpfung; vgl. Abb. 16.13), $B_{24}H_{22}^{4-} \mathrel{\widehat{=}} B_{12}H_{11}-B_{12}H_{11}^{4-}$, $B_{22}H_{24}^{2-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_{13}-B_1H_{11}^{2-}$. Die Verknüpfung erfolgt aber auch über BHB-Dreizentrenbindungen wie im Falle von $B_6H_{14} \mathrel{\widehat{=}} H_6B_3(\mu\text{-}H)_2B_3H_6$ (Abb. 16.13), *photo*-$B_{20}H_{18}^{2-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_8(\mu\text{-}H)_2B_{10}H_8^{2-}$ (Abb. 16.13), $B_{20}H_{19}^{3-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_9(\mu\text{-}H)B_{10}H_9^{3-}$, $B_{24}H_{23}^{3-} \mathrel{\widehat{=}} B_{12}H_{11}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{11}^{3-}$, $B_{48}H_{45}^{5-} \mathrel{\widehat{=}} H_{11}B_{12}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{10}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{10}(\mu\text{-}H)B_{12}H_{11}^{5-}$ oder über BBB-Dreizentrenbindungen (•) wie im Falle von $B_7H_{13} \mathrel{\widehat{=}} B_5H_8\cdot B_2H_5$ (Abb. 16.13), $B_{20}H_{18}^{2-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_9{:}B_{10}H_9^{2-}$ (Abb. 16.13), $B_{15}H_{23} \mathrel{\widehat{=}} B_6H_{10}\cdot i\text{-}B_9H_{13}$, $B_{22}H_{22}^{2-} \mathrel{\widehat{=}} B_{10}H_{12}{:}B_{12}H_{10}^{2-}$ (Abb. 16.13). Viele *conjuncto*-Borane weisen gemeinsame B-Atome auf (in Klammern jeweils Grundborane; vgl. Abb. 16.13), nämlich zwei gemeinsame B-Atome: $B_{12}H_{16}$ (B_6H_{10}/B_8H_{12}), $B_{13}H_{19}$ ($B_6H_{10}/n\text{-}B_9H_{15}$; analog $B_{13}H_{18}^-$), $B_{14}H_{18}$ ($B_{10}H_{14}/B_6H_{10}$), $B_{14}H_{20}$ (B_8H_{12}/B_8H_{12}), $B_{14}H_{22}$ (Struktur noch unbekannt; analog gebaut $B_{14}H_{21}^-$), $B_{16}H_{20}$ ($B_{10}H_{14}/B_8H_{12}$), $B_{18}H_{22}$ ($B_{10}H_{14}/B_{10}H_{14}$; *anti*- und *syn*-Isomer; analog $B_{18}H_{21}^-$, $B_{18}H_{20}^{2-}$); vier gemeinsame B-Atome: $B_{20}H_{16}$(formal $B_{10}H_{14}/B_{10}H_{14}$).

Conjuncto-Borane mit drei gemeinsamen B-Atomen sind noch unbekannt (es existiert hier das Addukt $B_{20}H_{16} \cdot 2\,MeCN$).

Bindungsverhältnisse

Die Borwasserstoffe zählen zu den »Elektronenmangel-Verbindungen« (»electron deficient compounds«), da in ihnen mehr Atome kovalent miteinander verknüpft sind, als Elektronenpaare vorhanden sind. Nach W. N. Lipscomb lassen sich die Bindungsverhältnisse der Borane in einfacher Weise durch BH- und BB-Zweielektronen-Zweizentren- sowie BHB- und BBB-Zweielektronen-Dreizentrenbindungen (S. 493, 393) beschreiben, welche – im Sinne des auf S. 393 Besprochenen – Molekülorbitale bedingen, die an Stellen zwischen zwei Atomen (B und H bzw. B und B) oder drei Atomen (B, B und H bzw. B, B und B) lokalisiert sind. Die Zweizentrenbindungen resultieren aus der Kombination eines sp^3-Hybridorbitals eines Boratoms mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms (»BH-Einfachbindung«) oder dem sp^3-Hybridorbital eines zweiten Boratoms (»BB-Einfachbindung«) (s. Abb. 16.16).

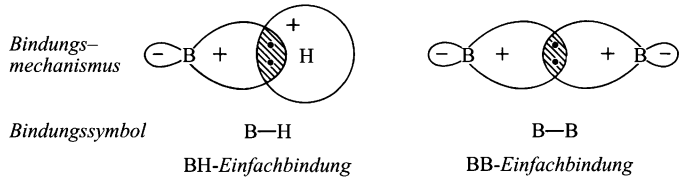


Abb. 16.16

Die Dreizentrenbindungen gehen aus der Überlappung je eines sp^3-Hybridorbitals zweier Boratome untereinander und gleichzeitig mit dem 1s-Orbital eines Wasserstoffatoms (»BHB-Dreizentrenbindung«) bzw. mit einem sp^3-Hybridorbital eines dritten Boratoms (»geschlossene BBB-Dreizentrenbindung«) bzw. mit einem p-Atomorbital eines dritten Boratoms (»offene BBB-Dreizentrenbindung«) hervor (s. Abb. 16.17).

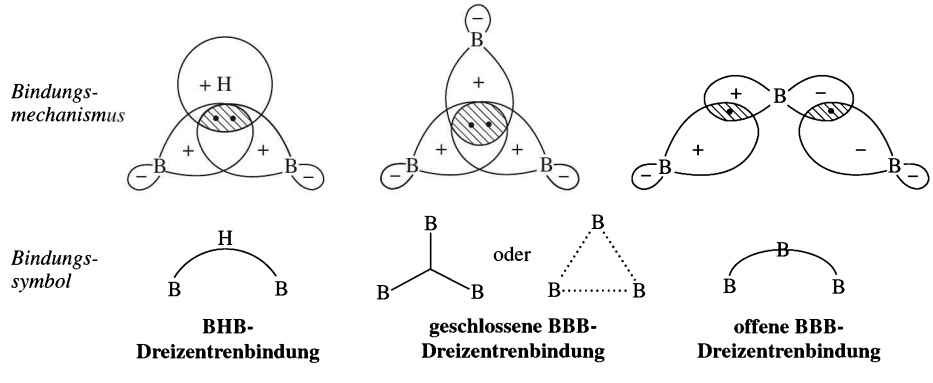


Abb. 16.17

Eine Berechtigung für die Annahme eines Vorliegens lokalisierter Zwei- und Dreizentrenbindungen folgt u. a. aus der Additivität der Bindungsenergien. Letztere sind vergleichsweise hoch und betragen für die Zweizentrenbindungen BB 332 sowie BH 382 kJ mol^{-1} und für die Dreizentrenbindungen BBB 380 sowie BHB 441 kJ mol^{-1} (zum Vergleich CC: 345, CH: 416; BC: 372; HH 436 kJ mol^{-1}).

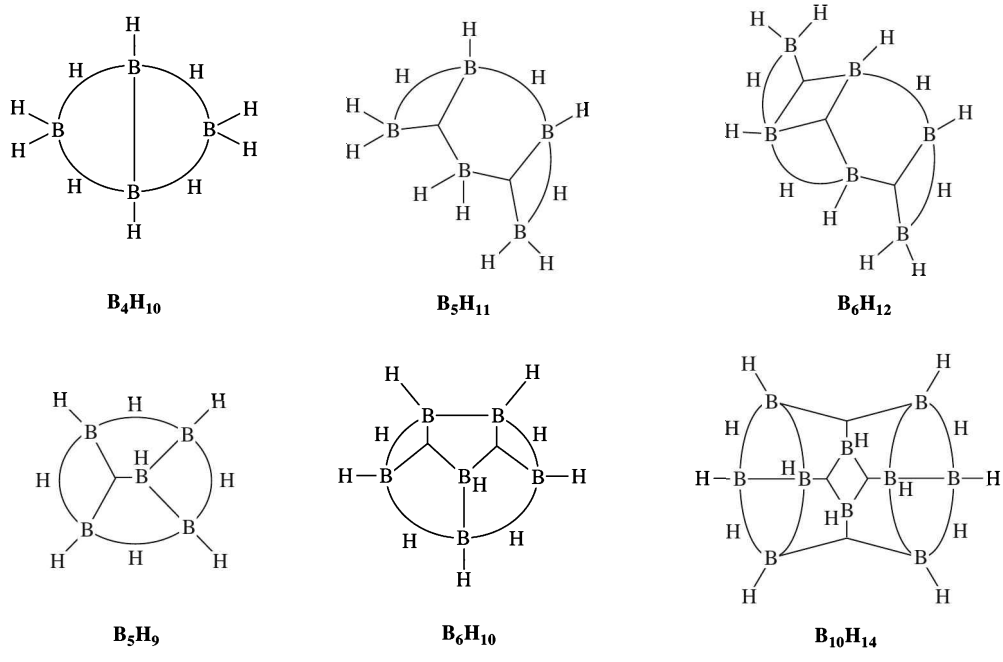


Abb. 16.18

Mit den wiedergegebenen Symbolen für die Zwei- und Dreizentrenbindungen ergeben sich etwa folgende, auf die Papierebene projizierte Valenzstrichformeln für die Borwasserstoffe B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_5H_9, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$, welche die Bindungsverhältnisse der betreffenden Borane wiedergeben, während die in Abb. 16.12 und 16.13 genutzten Strukturformeln bzw. Projektionsformeln die räumliche Anordnung bzw. die Konnektivitäten der B-Atome aufzeigen[5].

Wie ersichtlich, setzt sich das *arachno*-B_4H_{10} aus den Boranen BH_3, $H_2B{-}BH_2$ und BH_3 zusammen, die über vier BHB-Dreizentrenbindungen so untereinander verknüpft sind, dass jedem H-Atom formal eine Helium- und jedem B-Atom eine Neonelektronenschale zukommt. Auch leiten sich *arachno*-B_5H_{12} und -B_6H_{12} von *arachno*-B_4H_{10} durch Ersatz von einem oder zwei (gegenüberliegenden) Brückenwasserstoffatomen durch BH_2-Gruppen ab (mit dem H/BH_2-Austausch erfolgt eine geringfügige Umorganisation der H-Positionen). Der Übergang B_4H_{10}/B_5H_{11}/B_6H_{12} ist mit einer Verlängerung der zentralen BB-Bindung (1.705/1.742/1.821 Å), einer Verkürzung der BHB-Abstände der zentralen B_4-Gruppe (1.856/1.821/1.699 Å) und einer Öffnung des zentralen B_4-Schmetterlings (s. Abb. 16.18) (Vergrößerung des BBBB-Diederwinkels: 117.1/138.9/167.4°) verbunden. Bei den übrigen Polyboranen ist ein Aufbau aus Grundboranen weniger leicht erkennbar.

[5] Zur Rationalisierung der Strukturen und Bindungsverhältnisse in Boranen kodifiziert man letztere durch die »styx-Zahl« (die styx im griech. Mythos = ein Fluss in der Unterwelt, bei dem die Götter ihre unverbrüchlichen Eide schwören): s = Zahl der BHB-, t = Zahl der BBB-, y = Zahl der BB-Bindungen und x = Zahl der BH_2-Gruppen. Beispiele (in Klammern styx): B_2H_6 (2002), B_4H_{10} (4012), B_5H_9 (4120), B_5H_{11} (3203), B_6H_{10} (4220), B_6H_{12} (4302), $B_{10}H_{14}$ (4620).

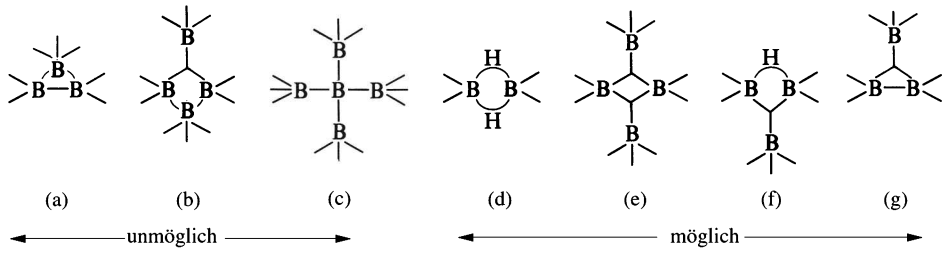


Abb. 16.19

Bei der Aufstellung der Boran-Valenzstrichformeln[6] sind folgende Regeln zu beachten: 1. Von jedem B-Atom müssen vier Bindungen ausgehen (Oktettregel; die offene Dreizentrenbindung B−B−B liefert für das mittlere B-Atom nur eine Bindung). – 2. Unmöglich ist eine Kombination offener BBB-Dreizentrenbindungen mit BB-Zwei- bzw. geschlossener BBB-Dreizentrenbindung (Abb. 16.19a, b); auch dürfen sich offene BBB-Dreizentrenbindungen nicht kreuzen (Abb. 16.19c). – 3. Möglich ist die Kombination zweier BHB-Dreizentrenbindungen (Abb. 16.19d) sowie eine geschlossene BBB-Dreizentrenbindung mit einer BHB- bzw. geschlossenen BBB-Dreizentrenbindung (Abb. 16.19e, f); auch kann eine geschlossene BBB-Dreizentren- mit einer BB-Zweizentrenbindung verknüpft werden (Abb. 16.19g), wobei die an den Bindungen beteiligten B-Atome in der Regel sp^2-hybridisiert sind (vgl. Abb 16.16 und Abb 16.17).

Aus der Möglichkeit oder Unmöglichkeit, eine geeignete Valenzstrichformel für ein Boran beliebiger Zusammensetzung unter Berücksichtigung der besprochenen Regeln aufzustellen, lässt sich auf die Existenz oder Nichtexistenz des betreffenden Borans schließen. Kann man für ein Boran eine geeignete Valenzstrichformel aufzeichnen, so spielt noch die »Spannung« der einzelnen Bindungen eine wichtige Rolle hinsichtlich der Verbindungsstabilität. So erniedrigt sich etwa die Stabilität in der Reihe der Borane B_2H_6, B_4H_{10}, B_3H_9, da sich der BHB-Winkel in gleicher Richtung vom Idealwert (80° wie in B_2H_6) zunehmend entfernt. B_4H_{10} zersetzt sich infolgedessen zum Unterschied von B_2H_6 bereits bei Raumtemperatur, während B_3H_9 selbst bei tiefen Temperaturen nicht isolierbar ist. Analoges wie für B_3H_9 gilt für die Borane B_3H_7 und B_4H_8, in welchen Boratome gleichzeitig über BHB- und geschlossene BBB-Dreizentrenbindungen verknüpft sind, was zwar erlaubt ist, aber zu »Bindungsspannungen« führt (s. Abb. 16.20).

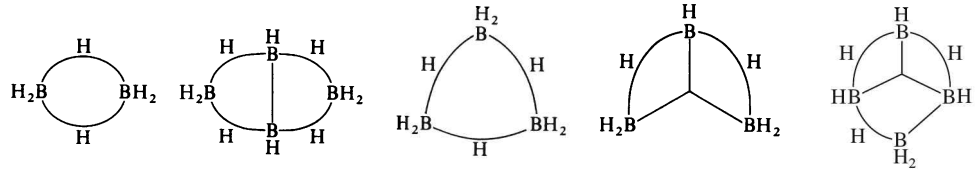


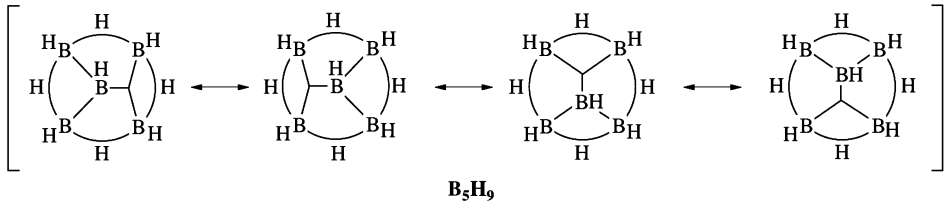
Abb. 16.20

[6] Hilfreich für die Aufstellung der Valenzstrichformeln neutraler oder geladener Borane sind neben den erwähnten Regeln folgende beiden Zusammenhänge:

Summe der Valenzorbitale $\sum VO = 3t + 2y$; Summe der Valenzelektronen $\sum VE = 2t + 2y$

(t = Zahl der 3z2e-, y = Zahl der 2z2e-Bindungen). Z. B. beträgt im Falle von B_4H_{10} die $\sum VO = 4 \times 4(B) + 10 \times 1(H)$ gleich 26, die $\sum VE = 4 \times 3(B) + 10 \times 1(H) = 22$, womit die Valenzstrichformel $\sum VO - \sum VE = t = 26 - 22 = 4$ Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (BHB-Bindungen) und $y = \sum VE/2 - t = 22/2 - 4 = 7$ Zweizentren-Zweielektronen-Bindungen (BH-, BB-Bindungen) aufweist. Entsprechend ergeben sich für die Borane $B_5H_{11}/B_6H_{12}/B_5H_9/B_6H_{10}/B_{10}H_{14}$ 5/6/5/6/10 3z2e- sowie 8/9/7/7/10 2z2e-Bindungen (vgl. Abb. 16.19) und für das Hydridoborat $B_3H_8^-$ ($\sum VO = 3 \times 4 + 8 = 20$; $\sum VE = 3 \times 3 + 8 \times 1 + 1 = 18$) zwei 3z2e- und sieben 2z2e-Bindungen (vgl. Formel auf S. 1254).

Eine Reihe von Boranen wie etwa B_5H_9 oder B_5H_{11} lässt sich durch mehrere Valenzstrichformeln beschreiben. Diese sind dann als Grenzformeln – ähnlich wie etwa die beiden möglichen Formeln des Ozons (O=O−O und O−O=O) – zu einer Mesomerieformel zusammenzufassen (s. Abb. 16.21).



B_5H_9

Abb. 16.21

Die Anzahl der möglichen Grenzformeln für ein bestimmtes Boran (bzw. auch Boranat) nimmt mit der Zahl der Boratome und insbesondere mit der Symmetrie des Borhydrids rasch zu und beträgt etwa für $B_{10}H_{14}$ bereits 24 und für $B_{12}H_{12}^{2-}$ sogar 70. In letzterem Falle beschreibt man die Bindungsverhältnisse des Borwasserstoff-Moleküls vorteilhafter durch delokalisierte Molekülorbitale (vgl. Spezialliteratur, [4]).

Die Atome der neutralen Borwasserstoffe tragen reale Ladungen zwischen ca. +0.1 bis −0.1. Endständige H-Atome sind stets negativ, brückenständige H-Atome dagegen schwach positiv geladen. Letztere lassen sich infolgedessen häufig durch Basen abspalten. Unter den B-Atomen sind solche, die von vielen B-Atomen umgeben sind (insbesondere die apicalen), negativ, die übrigen meist positiv polarisiert.

Nachfolgend wird zunächst das Diboran behandelt. Es schließt sich die Besprechung der Polyborane sowie der Heteroborane (Carbaborane usw.) an.

1.2.2 Diboran(6) B_2H_6, Tetrahydridoborat BH_4^-

Im Folgenden werden Darstellung und Eigenschaften zunächst von B_2H_6, dann von BH_4^- besprochen. Im Zusammenhang hiermit kommen auch die Borane BH_3 (instabil), BH_5 (instabil), B_2H_4 (instabil), die Borate $B_2H_6^{2-}$ (nicht isoliert), $B_2H_7^-$ (Protonierungsaddukt von $B_2H_6^{2-}$, Hydridaddukt von B_2H_4) sowie die Donoraddukte $BH_3 \cdot D$, $BH_2 \cdot 2\,D^+$ und $B_2H_4 \cdot 2\,D$ zur Sprache.

Darstellung von B_2H_6

Das Anfangsglied B_2H_6 der isolierbaren Borane entsteht mit nahezu quantitativer Ausbeute durch Hydridolyse bei der Umsetzung von BCl_3 mit etherischer $LiAlH_4$-Lösung (S. 1343) sowie beim Eintropfen von $BF_3 \cdot OEt_2$ in eine Lösung von $NaBH_4$ (S. 1248) in Diglym:

$$4\,BCl_3 + 3\,LiAlH_4 \longrightarrow 2\,(BH_3)_2 + 3\,LiAlCl_4,$$
$$4\,BF_3 + 3\,NaBH_4 \longrightarrow 2\,(BH_3)_2 + 3\,NaBF_4.$$

Für die technische Gewinnung von Diboran eignet sich die Hydridolyse von Bortrifluorid mit Natriumhydrid bei 180 °C:

$$2\,BF_3(g) + 6\,NaH(f) \longrightarrow (BH_3)_2(g) + 6\,NaF(f).$$

Besonders einfach lässt sich B_2H_6 im Laboratorium durch Protolyse von Boranaten BH_4^- mit nichtoxidierenden Säuren gewinnen (S. 1249); in entsprechender Weise zersetzt Iod (bzw. auch $BHal_3$, vgl. S. 1249) BH_4^- zu B_2H_6:

$$2\,BH_4^- + 2\,H^+ \longrightarrow (BH_3)_2 + 2\,H_2 \quad \text{oder} \quad 2\,BH_4^- + I_2 \longrightarrow (BH_3)_2 + 2\,I^- + H_2.$$

Diboran entsteht als endotherme Verbindung erst bei höheren Temperaturen aus den Elementen (Hydrogenolyse). Die oberhalb 800 °C beginnende B_2H_6-Bildung (Reaktionszwischenprodukt: BH_3) verläuft aber selbst bei 1000 °C noch sehr langsam (ca. 0.06 ml B_2H_6 pro Stunde aus 50 mg Borpulver). Demgegenüber erhält man B_2H_6 mit 30 %-iger Ausbeute bei der Umsetzung von BBr_3 und H_2 in einer elektrischen Glimmentladung:

$$36\,kJ + 2\,B_{\beta\text{-rhomboedrisch}} + 3\,H_2 \longrightarrow B_2H_6; \qquad 2\,BBr_3 + 6\,H_2 \longrightarrow (BH_3)_2 + 6\,HBr.$$

Eigenschaften und Verwendung von B_2H_6

Diboran B_2H_6 ($\Delta H_f = +36\,kJ\,mol^{-1}$) ist ein farbloses, giftiges Gas[1], welches bei −92.49 °C zu einer farblosen Flüssigkeit kondensiert und bei −164.85 °C erstarrt (B_2D_6: Sdp. −93.35 °C). Das Hydrid riecht eigentümlich widerlich und verursacht, eingeatmet, Kopfschmerzen und Übelkeit. Bezüglich der Molekülstruktur vgl. Abb. 16.12. Unter den Umsetzungen des hydrolyseempfindlichen und an der Luft entzündlichen Diborans B_2H_6, dessen chemisches Verhalten zum Teil durch die Eigenschaften des der Verbindung zugrundeliegenden Monoborans bedingt werden, seien nachfolgend die Thermolyse, Spaltungsreaktionen, Substitutionsreaktionen, die Hydroborierung und Redoxreaktionen besprochen.

Thermolyse. Bei Raumtemperatur liegt praktisch kein Monoboran(3) BH_3 (planar, $d_{BH} = 1.19\,Å$) im Gleichgewicht mit Diboran B_2H_6 vor. Und selbst bei erhöhter Temperatur (200–300 °C) sowie stark vermindertem Druck spaltet B_2H_6 nur zu einem äußerst geringen Bruchteil in BH_3 auf. Der Partialdruck beträgt bei 10^{-2} mbar nur 10^{-7} mbar (300 °C). Etwas höhere Partialdrücke (bis zu 10^{-2} mbar) lassen sich dadurch erzeugen, dass man die Boranaddukte $BH_3 \cdot CO$ bzw. $BH_3 \cdot PF_3$ (S. 1242) gasförmig bei niedrigen Drücken durch erhitzte Röhren leitet. Oberhalb 300 °C beobachtet man langsame, oberhalb 400 °C rasche Zersetzung des Borans in die Elemente:

$$164\,kJ + B_2H_6 \rightleftharpoons 2\,BH_3; \qquad BH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{x}\,B_x + \frac{3}{2}\,H_2 + 100\,kJ.$$

Man nutzt die pyrolytische Zersetzung von verdünntem, gasförmigem Diboran bei 600–800 °C zur Gewinnung von reinem Bor (Abscheidung an Ta-, W- bzw. BN-Oberflächen) bzw. zur Herstellung von Borfilmen auf festen Oberflächen bzw. zur Dotierung von Halbleitermaterial.

Gasförmiges Diboran ist unter normalem Druck bis ca. 50 °C metastabil und zersetzt sich oberhalb dieser Temperatur im Wesentlichen zu H_2, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ sowie höhermolekularen, festen, gelben Borwasserstoffen $(BH_{\approx 1})_x$. Untergeordnet bilden sich zudem B_6H_{10}, B_6H_{12}, B_8H_{12} und B_9H_{15}. Unter besonderen Reaktionsbedingungen lässt sich die B_2H_6-Pyrolyse so leiten, dass wahlweise eines dieser Hydride als Hauptprodukt entsteht oder dass sich zusätzlich weitere Borwasserstoffe bilden.

Im Zuge der Thermolyse von B_2H_6 entsteht – falls der B_2H_6-Druck nicht verschwindend klein ist (s. oben) – zunächst nach (16.1) thermolabiles Tetraboran(10) B_4H_{10}, das sich in Anwesenheit von B_2H_6 nach (16.2) rasch in – seinerseits weiter thermolysierendes – Pentaboran(11) B_5H_{11} verwandelt:

$$2\,B_2H_6 \rightleftharpoons B_4H_{10} + H_2 + 14\,kJ \quad (\text{Reaktionsord. } 1.5;\ E_a \text{ ca. } 100\,kJ\,mol^{-1}), \quad (16.1)$$

$$B_4H_{10} + \frac{1}{2}\,B_2H_6 \rightleftharpoons B_5H_{11} + H_2 + 9\,kJ \quad (\text{Reaktionsord. } 1;\ E_a \text{ ca. } 100\,kJ\,mol^{-1}). \quad (16.2)$$

Der Zerfall von Diboran(6) unter Bildung von Tetraboran(10) wird hierbei durch die Umwandlung von $B_2H_6 = (BH_3)_2$ in nicht isolierbares $\{B_3H_9\} = (BH_3)_3$, welches auf dem Wege über ebenfalls nicht isolierbares $\{B_3H_7\}$ in B_4H_{10} übergeht (vgl. S. 1253, 1323):

$$\frac{1}{2}B_2H_6 \rightleftharpoons \{BH_3\} \underset{}{\overset{\pm B_2H_6}{\rightleftharpoons}} \{B_3H_9\} \overset{\mp H_2}{\rightleftharpoons} \{B_3H_7\} \underset{\mp\{BH_3\}}{\overset{\pm B_2H_6}{\rightleftharpoons}} B_4H_{10}. \quad (16.3)$$

Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt stellt die Wasserstoffabspaltung aus B_3H_9 oder – nach neueren Ergebnissen – der konzertiert verlaufende Übergang $\{BH_3\} + B_2H_6 \rightleftharpoons \{B_3H_7\} + H_2$ dar[7]. Wegen der Reversibilität aller Teilreaktionen (16.1) vermindert sich die Geschwindigkeit des Zerfalls (16.3) in Anwesenheit von Wasserstoff; auch verwandelt sich B_4H_{10} in Anwesenheit eines überaus großen Wasserstoffüberschusses unter Umkehrung von (16.1) in B_2H_6.

Wesentlich rascher als die Abspaltung von Monoboran aus B_4H_{10} (Bildung von $\{B_3H_7\}$) erfolgt eine Eliminierung von Wasserstoff. Das hierbei gebildete, nicht isolierbare $\{B_4H_8\}$ (S. 1325, 1373) reagiert mit überschüssigem B_2H_6 rasch unter Bildung von Pentaboran(11) B_5H_{11}. Somit wickelt sich der Zerfall von Tetraboran(10) in B_2H_6-Anwesenheit (Summengleichung (16.2)) in zwei Teilschritten ab:

$$B_4H_{10} \underset{}{\overset{\mp H_2}{\rightleftharpoons}} \{B_4H_8\} \underset{\mp\{BH_3\}}{\overset{\pm B_2H_6}{\rightleftharpoons}} B_5H_{11}. \tag{16.4}$$

(in B_2H_6-Abwesenheit reagiert das B_4H_8-Intermediat hauptsächlich gemäß $2\,B_4H_8 \longrightarrow B_5H_{11} + \{B_3H_5\}$ unter Bildung von isolierbarem B_5H_{11} und kurzlebigem, in polymere Borane übergehendem B_3H_5; vgl. S. 1323).

Wieder sind die einzelnen Reaktionsschritte (16.4) reversibel. Demgemäß lassen sich durch leichtes Erwärmen gasförmiger B_4H_{10}/D_2-Gemische in Abwesenheit von B_2H_6 die B_4H_{10}-Wasserstoffatome sukzessive durch Deuterium ersetzen: $B_4H_{10} \longrightarrow \{B_4H_8\} + H_2$; $\{B_4H_8\} + D_2 \longrightarrow B_4H_8D_2$ usw. Auch vermindert sich die Geschwindigkeit des Zerfalls (16.2) in Anwesenheit von Wasserstoff, und es entsteht aus B_5H_{11} bei großem Wasserstoffüberschuss unter Umkehrung der Reaktionen (16.2) und (16.1) B_2H_6 (zwischenzeitliche Bildung von B_4H_{10}).

Im Zuge des weiteren Zerfalls von Pentaboran(11) B_5H_{11} in Anwesenheit von B_2H_4 und B_4H_{10} (aus B_2H_6-Thermolyse) entstehen die erwähnten höhermolekularen, nichtflüchtigen Borwasserstoffe sowie darüber hinaus die thermostabilen Borane B_5H_9 und $B_{10}H_{14}$ (zwischenzeitlich wohl auch B_6H_{10} und B_6H_{12}). Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt aller Folgereaktionen des Pentaborans B_5H_{11} stellt die Abspaltung von Monoboran $\{BH_3\}$ dar (Rückreaktion von (16.4)). Gebildetes $\{B_4H_8\}$ reagiert dann mit sich selbst bzw. anderen Boranteilchen in verwickelter Weise zu den erwähnten nichtflüchtigen und flüchtigen Boranen. So erfolgt die Bildung von Pentaboran(9) B_5H_9 aus B_5H_{11} nicht direkt durch H_2-Eliminierung ($B_5H_{11} \longrightarrow B_5H_9 + H_2$), sondern in mehreren Schritten unter gleichzeitiger Bildung von B_2H_6.

$$3\,B_5H_{11} \longrightarrow 2\,B_5H_9 + 2\,\frac{1}{2}\,B_2H_6 \quad \text{(Reaktionsord. 1; } E_a \text{ ca. } 75\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}\text{)}. \tag{16.5}$$

(u. a.: $B_5H_{11} \rightleftharpoons \{B_4H_8\} + \{BH_3\}$; $2\,\{B_4H_8\} \longrightarrow B_5H_9 + \{B_3H_7\}$; $\{B_3H_7\} + \{B_4H_8\} \longrightarrow B_5H_9 + B_2H_6$).

Einzelheiten des Mechanismus der Bildung von Hexaboran(10) B_6H_{10} und Hexaboran(12) B_0H_{12} sind noch unbekannt. Der Zerfall von Hexaboran(10) B_6H_{10} in Anwesenheit von B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_{11} (letztere Borane aus der B_2H_6-Thermolyse; B_5H_9 hat keinen Einfluss auf die B_6H_{10}-Thermolyse) führt vielstufig zur Bildung von Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$, der Zerfall von Hexaboran(12) B_6H_{12} unter Eliminierung von $\{BH_3\}$ zum bereits erwähnten Pentaboran(9) B_5H_9:

$$B_6H_{10} + 2\,B_2H_6 \longrightarrow B_{10}H_{14} + 4\,H_2 \qquad \text{(Reaktionsord. 1.5; } E_a \text{ ca. } 100\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}\text{)}; \tag{16.6}$$

$$B_6H_{12} \longrightarrow B_5H_9 + \{BH_3\} \qquad \text{(Reaktionsord. 1; } E_a \text{ ca. } 75\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}\text{)}. \tag{16.7}$$

---

[7] Der postulierte Mechanismus führt in Übereinstimmung mit dem Experiment zu einem (über weite Druck- und Temperaturbereiche gültigen) Geschwindigkeitsgesetz: $-dc_{B_2H_6} = RG_{\rightarrow} = k' c_{BH_3} c_{B_2H_6} = K \cdot k' \cdot c_{B_2H_6}^{3/2} = k c_{B_2H_6}^{3/2}$ mit K = Konstante des Gleichgewichts $\frac{1}{2}\,B_2H_6 \rightleftharpoons BH_3$; $K = c_{BH_3}/c_{B_2H_6}^{1/2}$. Demgemäß nimmt RG mit sinkendem Diboran-Druck ab, weshalb B_2H_6 bei niedrigen Drücken bis auf 300 °C ohne Umwandlung in Polyborane erhitzt werden kann (s. oben).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zum Decaboran $B_{10}H_{14}$ ist die Bildung des instabilen Triborans $\{B_3H_7\}$ aus B_2H_6 bzw. des instabilen Tetraborans $\{B_4H_8\}$ aus B_4H_{10} oder B_5H_{11} (vgl. (16.3) sowie (16.4) bezüglich der Bildung des Tri- und Tetraborans und (16.1), (16.2) sowie (16.5) bezüglich der Reaktionsordnungen und Aktivierungsenergien). Beide Teilchen reagieren mit B_6H_{10} unter Bildung des Nonaborans(15) *n*-B_9H_{15}, das sich unter Eliminierung von $\{BH_3\}$ und Bildung des Octaborans(12) B_8H_{12} zersetzt: $B_6H_{10} + \{B_3H_7\} \longrightarrow B_9H_{15} + H_2$; $B_6H_{10} + \{B_4H_8\} \longrightarrow B_9H_{15} + \{BH_3\}$; $B_9H_{15} \rightleftharpoons B_8H_{12} + \{BH_3\}$ (B_9H_{15} ist erstes Hauptprodukt der B_6H_{10}/B_4H_{10}-Cothermolyse). Durch Einwirkung von $\{B_3H_7\}$ geht B_8H_{12} auf dem Wege über B_9H_{13} (Anm.[9], S. 1260) letztendlich in $B_{10}H_{14}$ über: $B_8H_{12} + \{B_3H_7\} \longrightarrow \{B_9H_{13}\} + B_2H_6$; $\{B_9H_{13}\} + \{B_3H_7\} \longrightarrow B_{10}H_{14} + B_2H_6$.

Spaltungsreaktionen. Als koordinativ ungesättigte Teilchen streben die Boran-Moleküle BH_3 wie die Moleküle der Borhalogenide BX_3 danach, durch Anlagerung anderer Moleküle die Koordinationszahl 4 zu erreichen. Hierfür stehen zwei Wege zur Verfügung, je nachdem ob der Reaktionspartner freie Elektronenpaare oder Elektronenlücken aufweist. Elektronenpaardonatoren. Im Falle der Einwirkung von Donatoren :D (Lewis-Basen, z. B. Verbindungen der V., VI. und VII. Gruppe des Periodensystems wie $:NR_3$, $:OR_2$, $:F^-$ sowie auch Hyrid $:H^-$) erfolgt die Anlagerung unter Ausbildung einer kovalenten (koordinativen) Bindung (s. Abb. 16.22),

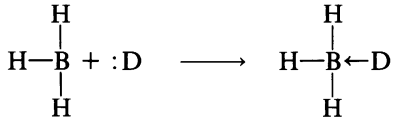


Abb. 16.22

indem das freie Elektronenpaar des Reaktionspartners das Elektronensextett des Monoborans zu einer Achterschale ergänzt. Diesem Anlagerungsmechanismus entspricht z. B. die Verbindung $BH_3{\leftarrow}NH_3$ (»Amminboran«), die sich u. a. beim Einleiten von gasförmigem Ammoniak in eine Lösung von Diboran in *n*-Hexan bei −44 °C unter »symmetrischer Spaltung« des Diborans als farblose Festsubstanz bildet (vgl. S. 1302 und Abb. 16.23).

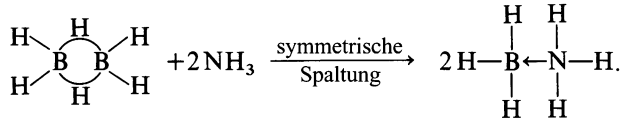


Abb. 16.23

Die Ausbeute an $BH_3 \cdot NH_3$ beträgt 23 % neben 77 % $BH_2(NH_3)_2^+BH_4^-$ (s. unten; höhere Ausbeuten erzielt man durch Reaktion von NH_3 mit B_2H_6 in THF oder von $LiBH_4$ mit $(NH_4)_2SO_4$ in Et_2O). In entsprechender Weise wie mit NH_3 setzt sich B_2H_6 mit Donoren D zu farblosen Addukten $BH_3 \cdot D$ um, etwa mit NMe_3 zu $BH_3 \cdot NMe_3$ (Festsubstanz), mit Pyridin zu $BH_3 \cdot NC_5H_5$ (Flüssigkeit), mit MeCN zu $BH_3 \cdot NCMe$ (Festsubstanz), mit PH_3 zu $BH_3 \cdot PH_3$ (Flüssigkeit; Sdp. 37 °C), mit PF_3 zu $BH_3 \cdot PF_3$ (Festsubstanz), mit Me_2O zu $BH_3 \cdot OMe_2$ (nur bei tiefen Temperaturen beständig; Smp. ca. −60 °C), mit Me_2S zu $BH_3 \cdot SMe_2$ (Flüssigkeit; Smp./Sdp. −39/+97 °C) oder mit H^- zu BH_4^- (in Form von Alkalimetallsalzen isoliert). Das Ion P^{3-} kann sogar vier BH_3-Moleküle unter Bildung des mit PO_4^{3-} isoelektronischen Ions $P(BH_3)_4^{3-}$ addieren ($3\,LiBH_4 + BH_3 \cdot PH_3 \longrightarrow Li_3P(BH_3)_4 + 3\,H_2$). Auch CO bildet mit B_2H_6 ein Addukt

$BH_3 \cdot CO$ (»Kohlenmonoxidboran«; Smp./Sdp. −137/−64 °C; $d_{BC} = 1.54$ Å; BC-Dissoziationsenergie ca. 92 kJ mol^{-1}), das bei 100 °C/200 mbar zu 95 % in B_2H_6 und CO gespalten vorliegt[8]. Addukte $BH_3 \cdot OH_2$ und $BH_3 \cdot SH_2$ konnten bisher nicht gefasst werden. Die Beständigkeit der als Lewis-Base-Addukte zu klassifizierenden Verbindungen $BH_3 \cdot D$ hinsichtlich einer Spaltung in B_2H_6 und D wächst in der Reihe $D = PF_3 < CO < Et_2O < Me_2O < Me_2S < C_5H_5N < NMe_3 < H^-$ (vgl. hierzu harte und weiche Säuren, S. 625).

Die Umsetzung von NH_3 mit B_2H_6 in Hexan erfolgt außer unter symmetrischer Spaltung (s. oben) zugleich unter »asymmetrischer Spaltung« in die farblose Verbindung $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ (»Diammin-boronium-tetrahydridoborat«; $d_{BN} = 1.57$ Å; quantitative Ausbeute durch Reaktion von NH_3 mit B_2H_6 bei −96 °C), wobei sich das Kation BH_2^+ mit einem Elektronenquartett zur Erreichung eines Elektronenoktetts für das B-Atom durch Anlagerung zweier Donormoleküle stabilisiert (s. Abb. 16.24).

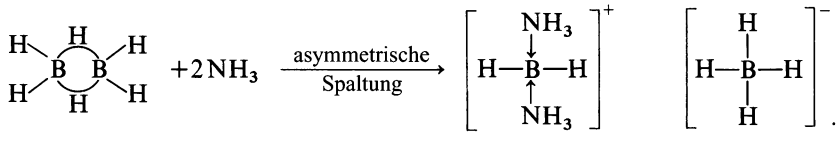


Abb. 16.24

Beim Behandeln mit Ether wandelt sich $[BH_2(NH_3)_2]^+[BH_4]^-$ in Anwesenheit von Spuren B_2H_6 langsam in $BH_3 \cdot NH_3$ um. Die asymmetrische Spaltung des Diborans unter Bildung von Monoboronium-Addukten $BH_2 \cdot 2\,D^+$ lässt sich auch mit anderen Basen (z. B. $MeNH_2$, Me_2NH, H_2O, Me_2SO) erzwingen. Das aus dem Tieftemperaturkondensat (−200 °C) von gasförmigem B_2H_6 und H_2O (Überschuß) beim Erwärmen auf −130 °C erhältliche Addukt $[BH_2(H_2O)_2]^+[BH_4]^-$ zersetzt sich allerdings unter Mitwirkung von Wasser bereits bei −110 °C:

$$[BH_2(H_2O)_2][BH_4] + 4\,H_2O \longrightarrow 2\,B(OH)_3 + 6\,H_2.$$

Mechanismus. Der erste Schritt der Umsetzung von Diboran mit Elektronendonatoren besteht in einer nucleophilen Verdrängung eines Brückenwasserstoffs vom Bor durch den Donator D (s. Abb. 16.25).

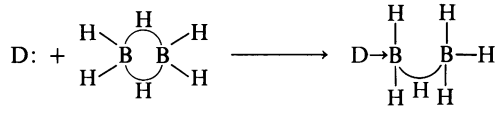


Abb. 16.25

Unter besonderen Reaktionsbedingungen lassen sich die hierbei gebildeten Diboran-Addukte $D \cdot B_2H_6$ nachweisen. So ist etwa das Heptahydrido-diborat $B_2H_7^-$ ($D = H^-$) in Form von Salzen wie $[Ph_3PNPPh_3]^+B_2H_7^-$ isolierbar (BHB-Winkel in $H_3BHBH_3^-$ 127°; gestaffelte Konformation der H-Atome der BH_3-Gruppen; $\approx C_s$-Symmetrie). Im weiteren Reaktionsverlauf greift dann der Donator am gleichen Boratom (Abb. 16.26a) oder am anderen (Abb. 16.26b) unter Verdrängung auch des zweiten Brückenwasserstoffatoms an.

Weniger sperrige Moleküle D (NH_3, H_2O) reagieren bevorzugt gemäß (Abb. 16.26a), sperrigere (NR_3, OR_2) gemäß (Abb. 16.26b) mit B_2H_6. Bezüglich des Tetrahydridoborats BH_4^- (aus $B_2H_6 + H^-$) vgl. S. 1248.

[8] H_3BCO ist isoelektronisch mit CO_2 (da BH_3 isoelektronisch mit O) und reagiert analog CO_2 unter Bildung eines »Carbonats« $Ca[H_3BCO_2]$, aus dem mit Säuren wieder H_3BCO in Freiheit gesetzt wird, und mit NH_3 unter Bildung eines »Carbaminats« $NH_4^+H_2N{-}CO{-}BH_3^-$.

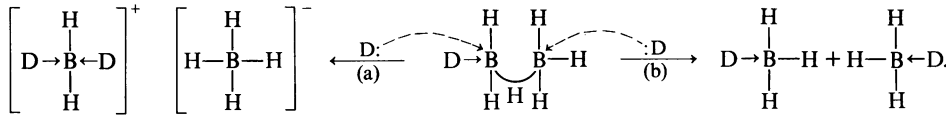
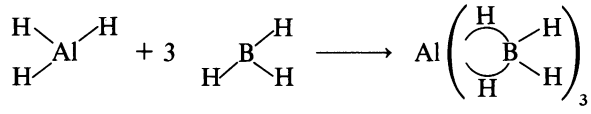


Abb. 16.26

Elektronenpaarakzeptoren. Besitzt der Reaktionspartner keine freien Elektronenpaare, sondern umgekehrt Elektronenlücken, so erfolgt die gegenseitige Bindung des Monoborans mit dem Reaktanden wie bei der Vereinigung zweier BH_3-Moleküle durch Brückenbindungen, s. Abb. 16.27.



(Näheres vgl. S. 1248)

Abb. 16.27

Substitutionsreaktionen. Auch die Substitutionsreaktionen des Borans verlaufen auf dem Wege über die vorstehend beschriebenen Additionsverbindungen, indem die primär gebildeten Addukte mit Elektronenpaardonatoren bzw. -akzeptoren sekundär unter Bildung von Substitutionsverbindungen des Monoborans zersetzt werden, die erneut in Reaktion treten können.

Elektronenpaardonatoren. Die Einwirkung von Wasserstoffverbindungen mit freien Elektronenpaaren (z. B. NH_3, NH_2R, NHR_2, H_2O, HOR, HCl) erfolgt somit gemäß Abb. 16.28, wobei über abwechselnde Additions- und Substitutionsschritte hinweg unter Wasserstoffentwicklung (Vereinigung des negativ an B und positiv an X gebundenen Wasserstoffs) letztlich ein Übergang des Borans BH_3 in ein trisubstituiertes Derivat BX_3 (X = NH_2, NHR, NR_2, OH, OR, Cl) stattfindet:

$$BH_3 \xrightarrow[-\,H_2]{+\,HX} BH_2X \xrightarrow[-\,H_2]{+\,HX} BHX_2 \xrightarrow[-\,H_2]{+\,HX} BX_3.$$

Die Anlagerungsfreudigkeit (Teilreaktion in Abb. 16.28a) der Elementwasserstoffe nimmt von der VII. zur V. Gruppe des Periodensystems, also etwa vom Chlorwasserstoff HCl zum Ammoniak NH_3 hin zu. Die Neigung zur Wasserstoffabspaltung (Teilreaktion Abb. 16.28b) steigt in umgekehrter Richtung, also etwa vom Ammoniak zum Chlorwasserstoff hin. Dementsprechend zeigt das Diboran gegenüber Wasser ein Maximum an Zersetzlichkeit (leichte H_2O-Anlagerung, leichte H_2-Abspaltung), sodass hier die Zwischenverbindungen der Reaktionsreihe unter normalen Bedingungen nicht fassbar sind und eine schnelle Hydrolyse bei Raumtemperatur zu Borsäure $B(OH)_3$ und H_2 erfolgt:

$$B_2H_6 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,B(OH)_3\,(aq) + 6\,H_2 + 466.7\,kJ.$$

Demgegenüber bleibt die Reaktion mit Methylamin (große $MeNH_2$-Anlagerungs-, geringe H_2-Abspaltungsneigung) bei Raumtemperatur bei der Anlagerungsstufe $BH_3 \cdot NH_2Me$ stehen und lässt sich erst bei erhöhter Temperatur weiterführen, während beim Chlorwasserstoff (geringe

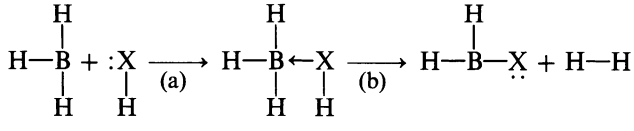


Abb. 16.28

HCl-Anlagerungs-, große H_2-Abspaltungsneigung) die Umsetzung bei Raumtemperatur nur sehr langsam erfolgt und sofort zu den Substitutionsprodukten führt, ohne dass vorausgegangene Additionsverbindungen nachweisbar wären. Innerhalb einer Gruppe von Elementwasserstoffen nimmt die Substitutionsgeschwindigkeit ab. So setzt sich etwa H_2S bei Raumtemperatur nur sehr langsam mit B_2H_6 unter Wasserstoffentwicklung um.

Die bei Vermeidung eines HX-Überschusses gewinnbaren Boranderivate BH_2X und BH_2X zeigen in der Richtung von den Amin- zu den Halogen- und von den Di- zu den Mono-Derivaten hin eine zunehmende Neigung zur Symmetrisierung nach:

$$3\,BH_2X \rightleftharpoons (BH_3)_2 + BX_3 \quad \text{und} \quad 3\,BHX_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}(BH_3)_2 + 2\,BX_3.$$

So sind beispielsweise Stickstoffverbindungen $BH_2(NR_2)$ (dimer) und $BH(NR_2)_2$ (monomer) beständig, während eine Reindarstellung der entsprechenden Chlorverbindungen wegen der Symmetrisierungsneigung im Falle von BH_2Cl (dimer) nicht möglich und im Falle von $BHCl_2$ (monomer) schwierig ist und die Sauerstoffverbindungen $BH_2(OR)$ und $BH(OR)_2$ (monomer) eine Mittelstellung einnehmen, indem sie zwar isolierbar sind, aber leicht in $(BH_3)_2$ und $B(OR)_3$ übergehen. Stabile Addukte $BHX_2{\leftarrow}D$ und $BHX_2{\leftarrow}D$ sind naturgemäß disproportionierungsstabil.

Beständiger als die – bisher nicht isolierten – Halogenide $(BH_2X)_2$ sind die Kombinationen $BH_3 \cdot BH_2X$, die sich bei der Umsetzung von B_2H_6 mit Halogenwasserstoff HX zunächst bilden (s. Abb. 16.29).

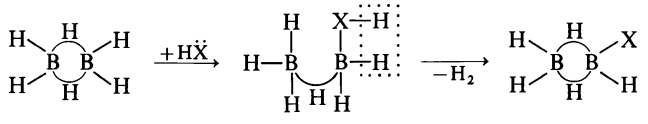


Abb. 16.29

Auch im Falle der Umsetzungen mit Alkoholen oder Aminen (Entsprechendes gilt für Phosphane, Sulfane usw.) entstehen als Primärprodukte Verbindungen der Formel $BH_3 \cdot BH_2X$, wobei jedoch hier der Substituent X (neben Wasserstoff) als Brückenligand fungiert (s. Abb. 16.30).

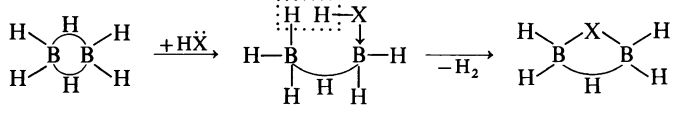


Abb. 16.30

In entsprechender Weise erfolgt die Dimerisierung von BH_2X über 2 X-Brücken ($X = NR_2$), während BHX_2 (X = Hal, OR, NR_2) wegen der starken innermolekularen Valenzabsättigung durch π-Bindungen der freien Elektronenpaare von X monomer auftritt (s. oben).

Elektronenpaarakzeptoren. In analoger Weise wie im Falle der Umsetzung mit Donatoren führen die bei Einwirkung von Verbindungen mit Elektronenlücken (z. B. Alkylverbindungen von Elementen der II. oder III. Gruppe des Periodensystems) stattfindenden Substitutionsreaktionen über Anlagerungsverbindungen, indem hier die Substitutionen nach dem – die Verhältnisse etwas vereinfachenden – folgendem Schema verlaufen (s. Abb. 16.31).

Die Umsetzung eignet sich z. B. zur Methylierung des Diborans mittels Bortrimethyl (BH_3 + BMe_3 ⟶ BH_2Me + BMe_2H) sowie zur Gewinnung von Wasserstoffverbindungen der Elemente der II. und III. Gruppe des Periodensystems mittels Diboran. In analoger Weise lassen

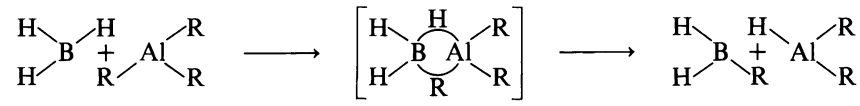


Abb. 16.31

sich teilhalogenierte Halogenborane aus Diboran und Borhalogeniden darstellen, z. B.: $B_2H_6 + BX_3 \rightleftharpoons B_2H_5X + BHX_2$ (X = Cl, Br, I). Vgl. hierzu auch die oben erwähnten Symmetrisierungsreaktionen teilhalogenierter Halogenborane.

Hydroborierung. Alkene (z. B. Ethylen $H_2C{=}CH_2$), Alkine (z. B. Acetylen HC≡CH) oder andere Mehrfachbindungssysteme (z. B. Ketone $>C{=}O$, Nitrile $-C{\equiv}N$) vermögen sich in B–H-Bindungen einzuschieben (s. Abb. 16.32).

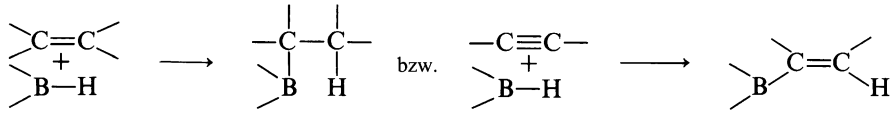


Abb. 16.32

Bei dreimaliger Wiederholung dieses »Insertions«-Vorgangs entstehen so aus Ethylen und Diboran gemäß $BH_3 + 3\,C_2H_4 \longrightarrow B(C_2H_5)_3$ Bortriethyl, aus einem Olefin und Diboran ein Bortrialkyl BR_3, aus einem Keton $R_2O{=}O$ oder Nitril $RC{\equiv}N$, ein Borsäureester $(R_2CH{-}O)_3B$ oder ein trimeres Borazin $(-RCH_2N{-}BH-)_3$. Man nennt die von D. T. Hurd entdeckte und von H.-C. Brown (Nobelpreis 1979) eingehend studierte und ausgebaute Umsetzung ungesättigter organischer Verbindungen mit Diboran und anderen Boranen, die – hälftig – zur Hydrierung und Borierung der Mehrfachbindungen führt, »Hydroborierung«.

Die Geschwindigkeit der Hydroborierung, die normalerweise in Ether durchgeführt wird, in der B_2H_6 in Form von BH_3-Etheraddukten vorliegt, sinkt mit zunehmender Sperrigkeit des eingesetzten Olefins sowie in der Reihe $BH_3 > BH_2R > BHR_2$. Dementsprechend bilden sich bei der Umsetzung von mono- bzw. disubstituierten Ethylenen im allgeinen Triorganylborane, während bei der Reaktion von tri- oder tetrasubstituierten Ethylenen Di- oder Monoorganylborane entstehen. Die Hydroborierung erfolgt regiospezifisch (Addition der BH_2-Gruppen an das niedriger alkylierte C-Atom des Olefins) und stereospezifisch (Addition von $H{-}BH_2$ auf der gleichen Seite der Mehrfachbindung: *syn*-Addition bei Olefinen, *cis*-Addition bei Alkinen). Der folgende, u. a. mögliche Mechanismus der Hydroborierung, ist mit diesen Ergebnissen in Übereinstimmung (s. Abb. 16.33).

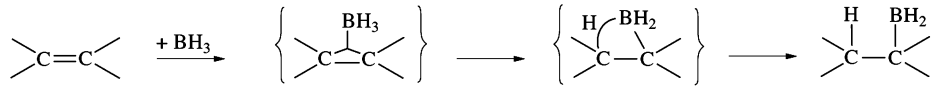


Abb. 16.33

Man nutzt die Hydroborierung nicht nur zur Darstellung von Organylboranen R_nBH_{3-n}, sondern insbesondere zur Herstellung von Folgeprodukten letzterer wie Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Carbonsäuren, Organylhalogeniden, z. B. s. Abb. 16.34.

Die Reversibilität der Hydroborierung kann zur Olefinisomerisierung dienen, z. B. $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3 + >B{-}H \rightleftharpoons CH_3{-}CH(B<){-}CH_2{-}CH_3 \rightleftharpoons H{-}B< + CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$. Die auf dem Wege einer Hydroborierung und Peroxohydrolyse

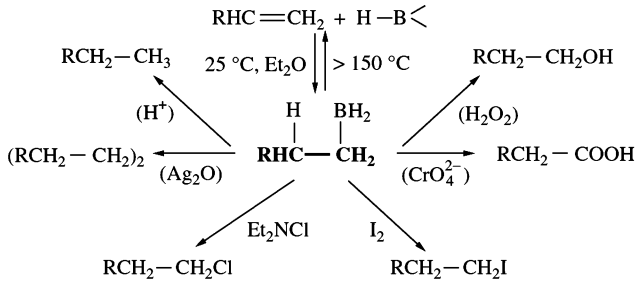


Abb. 16.34

mit H_2O_2 in summa erreichte Anlagerung von Wasser an die Olefine erfolgt in umgekehrter Weise (»anti-Markownikov«-Addition: OH mit geringer alkyliertem C-Atom verknüpft) wie die normale, durch Säure katalysierte H_2O-Anlagerung (»Markownikov«-Addition: OH mit höher alkyliertem C-Atom verknüpft). Auch gehen Acetylene RC≡CR bzw. Olefine RR′C=CRR′ auf dem Wege einer Hydroborierung und Hydrolyse (z. B. mit Essigsäure) in ein *cis*-Olefin RHC=CHR bzw. *syn*-Alkan RR′HC–CHRR′ über. In der Praxis haben sich sperrige bzw. chirale Diorganylborane R_2BH anstelle von Diboran als Ausgangsborane zur Erzielung gewünschter Selektivitäten bewährt (z. B. regioselektive Überführung von Ph–CH=CH–CH=O in Ph–CH=CH–CH_2–OH, enantioselektive Überführung prochiraler Alkene in chirale Alkohole).

Redox-Reaktionen. Im Diboran kommen Bor und Wasserstoff formal die Oxidationsstufen +III und −I zu. Demgemäß wird bei Oxidationsreaktionen die Oxidationsstufe des Wasserstoffs erhöht, bei Reduktionsreaktionen die Oxidationsstufe des Bors erniedrigt.

Oxidationen. Diboran verbrennt mit hoher Wärmeentwicklung und war deshalb sogar als möglicher Raketentreibstoff im Gespräch (die spez. Verbrennungsenthalpie ist mit 77 kJ g^{-1} doppelt so hoch wie die der Kohlenwasserstoffe):

$$B_2H_6 + 3\,O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 3\,H_2O + 2066\,kJ.$$

Sehr reines B_2H_6 entflammt in der Luft ab ca. 145 °C und in reinem Sauerstoff ab ca. 130 °C. Durch Spuren höherer Borane verunreinigtes B_2H_6 ist bereits bei Raumtemperatur und darunter selbstentzündlich (vgl. die entsprechenden Verhältnisse im Falle von Phosphan PH_3, S. 870). Unter bestimmten Druckbedingungen explodieren B_2H_6/O_2-Gemische bei höheren Temperaturen (vgl. Knallgasreaktion, S. 426). Chlor führt B_2H_6 bei Raumtemperatur in BCl_3, Brom in B_2H_5Br sowie Iod bei 50 °C in B_2H_5I über.

Reduktionen. Lässt man auf Diboran Natrium (in Form von Natriumamalgam) einwirken, so gehen die BHB-Brückenbindungen des B_2H_6-Moleküls in eine normale Kovalenz über, indem die zwei Na-Atome das hierfür noch fehlende Elektronenpaar beisteuern:

$$B_2H_6 \xrightarrow{+2\,Na} 2\,Na^+ \left[\begin{array}{c} H\;H \\ H\text{–}B\text{–}B\text{–}H \\ H\;H \end{array}\right]^{2-} \xrightarrow{+B_2H_6} Na^+BH_4^- + Na^+B_3H_8^-.$$

Das primär entstehende Hexahydridodiborat $B_2H_6^{2-}$, formal das Deprotonierungsprodukt von $B_2H_7^-$ (s. oben) reagiert mit weiterem Diboran unter Bildung von etherunlöslichem Natriumhydridoborat $NaBH_4$ (s. unten) und etherlöslichem Natriumhydridotriborat NaB_3H_8 weiter (vgl. S. 1249).

Boran-Addukte $B_2H_4 \cdot 2\,D$, die sich von bisher nicht isoliertem $B_2H_6^{2-}$ durch Ersatz zweier Ionen H^- gegen D ableiten, sind durch Reaktion von B_4H_{10} mit geeigneten Donoren D wie

NMe_3, PMe_3, SMe_2 zugänglich. Das den Teilchen $B_2H_6^{2-}$ bzw. $B_2H_4 \cdot 2\,D$ zugrunde liegende Diboran(4) B_2H_4 hat nach ab initio Kalkulation eine gestaffelte Konformation (D_{2d}-Symmetrie), die 50 kJ mol^{-1} energieärmer als die ekliptische ist ($d_{BB/BH} = 1.67/1.20$ Å; > HBH = 116.6°; BB-Dissoziationsenergie 420 kJ mol^{-1}). Bisher wurde noch kein Zugang zu diesem labilen, wohl rasch zu B_4H_8 (S. 1252) dimerisierenden Borwasserstoff gefunden.

Tetrahydridoborate BH_4^-

Allgemeines. Das einfachste Borwasserstoffanion ist das tetraedrisch gebaute, mit CH_4 und NH_4^+ isoelektronische Tetrahydridoborat BH_4^- (früher »Monoboranat«; $d_{BH} = 1.26$ Å; bzgl. $B_2H_7^-$ und $B_2H_6^{2-}$ s. oben). Von BH_4^- leiten sich zahlreiche, häufig nur solvatisiert isolierbare Salze ab, z. B. M^IBH_4 (M^I = Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl, Cu), $M^{II}(BH_4)_2$ (M^{II} = Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Sn, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), $M^{III}(BH_4)_3$ (M^{III} = Al, Ga, In, Ti, Sc, Y, La, Lanthanoide, Mn, Fe), $M^{IV}(BH_4)_4$ (M^{IV} = Zr, Hf, U, Th, Np, Pu). Man kann sie unter Verwendung geeigneter Lösungsmittel auf verschiedenen Wegen erhalten, z. B. durch Einwirkung von Hydriden auf Diboran (16.8), von Hydriden auf Borverbindungen BX_3 (16.9) oder durch doppelte Umsetzung (16.10):

$$LiH + BH_3 \longrightarrow LiBH_4, \qquad NaH + BH_3 \longrightarrow NaBH_4, \tag{16.8}$$

$$4\,LiH + BF_3 \longrightarrow LiBH_4 + 3\,LiF, \qquad 4\,NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH_4 + 3\,NaOMe, \tag{16.9}$$

$$AlCl_3 + 3\,NaBH_4 \longrightarrow Al(BH_4)_3 + 3\,NaCl, \qquad UF_4 + 2\,Al(BH_4)_3 \longrightarrow U(BH_4)_4 + 2\,AlF_2(BH_4). \tag{16.10}$$

Von BH_4^- sind auch zahlreiche Substitutionsprodukte bekannt, z. B. $[BH_3(CN)]^-$, $[BH_3(SH)]^-$, $[BHF_3]^-$ oder $[BH(OMe)_3]^-$.

Ein Metall-tetrahydridoborat ist naturgemäß umso ionogener aufgebaut, je größer der Radius und je kleiner die Ladung des Metallions ist. Daher sind die Alkalimetall-tetrahydridoborate wesentlich salzartiger als etwa $Be(BH_4)_2$ oder gar $Al(BH_4)_3$ sowie $Zr(BH_4)_4$. Dies drückt sich darin aus, dass z. B. die Salze $NaBH_4$ und KBH_4 zum Unterschied von $Al(BH_4)_3$ und $Zr(BH_4)_4$ nicht in Ether, wohl aber in Wasser löslich sind und dass $Be(BH_4)_2$ (Smp. ≈ 60 °C, Zers.), $Al(BH_4)_3$ (Smp. −64.5 °C, Sdp. 44.5 °C) und $Zr(BH_4)_4$ (Smp. 28.7 °C, Sdp. 123 °C) zum Unterschied vom schwerflüchtigen, festen $LiBH_4$ (Smp. 284 °C), $NaBH_4$ (Smp. 505 °C) und KBH_4 (Smp. 585 °C, Zers.) leichtflüchtige feste bzw. flüssige Stoffe darstellen.

Strukturen. $NaBH_4$ und KBH_4 bzw. $LiBH_4$ kristallisieren in der kubischen bzw. orthorhombisch-verzerrten »NaCl-Struktur«, also einer typischen Salzstruktur, in welcher die Boranatgruppen als isolierte Ionen von jeweils 6 Alkalimetallionen umgeben sind (Abb. 16.35a), während die Tetrahydridoboratgruppen in den kovalenten Tetrahydridoborat-Komplexen $CuBH_3 \cdot 3\,L$ (L = Ph_2MeP), $Al(BH_4)_3$ und $Zr(BH_4)_4$ jeweils einem Metallion zugeordnet sind, an welches sie über ein, zwei oder drei Wasserstoffbrücken gebunden sind (Abb. 16.35b, c, d). BH_4^- kann darüber hinaus wie etwa im Falle von $[LiBH_4 \cdot tmeda]_2$ oder $HFe_3(CO)_9BH_4$ an mehrere Metallzentren gleichzeitig koordiniert sein (Abb. 16.35e, f). Auch kennt man Komplexe des in Form einfacher Salze $M_2B_2H_6$ bisher unbekannten »Diborats« $B_2H_6^{2-} = H_3B{-}BH_3^{2-}$ (vgl. Reduktion von B_2H_6 mit Na). Es liegt u. a. in dem aus Cp*Ta (μ-X)$_4$TaCp* (Cp* = C_5Me_5; X = Cl, Br) und $LiBH_4$ zugänglichen Hydridodiborat-Komplex $(Cp^*TaX)_2(B_2H_6)$ als Ligand vor (Abb. 16.35g). Der betreffende Komplex steht in Lösung mit seinem Tautomeren (Abb. 16.35h) ohne intakten B_2H_6-Liganden im Gleichgewicht, welches in kristallinem Zustand ausschließlich vorliegt. Entsprechend enthalten auch andere Komplexe wie $(Cp^*Ta)_2(B_2H_6)_2$, $(Cp^*Nb)_2(B_2H_6)$, $\{(CO)_3Fe\}_2(B_2H_6)$ oder $[(CO)_3Ru]_3(B_2H_6)$ keine intakten B_2H_6-Liganden.

Natriumtetrahydridoborat (»Natriumboranat«) $NaBH_4$. Darstellung. Besonders repräsentativ für die Alkaliboranate ist $NaBH_4$ ($\Delta H_f = -193$ kJ mol^{-1}). Es wird durch Hydrierung von

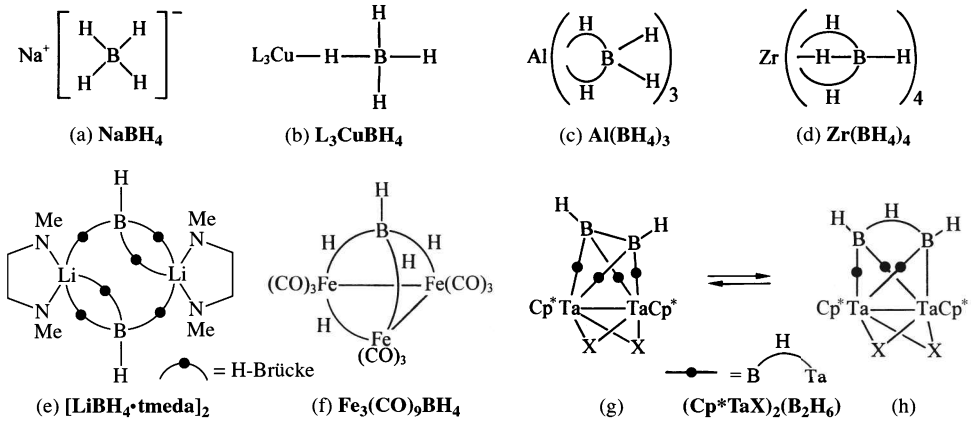


Abb. 16.35

$B(OMe)_3$ mit NaH bei 250–270 °C (»Schlesinger-Verfahren«) oder durch Umsetzung von feingemahlenem Borosilicatglas $Na_2B_4O_7 \cdot 7\,SiO_2$ mit Na und H_2 als farblose, kristalline, nicht flüchtige, an trockener Luft bis 600 °C stabile Substanz gewonnen:

$$B(OMe)_3 + 4\,NaH \longrightarrow NaBH_4 + 3\,NaOMe,$$
$$Na_2B_4O_7 \cdot 7\,SiO_2 + 16\,Na + 8\,H_2 \longrightarrow 4\,NaBH_4 + 7\,Na_2SiO_3.$$

Redox-Verhalten . Lösungen von $NaBH_4$ in Wasser, Tetrahydrofuran C_4H_8O und Diglyme dienen als wirksame selektive Hydrierungsmittel in der synthetischen Chemie. Beispielsweise werden Aldehyde, Ketone oder Carbonsäurechloride glatt zu Alkoholen, Schwefeldioxid SO_2 zu Dithionit $S_2O_4^{2-}$ reduziert, während Carbonsäureester, organische Nitrile und Nitrite nicht angegriffen werden ($LiBH_4$ vermag anders als $NaBH_4$ Carbonsäureester zu Alkoholen zu hydrieren).

Säure-Base-Verhalten. Behandlung von $NaBH_4$ mit Brönsted-Säuren (z. B. HCl) oder Lewis-Säuren (z. B. BCl_3) führt zur Entwicklung von Diboran:

$$BH_4^- + H^+ \longrightarrow \frac{1}{2}(BH_3)_2 + H_2 \qquad \text{oder} \qquad BH_4^- + BCl_3 \longrightarrow \frac{1}{2}(BH_3)_2 + [BCl_3H]^-.$$

Bei Gegenwart von Olefinen kann man so eine Hydroborierung (S. 1246) durchführen. Als Zwischenprodukt der Umsetzung $H^+ + BH_4^-$ entsteht möglicherweise »Monoboran(5)« BH_5, das ein nicht starres (flukturierendes) Molekül mit der Koordinationszahl 5 des Bors darstellt. Es zerfällt nach einer durchschnittlichen Lebensdauer von 10^{10} s in $BH_3 + H_2$.

Thermisches Verhalten. Mit Diboran reagiert $NaBH_4$ je nach den Versuchsbedingungen unter Bildung höherer Hydridoborate, z. B. NaB_2H_7, NaB_3H_8 und $Na_2B_{12}H_{12}$, mit $BF_3 \cdot OEt_2$ zu $NaB_{11}H_{14}$:

$$NaBH_4 + \frac{1}{2}(BH_3)_2 \xrightarrow[\text{Polyether}]{0\,^\circ C} NaB_2H_7,$$
$$NaBH_4 + (BH_3)_2 \xrightarrow[\text{Diglyme}]{100\,^\circ C} NaB_3H_8 + H_2,$$
$$2\,NaBH_4 + 5\,(BH_3)_2 \xrightarrow[NEt_3]{100\text{–}180\,^\circ C} Na_2B_{12}H_{12} + 13\,H_2.$$
$$17\,NaBH_4 + 20\,BF_3(OEt_2) \xrightarrow[\text{Diglyme}]{105\,^\circ C} 2\,NaB_{11}H_{14} + 15\,NaBF_4 + 20\,Et_2O + 20\,H_2.$$

In Analogie zur Thermolyse von Diboran, die zum Aufbau von Polyboranen führt (S. 1240), erfolgt eine Bildung von Hydridopolyboraten durch Thermolyse von Tetrahydridomonoborat. Hierbei hängt Art und Ausbeute der Produkte wesentlich von der Thermolysetemperatur

und -zeit ab. So entsteht aus BH_4^- (als Et_4N^+-Salz) in Ether bei 155 °C nach 20 h bevorzugt $B_3H_8^-$ ($3\,Et_4N^+xsBH_4^- \longrightarrow Et_4N^+B_3H_8^- + 2\,Et_3N + H_2 + 2\,EtH$), nach 200 h $B_{10}H_{10}^{2-}$ und bei 200 °C nach 190 h bevorzugt $B_{12}H_{12}^{2-}$ (nebenbei erhält man als weitere *closo*-Borate $B_9H_9^{2-}$ und $B_{11}H_{11}^{2-}$).

Eine Kombination der Umsetzung von BH_4^- mit Diboran sowie der BH_4^--Thermolyse stellt die Reaktion von Iod mit Hydridotetraborat in Ether (z. B. Diglyme) dar, wobei Art und Ausbeute der Produkte nicht nur von der Thermolysetemperatur und -zeit, sondern auch vom Molverhältnis Monoborat zu Iod abhängen. Unter Normalbedingungen reagieren etwa BH_4^- und I_2 je nach Mengenverhältnis zu $B_2H_7^-$ bzw. B_2H_6:

$$2\,BH_4^- + I_2 \longrightarrow B_2H_6 + 2\,I^- + H_2 \quad \text{oder} \quad 4\,BH_4^- + I_2 \longrightarrow 2\,B_2H_7^- + 2\,I^- + H_2.$$

In maximaler Ausbeute entstehen darüber hinaus $B_9H_{14}^-$ aus $BH_4^- : I_2 = 9 : 4$ bei 115 °C in 5 h und $B_{11}H_{14}^-$ aus $BH_4^- : I_2 = 11 : 6$ bei 135 °C in 2.5 h. Zur Gewinnung von *closo*-Boraten $B_nH_n^{2-}$ ist letztere Methode weniger geeignet.

Man verwendet $NaBH_4$ (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) u. a. als Reduktionsmittel (s. oben), zur Diborangewinnung (s. oben), als Bleichmittel für Holzmelasse sowie zur stromlosen Abscheidung von Metallschutzüberzügen (z. B. Ni; Redoxpotential $E°$ für $BH_4^-/B(OH)_4^- = -1.24\,V$).

1.2.3 Höhere Borane, höhere Hydridoborate

Überblick

Darstellung. Die höheren Borane (Polyborane) B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10} und $B_{10}H_{14}$ entstehen neben B_2H_6 und $B(OH)_3$ durch Protolyse des Borids MgB_2 mit nichtoxidierenden Säuren wie Phosphorsäure (vgl. die analoge Darstellung höherer Silane und Phosphane durch Protolyse von Mg_2Si bzw. CaP, S. 872, 1083). Dieses, von Alfred Stock aufgefundene Syntheseverfahren hat aber nur noch geringe praktische Bedeutung. Doch dient die Protonierung von Hydridoboraten (gegebenenfalls mit nachfolgender H_2-Abspaltung und/oder B-Gerüstumorganisation) zur Erzeugung von Polyboranen. Gewinnbar sind auf diese Weise u. a. B_4H_{10} aus $B_3H_8^-$, B_5H_{11} aus $B_5H_9^{2-}$, B_6H_{12} aus $B_6H_{11}^-$, B_8H_{14} aus $B_8H_{13}^-$, *i*-B_9H_{15} aus $B_9H_{14}^-$, $B_{18}H_{22}$ aus $B_{18}H_{20}^{2-}$.

Mit Vorteil werden Polyborane darüber hinaus durch Pyrolyse von Diboran (S. 1239) oder von leicht zugänglichen Polyboranen sowie durch Copyrolyse unterschiedlicher Borane gewonnen.

Zur Isolierung gewünschter B_2H_6-Thermolyseprodukte bedient man sich eines »Heiß-Kalt-Reaktors«, der aus zwei ineinandergestellten Röhren (Wandabstand ca. 10 cm) besteht, von denen die innere Röhre heiß (B_2H_6-Thermolysezone), die äußere Röhre kalt ist (Kondensationszone des Thermolysats). Erwärmt man etwa das Innenrohr auf 120 °C und kühlt das Außenrohr auf −78 °C, so zersetzt sich das in den Röhrenzwischenraum geleitete B_2H_6 an der heißen Außenseite des Innenrohrs zu Tetraboran(10) B_4H_{10}, das schwerer flüchtig ist als B_2H_6 und infolgedessen an der kalten Innenseite des Außenrohrs abgeschieden und hierdurch vor einer weiteren thermischen Zersetzung geschützt wird. Kühlt man das Außenrohr nur auf −30 °C, so kondensiert B_4H_{10} noch nicht am Außenrohr und kann sich am Innenrohr thermisch weiter in Pentaboran(11) B_5H_{11} verwandeln, das am Außenrohr abgeschieden wird.

Ein weiteres Verfahren zur Darstellung von Polyboranen besteht in der Hydrid-Abstraktion aus Hydridoboraten etwa mit $BHal_3$ oder MeI, wodurch etwa BH_4^-, $B_3H_8^-$, $B_4H_9^-$, $B_9H_{14}^-$ in hohen Ausbeuten in B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_{11}, $B_{10}H_{14}$ umgewandelt werden können. Die durch lichtinduzierte bzw. durch $PtBr_2$ katalysierte bzw. durch Oxidationsmittel ausgelöste Dehydrierung der Borane führt naturgemäß zu *conjuncto*-Boranen.

Die benötigten höheren Hydridoborate (Hydridopolyborate) gewinnt man u. a. (i) durch Pyrolyse von Diboran oder anderen Boranen in Gegenwart von Basen wie NR_3, SMe_2 (vgl. S. 1248 und weiter unten), (ii) durch Einwirkung von Diboran auf Tetrahydridoborat (S. 1265) oder auf höhere Hydridoborate, (iii) durch Thermolyse von $Et_4N^+BH_4^-$ in inerten Medien (S. 1250),

(iv) durch Reaktion von $NaBH_4$ und Iod in Diglyme (S. 1250) sowie (v) durch Reduktion von Boranen mit Alkalimetallen in Ab- oder Anwesenheit von Naphthalin (z. B. $B_5H_9 + 2\,e^- \longrightarrow B_5H_9^{2-}$).

Eigenschaften. Alle Polyborane sind wie Diboran toxisch (siehe Physiologisches auf Seite 1229) und riechen mit Ausnahme der nichtflüchtigen Glieder eigentümlich widerlich. Tetraboran ist analog Diboran ein farbloses Gas, die Penta- bis Nonaborane sind farblose Flüssigkeiten, die Borwasserstoffe ab den Decaboranen stellen teils farblose, teils gelbe Feststoffe dar. Schmelz-, Siedepunkte, Bildungsenthalpien ΔH_f sowie Stabilitäten der Borwasserstoffe gehen aus Tab. 16.2, die Strukturen aus Abb. 16.12 und 16.13 hervor. Chemisch verhalten sich höhere Borane vielfach nicht prinzipiell, sondern nur graduell anders als Diboran und gehen wie B_2H_6 (S. 1239) Thermolyse-, Spaltungs-, Substitutions-, Hydroborierungs- sowie Redoxreaktionen ein.

So reagieren BH_2-gruppenhaltige Borane (B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, *n*-B_9H_{15}; Abb. 16.12) mit Donatoren unter symmetrischer oder asymmetrischer Abspaltung von BH_3 bzw. BH_2^+. Als einziges Boran ohne BH_2-Gruppe setzt sich B_5H_9 mit NH_3 unter $BH_2(NH_3)_2^+$-Eliminierung um (s. dort). Ähnlich hydrolyseempfindlich wie B_2H_6 sind die Borane B_4H_{10}, B_5H_{11} und B_0H_{12}, während sich die verbleibenden Hydride nur langsam – und zum Teil nur in der Hitze – mit Wasser umsetzen. Die Tetra- und Pentaborane sind sauerstoffempfindlich und entzünden sich – mit Ausnahme von B_4H_{10} – an Luft spontan. Die höhermolekularen Borwasserstoffe (beginnend mit den Hexaboranen) reagieren unter Normalbedingungen nicht mit Sauerstoff. Die Polyborane wirken als Brönsted-Säuren und lassen sich deprotonieren (Abspaltung von Brückenwasserstoffatomen unter Übergang einer BHB- in eine BB-Bindung). Hierbei wächst die Säurestärke mit der Boratomzahl der Borane, wobei die *arachno*-Borane acider sind als die *nido*-Borane: B_5H_9 (sehr schwache Säure) < B_0H_{10} < $B_{10}H_{14}$ < $B_{10}H_{20}$ < $B_{18}H_{22}$ (starke Säure); B_4H_{10} < B_5H_{11} < B_6H_{12}; B_0H_{10} < B_4H_{10}. Die schwache Säure B_6H_{10} wirkt umgekehrt als Brönsted-Base (Anlagerung eines Protons an die BB-Bindung unter Übergang in eine BHB-Bindung).

Unter den Borwasserstoffen zeichnen sich das Pentaboran(9) B_5H_9 und das Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$ durch besondere Stabilität aus. Sie wurden aus diesem Grund eingehend untersucht und sollen nachfolgend – zusammen mit Tetraboran(10) B_4H_{10}, dem zweiteinfachsten Boran, sowie anderen Polyboranen, Hydridopolyboraten und Polyborankationen – besprochen werden. Bezüglich organischer Derivate der Polyborane vgl. auch S. 1320.

Tri- und Tetraborane

Unter den nachfolgend formulierten Tri- und Tetraboranen:

hypercloso-B_3H_3, *closo*-B_3H_5, *nido*-B_3H_7, *arachno*-B_3H_9,
hypercloso-B_4H_4, *closo*-B_4H_6, *nido*-B_4H_8, *arachno*-B_4H_{10}, *hypho*-B_4H_{12},

ist B_4H_{10} in Substanz isolierbar, während die verbleibenden Borane nur als instabile Reaktionszwischenprodukte – z. B. im Zuge der B_2H_6- bzw B_4H_{10}-Thermolyse (vgl. S. 1240) – gebildet werden oder in Form von Derivaten (z. B. B_4tBu_4, $B_4H_2tBu_4$, $B_4H_4tBu_4$) bzw. Donoraddukten isolierbar sind (z. B. $B_3H_9 \longrightarrow B_3H_7 \cdot D$, $B_3H_6 \cdot 2\,D^+$, $B_3H_4 \cdot 3\,D^+$; $B_4H_8 \longrightarrow B_4H_8 \cdot D$, $B_4H_7 \cdot 2\,D^+$; $B_4H_{12} \longrightarrow B_4H_8 \cdot 2\,D$; D = H^-, OR_2, NR_3, PR_3 usw.). Nachfolgend wird *arachno*-Tetraboran(10) B_4H_{10} eingehender diskutiert. Im Zusammenhang hiermit kommen die Hydridoborate $B_3H_8^-$, $B_4H_7^-$ und $B_4H_9^-$ sowie einige Donoraddukte der Tri- und Tetraborane zur Sprache. Bezüglich der Strukturen und Valenzstrichformeln der nicht isolierbaren neutralen und geladenen Tri- und Tetraborane sowie ihrer Organylderivate vgl. S. 1320.

Tab. 16.2 Borane (ZP = Zwischenprodukt, RT = Raumtemperatur, Smp./Sdp. [0 °C], ΔH_f [kJ mol^{-1}])

n	B_nH_{n+4}	B_nH_{n+6}	B_nH_{n+8}, B_nH_{n+10}, $B_{20}H_{16}$
2	B_2H_6 *nido*-Diboram(6) Farbl. Gas, −164.85/−92.49 °C +36 kJ mol^{-1}, instabil > 50 °C	–	–
3	{B_3H_7} *nido*-Triboran(7) ZP der B_2H_6-Thermolyse	{B_3H_9} *arachno*-Triboran(9) ZP der B_2H_6-Thermolyse	–
4	{B_4H_8} *nido*-Tetraboran(8) ZP der B_4H_{10}-Thermolyse	B_4H_{10} *arachno*-Tetraboran(10) Farbl. Gas; −120/18 °C +58 kJ mol^{-1}; instab. RT	–
5	B_5H_9 *nido*-Pentaboran(9) Farbl. Fl.; - 46.74/60.10 °C +54 kJ mol^{-1}; Zers. > 200 °C	B_5H_{11} *arachno*-Pentaboran(11) Farbl. Fl.; −122.0/≈ 63 °C +67 kJ mol^{-1}; instab. RT	–
6	B_6H_{10} *nido*-Hexaboran(10) Farbl. Fl.; −62.3/ca. 108 °C +71 kJ mol^{-1}; Zers. > 75 °C	B_6H_{12} *arachno*-Hexaboran(12) Farbl. Fl.; −82/ca. 85 °C +111 kJ mol^{-1}; stabil RT	B_6H_{14} *conjuncto*-Hexaboran(14) Farblose Kristalle
7	–	B_7H_{13} *conjuncto*-Heptaboran(13) Farbl. Fl., Smp. ca. −20 °C, Zers.	–
8	B_8H_{12} *nido*-Octaboran(12) Farbl. Fl.; Smp. −20 °C, Zers.	B_8H_{14} *arachno*-Octaboran(14) Farbl. Fl.; Zers. −30 °C	B_8H_{16} *hypho*(?)-Octaboran(16)[a] B_8H_{18} *conj.*-Octaboran (18)[b]
9	{ B_9H_{13}} *nido*-Nonaboran(13) ZP B_9H_{15}/B_4H_{10}-Thermolyse	B_9H_{15} *arachno*-Nonaboran(15)[c] Farbl. Fl.; Smp. 2.7 °C; stabil RT	B_9H_{17} *conj.*-Nonaboran(17)[d] Farbl. Fl., Zers. > −20 °C
10	$B_{10}H_{14}$ *nido*-Decaboran(14) Farbl. Krist.; 99.6/213 °C +32 kJ mol^{-1}; stabil > 150 °C	$B_{10}H_{16}$ *conjuncto*-Decaboran(16)[e] Farbl. Krist.; Smp. ca. 81 °C +146 kJ mol^{-1}, Zers. > 170 °C	$B_{10}H_{18}$ *conj.*-Decaboran(18) Farbl. Festkörper
11	$B_{11}H_{15}$ *nido*-Undecaboran(15) Farbl. Krist.; Zers. 0 °C	–	–
12	$B_{12}H_{16}$ *conj.*-Dodecaboran(16) Farbl. Krist.; Smp. 66 °C; stabil	–	–
13	–	$B_{13}H_{19}$ *conjuncto*-Tridecaboran(19) Gelbe Krist.; Smp. 43.5 °C	–
14	$B_{14}H_{18}$ *conj.*-Tetradecaboran(18) Gelbe Krist.; Zers. 100 °C	$B_{14}H_{20}$ *conj.*-Tetradecaboran(20) Gelbe Krist.; stabil RT	$B_{14}H_{22}$ *conj.*-Tetradecaboran (22) Farbl. Krist., Smp. 25 °C, Zers.
15	–	–	$B_{15}H_{23}$ *conj.*-Pentadecaboran (23) Farbl. Krist.
16	$B_{16}H_{20}$ *conj.*-Hexadecaboran(20) Farbl. Krist.; Smp. 108–112 °C	–	–
18	$B_{18}H_{22}$ *conj.*-Octadecaboran(22)[f] Gelbe Krist.; Smp. 180 °C	–	–
20	–	$B_{20}H_{26}$ *conjuncto*-Icosaboran(26)[g] Farbl. Krist.; Smp.[g]	$B_{20}H_{16}$ *conj.*-Icosaboran(16) Farbl. Krist., Smp. 199 °C

a Struktur unbekannt.
b 1,1′-$(B_4H_8)_2$ (farbl. Fl., Zers. > −30 °C), 2,2′-$(B_4H_8)_2$ (farblos), 1,2′-$(B_4H_8)_2$ (bisher unbekannt).
c *n*-B_9H_{15}; *i*-B_9H_{15} (Zers. −30 °C).
d 1,2′-$(B_4H_9)(B_5H_8)$.
e 1,1′-$(B_5H_8)_2$; 1,2′-$(B_5H_8)_2$ (Smp. 18.4 °C) und 2,2′-$(B_5H_8)_2$ (Smp. ca. −21 °C); es existiert auch *arachno*-$B_{10}H_{16}$ als ZP.
f *anti*-$B_{18}H_{22}$; *syn*-$B_{18}H_{22}$ (gelbe Nadeln; es existieren 2 Enantiomere; Smp. 125–128 °C).
g Es existieren 11 Konstitutionsisomere, wovon 4 Enantiomerenpaare bilden (insgesamt 15 Isomere); Smp. [°C]

für *n,n*′-$(B_{10}H_{13})_2$: 139–142 (1,2′), 114–115 (1,5′), 178–179 (2,2′), 109–111 (2,5′), 154–155 (2,6′), 97–98 (5,5′), 198–199 (6,6′). Darüber hinaus existieren $B_{30}H_{38}$ = $B_{10}H_{13}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{13}$ (gelbe, wachsartige Substanz; insgesamt 546 Isomere denkbar) und $B_{40}H_{50}$ = $B_{10}H_{13}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{12}$—$B_{10}H_{13}$.

Darstellung. *Arachno*-B_4H_{10} entsteht aus B_2H_6 beim mehrtägigen Lagern unter Druck bei Raumtemperatur in 30 %-iger Ausbeute

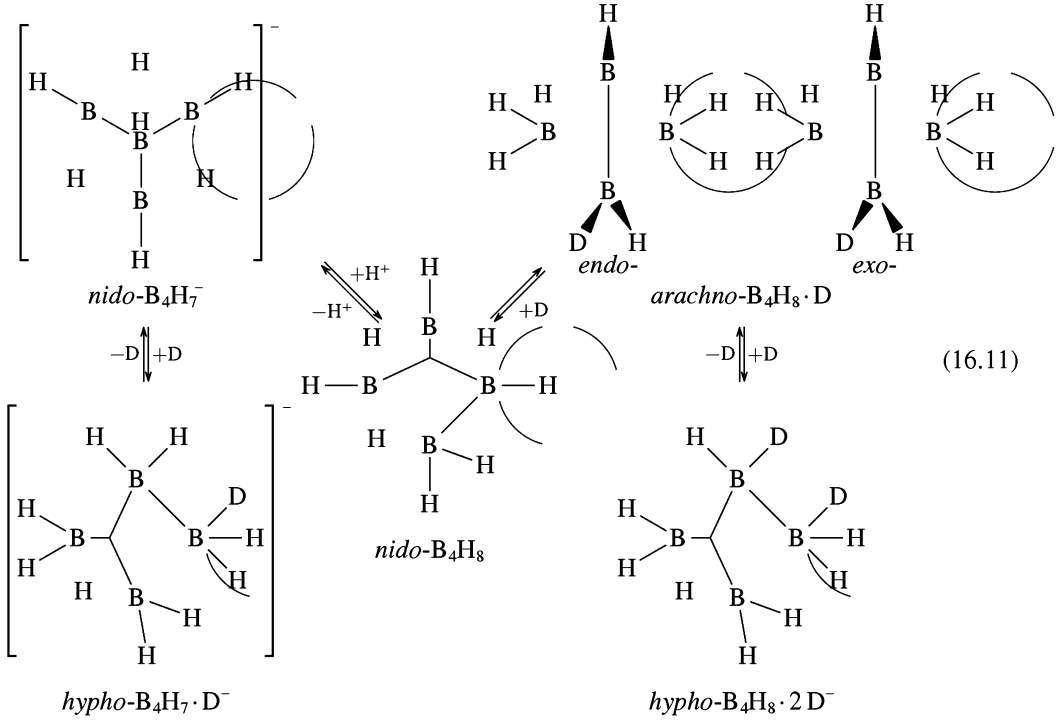
$$2\,B_2H_6 \rightleftharpoons B_4H_{10} + H_2 + 14\,kJ.$$

Vorteilhafter wird B_4H_{10} durch Thermolyse von Diboran im »Heiß-Kalt-Reaktor« (+120 °C/ −78 °C; S. 1250) in 95 %-iger Ausbeute gewonnen. Eine weitere günstige Synthese von B_4H_{10} besteht in der Umsetzung von $NaBH_4$ (S. 1249) und NaB_3H_8 (s. unten) mit CH_3I in 1,2-Dichlorethan bei Raumtemperatur (100 %-ige Ausbeute):

$$NaBH_4 + NaB_3H_8 + 2\,CH_3I \longrightarrow B_4H_{10} + 2\,CH_4 + 2\,NaI.$$

Auch die Reaktion von NaB_3H_8 mit wasserfreiem HCl oder von $Et_4N^+B_3H_8^-$ mit BCl_3 bzw. $AlCl_3$ führt zu hohen B_4H_{10}-Ausbeuten.

Eigenschaften. Luftstabiles und hydrolyseempfindliches *arachno*-B_4H_{10} (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: Gl. (16.11); Struktur: Abb. 16.12) ist bei Raumtemperatur thermisch zersetzlich und zerfällt hauptsächlich in H_2, B_5H_{11} sowie polymere Borane, untergeordnet zudem in B_2H_6, B_6H_{12} sowie $B_{10}H_{14}$. Der einleitende Thermolyseschritt besteht in einer H_2-Eliminierung unter Bildung von in Substanz nicht isolierbarem *nido*-Tetraboran(8) B_4H_8 ($B_4H_{10} \longrightarrow B_4H_8 + H_2$: vgl. (16.11)), das hauptsächlich gemäß $2\,B_4H_8 \longrightarrow B_5H_{11} + \{B_3H_5\}$ weiterreagiert (S. 1230).

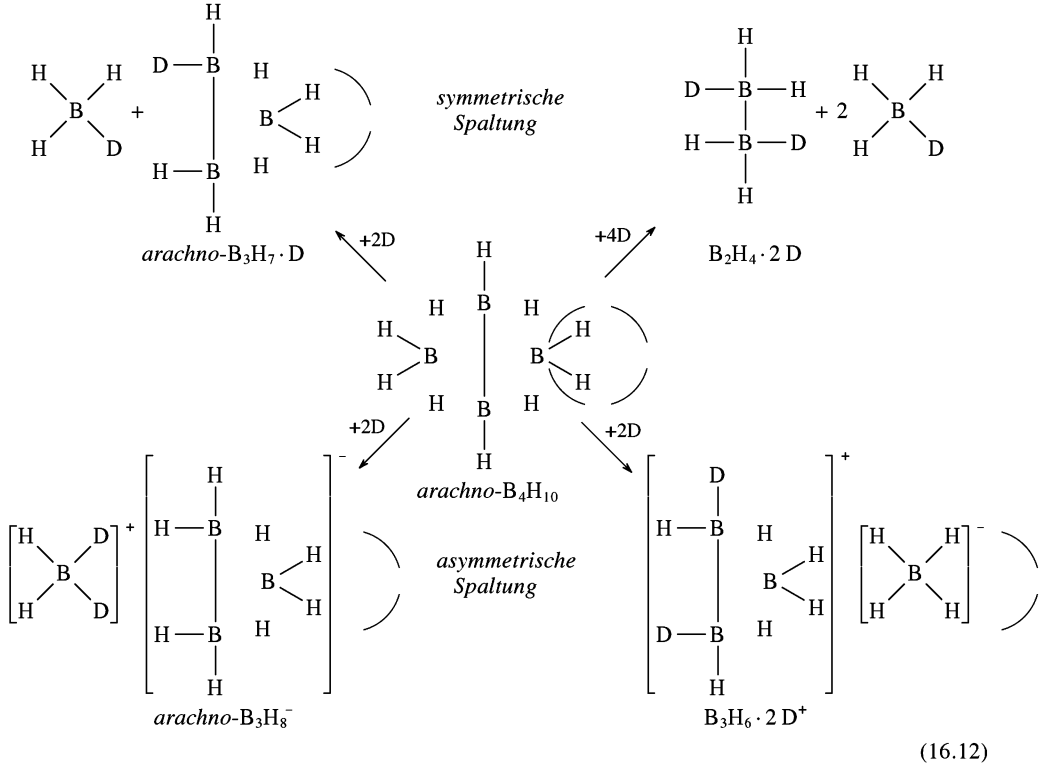


(16.11)

Von B_4H_8 sind Donoraddukte $B_4H_8 \cdot D$ (*endo*-und *exo*-Form) zugänglich (16.11). So reagiert D = CO mit B_4H_{10} bei 80–110 °C nach $B_4H_{10} + CO \longrightarrow B_4H_8 \cdot CO + H_2$ in der Gasphase zu einem Gleichgewichtsgemisch der Addukte *endo*- und *exo*-$B_4H_8 \cdot CO$ (Molverhältnis ca. 2:1), welches zur Synthese anderer, auch aus B_5H_{11} und D zugänglicher Addukte $B_4H_8 \cdot D$ (D z. B. NH_3, PH_3, SMe_2, PF_2X mit X = H, F, Cl, NMe_2, *t*Bu) genutzt werden kann (die PF_2X-Addukte liegen bevorzugt *endo*-konformiert vor). Auch das Deprotonierungsprodukt von B_4H_8,

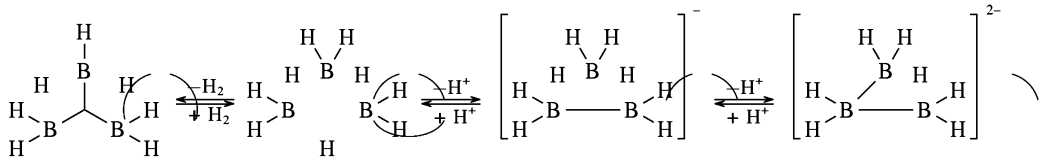
das Heptahydrido-*nido*-tetraborat $B_4H_7^-$ (Formel: Gl. (16.11); Struktur: S. 1257) ist zugänglich und liegt dem durch Reaktion von B_5H_9 mit NH_3 gewinnbaren farblosen, unterhalb 0 °C haltbaren Salz $BH_2(NH_3)_2^+B_4H_7^-$ zugrunde. Die Addition eines Donors an $B_4H_8 \cdot D$ bzw. $B_4H_7^-$ führt zu den *hypho*-Spezies $B_4H_8 \cdot 2\,D$ bzw. $B_4H_7 \cdot D^-$ (D z. B. PMe_3; Formeln: (16.11)), wobei sich $B_4H_8 \cdot 2\,D$ durch Hydridakzeptoren wie B_4H_{10} ($\longrightarrow$ $BH_4^- + B_3H_8^-$) in das Kation $B_4H_7 \cdot 2\,D^+$ verwandeln lässt.

Ähnlich wie das aus den Grundboranen $BH_3 + BH_3$ hervorgehende Diboran B_2H_6 lässt sich auch B_4H_{10}, welches sich aus den Grundboranen $BH_3 + B_2H_4 + BH_3$ aufbaut (S. 1230), durch Einwirkung von Donoren D im Zuge einer symmetrischen oder asymmetrischen Spaltung unter Verkleinerung des Boratomgerüsts in seine Boranbestandteile auftrennen. In der Regel werden in ersterem Falle zwei donorstabilisierte Borwasserstoffkomponenten ($BH_3 + B_3H_7$), seltener drei ($BH_3 + B_2H_4 + BH_3$) freigesetzt, während in letzterem Falle donorstabilisierte Kationen BH_2^+ bzw. $B_3H_6^+$ neben Anionen $B_3H_8^-$ bzw. BH_4^- entstehen können (vgl. (16.12)).



(16.12)

Durch symmetrische Spaltung (16.12) sind somit außer den auf S. 1242 bereits erwähnten Addukten $BH_3 \cdot D$ und $B_2H_4 \cdot 2\,D$ (z. B. $B_4H_{10} + 3\,PF_3 \longrightarrow 2\,BH_3(PF_3) + B_2H_4(PF_3)_2$) auch Addukte $B_3H_7 \cdot D$ des nur in dimerer Form B_6H_{14} (S. 1232) existierenden *nido*-Triborans (7) B_3H_7 erhältlich (z. B. Reaktion von B_4H_{10} mit NR_3, PR_3, R_2O, R_2S, H^-, Hal^-, NCS^-). Letzteres Boran (vgl. hierzu S. 1323) entsteht gemäß (16.13) als Zwischenprodukt der über *arachno*-Triboran(9) $B_3H_9 = (BH_3)_3$ (vgl. hierzu S. 1323) führenden Thermolyse von Diboran $(BH_3)_2$ (S. 1240):

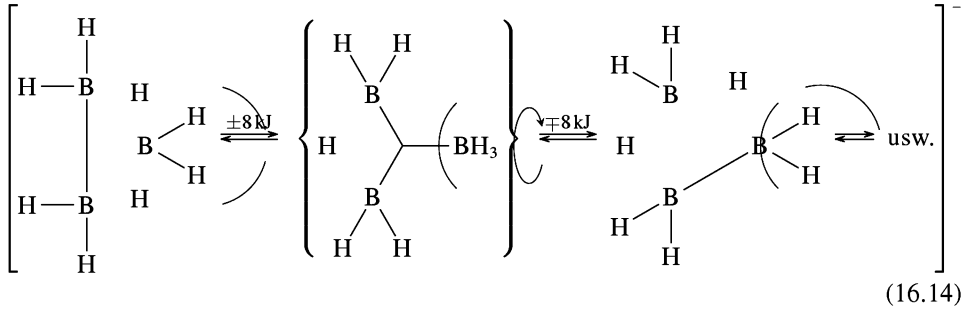


nido-B_3H_7 (nicht isolierbar) | *arachno*-B_3H_9 (nicht isolierbar) | *arachno*-$B_3H_8^-$ (isolierbar) | *arachno*-$B_3H_7^{2-}$ (unbekannt)

(16.13)

Die asymmetrische Spaltung (16.12) von B_4H_{10} führt zu den auf S. 1243 erwähnten Kationen $BH_2 \cdot 2\,D^+$ (z. B. Reaktion von B_4H_{10} mit NH_3). Die Kationen $B_3H_6 \cdot 2\,D^+$ werden andererseits durch Übertragung von BH_2^+ ($B_2H_6 \longrightarrow BH_2^+BH_4^-$; $B_4H_{10} \longrightarrow BH_2^+B_3H_8^-$) auf $B_2H_4 \cdot 2\,D$ gewonnen, z. B.: $B_2H_4(PMe_3)_2 + B_4H_{10} \longrightarrow B_3H_6(PMe_3)_2^+B_3H_8^-$. In diesem Zusammenhang sei auch das Kation $B_3H_4 \cdot 3\,D^+$ erwähnt, das gemäß $2\,B_2H_4(PMe_3)_2 + Ph_3C^+ \longrightarrow B_3H_4(PMe_3)_3^+ + BH_3(PMe_3) + Ph_3CH$ auf mehrstufigem Wege entsteht und ein dreifaches Donorsubstitutionsprodukt des durch zweifache Deprotonierung aus B_3H_9 gemäß (16.13) formal gebildeten Anions $B_3H_7^{2-}$ darstellt (Ersatz je eines H^- an jedem B-Atom gegen PMe_3).

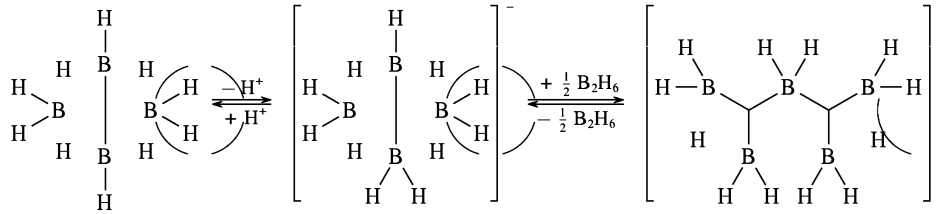
Die Einwirkung von H^- auf B_4H_{10} führt auf dem Wege sowohl einer symmetrischen als auch asymmetrischen Spaltung neben BH_4^- zu Octahydrido-*arachno*-triborat $B_3H_8^-$ (früher: »Triboranat«; Formel: Gl. (16.13)), das formal durch einfache Deprotonierung aus B_3H_9 hervorgeht. $B_3H_8^-$, welches zum Unterschied von BH_4^- ein etherlösliches Salz bildet, ist auch durch Einwirkung von Natriumamalgan auf B_2H_6 (S. 1249) sowie – besser – durch Reaktion von BH_4^- mit B_2H_6 bei höheren Drücken ($NaBH_4 + B_2H_6 \longrightarrow NaB_3H_8 + H_2$; ca. 90 %-iger Ausbeute) sowie aus BH_4^- und I_2 in Diglyme gewinnbar ($3\,NaBH_4 + I_2 \longrightarrow NaB_3H_8 + 2\,NaI + 2\,H_2$). Es stellt ein nichtstarres (fluktuierendes) Teilchen dar (S. 417): brücken- und endständige Wasserstoffatome vertauschen gemäß (16.14) rasch ihre Rolle.



(16.14)

Die Alkalimetallsalze MIB_3H_8 sind thermostabiler als B_4H_{10}. NaB_3H_8 zerfällt in Lösung bei 80–100 °C in $NaBH_4$ und B_5H_9 ($5\,B_3H_8^- \longrightarrow 2\,B_5H_9 + 5\,BH_4^- + H_2$) und bei 160 °C weiter in $Na_2B_{12}H_{12}$ ($2\,BH_4^- + 2\,B_5H_9 \longrightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + 7\,H_2$). Die Protolyse von $B_3H_8^-$ mit HHal führt auf dem Wege über instabiles B_3H_9 und dessen Dehydrierungsprodukt B_3H_7 (16.13), zu Substitutionsprodukten $B_3H_7Hal^-$ des Triborats: $B_3H_8^- + HHal \longrightarrow B_3H_7Hal^- + H_2$. Letztere lassen sich auch durch Hydridabstraktion aus $B_3H_8^-$ mit Halogenen wie Br_2, I_2 erzeugen: $B_3H_8^- + Hal_2 \longrightarrow \{B_3H_7 + HHal + Hal^-\} \longrightarrow B_3H_7Hal^- + HHal$. Setzt man $B_3H_8^-$ mit Iod in inerten Medien bei −40 °C um, so lässt sich das Dimere B_6H_{14} (S. 1232) von intermediär gebildetem B_3H_7 gewinnen. Aus $M^+B_3H_8^-$ ($M^+ = Na^+$, Tl^+, NMe_4^+) und geeigneten Komplexpartnern $LnMHal_m$ lassen sich durch Metathese Hydridotriborat-Komplexe wie $Be(B_3H_8)_2$, $(CO)_4MnB_3H_8$, $(CO)_4CrB_3H_8$, $Cr(B_3H_8)_2$, $Cp(CO)FeB_3H_8$, $(Ph_3P)_2CuB_3H_8$, $ClCuB_3H_8$ gewinnen, in welchen $B_3H_8^-$ im Sinne von $LnM(\mu\text{-}H)_2B_3H_6$ über zwei seiner H-Atome an das M-Atom gebunden vorliegt (vgl. hierzu Hydridomono- und -diboratkomplexe S. 1263; in dem aus $(CO)_4MnB_3H_8$ bei 180 °C oder Bestrahlung unter CO-Eliminierung erhältlichen Komplex $(CO)_3MnB_3H_8$ sind 3 H-Atome brückenständig an Mn gebunden).

Zum Unterschied von B_2H_6 vermag B_4H_{10} als Säure zu wirken (16.15).



arachno-B_4H_{10} *arachno*-$B_4H_9^-$ *hypho*-$B_5H_{12}^-$ (16.15)

Allerdings ist der saure Charakter nur außerordentlich schwach, sodass man zur Verschiebung des Säuregleichgewichts nach rechts sehr starke Basen wie NaH, KH, $LiCH_3$ benötigt. Es bildet sich hierbei unter Erhalt des Boratomgerüsts das bei Raumtemperatur instabile Nonahydrido-*arachno*-tetraborat $B_4H_9^-$, welches sich als starke Base durch flüssiges HCl reprotonieren lässt und mit B_2H_6 in Ether bei −35 °C unter Erweiterung des Boratomgerüsts gemäß (16.15) zum *hypho*-Pentaborat $B_5H_{12}^-$ (S. 1258) abreagiert, dessen NBu_4^+ - bzw. $PMePh_3^+$-Salze bei Raumtemperatur einigermaßen beständig sind, während das K^+-Salz im Vakuum wieder langsam B_2H_6 unter Rückbildung von $B_4H_9^-$ abgibt. Die Einwirkung der schwächeren Base NH_3 auf B_4H_{10} führt nur zu einem Gleichgewicht $B_4H_{10} + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+B_4H_9^-$, wobei nicht umgesetztes NH_3 und B_4H_{10} langsam, aber irreversibel zu $BH_2(NH_3)_2^+B_3H_8^-$ gemäß (16.12) abreagieren.

Penta- und Hexaborane

Unter den nachfolgend formulierten Penta- und Hexaboranen

closo-B_5H_7, *nido*-B_5H_9, *arachno*-B_5H_{11}, *hypho*-B_5H_{13},
nido-B_6H_{10}, *arachno*-B_6H_{12}, *conjuncto*-B_6H_{14}

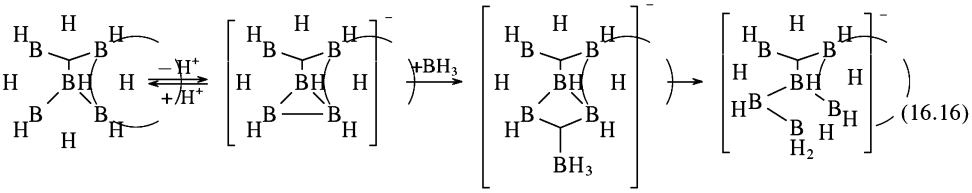
sind B_5H_7 und B_5H_{13} nur in Form von Derivaten ($B_5H_3R_4$, $B_5H_{12}^-$) isolierbar, die übrigen Borane jedoch in Substanz. Sie werden nachfolgend, zusammen mit einigen von den betreffenden Boranen abgeleiteten Penta- und Hexaboran-Ionen ($B_5H_8^-$, $B_5H_{10}^-$, $B_5H_9^{2-}$, $B_5H_{12}^-$; $B_6H_9^-$, $B_6H_{11}^-$,$B_6H_{11}^+$) sowie -Donoraddukten ($B_5H_9 \cdot 2\,D$) besprochen (bzgl. B_5H_7, $B_5H_5^{2-}$, $B_6H_6^{2-}$ sowie ihren Organylderivaten vgl. S. 1265, S. 1327).

***Nido*-Pentaboran(9) B_5H_9.** Darstellung. *Nido*-B_5H_9 entsteht beim Durchleiten von gasförmigem, mit Wasserstoff verdünntem Diboran B_2H_6 (Molverhältnis $H_2 : B_2H_6 = 5 : 1$) durch ein auf 250 °C erwärmtes Rohr (Verweildauer im Rohr ca. 3 s; der zugesetzte Wasserstoff unterdrückt die Bildung höherer Polyborane insbesondere die von $B_{10}H_{14}$), darüber hinaus im Heiß-Kalt-Reaktor (+180 °C/−80 °C; S. 1250) sowie aus Hydridotriborat $B_3H_8^-$ und Hal_2 bzw. HHal bei 100 °C (in letzterem Falle erfolgt die Bildung über $B_3H_7Hal^-$, vgl. S. 1255):

$$5\,B_2H_6 \longrightarrow 2\,B_5H_9 + 6\,H_2;\quad 5\,Bu_4N^+B_3H_8^- + 5\,HHal \longrightarrow 3\,B_5H_9 + 9\,H_2 + 5\,Bu_4N + Hal^-.$$

Eigenschaften. Das bis 200 °C stabile, an Luft entzündliche und in heißem Wasser hydrolysierende *nido*-B_5H_9 (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: Gl. (16.16); Struktur: Abb. 16.12) wirkt wie B_4H_{10} als schwache Säure und lässt sich in etherischer Lösung bei −78 °C gemäß (16.16) mit sehr starken Basen wie LiH, NaH, KH, $LiCH_3$ unter Erhalt des Boratomgerüsts zum Octahydrido-*nido*-pentaborat $B_5H_8^-$ deprotonieren (Abspaltung eines Brückenwasserstoffs; die verbleibenden Brückenwasserstoffe wechseln rasch ihre Stellung). Das bei Raumtemperatur mit großen Gegenkationen wie PPh_4^+, $AsPh_4^+$ monatelang haltbare Anion ist in Lösung instabil (Zerfall in BH_4^-, B_3H_8 und $B_9H_{14}^-$ sowie $B_{11}H_{14}^-$). Es lässt sich als starke Base durch flüssiges HCl reprotonieren und mit B_2H_6 in Ether bei −78 °C unter Erweiterung des Boratomgerüsts gemäß (16.16) zum *arachno*-Hexaborat $B_6H_{11}^-$ und darüber hinaus langsam zum *hypho*-Heptaborat

$B_7H_{14}^-$ (s. unten) umsetzen. Letzteres Hydridoborat zerfällt rasch unter BH_4^--Eliminierung in B_6H_{10} ($B_5H_8^- + B_2H_6 \longrightarrow B_7H_{14}^- \longrightarrow BH_4^- + B_6H_{10}$). In entsprechender Weise vermögen sich offenbar auch andere Borane mit $B_5H_8^-$ zu vereinigen (z. B. $B_5H_8^- + B_5H_9 \longrightarrow \{B_{10}H_{17}^-\} \longrightarrow B_9H_{14}^- + BH_3$)



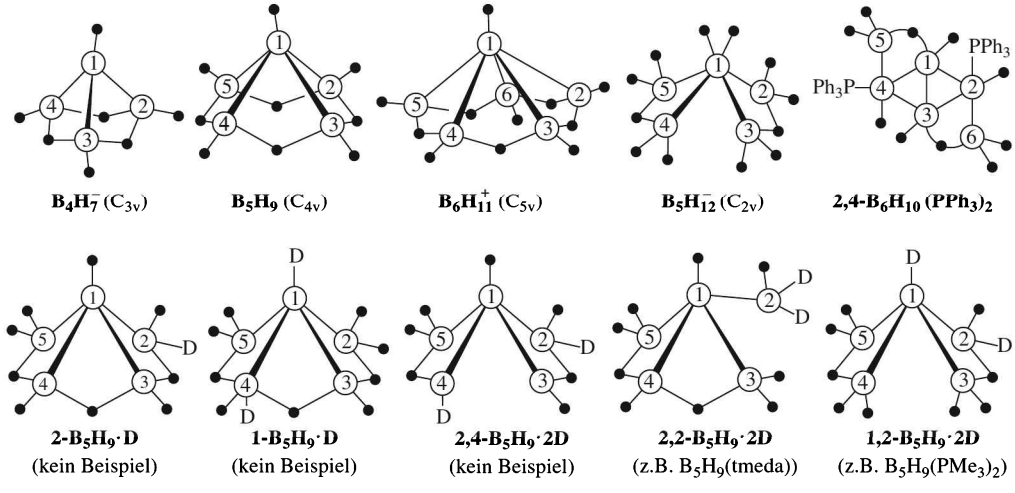
nido-B_5H_9 *nido*-$B_5H_8^-$ $B_5H_8^- \cdot BH_3$ *arachno*-$B_6H_{11}^-$

Nido-$B_5H_8^-$ setzt sich mit Trimethylchlorsilan Me_3SiCl (Analoges gilt für R_3GeCl, R_3SnCl, R_3PbCl, BCl_3, R_2BCl, R_2PCl) zu einem Silylderivat des Pentaborans(9) um, in welchem die Me_3Si^+-Gruppe die Stellung eines Brückenwasserstoffs H^+ eingenommen hat (vgl. $B_5H_8^- \cdot BH_3$ in (16.16)); hieraus bildet sich dann in der Wärme oder basenkatalysiert ein 4:1 Gleichgewichtsgemisch von $Me_3SiB_5H_8$-Isomeren mit apical und basal gebundener Me_3Si-Gruppe (zur Numerierung vgl. Abb. 16.15).

$$B_5H_8^- + Me_3SiCl \longrightarrow \mu\text{-}Me_3SiB_5H_8 \longrightarrow [1\text{-}Me_3SiB_5H_8 \rightleftharpoons 2\text{-}Me_3SiB_5H_8].$$

In entsprechender Weise reagieren $(Ph_3P)_2CuCl$, $(Ph_3P)_2AgCl$, $(Ph_3P)_2CdCl_2$, (diphos)$MHal_2$ usw. mit $B_5H_8^-$ unter Bildung von Hydridopentaborat-Komplexen $LnMB_5H_8$, in welchen das Metall des Komplexfragments LnM in der μ-Position verbleibt.

Ähnlich wie B_2H_6 und B_4H_{10} vermag auch B_5H_9 unter asymmetrischer und symmetrischer Spaltung Donoren zu addieren. So reagiert Ammoniak NH_3 mit B_5H_9 langsam (in Wochen) in Ether bei −80 °C unter Verkleinerung des Boratomgerüsts (asymmetrische Abspaltung von BH_2^+) zum *nido*-Tetraborat $B_4H_7^-$ (S. 1253): $B_5H_9 + 2\,NH_3 \longrightarrow BH_2(NH_3)_2^+B_4H_7^-$. In diesem Zusammenhang sei auf den verwandten Bau der geladenen und neutralen Borane $B_4H_7^-$, B_5H_9 sowie $B_6H_{10}^+$ hingewiesen, deren 4, 5 bzw. 6 BH-Gruppen gemäß Abb. 16.36 die Ecken einer trigonalen, quadratischen und pentagonalen Pyramide einnehmen, wobei die 3, 4 bzw. 5 B-Atome der Pyramidenbasis durch Wasserstoff verbrückt sind.



$B_4H_7^-$ (C_{3v}) **B_5H_9** (C_{4v}) **$B_6H_{11}^+$** (C_{5v}) **$B_5H_{12}^-$** (C_{2v}) **2,4-B_6H_{10} $(PPh_3)_2$**

2-B_5H_9·D (kein Beispiel) **1-B_5H_9·D** (kein Beispiel) **2,4-B_5H_9·2D** (kein Beispiel) **2,2-B_5H_9·2D** (z.B. B_5H_9(tmeda)) **1,2-B_5H_9·2D** (z.B. $B_5H_9(PMe_3)_2$)

Abb. 16.36 Strukturen von *nido*-$B_4H_7^-$, -B_5H_9 und -$B_6H_{11}^+$ sowie von *hypho*-$B_5H_{12}^-$ und einigen denkbaren B_5H_9-Donoraddukten (• = H; —•— = H-Brücke).

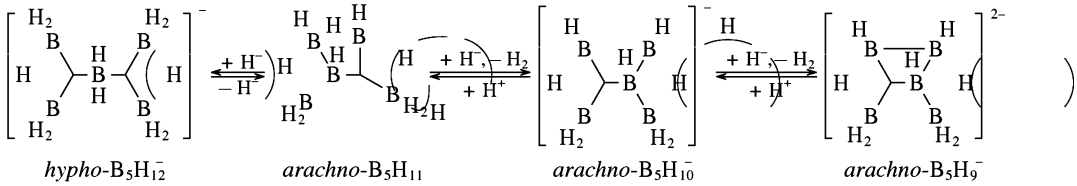
Viele Möglichkeiten einer Produktbildung durch symmetrische Spaltung von B_5H_9 unter Erhalt des Atomgerüstes sind denkbar: so könnte gemäß Abb. 16.36 die Einwirkung eines Donors zu 2-$B_5H_9 \cdot D$ bzw. dessen Umlagerungsprodukt 1-$B_5H_9 \cdot D$, die Einwirkung von zwei Donoren zu Folgeprodukten dieser beiden Addukte, nämlich zu 2,4-$B_5H_9 \cdot 2\,D$, 2,2-$B_5H_9 \cdot 2\,D$ bzw. 1,2-$B_5H_9 \cdot 2\,D$ führen. Isoliert wurden bisher nur Donoraddukte $B_5H_9 \cdot 2\,D$ und zwar des Typus 2,2-$B_5H_9 \cdot 2\,D$ (2 D = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) und 1,2-$B_5H_9 \cdot 2\,D$ (D = PMe_3 sowie andere Phosphane). Letztere Verbindung stellt hierbei ein Derivat des noch unbekannten *hypho*-Pentaborats $B_5H_{11}^{2-}$ dar (Ersatz von PMe_3 durch H^-), dessen Protonierungsprodukt, Dodecahydrido-*hypho*-pentaborat $B_5H_{12}^-$ (Abb. 16.36) durch Reaktion von $B_4H_9^-$ mit BH_3 (S. 1256) bzw. von B_5H_{11} mit H^- (S. 1258) gewinnbar ist.

Während B_5H_9 von Nucleophilen (Basen) bevorzugt an den positivierten Brückenwasserstoffen bzw. den B-Atomen der Pyramidenbasis unter Substitution von Wasserstoff angegriffen wird, reagieren Elektrophile mit dem negativierten B-Atom der Pyramidenspitze. So führt die elektrophile Halogenierung von B_5H_9 mit $Cl_2/AlCl_3$ bzw. Br_2 oder I_2 zu »1-Halogenpentaboranen(9)«, welche sich thermisch – oder besser basenkatalysiert – in 2-Halogen-pentaborane(9) umwandeln lassen, die ihrerseits wieder in 1-Stellung halogeniert werden können usw. Entsprechendes gilt für die elektrophile Alkylierung von B_5H_9 mit $RCl/AlCl_3$.

Die Reduktion von B_5H_9 mit Alkalimetallen (eingesetzt als $MC_{10}H_8$) führt in Ether glatt zum *arachno*-Borat $B_5H_9^{2-}$ (s. unten). In Anwesenheit von $PtBr_2$ geht B_5H_9 unter katalytischer Oxidation (Dehydrierung) in $B_{10}H_{16}$ über: $2\,B_5H_9 \longrightarrow B_5H_8{-}B_5H_8 + H_2$ (S. 1263). In entsprechender Weise lassen sich B_5H_9/B_2H_6 bzw. B_5H_9/B_4H_{10}-Gemische zu $B_7H_{13} = B_5H_8{-}B_2H_5$ bzw. $B_9H_{17} = B_5H_8{-}B_4H_9$ kuppeln (Anm. [9], S. 1260).

***Arachno*-Pentaboran(11) B_5H_{11}.** Darstellung. B_5H_{11} entsteht durch Thermolyse von B_2H_6 im »Heiß-Kalt-Reaktor« (+120 °C/−30 °C; S. 1250) in 70 %-iger Ausbeute: $2\,B_2H_6 \rightleftharpoons B_4H_{10} + H_2$; $2\,B_4H_{10} + B_2H_6 \rightleftharpoons 2\,B_5H_{11} + 2\,H_2$. Auch gemäß $B_4H_{10} + KH$ (in Et_2O, −78 °C) $\longrightarrow KB_4H_9 + H_2$; $KB_4H_9 + \frac{1}{2}\,B_2H_6$ (in Et_2O, −35 °C) $\longrightarrow KB_5H_{12}$; $KB_5H_{12} + HCl$ (in fl. HCl, −110 °C) $\longrightarrow B_5H_{11} + H_2 + KCl$ wird Pentaboran(11) in bis zu 70 %-iger Ausbeute, des weiteren gemäß $B_5H_9 + 2\,Na$ (als $NaC_{10}H_8$) $\longrightarrow Na_2B_5H_9$; $Na_2B_5H_9 + 2\,HCl$ (in Butan, −78 °C) $\longrightarrow B_5H_{11} + 2\,NaCl$ in ca. 40 %-iger Ausbeute gewonnen. Da B_5H_9 ein Handelsprodukt darstellt, stellt letztere Methode den einfachsten und sichersten Weg zu B_5H_{11} dar. –

Eigenschaften. Arachno-B_5H_{11} (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: Gl. (16.17); Struktur: Abb. 16.12) ist bei Raumtemperatur thermolabil und zersetzt sich hauptsächlich in H_2, B_2H_6 (Molverhältnis 2:1) und polymere Borane (ca. 50 %-ig; bezüglich des einleitenden Thermolyseschritts $B_5H_{11} \rightleftharpoons$ B4H8 + BH_3 vgl. S. 1240). Hinsichtlich der starken Base KH wirkt B_5H_{11} gemäß (16.17) sowohl als Brönsted- als auch Lewis-Säure und geht durch H^+-Abspaltung bzw. H^--Anlagerung unter Erhalt des Boratomgerüsts in Borwasserstoff-Anionen über.



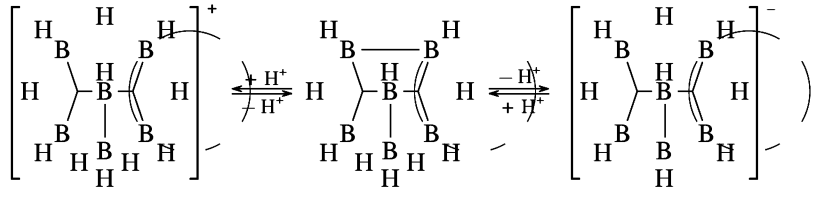
hypho-$B_5H_{12}^-$ *arachno*-B_5H_{11} *arachno*-$B_5H_{10}^-$ *arachno*-$B_5H_9^-$

(16.17)

Das Anion Decahydrido-*arachno*-pentaborat $B_5H_{10}^-$ (Formel: Gl. (16.17)) entsteht auch durch unsymmetrische Spaltung von B_6H_{12} mit NH_3 ($\longrightarrow BH_2(NH_3)_2^+B_5H_{10}^-$), das Dianion Nonahydrido-*arachno*-pentaborat $B_5H_9^{2-}$(Formel: Gl. (16.17)) zudem durch Reduktion von B_5H_9 mit Alkalimetallnaphthaleniden $M^+C_{10}H_8^-$ in Ethern. Das Salz $K_2B_5H_9$ ist in THF oder Monoglyme mäßig löslich und bei Raumtemperatur thermostabil. Es lässt sich mit HCl oder HBr in Kohlenwasserstoffen auf dem Wege über KB_5H_{10} wieder in B_5H_{11} zurückverwandeln. Salze

des auch aus $B_4H_9^-$ und B_2H_6 zugänglichen (s. oben) Dodecahydrido-*hypho*-pentaborats $B_5H_{12}^-$ (Struktur: Abb. 16.36; Formel: Gl. (16.17)) sind in Anwesenheit großer Gegenkationen wie NBu_4^+ oder $PMePh_3^+$ hinsichtlich eines Zerfalls $B_5H_{12}^- \rightleftharpoons B_4H_9^- + \frac{1}{2} B_2H_6$ einigermaßen stabil. Das Protonierungsprodukt von $B_5H_{12}^-$, das *hypho*-Boran B_5H_{13} ist unbekannt ($B_5H_{12}^- + H^+ \longrightarrow B_5H_{11} + H_2$).

***Nido*-Hexaboran(10) B_6H_{10}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: Gl. (16.18); Struktur: Abb. 16.12) lässt sich auf folgendem Wege gewinnen: 1-BrB_5H_8 (s. oben) $+ H^-$ (in Et_2O, −78 °C) $\longrightarrow$ 1-$BrB_5H_7^- + H_2$; 1-$BrB_5H_7^- + \frac{1}{2} B_2H_6$ (in Et_2O, −78 °C) $\longrightarrow$ 1-$BrB_6H_{10}^-$ (> −35 °C) $\longrightarrow B_6H_{10} + Br^-$ (75 %-ige Ausbeute). Reines B_6H_{10} ist bis 75 °C thermostabil und zersetzt sich oberhalb 75 °C auf radikalischem Wege (Bildung von $B_5H_9^{\bullet}$). Die Verbindung lässt sich gemäß Gl. (16.18) unter Erhalt des Boratomgerüsts zu Nonahydrido-*nido*-hexaborat $B_6H_9^-$ deprotonieren (Formel: Gl. (16.18); wachsende Stabilität der Salze mit wachsender Raumerfüllung der Kationen: $Li^+ < Na^+ < K^+ < NBu_4^+ < PPh_4^+$) und zum *Nido*-hexaboran(11)-Kation $B_6H_{11}^+$ (Formel: Gl. (16.18); Struktur: Abb. 16.36) protonieren. Die Basizität des Borans B_6H_{10} dokumentiert sich auch in seiner Fähigkeit, andere Borane unter Bildung höherer Polyborane zu addieren, z. B.: $B_6H_{10} + \frac{1}{2} B_2H_6 \longrightarrow \{B_7H_{11}\} + H_2$; $\{B_7H_{11}\} + B_6H_{10} \longrightarrow B_{13}H_{19} + H_2$; $B_6H_{10} + B_8H_{12} \longrightarrow B_{14}H_{22}$; $B_6H_{10} + i\text{-}B_9H_{15} \longrightarrow B_{15}H_{23} + H_2$.



nido-$B_6H_{11}^+$ *nido*-B_6H_{10} *nido*-$B_6H_9^-$ (16.18)

***Arachno*-Hexaboran(12) B_6H_{12}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: (16.18); Struktur: Abb. 16.13) entsteht analog B_6H_{10} auf dem Wege: $B_5H_9 + H^-$ (in Et_2O; −78 °C) $\longrightarrow B_5H_8^- + H_2$; $B_5H_8^- + \frac{1}{2} B_2H_6$ (in Me_2O, −78 °C) $\longrightarrow B_6H_{11}^-$; $B_6H_{11}^- + HCl$ (fl. HCl; −110 °C) $\longrightarrow B_6H_{12} + Cl^-$ (70 %-ige Ausbeute). B_6H_{12} ist bei Raumtemperatur thermostabil und zersetzt sich bei leicht erhöhter Temperatur unter H_2-Entwicklung in B_2H_6 und B_5H_9 (Molverhältnis 1:2): $B_6H_{12} \rightleftharpoons B_5H_9 + BH_3$ ($\longrightarrow \frac{1}{2} B_2H_6$). Die Stabilität des durch Deprotonierung aus B_6H_{12} bzw. durch BH_3-Addition an $B_5H_8^-$ erhältliche Undecahydrido-*arachno*-hexaboranats $B_6H_{11}^-$ (Formel: Gl. (16.16)) erhöht sich mit wachsender Raumerfüllung der Gegenkationen. Die zu B_6H_{12} führende Protonierung von $B_6H_{11}^-$ ist offensichtlich mit einer Umorganisation des Boratomgerüsts verbunden.

***Conjuncto*-Hexaboran(14) B_6H_{14}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Struktur: Abb. 16.13) bildet sich, wie erwähnt (S. 1255), im Zuge der Reaktion von $B_3H_8^-$ mit I_2 oder HI in Kohlenwasserstoffen bei −40 °C, z. B.: $2\,B_3H_8^- + 2\,I_2 \longrightarrow 2\,\{B_3H_7\} + 2\,I^- + 2\,HI \longrightarrow B_6H_{14} + 2\,I^- + 2\,HI$.

Hepta-, Octa- und Nonaborane

Aus der Gruppe bisher isolierter Borane B_7H_{13}, $B_8H_{12/14/16/18}$, $B_9H_{13/15/17}$ (abgeleitete Hydridoborate: $B_7H_{12}^-$, $B_8H_{13}^-$, $B_9H_{12}^-$, $B_9H_{14}^-$, $B_9H_{13}^-$; Boran-Addukte: $B_8H_{12}\cdot D$, $B_9H_{13}\cdot D$) werden nach-

folgend B_7H_{13}, B_8H_{12} und B_9H_{15} besprochen. Bezüglich der verbleibende Borane vgl. Anm.[9] (bezüglich $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$ und $B_9H_9^{2-}$ vgl. S. 1265).

***Conjuncto*-Heptaboran(13) B_7H_{13}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Struktur: Abb. 16.13) entsteht im Zuge der $PtBr_2$-katalysierten dehydrierenden Kupplung von Pentaboran(9) und Diboran(6) in Decan bei Raumtemperatur: $B_5H_9 + B_2H_6 \longrightarrow B_5H_8 \cdot B_2H_5 + H_2$ (zur Unterdrückung der Reaktion $2\,B_5H_9 \longrightarrow B_5H_8{-}B_5H_8 + H_2$ arbeitet man mit einem 5fachen B_2H_6-Überschuss). Das bei Raumtemperatur nur mäßig stabile Heptaboran zerfällt bei 40 °C in 3 h unter Rückbildung von B_5H_9 und B_2H_6 (radikalischer Mechanismus unter H-Atomaufnahme aus der chemischen Umgebung?). Die Deprotonierung von B_7H_{13} ist offensichtlich mit einer Umlagerung des B-Atomgerüsts verbunden: dem gemäß $B_6H_9^- + \frac{1}{2}\,B_2H_6 \longrightarrow B_7H_{12}^-$ bei −78 °C in Ether erhältlichen Dodecahydrido-*arachno*-heptaborat $B_7H_{12}^-$ kommt wohl eine dem *arachno*-$B_6H_{11}^-$ (Gl. (16.16)) vergleichbare Struktur mit verzerrt-hexagonal-pyramidalem Atomgerüst zu (Anlagerung von BH_3 an die BB-Bindung in $B_6H_9^-$, analog der Anlagerung von BH_3 an $B_5H_8^-$; vgl. Gl. (16.16)).

***Nido*-Octaboran(12) B_8H_{12}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Struktur: Abb. 16.12) lässt sich mit Vorteil aus *i*-B_9H_{15} (s. unten) bei −45 °C in Pentan gewinnen: $2\,i\text{-}B_9H_{15} \longrightarrow B_8H_{12} + B_{10}H_{14} + 2\,H_2$. Das flüssige, zu B_6H_{10}, $B(OH)_3$ und H_2 hydrolysierende Boran ist oberhalb seines Smp. von ca. −20 °C thermolabil, lässt sich aber durch Bildung von Addukten $B_8H_{12} \cdot D$ (D z. B. Et_2O, Me_3N, CH_3CN) stabilisieren. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang Tridecahydrido-*arachno*-octaborat $B_8H_{13}^-$ (D = H^-; Gegenkationen z. B. Na^+, NMe_4^+), das sich gemäß $NMe_4^+B_8H_{13}^- + HCl$ (fl. HCl, −78 °C) zu thermolabilem *arachno*-Octaboran(14) B_8H_{14} (Charakterisierung: Tab. 16.2, Struktur: Abb. 16.12) protonieren lässt (B_8H_{14} zerfällt zu 6 Prozent bei −30 °C in $B_8H_{12} + H_2$).

***Arachno*-Nonaboran(15) B_9H_{15}** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Struktur: Abb. 16.12) existiert in zwei konfigurationsisomeren Formen als *n*- und *i*-B_9H_{15}. Das thermostabilere Boran *n*-B_9H_{15} entsteht u. a. durch Reaktion von B_2H_6 mit B_5H_{11} (Molverhältnis 10:1) bei Raumtemperatur unter Druck von 25 bar sowie bei der Cothermolyse von B_4H_{10}/B_6H_{10}, das thermolabilere Boran *i*-B_9H_{15} durch Protonierung des Borats $B_9H_{14}^-$ bei −78 °C mit fl. HCl. Der Zerfall von *i*-B_9H_{15} oberhalb −30 °C in B_8H_{12} und $B_{10}H_{14}$ (s. unten) erfolgt wohl auf dem Wege über das Boran B_9H_{13} als Intermediat (*i*-$B_9H_{15} \longrightarrow B_9H_{13} + H_2$), das in Form von $B_9H_{13} \cdot D$ abfangbar ist (s. unten). Das für die Darstellung von *i*-B_9H_{15} benötigte, vergleichsweise thermostabile Tetradecahydrido-*arachno*-nonaborat $B_9H_{14}^-$ (Struktur: Abb. 16.37), das mit LiBu in THF weiter zu hoch reaktivem Tridecahydrido-*arachno*-nonaborat $B_9H_{13}^{2-}$ deprotonierbar ist, erfolgt auf dem Wege: $B_{10}H_{14}$(KOH), MeOH $\longrightarrow B_{10}H_{13}^- \longrightarrow B_9H_{14}^- + B(OMe)_3 + H_2$ (85 %-ige Ausbeute; Näheres vgl. bei $B_{10}H_{14}$) oder gemäß: $2\,LiBH_4 + 2\,B_5H_9 \longrightarrow LiB_9H_{14} + LiB_3H_8 + 2\,H_2$. Die Deprotonierung sowohl von *n*- als auch von *i*-B_9H_{15} führt zum gleich gebauten Anion $B_9H_{14}^-$. Die Alkalimetallsalze von $B_9H_{14}^-$ reagieren mit B_5H_9 unter Bildung von $B_{11}H_{14}^-$ (s. unten) und stellen hervorragende Ausgangsstoffe für die Synthese von Metallaboranen dar (S. 1276). Von $B_9H_{14}^-$ leiten sich die Donoraddukte $B_9H_{13} \cdot D$ (Ersatz von H^- in $B_9H_{14}^-$ durch D wie SR_2, PR_3,

[9] Bezüglich der Charakterisierung nachfolgend aufgeführter Borane vgl. Tab. 16.2 auf S. 1252, bzgl. der Strukturen Abb. 16.12/16.12 auf S. 1231/1231. Das *hypho*(?)-Octaboran(16) B_8H_{16} (Struktur unbekannt) entsteht im »Heiß-Kalt-Reaktor« (+140 °C/−20 °C; vgl. S. 1250) aus B_5H_9 und B_2H_6, das *conjuncto*-Octaboran(18) B_8H_{18} durch Reaktion von B_3H_7(THF) mit BF_3 bei −45 °C ($\longrightarrow$ 2,2′-$B_4H_9{-}B_4H_9$; 30 %-ige Ausbeute). B_8H_{18} bildet sich zudem durch $PtBr_2$-katalysierte Tieftemperatur-Dehydrierung von B_4H_{10} ($\longrightarrow$ 1,1′-$B_4H_9{-}B_4H_9$; Zersetzung > −30 °C; 1,2′-$B_4H_9{-}B_4H_9$ ist bisher unbekannt). Auf gleichem Wege erhält man auch *conjuncto*-Octaboran(17) B_9H_{17} aus B_4H_{10} und B_5H_9 ($\longrightarrow$ 1,2′-$B_4H_5{-}B_5H_8$; 60 %-ige Ausbeute). Das wasserstoffärmere *nido*-Nonaboran(13) B_9H_{13} erhält man demgegenüber neben B_6H_{10}, B_8H_{12} und $B_{18}H_{22}$ (Hauptprodukte) sowie kleineren Mengen $B_{10}H_{14}$ durch Pyrolyse von $B_9H_{13}(SMe_2)$ (s. oben) bei 55 °C als nachweisbare Reaktionszwischenstufe (die Instabilität des Borans beruht offensichtlich auf sterischer Behinderung der vier Brückenwasserstoffe; vgl. Abb. 16.12, S. 1231). Wesentlich thermostabiler als B_9H_{13} ist dessen Deprotonierungsprodukt, das Dodecahydrido-*nido*-nonaborat $B_9H_{12}^-$, das sich durch Einwirkung starker Basen wie $NR_4^+OH^-$ auf $B_9H_{13}(SMe_2)$ bereitwillig bildet und sich strukturell von B_9H_{13} durch Fehlen eines brückenständigen H-Atoms ableitet (vgl. Abb. 16.12).

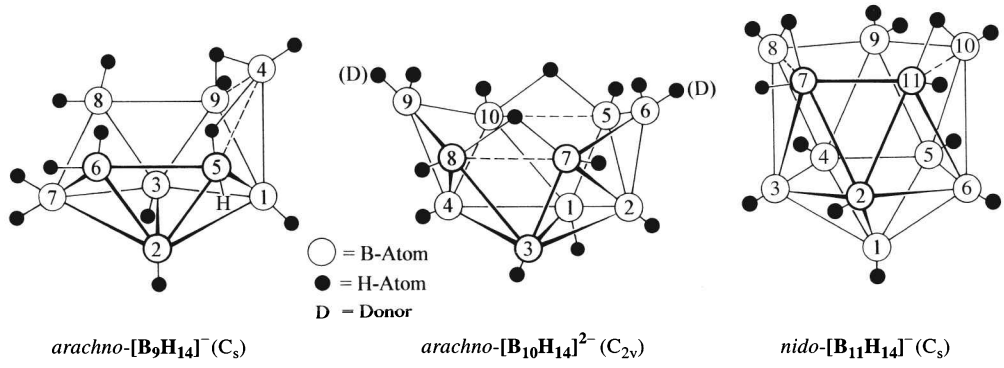


Abb. 16.37 Strukturen von *arachno*-$B_9H_{14}^-$, *arachno*-$B_{10}H_{14}^{2-}$ und *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ sowie der Addukte $B_{10}H_{13}\cdot D^-$ und $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

CO) ab. Sie sind z. B. wie folgt erhältlich: $B_{10}H_{14} + 2\,SR_2 \longrightarrow B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + H_2$ (S. 1263); $B_{10}H_{12}(SR_2)_2 + 3\,EtOH$ (am Sdp.) $\longrightarrow B_9H_{13}(SR_2) + B(OEt)_3 + SR_2 + H_2$.

Deca-, Undeca- und noch höhere Borane

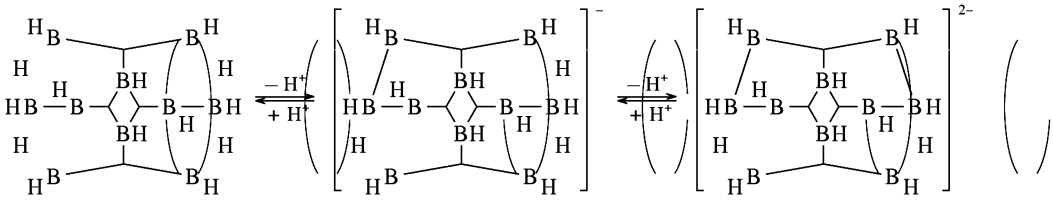
Nachfolgend werden die Borane $B_{10}H_{14}$, $B_{10}H_{16}$ sowie $B_{11}H_{15}$ und im Zusammenhang hiermit die Hydridoborate $B_{10}H_{13}^-$, $B_{10}H_{12}^{2-}$, $B_{10}H_{14}^-$, $B_{10}H_{14}^{2-}$, $B_{10}H_{15}^-$, $B_{11}H_{14}^-$, $B_{11}H_{13}^{2-}$, $B_{11}H_{12}^{3-}$ sowie die Donoraddukte $B_{10}H_{13}\cdot D$, $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D_2^-$, $B_{10}H_{14}\cdot D$, $B_{11}H_{13}\cdot D^-$ besprochen. Die Borane $B_{>11}H_{>11+m}$ sind alle vom *conjuncto*-Typ (Charakterisierung: Tab. 16.2; Struktur: Abb. 16.13; bzgl. ihrer Darstellung vgl. Anm.[10], bzgl. *closo*-$B_{10}H_{10}^{2-}$, *closo*-$B_{11}H_{11}^{2-}$ und *closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$ sowie anderer *closo*-Borate vgl. S. 1265).

***Nido*-Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$.** (Charakterisierung: Tab. 16.2; Formel: Gl. (16.19); Struktur: Abb. 16.12). Darstellung. $B_{10}H_{14}$ lässt sich durch Pyrolyse von B_2H_6 bei 160–200 °C in Gegenwart katalytischer Mengen einer Base wie Dimethylether in guter Ausbeute als – bis über 150 °C thermostabiles, luft- und hydrolyseunempfindliches, mit grüner Flamme brennendes, aufgrund seines hohen Dipolmoments (3.4 Debye) in Wasser und Alkohol lösliches – Boran gewinnen.

Säure-Base-Verhalten.. $B_{10}H_{14}$ stellt eine mittelstarke Säure dar ($pK_1 = 2.7$), die sich in wässerig-alkoholischen Medien wie eine einbasige Säure titrieren lässt. Die Protonenabstraktion führt gemäß Gl. (16.19) unter Erhalt des Boratomgerüstes zu gelbem Tridecahydrido-*nido*-decaborat $B_{10}H_{13}^-$, das seinerseits von sehr starken Basen (LiH, NaH) in organischen Medien langsam weiter zu farblosem Dodecahydrido-*nido*-decaborat $B_{10}H_{12}^{2-}$ deprotoniert wird.

---

[10] *c*-$B_{12}H_{16}$: Oxidation von *nido*-B_6H_{10} mit $FeCl_2$ in Me_2O bei −78 °C (reversibel deprotonierbar zu $B_{12}H_{15}^-$); *c*-$B_{13}H_{19}$: Reaktion von *arachno*-$B_7H_{11}Br^-$ mit *nido*-B_6H_{10} in Me_2O bei −78 bis 25 °C ($B_6H_9Br + H^- \longrightarrow B_6H_8Br^- + H_2$; $B_6H_8Br^- + BH_3 \longrightarrow B_7H_{11}Br^-$; $B_7H_{11}Br^- + B_6H_{10} \longrightarrow B_{13}H_{19} + H_2 + Br^-$; reversibel deprotonierbar zu $B_{13}H_{18}^-$); *c*-$B_{14}H_{18}$: Hydrolyse von *nido*-$B_{16}H_{20}$ in Hexan bei 60 °C ($B_{16}H_{20} + 6\,H_2O \longrightarrow B_{14}H_{18} + 2\,H_3BO_3 + 4\,H_2$); *c*-$B_{14}H_{20}$: Protolyse von *c*-$B_{14}H_{21}$ bei −78 °C ($B_6H_9^- + B_8H_{12} \longrightarrow B_{14}H_{21}^-$; $B_{14}H_{21}^- + H^+ \longrightarrow B_{14}H_{20} + H_2$); *c*-$B_{14}H_{22}$: Kurze Einwirkung von *nido*-B_8H_{11} auf *nido*-B_6H_{10} im Molverhältnis 1 zu 3 bei −23 °C (reversibel deprotonierbar zu $B_{14}H_{21}^-$); *c*-$B_{15}H_{23}$: Einwirkung von *nido*-B_6H_{10} auf *arachno-i*-B_9H_{15}; *c*-$B_{16}H_{20}$: Thermolyse von *nido*-B_8H_{12} bei 25 °C; *c*-$B_{18}H_{22}$ in der *anti*-Form: Thermolyse von *arachno*-$B_9H_{13}(SMe_2)$, Protonierung von *nido*-$B_{11}H_{14}^-$ in Dioxan bzw. Dehydrierung von *nido*-$B_9H_{12}^-$; in der *syn*-Form: chromatographische Abtrennung aus einem im Zuge des hydrolytischen Abbaus von $[H_3O^+]_2B_{20}H_{18}^{2-}$ (Abb. 16.13) erhaltenen Gemischs der $B_{18}H_{22}$-Isomeren (reversibel deprotonierbar zu $B_{18}H_{21}^-$ und $B_{18}H_{20}^{2-}$); *c*-$B_{20}H_{16}$: Pyrolyse von *nido*-$B_{10}H_{14}$ bei 350 °C in Anwesenheit von $BMe_2(NHMe)$ als Katalysator; *c*-$B_{20}H_{26}$, *c*-$B_{30}H_{38}$, *c*-$B_{40}H_{50}$: Thermolyse von *nido*-$B_{10}H_{14}$ bei 185 °C (bzw. bei 100 °C in Anwesenheit von Me_2S als Katalysator), darüber hinaus durch Photolyse oder Radiolyse von *nido*-$B_{10}H_{14}$.



arachno-$B_{10}H_{14}$ *arachno*-$B_{10}H_{13}^-$ *arachno*-$B_{10}H_{12}^{2-}$

(16.19)

Das $B_{10}H_{13}^-$-Ion ist in wässeriger Natronlauge nicht stabil, sondern verwandelt sich langsam unter Verkleinerung des Boratomgerüsts (Herausspaltung des B-Atoms 6 von $B_{10}H_{14}$) in das farblose (seinerseits protonier- und deprotonierbare) Nonaborat $B_9H_{14}^-$ (vgl. Nonaborane und bezüglich der Struktur Abb. 16.37):

$$B_{10}H_{14} + OH^- + 2\,H_2O \xrightarrow{12\,h} B_9H_{14}^- + B(OH)_3 + H_2.$$

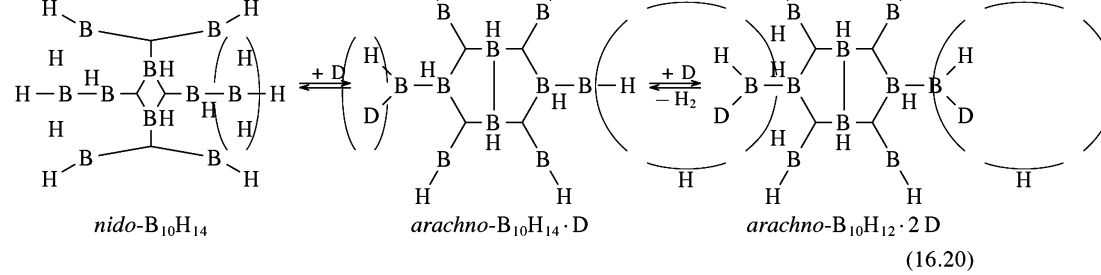
Der »basische Abbau« erfolgt über das OH-Addukt $B_{10}H_{13}(OH)_2^-$ (s. unten), das bei OH-Überschuss rasch aus $B_{10}H_{13}^-$ entsteht und langsam – beim Ansäuern rasch – unter H_2- und $B(OH)_3$-Eliminierung in das erwähnte Ion $B_9H_{14}^-$ zerfällt.

Der umgekehrte Vorgang, die Erweiterung des Boratomgerüsts von $B_{10}H_{14}$ um ein B-Atom, lässt sich durch Einwirkung von BH_4^- auf $B_{10}H_{14}$ bei 90 °C in Monoglyme erzwingen. Sie führt – möglicherweise auf dem Wege $B_{10}H_{14} + BH_4^- \longrightarrow B_{10}H_{13}^- + \{BH_3\} + H_2 \longrightarrow \{B_{11}H_{16}^-\} + H_2 \longrightarrow B_{11}H_{14}^- + 2\,H_2$ – zum *nido*-Undecaborat $B_{11}H_{14}^-$ (vgl. Abb. 16.37 und unten) und darüber hinaus zum *closo*-Dodecaborat $B_{12}H_{12}^{2-}$ (S. 1266):

$$B_{10}H_{14} + BH_4^- \longrightarrow B_{11}H_{14}^- + 2\,H_2; \qquad B_{11}H_{14}^- + BH_4^- \longrightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + 3\,H_2\cdot$$

Im Zuge letzterer Reaktionsfolgen wirkt $B_{10}H_{14}$ hinsichtlich BH_4^- gewissermaßen als Lewis-Säure, wobei der offene $B_{10}H_{14}$-Käfig durch Einlagerung von B-Atomen letztendlich in einen geschlossenen Käfig übergeht.

Offensichtlich reagiert $B_{10}H_{14}$ als Lewis-Säure gemäß Gl. (16.20) auch mit Lewis-basischen Donoren D unter Bildung von Addukten $B_{10}H_{14}\cdot D$, die allerdings unter Aufnahme eines weiteren Donormoleküls und H_2-Eliminierung in Addukte $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ übergehen. In entsprechender Weise lassen sich durch Reaktion von $B_{10}H_{13}^-$ (s. oben) mit D Addukte $B_{10}H_{13}\cdot D^-$ gewinnen, die sich von $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ durch Austausch eines Donors D gegen H^- ableiten (das oben erwähnte Ion $B_{10}H_{13}OH_2^-$ ist ein Beispiel für diesen Addukt-Typ). Stärkere Donoren D′ verdrängen schwächere Donoren D aus $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ auf dem Wege über $B_{10}H_{12}DD'$ unter Bildung von $B_{10}H_{12}D_2'$ (abnehmende Donorstärke in Richtung Pyridin > R_3N > R_2S). Die gemischten Addukte $B_{10}H_{12}DD'$ stellt man hierbei mit Vorteil durch Einwirkung von D′ auf $B_{10}H_{13}\cdot D^-$ dar.



nido-$B_{10}H_{14}$ *arachno*-$B_{10}H_{14}\cdot D$ *arachno*-$B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$

(16.20)

Von besonderem Interesse im Zusammenhang mit den erwähnten Addukten $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ sind die Umsetzungen der Acetonitril- oder Dimethylsulfan-Addukte (D = CH_3CN, Me_2S) mit Triethylamin NEt_3 bzw. mit Acetylen HC≡CH, die unter Schließen des offenen $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$-Käfigs in

ersterem Falle zu Salzen des *closo*-Decaborats $B_{10}H_{10}^{2-}$ (S. 1266), in letzterem Falle zu *closo*-Dicarbadodecaboran $B_{10}C_2H_{12}$ führen ($B_{10}H_{10}^{2-}$ entsteht auch durch direkte Einwirkung von NEt_3 auf $B_{10}H_{14}$):

$$B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2 + 2\,NEt_3 \longrightarrow [NHEt_3^+]_2B_{10}H_{10}^{2-} + 2\,CH_3CN;$$
$$B_{10}H_{12}(SMe_2)_2 + C_2H_2 \longrightarrow B_{10}C_2H_{12} + 2\,Me_2S + H_2.$$

Redox-Verhalten. Nido-$B_{10}H_{14}$ lässt sich durch starke Reduktionsmittel wie Na oder K unter Öffnung des Boratomgerüsts auf dem Wege über das purpurrote Radikalanion $B_{10}H_{14}^{\bullet-}$ in farbloses Tetradecahydrido-*arachno*-decaborat $B_{10}H_{14}^{2-}$ überführen (Struktur: Abb. 16.37):

$$B_{10}H_{14} \xrightarrow{+\,e^-} \underset{\text{purpurrot}}{B_{10}H_{14}^{\bullet-}} \xrightarrow{+\,e^-} \underset{\text{farblos}}{B_{10}H_{14}^{2-}}.$$

Das auch durch Anlagerung von H^- (aus BH_4^- in wässerigem Milieu) an $B_{10}H_{13}^-$ oder $B_{10}H_{14}$ erhältliche Ion $B_{10}H_{14}^{2-}$ ($B_{10}H_{13}^- + H^- \longrightarrow B_{10}H_{14}^{2-}$; $B_{10}H_{14} + 2\,H^- \longrightarrow B_{10}H_{15}^- + H^- \longrightarrow B_{10}H_{14}^{2-} + H_2$) lässt sich mit HCl in Alkohol zum Pentadecahydrido-*arachno*-decaborat $B_{10}H_{15}^-$ protonieren (Struktur: $B_{10}H_{14}\cdot D$, Gl. (16.20), mit $D = H^-$); es zerfällt leicht unter H_2-Abspaltung in $B_{10}H_{13}^-$ und wandelt sich bei weiterer Protonierung – über das nicht fassbare »*arachno*-Decaboran(16)« $B_{10}H_{16}$ (Struktur unbekannt) – in *nido*-Decaboran(14) um (s. Abb. 16.38) (bezüglich *conjuncto*-$B_{10}H_{16}$ und -$B_{10}H_{15}^-$ s. unten). Das Borat $B_{10}H_{14}^{2-}$ stellt formal das Bis(hydrid)-Addukt des in Substanz unbekannten *closo*-Decaborans(12) $B_{10}H_{12}$ dar; es geht aus dem Addukt $B_{10}H_{12}\cdot 2\,D$ (vgl. Gl. (16.20) durch Ersatz neutraler Donoren gegen H^- hervor.

$$\begin{array}{ccccc} B_{10}H_{14}^{2-} & \xrightarrow{+H^+} & B_{10}H_{15}^- & \xrightarrow{+H^+} & \{B_{10}H_{16}\} \\ & & \downarrow -H_2 & & \downarrow -H_2 \\ & & B_{10}H_{13}^- & & B_{10}H_{14} \end{array}$$

Abb. 16.38

Substitutionsreaktionen. Die elektrophile Halogenierung von $B_{10}H_{14}$ mit $Cl_2/AlCl_3$ bzw. Br_2 oder I_2 führt unter Substitution von Wasserstoff zu Halogendecaboranen(14) $B_{10}H_{14-n}X_n$ ($n = 1$–4), wobei X die Position 1–4 einnimmt (vgl. Abb. 16.12). Entsprechendes gilt für die elektrophile Alkylierung mit $RCl/AlCl_3$. Bei der nucleophilen Alkylierung mit Metallorganylen werden demgegenüber bevorzugt die Wasserstoffatome der Positionen 5–10 durch Organylgruppen unter Bildung von Organyldecaboranen(14) $B_{10}H_{14-n}R_n$ ($n = 1,2$, aber auch 3–6) substituiert. So führt die Einwirkung von LiEt auf $B_{10}H_{14}$ im Molverhältnis 1 : 1 ausschließlich zu 6-$B_{10}H_{13}Et$, während viele andere Lithiumorganyle LiR zu Gemischen von 5- und 6-$B_{10}H_{13}R$ führen (RMgBr setzt sich mit $B_{10}H_{14}$ hauptsächlich unter Deprotonierung zu $B_{10}H_{13}MgBr$ und nur untergeordnet unter Substitution zu 6-$B_{10}H_{13}R$ um). An das Borat $B_{10}H_{13}^-$ (vgl. Gl. (16.19)) lagert sich R^- ähnlich wie andere Donoren (s. oben) unter Bildung von Addukten 6-$B_{10}H_{13}R_2^-$ an, die sich in 6-$B_{10}H_{13}R$ umwandeln lassen (6-$B_{10}H_{13}R_2^- + 2\,H^+ \longrightarrow$ 6-$B_{10}H_{14}R^- + H^+ \longrightarrow$ 6-$B_{10}H_{13}R + H_2$).

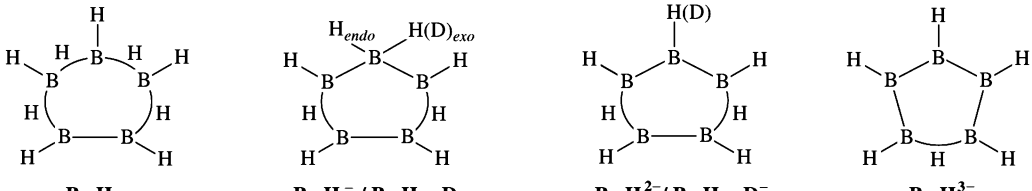
***Conjuncto*-Decaboran(16) und -(18) $B_{10}H_{16/18}$.** Von den drei möglichen, vergleichsweise thermostabilen, farblosen *conjuncto*-$B_{10}H_{16}$-Isomeren (Charakterisierung: Tab. 16.2; Strukturen: Abb. 16.13) bildet sich luftstabiles 1,1′-B_5H_8–B_5H_8 im Zuge der elektrischen Entladung eines B_5H_9/H_2-Gemischs, luftempfindliches 1,2′-B_5H_8–B_5H_8 durch $PtBr_2$-katalysierte Dehydrierung aus B_5H_9 und luftempfindliches 2,2′-B_5H_8–B_5H_8 durch Metathese aus KB_5H_8 und 2-BrB_5H_8 in Pentan (bzgl. *arachno*-$B_{10}H_{16}$ siehe oben). 1,1′-$(B_5H_8)_2$ liefert mit Iodwasserstoff HI bei Raumtemperatur B_5H_9 und B_5H_8I (Spaltung der B–B-Bindung), mit Iod I_2 bei 150 °C $B_{10}H_{14}$ in quantitativer Ausbeute (Umorganisation des B_{10}-Gerüsts). 1,2′- und 2,2′-$(B_5H_8)_2$ lassen sich mit

starken Basen (KH, LiMe) bei niedrigen Temperaturen in Ether zu *conjuncto*-Boraten 1,2′-und 2,2′-$B_5H_8{-}B_5H_7^-$ deprotonieren (bzgl. isomerem *arachno*-$B_{10}H_{15}^-$ siehe oben), wobei das 2,2′-$B_5H_8{-}B_5H_7^-$ in Ether nach Zugabe von B_2H_6 und Protonierung des gebildeten Produkts (2,2′-$B_5H_8{-}B_5H_7{\cdot}BH_3$?) in *n*-$B_9H_{15}$ und $B_{10}H_{14}$ übergeht. Umgekehrt addiert 1,2′-$(B_5H_8)_2$ in THF Hydrid H^- (aus $BHEt_3^-$) unter intermediärer Bildung des Borats $B_{10}H_{17}^-$, das im Zuge der Protonierung in *n*-B_9H_{15} und BH_3 zerfällt. Darüber hinaus führt die Behandlung von 1,2′-$(B_5H_8)_2$ mit $BH_3(NEt_3)$ in Decan bei 100 °C zu $[NHEt_3^+]_2B_{12}H_{12}^{2-}$ in hoher Ausbeute. Das *conjuncto*-Boran $B_{10}H_{18} = B_5H_8{-}B_5H_{10}$ entsteht im »Heiß-Kalt-Reaktor« (+140 °C/–20 °C; S. 1250) als Produkt der Cothermolyse von B_5H_9 und B_2H_6 in kleiner Ausbeute.

***Nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$.** Die Gewinnung von farblosem, stark sauer wirkendem, in Toluol löslichem, oberhalb 0 °C unter H_2-Eliminierung zerfallendem *nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$ (Charakterisierung: Tab. 16.2, Struktur: Abb. 16.12) läuft auf eine Protonierung von Tetradeca-*nido*-Undecaborat(15) $B_{11}H_{14}^-$ mit HCl (fl.) bei –78 °C hinaus. Letzteres Anion erhält man u. a. durch Reaktion von $B_{10}H_{14}$ mit BH_4^-, von $B_{10}H_{13}^-$ mit $BH_3(OEt_2)$, von B_5H_9 mit H^- und – vorteilhafterweise – von BH_4^- mit $BF_3(OEt)_2$:

$$B_{10}H_{14} + NaBH_4 \longrightarrow NaB_{11}H_{14} + 2\,H_2;$$
$$NaB_{10}H_{13} + BH_3(OEt_2) \longrightarrow NaB_{11}H_{14} + H_2 + Et_2O;$$
$$11\,B_5H_9 + 5\,KH \longrightarrow 5\,KB_{11}H_{14} + 17\,H_2;$$
$$17\,NaBH_4 + 20\,BF_3(OEt_2) \longrightarrow 2\,NaB_{11}H_{14} + 15\,NaBF_4 + 20\,H_2 + 20\,Et_2O.$$

In wässerig-alkalischer Lösung wird $B_{11}H_{14}^-$ zu Trideca-*nido*-undecaborat $B_{11}H_{13}^{2-}$ und dieses mit Li*t*Bu in THF zu Dodecahydrido-*nido*-undecaborat $B_{11}H_{12}^{3-}$ deprotoniert (ein weiterer Protonenentzug unter Bildung von $B_{11}H_{11}^{4-}$, einem in Undecaborat-Komplexen vorliegenden Liganden (S. 1276), ist nicht möglich). Das Boratomgerüst der *nido*-Verbindungen $B_{11}H_{15-n}^{n-}$ leitet sich vom geschlossenen B_{12}-Ikosaedergerüst durch Abspaltung einer B-Kappe ab; es verbleibt ein vasenförmiges B_{11}-Boratomgerüst mit einer pentagonalen – nachfolgend wiedergegebenen – Clusteröffnung, aus 5 BH-Gruppen und zusätzlich (ihre Stellung rasch wechselnden) endo- sowie brückenständigen H-Atomen (s. Abb. 16.39).



(vgl. obere B-Atome 7,8,9,10,11 in $B_{11}H_{15}$)

Abb. 16.39

Die neutralen Addukte $B_{11}H_{13}{\cdot}D$ mit exoständigem Donor bilden sich durch Protolyse von $B_{11}H_{14}^-$ in Anwesenheit von Donoren, welche offensichtlich das intermediär aus $B_{11}H_{15}$ erzeugte Boran $B_{11}H_{13}$ »abfangen« ($B_{11}H_{14}^- + H^+ \longrightarrow B_{11}H_{15} \longrightarrow B_{11}H_{13} + H_2$). Bei 170 °C erfolgt eine Umlagerung des zunächst gebildeten 7-$B_{11}H_{13}{\cdot}D$ in stabiles 1- bzw. 2-$B_{11}H_{13}{\cdot}D$, mit Basen wie NaH, Li*t*Bu in Ether oder Kohlenwasserstoffen eine Deprotonierung zu Addukten $B_{11}H_{12}{\cdot}D^-$. $B_{11}H_{14}^-$ wird durch Oxidation mit Sauerstoff in die *nido*-Verbindung $OB_{11}H_{12}^-$, mit Wasserstoffperoxid in das Borat $B_{22}H_{22}^{2-}$ (S. 1232) übergeführt. $B_{11}H_{13}^{2-}$ sowie $B_{11}H_{12}^{3-}$ verwandeln sich bei 80 °C in $B_{11}H_{11}^{2-}$ (S. 1266; $B_{11}H_{12}^{3-} \longrightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H^-$; $B_{11}H_{13}^{2-} \longrightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H_2$).

Hydrido-*closo*-polyborate $B_nH_n^{2-}$

Überblick. Von den erwähnten sowie einigen unbekannten höheren Boranen B_nH_{n+m} ($m = 2,4,6,\ldots$) leiten sich eine Reihe, durch einfachen oder mehrfachen Protonenentzug hervorgehende höhere Hydridoborate (häufig kurz »Hydroborate«, früher auch »Boranate« genannt) ab:

Borane $\overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons}$	Hydridoborate(1−) $\overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons}$	Hydridoborate(2−)
B_nH_{n+2} (Tab. 16.2)	$[B_nH_{n+1}]^-$ ($n = 6$–11)	$[B_nH_n]^{2-}$ ($n = 6$–12)
B_nH_{n+4} "	$[B_nH_{n+3}]^-$ ($n = 1,4$–6,9–12,18)	$[B_nH_{n+2}]^{2-}$ ($n = 10,11,13,18$)
B_nH_{n+6} "	$[B_nH_{n+5}]^-$ ($n = 2$–10)	$[B_nH_{n+4}]^{2-}$ ($n =$ »2«,5,9,10,18)
B_nH_{n+8} "	$[B_nH_{n+7}]^-$ ($n = 5,14$)	$[B_nH_{n+6}]^{2-}$ (–)

Darüber hinaus existieren wasserstoffärmere Hydridoborate: $B_{20}H_{18}^{2-}$, $B_{20}H_{19}^{3-}$, $B_{20}H_{18}^{4-}$, $B_{22}H_{22}^{2-}$, $B_{24}H_{23}^{3-}$, $B_{24}H_{22}^{4-}$, $B_{48}H_{45}^{5-}$ (neben $B_{11}H_{14}^-$ und $B_{11}H_{13}^{2-}$ existiert auch $B_{11}H_{12}^{3-}$). Bezüglich der Darstellung und Eigenschaften der *nido*-, *arachno* und *hypho*-Hydrido-borate sei auf die vorausgehenden Unterkapitel verwiesen.

Unter den Hydridoboraten sind die farblosen bis gelben Hydrido-*closo*-borate $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12) besonders interessant, da sie geschlossene polyedrische Boratomgerüste mit quasi-aromatischen Bindungscharakter enthalten (»dreidimensionale bzw. σ-Aromatizität«; vgl. Anm. 21). Sie sollen nachfolgend besprochen werden. Bezüglich der in Substanz nicht zugänglichen Hydrido-*closo*-Borate $B_nH_n^{2-}$ ($n = 2-5$) vgl. S. 1321f, bzgl. der Strukturen einiger, ebenfalls nicht zugänglicher supraikosaedrischer Hydridoborate $B_{>12}H_{>12}^{2-}$, denen laut *ab-initio* Kalkulationen zum Teil eine hohe relative thermodynamische Stabilität zukommen soll ($B_{17}H_{17}^{2-} > B_{16}H_{16}^{2-} > B_{12}H_{12}^{2-} > B_{14}H_{14}^{2-} > B_{15}H_{15}^{2-} > B_{13}H_{13}^{2-}$), vgl. nachfolgenden Abschnitt.

Strukturen von $B_nH_n^{2-/1-/0}$ sowie $B_nH_{n+1}^-$ und B_nH_{n+2}. Der Bau der zweifach-negativ geladenen *closo*-Spezies $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12) geht aus Abb. 16.14 hervor, wonach die B-Atome die Ecken von Deltapolyedern einnehmen, nämlich eines Oktaeders $B_6H_6^{2-}$, einer pentagonalen Bipyramide ($B_7H_7^{2-}$), eines Dodekaeders ($B_8H_8^{2-}$), eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas ($B_9H_9^{2-}$), eines zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas ($B_{10}H_{10}^{2-}$), eines Oktadekaeders ($B_{11}H_{11}^{2-}$) bzw. eines Ikosaeders ($B_{12}H_{12}^{2-}$). Die zugehörigen monoprotonierten, einfach-negativ geladenen Spezies $B_nH_{n+1}^-$ sind analog strukturiert, wobei das zusätzliche Proton einer B-Dreiecksfläche der Deltapolyeder überkappt (vgl. unten, Abb. 16.41o; im Falle von $B_{11}H_{12}^-$ überkappt H^+ eine BB-Kante). Das Proton wandert rasch – auf dem Wege über BB-Kanten – um die Bn-Gerüste herum (Umlagerungsbarriere z. B. 10 kJ mol^{-1} im Falle von $B_6H_7^-$). Die Strukturen der Polyeder $B_nH_n^{2-}$ bleiben auch bei der Oxidation der Dianionen zu Radikalmonoanionen $B_nH_n^{\bullet-}$ erhalten. Ungeladene *closo*-Borane B_nH_{n+2} und *hypercloso*-Borane B_nH_n (n jeweils 6–12) sind nur in Form von Derivaten bekannt.

Wie aus Abb. 16.40 hervorgeht, liegen den supraikosaedrischen Hydridoboraten $B_{13}H_{13}^{2-}$, $B_{14}H_{14}^{2-}$ und $B_{15}H_{15}^{2-}$, die ebenfalls nur in Form von Derivaten aufgefunden wurden (vgl. z. B. S. 1270, 1275, 1277), ähnlich wie $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6$–12) deltapolyedrische Boratomgerüste zugrunde. Hierbei besetzen die B-Atome im Falle von $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$ und $B_{14}H_{14}^{2-}$ die Ecken eines zweifach-überkappten quadratischen, pentagonalen und hexagonalen Antiprismas. Der Übergang zu den entsprechenden, um eine BH-Gruppe reicheren Hydridoboraten $B_{11}H_{11}^{2-}$, $B_{13}H_{13}^{2-}$ und $B_{15}H_{15}^{2-}$ ist dann jeweils mit dem Ersatz eines überkappenden B-Atoms durch eine B_2-Gruppe verbunden.

Darstellung von $B_nH_n^{2-}$. Das Natriumsalz von Hexahydrido-*closo*-hexaborat $B_6H_6^{2-}$ entsteht in Diglyme wie folgt aus $NaBH_4$ und B_2H_6 neben $Na_2B_{10}H_{10}$ und $Na_2B_{12}H_{12}$ im Molverhältnis 2 zu 1 zu 15:

$$NaBH_4 + B_2H_6 \xrightarrow{90\,^\circ C} NaB_3H_8 + H_2; \qquad 2\,NaB_3H_8 \xrightarrow{162\,^\circ C} Na_2B_6H_6 + 5\,H_2.$$

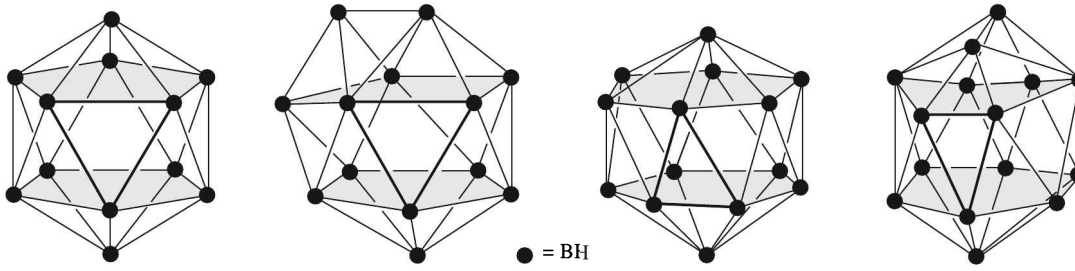


Abb. 16.40 Strukturen (berechnet) der supraikosaedrischen Hydridoborate B_nH_n mit $n = 13, 14, 15$ (zum Vergleich ist die $B_{12}H_{12}^{2-}$-Struktur wiedergegeben). Vgl. hierzu auch S. 2116.

$[NBu_4^+]_2B_6H_6^{2-}$ lässt sich nach Abtrennung von weniger löslichem $[NBu_4^+]_2B_{10}H_{10}^{2-}$ und $[NBu_4^+]_2B_{12}H_{12}^{2-}$ aus wässeriger Lösung als thermostabiles farbloses Salz $Cs_2B_6H_6$ ausfällen (5 % Ausbeute). Fluktuierendes Heptahydrido-*closo*-heptaborat $B_7H_7^{2-}$ sowie fluktuierendes Octahydrido-*closo*-oktaborat $B_8H_8^{2-}$ (Na-Salze) bilden sich durch Luftoxidation von $Na_2B_9H_9$ (s. unten) in Monoglyme bei 70 °C und lassen sich aus wässriger Lösung als farblose Salze $Cs_2B_7H_7$ (stabil bis 400 °C) sowie $Cs_2B_8H_8$ (stabil bis 600 °C) gewinnen (durch Metathese entstehen hieraus Salze mit Gegenkationen wie NBu_4^+, $PMePh_3^+$, $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Cd(NH_3)_4^{2+}$; die Ausbeute an $B_7H_7^{2-}$ ist wegen seiner Hydrolyseempfindlichkeit klein). Nicht fluktuierendes Nonahydrido-*closo*-nonaborat $B_9H_9^{2-}$ erhält man beim halbstündigen trockenen Erhitzen von RbB_3H_8 bzw. CsB_3H_8 auf 230 °C in 9- bzw. 7 %-iger Ausbeute und beim zweistündigen Erhitzen von $Na_2B_{12}H_{12}$ auf 240 °C in 30 %-iger Ausbeute nach Fällen des gebildeten Hydridoborats als farbloses $Rb_2B_9H_9$ (stabil bis 600 °C) aus wässrig-ethanolischer Lösung (Umwandlung in Salze mit anderen Gegenkationen wie K^+, Cs^+, SMe_3^+, $Zn(NH_3)_4^{2+}$ möglich). Decahydrido-*closo*-decaborat $B_{10}H_{10}^{2-}$ und Dodecahydrido-*closo*-dodecaborat $B_{12}H_{12}^{2-}$ werden am besten durch folgende Reaktionen in 80–100 %-iger Ausbeute gewonnen:

$$B_{10}H_{14} + 2\,NEt_3 \xrightarrow[140\,°C]{\text{(Xylol)}} [NHEt_3^+]_2B_{10}H_{10}^{2-} + H_2 \quad (S.\ 1263),$$

$$5\,B_2H_6 + 2\,NaBH_4 \xrightarrow[180\,°C]{(NEt_3)} Na_2B_{12}H_{12} + 13\,H_2 \quad (S.\ 1249).$$

Darüber hinaus wurden eine Reihe anderer Darstellungsmethoden aufgefunden (z. B. $B_{10}H_{10}^{2-}$-Bildung durch Thermolyse von $NEt_4^+BH_4^-$ oder $BH_3(NEt_3)/B_2H_6$ bei 100–185 °C). Von beiden Hydridoboraten sind eine Reihe farbloser Salze bekannt. Die wasserlöslichen Salze $M_2B_{10}H_{10}$ und -unlöslichen Salze $M_2B_{12}H_{12}$ mit M = K, Rb, Cs sind bis über 600 °C stabil; die Tl-Salze beider Anionen sind wasserunlöslich. Fluktuierendes Undecahydrido-*closo*-undecaborat $B_{11}H_{11}^{2-}$ stellt man durch einstündiges trockenes Erhitzen von $Cs_2B_{11}H_{13}$ auf 250–270 °C dar ($Cs_2B_{11}H_{13} \longrightarrow Cs_2B_{11}H_{11} + H_2$). Nach Umkristallisieren aus Wasser erhält man $Cs_2B_{11}H_{11}$ (hieraus andere Salze) in ca. 70 %-iger Ausbeute. Andere Synthesen gehen von $B_{11}H_{12}^{3-}$ ($\longrightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + H^-$ bei 80 °C) oder $B_{11}H_{13}(SMe_2)$ aus ($B_{11}H_{13}(SMe)_2 + 2\,tBu^- \longrightarrow B_{11}H_{11}^{2-} + 2\,t$BuH + Me_2S bei Raumtemperatur). $Cs_2B_{11}H_{11}$ ist bis 400 °C stabil und disproportioniert bei 600 °C in 1 h in $Cs_2B_{10}H_{10}$ und $Cs_2B_{12}H_{12}$. Hydrido-*closo*-borate $B_nH_n^{2-}$ mit mehr als 12 B-Atomen ($n > 12$) sind bisher unbekannt, obwohl derartige supra-ikosaedrischen Spezies nach Berechnungen zumindest bis $n = 22$ stabil sein sollen (z. B. Stabilität: $B_{10}H_{10}^{2-} < B_{17}H_{17}^{2-} < B_{12}H_{12}^{2-}$). Nicht zugänglich sind auch Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ mit weniger als 6 B-Atomen ($n < 6$; vgl. S. 1321f).

Säure-Base-Verhalten von $B_nH_n^{2-}$. Die Hydrido-*closo*-Borate(2-) $B_nH_n^{2-}$ lassen sich in inerten Medien mit Ausnahmen von $B_{12}H_{12}^{2-}$ zu isolierbaren Hydrido-*closo*-Boraten(1-) $B_nH_{n+1}^-$ mono-

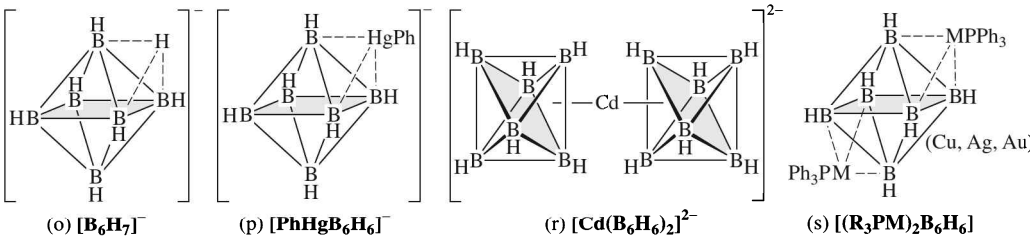
protonieren (fällbar mit großen Kationen wie PPh_4^+). Die Basizität von $B_nH_n^{2-}$ nimmt hierbei mit steigendem *n* ab ($B_{12}H_{12}^{2-}$ geht – wohl auf dem Wege über nicht isolierbares $B_{12}H_{13}^-$ – in $B_{24}H_{23}^{3-}$ über: $2\,B_{12}H_{12}^{2-} + H^+ \longrightarrow B_{12}H_{13}^- + B_{12}H_{12}^{2-} \longrightarrow B_{12}H_{11}^- + H_2 + B_{12}H_{12}^{2-} \longrightarrow B_{24}H_{23}^{3-} + H_2$; s. unten). Beim Versuch, $B_nH_{n+1}^-$ zu *closo*-Boranen B_nH_{n+2} zu protonieren, erhält man ausschließlich Zersetzungsprodukte der betreffenden neutralen Spezies. Umgekehrt wären die nicht zugänglichen Borate $B_5H_6^-$, $B_4H_5^-$, $B_3H_4^-$ bzw. $B_2H_3^-$ als sehr starke Basen wohl leicht zu B_5H_7, B_4H_6, B_3H_5 bzw. B_2H_4 protonierbar. $B_{11}H_{12}^-$ lagert überschüssige Säure HX bzw. anwesende Basen wie H_2O, EtOH, py unter Bildung von $B_{11}H_{13}X^-$, $B_{11}H_{13}OH^-$, $B_{11}H_{13}OEt^-$, $B_{11}H_{12}py^-$ an; bzgl. der Struktur letzterer Verbindungen vgl. S. 1264). In Wasser sind die Hydrido-*closo*-borate innerhalb eines weiten pH-Bereichs mit Ausnahme von $B_7H_7^{2-}$ stabil (im Neutralen langsamer, im Sauren rascher Abbau unter Bildung von H_3BO_3 und H_2), wobei Salze $M_2B_6H_6$ aufgrund der vergleichsweise hohen Basizität von $B_6H_6^{2-}$ (s. oben) in Wasser teilweise hydrolysieren:

$$B_6H_6^{2-} + H_2O \rightleftharpoons B_6H_7^- + OH^- \quad (pK_S = 7.0).$$

Die H_2O-Beständigkeit von $B_nH_n^{2-}$ ist nur kinetisch bedingt, da thermodynamisch gesehen eine glatte Hydrolyse zu Borsäure und Wasserstoff erfolgen sollte. Die den Ionen $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ zugrunde liegende Säure $[H_3O]_2B_{10}H_{10}^{2-}$ (farblose Festsubstanz; Smp. 202–206 °C/Zers., Sdp. 80 °C; > 200 °C Zers. u. a. in $B_{24}H_{23}^{3-}$, s. oben) sind sehr starke Säuren. Demgemäß wirken Lösungen der Salze $M_2B_{10}H_{10}$ und $M_2B_{12}H_{12}$ in Wasser neutral.

Auch gegen Lewis-Säuren verhalten sich die Hydrido-*closo*-borate bis auf $B_{11}H_{11}^{2-}$ vergleichsweise inert. $B_{11}H_{11}^{2-}$ reagiert mit $BH_3(NEt_3)$ – wohl auf dem Wege über $B_{11}H_{11}^{2-} \cdot BH_3$ (Addition von BH_3 an jene, auch von Protonen bevorzugte B–B-Bindung unter Ausbildung einer BBB-Dreizentrenbindung) – gemäß $B_{11}H_{11}^{2-} + BH_3(NEt)_3 \longrightarrow B_{12}H_{12}^{2-} + H_2 + NEt_3$ unter Erweiterung des Boratomgerüsts. Andererseits führt (s. Abb. 16.41) die Reaktion von $(Ph_3P)_3AgCl$ mit $B_6H_6^{2-}$ letztendlich unter Öffnung des Boratomgerüsts zum Addukt *hypho*-$B_6H_{10}(PPh_3)_2$ (Abb. 16.36). Lewis-saures Verhalten entwickeln auch geeignete Komplexfragmente MLn hinsichtlich $B_nH_n^{2-}$ und reagieren unter Bildung von Hydrido-*closo*-Polyborat-Komplexen. Als Beispiele seien die aus LnMHal und $B_6H_6^{2-}$ gewinnbaren Komplexe $PhHg(\eta^3\text{-}B_6H_6)^-$ (Abb. 16.41p), $Cd(\eta^3\text{-}B_6H_6)_2^{2-}$ (Abb. 16.41r) und $[(Ph_3P)M]_2(\mu\text{-bis-}\eta^3\text{-}B_6H_6)$ (Abb. 16.41s) erwähnt (M = Cu, Ag, Au; der Ag-Komplex zersetzt sich unter Ag-Abspaltung zu *hypho*-$B_6H_{10}(PPh_3)_2$, s. oben). In ihnen überkappen die sauren Metallatomzentren wie das Proton in (Abb. 16.41o) eine B_3-Dreiecksfläche unter Erhalt des Boratomgerüsts. In anderer Weise bildet Cp_2Ni ($Cp = C_5H_5$) mit $B_6H_6^{2-}$ unter Erweiterung des Boratomgerüsts die Anionen $CpNiB_6H_6^-$ und $Cp_3Ni_3B_6H_6^-$, deren NiB_6- bzw. Ni_3B_6-Clustergerüst dem B_7- bzw. B_9-Gerüst der *closo*-Boranate $B_7H_7^{2-}$ bzw. $B_9H_9^{2-}$ entspricht.

Redox-Verhalten von $B_nH_n^{2-}$. Die elektrochemische Oxidation von $B_nH_n^{2-}$ führt zu kurz- bis langlebigen Radikalanionen $B_nH_n^{\bullet -}$, die in Form ihrer Dimeren auch durch chemische Oxidation zugänglich sind. So reagiert $B_6H_6^{2-}$ in CH_2Cl_2 mit Dibenzoylperoxid unter Bildung von Dodecahydrido-*conjuncto*-dodecaborat $B_{12}H_{12}^{2-}$ (isomer zu *closo*-$B_{12}H_{12}^{2-}$), das zu *conjuncto*-



(o) $[B_6H_7]^-$ (p) $[PhHgB_6H_6]^-$ (r) $[Cd(B_6H_6)_2]^{2-}$ (s) $[(R_3PM)_2B_6H_6]$

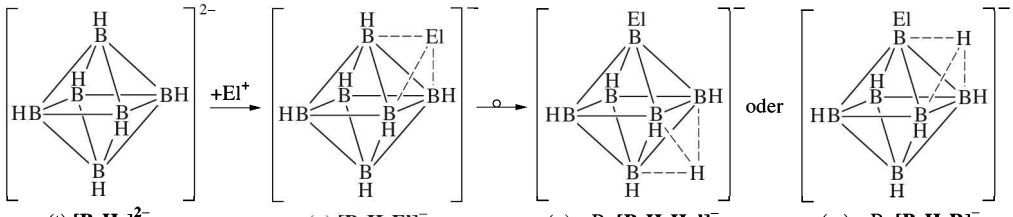
Abb. 16.41

$B_{12}H_{11}^{2-}$ und -$B_{12}H_{10}^{4-}$ deprotonierbar ist (Struktur: $B_{12}H_{10}^{4-} = H_5B_6{-}B_6H_5^{4-}$; die zusätzlichen Protonen in $B_{12}H_{11}^{3-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ sind über B_3-Dreiecksflächen der B_6H_5-Clustereinheiten lokalisiert). Bei Lufteinwirkung verwandelt sich $B_8H_8^{2-}$ in Me_2SO, MeCN, CH_2Cl_2 oder H_2O teilweise in das langlebige Radikal Octahydrido-*closo*-octaborat $B_8H_8^{\bullet -}$; auch führt Luft $B_9H_9^{2-}$, gelöst in EtOH, THF oder Monoglyme, in $B_8H_8^{2-}/B_8H_8^{\bullet -}$ und darüber hinaus in $B_7H_7^{2-}$ sowie $B_6H_6^{2-}$ über (vgl. Darstellung). Die Oxidation von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit »harten« Kationen wie Fe_3^+ oder Ce_4^+ führt auf dem Wege über $B_{11}H_{11}^{\bullet -}$ zu dessen Dimerem Docosahydrido-*conjuncto*-docosaborat $B_{22}H_{22}^{2-}$ (Struktur: Abb. 16.13), während Oxidationsmittel mit »weichem« Zentrum wie Halogene oder Me_2SO zum H^--Entzug führen (z. B. $B_{11}H_{11}^{2-} + Me_2SO \rightleftharpoons B_{11}H_{10}(SMe_2)^- + OH^-$). Farblose ($Na^+$, Cs^+, NMe_4^+)-Salze des Tricosahydrido-*conjuncto*-tetracosaborats $B_{24}H_{23}^{3-}$ (= $H_{11}B_{12}(\mu\text{-H})B_{12}H_{11}$) entstehen in kleiner Ausbeute durch elektrochemische Oxidation von $B_{12}H_{12}^{2-}$ in Acetonitril, durch chemische Oxidation von $B_{12}H_{12}^{2-}$ mit $FeCl_3$ in Acetonitril oder durch Thermolyse von $[H_3O^+]_2[B_{12}H_{12}^{2-}]$ bei 100 °C in Anwesenheit von Oxalsäure (als Hauptprodukt der Thermolyse bildet sich $B_{48}H_{45}^{5-}$, vgl. S. 1264).

Die Untereinheit $B_{12}H_{11}$ findet sich auch in Tetracosahydrido-*conjuncto*-docosaborat $B_{22}H_{24}^{2-} \mathrel{\widehat{=}} H_{13}B_{10}{-}B_{12}H_{11}^{2-}$, das durch Oxidation von $B_{11}H_{14}^-$ (S. 1264) in saurer Lösung mit C_6H_6/H_2O_2 entsteht. Das Decaboranat $B_{10}H_{10}^{2-}$ lässt sich durch Oxidation mit Fe_3^+ oder Ce_4^+ in wässeriger Lösung zum gelben, in vielen Salzen vorliegenden *trans*-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat $B_{20}H_{18}^{2-}$ oxidieren ($2\,B_{10}H_{10}^{2-} + 4\,Fe^{3+} \longrightarrow B_{20}H_{18}^{2-} + 4\,Fe^{2+} + 2\,H^+$; Struktur: Abb. 16.13). Durch Oxidation von 1,2′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ (s. unten) erhält man *cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ (Struktur: Abb. 16.13; Umwandlung in *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ bei Raumtemperatur), durch Bestrahlung sowohl von *trans*- wie *cis*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ farbloses *photo*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ (Struktur: Abb. 16.13; Rückumwandlung in *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ bei 100 °C). Starke Reduktionsmittel wie Natrium in NH_3(fl.) führen *trans*-$B_{20}H_{18}^{2-}$ in farbloses 2,2′-Octadecahydrido-*conjuncto*-icosaborat $B_{20}H_{18}^{4-}$ über ($B_{20}H_{18}^{2-} + 2\,e^- \rightleftharpoons B_{20}H_{18}^{4-}$; Struktur Abb. 16.13). 2,2′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ lässt sich reversibel zum farblosen Anion 2,2′-$B_{20}H_{19}^{3-} \mathrel{\widehat{=}} H_9B_{10}(\mu\text{-H})B_{10}H_9^{3-}$ protonieren, das sich zunächst zu 1,2′-, dann zu 2,2′-$B_{20}H_{19}^{3-}$ isomerisiert. Die Deprotonierung von $B_{20}H_{19}^{3-}$ führt somit nach kurzer/mittlerer/langer Reaktionszeit zu 2,2′-/1,2′-/1,1′-$B_{20}H_{18}^{4-}$ (letzteres Borat stellt das stabilste der 3 Isomeren dar).

Derivate von $B_nH_n^{2-}$ (n = 2–5). Bezüglich organischer Derivate von $B_nH_n^{2-}$ (n = 2–5) sowie deren Protonierungs- bzw. Dehydrierungsprodukten B_nH_{n+2} bzw. B_nH_n vgl. S. 1320f, bezüglich der Halogenide B_4Hal_4 S. 1285.

Derivate von $B_6H_6^{2-}$. Die Wasserstoffatome des in Form von Salzen isolierbaren, pseudoaromatischen Hydrido-*closo*-Hexaborats $B_6H_6^{2-}$ (Abb. 16.42t) lassen sich ähnlich wie die des aromatischen Benzols C_6H_6 (vgl. Lehrbücher der Organischen Chemie) durch Elektrophile El^+ (eingesetzt z. B. als Hal_2, $(CN)_2$, (SCN), $(SeCN)_2$, RHal) auf dem Wege über Zwischenprodukte (Abb. 16.42u), die dem H^+-Addukt (Abb. 16.42o) von $B_6H_6^{2-}$ gleichen, substituieren. Die Intermediate verwandeln sich hierbei unter El/H-Umlagerung in (Abb. 16.42v) (elektronenziehende Substituenten) bzw. in (Abb. 16.42w) (elektronenschiebende Substituenten).



(t) $[B_6H_6]^{2-}$ (u) $[B_6H_6El]^-$ (v) z.B. $[B_6H_6Hal]^-$ (w) z.B. $[B_6H_6R]^-$

Abb. 16.42

Der weitere Ersatz der H-Atome gegen El ($B_6H_6^{2-}$ + *n* ElHal ⟶ $B_6H_{7-n}El_n^-$ + *n* Hal^-; *n* = 1–6) erfolgt entsprechend, ausgehend von deprotonierten Hexaboraten ($B_6H_{7-n}El_n^-$ ⟶ $B_6H_{6-n}El_n^{2-}$ + H^+). Da die Acidität mit wachsender Elektronegativität und Zahl der Substituenten zunimmt (z. B. p*K*s für $B_6H_6El^+$ = 9.60 (El = *n*-Bu), 8.85 (Me), 7.00 (H), 5.35 (Cl)), lässt sich $B_6H_6^{2-}$ zwar vollständig halogenieren, aber nur teilweise (dreifach) alkylieren. Was die Halogenverbindungen betrifft, so liefert die Teilchlorierung und -bromierung *cis*- und *trans*- sowie *mer*- und *fac*-Isomere, die Teiliodierung nur das *trans*- und *mer*-Isomere. Die Perhalogenhexaboranate $B_6Hal_6^{2-}$ können elektrochemisch zu relativ stabilen Radikalanionen $B_6Hal_6^{\bullet-}$ (gelbgrün/orange/tiefblau für Hal = Cl/Br/I) oxidiert werden, aber nicht darüber hinaus zu *hypercloso*-Hexaboran B_6Hal_6. Als weiteres Beispiel für $B_6H_6^{2-}$-Derivaten seien genannt: die Chalkogenverbindungen $B_6H_5S_3^-$ und $B_6H_5Se_3^-$ (gewinnbar aus $B_6H_5SCN_2^-$ und $B_6H_5SeCN_2^-$) sowie die Stickstoffverbindungen $B_6H_5(NO_2)_2^-$/$(B_6H_5)_2N{=}O^{3-}$ (gelb/blau; gewinnbar durch Nitrierung von $B_6H_6^{2-}$ mit NO_2^-) bzw. $H_5B_6{-}N{=}N{-}B_6H_5^{2-}$ (gewinnbar durch Reduktion von $B_6H_5NO_2^{2-}$ mit Al.

Derivate von $B_7H_7^{2-}$, $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$, $B_{11}H_{11}^{2-}$. Ähnlich wie von $B_6H_6^{2-}$ lassen sich auch von $B_nH_n^{2-}$ (*n* = 7,8,9,11) Perhalogenderivate $B_nHal_n^-$ gewinnen, nämlich $B_7Br_7^{2-}$ durch Bromierung von $B_6H_5{-}B_6H_5$ mit N-Brom-succinimid, $B_8Cl_8^{2-}$ durch Chlorierung von $B_8H_8^{2-}$ mit Cl_2, $B_9Hal_9^{2-}$ und $B_{11}Hal_9^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I) durch Halogenierung mit N-Halogen-succinimid. Sie lassen sich zu Radikalanionen $B_nHal_n^{\bullet-}$ ($B_9Hal_9^-$ in Form von Salzen isolierbar) und – mit Ausnahme von $B_{11}Hal_{11}^{\bullet-}$ – weiter zu *hypercloso*-Boranen B_nHal_n oxidieren ($B_{11}Hal_{11}^{\bullet-}$ dimerisiert nicht wie $B_{11}H_{11}^{\bullet-}$, sondern zerfällt irreversibel). Auch Teilhalogenierungen werden beobachtet, z. B. Bildung von 1-B_9H_8Hal (Hal = Cl, Br, I) durch Halogenierung von $B_9H_9^{2-}$ mit N-Halogen-succinimid, von $B_{11}H_2Br_9^{2-}$ bzw. $B_{11}H_7Br_4^{2-}$ durch Bromierung von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit BrO^- oder Br_2, von $B_{11}HCl_{10}^{2-}$ durch Chlorierung von $B_{11}H_{11}^{2-}$ mit Cl_2.

Derivate von $B_{10}H_{10}^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$. Im Zuge elektrophiler Substitutionen lassen sich die Hydrido-*closo*-Borate $B_{10}H_{10}^{2-}$ bzw. $B_{12}H_{12}^{2-}$ durch Halogene in Halogenderivate $B_{10}H_{10-n}Hal_n^{2-}$ bzw. $B_{12}H_{12-n}Hal_n^{2-}$ (Hal = Cl, Br, I; *n* = 1 bis 10 bzw. 12), durch $PhN{\equiv}N^+$ in Azoderivate, durch RCO^+ in Acylderivate überführen usw. ($B_{10}H_{10}^{2-}$ wird leichter als $B_{12}H_{12}^{2-}$ angegriffen). Dabei erlaubt die Strukturformel von $B_{10}H_{10}^{2-}$ (Abb. 16.14), nach der 2 apicale und 8 äquatoriale Stellungen vorhanden sind, die Existenz von 2 isomeren Mono-, 6 isomeren Di-, 13 isomeren Trisubstitutionsprodukten usw. (gewisse Paare von Isomeren sind allerdings durch Umordnung der Boratome des B_{10}-Käfigs leicht ineinander umwandelbar; auch bildet sich nur 1-$B_{10}H_9Hal$). Beim hochsymmetrischen $B_{12}H_{12}^{2-}$ (Abb. 16.14; nur gleichwertige Positionen) sind es weniger Stellungsisomere, z. B. 1 Mono- und 3 isomere Disubstitutionsprodukte (in den Stellungen 1.2 bzw. 1.7 bzw. 1.12). Einwirkung von Fluorwasserstoff auf $B_{12}H_{12}^{2-}$ führt unter nucleophiler Substitution von H^- durch F^- zu Fluorderivaten $B_{12}H_{12-n}F_n^{2-}$ (*n* bis 12). Die Ionen $B_{10}H_{10}^{2-}$ bzw. $B_{12}H_{12}^{2-}$ sind wie die unsubstituierten Ionen stabil gegen Säuren, Basen, Oxidationsmittel sowie Wärme (keine Bildung von *hypercloso*-$B_{10}Hal_{10}$ und -$B_{12}Hal_{12}$). Von besonderem Interesse ist die zu inneren Diazoniumsalzen 1,10-$B_{10}H_8(N_2)_2$ und 1,12-$B_{12}H_{10}(N_2)_2$ führende Reaktion von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ zunächst mit $NaNO_2$ dann mit $NaBH_4$. Ein Ersatz von N_2 ist durch CO möglich: 1,10-$B_{10}H_8(N_2)_2$/1,12-$B_{12}H_{10}(N_2)_2$ + 2 CO ⟶ 1,10-$B_{10}H_8(CO)_2$/1,12-$B_{12}H_{10}(CO)_2$ + 2 N_2). Erwähnt sei des weiteren die in Stufen erfolgende Bildung von Perhydroxo-dodecaborat $B_{12}(OH)_{12}^{2-}$ durch Einwirkung von 30 %-igen H_2O_2 auf $Cs_2B_{12}H_{12}$. Letztere Verbindung lässt sich mit $PhCH_2Cl$ in den Benzylester $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^{2-}$ überführen (Ikosaeder-Symmetrie), der zum purpurfarbenen Radikalion $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}^{\bullet-}$ sowie darüber hinaus zum *hypercloso*-Boran $B_{12}(OCH_2Ph)_{12}$ (D_{3d}-Symmetrie), dem bisher einzigen Beispiel einer Verbindung $B_{12}X_{12}$, oxidiert werden kann. Die Oxidation des durch MeI/$AlMe_3$ erzeugbaren Permethyl-dodecaborats $B_{12}Me_{12}^{2-}$ mit Ce_4^+ liefert das blaue Radikalanion $B_{12}Me_{12}^{\bullet-}$, das anders als $B_{12}H_{12}^{\bullet-}$ nicht dimerisiert (*hypercloso*-$B_{12}Me_{12}$ ist unbekannt).

Derivate von $B_{20}H_{18}^{2-/4-}$. Eingehend untersucht wurde auch die Chemie der Hydrido-*conjuncto*-icosaborate $B_{20}H_{18}^{2-}$- und $B_{20}H_{18}^{4-}$ (vgl. Anm. 10), da Derivate des Ions mögliche Kandidaten für die Neutroneneinfang-Krebstherapie mit ^{10}B (S. 1217) sein könnten. Erwähnt sei nur die Bildung von $B_{20}H_{16}(CO)_2^{2-}$ durch Reaktion von $B_{20}H_{18}^{4-}$ (1,1′-Isomer) mit Oxalsäurechlorid (s. Abb. 16.43).

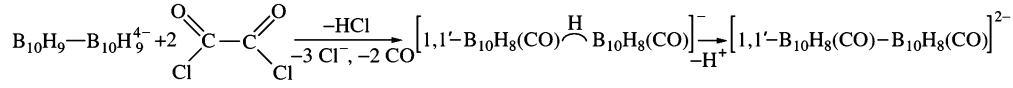


Abb. 16.43

1.2.4 Heteroborane

Überblick

Systematik. Die »Heteroborane« (»Carba-«, »Sila-«, »Aza-«, »Phospha-«, »Thia-«, »Metalla-Borane« usw.) zählen wie die Borane zu den Elektronenmangelverbindungen und leiten sich von diesen durch Ersatz von BH- oder BH_2-Gruppen gegen isoelektronische Elementgruppen EH_n ab (E = C, Si, N, P, S, M usw.). Wie bei den Boranen unterscheidet man auch bei den Heteroboranen zwischen »*closo*-Heteroboranen« mit $(2n+2)$ Gerüstelektronen, die eine Käfigstruktur von B- und E-Atomen aufweisen, »*nido*-Heteroboranen« mit $(2n+4)$ Gerüstelektronen, die eine geöffnete Käfigstruktur besitzen und »*arachno*-« bzw. »*hypho*-Heteroboranen« mit $(2n+6)$ bzw. $(2n+8)$ Gerüstelektronen, denen noch offenere Strukturen zukommen (vgl. hierzu S. 1234). In ihnen besetzen die B- und E-Atome alle Ecken in Dreieckspolyedern bzw. alle bis auf eine, zwei oder drei Ecken.

Nomenklatur. Zur Bezeichnung der neutralen Heteroborane stellt man dem Namen des zugrundeliegenden Borans (S. 1229) die Anzahl sowie Art der Heteroatome voraus, die Anzahl der H-Atome als Zahl in Klammern hintan (z. B. für $C_2B_4H_8$, abgeleitet von *nido*-B_6H_{10}: »Dicarba-*nido*-hexaboran(8)«). Strukturverhältnisse. Nichtmetallatome nehmen im Heteroboranpolyeder bevorzugt Ecken mit niedrigen, Metallatome solche mit hohen Koordinationszahlen ein. Dementsprechend sind Isomerisierungen in der Regel mit einer Erniedrigung (Erhöhung) der Koordinationszahl der Nichtmetallatome (Metallatome) verbunden. Auch suchen Nichtmetallatome im Heteroboran bevorzugt entfernte Ecken auf (im Falle isomerer *closo*-Dicarbaborane ist das mit benachbarten Kohlenstoffatomen am instabilsten).

Wie im Falle der Borane tragen die Atome der Carbaborane Wasserstoffatome (oder Substituenten), und zwar jeweils ein exoständiges H-Atom sowie an der Käfigöffnung zusätzlich ein endo- und/oder brückenständiges H-Atom. Wasserstoffbrücken existieren hierbei nur zwischen BB-, nicht aber zwischen BC- und CC-Gruppen. Nichtmetalle der Stickstoffgruppe sind in Heteroboranen zum Teil, solche der Sauerstoffgruppe immer wasserstofffrei. Metallatome sind in der Regel nicht mit Wasserstoff, sondern mit anderen exoständigen Liganden (Sulfanen, Phosphanen, Kohlenmonoxid usw.) koordiniert. Die positive Ladung, d. h. die Acidität der H-Atome verringert sich in den Reihen BHB > CH > BH und NH > CH die negative Ladung der B-Atome mit der Anzahl von Nichtmetall-Bindungsnachbarn.

Bindungsverhältnisse. Die Bindungsabstände nehmen in Carbaboranen mit der Koordinationszahl der B- und C-Atome zu; auch vergrößern sie sich – da B-Atome größer als C-Atome sind – in der Reihe CC/CB/BB (ca. 1.45/1.65/1.70 Å für KZ = 5; 1.65/1.72/1.77 Å für KZ = 6; –/–/1.86 Å für KZ = 7). Für Carbaborane (Analoges gilt für *closo*-Borane) lassen sich vielfach neben »nicht-klassischen« *closo*-, *nido*- und *arachno*-Strukturen (KZ der B- und C-Atome ≥ 4) auch »klassische« Strukturen formulieren, in welchen den B-Atomen die Bindigkeit drei, den

C-Atomen die Bindigkeit vier zukommt. Tatsächlich wurden in einigen wenigen Fällen Konkurrenzen zwischen klassischer und nicht-klassischer Struktur aufgefunden. So existiert das Carbaboran $C_4B_6R_{10}$ (Organylderivat des unbekannten, von $B_{10}H_{14}$ abgeleiteten *nido*-Carbaborans $C_4B_6H_{10}$) sowohl mit klassischer Adamantan- als auch nicht-klassischer *nido*-Struktur.

Besonders eingehend untersuchte Heteroborane, von denen – einschließlich ihrer Derivate, die nachfolgend nicht berücksichtigt wurden – bisher viele tausend Verbindungsbeispiele bekannt sind, stellen die Carbaborane dar. Sie enthalten bis zu 6 C-Atome (besonders häufig 2 C-Atome) und werden nachfolgend zunächst besprochen, dann andere Nichtmetallaborane und schließlich Metallaborane (vgl. auch heteroatomhaltige Bormodifikationen, S. 1220).

Carbaborane (»Carborane«)

***Closo*-Carbaborane.** Die *closo*-Carbaborane leiten sich von den *closo*-Boranaten $B_nH_n^{2-}$ durch Austausch von BH- gegen CH-Gruppen ab und haben die Formeln $CB_{n-1}H_n^-$ ($n = 6–12$) bzw. $C_2B_{n-2}H_n$ ($n = 5–12$). Unter den neutralen Dicarbaboranen ist das gasförmige, bei 25 °C stabile Dicarba-*closo*-pentaboran(5) $C_2B_3H_5$ (Smp./Sdp. −126.4/−3.7 °C), dessen Molekül eine trigonale Bipyramide mit den zwei C-Atomen an den beiden Spitzen bildet (1,5-$C_2B_3H_5$; das isomere 1,2-$C_2B_3H_4$ mit benachbarten C-Atomen existiert nicht), isoelektronisch mit dem bisher unbekannten Boranat $B_5H_5^{2-}$. Dicarba-*closo*-hexaboran(6) $C_2B_4H_6$, von oktaedrischer Struktur, kommt in zwei isomeren Formen vor: als symmetrisches 1,6-$C_2B_4H_6$ (Smp./Sdp. −30/+22.7 °C) mit den beiden C-Atomen in *trans*-Stellung und als asymmetrisches 1.2 -$C_2B_4H_6$ (instabil in Bezug auf 1,6-$C_2B_4H_6$) mit den beiden C-Atomen in *cis*-Stellung des Oktaeders. Von $B_0H_6^{2-}$ leitet sich darüber hinaus ein negativ geladenes »Monocarba-*closo*-hexaborat« $CB_5H_6^-$ ab, das sich zum neutralen »Monocarba-*closo*-hexaboran(7)« CB_5H_7 protonieren lässt (das »überzählige« H-Atom ist über einer B_3-Dreiecksfläche lokalisiert). Dicarba-*closo*-heptaboran(7) $C_2B_5H_7$ bildet wie $B_7H_7^{2-}$ eine pentagonale Bipyramide mit den beiden C-Atomen in nichtbenachbarten Stellungen der Äquatorialebene (2,4-$C_2B_5H_7$; die isomeren Formen, 1,2-, 1,7-, bzw. 2,3-$C_2B_5H_7$ mit höherkoordinierten bzw. benachbarten C-Atomen existieren nicht). Man kennt auch ein trigonal-bipyramidal gebautes »Monocarba-*closo*-heptaborat« $CB_6H_7^-$ mit äquatorial lokalisiertem C-Atom. Den Carbaboranen Dicarba-*closo*-octaboran(8) $C_2B_6H_8$ (isoliert als 1,7-C2B6H8), -nonaboran(9) $C_2B_7H_9$ (isoliert als 1,6-$C_2B_7H_9$) und -undecaboran(11) $C_2B_9H_{11}$ (isoliert als 2,3-$C_2B_9H_{11}$) kommen wie $B_8H_8^{2-}$, $B_9H_9^{2-}$ und $B_{11}H_{11}^{2-}$ die Strukturen eines Dodekaeders, dreifach-überkappt-trigonalen Prismas und Oktadekaeders zu (vgl. S. 1233). Entsprechendes gilt für »Monocarba-*closo*-octaborat« $CB_7H_8^-$, »-nonaborat« $CB_8H_9^-$ und »-undecaborat« $CB_{10}H_{11}^-$. Das von $B_{10}H_{10}^{2-}$ abgeleitete Dicarba-*closo*-decaboran $C_2B_8H_{10}$ (zweifach-überkappt-antiprismatisch) existiert in zwei isomeren Formen als 1,6- und 1,10-$C_2B_8H_{10}$ (vgl. Abb. 16.44; die Isomeren 1,2-, 2,3-, 2,4-, 2,6- und 2,7-$C_2B_8H_{10}$ mit benachbarten oder höherkoordinierten C-Atomen sind unbekannt). Das von $B_{12}H_{12}^{2-}$ abgeleitete Dicarba-*closo*-dodecaboran(12) $C_2B_{10}H_{12}$ existiert gemäß seiner Ikosaeder-Struktur (vgl. Abb. 16.44) in drei isomeren Formen als 1,2- oder *ortho*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 320 °C), als 1,7- oder *meta*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 265 °C) und als 1,12- oder *para*-$C_2B_{10}H_{12}$ (Smp. 261 °C). Von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ leiten sich darüber hinaus negativ geladene »Monocarba-*closo*-deca-« und »-dodecaborate« $CB_9H_{10}^-$ und $CB_{11}H_{12}^-$ ab (Abb. 16.44). Die Halogenderivate 7,8,9,10,11,12-$CHB_{11}H_5X_6^-$ sowie $CHB_{11}X_{12}^-$ (X = Cl, Br, I) dienen als extrem schwach koordinierende Anionen (vgl. S. 275, 1316) zur Isolierung von Kationen hoher Labilität (z. B. $Ag(CO)_2^+$) oder höchster Lewis-Acidität (z. B. R_3Si^+). Die in Substanz isolierbaren (!) konjugierten Säuren $H(CHB_{11}H_5X_6)$ sowie $H(CHB_{11}X_{11})$ sind demgemäß superstark. Die leicht gemäß $Et_3Si^+CHB_{11}Cl_{11}^- + KCl(fl.) \longrightarrow Et_3SiCl + K(CHB_{11}Cl_{11})$ zugängliche Säure $H(CHB_{11}Cl_{11})$ stellt die bisher stärkste isolierbare Supersäure dar (z. B. $C_6H_6 \longrightarrow C_6H_7^+$, $C_{60} \longrightarrow C_{60}H^+$).

Das mit dem Borat $B_{13}H_{13}^{2-}$ (unbekannt) isoelektronische Dicarba-*closo*-tridecaboran(13) $C_2B_{11}H_{13}$ ist nur in Form eines Substitutionsproduktes bekannt (bzgl. der Struktur vgl.

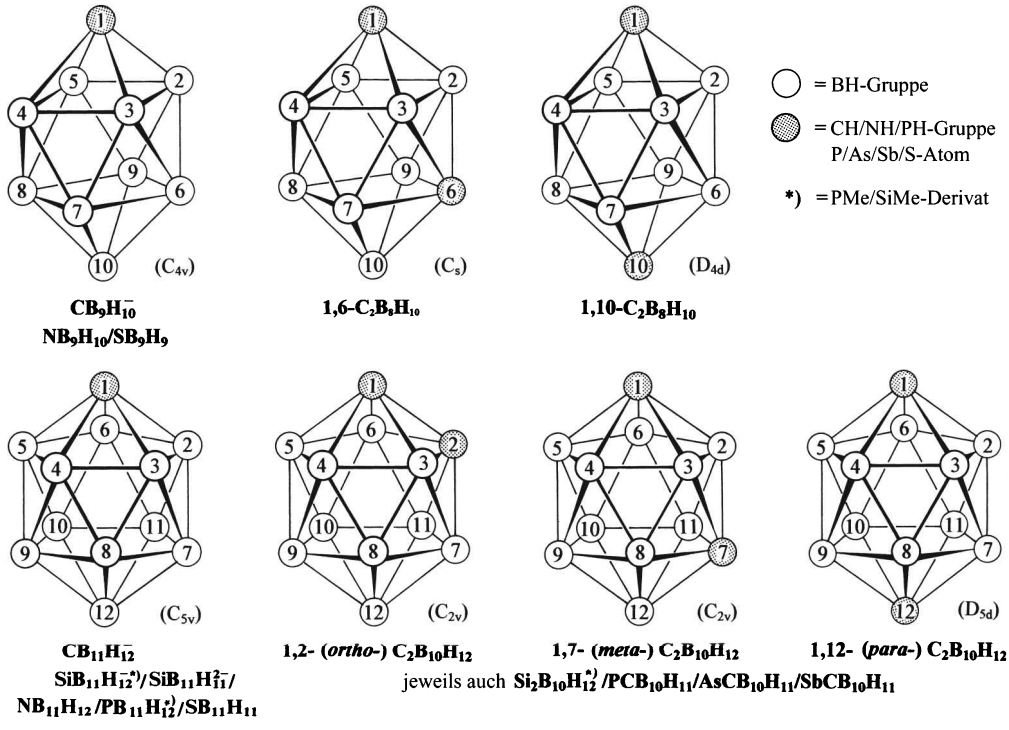


Abb. 16.44 »*Closo*-Heteroborane«, abgeleitet von $B_{10}H_{10}^{2-}$ und $B_{12}H_{12}^{2-}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

Abb. 16.40). Von $B_nH_n^{2-}$ mit $n > 13$ bzw. $n < 5$ abgeleitete Dicarba-*closo*-borane $C_2B_{n-2}H_n$ lassen sich nicht als solche, aber in Form von Substitutionsprodukten synthetisieren (vgl. S. 1322f).

Darstellung (vgl. [6]). *Closo*-Carbaborane werden durch Pyrolyse oder elektrische Durchladung von *nido*- sowie *arachno*-Boranen in Anwesenheit von Acetylen gewonnen; auch entstehen sie durch Umsetzung dieser Borane mit C_2H_2 bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von Katalysatoren. So liefert die Thermolyse des *nido*-Carbaborans 2,3-$C_2B_4H_8$ bzw. die Reaktion des *nido*-Borans B_5H_9 mit C_2H_2 bei 500–600 °C die *closo*-Carbaborane 1,5-$C_2B_3H_5$, 1,6-$C_2B_4H_6$ und 2,4-$C_2B_5H_7$. Die höheren Carbaborane $C_2B_6H_8$, $C_2B_7H_9$, $C_2B_8H_{10}$ und $C_2B_9H_{11}$ werden andererseits am besten aus 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ durch Einwirkung starker Basen bei erhöhter Temperatur gewonnen. Das hierzu benötigte 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ entsteht dabei in hohen Ausbeuten aus *nido*-$B_{10}H_{14}$ und C_2H_2 in Anwesenheit von Donatoren D wie CH_3CN, Et_2S, RNH_2:

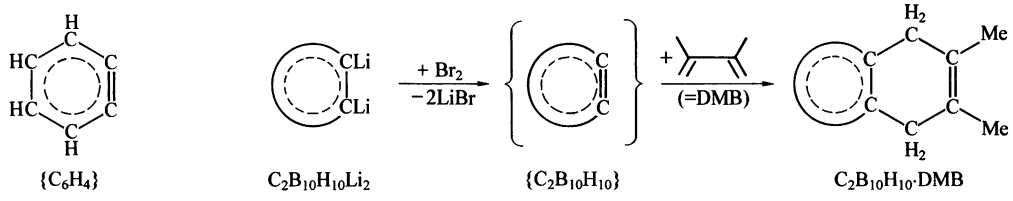
$$B_{10}H_{14} + 2\,D \longrightarrow B_{10}H_{12}D_2 + H_2; \quad B_{10}H_{12}D_2 + C_2H_2 \longrightarrow 1,2\text{-}C_2B_{10}H_{12} + 2\,D + H_2.$$

Das 1,7-Isomer bildet sich aus der 1,2-Verbindung durch thermische Umlagerung in der Gasphase bei ca. 470 °C, das 1,12-Isomer aus der 1,7-Verbindung durch kurzzeitiges Erhitzen auf 700 °C. Bezüglich der *closo*-Clusterexpansion mit Diboran vgl. weiter unten.

Eigenschaften. Den farblosen, flüchtigen *closo*-Carbaboranen kommt aufgrund ihres quasiaromatischen Bindungscharakters (»dreidimensionale Aromatizität«; vgl. *closo*-Boranate $B_nH_n^{2-}$ und Fullerene C_n) hohe Thermostabilität (meist bis 400 °C) zu. Besonders eingehend sind die gegen Wasser, Säuren, Alkalien und Oxidationsmittel ähnlich wie $B_{12}H_{12}^{2-}$ außerordentlich stabilen Dicarba-*closo*-dodecaborane(12) $C_2B_{10}H_{12}$ (vgl. Abb. 16.44) untersucht worden. Wie bereits erwähnt, lagert sich das thermodynamisch weniger stabile 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ bei erhöhter Temperatur unter sukzessiver Vergrößerung des Abstands zwischen den C-Atomen über das stabilere Isomer 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ in das thermodynamisch stabilste Isomer 1,12-$C_2B_{10}H_{12}$ um. Hierbei han-

delt es sich um eine intramolekulare, in Einzelheiten noch unklare Umgruppierung der Bindungsbeziehungen im – bis 630 °C zersetzungsstabilen – C_2B_{10}-Gerüst (möglich erscheint der reversible Übergang »Ikosaeder ⇌ Kuboktaeder«; tatsächlich kommt dem Tetracarbaboran $C_4B_6H_8(SiMe_3)_4$ mit $CSiMe_3$-Gruppe kuboktaedrische Struktur zu).

Wie im Falle von $B_{12}H_{12}^{2-}$ lassen sich auch im Falle der Dicarbadodecaborane $C_2B_{10}H_{12}$ die Wasserstoffatome ohne Zerstörung der Käfigstrukturen teilweise oder vollständig gegen Halogen, Alkyl, Acyl und anderen Gruppen elektrophil substituieren (vgl. hierzu die elektrophile aromatische Substitution). Die schwach sauren CH-Gruppen können darüber hinaus durch starke Basen wie LiR, RMgBr deprotoniert werden. Bei der Umsetzung des hierbei gebildeten Dilithiumsalzes von 1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ mit einem Moläquivalent Brom bildet sich intermediär ein – durch organische Diene und Ene abfangbares – Carbaboran $C_2B_{10}H_{10}$ (vergleichbar dem aus C_6H_4LiBr erzeugbaren 1,2-Dehydrobenzol C_6H_4):



{C_6H_4} $C_2B_{10}H_{10}Li_2$ {$C_2B_{10}H_{10}$} $C_2B_{10}H_{10}$·DMB

Abb. 16.45

In protonenaktiven Lösungsmitteln reagieren starke Basen mit 1,2- und 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ unter Verkleinerung des Carbaborangerüsts (»basischer Abbau«), z. B.: *closo*-1,2-$C_2B_{10}H_{12}$ + EtO^- + 2 EtOH ⟶ *nido*-7,9-$C_2B_9H_{12}^-$ + $B(OEt)_3$ + H_2. Der umgekehrte Weg, die Erweiterung des Carbaborangerüsts ist durch Einwirkung von Diboran auf *closo*-Borane $C_2B_{n-2}H_n$ ($n < 12$) möglich, z. B.: *closo*-1,6-$C_2B_7H_9$ + $\frac{1}{2}$ B_2H_6 ⟶ *closo*-1,6-$C_2B_8H_{10}$ + H_2. Durch Reduktion mit Alkalimetallen lässt sich $C_2B_{10}H_{12}$ in *nido*-$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$ überführen.

***Nido*-Carbaborane.** Die *nido*-Carbaborane leiten sich von den Boranen B_nH_{n+4} bzw. von deren Deprotonierungsprodukten durch Austausch von BH_2- oder BH^- gegen CH-Gruppen ab. So entsprechen etwa dem *nido*-Hexaboran(10) B_6H_{10} mit pentagonal-pyramidalem Bau (S. 1259) die Carba-*nido*-hexaborane $CB_5H_9/C_2B_4H_8/C_3B_3H_7/C_4B_2H_6$ (vgl. Abb. 16.46; von CB_5H_9, $C_2B_4H_8$ und $C_3B_3H_7$ leiten sich Anionen mit weniger Brückenprotonen ab, z. B.: $C_2B_4H_7^-$, $C_2B_4H_6^{2-}$). Auffallenderweise besitzt das Difluorderivat $C_4B_2H_4F_2$ mit BF-Gruppen – anders als $C_4B_2H_6$ – klassischen Bau: $FB(-CH{=}CH-)_2BF$. Da B_0H_{10} nur 4 durch CH-Reste ersetzbare BH_2-Gruppen enthält, existiert kein neutrales Carbahexaboran mit mehr als vier C-Atomen. Entsprechend der elektronischen Verwandtschaft von BH mit CH^+ muss das »Pentacarbahexaboran(6)« einfachpositiv geladen sein: $C_5BH_6^+$ (für die Struktur des in Form von Derivaten zugänglichen Kations vgl. Abb. 16.46; $C_5BH_6^+$ leitet sich von $B_6H_{11}^+$, Abb. 16.36, durch Tausch von fünf BH_2- gegen CH-Gruppen ab). In analoger Weise müsste das »Hexacarbahexaboran(6)« zwei positive Ladungen tragen: $C_6H_6^{2+}$ (bisher auch in Form von Derivaten unbekannt).

Weitere isolierte *nido*-Carbaborane (allgemeine Zusammensetzung $CaB_{n-a}H_{n+4-a}$) sind u. a.: das von *nido*-Tetraboran(8) B_4H_8 abgeleitete Carba-*nido*-tetraboran CB_3H_7 (ähnlich wie B_4H_8 nur in Form von Derivaten bekannt, vgl. S. 1326), das von *nido*-Pentaboran(9) B_5H_9 (S. 1256) abgeleitete 1,2-Dicarba-*nido*-pentaboran $C_2B_3H_7$, die von *nido*-Octaboran(12) B_8H_{12} abgeleiteten Carba-*nido*-octaborane $C_2B_6H_{10}/C_4B_4H_8$, die von *nido*-Nonaboran(13) B_9H_{13} (bzw. $B_9H_{12}^-$; vgl. S. 1260) abgeleiteten Carba-*nido*-nonaborane $CB_8H_{12}/C_2B_7H_{11}$ (für Strukturen von $C_2B_7H_{11}$ vgl. Abb. 16.46; von $C_2B_7H_{11}$ leiten sich die Anionen $C_2B_7H_{10}^-$ und $C_2B_7H_9^{2-}$ ab), die von *nido*-Decaboran(14) $B_{10}H_{14}$ (S. 1263) abgeleiteten Carba-*nido*-decaborane $CB_9H_{12}^-/C_2B_8H_{12}$ (für Strukturen vgl. Abb. 16.46) und die von *nido*-Undecaboran(15) $B_{11}H_{15}$ (bzw. $B_{11}H_{14}^-$, $B_{11}H_{13}^{2-}$;

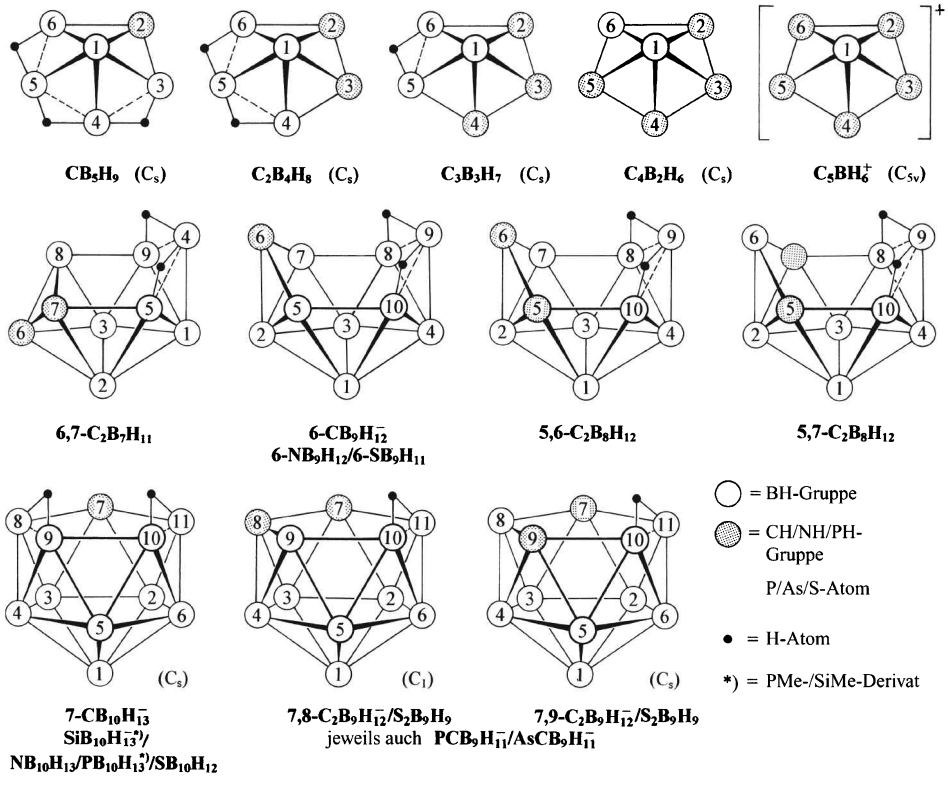


Abb. 16.46 »*Nido*-Heteroborane«, abgeleitet von B_6H_{10}, B_9H_{13}, $B_{10}H_{14}$, $B_{11}H_{15}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

vgl. S. 1264) abgeleiteten Carba-*nido*-undecaborane $CB_{10}H_{13}^-/C_2B_9H_{13}$ (von $CB_{10}H_{13}^-$ leiten sich die Anionen $CB_{10}H_{12}^{2-}/CB_{10}H_{11}^{3-}$, von $C_2B_9H_{13}$ die in zwei isomeren Formen existierenden Anionen $C_2B_9H_{12}^-$ ab; für Strukturen vgl. Abb. 16.46)[11].

Darstellung. Man erhält die *nido*-Carbaborane durch Umsetzung von Boranen mit Acetylen unter milden Bedingungen (bei schärferen Bedingungen entstehen die *closo*-Carbaborane, s. oben). So bilden sich z. B. aus B_5H_9 und C_2H_2 in der Gasphase bei 215 °C die B_6H_{10}-Derivate CB_5H_9 und 2,3-$C_2B_4H_8$, aus B_4H_{10} und C_2H_2 bei 25–50 °C in der Gasphase die *nido*-Carbaborane $C_2B_3H_7$ (B_5H_9-Derivat) sowie CB_5H_9 und $C_2B_4H_8$ (B_0H_{10}-Derivate). Auch durch Abbau von *closo*-Carbaboranen mit starken Basen können *nido*-Carbaborane entstehen. So ergibt das *closo*-Carbaboran $C_2B_{10}H_{12}$ bei der Behandlung mit Methylat in Methanol das *nido*-Carbaboran $C_2B_9H_{13}$ ($B_{11}H_{14}^-$-Derivat).

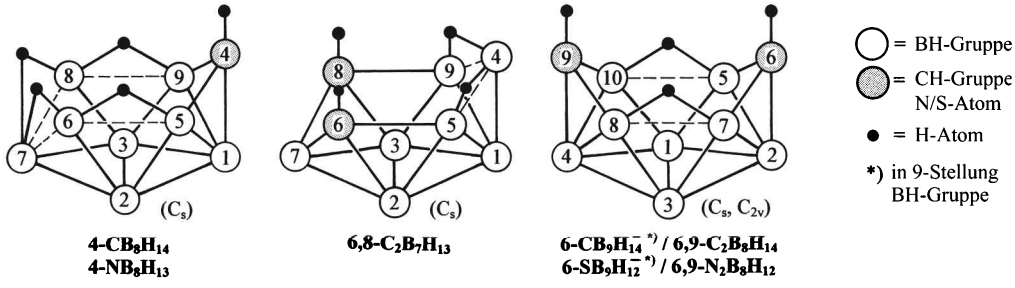
Eigenschaften. Die *nido*-Carbaborane sind thermolabiler und weniger beständig gegen Hydrolyse und Luftoxidation als die *closo*-Carbaborane. Bei der Pyrolyse oder UV-Bestrahlung wandeln sie sich ganz allgemein in die stabileren *closo*-Carbaborane um. So geht das *nido*-Carbaboran $C_2B_9H_{13}$ beim Erhitzen auf 100 °C unter H_2-Entwicklung in das *closo*-Carbaboran $C_2B_9H_{11}$ über und das *nido*-Carbaboran 2,3-$C_2B_4H_8$ in die *closo*-Carbaborane 1,5-$C_2B_3H_5$, 1,6-$C_2B_4H_6$ sowie 2,4-$C_2B_5H_7$. Ähnlich wie *nido*-Borane lassen sich auch die (neutralen

[11] Interessanterweise existiert das »Tetracarbadodecaboran(10)« $C_4B_6Me_4Et_6$ in einer »klassischen« Struktur mit C_4B_6-Adamantan-Gerüst (Bildung aus *nido*-Carbaboran(5) $C_2B_3Me_2Et_3$ durch Reduktion mit Kalium und anschließender Oxidation mit Iod) und in einer »nicht-klassischen« Struktur mit C_4B_6-*nido*-Gerüst (Bildung aus ersterer Verbindung beim Erhitzen).

und anionischen) *nido*-Carbaborane deprotonieren, z. B.: $C_2B_4H_8 \longrightarrow C_2B_4H_7^- \longrightarrow C_2B_4H_6^{2-}$; $C_2B_7H_{11} \longrightarrow C_2B_7H_{10}^- \longrightarrow C_2B_7H_9^{2-}$; $CB_{10}H_{13}^- \longrightarrow CB_{10}H_{12}^{2-} \longrightarrow CB_{10}H_{11}^{3-}$. Die aus den Anionen 7,8- und 7,9-$C_2B_9H_{12}$ (Abb. 16.46) durch Abstraktion des Brückenwasserstoffs mit Basen hervorgehenden Anionen 7,8- und 7,9-$C_2B_9H_{12}^{2-}$ sind ähnlich gute π-Komplexliganden wie das Cyclopentadienyl-Anion $C_5H_5^-$ (s. weiter unten).

***Arachno-* und *hypho*-Carbaborane.** Von den *arachno*-Boranen B_nH_{n+6} leiten sich die *arachno*-Carbaborane (allgemeine Zusammensetzung $C_nB_{n-a}H_{n+6-a}$) durch Austausch der BH_2- gegen isoelektronische CH- bzw. CH_2^+-Gruppen ab. Doch sind hier nur wenige Verbindungen bekannt: $CB_8H_{14}/C_2B_7H_{13}$ (abgeleitet von $B_9H_{14}^-$; vgl. Abb. 16.47) bzw. $C_2B_8H_{14}/CB_9H_{14}^-$ (abgeleitet von $B_{10}H_{14}^{2-}$; vgl. Abb. 16.47). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang das kohlenstoffreiche *arachno*-Carbaboran $C_6B_6H_{12}$, das sich formal von supraikosaedrischem $B_{14}H_{14}^{2-}$ (unbekannt), vermindert um zwei B-Ecken, ableitet.

Ihre Darstellung kann durch Clusterabbau von *closo*- oder *nido*-Carbaboranen erfolgen, z. B. *closo*-1,6-$C_2B_8H_{10}$ + OH^- + 2 H_2O $\longrightarrow$ *arachno*-1,3-$C_2B_7H_{12}^-$ + $B(OH)_3$ oder *nido*-1,7-$C_2B_9H_{12}^-$ + 6 H_2O $\longrightarrow$ *arachno*-1,3-$C_2B_7H_{13}$ + 2 $B(OH)_3$ + 5 H^+ + 6 e^- (Oxidationsmittel: Chromsäure). Aus der Gruppe der *hypho*-Carbaborane kennt man bisher die Verbindung $C_3B_4H_{14}$, die aus B_4H_{10} und Propin CH≡CMe im Heiß-Kalt-Reaktor entsteht.



4-CB_8H_{14} **4-NB_8H_{13}** **6,8-$C_2B_7H_{13}$** **6-$CB_9H_{14}^-$ *) / 6,9-$C_2B_8H_{14}$** **6-$SB_9H_{12}^-$ *) / 6,9-$N_2B_8H_{12}$**

Abb. 16.47 *Arachno*-Carbaborane, abgeleitet von B_9H_{15}, $B_{10}H_{16}$ bzw. $B_9H_{14}^-$, $B_{10}H_{14}^{2-}$ (in Klammern Molekülsymmetrie).

Sonstige Nichtmetallaborane

Die Boratome der Borane und Hydridoborate lassen sich außer durch Kohlenstoff auch durch andere Elemente E der Kohlenstoffgruppe (Tetrele) sowie zudem durch Elemente der Stickstoff- und Sauerstoffgruppe (Pentele, Chalkogene) austauschen, die man unter dem Namen »Nichtmetallaborane« zusammenfasst und dadurch von den Metallaboranen (s. unten) abgrenzt (Ersatz von BH_2 bzw. BH^- durch SiH, N, O^+ und Homologe bzw. von BH durch Si, N^+ und Homologe). Beispiele für Tetrela-, Pentela- und Chalkogenaborane, die – mit Ausnahme einiger Sila- und Phosphaborane – keine Substituenten aufweisen, sind in Tab. 16.3, ihre Strukturen in den Abb. 16.44, 16.46 und 16.47 wiedergegeben. Ersichtlicherweise handelt es sich hauptsächlich um *closo*- und *nido*-, darüber hinaus um *arachno*- und sogar *hypho*-Nichtmetallaborane mit 9 (in einem Falle 8) bis 12 (E + B)-Atomen (zwei Sorten E-Atome finden sich in *nido*-$EAs_2B_8H_8$ mit E = S, Se). Hingewiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Verbindung *nido*-Oxaboran $OB_{11}H_{12}^-$, sowie *arachno*-$S_2B_9H_{10}^-$, die sich von einem mono- sowie digekappten 13-Eck-Supraikosaeder (S. 1265) ableiten. Des weiteren kennt man Heterocarborane wie z. B. *closo*-$ECB_{10}H_{11}$ (E = P, As, Sb; abgeleitet von *closo*-$CB_{11}H_{12}^-$, Abb. 16.44), *nido*-$NC_2B_8H_{11}$ (abgeleitet von *nido*-$C_2B_9H_{12}^-$, Abb. 16.46), *nido*-$ECB_9H_{11}^-$ (E = P, As; abgeleitet von $CB_{10}H_{13}^-$, Abb. 16.46).

Tab. 16.3 Verbindungsbeispiele neutraler und negativ geladener Nichtmetallaborane (bezüglich der Struktur vgl. Abb. 16.44/16.46/16.47 für *closo-/nido-/arachno*-Verbindungen).

	Silaborane und Homologe	Azaborane und Homologe	Thiaborane und Homologe
Closo (Abb. 16.44)	$(SiMe)_2B_{10}H_{10}$, $(SiMe)B_{11}H_{11}^-$, $EB_{11}H_{11}^{2-}$ (E = Ge, Sn, Pb), $Sn_2B_{10}H_{10}^{2-}$	$NB_9H_{10}/EB_9H_9^-$ (E = N, P), $NB_{11}H_{12}/EB_{11}H_{11}^-$ (E = N bis Bi), $PB_{11}H_{11}Me$	SB_9H_9, $EB_{11}H_{11}$ (E = S, Se, Te)
nido (Abb. 16.46)	$(SiMe)B_{10}H_{12}^-$ $(EMe_2)B_{10}H_{12}$ (E = Si, Ge, Sn)	$NB_9H_{12}/NB_9H_{11}^-$, $NB_{10}H_{13}/EB_{10}H_{12}^-$ (E = N, P, As), $NB_{10}H_{11}^{2-}$, $(PMe)B_{10}H_{12}$, $E_2B_9H_{10}^-/E_2B_9H_9^{2-}$ (E = As, Sb)	$SB_8H_9^-$, $SB_9H_{11}/SB_9H_{10}^-$, $SB_{10}H_{12}/EB_{10}H_{11}^-$ (E = S, Se, Te), $SB_{10}H_{10}^{2-}$, $E_2B_9H_9$ (E = S, Se) $OB_{11}H_{12}^-$
arachno (Abb. 16.47)	–	NB_8H_{13}, $N_2B_9H_{13}$, $N_2B_8H_{12}$, $NB_{10}H_{14}^-$,	$S_2B_7H_9$, $SB_9H_{12}^-$, $SB_9H_{11}^{2-}$, $S_2B_9H_{10}^-$
hypho	–	–	$S_2B_6H_9^-$, $S_2B_7H_{11}$

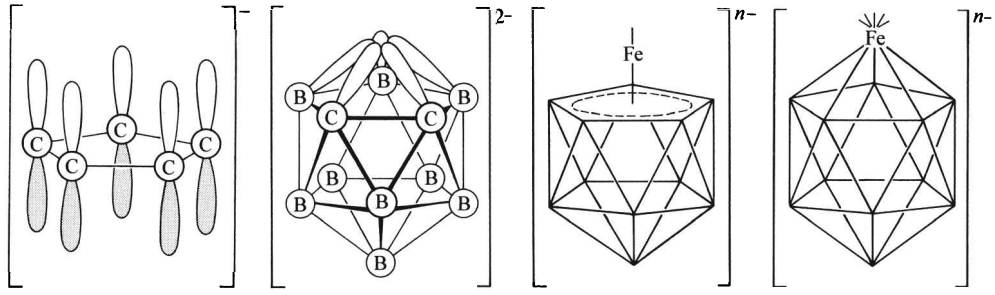
Darstellung. Die Bildung der Azaborane und Azacarbaborane, d. h. die »Einführung« von NH-Gruppen in Borane und Carbaborane gelingt z. B. durch Reaktion letzterer mit Natriumnitrit $NaNO_2$. Auch lässt sich das *nido*-Gerüst von $NB_{10}H_{13}$ durch Einwirkung von BH_3 bei erhöhten Temperaturen zum *closo*-Gerüst schließen: $NB_{10}H_{13} + BH_3 \cdot NEt_3 \longrightarrow Et_3NH{\equiv}NB_{11}H_{11}^- + 2\,H_2$. Die *closo*-1,2-Phospha-, Arsa- und Stibacarbaborane $ECB_{10}H_{11}$ entstehen aus den Halogeniden EX_3 und *nido*-$CB_{10}H_{11}^{3-}$ (Deprotonierungsprodukt von $CB_{10}H_{13}^-$, Abb. 16.46). Sie lassen sich um 500 °C (um 600 °C) in die 1,7-(die 1,12-)Isomeren umlagern. Der Abbau von *closo*-1,2- und 1,7-$ECB_{10}H_{11}$ mit Basen in protonenaktiven Lösungsmitteln führt wie im Falle von 1,2- und 1,7-$C_2B_{10}H_{12}$ zu *nido*-Verbindungen (7,8- und 7,9-$ECB_9H_{11}^-$). Bei der Umsetzung von *nido*-$B_{10}H_{14}$ mit Ammoniumpolysulfid bildet sich das Thiaboran *arachno*-$SB_9H_{12}^-$ ($B_{10}H_{14} + S^{2-} + 4\,H_2O \longrightarrow SB_9H_{12}^- + B(OH)_4^- + 3\,H_2$), das bei 200 °C unter H_2-Eliminierung in die deprotonierte Form von *nido*-SB_9H_{11} übergeht.

Eigenschaften. Die erwähnten Heteroborane und -carbaborane stellen wie die Carbaborane farblose Verbindungen oder Salze dar, deren thermische und hydrolytische Stabilität in Richtung *closo-*, *nido-*, *arachno*-Heteroboran sinkt. Auch können sie sowohl als Protonendonatoren wie -akzeptoren wirken (z. B. sind $NB_{11}H_{12}$ sowie $SB_{10}H_{12}$ Säuren, $NB_{10}H_{11}^{2-}$ sowie $SB_{10}H_{10}^{2-}$ Basen) und vermögen hinsichtlich ML_n (M = Metall, L = geeigneter Ligand) als Komplexliganden aufzutreten (s. unten).

Metallaborane (Hydridopolyborat-Komplexe)

Die pentagonalen Öffnungen der *nido*-Anionen $B_{11}H_{11}^{4-}$, $CB_{10}H_{11}^{3-}$, $NB_{10}H_{11}^{2-}$, $SB_{10}H_{10}^{2-}$, 7,8- bzw. 7,9-$C_2B_9H_{11}^{2-}$ usw. (vgl. Abb. 16.46) sind strukturell und elektronisch mit dem Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ vergleichbar (»isolobal«; jeweils senkrecht zum planaren fünfgliedrigen Ring angeordnete, mit 6 Elektronen gefüllte »π-Orbitale«; vgl. Abb. 16.48 und Isolobalprinzip auf S. 1622). Demgemäß bilden die (weniger negativ geladenen) Anionen analog $C_5H_5^- = Cp^-$ Sandwich-Komplexe, wie M. F. Hawthorne und seine Arbeitsgruppe 1965 entdeckten. Z. B. entsprechen dem Komplex $FeCp_2$ (»Ferrocen«; vgl. Abb. 15.48), in welchem Eisen eine Edelgesschale mit 18 Außenelektronen zukommt (6 Elektronen von Fe^{2+}, 2×6 Elektronen von Cp^-), die Komplexe $[CpFe(C_2B_9H_{11})]^-$ und $[Fe(C_2B_9H_{11})_2]^{2-}$ (Abb. 16.48; vgl. hierzu auch S. 2189f).

Die betreffenden zweiwertigen Eisenkomplexe lassen sich auch als *closo*-Verbindungen mit $(2n + 2)$ Gerüstelektronen beschreiben (vgl. Abb. 16.48), die sich vom *closo*-Carbaboran $C_2B_{10}H_{12}$ durch Ersatz einer BH- durch die »isolobale« $FeCp^-$- bzw. $Fe(C_2B_9H_{11})_2$-Gruppe ableiten. Da gemäß dem auf S. 1235 Besprochenen jedes Hauptgruppenelement $(v + 1–2)$ und jedes Nebengruppenelement $(v + 1–12)$ Elektronen zum Käfiggerüst beisteuern (v = Anzahl der Valenzelektronen der betreffenden Elemente = 3/4/8 für B/C/Fe; l = Anzahl der von



$C_5H_5^- = Cp^-$ $C_2B_9H_{11}^{2-}$ $CpFe(C_2B_9H_{11})^-/Fe(C_2B_9H_{11})^{2-}$

Abb. 16.48 Die Liganden $C_5H_5^-$ sowie $C_2B_9H_{11}^{2-}$ und ihre Komplexe.

den zusätzlichen Liganden der Elemente beigesteuerten Elektronen = 1/5 für H/Cp), stehen dem FeC_2B_9-Gerüst des $CpFe(C_2B_9H_{11})$-Ions, das formal aus einem FeCp-Rest ($v+l-12 = 8+5-12 = 1$), zwei CH-Gruppen ($v+l-2 = 4+1-2 = 3$) und neun BH-Gruppen ($v+l-2 = 3+1-2 = 2$) zusammengesetzt ist, nach der »Elektronen-Abzählregel« (S. 1235) insgesamt $1+2\times 3+9\times 2+1 = 26$ Gerüstelektronen unter Hinzurechnung der negativen Ladung zur Verfügung. 26 Elektronen werden nun exakt für eine *closo*-Verbindung mit 12 Polyederatomen benötigt ($2n+2 = 2\times 12+2 = 26$). *Closo*-Strukturen liegen auch anderen Komplexen des Typus $[M^n(C_2B_9H_{11})_2]^{n-4}$ mit Metallionen, die wie Fe(II), Co(III), Ni(IV), Pd(IV) 6 Außenelektronen oder wie Fe(III), Cr(III), Ti(II) weniger als 6 Außenelektronen (5,3,2) besitzen, zugrunde.

Den *nido*- bzw. *arachno*-Verbindungen mit Metall-Bor-Clustern (Ersatz von BH- oder BH_2-Gruppen durch Fragmente ML_n) kommen – wie den *nido*- bzw. *arachno*-Boranen (S. 1234) – $(2n+4)$ bzw. $(2n+6)$ Gerüstelektronen zu. Hat infolgedessen ein Metall wie Ni(II), Pd(II), Au(III), Cu(II), Au(II) in Sandwich-Komplexen $[M^n(C_2B_9H_{11})_2]^{n-4}$ mehr d-Außenelektronen (8,9) als Fe(II) (6), so bildet sich eine »offenere« Struktur aus. Das Metall liegt dann etwa in 7,8-$C_2B_9H_{11}^{2-}$-Komplexen nicht mehr zentrisch über dem fünfgliederigen Ring des Liganden, sondern ist in Richtung der drei B-Atome mehr oder weniger stark »versetzt« (Hg(II) mit 10 d-Außenelektronen ist in $(Ph_3P)Hg(C_2B_9H_{11})$ nur noch mit einem B-Atom des fünfgliedrigen Rings kovalent verknüpft).

Darstellung. Aus Boranaten und Heteroboranaten. Ein wichtiges Verfahren zur Erzeugung von metallhaltigen Heteroboranen besteht in der Umsetzung von Polyboranaten und Heteropolyboranaten mit Metallhalogeniden MX_n, bzw. L_mMX_n (L z. B. R_3P, CO, C_5H_5) oder mit Metallcarbonylen, z. B.:

$$2\,\textit{nido}\text{-}C_2B_9H_{11}^{2-} + FeCl_2 \xrightarrow{-2\,Cl^-} \textit{closo}\text{-}Fe(C_2B_9H_{11})_2^{2-} \underset{(Na)}{\overset{(Luft)}{\rightleftharpoons}} \textit{closo}\text{-}Fe(C_2B_9H_{11})_2^-;$$

$$\textit{nido}\text{-}NB_{10}H_{12}^- + (Ph_3P)_3RhCl \longrightarrow \textit{closo}\text{-}(Ph_3P)_2HRh(NB_{10}H_{11}) + Cl^- + PPh_3;$$

$$\textit{nido}\text{-}C_2B_9H_{11}^{2-} + Mo(CO)_6 \xrightarrow{(h\nu)} \textit{closo}\text{-}(CO)_3Mo(C_2B_9H_{11})_2^- + 3\,CO;$$

$$\textit{nido}\text{-}B_5H_8^- + (Ph_3P)_2(CO)IrCl \longrightarrow \textit{nido}\text{-}(Ph_3P)_2(CO)Ir(B_5H_8) + Cl^-.$$

(Bezüglich der Strukturen der erzeugten Komplexe vgl. das oben Besprochene sowie Abb. 16.48, 16.49.) Ähnlich wie $FeCl_2$ reagieren viele andere Metallhalogenide mit $C_2B_9H_{11}^{2-}$ unter Bildung von – häufig oxidier- oder reduzierbaren – Sandwich-Komplexen $M^n(C_2B_9H_{11})^{n-4}$ (M^n u. a. Ti(II, III), V(II, III), Cr(III), Mn(II), Fe(II, III), Co(II, III), Ni(II, III, IV), Pd(III, IV), Cu(II, III), Au(II, III), Al(III)).

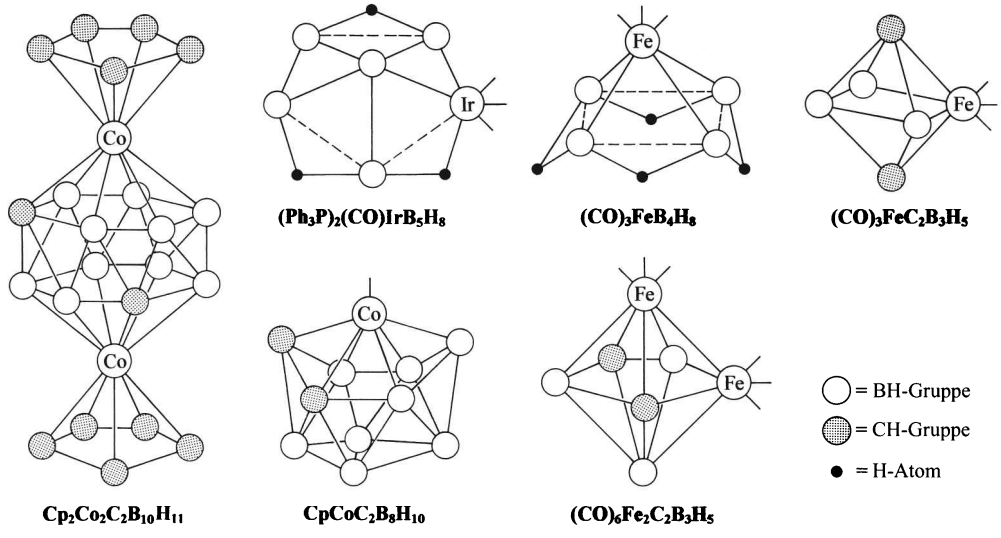


Abb. 16.49 Metallaborane und -carbaborane.

Eine Modifikation des Verfahrens besteht darin, dass man die benötigten *nido*-Heteropolyboranate zunächst aus *closo*-Heteropolyboranaten durch Reduktion (z. B. *closo*-$C_2B_{10}H_{12}$ + $2\,e^-$ ⟶ *nido*-$C_2B_{10}H_{12}^{2-}$) oder durch Clusterabbau mit Basen (vgl. S. 1275) erzeugt. Auf diese Weise gelangt man in ersterem Falle nach Einführung des Metalls zu einem vergrößerten »supraikosaedrischen« *closo*-Cluster (z. B. $C_2B_{10}H_{12}$ mit 12 Ecken ⟶ $CpCoC_2B_{10}H_{12}$ mit 13 Ecken ⟶ $(CpCo)_2C_2B_{10}H_{12}$ mit 14 Ecken; vgl. Abb. 16.49 und S. 1266), in letzterem Falle nach Einführung der Metalle zu einem gleichgroßen *closo*-Cluster (z. B. $CpCoC_2B_{10}H_{12}$ ⟶ $(CpCo)_2C_2B_9H_{11}$) oder nach Oxidation des BH-ärmeren Borans zu einem verkleinerten *closo*-Cluster (z. B. $CpCoC_2B_9H_{11}$ ⟶ $CpCoC_2B_8H_{10}$; vgl. Abb. 16.49).

Aus Boranen und Heteroboranen. Metallhaltige Heteropolyborane werden darüber hinaus durch Umsetzung von Polyboranen und Heteropolyboranen mit geeigneten Metallverbindungen gewonnen. Beispielsweise setzt sich etwa $Fe(CO)_5$ bei erhöhter Temperatur mit B_5H_9 unter Ersatz von BH gegen $Fe(CO)_3$ zu $(CO)_3FeB_4H_8$ und mit $C_2B_3H_5$ unter Clustererweiterung zu $(CO)_3FeC_2B_3H_5$ sowie $\{(CO)_3Fe\}_2C_2B_3H_5$ um (vgl. Abb. 16.49). Es lassen sich zusätzlich zur apicalen BH-Gruppe in B_5H_9 auch BH-Gruppen der Basis durch Komplexfragmente ersetzen, wie die Beispiele $[(CO_3)Fe]_2B_3H_7$ und $[(CO_3)Ru]_3B_2H_6$ lehren. Letzterer Komplex enthält bereits mehr Metall- als Boratome und lässt sich deshalb ebensogut als Bora-Metallcluster beschreiben.

Eigenschaften. Übergangsmetallsubstituierte Borane und Nichtmetallaborane stellen in der Regel farbige, flüchtige Verbindungen oder nichtflüchtige Salze dar. Die den »Metallocenen« MCp_2 entsprechenden *closo*-Verbindungen $M^n(C_2B_9H_{11})^{n-4}$ sind in der Regel stabiler als erstere. Dementsprechend vermag der $C_2B_9H_{11}$-Ligand anders als der Cp-Ligand vergleichsweise hohe und niedrige Oxidationsstufen der Metalle zu stabilisieren (z. B. Ni(IV), Cu(III), Ti(II), Zr(II), Hf(II)). Auch lassen sich in metallgebundenen $C_2B_9H_{11}^{2-}$ die H-Atome ohne Zerstörung des *closo*-Komplexes elektrophil substituieren (z. B. durch Halogen).

1.3 Halogenverbindungen des Bors

Überblick

Systematik. Bor bildet gemäß Tab. 16.4 Halogenide des Typs BX_3 (»Bor(III)-Halogenide«), B_2X_4 (»Bor(II)-Halogenide«) und $(BX)_n$ (»Bor(I)-halogenide«; $n = 4,7,8,9$; Halogenide mit $n = 10,11,12$ existieren wohl nur als kurzlebige Intermediate) sowie Fluorverbindungen der Zusammensetzung B_nF_{n+m} (m bisher $= 2,4$), nämlich neben BF_3 und B_2F_4, ferner B_3F_5, B_8F_{12} $(= (B_4F_6)_2)$, und $B_{10}F_{12}$. Darüber hinaus kennt man Halogenoborate der Zusammensetzung BX_4^-, $B_2X_6^{2-}$, $(BX)_n^-$ $(n = 6–12)$, $(BX)_n^{2-}$ $(n = 6–12)$ sowie teilhalogenierte Borane und Hydridoborate (vgl. S. 1239, 1255, 1258, 1267f). Auch existieren bei höheren Temperaturen monomere Bormonohalogenide BX (»Borylene«). Bezüglich der Halogenidoxide vgl. S. 1291.

Strukturen. Die Bor(III)-halogenide haben als Abkömmlinge des Monoborans BH_3 trigonal-planaren Bau (vgl. nachfolgende Zusammenstellung). Zum Unterschied von BH_3 und den elementhomologen Aluminium(III)-halogeniden (S. 1344) sind sie – gleich den Bortriorganylen (S. 1314) – nicht di- oder polymer, sondern monomer. Daß aber auch hier wie im Falle der Aluminiumhalogenide Halogenbrücken wirksam werden können, erkennt man daraus, dass z. B. Mischungen von BCl_3 und BBr_3 bei Raumtemperatur rasch und reversibel ihr Halogen unter Bildung gemischter Borhalogenide austauschen (in festem BF_3 liegen schwache intermolekulare Wechselwirkungen vor (trigonal-bipyramidales Bor mit drei kurzen Abständen (1.29 Å) zu den äquatorialen und zwei langen Abständen (2.70 Å) zu den axialen F-Atomen; Analoges gilt für die übrigen Trihalogenide in einer Edelgasmatrix) (s. Abb. 16.50).

Analoges ist der Fall beim Vermischen anderer Borhalogenide. Bei der Zusammengabe von BF_3, BCl_3 und BBr_3 bzw. BCl_3, BBr_3 und BI_3 erhält man u. a. die Verbindungen BFClBr und BClBrI. Isolieren lassen sich alle diese gemischten Borhalogenide nicht, da sie untereinander

Tab. 16.4 Borhalogenide (ΔH_f in kJ mol^{-1})

Verbindungstyp	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
BX_3[a] Bortrihalogenide (Trihalogenborane)	BF_3 Farbloses Gas Smp. –128.4 °C Sdp. –99.9 °C $\Delta H_f(g)$=–1136.0 kJ	BCl_3 Farbloses Gas Smp. –107.3 °C Sdp. –12.5 °C $\Delta H_f(g)$ = –403.8 kJ (fl) =–427.2 kJ	BBr_3 Farblose Flüssigk. Smp. –46 °C Sdp. –91.3 °C $\Delta H_f(g)$ = –205.6 kJ (fl) =–239.7 kJ	BI_3 Farblose Krist. Smp. 49.9 °C Sdp. 210 °C $\Delta H_f(g)$ = +71.1 kJ (fl) = +31 kJ
B_2X_4[e] Dibortetrahalogenide	B_2F_4[b] Farbloses Gas Smp. –56 °C Sdp. –34.0 °C $\Delta H_f(g)$=–1440.1 kJ	B_2Cl_4 Farblose Flüssigk. Smp. –92.6 °C Sdp. 66.5 °C $\Delta H_f(fl)$ = –523.0 kJ	B_2Br_4 Farblose Flüssigk. Smp. ca. 1 °C Zers. Raumtemp.	B_2I_4 Gelbe Kristalle Smp. 94–95 °C Zers. >100 °C ΔH_f ca. –80 kJ
$(BX)_n$ Bormonohalogenide	$(BF)_n$ Bisher nur als Verbindungs- gemisch[b]	$(BCl)_n$ $n = 4,8,9$ Gelbe bis dunkelrote Kristalle[c]	$(BBr)_n$ $n = 4,7,8,9$ Gelbe bis dunkelrote Kristalle[d]	$(BI)_n$ $n = 8,9$ Dunkelbraune Kristalle[e]

a Gemäß $BX_3 + BX_3' \rightleftharpoons BX_2X' + BXX_2'$ bilden sich auch gemischte Borhalogenide (X, X′ = Halogen; vgl. S. 1279), darüber hinaus teilhalogenierte Borane (X = Halogen, X′ Wasserstoff; vgl. S. 1244). Beispiele für letzteren Verbindungstyp: BHF_2 (Sdp. –118 °C), $BHCl_2$ (Sdp. 0.2 °C), $BHBr_2$ (Dismutationsneigung: $\longrightarrow BH_3/BBr_3$), BHI_2 (noch unsicher), BH_2Cl (instabiles Zwischenprodukt der Umsetzung von B_2H_6 + HCl; als $BH_2Cl(SMe_2)$ isolierbar), B_2H_5F (instabiles Zwischenprodukt der Umsetzung von B_2H_6 + HF), B_2H_5Cl (Smp./Sdp. –143.4/–78.5 °C bei 18 mbar), B_2H_5Br (Smp./Sdp. –104/10 °C), B_2H_5I (Smp. –110 °C).

b Es existieren auch B_3F_5 (farblose Substanz, Smp. ca. –50 °C, Zers.), B_8F_{12} (gelbe Flüssigkeit), $B_{10}F_{12}$ (farblose Kristalle) und andere Fluoride.

c B_4Cl_4 (fahlgelbe Kristalle, Smp. 95 °C, Sblp. 30 °C/31 mbar), B_8Cl_8 (pupurrote Kristalle, Smp. 185 °C), B_9Cl_9 (orangefarbene, sublimierbare Kristalle, Smp. > 350 °C).

d B_4Br_4 (tiefgelbe, sublimierbare Kristalle, Smp. 108 °C/Zers.), B_7Br_7 (dunkelrote, nicht sublimierbare, bis über 250 °C thermostabile Kristalle), B_8Br_8 (nicht näher charakterisiert), B_9Br_9 (dunkelrote, sublimierbare Kristalle).

e B_8I_8 (dunkelbrauner Feststoff), B_9I_9 (dunkelbrauner Feststoff).

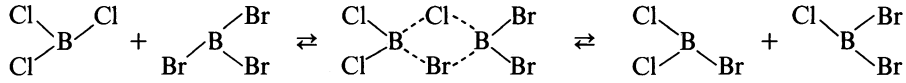


Abb. 16.50

im reversiblen Gleichgewicht stehen, doch ist ihre Existenz schwingungs- und kernresonanzspektroskopisch sichergestellt. Auch andere Borverbindungen BY_3 tauschen mit Borhalogeniden BX_3 ihre Substituenten Y und X aus. So reagieren BF_3 und $B(OR)_3$ in der Gasphase miteinander unter Bildung von $BF_2(OR)$ und $BF(OR)_2$, und B_2O_3 setzt sich mit BF_3 bzw. BCl_3 beim Erwärmen zu Trihalogenboroxinen $(BXO)_3$ um (S. 1291).

Die Bor(II)-halogenide B_2X_4 (isovalenzelektronisch mit $C_2O_4^{2-}$, N_2O_4) leiten sich strukturell vom – nicht isolierbaren – Diboran(4) B_2H_4 ab und weisen demgemäß eine BB-Einfachbindung auf (vgl. Abb. 16.51). Die Moleküle sind im Kristall planar gebaut, während in flüssiger oder gasförmiger Phase die beiden BX_2-Hälften um 90° gegeneinander verdreht vorliegen (Rotationsbarriere 7.5 kJ mol^{-1} für B_2Cl_4, 12.8 kJ mol^{-1} für B_2Br_4). Die BX-Abstände entsprechen wie im Falle der Trihalogenide BX_3 einem Zwischenwert zwischen einfacher und doppelter Bindung (vgl. S. 1227). B_3F_5 leitet sich von B_2F_4 durch Ersatz eines F-Atoms gegen die BF_2-Gruppe ab (s. Abb. 16.51).

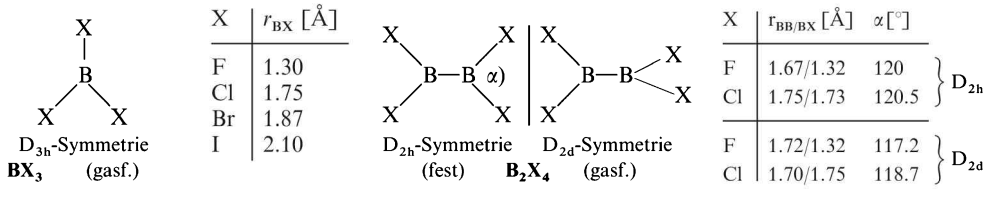


Abb. 16.51

In den Bor(I)-halogeniden $(BX)_n$ bzw. deren Dianionen $(BX)_n^{2-}$ (Analoges gilt für die Monoanionen $(BX)_n^-$) nehmen die Boratome in B_4X_4 die Ecken eines Tetraeders, in $B_7X_7/B_7X_7^{2-}$ die Ecken einer pentagonalen Bipyramide, in $B_8X_8/B_8X_8^{2-}$ die Ecken eines Dodekaeders, in $B_9X_9/B_9X_9^{2-}$ die Ecken eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas (das B_9-Gerüst ist fluktuierend), in $B_{10}X_{10}^{2-}$, $B_{11}X_{11}^{2-}$ und $B_{12}X_{12}^{2-}$ die Ecken eines zweifach-überkappten quadratischen Antiprismas, eines Oktadekaeders und eines Ikosaeders ein (bezüglich der Polyederstruktur vgl. Abb. 16.14). Jedes Boratom ist mit einem Halogenatom verknüpft, wobei die BX-Bindungen auf den Mittelpunkt des B_n-Käfigs gerichtet sind. Die Halogenide $(BX)_n$ stellen perhalogenierte *hypercloso*-Borane dar, deren Boratomkäfige nur durch $2n$ Elektronen – statt $(2n+2)$ Elektronen wie bei *closo*-Boranen – zusammengehalten werden (jedes B-Atom steuert 2 Elektronen bei). In den tetraedrisch gebauten B_4X_4-Molekülen reichen die 4×2 Elektronen des B_4-Käfigs gerade für vier BBB-Dreizentrenbindungen aus (über jeder B_3-Dreiecksfläche ein Bindungselektronenpaar). Die in B_nX_n ($n = 7,8,9$) fehlenden 2 Elektronen werden möglicherweise durch π-Rückbindungen der Halogenatome geliefert. Die Dianionen $B_nX_n^{2-}$ (n = 6–12) sind, da ihre Boratomkäfige $(2n+2)$ Elektronen aufweisen, den *closo*-Boranen zuzurechnen. Bezüglich der Struktur der Fluorverbindungen B_8F_{12} und $B_{10}F_{12}$ vgl. S. 1287.

Bor(III)-halogenide und Halogenoborate

Bortrifluorid BF_3. Darstellung. BF_3 wird in der Technik durch Erhitzen von Dibortrioxid B_2O_3, Borsäure H_3BO_3 oder Borax $Na_2B_4O_7$ bzw. anderen Boraten mit Flussspat und Oleum $H_2SO_4 \cdot x\,SO_3$ hergestellt. Dabei bildet sich zunächst Fluorwasserstoff ($CaF_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + 2\,HF$), welcher dann unter der wasserentziehenden Wirkung von Oleum fluorierend

auf das Boroxid, die Borsäure bzw. die Borate einwirkt:

$$B_2O_3 + 6\,HF \longrightarrow 2\,BF_3 + 3\,H_2O; \quad H_2O + SO_3 \longrightarrow H_2SO_4.$$

Bessere Ausbeuten erhält man durch den Zweistufenprozess: $Na_2B_4O_7 + 12\,HF \longrightarrow Na_2O \cdot 4\,BF_3 + 6\,H_2O$; $Na_2O \cdot 4\,BF_3 + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow 2\,NaHSO_4 + H_2O + 4\,BF_3$. Auch aus Borsäure und Fluorsulfonsäure ist BF_3 zugänglich: $3\,HSO_3F + H_3BO_3 \longrightarrow BF_3 + 3\,H_2SO_4$.

Im Laboratorium lässt sich BF_3 bequem durch Thermolyse von Diazonium-tetrafluoroboraten darstellen, z. B.:

$$Ph{-}N{\equiv}N^+BF_4^- \longrightarrow PhF + N_2 + BF_3.$$

Bortrifluorid kommt als Druckgas oder als Diethylether-Addukt $BF_3 \cdot OEt_2$ (Smp. −57.7 °C; Sdp. 125 °C) in den Handel.

Eigenschaften. BF_3 ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas (vgl. Tab. 16.4; MAK-Wert = $3\,g\,cm^{-3}$). Es wirkt als starke Lewis-Säure und vereinigt sich mit Donatoren D wie Wasser, Alkoholen, Ethern, Thioethern, Ammoniak, Aminen, Cyanverbindungen, Phosphanen, Carbonsäuren, Ketonen, Aldehyden, Fluoridionen usw. leicht zu Addukten (Bortrifluorid-Komplexen):

$$D + BF_3 \rightleftharpoons D{\rightarrow}BF_3.$$

Hierbei wirkt das Borzentrum als harte Säure und bildet deshalb mit N- oder O-haltigen Donoren stabilere Komplexe als mit P- oder S-haltigen. Substituenten am Donor-Zentrum, welche dieses durch induktive Effekte elektronenärmer oder durch sterische Effekte sperriger machen, vermindern die D→B-Bindungsstärke. Infolgedessen sinkt die Stabilität von Amin- oder Etheraddukten etwa in der Donorreihenfolge $NMe_3 > Me_2NCl > MeNCl_2 > NCl_3$ (elektronischer Einfluss) bzw. $C_4H_8O(THF) > Me_2O > Et_2O > iPr_2O$ (sterischer Einfluss). Kein BF_3-Addukt bildet Fluorwasserstoff in Abwesenheit basischer Lösungsmittel wie Wasser oder Alkohole. Andererseits kann das Metallatom geeigneter Metallkomplexe ML_n hinsichtlich BF_3 als Lewis-Base wirken (z. B. Bildung von $Cp_2H_2W(BF_3)$, $(Ph_3P)_2(CO)ClIr(BF_3)_2$). In analoger Weise wie BF_3 wirken auch die anderen Trihalogenide BX_3 wie ganz allgemein Bor(III)-Verbindungen als Lewis-Säuren, wobei die Adduktstabilität hinsichtlich eines bestimmten nicht zu sperrigen Donors meist in folgender Reihe der Bor(III)-Verbindungen sinkt (vgl. S. 1227): $BI_3 > BBr_3 > BCl_3 > B(CF)_3 > B(C_6F_5)_3 > BF_3 > BPh_3 > BMe_3 > B(OR)_3 > B(NR_2)_3$.

In den Addukten $D{\rightarrow}BF_3$ tragen die dem Donoratom (»Ligator«) benachbarten Atome stärkere positive Partialladungen als in den Donoren D selbst. Die Addition protonenaktiver Donatoren wie Wasser, Alkohole, Ammoniak, Amine an BF_3 ist demgemäß mit einer Erhöhung der Brönsted-Acidität von D verbunden. So stellt etwa das Wasseraddukt $BF_3 \cdot H_2O$ (»Hydroxytrifluoroborsäure«), das sich wasserfrei als farblose, ölige, zersetzliche Flüssigkeit (Smp. 6.0 °C) isolieren lässt, eine starke Säure dar (s. unten), welche ein weiteres Wassermolekül unter Bildung einer farblosen, flüssigen Verbindung $BF_3 \cdot 2\,H_2O$ (»Oxonium-hydroxytrifluoroborat«) anlagert, die unterhalb des Schmelzpunktes (6.2 °C) als Hydrat, oberhalb als Oxoniumsalz vorliegt (s. Abb. 16.52).

In analoger Weise bilden Alkohole oder Carbonsäuren 1 : 1- und 2 : 1-Komplexe.

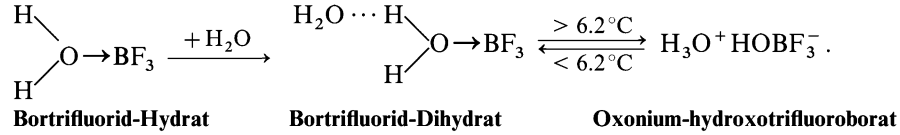


Abb. 16.52

Die gleichen Gründe, die eine Aciditätserhöhung protonenaktiver Donatoren in Anwesenheit von BF_3 bedingen, haben eine Steigerung der Organylierungs- und Acylierungstendenz organischer Verbindungen RX bzw. RCOX (X u. a. Hal, OH, OR) durch BF_3 zur Folge:

$$RX + BF_3 \rightleftharpoons R^+ + XBF_3^-; \quad RCOX + BF_3 \rightleftharpoons RCO^+ + XBF_3^-.$$

Bortrifluorid ist demgemäß in der Lage, organische Reaktionen, die über »präformierte« Kationen des Typs R^+ oder RCO^+ ablaufen, zu katalysieren. Beispiele derartiger »Friedel-Crafts-Reaktionen«, die zudem durch Lewis-Säuren wie BCl_3, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $ZnCl_2$ beschleunigt werden, stellen im engeren Sinne Alkylierungen und Acylierungen von Aromaten dar (z. B. $C_6H_6 + RX$ bzw. $AcX \longrightarrow C_6H_5R$ bzw. $C_6H_5Ac + HX$) und im weiteren Sinne Veresterungen von Carbonsäuren, Polymerisation von Alkenen, Isomerisierung von Alkenen und substituierten Alkanen, Cracken von Kohlenwasserstoffen, Nitrieren und Sulfonieren aromatischer Verbindungen (in letzteren Fällen Bildung von NO_2^+ bzw. HSO_3^+ gemäß: $HNO_3 + BF_3 \longrightarrow NO_2^+ + HOBF_3^-$; $H_2SO_4 + BF_3 \longrightarrow HSO_3^+ + HOBF_3^-$).

Durch Wasser im Überschuss wird BF_3 unter Substitution von Fluorid gegen Hydroxid in Borsäure und Fluorwasserstoff zerlegt, wobei HF seinerseits mit BF_3 zu Tetrafluoroborsäure HBF_4 abreagiert (vgl. Hydrolyse von SiF_4, S. 1094):

$$BF_3 + 3\,HOH \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3\,HF \tag{16.21}$$

$$3 \times \left| \quad HF + BF_3 \rightleftharpoons HBF_4 \right. \tag{16.22}$$

$$4\,BF_3 + 3\,HOH \rightleftharpoons B(OH)_3 + 3\,HBF_4. \tag{16.23}$$

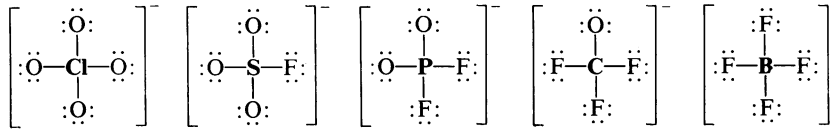
Die Hydrolyse (16.21) stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar (vergleichbare Stärke der Bindungen B–F sowie B–OH) und lässt sich unter wasserentziehenden Bedingungen umkehren (vgl. Darstellung von BF_3). Da die B–Cl- und insbesondere B–Br- sowie B–I-Bindungen viel schwächer als die B–F-Bindungen sind, erfolgt die Hydrolyse von BCl_3, BBr_3 und BI_3 einsinnig in Richtung $B(OH)_3$, und zwar in letzteren Fällen mit explosionsartiger Heftigkeit. (Aus gleichen Gründen lassen sich nur von BF_3, nicht aber von BCl_3, BBr_3, BI_3 Addukte mit protonenaktiven Donatoren wie H_2O, ROH, RNH_2 gewinnen.) Von Metallhydriden oder -organylen (LiH, LiR, RMgBr) wird BF_3 in $(BH_3)_2$ oder BR_3 übergeführt.

Verwendung von BF_3 bzw. BF_3-Addukten (Weltjahresproduktion: zig Kilotonnenmaßstab): Als Friedel-Crafts-Katalysator, als Flussmittel, als Räuchermittel, zur Herstellung anderer Borverbindungen, in Neutronenzählkammern (man nutzt $^{10}BF_3$).

Tetrafluoroborsäure HBF_4. Darstellung. Die durch Zusammentritt von Borfluorid und Fluorwasserstoff gemäß (16.22) entstehende und in Umkehrung von (16.21) technisch durch Einwirkung von 50 %-iger Flusssäure auf Borsäure gemäß $B(OH)_3 + 4\,HF \longrightarrow HBF_4 + 3\,H_2O$ gewinnbare »Fluoroborsäure« HBF_4 kann nur in wässeriger Lösung erhalten werden, worin sie als Oxoniumsalz $H_3O[BF_4]$ vorliegt, das isolierbar ist. Ihre Metallsalze, die »Fluoroborate« MBF_4 lassen sich durch Auflösen der betreffenden Metalloxide, -hydroxide oder -carbonate in wässeriger Fluoroborsäure oder – im Falle der Alkali- und Erdalkaliverbindungen – durch direkte Vereinigung von Metallfluoriden und Bortrifluorid erzeugen.

Eigenschaften. Die wässerige Fluoroborsäure stellt eine farblose, giftige, stark ätzende Flüssigkeit dar, die stark sauer wirkt und Glas nicht angreift. Die Fluoroborate zeigen hinsichtlich ihrer Kristallstrukturen und Löslichkeiten weitgehende Analogie mit den Perchloraten. Hierin äußert sich der analoge Aufbau von Perchlorat- (Abb. 16.53a) und Fluoroborat-Ion (Abb. 16.53e), der auch in den ähnlichen Schmelzpunkten von $H_3O[ClO_4]$ (+50 °C) und $H_3O[BF_4]$ (+52 °C) zum Ausdruck kommt.

Gleiches wie vom Perchlorat-Ion gilt auch vom isoelektronischen Fluorosulfat- (Abb. 16.53b) (S. 662), Difluorophosphat- (Abb. 16.53c) (S. 917) und Trifluorocarbonat-Ion (Abb. 16.53d), von



(a) ClO_4^- (b) SO_3F^- (c) $PO_2F_2^-$ (d) COF_3^- (e) BF_4^-

Abb. 16.53

denen sich wie im Falle Abb. 16.53a und e starke Säuren ableiten (Fluoroschwefelsäure, Difluorophosphorsäure, Trifluormethanol) und die alle wie Abb. 16.53a und e tetraedrische Struktur besitzen.

Die Stabilität der Fluoroborate $M[BF_4]$ nimmt mit der Größe des Kations M^+ zu: $NaBF_4$ zersetzt sich bei 384 °C, $CsBF_4$ schmilzt unzersetzt bei 550 °C. Die zum Unterschied vom BF_4^- sehr hydrolyseempfindlichen Homologen BCl_4^-, BBr_4^- und BI_4^- können überhaupt nur mit großen Kationen isoliert werden.

In wässeriger Lösung ist Fluoroborsäure HBF_4 (genauer: Oxoniumtetrafluoroborat $H_3O^+BF_4^-$) gemäß

$$HBF_4 + H_2O \rightleftharpoons HBF_3(OH) + HF$$

teilweise hydrolysiert, wobei das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt ($K = 2.3 \cdot 10^{-3}$ bei 25 °C). Die dabei gebildete »Hydroxo-fluoroborsäure« $HBF_3(OH) = BF_3 \cdot H_2O$ (s. oben) ist ebenfalls eine starke Säure, wenn auch nicht ganz so stark wie HBF_4. Sie bildet Salze des Typus $M[BF_3(OH)]$, die u. a. auch aus Borfluorid BF_3 und Metallhydroxid MOH synthetisierbar sind. Die weitere Hydrolyse von $HBF_3(OH)$ zu $HBF_2(OH)_2$ (farblose, sirupöse Flüssigkeit, Smp. 4 °C), $HBF(OH)_3$ und $HB(OH)_4$ (= wässerige Borsäure, S. 1288) findet nur in sehr geringem Ausmaße statt. Die Hydrolyseprodukte, deren Acidität mit dem Hydrolysegrad sinkt, werden auch bei der Darstellung der Fluoroborsäure aus Borsäure und Flusssäure (s. oben) als Zwischenstufen gebildet. Die Reaktion

$$HBF_4 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF_3(OH) \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF_2(OH)_2 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HBF(OH)_3 \underset{\mp HF}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} HB(OH)_4$$

lässt sich also von beiden Seiten her verwirklichen.

Die Lewis-Basizität von BF_4^- ist äußerst gering. In der Tat wirkt BF_4^- als eines der schwächsten Komplexliganden, doch sind einige, leicht in die Komponenten dissoziierende η^1-Tetrafluoroborat-Metallkomplexe bekannt (in $Ag(Me_2py)_2BF_4$ verknüpft $BF_4^-Ag(Me_2py)_2^+$-Ionen zu Ketten).

Verwendung. Die Fluoroborsäure ermöglicht als starke Säure Reaktionen, die unter der katalytischen Wirkung von Protonen ablaufen (z. B. Bildung von Carbonsäuren aus Alkenen, Wasser und Kohlenmonoxid: $\rangle C{=}C\langle + H_2O + CO \longrightarrow \rangle CH-C\langle COOH$. Fluoroborate werden als Flussmittel bei der galvanischen Metallabscheidung und als Flammschutzmittel genutzt.

Bortrichlorid BCl_3. Darstellung. BCl_3 kann direkt aus den Elementen gewonnen werden: $B + 1.5\,Cl_2 \longrightarrow BCl_3 + 427.5\,kJ$. In der Technik stellt man es durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemisch von Dibortrioxid und Kohle bei 530 °C dar:

$$B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO.$$

Im Laboratorium lässt sich BCl_3 z. B. durch Chloridierung von BF_3 mit $AlCl_3$ bei 150–200 °C erzeugen: $BF_3 + AlCl_3 \longrightarrow BCl_3 + AlF_3$.

Eigenschaften. Bortrichlorid ist ein farbloses, an feuchter Luft stark rauchendes Gas (vgl. Tab. 16.4). Charakteristisch ist seine große Empfindlichkeit gegenüber Wasser, durch welches es unter Substitution von Cl^- gegen OH^- sofort zu Borsäure und Salzsäure zersetzt wird:

$$BCl_3 + 3\,H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + 3\,HCl.$$

In entsprechender Weise führt die Einwirkung von Alkoholen ROH zu Borsäureestern $B(OR)_3$, von Aminen R_2NH zu Borsäureamiden $B(NR_2)_3$, von Thioalkoholen RSH zu Thioborsäureestern $B(SR)_3$, von wasserfreier Perchlorsäure (bei −78 °C) zu Bortriperchlorat $B(ClO_4)_3$.

Die Reaktionen mit Wasser, Alkoholen, Aminen usw. verlaufen über Addukte $D{\rightarrow}BCl_3$ der Donatoren D an das Bortrichlorid, das wie die anderen Bortrihalogenide bestrebt ist, sein Außenelektronensextett zu einem Oktett zu ergänzen; derartige Addukte werden im Falle nichtprotonenaktiver Donatoren isolierbar (z. B. Abb. 16.54), sind aber dennoch zersetzlich, z. B.: $X_3B{-}OR_2 \longrightarrow X_2{-}OR + RX$ (langsam).

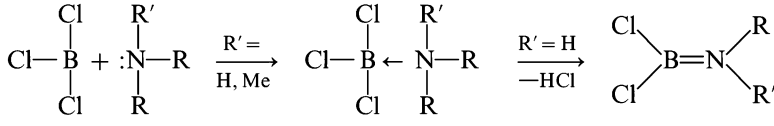


Abb. 16.54

Die Anlagerungsverbindungen sind erwartungsgemäß beständiger gegen Wasser als das freie Bortrichlorid, da bei ihnen die für die primäre Anlagerung des Wassers erforderliche vierte Koordinationsstelle des Bors besetzt ist. So kann beispielsweise die – besonders stabile – Additionsverbindung $BCl_3 \cdot NMe_3$ (Me = Methyl; farblose Kristalle von Smp. 243 °C) aus Wasser umkristallisiert oder mit Wasser gekocht werden, ohne dass eine Hydrolyse der BCl-Bindungen erfolgt (vgl. auch die H_2O-Beständigkeit von $NaBF_4$ oder $NaBH_4$). Bei der Anlagerung eines Chlorid-Ions Cl^- an das BCl_3-Molekül entsteht ein dem Tetrafluoroborat-Ion BF_4^- entsprechendes »Tetrachloroborat-Ion« BCl_4^-. Solche Tetrachloroborate sind aber – wie erwähnt – nur in Form von Salzen mit großem Kation beständig (Et = Ethyl; py = Pyridin):

$$[NEt_4]Cl + BCl_3 \longrightarrow [NEt_4][BCl_4]; \quad [pyH]Cl + BCl_3 \longrightarrow [pyH][BCl_4].$$

Auch gemischte Tetrahalogenoborate wie $M[BF_3Cl]$ existieren.

Verwendung von BCl_3 (Weltjahresproduktion: mehrere 100 t): In der Halbleitertechnik (Dotierung mit Bor), zum Herstellen von Bor sowie von Borverbindungen, für Friedel-Crafts-Reaktionen (s. oben).

Bortribromid BBr_3 (farblose, stark rauchende Flüssigkeit; Tab. 16.4) lässt sich analog BCl_3 durch Halogenierung von B_2O_3 mit Br_2 in Gegenwart von Kohlenstoff (technischer Prozess) oder durch Umhalogenidierung von BF_3 mittels $AlBr_3$ (Laborprozess), Bortriiodid BI_3 (farblose, blätterige, hygroskopische Kristalle, Tab. 16.4) am bequemsten durch Iodierung von $NaBH_4$ gemäß $NaBH_4 + 2\,I_2 \longrightarrow NaI + BI_3 + 2\,H_2$ darstellen. Beide Trihalogenide zerfallen bei Wärme- oder Lichteinwirkung und bilden »Tetrabromoborate« BBr_4^- und »Tetraiodoborate« BI_4^-, die allerdings nur in Gegenwart großer Gegenionen stabil sind. BBr_3 dient wie BCl_3 in der Halbleitertechnik, zur Gewinnung von Bor und Borverbindungen sowie darüber hinaus zur Etherspaltung ($Et_2O + BBr_3 \longrightarrow EtBr + BBr_2(OEt)$ usw.).

Bor(II)-halogenide

Dibortetrachlorid B_2Cl_4. Darstellung. B_2Cl_4 kann aus BCl_3 durch Chlorentzug mittels Quecksilber oder Kupfer unter gleichzeitiger Energiezufuhr gewonnen werden:

$$2\,BCl_3 + 2\,Hg \longrightarrow B_2Cl_4 + Hg_2Cl_2; \quad {}'_2{}'BCl_3 + 2\,Cu \longrightarrow B_2Cl_4 + 2\,CuCl.$$

Gute Ausbeuten an B_2Cl_4 erzielt man mithilfe einer Mikrowellendurchladung von BCl_3-Gas in Anwesenheit von flüssigem Quecksilber oder durch Cokondensation von Cu-Atomen (erzeugt durch Cu-Verdampfung in einem »Klabunde«-Metallatom-Reaktor) mit BCl_3.

Eigenschaften. Das sehr reaktionsfreudige Dibortetrachlorid (farblose Flüssigkeit; vergleiche Tab. 16.4 sowie für Struktur S. 1279) zersetzt sich bereits oberhalb 0 °C nach $B_2Cl_4 \longrightarrow \frac{1}{n}(BCl)_n + BCl_3$ (s. unten) und bildet mit Donatoren :D Addukte des Typus $B_2Cl_4 \cdot 2\,D$ (D z. B. NMe_3, OEt_2, H_2S, Cl^-; $B_2Cl_6^{2-}$ ist isoelektronisch mit C_2Cl_6). In Sauerstoff verbrennt es zu B_2O_3 und BCl_3 ($3\,B_2Cl_4 + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow B_2O_3 + 4\,BCl_3$), mit Wasserstoff reagiert es unter Bildung von $HBCl_2$, Wasser zersetzt es zu Borsäure ($B_2Cl_4 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,B(OH)_3 + H_2 + 4\,HCl$), Ethylen führt es unter Sprengung der B–B-Bindung in 1,2-Bis(dichlorboryl)-ethan $Cl_2B{-}CH_2{-}CH_2{-}BCl_2$ über, mit Phosphortrichlorid reagiert es zu einem oktaedrisch gebauten *closo*-Diphosphahexaboran $P_2B_4Cl_4$ (P-Atome benachbart). Durch Dimethylaminolyse von B_2Cl_4 (ebenso durch Dehalogenierung von $(Me_2N)_2BCl$ mit Alkalimetallen) ist das flüssige, sehr beständige Dimethylamino-Derivat $B_2(NMe_2)_4$ zugänglich, aus dem durch Substitutionsreaktionen zahlreiche andere Diborverbindungen, z. B. die Hypodiborsäure $B_2(OH)_4$ (durch Hydrolyse), ihre Ester $B_2(OR)_4$ (durch Alkoholyse) oder das Chlorid $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ (durch Umsetzung mit BCl_3) darstellbar sind (s. dort).

Die Fluoridierung von B_2Cl_4 mit SbF_3 führt zu gasförmigem Dibortetrafluorid B_2F_4, die Bromidierung mit BBr_3 ebenso wie die mikrowellenenergetische Zersetzung von BBr_3 zu flüssigem, bei Raumtemperatur zersetzlichem Dibortetrabromid B_2Br_4 und die mikrowellenenergetische Zersetzung von BI_3 zu festem, bei Raumtemperatur zersetzlichem Dibortetraiodid B_2I_4 (Charakterisierung: Tab. 16.4; Struktur: Abb. 16.51):

$$3\,B_2Cl_4 + 4\,SbF_3(BBr_3) \longrightarrow 3\,B_2F_4(B_2Br_4) + 4\,SbCl_3(BCl_3); \quad 2\,BX_3 \xrightarrow[X=Br,I]{\lambda} B_2X_4 + X_2.$$

B_2F_4 entsteht darüber hinaus beim Überleiten von BF_3 über Bor bei 1900 bis 2000 °C (s. unten). Die Halogenide B_2X_4 (X = F, Cl, I) lagern analog B_2Cl_4 Donoren zu Addukten $B_2X_4 \cdot 2\,D$ an und zersetzen sich gemäß $B_2X_4 \longrightarrow \frac{1}{n}(BX)_n + BX_3$ (8 % B_2F_4 pro Tag bei Raumtemperatur; die Zersetzungsstabilität von Diborverbindungen sinkt in der Reihe $B_2(NMe_2)_4 > B_2(OMe)_4 > B_2(OH)_4 > B_2F_4 > B_2Cl_4 > B_2Br_4 > B_2I_4 > B_2H_4$). Auch hinsichtlich vieler anderen Reaktanden verhalten sich die Diborane B_2X_4 analog B_2Cl_4.

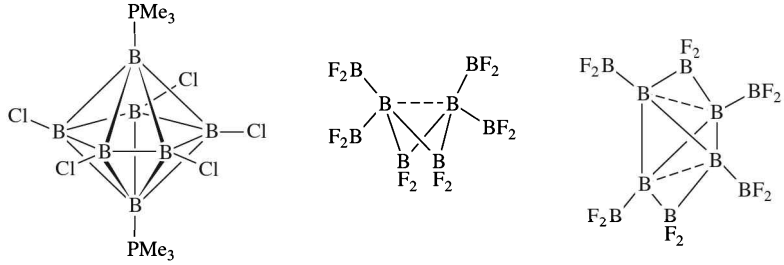
Bor(I)-halogenide

Tetrabortetrahalogenide B_4X_4. Das tetraedrisch gebaute Tetrachlorid B_4Cl_4 (Tab. 16.4) entsteht in geringen Mengen als Nebenprodukt bei der Herstellung von B_2Cl_4 (s. oben) in Form gelber, an der Luft selbstentzündlicher, erst oberhalb 200 °C zersetzlicher Kristalle. B_4Cl_4 lässt sich durch BBr_3 auf dem Wege über isolierbare Bromidchloride B_4BrCl_3, $B_4Br_2Cl_2$ und B_4Br_3Cl letztendlich zum tetraedrisch gebauten Tetrabromid B_4Br_4 (Tab. 16.4) bromidieren. In analoger Weise führen Lithiumorganyle zu einer Substitution von Chlor in B_4Cl_4 gegen Organylgruppen, z. B. $B_4Cl_4 + n\,LiEt \longrightarrow B_4Et_nCl_{4-n} + n\,LiCl$ ($n = 1,2,3$); $B_4Cl_4 + Li\,tBu \longrightarrow B_4tBu_4$ (vgl. S. 1326). PCl_3 bildet mit B_4Cl_4 ein leicht in die Bestandteile dissoziierendes Addukt, PMe_3 neben dem Addukt $BCl_3(PMe_3)$ das *hypercloso*-Boran $B_7Cl_5(PMe_3)_2$ (Abb. 16.55a).

Heptaborhepta-, Octaborocta-, Nonabornonahalogenide B_7X_7, B_8X_8, B_9X_9. Die dodekaedrisch gebauten Halogenide $B_8Cl_8/B_8Br_8/B_8I_8$ sowie die dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch gebauten Halogenide $B_9Cl_9/B_9Br_9/B_9I_9$ (Charakterisierung Tab. 16.4) bilden sich durch thermische Disproportionierung von $B_2Cl_4/B_2Br_4/B_2I_4$:

$$n\,B_2X_4 \longrightarrow n\,BX_3 + B_nX_n (X = Cl,Br, I)$$

(ob die hierbei gebildeten Verbindungsgemische – wie früher vermutet – neben B_8X_8 und B_9X_9 auch $B_{10}X_{10}$, $B_{11}X_{11}$ und $B_{12}X_{12}$ enthalten, wird angezweifelt). B_8X_8 und B_9X_9 lassen sich reversibel auf dem Wege über mehr oder weniger stabile Monoanionen $B_8X_8^{\bullet -}$ und $B_9X_9^{\bullet -}$ (besonders stabil: blaues $B_9I_9^{\bullet -}$) reversibel zu Dianionen $B_8X_8^{2-}$ und $B_9X_9^{2-}$ reduzieren, welche ihrerseits durch Halogenierung von $B_8H_8^{2-}$ und $B_9H_9^{2-}$ synthetisierbar sind. Tatsächlich besteht der derzeit beste Weg zu B_9X_9 in der Oxidation der durch Halogenierung von $B_9H_9^{2-}$ gewinnbaren Anionen $B_9X_9^{2-}$ mit $Tl(OCOCF_3)_3$. B_8Br_8 und B_9Br_9 bilden sich auch über teilbromierte Zwischenstufen durch Bromidierung von B_8Cl_8 und B_9Cl_9 mit BBr_3 bei höherer Temperatur. Eine partielle Methylierung von B_9Cl_9 bzw. B_9Br_9 erfolgt mit $SnMe_4$ (man kennt auch B_9Cl_8H, $B_9Cl_7H_2$). Die Reduktion von B_9Br_9 mit HI liefert B_9Br_9H und $B_9Br_9H_2$ (die H-Atome überkappen B_3-Dreiecksflächen). Das wohl pentagonal-bipyramidal gebaute Bromid B_7Br_7 (Tab. 16.4) entsteht offensichtlich bei der Oxidation des durch Bromierung von $Cs[B_6H_5{-}B_6H_5]$ zugänglichen Heptaborats $B_7Br_7^{2-}$ (S. 1269, s. Abb. 16.55).



(a) $B_7Cl_5(PMe_3)_2$ (b) B_8F_{12} (c) $B_{10}F_{12}$

Abb. 16.55

Halogenborylene und niedere Borfluoride

Beim Überleiten von BF_3 über granuliertes Bor in einem Graphitrohr bei 1900–2000 °C/ 0.1–1 mbar erhält man in Analogie zur Gewinnung von SiF_2 (S. 1098) gemäß

$$BF_3 + 2\,B \longrightarrow 3\,BF$$

kurzlebiges, gasförmiges, »monomeres Bormonofluorid« (Fluorborylen BF), welches – in Anwesenheit von Inertgas – durch rasches Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums in den metastabilen Zustand (Tieftemperaturmatrix) überführt werden kann. Das mit CO isoelektronische BF weist – anders als die oben diskutierten »oligomeren Borylene« – eine s^2-Außenelektronenkonfiguration des Bors auf. Der BF-Bindungsabstand (1.265 Å) und die BF-Bindungsenergie ($755\,kJ\,mol^{-1}$) entsprechen im Sinne der Mesomerie [B–F: ⟷ B=F ⟷ B≡F] einer BF-Doppelbindung (r_{BF} in $BF_3 = 1.34$ Å; BEBF in $BF_3 = 645\,kJ\,mol^{-1}$). Durch Cokondensation von BF^- und BF_3-Gas bilden sich bei –196 °C durch BF-Insertion in BF_3-Bindungen »höhere Borfluoride«:

$$BF \xrightarrow{+\,BF} B_2F_4 \xrightarrow{+\,BF} B_3F_5 \xrightarrow{+\,BF} B_4F_6 \xrightarrow{+\,BF} \text{noch höhere Borfluoride.}$$

Cokondensation von BF und SiF_4 führen zur BF-Insertion in SiF-Bindungen (z. B. Bildung von F_3SiBF_2), Cokondensation von BF und Ethylen sowie Acetylen zu – ihrerseits weiterreagierenden – Cycloaddukten C_2H_4BF (»B-Fluorboriran«) und C_2H_2BF (»B-Fluorboriren«, vgl. S. 1319).

Das auf dem Wege über B_2F_4 entstehende Triborpentafluorid B_3F_5 (Tab. 16.4; Struktur $F_2B{-}BF{-}BF_2$) disproportioniert bereits bei –30 °C langsam gemäß $2\,B_3F_5 \longrightarrow B_2F_4 + B_4F_6$

in Tetraborhexafluorid B_4F_6, das nur in dimerer Form als $(B_4F_6)_2 = B_8F_{12}$ (»Octabordodecafluorid«; Tab. 16.4) existiert. Seine Struktur leitet sich von der B_2H_6-Struktur durch Ersatz aller H-Atome gegen BF_2-Gruppen ab (4 endständige, 2 brückenständige mit Bor verknüpfte BF_2-Gruppen), wobei die zentrale B_4-Gruppierung – anders als die planare BH_2B-Gruppe in B_2H_6 – nicht planar ist (vgl. Abb. 16.55b). Durch Donatoren lässt sich $(B_4F_6)_2$ wie $(BH_3)_2$ bereitwillig symmetrisch spalten: $(B_4F_6)_2 + 2\,D \longrightarrow 2\,B(BF_2)_3 \cdot D$ (D z. B. OR_2, NR_3, CO; man kennt ein analog $(BF_2)_3BCO$ gebautes Chlorid $(BCl_2)_3BCO$). Aus dem Tieftemperaturkondensat von BF konnte bisher farbloses, kristallines Decabordodecafluorid $B_{10}F_{12}$ aus dem – wohl aus vielen Fluoriden B_nF_{n+m} bestehenden – Reaktionsgemischs isoliert werden. Es baut sich aus einem verzerrt-tetraedrischen B_4-Käfig auf, wobei jedes B-Atom mit einer BF_2-Gruppe verknüpft ist und zwei gegenüberliegende Tetraederkanten durch BF_2-Gruppen überbrückt vorliegen (vgl. Abb. 16.55c; D_{2d}-Symmetrie).

Auch ein kurzlebiges, gasförmiges Chlorborylen BCl (Atomabstand 1.716 Å; Erzeugung durch rasches Leiten von B_2Cl_4-Dampf durch ein 1000 °C heißes Rohr) und Bromborylen BBr (Atomabstand 1.87 Å) sind bekannt.

1.4 Sauerstoffverbindungen des Bors

Bor bildet Oxide und Sauerstoffsäuren der Zusammensetzung B_2O_3, BO, B_2O sowie H_3BO_3, H_2BO_2, HBO. Sie enthalten formal drei-zwei- bzw. einwertiges Bor. Von der – besonders wichtigen – »Bor(III)-säure« H_3BO_3, die wie die Kieselsäure (Schrägbeziehung) zur Kondensation neigt, leiten sich eine große Anzahl von Boraten (S. 1291) ab. Bezüglich des borreichen Oxids $B_{13}O_2$ (härter als Borcarbid) vgl. S. 1339.

Boroxide

Dibortrioxid B_2O_3 (häufig kurz »Bortrioxid«). Darstellung. Glasiges B_2O_3 (»Boroxidglas«) erhält man durch Glühen von Borsäure als farblose, bei Rotglut erweichende, schlecht kristallisierende Masse ($\rho = 1.83\,g\,cm^{-3}$; MAK-Wert = 16 mg Staub/m^3), kristallisiertes B_2O_3 (Smp. 475 °C, Sdp. 2250 °C; $\rho = 2.56\,g\,cm^{-3}$; $\Delta H_f = 1273.6\,kJ\,mol^{-1}$) durch langsame Dehydratisierung von Borsäure bei 150–250 °C:

$$190.5\,kJ + 2\,H_3BO_3 \rightleftharpoons B_2O_3 + 3\,H_2O(g).$$

Strukturen. Das kristalline Dibortrioxid bildet ein dreidimensionales Netzwerk aus sich kreuzenden Zickzackketten von eckenverknüpften planaren BO_3-Einheiten des Typus (Abb 16.56a).

Neben dieser Normaldruckmodifikation B_2O_3-I (hexagonal) existiert noch eine Hochdruckmodifikation B_2O_3-II (orthorhombisch), erhältlich bei 400 °C und 22 000 bar, welche aus einem Netzwerk eckenverknüpfter BO_4-Tetraeder besteht. Im B_2O_3-I ist jedes B von 3 O-Atomen und jedes O von 2 B-Atomen, in B_2O_3-II jedes B- von 4 O-Atomen und 3/4 O- von 3, 1/4 O- von 2 B-Atomen umgeben.

B_2O_3 verdampft erst bei sehr starkem Erhitzen. Der Dampf besteht oberhalb 1000 °C ausschließlich aus monomolekularen B_2O_3-Molekülen des Typus (Abb 16.56b) (O=B−O linear,

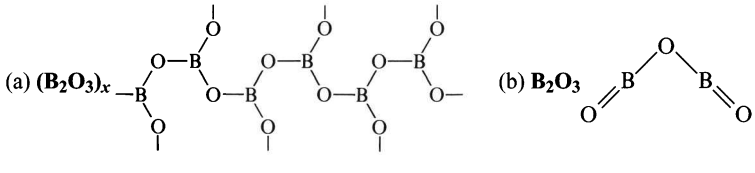


Abb. 16.56

B−O−B gewinkelt), in denen die B−O-Bindungen mit 1.36 Å einem Zwischenzustand zwischen einfacher (ber. 1.47 Å) und doppelter (ber. 1.27 Å) und die B=O-Bindungen mit 1.20 Å einem Zwischenzustand zwischen doppelter (ber. 1.27 Å) und dreifacher Bindung (ber. 1.16 Å) entsprechen.

Eigenschaften. Dibortrioxid ist sehr hygroskopisch und geht unter Wasseraufnahme leicht wieder in Borsäure, durch Umsetzung mit Alkoholen in der Wärme in Borsäureester $B(OR)_3$ über. In Laugen löst es sich zu Boraten (S. 1291). Als sehr beständige Verbindung wird Dibortrioxid durch Kohle selbst bei Weißglut nicht reduziert. Erst bei Gegenwart von Stoffen wie Chlor oder Stickstoff, die an die Stelle des Sauerstoffs treten können, wirkt die Kohle ein: $B_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,BCl_3 + 3\,CO$ (S. 1283). Mit Fluorwasserstoff liefert Dibortrioxid Bortrifluorid: $B_2O_3 + 6\,HF \longrightarrow 2\,BF_3 + 3\,H_2O$ (S. 1281). Verwendung. B_2O_3 (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) wird u. a. zur Herstellung von Borhalogeniden sowie Borosilicatgläsern (Pyrex) genutzt.

Borsuboxide. Bor bildet außer dem Bor(III)-oxid noch ein wohldefiniertes Bor(II)-oxid $(BO)_x$. Seine Struktur ist bisher unbekannt, doch dürfte es neben B−O−B- auch B−B-Bindungen enthalten. Bei 1300–1500 °C verdampft es zu $(BO)_2$-Molekülen der Struktur $[\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}B{-}B{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}} \longleftrightarrow :O{\equiv}B{-}B{\equiv}O:]$ Man kann es u. a. durch vorsichtiges Erhitzen von $B_2(OH)_4$ auf 250 °C (0.5 mbar) oder durch starkes Erhitzen von B_2O_3 mit B gemäß $211\,kJ + B_2O_3 + B(f) \longrightarrow 1.5\,B_2O_2(g)$ erhalten. Chloridierung mit BCl_3 führt zu $Cl_2B{-}BCl_2$. Das durch Reduktion von B_2O_3 mit Bor oder Lithium bei über 50 kbar und 1200–1800 °C erhältliche Bor(I)-oxid $(B_2O)_x$ (isoelektronisch mit Graphit) besitzt Graphitstruktur mit statistisch verteilten B- und O-Atomen (vgl. $(BN)_x$).

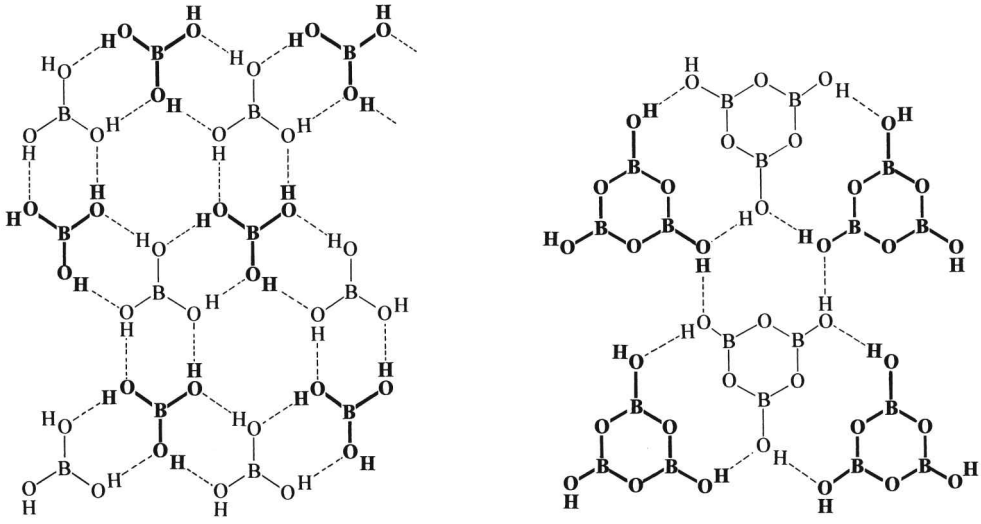
Borsauerstoffsäuren

Borsäure H_3BO_3. Darstellung. H_3BO_3 kommt in freiem Zustande in den Wasserdampfquellen (»Soffionen« oder »Fumarolen«) vor, die in Mittelitalien (Toskana) dem Erdboden entströmen. Die Dämpfe werden in künstlich angelegten Lagunen kondensiert und die genügend angereicherten Borsäurelösungen in eisernen, durch die Soffionen erwärmten Pfannen eingedampft, wobei sich die Borsäure in perlmutterglänzenden Blättchen ausscheidet. Auch als Mineral (»Sassolin«) findet sich die Borsäure in Italien bei Sasso (Toskana). Seitdem aber riesige Mengen von Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4\,H_2O$ und Colemanit $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5\,H_2O$ in Kalifornien, große Lager von Proberit $NaCaB_5O_9 \cdot 5\,H_2O$ in Chile und erhebliche Mengen von Pandermit $Ca_5B_{12}O_{23} \cdot 9\,H_2O$ in Kleinasien aufgefunden worden sind, hat die toskanische Borsäurefabrikation ihre frühere Bedeutung verloren. Die Calciumborate lassen sich durch Kochen mit Sodalösung aufschließen, wobei sich schwerlösliches Calciumcarbonat abscheidet; aus der filtrierten Lösung kristallisiert dann beim Erkalten Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ aus. Durch Behandeln mit Salz- oder Schwefelsäure kann dieser Borax in Borsäure $B(OH)_3$ übergeführt werden: $Na_2B_4O_7 + 2\,H^+ + 5\,H_2O \longrightarrow 4\,H_3BO_3 + 2\,Na^+$. Auch sonst entsteht Borsäure ganz allgemein bei der Hydrolyse von Borverbindungen BX_3 (X z. B. = H, Halogen, OR, NR_2).

Eigenschaften, Struktur. Reine Borsäure $B(OH)_3$ (Smp. 170.9 °C) kristallisiert in schuppigen, weißglänzenden, durchscheinenden, sich fettig anfühlenden, sechsseitigen Blättchen der Dichte $1.48\,g\,cm^{-3}$. Sie ist in Wasser unter Bildung von antiseptisch wirkendem »Borwasser« (s. unten) gut löslich ($19.5\,g\,l^{-1}$ bei 0 °C, $39.9\,g\,l^{-1}$ bei 20 °C). Beim Erhitzen geht die Orthoborsäure H_3BO_3 unter Wasserabspaltung zunächst in Metaborsäure HBO_2 (3 Modifikationen) und dann in glasiges, wasserhaltiges Dibortrioxid B_2O_3 (s. oben) über:

$$H_3BO_3 \xrightarrow[-\,H_2O]{<\,130\,^\circ C} \alpha\text{-}HBO_2 \xrightarrow[\text{Tage}]{130\text{–}150\,^\circ C} \beta\text{-}HBO_2 \xrightarrow[\text{Wochen}]{>\,150\,^\circ C} \gamma\text{-}HBO_2 \xrightarrow[-\,1/2\,H_2O]{500\,^\circ C} \frac{1}{2}\,B_2O_3.$$

Die »Orthoborsäure« H_3BO_3 bildet im Einklang mit der schuppigen Ausbildung ihrer Kristalle eine zweidimensionale Schichtenstruktur, deren einzelne, in Abb. 16.57 veranschaulich-



Orthoborsäure α-Metaborsäure

Abb. 16.57 Struktur der *Ortho-* und α-Metaborsäure (zur besseren Übersicht sind die H_3BO_3- und trimeren α-HBO_2-Moleküle abwechselnd fett und dünn gedruckt).

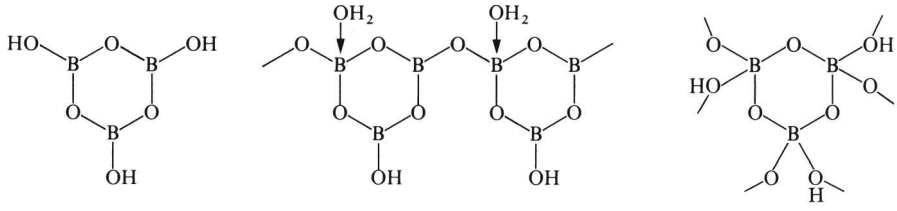
ten Ebenen (Schichtenabstand 3.181 Å) durch Ausbildung linearer, unsymmetrischer O−H ··O-Wasserstoffbrücken (O−H 0.88, H ··O 1.84 Å) zustandekommen (BO-Abstand = 1.361 Å, entsprechend einem Zwischenwert zwischen einfacher und doppelter Bindung; ber. 1.47 bzw. 1.27 Å).

Unter den »Metaborsäuren« enthält α-HBO_2 (HBO_2-III; orthorhombisch; Smp. 176.0 °C; $\rho = 1.784\,g\,cm^{-3}$) ringförmige Moleküle $(HBO_2)_3$ (»trimere Metaborsäure«; vgl. Abb. 16.58a), denen der planare »Boroxin«-Ring B_3O_3 zugrunde liegt. Die einzelnen »Trihydroxyboroxin«-Moleküle, deren B-Atome alle die Koordinationszahl 3 aufweisen, sind über Wasserstoffbrücken zu einer zweidimensionalen Schicht struktur verknüpft (Abb. 16.57). β-HBO_2 (HBO_2-II; monoklin; Smp. 200.9 °C; $\rho = 2.045\,g\,cm^{-3}$) bzw. γ-HBO_2 (HBO_2-I; kubisch; Smp. 236 °C; $\rho = 2.486\,g\,cm^{-3}$) bilden kettenförmige bzw. raumnetzartige Moleküle $(HBO_2)_x$ (»polymere Metaborsäuren«) mit den Koordinationszahlen 3 und 4 der B-Atome in ersterem Falle (vgl. Abb. 16.58b) bzw. 4 aller B-Atome (vgl. Abb. 16.58c; schematisch). Wie im Falle von α-HBO_2 sind auch in β- und γ-HBO_2 Wasserstoffbrücken wirksam. Erhitzt man B_2O_3 in Anwesenheit von H_2O-Dampf (< 0.2 mbar) auf 800–1100 °C, so entsteht gasförmige »monomere Metaborsäure« $HBO_2 = HO{-}B{=}O$ mit linearer OBO Gruppe[12]. Trimere Metaborsäure $(HBO_2)_3$ existiert in der Gasphase nur untergeordnet (< 1 %) neben HBO_2.

Die in verdünnter wässeriger Lösung vorliegende Orthoborsäure wirkt als sehr schwache, einbasige Säure. Und zwar fungiert sie nicht als H^+-Donor (Brönsted-Säure), sondern als OH^--Akzeptor (Lewis-Säure) und setzt sich mit Wasser unter Bildung des Tetrahydroxoborat-Ions $B(OH)_4^-$ ins Gleichgewicht:

$$B(OH)_3 + HOH \rightleftarrows H^+ + B(OH)_4^- \quad \text{bzw.} \quad B(OH)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + B(OH)_4^-. \quad (16.24)$$

[12] Oxoboran HB=O und Derivate XB=O, XB=S (linear) sind hinsichtlich ihrer cyclischen Trimeren thermodynamisch und kinetisch instabil. In einer Tieftemperaturmatrix isoliert und/oder in der Gasphase bei hohen Temperaturen nachgewiesen wurden u. a. HBO, FBO, ClBO, BrBO, HOBO, MeBO, HBS, FBS, ClBS, BrBS, MeBS. Eine Isolierung von Derivaten XBO und XBS mit sehr sperrigen Resten X ist möglich; X z. B. 2,4,6-$Dsi_3C_6H_2$ mit Dsi = $CH(SiMe_3)_2$ (vgl. hierzu Methylen- und Iminoborane XB=CH_2, XB=NH, S. 1319, 1304). Die kurzzeitige Existenz von TbtB=O sowie TbtB=S (Tbt = 2,4,6-$[(Me_3Si)_2CH]_3C_6H_2$) ließ sich durch die Bildung von Abfangprodukten (Addition von H_2O, MeOH; [2+3]- bzw. [2+4]-Cycloaddition von 2,4,6-$Me_3C_6H_2{-}C{=}N{-}O$ bzw. $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$) nachweisen.



(a) α-HBO_2 (b) β-HBO_2 (c) γ-HBO_2

Abb. 16.58

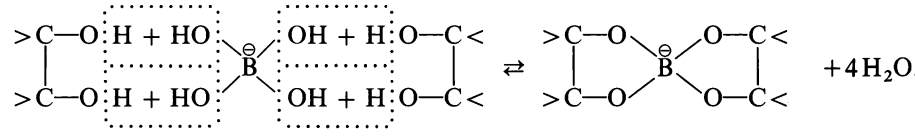


Abb. 16.59

Ihre Säurestärke ($pK_S = 9.25$) entspricht etwa der des Cyanwasserstoffs. Dementsprechend sind die Salze der Borsäure (Zusammensetzung: $MH_2BO_3 \cdot H_2O = M[B(OH)_4]$) stark hydrolytisch gespalten ($B(OH)_4^- \rightleftharpoons B(OH)_3 + OH^-$). Durch Zusatz mehrwertiger Alkohole wie Mannit kann die Borsäure in komplexe Säuren von der Stärke etwa der Essigsäure übergeführt werden (Verschiebung des Säuregleichgewichtes nach rechts; Erhöhung des pK-Wertes von 9.25 um 4 Einheiten auf 5.15) (s. Abb. 16.59).

Diese Eigenschaft benutzt man zur »alkalimetrischen Titration von Borsäure«. Von titrationsstörenden Stoffen kann die Borsäure dabei leicht durch Abdestillieren als Borsäuremethylester $B(OCH_3)_3$ (Sdp. 68.7 °C) abgetrennt werden, indem man die borsäurehaltige Substanz mit Methylalkohol CH_3OH bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure als wasserentziehendem Mittel erhitzt: $B(OH)_3 + 3\,CH_3OH \longrightarrow B(OCH_3)_3 + 3\,H_2O$. Die Grünfärbung, die dieser Borsäuremethylester der brennenden Alkoholflamme erteilt, dient zum »qualitativen Nachweis von Bor«.

Borsäureester $B(OR)_3$, die sich von $H_3BO_3 = B(OH)_3$ durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste ableiten (z. B. »Trimethylborat«: Smp./Sdp. −29/68.7 °C; »Triphenylborat«: Smp. 136 °C) lassen sich durch Einwirkung von Alkoholen auf B_2O_3, BCl_3 oder $B(OH)_3$/konz. H_2SO_4 gewinnen. Ihre in Tetrahydrofuran löslichen Addukte $Na[BH(OR)_3]$ mit Natriumhydrid NaH wirken als kräftige Reduktionsmittel.

Verwendung von Borsäure (Weltjahresproduktion: 200 Kilotonnenmaßstab): zur Herstellung von Glas (Borosilicatgläser), Porzellan, Emaille, Kerzen (Steifen der Dochte), Leder, als Zusatz zu Vernickelungslösungen, Photoentwicklern, Textilbeizen, Flammschutzmitteln, Hydraulik- und Bremsflüssigkeiten, als schwaches Antiseptikum (Borsalbe, -wasser, -puder; die desinfizierende Wirkung von $B(OH)_3$ beruht wohl auf komplexer Bindung der für Bakterien unentbehrlichen Vitamine). Borsäureester werden in bescheidenem Umfange u. a. in der Schaumstoffindustrie und Kerntechnik verwendet.

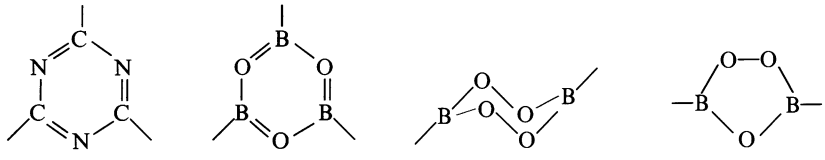
Oligo- und Polyborsäuren. Beim Konzentrieren verdünnter wässeriger Orthoborsäure-Lösungen bilden sich durch reversible Kondensationsreaktionen »Oligoborsäuren«, die stärker sauer wirken als »Monoborsäure« H_3BO_3. Sie existieren im wässerigen Milieu nur in Form von OH^--Addukten (16.24). Demgemäß ist Art und Menge gebildeter Oligoborsäuren (exakter: Oligoborate) auch vom pH-Wert der Lösung abhängig. Bei hohen pH-Werten (pH > 12) enthalten wässerige H_3BO_3-Lösungen ausschließlich das Ion $B(OH)_4^-$. Bei mittleren pH-Werten (pH =

4–12) existieren neben $B(OH)_3$-Molekülen und $B(OH)_4^-$-Ionen auch die Ionen $[B_3O_3(OH)_4]^-$, $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$, $[B_5O_6(OH)_4]^-$, die formal Kondensationsprodukte von $B(OH)_3$ und $B(OH)_4^-$ darstellen und sich von der »Cyclotriborsäure« $H_3B_3O_6 = B_3O_3(OH)_3$ (in wässeriger Lösung nicht existent, aber in Substanz isolierbar, $pK_S = 6.84$; vgl. Abb. 16.58a), der »Bicyclotetraborsäure« $H_2B_4O_7 = B_4O_5(OH)_2$ (unbekannt; Abb. 16.62l), abzüglich 2 OH^--Gruppen) sowie der »Bicyclopentaborsäure« $H_5B_5O_{10} = H[B_5O_6(OH)_4]$ (unbekannt; vgl. Formel (m) abzüglich 2 OH^--Gruppen) ableiten:

$$B_3O_3(OH)_3 \overset{\pm 2\,H_2O}{\rightleftharpoons} H_3O^+ + B_3O_3(OH)_4^- \overset{\pm 2\,H_2O}{\rightleftharpoons} 2\,H_3O^+ + B_3O_3(OH)_5^{2-}. \quad (16.25)$$

Bei niedrigen pH-Werten (pH < 4) liegt im Wasser ausschließlich das Molekül $B(OH)_3$ vor. OH^--Addukte höherer Oligoborsäuren bzw. von Polyborsäuren (in Substanz isolierbar, vgl. Abb. 16.58b, c) bilden sich in Wasser nicht.

Wie aus den Formeln in Abb. 16.58a, b, c der Metaborsäure und den Formeln in Abb. 16.62k, l, m, n von Boraten hervorgeht, kommt dem mit dem organischen »Triazin«-Ring (Abb. 16.60d) isoelektronischen, planaren »Boroxin«-Ring (Abb. 16.60d′) eine hohe Bildungstendenz zu (BO-Abstand in $NaBO_2$ = 1.36 Å; ber. für BO-Einfach-/Doppelbindung, 1.47/1.27 Å).



(d) **Triazine** (d′) **Boroxine** (e) **Tetraoxadiborinane** (f) **Trioxadiborolane**

Abb. 16.60

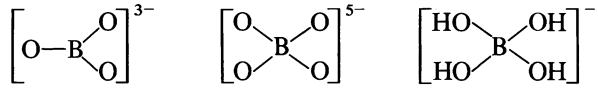
Er ist auch in Form anderer Derivate $B_3O_3X_3$ bekannt (Substituenten X am Bor z. B. H, Organyl, Halogen, O^-, OR, N_2^-, NR_2), welche ganz allgemein aus Bor(III)-oxid und den entsprechenden Boranderivaten BX_3 gewinnbar sind: $B_2O_3 + BX_3 \rightleftharpoons B_3O_3X_3$, z. B.: $B_3O_3Me_3$ (s. oben), $B_3O_3(OMe)_3$ (Smp. 10 °C, Sdp. Zers.), $B_3O_3(NMe_2)_3$ (Smp. 64 °C, Sdp. 221 °C). Neben Verbindungen mit dem sechsgliederigen planaren B_3O_3-Ring kennt man auch solche mit sechsgliederigem gewelltem (sesselförmigem), peroxo-gruppenhaltigem B_2O_4-Ring (Abb. 16.60e) (»Tetraoxadiborinane«, z. B. im »Perborat«-Ion $B_2O_4(OH)_2 \cdot 2\,OH^-$, S. 1294) oder mit fünfgliederigem planarem peroxo-gruppenhaltigem B_2O_3-Ring (Abb. 16.60f) (»Trioxadiborolane«, z. B. $H_2B_2O_3$, s. unten).

Niedrigwertige Borsäuren. Neben der Bor(III)-säure $B(OH)_3 = H_3BO_3$ existiert auch eine »Bor(II)-säure« $B_2(OH)_4 = (H_2BO_2)_2$, die leicht gemäß $X_2B{-}BX_2 + 4\,H_2O \longrightarrow (HO)_2B{-}B(OH)_2 + 4\,HX$ (X = Cl, OMe, NMe_2) als farblose, in Wasser etwas lösliche Festsubstanz entsteht und beim Erhitzen im Vakuum unter Wasserabgabe in $(BO)_x$ (S. 1287) übergeht. Eine durch Oxidation von B_2H_6 mit Sauerstoff bei niedrigen Drücken gebildete »Bor(I)-säure« $(HBO)_3$ (»Boroxin«) leitet sich strukturell von α-HBO_2 durch Ersatz der OH-Gruppen durch H-Atome ab (vgl. Abb. 16.60d). Man kennt auch eine Verbindung der Formel $H_2B_2O_3$ (B_2O_3-Fünfring mit einer Peroxogruppe; vgl. Abb. 16.60f), die als Zwischenprodukt der langsamen Oxidation von B_5H_9 mit Sauerstoff entsteht. Sowohl in $(HBO)_3 = H_3B_3O_3$ als auch in $H_2B_2O_3$ ist der Wasserstoff an Bor gebunden, sodass die Verbindungen keine wahren Sauerstoffsäuren des Bors darstellen. Eine »echte« Bor(I)-säure wäre etwa das Hydrolyseprodukt $B_6(OH)_6$ des Bor(I)-amids $B_6(NMe_2)_6$ (vgl. S. 1310).

Borate

Die Salze der Borsäure (»Borate«) leiten sich nicht nur von der Orthoborsäure H_3BO_3 und von wasserärmeren Metaborsäuren HBO_2 (vgl. Abb. 16.58a, b, c), sondern auch von einer Reihe von Polyborsäuren ab, die in freier Form nicht isolierbar sind. Insgesamt weisen die Borate sogar eine größere Strukturmannigfaltigkeit als die Silicate auf, da sie sowohl planare BO_3- als auch tetraedrische BO_4-Baugruppen enthalten (in Silicaten liegen normalerweise nur SiO_4-Baueinheiten vor), wobei beide Baugruppen isoliert oder über Ecken zu Insel-, Ketten-, Schicht- oder Raumnetzstrukturen – BO_4-Gruppen in Ausnahmefällen zudem über Kanten- zu Raumnetzstrukturen – verknüpft sein können. Die die BO_3- und BO_4-Einheiten verknüpfenden Sauerstoffatome müssen darüber hinaus nicht nur zwei B-Atomen, sondern können auch drei (in einem Fall sogar vier) B-Atomen gemeinsam angehören (in Silicaten hat Sauerstoff normalerweise nur die Koordinationszahl 2). Schließlich kennt man »wasserfreie« Borate (»Oxoborate«, z. B. BO_2^-) und wasserhaltige (»Hydroxoborate«, z. B. $BO_2^- \cdot 2\,H_2O = B(OH)_4^-$).

Monoborate. Isolierte trigonal-planare Ionen BO_3^{3-} (Abb. 16.61g) liegen in einigen Mineralen sowie synthetisch – durch Zusammenschmelzen von $B(OH)_3$ oder B_2O_3 mit Metalloxiden – gewonnenen »Orthoboraten« vor (Beispiele: $Li_3[BO_3]$, $Mg_3[BO_3]_2$, $Ca_3[BO_3]_2$, $Co_3[BO_3]_2$, $Ni_3[BO_3]_2$, $Cu_3[BO_3]_2$, $Zn_3[BO_3]_2$, $Ln[BO_3]$ (Ln = Lanthanoid).

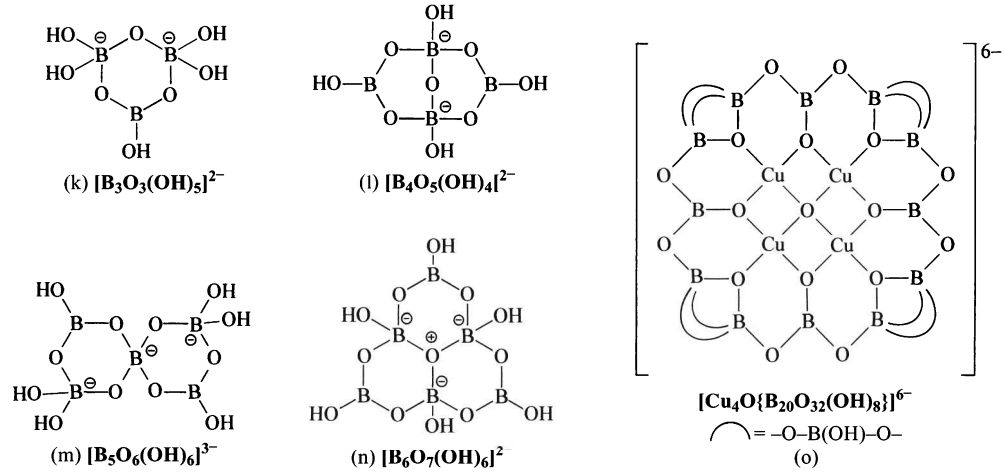


(g) BO_3^{3-} (h) BO_4^{5-} (i) $B(OH)_4^-$

Abb. 16.61

Seltener ist das tetraedrische Ion BO_4^{5-} (Abb. 16.61h) (Beispiel: $Ta[BO_4]$). Daneben kennt man Salze mit dem tetraedrisch gebauten Tetrahydroxoborat-Ion $B(OH)_4^-$ (Abb. 16.61i) (Beispiel: $Li[B(OH)_4]$).

Oligoborate. Die natürlich vorkommenden Borate sind fast alle hydratisiert und enthalten sowohl Strukturwasser (in Form von OH-Gruppen) wie Kristallwasser (in Form von H_2O-Molekülen). Dies gilt auch für die aus wässerigen Lösungen auskristallisierenden Salze. Den



(k) $[B_3O_3(OH)_5]^{2-}$ (l) $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$

(m) $[B_5O_6(OH)_6]^{3-}$ (n) $[B_6O_7(OH)_6]^{2-}$

$[Cu_4O\{B_{20}O_{32}(OH)_8\}]^{6-}$

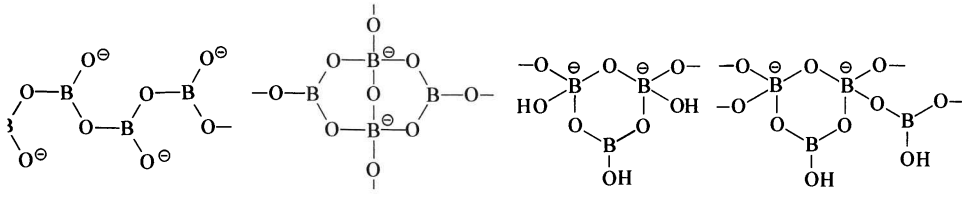
⌒ = –O–B(OH)–O–

(o)

Abb. 16.62

»Oligohydroxoboraten« liegen in der Regel kompakt gebaute mono- oder mehrcyclische »Inselanionen« mit kleinen negativen Ladungen zugrunde. So findet man etwa das Triborat-Ion (Abb. 16.62k) im Mineral »Meyerhofferit« $Ca_2B_6O_{11} \cdot 7\,H_2O = 2\,Ca[B_3O_3(OH)_5] \cdot H_2O$, das Tetraborat-Ion (Abb. 16.62l) im technisch wichtigen »Borax« $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O = Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8\,H_2O$, das Pentaborat-Ion (Abb. 16.62m) im »Ulexit« $NaCa[B_5O_9] \cdot 8\,H_2O =$ (s. Abb. 16.62) $NaCa[B_5O_6(OH)_6] \cdot 5\,H_2O$ und das Hexaborat-Ion (Abb. 16.62n) im »Aksait« $MgB_6O_{10} \cdot 5\,H_2O = Mg[B_6O_7(OH)_6] \cdot 2\,H_2O$. Als Beispiele sehr kleiner und großer Oligohydroxoborate seien das Diborat-Ion $[B_2O(OH)_6]_2^-$, das etwa im Mineral »Pinnoit« $MgB_2O_4 \cdot 3\,H_2O = Mg[B_2O(OH)_6]$ angetroffen wird, und das Ikosaborat-Ion $[B_{20}O_{32}(OH)_8]_{12}^-$ (Abb. 16.62o), das der künstlich hergestellten Verbindung $Na_5H\{Cu_4O[B_{20}O_{32}(OH)_8]\}$ zugrunde liegt, genannt. Neben den Oligohydroxoboraten kennt man auch eine Reihe wasserfreier »Oligoborate«, z. B. das Diborat $Mg_2B_2O_5$ (»Suanit«), das Triborat $CaAlB_3O_7$ (»Johachidolit«), das Tetraborat $Li_6B_4O_9$ (jeweils gleiches Grundgerüst wie in den entsprechenden Hydroxoboraten).

Polyborate. Den Polyboraten liegt zum Teil das durch Wasserabspaltung aus der Orthoborsäure $B(OH)_3$ über »Orthodiborsäure« $(HO)_2B{-}O{-}B(OH)_2$ zustande kommende Anion (Abb. 16.63p) der »Orthopolyborsäure« $-B(OH){-}O{-}B(OH){-}O{-}B(OH){-}O^-$ zugrunde (Beispiele: $Li[BO_2]$, $Ca[BO_2]_2$, $Sr[BO_2]_2$). Unter Druck verwandeln sich derartige »Metaborate« in neue Modifikationen, in denen die B-Atome teilweise oder vollständig von vier O-Atomen umgeben sind (z. B. Koordinationszahl des Bors in $Ca[BO_2]_2$-I: 3; in $Ca[BO_2]_2$-II/-III: 3 und 4; in $Ca[BO_2]_2$-IV: 4). Vielfach liegen den (hydroxygruppenhaltigen und -freien) Polyboraten aber miteinander kondensierte Inselborate (s. oben) zugrunde, z. B.: $Li_2B_4O_7$ mit dem polymeren Tetraborat $B_4O_7^{2-}$ (Abb. 16.63r); »Colemanit« $Ca_2[B_6O_{11}] \cdot 5\,H_2O = 2\,Ca[B_3O_4(OH)_3] \cdot H_2O$ mit dem polymeren Triborat $[B_3O_4(OH)_3]_2^-$ (Abb. 16.63s) und »Kernit« $Na_2[B_4O_7] \cdot 4\,H_2O = Na_2[B_4O_6(OH)_2] \cdot 3\,H_2O$ mit dem polymeren Tetraborat $[B_4O_6(OH)_2]_2^-$ (Abb. 16.63t) (in letzteren drei Formeln sind die Brückensauerstoffatome zwischen zwei Inselboraten je zur Hälfte dem einen und dem anderen Inselborat zuzurechnen).



(p) $[BO_2^-]_x$ (r) $[B_4O_7^{2-}]_x$ (s) $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$ (t) $[B_4O_6(OH)_2]^{2-}$

Abb. 16.63

Die bei hohen Drücken und Temperaturen synthetisierten Borate $Ln_4B_6O_{15} = 2\,Ln_2O_3 \cdot 3\,B_2O_3$ (Ln = Dy, Ho) und α-$Ln_2B_4O_9 = Ln_2O_3 \cdot 2\,B_2O_3$ (Ln = Eu, Gd, Tb, Dy) weisen Netzwerte aus ecken- und kantenverknüpfte BO_4-Gruppen auf (eine Kantenverknüpfung von BO_4-Tetraedern erfolgt wegen des kleinen Radius von Bor offensichtlich nur unter Druck).

Heteroborate. Man kennt auch eine Reihe von Boraten, die neben B andere Nichtmetalle oder Halbmetalle enthalten. In ihnen liegen selbst in Fällen, in denen wie in »Bortriperchlorat« $B(ClO_4)_3$ dieses Heteroatom wenig basisch ist, keine Bor-Kationen vor. Dementsprechend ist auch das beim Erhitzen von Borsäure mit Phosphorsäure oder von Bortrioxid mit Phosphorpentaoxid gemäß

$$B(OH)_3 + H_3PO_4 \longrightarrow BPO_4 + 3\,H_2O \quad \text{bzw.} \quad B_2O_3 + P_2O_5 \longrightarrow 2\,BPO_4$$

entstehende »Borphosphat« BPO_4 kein Salz, sondern als kovalente Verbindung mit dem Siliciumdioxid SiO_2 in seiner Quarz-, Tridymit- und Cristobalit-Modifikation isostrukturell (Ersatz

von Si–O–Si durch die isovalenzelektronische Gruppe B–O–P). Analoges gilt für das »Borarsenat« $BAsO_4$. Bezüglich der Borosilicate vgl. S. 1108.

Borax $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ (Struktur s. oben) wurde früher unter dem Namen Tinkal aus Tibet in großer Menge nach Europa eingeführt. Heute wird die weitaus überwiegende Menge Borax aus Kernit $Na_2B_4O_7 \cdot 4\,H_2O$ (Lösen in heißem Wasser unter Druck und Auskristallisieren lassen) oder aus Calciumboraten (s. oben) gewonnen. Größter Borax-Produzent ist Kalifornien.

Borax bildet in reinem Zustande große, farblose, durchsichtige, an trockener Luft oberflächlich verwitternde Kristalle, welche beim Erhitzen auf 350–400 °C in wasserfreies Natriumtetraborat $Na_2B_4O_7$ (Smp. der α-Form 743 °C) übergehen (vgl. Abb. 16.63r). Die glasartige Schmelze des Tetraborats vermag viele Metalloxide unter Bildung charakteristisch gefärbter Borate aufzulösen (vgl. die ebenfalls charakteristisch gefärbten Metallaluminate (S. 1357), Metallsilicate (S. 1113) und Metallphosphate (S. 911)). Hiervon macht man in der analytischen Chemie zum »Nachweis von Metalloxiden« Gebrauch (»Boraxperle«). Auch die Verwendung von Borax beim Löten beruht auf dieser Boratbildung, indem Borax in der Hitze die Oxidhaut der zu lötenden Metalle beseitigt und so eine saubere Oberfläche schafft.

Große Mengen Borax (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) werden in der Keramik-, Emaille-, Porzellan- und Glasindustrie z. B. zur Herstellung leichtschmelzender Glasuren (Emaille; s. dort) oder besonderer Glassorten mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten (für Laborgeräte, optische Gläser) verbraucht. In der Wäscherei diente es früher zur Enthärtung des Wassers (»Kaiserborax«), heute als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von »Perboraten« (s. unten). Man nutzt es ferner zur Herstellung von Dünge-, Flammschutz- und Korrosionsschutzmitteln sowie in der Metallurgie als Fluss-, Schweiß- und Lötmasse.

Peroxoborate. Löst man Orthoborsäure in Wasserstoffperoxid, so bildet sich u. a. unter Austausch der OH- gegen die OOH-Gruppe Orthoperoxoborsäure $B(OH)_2(OOH)$, die sich wie $B(OH)_3$ mit Wasser zum »Trihydroxohydroperoxoborat-Ion« umsetzen kann: $B(OH)_3 + H_2O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B(OH)_3(OOH)^-$. Auch entsteht durch Zugabe von Wasserstoffperoxid zu einer Lösung von Borsäure in Natronlauge (»Natriummetaborat-Lösung«; dargestellt aus Borax bei 90 °C nach: $Na_2B_4O_7 + 2\,NaOH \longrightarrow 4\,NaBO_2 + H_2O$) auf dem Wege

$$NaBO_2 + H_2O_2 \longrightarrow NaBO_3 + H_2O$$

»Natriumperoxoborat« (»Natriumperborat«) $Na_2[B_2(O_2)_2(OH)_4] \cdot 4\,H_2O$, dem das Peroxoanion $[(HO)_2B(-O-O-)_2B(OH)_2]^{2-}$ mit sechsgliederigem, sesselförmigem $B_2(O_2)_2$-Ring zugrunde liegt (vgl. Abb. 16.60e).

Viele Wasch- und Bleichmittel für Wolle, Seide, Stroh, Elfenbein usw. enthalten Natriumperborat (Weltjahresproduktion: fast Megatonnenmaßstab). Auch in der Kosmetik (als Bleichmittel für Haare) und als Desinfektionsmittel finden Perborate Verwendung. Im Gemisch mit wasserstoffperoxidzersetzenden Stoffen dienen Perborate zur Bereitung von Sauerstoffbädern.

1.5 Schwefelverbindungen des Bors

Borsulfide.[13] **Dibortrisulfid B_2S_3** entsteht durch Vereinigung von Bor mit Schwefel bei 900 °C oder durch thermische Schwefelwasserstoffabspaltung aus Borthiin $(HSBS)_3$ gemäß

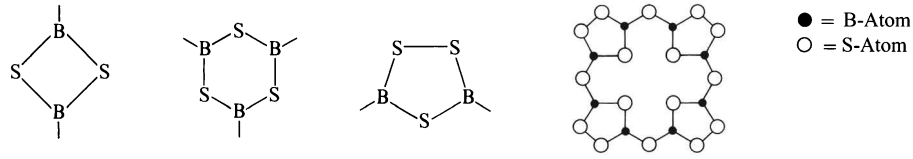
$$2\,B + \frac{3}{8}\,S_8 \longrightarrow B_2S_3 \quad \text{bzw.} \quad \frac{2}{3}\,(HSBS)_3 \longrightarrow B_2S_3 + H_2S$$

als blassgelbes, schwer zu kristallisierendes, meist glasig anfallendes, bei 320 °C erweichendes und bei 700 °C im Vakuum sublimierendes Produkt, das von Luft in der Wärme oxidiert und von

[13] Man kennt auch die Borselenide B_2Se_3 und $(BeSe_2)_x$ sowie Seleno- und Telluroborate, die analogen Bau wie die entsprechenden Bor-Schwefel-Verbindungen aufweisen.

Wasser leicht hydrolysiert wird ($B_2S_3 + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,B(OH)_3 + 3\,H_2S$). Als weiteres (borärmeres) Borsulfid entsteht farbloses, hydrolyseempfindliches Bordisulfid BS_2 beim Erhitzen eines Gemisches von B_2S_3 und S_8 in einem evakuierten Quarzrohr auf 300 °C. Es scheidet sich an kühleren Rohrstellen ab und zwar bei Temperaturen <100 °C in oktamerer Form $(BS_2)_8$ (Smp. 115 °C, Zers.), bei Temperaturen >120 °C in polymerer Form $(BS_2)_x$. Ein (borreicheres) Dodecaborsulfid $B_{12}S$ (möglicherweise auch $B_{12}SB$; vgl. S. 1220) bildet sich durch rasches Erhitzen von Bor und Schwefel auf 1600–1700 °C. Vgl. auch die Thioborate, S. 1295.

Strukturen. B_2S_3 besitzt anders als B_2O_3 keine Raumnetz-, sondern eine Schichtstruktur, wobei sich die einzelnen Schichten aus viergliederigen Dithiadiboretan-Ringen (Abb. 16.64a) und sechsgliederigen Trithiatriborinan-Ringen (Abb. 16.64b) aufbauen, die über einzelne S-Atome miteinander verknüpft sind (trigonal-planare B-Atome; BS-Abstände ca. 1.81 Å; Schichtabstände 3.55 Å). Und zwar hat jeder B_2S_2-Ring zwei B_3S_3-Nachbarn, jeder B_3S_3-Ring einen B_2S_2- und zwei B_3S_3-Nachbarn. $(BS_2)_8$ setzt sich demgegenüber aus fünfgliederigen Trithiadiborolan-Ringen (Abb. 16.64c) zusammen, wobei jeweils vier B_2S_3-Einheiten über S-Atome zu einem porphinartigen Cyclus verbunden sind (Abb. 16.64d): $(B_2S_3)_4S_4 = B_8S_{16}$. Analog sind in $(BS_2)_x$ B_2S_3-Ringe über S-Atome untereinander zu unendlichen Ketten verknüpft.



Dithiadiboretane (a) **Trithiatriborinane** (b) **Trithiadiborolane** (c) **B_8S_{16}** (d)

Abb. 16.64

Das bei hohen Temperaturen gebildete monomere $B_2S_3(S{=}B{-}S{-}B{=}S)$; V-förmig mit ∢BSB ca. 120°) lässt sich in der Tieftemperaturmatrix isolieren.

Thioborsäuren, Thioborate. Während eine »Orthothioborsäure« $H_3BS_3 = B(SH)_3$ unbekannt ist, lassen sich die »Metathioborsäuren«$(HBS_2)_2 = H_2B_2S_4$ (»Dimercaptodithiodiboretan« (Abb. 16.64a) mit B-gebundenen SH-Gruppen; Smp. ca. 120 °C) und $(HBS_2)_3 = H_3B_3S_6$ (»Trimercaptotrithiotriborinan« (Abb. 16.64b) mit B-gebundenen SH-Gruppen; Smp. 144 °C) und die Thiosäure $H_2B_2S_3$ (»Dimercaptotrithiodiborolan« (Abb. 16.64c) mit B-gebundenen SH-Gruppen; zersetzliche, unter Kondensation in $(BS_2)_8$ übergehende Verbindung). Die Säuren lassen sich durch Reaktion von H_2S mit den Halogenoderivaten $B_2S_2Hal_2$, $B_3S_3Hal_3$ und $B_2S_3Hal_2$ der Thiosäuren (Ersatz von SH gegen Hal) synthetisieren, wobei letztere ihrerseits aus $BHal_3$ und H_2S oder H_2S-liefernden Edukten wie HgS, $(Me_2SiS)_{2,3}$ bzw. aus $BHal_3$ und H_2S_2 in Schwefelkohlenstoff zugänglich sind: $n\,BHal_3 + n\,H_2S \longrightarrow B_nS_nHal_n + 2\,n\,HHal$ ($n = 2,3$); $2\,BHal_3 + 2\,H_2S_2 \longrightarrow B_2S_3Hal_2 + 4\,HHal + \frac{1}{8}\,S_8$ (z. B. $B_3S_3Cl_3$: Zers. 60 °C; $B_3S_3Br_3$: Smp. 99 °C, Zers. 120 °C; $B_3S_3I_3$: Smp. 140 °C; Zers. 170 °C; $B_2S_3Cl_2$: Sdp. 48 °C bei 12 mbar; $B_2S_3Br_2$: Sdp. 66 °C bei 12 mbar; $B_2S_3I_2$: Sdp. 85 °C bei 0.15 mbar). Als Derivate der erwähnten Thiosäuren (einschließlich H_3BS_3) seien genannt: Säureester und -thioester $B(SR)_3$, $B_2S_2(YR)_2$, $B_3S_3(YR)_3$ und $B_2S_3(YR)_2$ (Y = O, S); (z. B. $B_3S_3(OMe)_3$: Smp. 27.5 °C) sowie Säureamide $B(NR_2)_3$, $B_2S_2(NR_2)_2$, $B_3S_3(NR_2)_3$ und $B_2S_3(NR_2)_2$ (z. B. $B_3S_3(NMe_2)_3$: Smp. 118 °C; $B_2S_3(NH_2)_2$: Smp. 32 °C, Sdp. 110 °C bei 0.1 mbar).

Von der Orthothioborsäure leiten sich die »Orthothioborate« M_3BS_3 sowie M_5BS_4 mit trigonal-planaren BS_3- bzw. tetraedrischen BS_4-Gruppen, von der Metathioborsäure die »Metathioborate« $(MBS_2)_3$ mit trigonal-planaren BS_3-Gruppen ab (M = Metalläquivalent, z. B. Alkalimetall, ½ Erdalkalimetall). Daneben existieren $Pb_2B_2S_5$ (enthält adamantanartige $B_4S_{10}^{8-}$-Anionen mit

tetraedrischen BS_4-Gruppen), $Ag_3B_5S_9$ (enthält ein Anion aus 10 miteinander verknüpften BS_4-Tetraedern) und $TlBS_3$ (enthält ein kettenförmiges Anion mit BS_4-Tetraedern, die über S–S-Bindungen sowie gemeinsame S-Atome verknüpft sind). Man gewinnt die Thioborate durch Zusammenschmelzen der Elemente oder der zugrundeliegenden binären Sulfide. Die Thioborsäuren sowie die Borate mit dreifach koordinierten B-Atomen sind wasserlabil und hydrolysieren zu Orthoborsäure und Schwefelwasserstoff.

1.6 Stickstoffverbindungen des Bors

Überblick

Zwei benachbarte Kohlenstoffatome weisen zusammen ebenso viele Elektronen auf ($4+4=8$) wie eine Gruppe aus einem Bor- und einem Stickstoffatom ($3+5=8$). Somit sind CC- und BN-Gruppierungen miteinander isoelektronisch, und man gelangt durch Tausch von CC-Paaren in gesättigten sowie ungesättigten Kohlenstoffverbindungen gegen BN-Paare zu isoelektronischen gesättigten sowie ungesättigten Bor-Stickstoff-Verbindungen. Es entsprechen dann etwa den Molekülen Ethan, Ethen, Ethin oder Benzol die Moleküle »Amminboran«, »Aminoboran«, »Iminoboran« oder »Borazin« (vgl. S. 1296; bezüglich der wiedergegebenen Valenzstrichformeln s. weiter unten).

Um die Verwandtschaft mit den Alkanen, Alkenen und Alkinen anzuzeigen, bezeichnet man die Amminborane auch als »Borazane«, die Aminoborane als »Borazene« und die Iminoborane als »Borazine«. Unter letzteren versteht man heute ausschließlich die Trimerisierungsprodukte der Aminoborane, die man auch »Borazole« nannte. Der Benennung von Verbindungen mit $\rangle BN\langle$- und $-BN-$-Gruppen (s. Abb. 16.65) legt man die Formeln mit dreibindigen B- und N-Atomen zugrunde und spricht demgemäß von Aminoboranen (Boramiden) und Iminoboranen (Borimiden).

Die Strukturen von Bor-Stickstoff-Verbindungen gleichen weitestgehend denen der isoelektronischen Kohlenstoff-Verbindungen. So weisen Ammin-, Amino-, Iminoborane sowie Borazine ähnliche (um ca. 0.04 Å größere) Bindungsabstände wie Ethane, Ethene, Ethine sowie Benzole auf (vgl. Abb. 16.65). Auch besitzen Amminborane wie Ethane gestaffelte Konformation, Aminoborane wie Ethene planare Konfiguration (Rotationsbarriere), Iminoborane wie

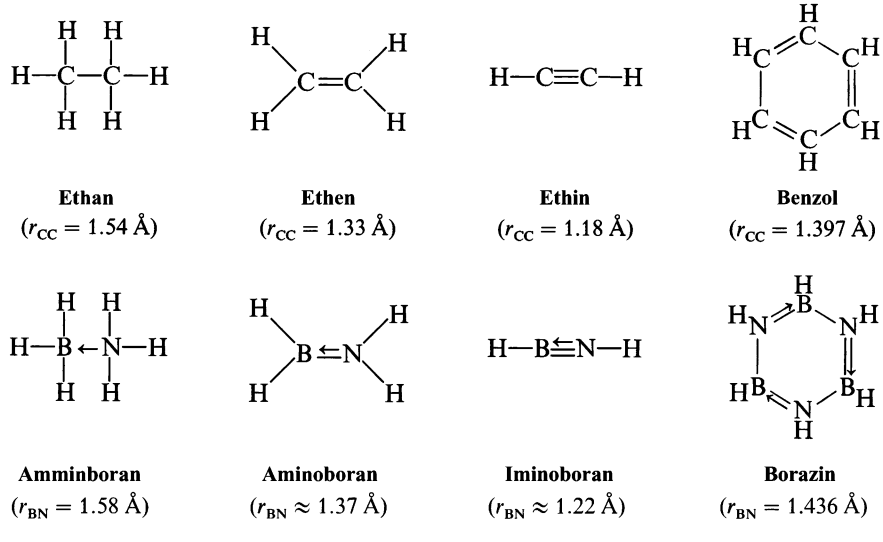


Abb. 16.65

Ethine linearen Bau und Borazine wie Benzole planare sechsgliederige Ringstruktur mit gleich langen Ringbindungen.

Die physikalischen Eigenschaften beider Verbindungsklassen stimmen ebenso meist gut überein, obwohl der Übergang von den Kohlenstoff- zu den isoelektronischen Bor-Stickstoff-Verbindungen mit einem Ersatz gleichartiger C-Atome durch verschiedenartige B- und N-Atome verbunden ist (s. Abb. 16.66), was zu Polarität der Bindungen in letzteren Fällen führen muss. Diese ist aber bei Amino- und Iminoboranen sowie Borazinen wegen des hier möglichen Polaritätsausgleichs über $p_\pi p_\pi$-Rückbindungen (vgl. nachfolgende Mesomerieformeln) kleiner als aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativitäten der an den Bindungen beteiligten Atome zu erwarten wäre (EN für B/C/N = 2.0/2.5/3.0).

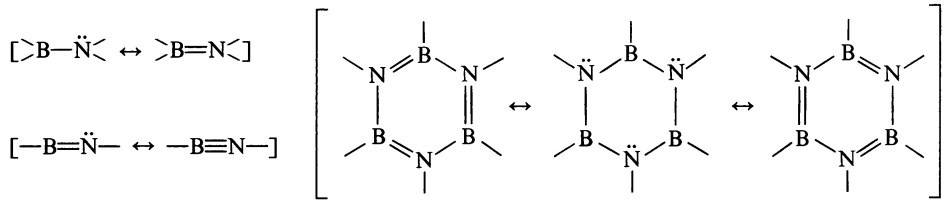


Abb. 16.66

Der »Bindungspfeil« der weiter oben wiedergegebenen Formeln für Amino- und Iminoborane sowie Borazine symbolisiert diesen Sachverhalt. Da den Grenzstrukturen >B=N< und −B≡N− sowie den Ringformeln mit Doppelbindungen hohes Gewicht an der Resonanz zukommt, werden für Amino- und Iminoborane nachfolgend der Einfachheit halber nur diese Valenzstrichformeln, für Borazine gar nur eine der beiden Doppelbindungsformeln verwendet (der Bindungszustand des Borazins lässt sich auch durch eine doppelbindungsfreie Formel mit einem inneren ausgezogenen oder punktierten Kreis für die π-Elektronen beschreiben; vgl. Benzol, S. 1024). Da im Falle der Amminborane >B−N< ein »mesomerer« Polaritätsausgleich unmöglich ist, differieren deren physikalische Eigenschaften stärker von denen der isoelektronischen Ethane.

Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften unterscheiden sich auch die Amino- und Iminoborane sowie Borazine deutlicher von den isoelektronischen Ethenen, Ethinen sowie Benzolen. Und zwar erfolgen Bindungsadditionen an ungesättigte BN-Verbindungen wegen der zwar kleinen, aber doch endlichen BN-Bindungspolaritäten rascher als an ungesättigte C-Verbindungen, Bindungsspaltungen wegen der vergleichsweise kleineren BN-Bindungsstärken leichter, sodass die Reaktionswege und -produkte beider Substanzklassen gegebenenfalls nicht übereinstimmen.

Nachfolgend werden zunächst binäre Verbindungen des dreiwertigen Bors und Stickstoffs (Bornitride, Nitridoborate), dann andere Stickstoffverbindungen des dreiwertigen Bors (Bor(III)-ammine, -amide und imide sowie deren anorganische und organische Derivate) und schließlich Stickstoffverbindungen des zwei- und einwertigen Bors (niedrigwertige Boramide und -imide) besprochen. Bzgl. der Azoborane vgl. S. 1304.

Bornitride und Nitridoborate

Bor bildet mit Stickstoff ein Nitrid der Zusammensetzung BN, das in drei Formen existiert: als graphitanaloges α-BN (»hexagonales Bornitrid«) sowie als diamantanaloges β-BN (»kubisches Bornitrid«, »Zinkblende-BN«) bzw. γ-BN (»Wurzit-BN«, hexagonal). Darüber hinaus kennt man noch ein borreicheres Nitrid $B_{24}N$ (vgl. S. 1219) und ein Bortriazid $B(N_3)_3$, das sich aus Bortrihalogenid und Natriumazid als explosives stickstoffreicheres Nitrid BN_9 gewinnen lässt. Von $B(N_3)_3$ leitet sich der Azidokomplex $B(N_3)_4^-$, der auch in Form des Salzes $N_5^+B(N_3)_4^-$ = BN_{17} (95.7 Gew.-% N) isolieren lässt.

α-Bornitrid BN (»hexagonales Bornitrid«). Darstellung. α-BN kann bei Weißglut aus den Elementen oder besonders rein durch Ammonolyse von Bortrichlorid oder -bromid mit flüssigem Ammoniak dargestellt werden, wobei zunächst ein Gemisch von Bor(III)-amiden sowie -imiden und bei 750 °C schließlich α-Bornitrid entsteht: $BX_3 + NH_3 \longrightarrow BN + 3\,HX$. Eine für das Laboratorium geeignete Methode zur Darstellung von α-BN besteht im Schmelzen von Borax mit Ammoniumchlorid. In der Technik gewinnt man α-BN durch Nitridierung von Dibortrioxid in einer Calciumphosphat-Matrix mit Ammoniak bei 800–1200 °C (Nachbehandlung mit Stickstoff bei 1800 °C) oder – in reinerer Form – durch Nitridierung von B_2O_3 mit Stickstoff in Anwesenheit von Kohlenstoff bei 1800–1900 °C:

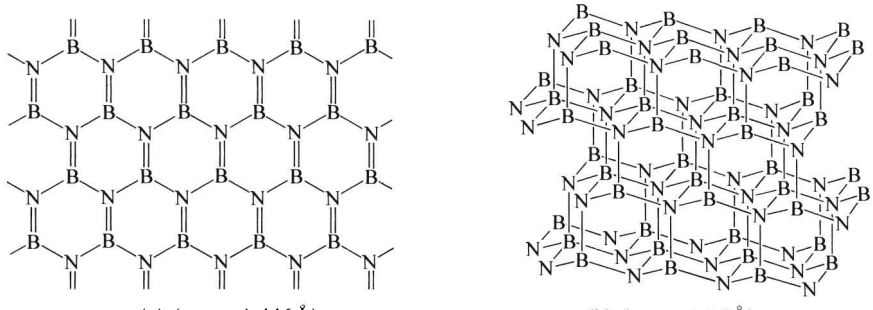
$$B_2O_3 + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,BN + 3\,H_2O \quad \text{bzw.} \quad B_2O_3 + 3\,C + N_2 \longrightarrow 2\,BN + 3\,CO.$$

Auch die Reaktion von Borsäure mit Harnstoff in einer NH_3-Atmosphäre bei 500–950 °C führt zu α-BN: $2\,B(OH)_3 + CO(NH_2)_2 \longrightarrow 2\,BN + CO_2 + 5\,H_2O$.

Eigenschaften. Das kristallisierte, farblose, sehr temperaturbeständige hexagonale α-Bornitrid (Smp. 3270 °C, $\Delta H_f = 255\,kJ\,mol^{-1}$; $\rho = 2.25\,g\,cm^{-3}$) ist recht reaktionsträge; es geht beim Erhitzen an der Luft erst bei sehr hoher Temperatur (>750 °C) in Boroxid über, wird von Wasserdampf erst bei Rotglut hydrolysiert ($BN + 3\,H_2O \longrightarrow B(OH)_3 + NH_3$), reagiert mit Fluor ($2\,BN + 3\,F_2 \longrightarrow 2\,BF_3 + N_2$) und mit Fluorwasserstoff ($BN + 4\,HF \longrightarrow [NH_4][BF_4]$) bei niedrigerer Temperatur als mit Wasser und wird von Alkalihydroxiden nur in der Schmelze abgebaut. Bezüglich der Reaktion mit Nitriden s. unten.

Stuktur. Hexagonales BN besitzt wie der isoelektronische Graphit (Abb. 15.1) eine Schichtenstruktur, bei der die eine Hälfte der Kohlenstoffatome einer Graphitschicht durch Boratome, die andere Hälfte durch Stickstoffatome ersetzt ist (»anorganischer Graphit«; vgl. Abb. 16.67a).

Das Bornitrid-Molekül »BN« ist also hochpolymer und baut sich aus wabenförmig vernetzten, kovalent gebundenen Bor- und Stickstoffatomen auf. Die Übereinanderlagerung der BN-Schichten erfolgt dabei zum Unterschied vom Graphit so, dass alle Sechsecke der Schichten senkrecht übereinander liegen, wobei ober- und unterhalb jedes Boratoms je ein Stickstoffatom und ober- und unterhalb jedes Stickstoffatoms je ein Boratom der beiden Nachbarschichten angeordnet ist. Die Gitterabmessungen sind praktisch die gleichen wie beim Graphit (BN-Abstand: 1.446 Å, Schichtenabstand: 3.33 Å; entsprechende Abmessungen beim Graphit: 1.421 bzw. 3.35 Å), was hier wie dort für einen Doppelbindungscharakter der Bindungen spricht (B−N: 1.58; B=N: 1.37 Å); die NBN- und BNB-Winkel betragen 120°. In Übereinstimmung mit den strukturellen Beziehungen zwischen α-BN und Graphit fühlt sich Bornitrid-Pulver wie Graphit-Pulver beim Verreiben zwischen den Fingern talkähnlich an. Dass das α-Bornitrid zum Unterschied vom schwarzgrauen Graphit weiß ist und den elektrischen Strom nicht leitet (bzw. erst bei sehr hohen Temperaturen leitend wird), hängt damit zusammen, dass die überschüssi-



(a) ($r_{BN} = 1.446$ Å) (b) ($r_{BN} = 1.56$ Å)

Abb. 16.67 Bornitrid $(BN)_x$: (a) Hexagonales α-BN; (b) Kubisches β-BN.

gen Elektronen (S. 998) in diesem Falle nicht in Form beweglicher »π-Elektronen« vorliegen, sondern wegen der Ungleichartigkeit der Bindungspartner bevorzugt am Stickstoff lokalisiert sind.

Verwendung. Man verwendet das hexagonale α-Bornitrid als Hochtemperatur-Schmiermittel, als Formtrennmittel beim Metallguss zur Herstellung hochtemperaturbeständiger keramischer Gegenstände (Tiegel, Schmelzpfannen) sowie zur Auskleidung von Raketenbrennkammern, Plasmabrennern und Kernreaktoren.

β-Bornitrid BN (»kubisches Bornitrid« oder »Borazon« = Bor-Aza-Isosteres von carbon). **Darstellung.** Die dem kubischen Diamant (S. 1002) bzw. der Zinkblende (S. 1760) entsprechende, dichtere ($\rho = 3.45\,g\,cm^{-3}$), kubische β-Modifikation des Bornitrids, »anorganischer Diamant«; vgl. Abb. 16.67b) entsteht aus α-Bornitrid bei hoher Temperatur (1500–2200 °C) und hohem Druck (50–90 kbar) in Gegenwart geringer Mengen Li_3N oder $Ca_3(BN)_2$ als Katalysator. Dünne Schichten von β-BN lassen sich auf Gegenständen durch Gasphasenabscheidung des Bornitrids erzeugen.

Eigenschaften. β-BN ist extrem hart (nach dem Diamanten das härteste bisher bekannte Material) und verbrennt erst bei 1900 °C. Der BN-Abstand entspricht mit 1.56 Å (CC-Abstand im Diamant: 1.54 Å) einer Einfachbindung (1.58 Å) und ist damit erwartungsgemäß größer als in der hexagonalen α-Form (1.45 Å).

Verwendung. β-BN wird zur Herstellung von Schleif- sowie Schneidestäben und zur Bearbeitung von gehärteten Stählen sowie Werkzeug- bzw. Chromnickelstählen genutzt. Seine Härte bleibt bis etwa 600 °C erhalten, während die Härte etwa von Wolframcarbid bereits bei 300–400 °C erheblich abnimmt.

γ-Bornitrid BN bildet sich aus α-Bornitrid bei niedrigeren Temperaturen als β-Bornitrid (s. oben). Es ist bezüglich β-BN metastabil und entspricht strukturell dem hexagonalen Diamant (S. 1002) bzw. dem Wurtzit (S. 1760). Somit stehen kubisches β- und hexagonales γ-Bornitrid in der gleichen Strukturbeziehung wie kubischer und hexagonaler Diamant.

Nitridoborate. Darstellung. Durch Einwirkung von »s-Block«- bzw. »f-Blockmetallnitriden« (Li_3N, Ca_3N_2, Sr_3N_2, Ba_3N_2, LnN mit Ln = La bzw. Lanthanoid) auf α-BN bei geeignet hohen Temperaturen (600 bis > 1400 °C) und gegebenenfalls $CaCl_2$ als Flussmittel lässt sich das BN-Netz in Ab- oder Anwesenheit von Reduktionsmitteln zu Nitridoboraten BN_2^{3-}, $B_3N_6^{9-}$, BN_3^{6-}, $B_2N_4^{8-}$, BN^{x-} ($x = 2,4,6$) abbauen, formal:

$$BN_2^{3-}/\frac{1}{3}\,B_3N_6^{9-} \xleftarrow{+\,N^{3-}} BN \xrightarrow{+\,2\,N^{3-}} BN_3^{6-};\quad \frac{1}{2}\,B_2N_4^{8-} \xleftarrow[+\,e^-]{+N^{3-}} BN \xrightarrow[+2\,/4\,/6\,e^-]{} BN^{2-/4-/6-}.$$

Als Beispiele seien genannt: M_3BN_2 (M = Li, Na), $M_3(BN_2)_2$ (M = Ca, Sr, Ba, K, Eu), $Ln_3(B_3N_6)$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd; besonders harte Materialien), $La_5(B_3N_6)(BN_3)$, $Ln_3B_2N_4 = [La^{2+}][e^-]B_2N_4^{8-}$ (Ln = La, Ce, Pr, Nd), CaNiBN, LnMBN (Ln = La, Ce, Pr; M = Ni, Pd); interessanterweise existiert kein mit CaC_2 isoelektronisches CaBN (Ca und BN setzen sich im Molverhältnis 1 : 1 zu $Ca(BN_2)_2$ und CaB_6 um). Es lassen sich auch Nitridoboronitride gewinnen, die neben Nitridoborat- auch Nitrid-Ionen enthalten. Verbindungen aus »d-Blockmetallen«, Bor und Stickstoff stellen demgegenüber keine Nitridoborate, sondern Nitridboride dar (z. B. enthält Nb_2BN von Nb umgebene N^{3-}-Ionen und anionische $(B^-)_x$-Ketten: vgl. aber die ternären Phasen LnMBN, oben). – Strukturen. Das Anion BN_2^{3-} ist linear gebaut und mit CO_2, CNO^-, NCO^-, N_2O, NO_2^+, N_3^- und CN_2^{2-} isoelektronisch; es enthält im Sinne der Abb. 16.68d Doppelbindungen (d_{BN} ca. 1.35 Å). Das mit Metaborat $B_3O_6^{3-}$ (S. 1291) isoelektronische Nitridoborat $B_3N_6^{9-}$ (= trimeres BN_2^{3-}) ist wie dieses planar gebaut (6 π-Aromat; d_{BN} ca. 1.48 Å: zum Vergleich $B_3N_6H_6$: $d_{BN} = 1.43$ Å), aber in einigen Nitridoboraten auch nicht planar konformiert. Planar ist auch das mit Orthoborat BO_3^{3-} sowie CO_3^{2-} isoelektronische Nitridoborat BN_3^{6-} (Abb. 16.68f) sowie das mit Oxalat $C_2O_4^{2-}$ isoelektronische Niridoborat $B_2N_4^{8-}$ (Abb. 16.68g) (d_{BB} ca. 1.80 Å,

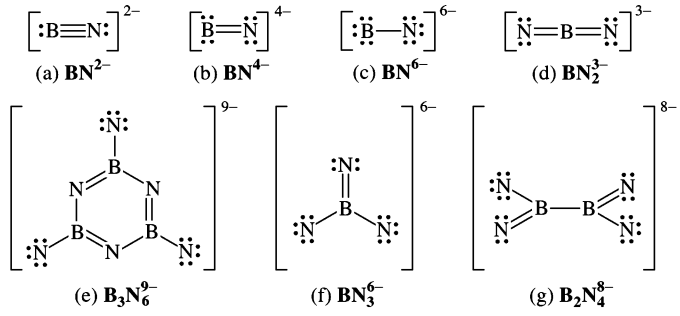


Abb. 16.68

d_{BN} ca. 1.50 Å). Die den erwähnten Nitridoboraten zuzuordnenden Protonenaddukte, die Orthonitridoborsäure H_6BN_3, die monomere und trimere Metanitridoborsäure H_3BN_2 und $H_9B_3N_6$ sowie die Nitridbor(II)-säure $H_8B_2N_4$, sind bisher nicht bekannt. Das BN-Teilchen kann im Sinne der Formeln in Abb. 16.68a, b und c formal zwei-, vier- bzw. sechsfach negativ geladen sein ($BN^{2-/4-/6-}$ ist isoelektronisch mit C_2^{2-} in CaC_2/C_2^{4-} in UC_2/C_2^{6-} in $RbPr_5Cl_{10}C_2$: $d_{CC}2^-/4^-/6^- = 1.20/1.35/1.49$ Å; der BN-Abstand in CaNiBN beträgt 1.38 Å entsprechend des Vorliegens von BN^{2-}).

Bor ist in Abb. 16.68a–c/in Abb. 16.68d/in Abb. 16.68e–g einfach/zweifach/dreifach mit Stickstoff koordiniert. Ein tetraedrisch gebautes BN_4^{9-}-Ion mit vierfacher Stickstoffkoordination wie in β-BN ist für Nitridoborate bisher nicht bekannt (vgl. hierzu Borate BO_4^{5-}). Endständige N-Atome weisen in Nitridoboraten eine quadratisch-pyramidale Metall-Koordination auf. Damit ist jedes N-Atom unter Berücksichtigung eines benachbarten N- oder B-Atoms verzerrt oktaedrisch von sechs Atomen umgeben. Die Bor-Atome der Nitridoborate sind vorzugsweis trigonal-prismatisch von Metallatomen koordiniert.

Bor(III)-ammine, -amide und -imide

Bei der Einwirkung von Ammoniak NH_3 auf Diboran B_2H_6 bildet sich unter geeigneten Bedingungen das Ammoniakat des Monoborans (»Amminboran«; vgl. S. 1242), welches gemäß nachfolgender Reaktionsgleichung (16.26) unter Wasserstoffeliminierung auf dem Wege über das Amid und Imid des Monoborans (»Aminoboran«, »Iminoboran«) in das Cyclotrimere des Iminoborans (»Borazin«) übergehen kann (vgl. auch S. 1305):

$$\underset{\text{Grundkörper der »Amminborane«}}{\tfrac{1}{2}\,B_2H_6} \xrightarrow{+NH_3} \underset{\text{Grundkörper der »Aminoborane«}}{H_3B{-}NH_3} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{Grundkörper der »Iminoborane«}}{H_2B{=}NH_2} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{Grundkörper der »Borazine«}}{HB{\equiv}NH} \xrightarrow{\times 3} (-HB{=}NH-)_3 \qquad (16.26)$$

Nachfolgend sei zunächst auf die Verbindungsklasse der Borazine $(XBNR)_3$, dann auf die der Amminborane X_3BNR_3, Aminoborane X_2BNR_2 und Iminoborane XBNR eingegangen, wobei X und R Wasserstoff, Organyl, Hal, OR, NR_2 usw. sein können.

Borazine. Schneidet man aus einer wabennetzartigen Schicht des hexagonalen α-Bornitrids (Abb. 16.67a) eine Wabe heraus und sättigt die freien Valenzen am Bor und Stickstoff durch Wasserstoff oder andere Substituenten ab, so gelangt man zum »Borazin« (»Borazol«) und seinen Derivaten.

Darstellung. Borazin wird beim Erhitzen von Diboran und Ammoniak (Molverhältnis 1 : 2) auf 250–300 °C in 50 %-iger Ausbeute erhalten (statt BH_3 und NH_3 können auch $NaBH_4$ =

$NaH \cdot BH_3$ und $NH_4Cl = NH_3 \cdot HCl$ eingesetzt werden):

$$\frac{3}{2}\,B_2H_6 + 3\,NH_3 \longrightarrow B_3N_3H_6 + 6\,H_2;$$

$$3\,NaBH_4 + 3\,NH_4Cl \xrightarrow{\text{Triglyme}} B_3N_3H_6 + 3\,NaCl + 9\,H_2.$$

Bequemer ist es, aus BCl_3 und NH_4Cl das »B-Trichlorborazin« $B_3N_3H_3Cl_3$ (90 %-ige Ausbeute) zu synthetisieren und dieses dann mit $NaBH_4$ zu hydrieren (über 90 % Ausbeute):

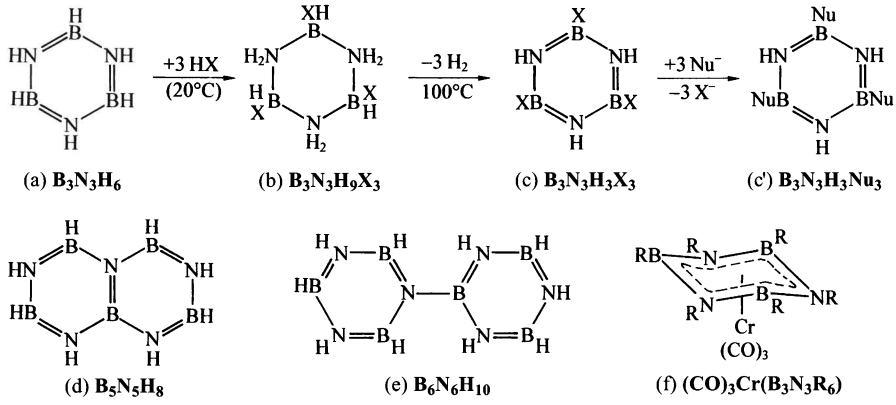
$$3\,BCl_3 + 3\,NH_4Cl \xrightarrow[C_6H_5Cl,140–150\,°C]{-9\,HCl} B_3N_3H_3Cl_3 \xrightarrow[(C_4H_9)_2O]{+3\,H^-,\ -3\,Cl^-} B_3N_3H_6.$$

Derivate. Durch Methylierung (statt Hydrierung) von $Cl_3B_3N_3H_3$ mittels MeMgBr erhält man das »B-Trimethylborazin« $Me_3B_3N_3H_3$, (Smp. 31.4 °C, Sdp. 129 °C), durch Umsetzung von BCl_3 mit NH_3MeCl (statt mit NH_4Cl) und Hydrieren des dabei entstehenden »N-Trimethyl-B-trichlorborazins« $Cl_3B_3N_3Me_3$ das »N-Trimethylborazin« $H_3B_3N_3Me_3$ (Smp. −7.5 °C, Sdp. 133 °C). Das aus BMe_3 und NH_2Me unter Abspaltung von Methan MeH erhältliche »Hexamethylborazin« $Me_3B_3N_3Me_3$ schmilzt bei 97.1 °C und siedet bei 221 °C. »Hexachlorborazin« $B_3N_3Cl_6$ (Smp. 187 °C) entsteht andererseits bei der Umsetzung von BCl_3 mit NCl_3 in CCl_4-Lösung bei 45 °C: $3\,BCl_3 + 3\,NCl_3 \longrightarrow B_3N_3Cl_6 + 6\,Cl_2$.

Physikalische Eigenschaften. Borazin (Borazol) stellt eine farblose, wasserklare, leichtbewegliche Flüssigkeit von aromatischem Geruch dar, welche bei 55.0 °C siedet, bei −57.92 °C erstarrt und die Elektronenkonfiguration und planare Sechsringstruktur des Benzols C_6H_6 besitzt (D_{3h}-Symmetrie; trigonal-planare B- und N-Atome; NBN- und BNB-Winkel 120 °C). Da die physikalischen Eigenschaften (z. B. Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, kritische Temperatur, Verdampfungsenthalpie, Troutonkonstante, Parachor, Oberflächenspannung) des Borazins ($\Delta H_f = -531.4\,kJ\,mol^{-1}$) weitgehend mit denen des isoelektronischen Benzols übereinstimmen, wird es auch als »anorganisches Benzol« bezeichnet. Der BN-Abstand im Borazin beträgt 1.436 Å (CC-Abstand im Benzol: 1.397 Å) und liegt damit erwartungsgemäß wie beim hexagonalen α-Bornitrid (s. oben) zwischen den Werten für eine Einfach- (1.54 Å) und eine Doppelbindung (1.37 Å); die NH- und BH-Abstände entsprechen mit 1.02 bzw. 1.20 Å Einfachbindungen. In analoger Weise gleichen die physikalischen Eigenschaften der Methylhomologen des Borazins (z. B. der beiden »anorganischen Mesitylene« $Me_3B_3N_3H_3$ und $H_3B_3N_3Me_3$ und des »anorganischen Mellithols« $Me_3B_3N_3Me_3$) weitgehend denen der isoelektronischen Methylbenzole.

Ein dem Borazin $B_3N_3H_6$ entsprechendes »Borphosphin« $B_3P_3H_6$ oder »Alazin« $Al_3N_3H_6$ existiert nicht, da Phosphor und Aluminium (2. Achterperiode) zum Unterschied vom Bor (1. Achterperiode) zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen weniger befähigt sind, sodass beide Verbindungen nur in polymerer, doppelbindungsfreier Form auftreten. Man kennt jedoch sperrig substituierte Borphosphine (S. 1312) und Alazine (S. 1340).

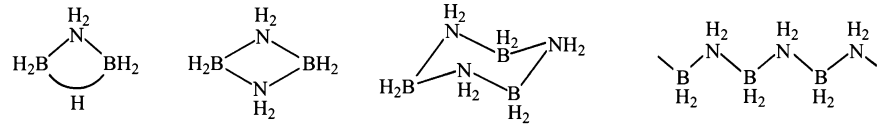
Chemische Eigenschaften. Im Unterschied zu Benzol C_6H_6 und seinen Derivaten neigen Borazin $B_3N_3H_6$ (Abb. 16.69a) und seine Derivate zu Additionsreaktionen und lagern an ihre π-Bindungen leicht (bereits bei 20 °C) 3 Mole HX wie Wasser, Methanol, Chlor- oder Bromwasserstoff unter Bildung π-bindungsfreier »anorganischer Cyclohexane« (Abb. 16.69b) an (der Wasserstoff von HX wandert erwartungsgemäß zum negativ polarisierten N-Atom, der X-Rest zum positiv polarisierten B-Atom). Offensichtlich ist also die »Aromatizität« der Borazine schwächer als die der Benzole ausgeprägt. Bei 100 °C eliminieren die Additionsverbindungen (Abb. 16.69b) ihrerseits 3 Mole H_2 unter Bildung der »rearomatisierten« Borazine (c). Letztere stellen formal Produkte einer nucleophilen Substitution borgebundenen Hydrids H^- durch X^- dar. In analoger Weise lassen sich Chlorid oder Bromid in B-Trihalogenborazinen (Abb. 16.69c) rasch durch andere Nucleophile Nu^- wie OH^-, OR^-, SCN^-, CN^-, NO_2^-, R^-, SiR_3^- ersetzen (Abb. 16.69c′). Benzole neigen demgegenüber weniger zur nucleophilen, sondern umgekehrt zur elektrophilen



(a) $B_3N_3H_6$ (b) $B_3N_3H_9X_3$ (c) $B_3N_3H_3X_3$ (c') $B_3N_3H_3Nu_3$

(d) $B_5N_5H_8$ (e) $B_6N_6H_{10}$ (f) $(CO)_3Cr(B_3N_3R_6)$

Abb. 16.69



(g) B_2NH_7 (h) $B_2N_2H_8$ (i) $B_3N_3H_{12}$ (k) $(BNH_4)_x$

Abb. 16.70

Ringsubstitution (vgl. Lehrbücher der organischen Chemie), während die Tendenz der Borazine wiederum für elektrophile Substitutionen unter Ringerhalt viel kleiner als die der Benzole ist.

Bei der Thermolyse von $B_3N_3H_6$ (5 Tage, 380 °C) entstehen u. a. ein bei 29 °C schmelzendes »anorganisches Naphthalin« $B_5N_5H_8$ (d) und ein bei 60 °C schmelzendes »anorganisches Diphenyl« $B_6N_6H_{10}$ (e), also Verbindungen, die wie das »anorganische Benzol« $B_3N_3H_6$ Ausschnitte aus dem hexagonalen α-Bornitrid repräsentieren. Die Photolyse von Borazin liefert u. a. ein Isomeres des anorganischen Diphenyls (e) mit BB- statt NB-Verknüpfung und dazu das Naphthalin (Abb. 16.69d).

Analog dem Benzol bildet auch Borazin (in Form von Hexaorganyl-Derivaten) Metall-π-Komplexe (vgl. S. 1061, 2174f). So entspricht etwa $(C_6Me_6)Cr(CO)_3$ der Komplex $(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3$ (Abb. 16.69f) (gewinnbar aus $(CH_3CN)_3Cr(CO)_3$ und $B_3N_3Me_6$). Allerdings ist der komplexgebundene $B_3N_3Me_6$-Ligand anders als das freie Borazin und im Unterschied zu komplexgebundenem C_6Me_6 nicht planar (CrB/CrN-Abstände 2.31/2.22 Å). Dies ist zum Teil eine Folge der unterschiedlichen Atomradien von Bor und Stickstoff (0.82/0.77 Å), aber zum Teil wohl auch eine Folge des schwächeren aromatischen Charakters von Borazinen.

Amminborane. Das »anorganische Ethan« $H_3B{-}NH_3$ und seine Derivate $X_3B{-}NR_3$ (»Amminborane«; C_{3v}-Molekülsymmetrie; tetraedrische B- und N-Atome) lassen sich im Allgemeinen bequem aus den Komponenten BX_3 (X z. B. H, Organyl, Halogen) und NR_3 (R z. B. H, Organyl) gewinnen und stellen meist farblose, kristalline Feststoffe dar, z. B.: »Amminboran« $H_3B{-}NH_3$ (Smp. 114 °C, Zers.; r_{BN} = 1.56 Å; BN-Dissoziationsenergie = 176 kJ mol^{-1}; Rotationsbarriere ca. 12 kJ mol^{-1}; festes $H_3B{-}NH_3$ enthält Diwasserstoffbrücken, vgl. S. 178); »Trimethylaminboran« H_3BNMe_3 (Smp. 94 °C, Sdp. 171 °C); »Trimethylamintrimethylboran« Me_3BNMe_3 (Smp. 128 °C). Bezüglich der NR_3-Addukte von Bortrihalogeniden vgl. S. 1281 und S. 1284.

Außer diesen acyclischen Amminboranen kennt man auch eine Reihe cyclischer Verbindungen $(-X_2B{-}NR_2-)_n$, nämlich Derivate des »anorganischen Cyclobutans« $(H_2BNH_2)_2$ (Abb. 16.70h) (z. B. $(H_2BNMe_2)_2$: Smp. 73.5 °C, Sdp. 95 °C; $(Cl_2BNMe_2)_2$: Smp. 142 °C;

gewinnbar durch Dimerisierung von Aminoboranen), das sesselkonformierte »anorganische Cyclohexan« $(H_2BNH_2)_3$ (Abb. 16.70i) und seine Derivate (z. B. $(H_2BNH_2)_3$: Smp. 97.8 °C; $(H_2BNMe_2)_3$: Smp. 95 °C, Sdp. 80 °C bei 8 mbar; gewinnbar durch Hydrierung von $(XHBNH_2)_3$ (Abb. 16.69b) mit $NaBH_4$ bzw. durch Trimerisierung von H_2BNMe_2) und das »anorganische Polyethylen« $(H_2BNH_2)_x$ (Abb. 16.70k) (gewinnbar durch Erhitzen von $H_2BNH_2 \cdot BH_3$, vgl. Abb. 16.70g).

Aminoborane. Wie die cyclischen Borazine zeigen auch die acyclischen »Aminoborane« $X_2B{=}NR_2$ (C_{2v}-Molekülsymmetrie; trigonal-planare B- und N-Atome), die u. a. aus Amminboranen (s. oben) gemäß $X_3B{-}NR_3 \longrightarrow X_2B{=}NR_2 + RX$ in der Wärme gewinnbar sind, bezüglich ihrer Strukturen und physikalischen Eigenschaften bemerkenswerte Analogien zu den isoelektronischen Alkenen (vgl. S. 1296). Chemisch sind die BN-Verbindungen aber wiederum wesentlich reaktionsfreudiger als die entsprechenden CC-Verbindungen. So ist das »anorganische Ethylen« $H_2B{=}NH_2$ (Rotationsbarriere ca. 100 kJ mol^{-1}) monomer nur in BH_3-stabilisierter Form als Addukt $BH_2NH_2 \cdot BH_3$ (Abb. 16.70g) oder in Form von Derivaten wie $Cl_2B{=}NMe_2$, sonst nur polymerisiert als Cyclohexan- oder Polyethylen-Analoges (Abb. 16.70i, k) erhältlich.

Acyclische Aminoborane. In verschiedenen Fällen sind acyclische Aminoborane sowohl in der monomeren »Ethylen« als auch in der dimeren »Cyclobutan«-Form isolierbar. So wandelt sich etwa die monomere, flüssige, hydrolyseempfindliche Verbindung $Cl_2B{=}NMe_2$ (Smp. −43 °C) beim Stehenlassen in die dimere, feste, hydrolysebeständige Verbindung $(-Cl_2B{-}NMe_2-)_2$ um, die ihrerseits durch Erwärmen wieder rückwärts in die monomere Verbindung übergeführt werden kann. Im Gaszustand der dimeren Verbindung $(-H_2B{-}NMe_2-)_2$ liegt ein reversibles Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form vor. In einigen Fällen verwandeln sich Aminoborane auch in die Cyclotrimeren.

Cyclische Aminoborane. Polymerisationsstabiler als die acyclischen Aminoborane sind die weiter oben behandelten ringförmigen Borazine $(XBNR)_3$ (»anorganische Benzole«, »1,3,5-Triaza-2,4,6-triborinane«), die wie die Derivate des »anorganischen Cyclobutadiens« $(XBNR)_2$ (»1,3-Diaza-2,4-diboretidine«) und »anorganischen Cyclooctatetraens« $(XBNR)_4$ (»1,3,5,7-Tetraaza-2,4,6,8-tetraborocane«) zur Klasse der cyclischen Aminoborane zählen (vgl. Abb. 16.71). Sie lassen sich durch Oligomerisierung von Iminoboranen (s. unten) gewinnen. Die $(XBNR)_2$-Ringe haben bei nicht allzu sperrigen Resten X und R rhombisch-planaren Bau (C_{2v}-Molekülsymmetrie; r_{BN} ca. 1.45 Å, BNB/NBN-Winkel ca. 85/95°), die $(XBNR)_4$-Ringe wannenförmige Konformation (S_4-Molekülsymmetrie; r_{BN} abwechselnd ca. 1.40 und 1.46 Å; die kurzen BN-Bindungen verlaufen senkrecht zur Symmetrieachse, vgl. Abb. 16.75r). Bezüglich der Struktur der $(XBNR)_3$-Ringe s. weiter oben (Abb. 16.65).

Während die Borazine ein aromatisches System mit $4n+2 = 6$ π-Elektronen besitzen ($n = 1$), gilt Entsprechendes nicht für die Diazadiboretidine (4 π-Elektronen) bzw. Tetrazatetraborocane (8 π-Elektronen). Erstere Ringverbindungen lassen sich demgemäß zu Dianionen $(XBNR)_2^{2-}$ (6 π-Elektronen) reduzieren. Eine Oxidation von $(XBNR)_2$ bzw. $(XBNR)_4$ zu Dikationen $(XBNR)_2^{2+}$ ($4n+2 = 2$ π-Elektronen; $n = 0$) und $(XBNR)_4^{2+}$ (6 π-Elektronen) ist noch nicht gelungen. Ähnlich wie die Borazine vermögen auch Diazadiboretidine als π-Komplexliganden zu wirken (z. B. Bildung von $(i\mathrm{Pr}_{BN}i\mathrm{Pr})_2Cr(CO)_4$).

Derivate. Man kennt eine Reihe von Verbindungen, die sich von den cyclischen Aminoboranen durch Austausch einiger NR- oder BX-Ringglieder gegen andere Gruppen ableiten. So existieren die sauerstoffhaltigen Borazine $B_3N_2OH_5$ und $B_3NO_2H_4$ (Ersatz von NH in $B_3N_3H_6$ durch O; gewinnbar durch Reaktion von B_2H_6 mit NO; bezüglich des Endglieds $B_3O_3H_3$ vgl. S. 1289). Auch sind silicium- oder phosphorhaltige Borazine wie $B_2SiN_3Me_5Ph_2$ oder $B_2PN_3Me_5Cl$ erhältlich (Ersatz von BMe in $B_3N_3Me_6$ durch $SiPh_2$ bzw. PCl).

Darüber hinaus kennt man auch Boramide mit mehr als einer borgebundenen Aminogruppe (z. B. farbloses, flüssiges »Bis(dimethylamino)borchlorid« $(Me_2N)_2BCl$ sowie »Tris(dimethyl-

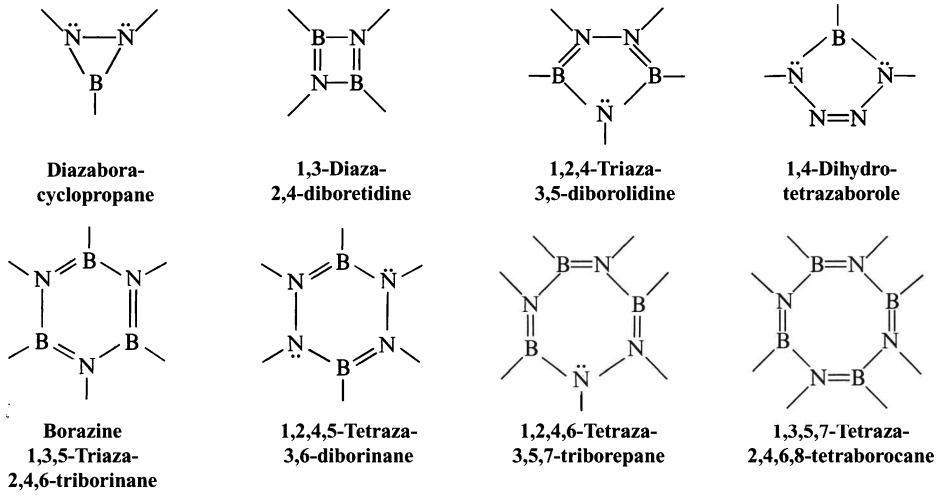


Abb. 16.71 Bor-Stickstoff Heterocyclen (wiedergegeben ist jeweils nur eine von mehreren möglichen mesomeren Grenzstrukturen)[14].

amino)boran« $B(NMe_2)_3$, das Methylderivat des in Substanz nicht isolierten Amids $B(NH_2)_3$ der Borsäure $B(OH)_3$) und solche mit mehr als einer stickstoffgebundenen Borylgruppe (z. B. »Tris(diorganylboryl)amine« $(R_2B)_3N$). Schließlich existieren Borylderivate anderer Stickstoffwasserstoffe, nämlich des Hydrazins (z. B. polymere »Bis(boryl)hydrazine« $R_2B-NH-NH-BR_2$), des Diimins (»Azoborane«, z. B. polymeres »Bis(diphenylboryl)diimin« $Ph_2B-N=N-BPh_2$; monomeres »Bis(di-*tert*-butylboryl)-diimin« $t Bu_2B-N=N-Bt Bu_2$) oder der Stickstoffwasserstoffsäure (z. B. monomeres »Diphenylborazid« $Ph_2B-N=N=N$, trimeres »Dichlorborazid« $Cl_2B-N=N=N$). Zu dieser Klasse von Verbindungen zählen auch die folgenden, in Abb. 16.71 wiedergegebenen drei-, fünf-, sechs- und siebengliederigen cyclischen Aminoborane: »Diazaboracyclopropane« (4 π-Elektronen), »1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine« (aromatisches 6 π-Elektronensystem; π-Komplexligand), »1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborinane« (8 π-Elektronen), »1,2,4,6-Tetraza-3,5,7-triborepane« (8 π-Elektronen; bisher unbekannt).

Iminoborane. Die Darstellung der Iminoborane $XB{\equiv}NR$ (X, R = H, Organyl) erfolgt u. a. gemäß Abb. 16.72 durch Gasphasenthermolyse geeigneter Amino- und Azidoborane. Aminoiminoborane $R_2N-B{\equiv}N-R$ lassen sich aus Aminoboranen auch durch Eliminierung von Halogenwasserstoff mit Basen wie $LiNR'_2$ (NR'_2 z. B. $NtBu(SiMe_3)$) gewinnen: $(R_2N)HalB=NHR \longrightarrow R_2N-B{\equiv}N-R + HHal$.

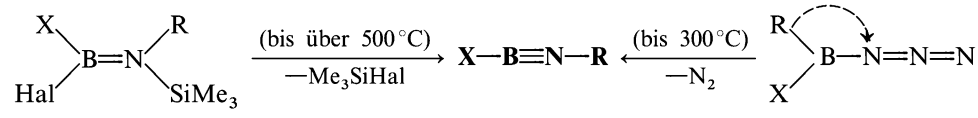


Abb. 16.72

[14] Zur Nomenklatur stickstoffhaltiger bzw. stickstofffreier Borheterocyclen nach »Hantzsch-Widman« charakterisiert man (i) »gesättigte« 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-gliederige Ringe durch die Suffixe -iridin (N-frei: -iran), -etidin (N-frei: etan), -olidin (N-frei: -olan), -inan, -epan, -ocan und (ii) maximal konjugierte »ungesättigte« 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-gliederige Ringe durch die Suffixe -iren, -et, -ol, -inin, -epin, -ocin (hydrierte Doppelbindungen werden in letzteren Fällen durch Präfixe wie Dihydro-, Tetrahydro- angezeigt). Für Beispiele vgl. Abb. 16.71, Abb. 16.88, ferner S. 1291, 1295, 1306, 1312. $(XB{\equiv}O)_3$, $(XB{\equiv}PX)_3$, $(XAl{\equiv}NX)_3$ usw. (S. 1291, 1312, 1340) bezeichnet man auch als »Boroxine«, »Borphosphine«, »Alazine« usw.

Eigenschaften. Bezüglich der Strukturen (s. unten) und physikalischen Eigenschaften bestehen deutliche Parallelen zwischen den Iminoboranen und den isoelektronischen Acetylenen. Chemisch sind erstere erwartungsgemäß wesentlich reaktiver als letztere. So treten die Iminoborane XB≡NR wie die Aminoborane $X_2B{=}NR_2$ (s. oben) normalerweise nicht monomer, sondern oligo- oder polymer auf. Allerdings wächst die kinetische Stabilität hinsichtlich ihrer Oligo- bzw. Polymerisierung mit der Sperrigkeit der bor- und stickstoffgebundenen Substituenten X und R.

Dementsprechend ist das »anorganische Acetylen« HB≡NH extrem polymerisationslabil[15], und die Metastabilität, d. h. die Temperatur, bei der Iminoborane noch gehandhabt werden können, steigt für Iminoborane in folgender Richtung: MeB≡NMe/EtB≡NEt (Me = CH_3, Et = CH_2Me; langsame Polymerisation bei −90 °C), *i*BuB≡NiBu (*i*Bu = CH_2CHMe_2), *i*PrB≡N*i*Pr (*i*Pr = $CHMe_2$), *t*BuB≡N*t*Bu/tmpB≡N*t*Bu (*t*Bu = CMe_3; tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$; handhabbar bei 0 °C), $(Me_3Si)_3CB{\equiv}NSiMe_3$/$tBu_3SiB{\equiv}NSiMe_3$ (stabil bis 300 °C).

Strukturen. Iminoborane sind wie die isoelektronischen Acetylene linear gebaut und weisen kurze, für BN-Dreifachbindungen charakteristische BN-Abstände (Abb. 16.65) auf wie z. B. in Abb. 16.73.

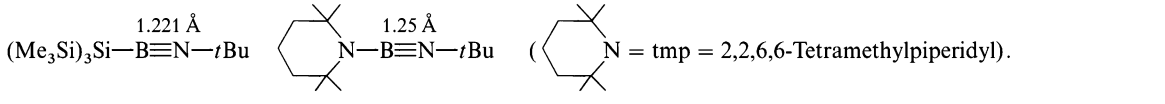


Abb. 16.73

Ähnlich wie in organischen Inaminen [$\rangle\ddot{N}{-}B{\equiv}N{-} \longrightarrow \rangle N{=}C{=}\ddot{C}{-}$] ist auch in »anorganischen Inaminen« [$\rangle\ddot{N}{-}B{\equiv}N{-} \longrightarrow \rangle N{=}B{=}\ddot{N}{-}$] die zentrale BN-Einfachbindung aufgrund der möglichen π-Elektronenresonanz etwas verkürzt, die BN-Dreifachbindung etwas verlängert (Bezugswerte für B−N/B=N/B≡N: 1.58/1.37/1.22 Å)[16].

Oligomerisierung. Die thermische Stabilisierung der Iminoborane XB≡NR erfolgt, falls die Substituenten X und R wie im Falle von MeB≡NMe, EtB≡NEt, *i*BuB≡N*i*Bu, *i*PrB≡N*i*Pr nicht zu sperrig sind, auf dem Wege über Cyclodimere (Abb. 16.74l) (vgl. Diazadiboretidine, oben) und Bicyclotrimere (Abb. 16.74m) (»Dewar-Borazine«, Derivate des »anorganischen Dewar-Benzols«) unter Bildung von Cyclotrimeren (Abb. 16.74n) (vgl. Borazine, oben; im Falle von EtB≡NEt und *i*BuB≡N*i*Bu entstehen zudem polymere Produkte).

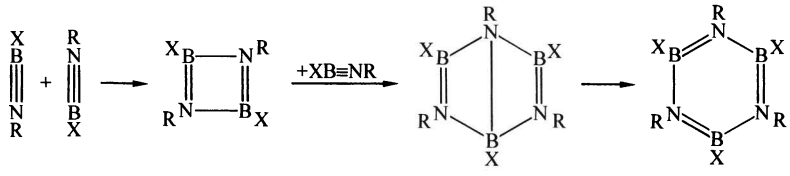
Sind demgegenüber die Reste X und R sperrig, so bleibt die thermische Oligomerisierung der Iminoborane wie im Falle von *t*BuB≡N*t*Bu oder tmpB≡N*t*Bu beim Cyclodimeren (Abb. 16.74l) stehen. In Einzelfällen (z. B. Oligomerisierung von *i*PrB≡N*t*Bu) bilden sich statt der Borazine die Dewar-Borazine (Abb. 16.74m) als Thermolyseendprodukte[17]. Da die Cyclodimeren (Abb. 16.74l) in Abwesenheit von Iminoboranen nicht in Cyclotrimere übergehen, lassen

---

[15] Matrixisoliertes monomeres HB≡NH. Gasförmiges »Iminoboran« HB≡NH entsteht als Produkt der Photolyse von »Amminboran« $H_3B{-}NH_3$ (vgl. Gleichung (16.26)) und lässt sich vor seiner Polymerisierung in Anwesenheit von viel Inertgas durch rasches Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Heliums als metastabile Substanz in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Es hat – laut Schwingungsspektrum – linearen Bau mit starker BN-Bindung (Abstand – laut ab initio Berechnung – 1.196 Å). Für die Dimerisierungsbarriere der Reaktion $2\,HB{\equiv}NH \longrightarrow (-HB{=}NH-)_2$ + 386 kJ berechnen sich 96.3 kJ mol^{-1}.

[16] Bei Betrachtungen der Bindungsabstände ist zu berücksichtigen, dass sich der Atomradius mit abnehmender Koordinationszahl der Atome verkleinert. Er muss somit in Verbindungen $\rangle N{-}B{\equiv}N{-}$(zweizähliges Bor) kleiner sein als in Amminboranen $\rangle B{-}N\langle$ (vierzähliges Bor ca. 0.88 Å) oder in Bororganylen $\rangle B{-}C\langle$ (dreizähliges Bor; ca. 0.82 Å).

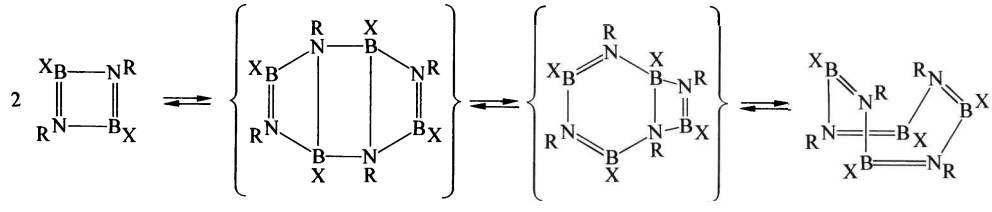
[17] Die Dewar-Borazine $(RBNR)_3$ (Abb. 16.74m) haben eine nicht planare Struktur: C_s-Molekülsymmetrie; trapezoidförmige Ringe mit gemeinsamer langer Kante (ca. 1.75 Å) und kurzer gegenüberliegender Kante (ca. 1.35 Å); der Winkel zwischen den Ringen beträgt ca. 115°. Die Dewar-Borazine stellen fluktuierende Moleküle dar (Wanderung der zentralen langen Bindung von Paar zu Paar gegenüberliegender BN-Gruppen).



(l) $B_2N_2R_2X_2$ (m) $B_3N_3R_3X_3$ (n) $B_3N_3R_3X_3$

Abb. 16.74

sie sich bei ausreichender katalytischer Beschleunigung der Iminoboran-Dimerisierung (z. B. mit *t*BuCN) selbst im Falle wenig sperriger Iminoborane (z. B. *i*PrB≡N*i*Pr) als Reaktionsendprodukte erhalten. Sie können ihrerseits einer reversiblen Dimerisierung zu Cyclotetrameren (Abb. 16.75r) der Iminoborane (»Tetrazatetraborocane«) unterliegen, wobei möglicherweise die Aminoborane (Abb. 16.75o und p) als Zwischenstufen gebildet werden. Z. B. liegt das Gleichgewicht: $2\,(i\text{PrBN}i\text{Pr})_2 \rightleftarrows (i\text{PrBN}i\text{Pr})_4$ bei 20 °C auf der rechten, bei 100 °C auf der linken Seite; es stellt sich jedoch bei Raumtemperatur sehr langsam ein (sperrige substituierte Iminoborandimere wie $(t\text{BuBN}t\text{Bu})_2$ dimerisieren nicht, weniger sperrig substituierte Iminoborantetramere wie $(t\text{BuBNMe})_4$ spalten nicht in Iminoborandimere auf).



(l) $B_2N_2R_2X_2$ (o) $B_4N_4R_4X_4$ (p) $B_4N_4R_4X_4$ (r) $B_4N_4R_4X_4$

Abb. 16.75

Reaktivität. Iminoborane [XB=$\ddot{\text{N}}$R $\rightleftarrows$ XB≡NR] weisen gegenüber vielen Reagenzien eine ähnliche Reaktivität wie Iminosilane [X_2Si=$\ddot{\text{N}}$R $\rightleftarrows$ X_2Si≡NR] auf (»Schrägbeziehung«). So reagieren sie wie letztere mit vielen Verbindungen R–X (z. B. H–X, $\rangle$B–X oder $\rangle$Si–X; X u. a. Hal, Pseudohal, OR, SR, NR_2, Organyl) unter Insertion in die R–X-Einfachbindung. Darüber hinaus beobachtet man gemäß Abb. 16.76 En-Reaktionen (z. B. mit Aceton) und Cycloadditionen des Typs [2 + 2] (z. B. mit nicht enolisierbaren Aldehyden und Ketonen oder Ketiminen sowie mit CO_2 und verwandten Heterokumulenen), des Typs [3 + 2] (z. B. mit organischen Aziden) oder des Typs [4 + 2] (z. B. mit Cyclopentadien).

Auch eine Bildung von Iminoboran-Metallkomplexen wird beobachtet (vgl. Abb. 16.76). Demgegenüber neigen Iminoborane XB≡NR anders als Iminosilane nicht zur Addition von Donoren (Lewis-Basen). Somit stellen sie schwächere Lewis-Säuren als letztere dar. Auch Akzeptoren (Lewis-Säuren) addieren sich in der Regel nicht an Iminoborane XB≡NR. Eine Ausnahme bilden die Aminoiminoborane R_2N–B≡NR, die Lewis-Säuren wie $AlCl_3$, $AlBr_3$, $GaCl_3$, $Cr(CO)_5$, $PdCl_2$, HgI_2, Organyl- oder Silylkationen (aus RI, $ROSO_2CF_3$, Me_3SiI) leicht anlagern, wobei sich Derivate des mit Allen $H_2C{=}C{=}CH_2$ isoelektronischen Kations $[H_2N{=}B{=}NH_2)^+$ (»anorganisches Allen«, s. unten) bilden.

Aminoboran-Kationen. Bei der Einwirkung von Ammoniak auf Diboran kann sich unter geeigneten Bedingungen das Boronium-Ion $H_2B(NH_3)_2^+$ (»Diamminboronium«, »anorganisches Propan«; vgl. S. 1253) bilden, dessen (formale) Wasserstoffeliminierungsprodukte gemäß Reaktionsgleichung (16.27) das Borenium-Ion $HB(NH_2)(NH_3)^+$ (»Amminaminoborenium«, »anorga-

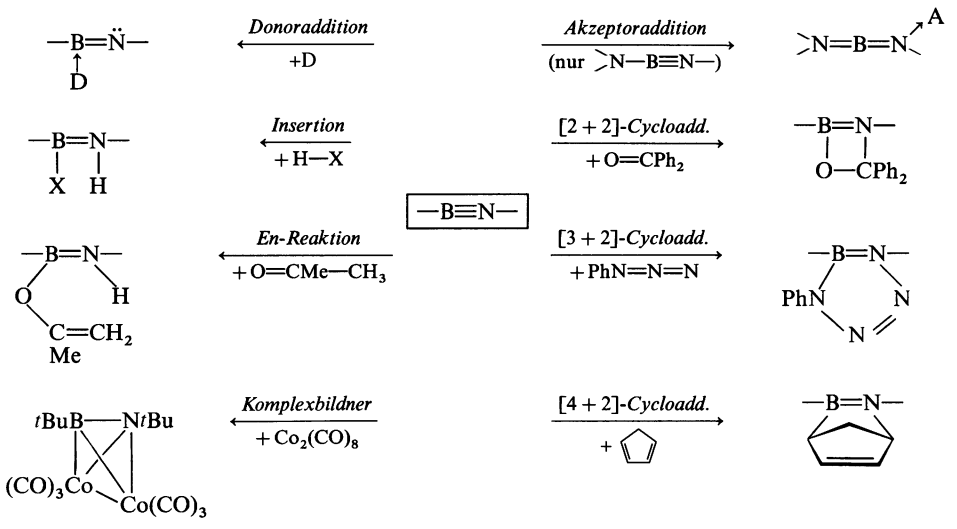


Abb. 16.76

nisches Propen«) und das Borinium-Ion $B(NH_2)_2^+$ (»Diaminoborinium«, »anorganisches Allen«) sind (vgl. hierzu auch Reaktionsgleichung (16.26))[18].

$$\tfrac{1}{2}\,B_2H_6 \xrightarrow[-\,BH_4^-]{+\,NH_3} \underset{\text{Beispiel eines »Boronium-Ions«}}{[H_3N\text{-}B(H)\text{-}NH_3]^+} \xrightarrow{-\,H_2} \underset{\text{Beispiel eines »Borenium-Ions«}}{[H_2N{=}B(H){-}NH_3]^+} \xrightarrow{-\,H_2} \underset{\text{Beispiel eines »Borinium-Ions«}}{[H_2N{=}B{=}NH_2]^+} \qquad (16.27)$$

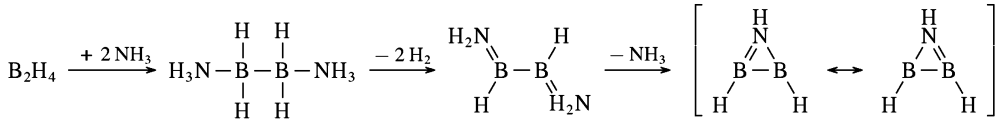
Letztere beiden Ionen mit (polymerisationslabilen) Aminoboran-Gruppierungen lassen sich – in Anwesenheit von Gegenionen geringer Lewis-Basizität wie $AlCl_4^-$, $CF_3SO_3^-$ – erwartungsgemäß nur bei Vorliegen sperriger Substituenten »isolieren«, z. B.: $[R_2N{=}BPh{-}py]^+$, $[Me_2N{=}B(NMe_2){-}py]^+$, $[R_2N{=}B{=}NEt_2]^+$, $[R_2N{=}B{=}NR_2]^+$ (py = Pyridin C_5H_5N; R_2N = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$; vgl. S. 1305). Die Borenium- und Borinium-Salze entstehen u. a. aus Bis(amino)borhalogeniden $(R_2N)_2BHal$ in Anwesenheit von Lewis-Säuren wie $AlHal_3$ oder Lewis-Basen wie Pyridin ($(R_2N)_2BHal + AlHal_3 \longrightarrow [(R_2N)_2B] + [AlHal_4]^-$; $(R_2N)_2BHal + py \longrightarrow [(R_2N)_2Bpy] + Hal^-$) und enthalten »trigonal-planares« bzw. »lineares« Bor (in letzterem Falle stehen die beiden R_2N-Ebenen analog den R_2C-Ebenen in Allenen $R_2C{=}C{=}CR_2$ senkrecht aufeinander). Ihre Lewis-Acidität wächst mit abnehmender Sperrigkeit der bor- und stickstoffgebundenen Substituenten. Die Addition von neutralen Donatoren D führt, ausgehend von den Borinium-Ionen $(R_2N)_2B^+$, über die Borenium-Ionen $(R_2N)_2BD^+$ zu den Boronium-Ionen $(R_2N)_2BD_2^+$.

Niedrigwertige Bor-Stickstoff-Verbindungen

Bor(II)-amide und -imide. Dem Addukt $BH_3 \cdot NH_3$ (»anorganisches Ethan«, »Amminboran«) des »Bor(III)-hydrids« BH_3 entspricht das – in Form von Derivaten wie $B_2H_4 \cdot 2$ Pyridin existierende (S. 1253) – Addukt $B_2H_4 \cdot 2\,NH_3$ (»anorganisches Butan«, »Bis(ammin)diboran(4)«) des »Bor(II)-hydrids« B_2H_4. Die Eliminierung von 2 Molen Wasserstoff aus $B_2H_4 \cdot 2\,NH_3$ führt zum

[18] Man bezeichnet Monokationen mit Bor der Koordinationszahl vier ($X_2BD_2^+$; tetraedrisches Bor), drei (X_2BD^+; trigonal-planares Bor) bzw. zwei (X_2B^+; lineares Bor) als »Boronium«-, »Borenium«- bzw. »Borinium-Ionen« (D jeweils Donator; X = H, Organyl, Hal, OR, NR_2 usw.).

Bor(II)-amid »Bis(amino)diboran(4)« $B_2H_2(NH_2)_2$ (»anorganisches Butadien«), das in Form zahlreicher Derivate $B_2X_2(NR_2)_2$ (X z. B. Alkyl, Aryl, Halogen, OR, NR_2) gewonnen werden kann (vgl. hierzu Gleichung (16.28) sowie Gleichung (16.26)). Weitere Eliminierung von 2 Molen Wasserstoff liefert das acyclische Bor(II)-imid »Bis(imino)diboran(4)« HN≡B−B≡NH (bisher auch in Form von Derivaten unbekannt; vgl. Bor(II)-oxid, S. 1287), während die intramolekulare Eliminierung von 1 mol Ammoniak aus $B_2H_2(NH_2)_2$ das cyclische Bor(II)-imid »Azadiboracyclopropan« (»Azadiboriridin«) $B_2H_2(NH)$ liefert (bisher nur in Form von Derivaten bekannt).



(16.28)

Aminoderivate des Diborans B_2H_4 (Oxidationsstufe des Bors: +II) werden mit Vorteil durch Dehalogenierung von Aminoborhalogeniden $(R_2N)XBHal$ mit Alkalimetallen oder durch Substituentenaustausch in Diborverbindungen wie B_2Cl_4 oder $B_2(NMe_2)_4$ gewonnen (s. Abb. 16.77).

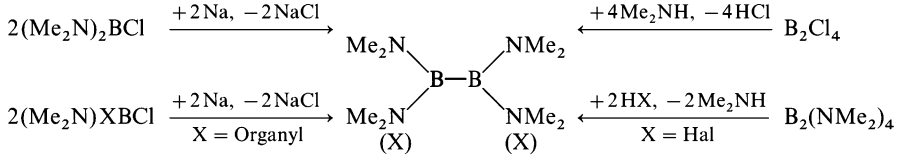


Abb. 16.77

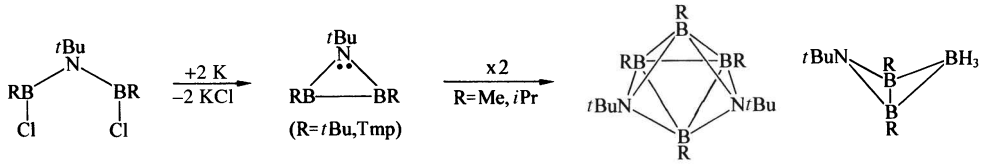
Die farblosen Verbindungen sind teils flüssig, (z. B. »Tetrakis(dimethylamino)diboran(4)« $B_2(NMe_2)_4$; Smp. −33.0 Sdp. 206 °C), teils fest (»Dibrom- bzw. Diphenyl-bis(dimethylamino)diboran(4)« $B_2Br_2(NMe_2)_2$, $B_2Ph_2(NMe_2)_2$) und weisen ein nicht-planares zentrales Atomgerüst mit planaren B- und N-Atomen auf (Winkel zwischen den B-Ebenen 60–90 °). Im Falle von $(Me_2N)XB{-}BX(NMe_2)$ (X = Organyl, Halogen) entsprechen die BN-Abstände mit ca. 1.38 Å Doppelbindungen, die BB-Abstände mit ca. 1.70 Å Einfachbindungen.

Die Thermostabilität der Bis(amino)- und insbesondere der Tetrakis(amino)diborane(4) ist – wohl als Folge der starken $p_\pi p_\pi$-Rückbindungen – vergleichsweise hoch ($B_2(NMe_2)_4$ gehört zu den beständigsten Derivaten des in freier Form instabilen Diborans(4)). Protonenaktive Stoffe HX (X z. B. NR_2, NHR, OH, OR, Hal) reagieren mit den Bor(II)-amiden unter Substitution der Aminogruppen durch X. So lässt sich etwa $B_2(NMe_2)_4$ mit HCl in $B_2Cl(NMe_2)_3$, $B_2Cl_2(NMe_2)_2$ und B_2Cl_4 überführen (z. B. $B_2(NMe_2)_4 + 8\,HCl \longrightarrow B_2Cl_4 + 4\,Me_2NH_2Cl$). Auch die Einwirkung von $BHal_3$ auf $B_2(NMe_2)_4$ führt zum NMe_2/Hal-Austausch ($B_2(NMe_2)_4 + BHal_3 \longrightarrow B_2Hal_2(NMe_2)_2 + (Me_2N)_2BHal$). Bei der Reduktion von $(Me_2N)PhB{-}BPh(NMe_2)$ mit Lithium in Tetrahydrofuran entsteht unter Verkürzung der BB- und Verlängerung der BN-Bindung das Dianion $[(Me_2N)PhB{=}BPh(NMe_2)]^{2-}$ ($d_{BB}/d_{BN}/\sphericalangle NBBN$ = 1.714 Å/1.399 Å/88.7° in $B_2Ph_2(NMe_2)_2$ und 1.63 Å/1.56 Å/0° in $B_2Ph_2(NMe_2)_2^{2-}$). Andererseits führt die Einwirkung von Alkalimetallen auf $B_2Cl_n(NMe_2)_{4-n}$ ($n = 1, 2$) zum Halogenentzug.

Aminoderivate acyclischer Polyborane B_nH_{n+2} (Oxidationsstufe des Bors: unterhalb +II) entstehen durch Enthalogenieren eines Gemischs von $(R_2N)_2BCl$ und R_2NBCl_2 mit flüssiger K/Na-Legierung in Kohlenwasserstoffen. Die gebildeten Aminoderivate $B_n(NMe_2)_{n+2}$ (n = 3–8) der in freier Form unbekannten Borhydride B_nH_{n+2} sind vergleichsweise thermostabil und lassen

sich unter vermindertem Druck destillieren ($(Me_2N)_2B-(BNMe_2)p-B(NMe_2)_2$ mit $p = 1$: farblose Festsubstanz, Smp./Sdp. = 43 °C/85–88 °C bei 0.8 mbar; mit $p = 2$: farblose Festsubstanz, Smp. 98–100 °C; mit $p = 3$–6: gelbe bis rote Verbindungen).

Derivate des Azadiboracyclopropans B_2NH_3; (Oxidationsstufe des Bors: +II) bilden sich durch Enthalogenierung von Diborylaminen tBuN(BClR)$_2$ mit einer Kalium/Natrium-Legierung in Hexan als reaktive »aromatische« 2 π-Elektronensysteme (Abb. 16.78a). Sie sind nur bei sperriger Ringsubstitution unter Normalbedingungen isolierbar und dimerisieren andernfalls zu verzerrt oktaedrisch gebauten »Diazahexaboranen(6)« (Abb. 16.78b) (*nido*-Cluster mit 4×2 (B) + 2×4 (N) = 16 = ($2n + 4$) Elektronen: entkappte trigonale Bipyramide). Auch addieren die »Lewisbasischen« Azadiboracyclopropane leicht Monoboran(3) BH_3 unter Bildung von »Azatetraboranen(6)« (Abb. 16.78c).



(a) R_2B_2NtBu (b) $R_4B_4(NtBu)_2$ (c) $R_2B_2NtBu(BH_3)$

Abb. 16.78

Bor(I)-amide. Ähnlich wie das »Bor(II)-hydrid« $(BH_2)_2$ (»Diboryl«) werden auch die »Bor(I)-hydride« $(BH)_n$ (»Oligoborylene«) nach Substitution der H-Atome durch Aminogruppen isolierbar. Man gewinnt die Aminoderivate $B(NR_2)_n$ der Oligoborylene (Verbindungen mit n = 2–8 teils isoliert, teils nur massenspektrometrisch nachgewiesen) durch Enthalogenierung von $(R_2N)BX_2$ oder $(R_2N)XB-BX(NR_2)$ (X = Cl, Br) mit Na/K-Legierung in Hexan:

$$n\,(R_2)NBX_2 + 2n\,K \longrightarrow B_n(NR_2)_n \longleftarrow {}^{n}/_{2}\,(R_2N)XB-BX(NR_2) + n\,K.$$

Farblose, bisher nicht in reiner Form isolierte, Bis(amino)-diborane(2) (Abb. 16.79d) (»Diborene«) mit zentralem B_2-Cluster (lineare NBBN-Gruppe; ν_{BB} (Raman) um 1450 cm^{-1}) entstehen aus $(R_2N)_2B_2X_2$ neben höheren Bor(I)-Amiden (s. unten). Das farblose, flüssige, ebenfalls nicht rein isolierte, Tris(diethylamino)-cyclotriboran(3) (Abb. 16.79e) mit zentralem B_3-Cluster ist luftempfindlich (Oxidation zum Boroxin $B_3O_3(NEt_2)_3$) und lagert sich bei thermischer Belastung in $B_n(NEt_2)_n$ (n = 4–6) um. Unter den Bor(I)-amiden mit zentralem B_4-Cluster besitzt blaues, bei 108 °C schmelzendes Tetrakis(diisopropylamino)-cyclotetraboran(4) $B_4(NiPr_2)_4$ (Abb. 16.79f) »klassischen Bau« mit einem gefalteten B_4-Ring (D_{2d}-Symmetrie; BB-/BN-Abstände 1.71/1.40 Å; ∢BBBB 59.3°), gelbes, bei 292 °C schmelzendes Tetrakis(tetramethylpiperidino)-tetrahedro-tetraboran(4) $B_4(NTmp_2)_4$ (Abb. 16.79g) »nichtklassischen Bau« mit einem B_4-Tetraeder (Td-Symmetrie; BB-Abstände 1.70 (2×), 1.77 (4×); BN-Abstände 1.45 Å). Die orangegelben Hexakis(amino)-cyclohexaborane(6) $B_6(NR_2)_6$ (h) mit einem »klassisch sesselkonformierten« B_6-Cluster sind isoelektronisch mit den sesselkonformierten »Radialen« $C_6(=CHMe)_6$ (D_{3d}-Symmetrie: BB/BN-Abstände der Me-Verbindung 1.72/1.40 Å). »Nicht klassisch« gebaute Hexakis(amino)-hexaborane weisen offensichtlich keine Struktur (Abb. 16.79i) mit oktaedrischem B_6-Cluster, sondern die Struktur (Abb. 16.79k) mit planar-rautenförmigem B_4-Cluster auf, an den je zwei $B(NR_2)_2$- und NR_2-Gruppen gebunden sind ($B(NR_2)_2$ ober- und unterhalb der Ringebene), wobei die Atome der B_4-Raute durch 2 π- und 6 σ-Elektronen verknüpft vorliegen. So führt die Umsetzung einer Mischung aus $(Me_2N)BCl_2$ und $(Me_2N)_2B_2Cl_2$ mit Na/K in Hexan zum farblosen, bei 105 °C schmelzendem Isomeren (Abb. 16.79k) des bereits erwähnten Cyclohexaborans $B_6(NMe_2)_6$ (Abb. 16.79h). Es lässt sich mit Li in $MeOCH_2CH_2OMe$

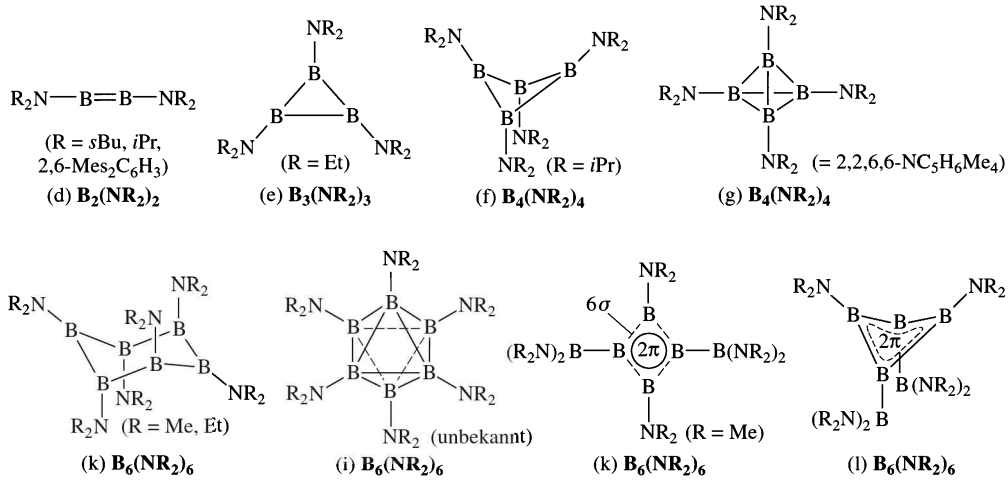


Abb. 16.79

bei 25 °C zum »klassisch gebauten« Dianion (Abb. 16.79l) reduzieren (Reoxidation mit C_2Cl_6 möglich; die Atome des gefalteten B_4-Rings werden durch 2 π- und 8 σ-Elektonen verknüpft) sowie mit Et_2NBCl_2 zu einem Heptakis(amino)heptaboran $B_7(NR_2)_7 = B_4(NEt_2)[B(NMe)_2]_3$ (Struktur analog Abb. 16.79k) umsetzen.

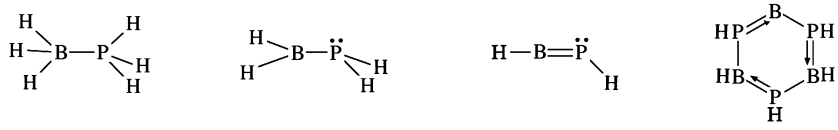
Bisher unbekannt sind Aminoderivate $B(NR_2)$ des Borylens. Man kennt jedoch Aminoborylen-Metallkomplexe $[L_nM{=}B{-}N(SiMe_3)_2 \rightleftharpoons L_nM{=}B{=}N(SiMe_3)_2]L_nM$ z. B. $(CO)_4Fe$, $(CO)_5Cr$, $(CO)_4W$, $Cp(CO)_2V$), die sich durch Salzeliminierung (z. B. $Na_2M(CO)_n + (Me_3Si)_2NBCl_2$) oder durch photoinduzierte $B(NR_2)$-Übertragung ausgehend von $(CO)_5CrBN(SiMe_3)_2$ gewinnen lassen.

1.7 Phosphorverbindungen des Bors

Überblick. Dem Bornitrid BN entspricht das »Borphosphid« BP, den Ammin-, Amino-, Iminoboranen sowie Borazinen mit BN-Gruppen (vgl. S. 1298) entsprechen die »Phosphan«-, »Phosphino«-, »Phosphiminoborane« sowie »Borphosphine« mit homologen BP-Gruppen (BP ist isoelektronisch mit CSi bzw. AlN)[19] (s. Abb. 16.80).

Ihre Eigenschaften unterscheiden sich zum Teil von denen der analogen BN-Verbindungen. So ist die BP-Bindung der Phosphanborane weniger polar als die BN-Bindung der Amminborane, da Bor und Phosphor etwa gleiche Elektronegativitäten aufweisen (EN für B/N/P = 2.0/3.0/2.1). Auch bedingt die hohe Inversionsbarriere des dreibindigen Phosphors (z. B. PH_3: 155 kJ mol^{-1}), verglichen mit der des dreibindigen Stickstoffs (z. B. NH_3: 24.5 kJ mol^{-1}), eine von der planaren Konfiguration der Aminoborane (C_{2v}-Molekülsymmetrie) abweichende nichtplanare Molekülkonfiguration der Phosphinoborane (C_s-Molekülsymmetrie; planare B-, pyramidale P-Atome; für H_2BPH_2 ber. Faltungswinkel 70°). Der durch $p_\pi p_\pi$-Rückbindungen in »planaren« Phosphinoboranen erzielbare Energiegewinn $>B-\ddot{P}< \longleftrightarrow >B{=}P<$ ist also kleiner als der zur Einebnung »pyramidalen« Phosphors aufzuwendende Energiebetrag. Allerdings wird

[19] Man kennt auch Arsenverbindungen BAs (Zinkblende-Struktur, Halbleiter, Reaktion mit Phosphiden bzw. Arseniden zu Salzen, welche die Ionen $[P{=}B{=}As]^{3-}$ (»Phosphidoarsenidoborat«) und $[As{=}B{=}As]^{3-}$ (»Diarsenidoborat«) mit r_{BAs} = 1.87 Å enthalten) und $B_{12}As_2$ (vgl. S. 1219). Darüber hinaus existieren »Arsanborane« wie H_3BAsMe_3 (farblose Festsubstanz, Smp. 74.5 °C, Zers.) und $(H_2BAsMe_2)_3$ (Smp. 50.6 °C) sowie »Arsinoborane« wie Ph_2BAsPh_2 (Smp. 202–204 °C). Antimonverbindungen. Die Existenz eines »Borantimonids« BSb (»Antimonborids«; EN für B/Sb = 2.0/1.8) ist unsicher. Man kennt »Stibanborane« wie H_3BSbMe_3 (Smp. −35 °C, Zers.) und »Stibinoborane« wie H_2BSbMe_2 (oberhalb −78 °C instabil).



Phosphanboran (d_{BP} = 1.93 Å)

Phosphinoboran („*Phosphanylboran*") (d_{BP} = 1.89 ± 0.05Å)

Phosphiminoboran („*Phosphandiylboran*") (d_{BP} ca. 1.75 Å)

Borphosphin (d_{BP} ca. 1.84 Å)

Abb. 16.80

die Inversionsbarriere des Phosphors als Folge der »mesomeren« Stabilisierung der planaren Konfiguration verkleinert und beträgt für H_2BPH_2 – laut Rechnung – nur ca. 34 kJ mol^{-1}. Erst zwei an Phosphor gebundene Borylgruppen liefern durch Ausbildung von π-Rückbindungen so viel Energie ($H_2B{=}PH{-}BH_2 \rightleftharpoons H_2B{-}PH{=}BH_2$), dass der Phosphor meist seine pyramidale zugunsten einer planaren Konfiguration aufgibt. Demgemäß sind etwa Derivate des Borphosphins $(HBPH)_3$ analog den Borazinen planar (D_{3h}-Molekülsymmetrie, gleichlange, verkürzte BP-Bindungen). Über die Phosphiminoborane, die wohl – anders als die linearen Iminoborane – nicht linear strukturiert sind, liegen bisher keine experimentellen Befunde vor.

Borphosphide, Phosphidoborate.[19] Bor bildet mit Phosphor die binären Verbindungen BP und $B_{12}P_2$. Das »Monobormonophosphid« BP (rotbraun; $\Delta H_f = -80\,kJ\,mol^{-1}$) weist wie kubisches Bornitrid eine von elementarem Silicium ableitbare Zinkblende-Struktur auf (r_{BP} = 1.96 Å) und ist analog diesem ein Hochtemperatur-Halbleiter (vgl. S. 1670; eine dem hexagonalen Bornitrid entsprechende graphitanaloge BP-Modifikation ist unbekannt). Das aus den Elementen bei 900–1100 °C gewinnbare Phosphid ist gegen Luftoxidation bis ca. 1100 °C beständig (Chlorierung mit Cl_2 ab 500 °C) und wird von Säuren oder Basen selbst in der Hitze nicht angegriffen (hydrolytischer Abbau von BP erfolgt mit geschmolzenem Natriumhydroxid). Mit Alkalimetallphosphiden M^I_3P reagiert es zu »Phosphidoboraten«, z. B. BP + $K_3P \longrightarrow K_3BP_2$ (das Anion BP_2^{3-} ist linear gebaut und enthält BP-Doppelbindungen: $[P{=}B{=}P]_3^-$; r_{BP} = 1.767 Å). Unter hohem Druck zersetzt sich BP bis 2500 °C nicht; im Vakuum geht es ab 1100 °C unter Abgabe von Phosphor in das »borreiche Phosphid« $B_{12}P_{1.8-2.0}$ über (bezüglich der Struktur vgl. S. 1221).

Phosphanborane. Wie im Falle der Amminborane kennt man auch im Falle der Phosphanborane[19] acyclische und cyclische Verbindungen X_3BPR_3 und $(X_2BPR_2)_n$ (X, R = H, Organyl, Halogen usw.), z. B.: H_3BPH_3 (farblose Kristalle, die ab 0 °C in B_2H_6 sowie PH_3 zerfallen und im abgeschmolzenen Rohr bei 37 °C flüssig werden; r_{BP} = 1.937 Å), H_3BPMe_3 (Smp. 103.5 °C), $H_3BPH_2PH_2BH_3$ (fest bei −78 °C; oberhalb −78 °C Dissoziation in B_2H_6 und P_2H_4), $(I_2BPPh_2)_2$ (Smp. 194 °C; nicht planarer viergliederiger B_2P_2-Ring), $(H_2BPMe_2)_3$ (Smp. 85–86 °C; sesselkonformierter sechsgliederiger B_3P_3-Ring), $(H_2BPMe_2)_4$ (Smp. 161 °C; gewellter achtgliederiger B_4P_4-Ring). Die acyclischen Verbindungen gewinnt man aus den Boran- und Phosphankomponenten, die cyclischen u. a. durch Oligomerisierung von Phosphinoboranen. Die Dissoziationsstabilität acyclischer Addukte X_3BPR_3 ist für X = H größer als für X = CH_3 (vorwiegend sterischer Effekt; Me_3BPH_3 ist anders als H_3BPH_3 unter Normalbedingungen nicht gewinnbar) und für R = H kleiner als für R = CH_3 (vorwiegend induktiver Effekt; H_3BPMe_3 ist stabiler als H_3BPH_3). Die Stabilität der acyclischen Komplexe X_3BEMe_3 mit X = H, CH_3 sinkt andererseits in Richtung $X_3BPMe_3 > X_3BNMe_3 > X_3BAsMe_3 > X_3BSbMe_3$, die der cyclischen Komplexe $(X_2BEMe_2)_n$ in Richtung $(X_2BNMe_2)_n > (X_2BPMe_2)_n > (X_2BAsMe_2)_2 > (X_2BSbMe_2)_2$ (das Stibinoboran H_2BSbMe_2 zeigt keine Oligomerisierungstendenz)[19].

Phosphinoborane. Acyclische Phosphinoborane[19] X_2BPR_2 gewinnt man durch Eliminierung von RX aus Phosphanboranen X_3BPR_3 oder – einfacher – durch Metathese aus Borhalogeniden

X_2BHal und Lithiumphosphiden $LiPR_2$:

$$X_2BHal + LiPR_2 \longrightarrow X_2BPR_2 + LiHal. \tag{16.29}$$

Sie neigen wie die Aminoborane zur Oligomerisierung (H_2BPMe_2 tri- und tetramerisiert bei Raumtemperatur in einigen Stunden vollständig). Trägt Bor organische oder elektronenliefernde bzw. Phosphor sperrige organische oder elektronenziehende Gruppen, so werden die Phosphinoborane polymerisationsstabil (z. B. Me_2BPH_2: Smp. ca. 50 °C; Ph_2BPPh_2: Smp. 234 °C; $(Me_2N)_2BPEt_2$: farblose Flüssigkeit). P-Substituenten R, die wie Mesityl = Mes oder *tert*-Butyl = *t*Bu sperrig bzw. wie Li elektronenschiebend sind, führen zu einer Planarisierung des Phosphors und damit zu einer planaren X_2BPR_2-Molekülstruktur mit kurzen BP-Abständen (z. B. $Mes_2B{=}PMes_2$ bzw. $Mes_2B{=}PMes[Li(OEt_2)_2]$: r_{BP} = 1.839 bzw. 1.823 Å; Faltungswinkel ca. 0°). B-Substituenten X, die wie NR_2 elektronenliefernd sind, bewirken als Folge der Auffüllung des p-Orbitals des Bors mit Elektronen lange BP-Abstände und damit eine starke Pyramidalisierung des Phosphors (z. B.: tmpClB−PHMes: r_{BP} = 1.948 Å; Faltungswinkel 71°; tmp = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl $Me_4C_5H_6N$, vgl. S. 1305). Bor kann auch mehrere Phosphinogruppen tragen wie im Falle des aus BCl_3 und $NaPH_2$ zugänglichen Tetraphosphinoborats $Na[B(PH_2)_4]$ (Umwandlung in das Diborat $Na[(H_2P)_3B{-}PH_2{-}B(PH_2)_3]$ und das Boranaddukt $Na[B(PH_2 \cdot BH_3)_4]$ möglich).

Cyclische Phosphinoborane $(XBPR)_n$ werden mit Vorteil durch Metathese aus Bordihalogeniden $XBHal_2$ und Lithiumphosphiden LiHPR gewonnen, schematisch:

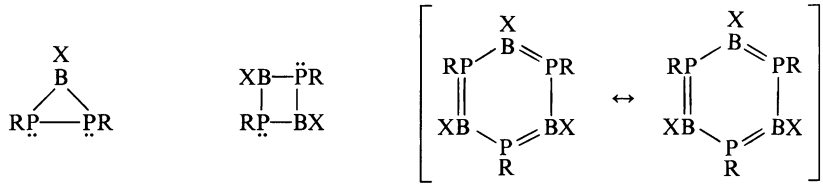
$$n\,XBHal_2 + n\,Li_2PR \longrightarrow (XBPR)_n + 2n\,LiHal. \tag{16.30}$$

Man setzt hierzu 2 Moläquivalente LiHPR ein, wobei zunächst gemäß (16.29) das acyclische Phosphinoboran XHalB−PHR gebildet wird, das in Anwesenheit der Base LiHPR Halogenwasserstoff eliminiert (möglicherweise geht XHalB−PHR in einigen Fällen über monomere Phosphiminoborane XB=PR in die oligomeren Verbindungen $(XBPR)_n$ über). Sind hierbei die Substituenten X und/oder R sehr sperrig (z. B. Mesityl und 1-Adamantyl bzw. 2,2,6,6-Tetramethylpiperidyl und Mesityl), so entstehen nach (16.30) »Diphosphadiboretane« $(XBPR)_2$ (Abb. 16.81b), anderenfalls »Borphosphine« $(XBPR)_3$ (Abb. 16.81c). Erstere Verbindungen (nicht-aromatische 4 π-Elektronensysteme) enthalten einen planaren viergliederigen B_2P_2-Ring mit planaren B- und pyramidalen P-Atomen sowie langen, für Einfachbindungen sprechenden BP-Abständen (r_{BP} = 1.92–1.97 Å; C_{2h}-Gerüstsymmetrie), letztere Verbindungen (aromatische 6 π-Elektronensysteme) einen planaren sechsgliederigen B_3P_3-Ring mit planaren B- und P-Atomen und verkürzten BP-Abständen (r_{BP} um 1.84 Å: D_{3h}-Gerüstsymmetrie). Somit weisen die cyclischen dimeren »Phosphiminoborane« $(XBPR)_2$ (keine π-Bindungskonjugation) die typischen Strukturmerkmale acyclischer Phosphinoborane auf (Entsprechendes gilt für die Diphosphaborirane (Abb. 16.81a) mit dreigliederigen BP_2-Ringen), während die trimeren Phosphiminoborane $(XBPR)_3$ (π-Bindungskonjugation) die typischen Merkmale aromatischer Systeme zeigen (der durch »Aromatisierung« erzielbare Energiegewinn ermöglicht die Einebnung der P-Atome).

In Übereinstimmung hiermit sind die Diphosphadiboretane sehr hydrolyseempfindlich, wogegen die Borphosphine nur langsam mit Wasser reagieren (Verbindungen des Typs in Abb. 16.81b werden leicht von Sauerstoff oxidiert und von Methyliodid in Phosphoniumsalze verwandelt).

Man kennt auch polycyclische »nicht aromatische« Phosphinoborane wie $(tBu_2NB)_2P_2$ (zwei dreigliederige BP_2-Ringe mit gemeinsamer langer PP-Kante) oder $(iPr_2NB)_3P_2$ (trigonal-bipyramidales B_3P_2-Gerüst; P-Atome in axialen, B-Atome in äquatorialen Positionen; nur BP- keine BB-Clusterbindungen).

Niedrigwertige Bor-Phosphor-Verbindungen, die neben BP- auch BB-Bindungen enthalten, sind bisher wenig intensiv bearbeitet worden. Beispiele: Bis(phosphan)diborane(4)



Diphosphaborirane (a) **Diphosphadiboretane** (b) **Borphosphine („Triphosphatriborine“)** (c)

Abb. 16.81

$R_3P{-}B_2H_4{-}PR_3$, Heteroborane wie $B_4P_2Cl_4$ (oktaedrisches B_4P_2-Gerüst mit benachbarten P-Atomen, vgl. S. 1285), $B_3P_2(NiPr_2)_3$ (trigonal-bipyramidales B_3P_2-Gerüst mit P an den Pyramidenspitzen und borgebundenen $NiPr_2$-Gruppen), $PB_{11}H_{11}PMe$ und $PB_{11}H_{12}Me$ (S. 1275), phosphorhaltige Bormodifikationen $B_{12}P_{1.8–2.0}$ (S. 1221).

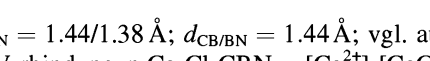
1.8 Kohlenstoffverbindungen des Bors

Borcarbide. Das Borcarbid B_4C (Phasenbreite: $B_{13}C_2$ bis $B_{12}C_3$) entsteht aus den Elementen bei 2500 °C. In der Technik wird es im elektrischen Lichtbogenofen aus Dibortrioxid und Koks bei 2400 °C in Ab- oder Anwesenheit von Mg bzw. Al gewonnen (grobkörniges Produkt im Falle des ersteren, feinkörniges Material im Falle des letzteren Prozesses):

$$2\,B_2O_3 + 7\,C \longrightarrow B_4C + 6\,CO; \qquad 2\,B_2O_3 + 6\,Mg(4\,Al) + C \longrightarrow B_4C + 6\,MgO(2\,Al_2O_3).$$

Es bildet schwarzglänzende Kristalle (Smp. 2400 °C, Sdp. > 3500 °C; bezüglich der Struktur vgl. S. 1219) mit diamantähnlichen mechanischen Eigenschaften. B_4C wird von geschmolzenem Kaliumchlorat und von Salpetersäure nicht angegriffen und reagiert mit Chlor und Sauerstoff unterhalb 1000 °C nur langsam. Man verwendet das grobkörnige Material als Schleifmittel sowie zur Herstellung von Metallboriden (S. 1222), das feinkörnige Material zur Herstellung von Panzerplatten oder in Kernreaktoren zur Abschirmung von Neutronen. Bezüglich $B_{24}C$ sowie auch $B_{12}Si_{1–2}$ vgl. S. 1221.

Carbidoborate. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die linearen, mit C_3^{4-}, CO_2, CN_2^{2-}, N_3^-, NO_2^+, BO_2^- isoelektronischen Spezies



($d_{CB/BN} = 1.44/1.38$ Å; $d_{CB/BN} = 1.44$ Å; vgl. auch B_4C), die den aus den Elementen zugänglichen Verbindungen $Ca_3Cl_2CBN = [Ca^{2+}]_2[CaCl_2][CBN^{4-}]$ sowie $Al_3BC_3 = [Al^{3+}]_2[C^{4-}][CBC^{5-}]$ zugrunde liegen.

Sonstige Bor-Kohlenstoff-Verbindungen. Wichtige Verbindungen mit BC-Bindungen sind auch die Carbaborane (S. 1270) sowie die nachfolgend zu besprechenden organischen Borverbindungen.

1.9 Organische Verbindungen des Bors

Geschichtliches. Durch Übertragung der Methylgruppe des von Sir Edward Frankland (1825–1899; Prof. für Chemie in London) erstmals synthetisierten Quecksilberdimethyls $HgMe_2$ auf Borhalogenide erzeugte Frankland mit BMe_3 im Jahre 1860 erstmals eine organische Borverbindung. Frankland führte den Begriff »Organometallic« und – aufgrund von Studien an Metallorganylen – das Konzept der »Valenz« (»combining power«) ein.

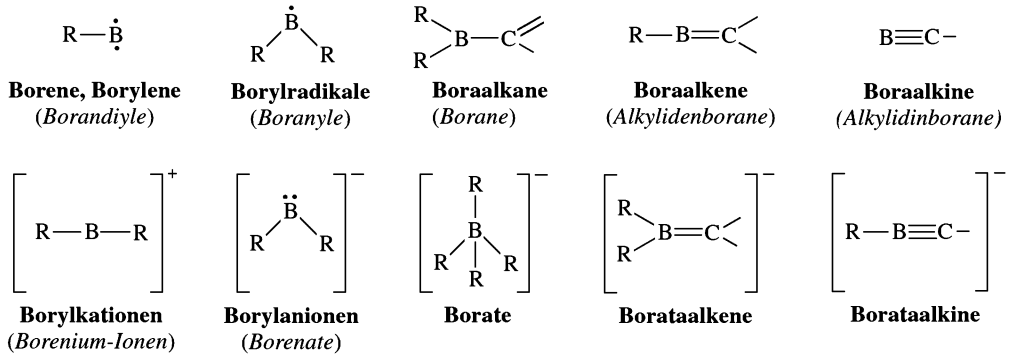


Abb. 16.82

Überblick

Die im Laboratorium und in der Technik vielfach genutzten »Organischen Borverbindungen« leiten sich in der Regel vom Monoboran BH_3 und dessen anorganischen Derivaten BH_nX_{3-n} (»Borane«) X z. B. Hal, OR, NR_2) sowie von Donoraddukten $BH_nX_{3-n} \cdot D$ (»Borate«; D z. B. H^-, OR_2, NR_2, R^-) des Monoborans und seiner Derivate durch Ersatz der H-Atome gegen gesättigte bzw. ungesättigte Organylreste R ab (R z. B. Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl). Organylabstraktion aus BR_3 führt formal zu »Borylradikalen« $BR_2^{\bullet}$ sowie »Borylenen« $BR^{\bullet\bullet}$, Halogenidabstraktion aus R_2BHal zu den »Borylkationen« BR_2^+, Protonabstraktion aus R_2BH zu den »Borylanionen« BR_2^-. Darüber hinaus zählt man zur Klasse der Titelverbindungen Produkte, die aus einer Substitution von zwei bzw. drei H-Atomen des Monoborans sowie seiner Donoraddukte gegen Alkyliden- bzw. Alkylidinreste $=CR_2'$ bzw. $\equiv CR'$ resultieren. Letztere Verbindungen lassen sich auch als Produkte eines Tauschs von C- gegen B-Atome in ungesättigten Kohlenstoffverbindungen interpretieren. Und zwar führt der Ersatz eines C-Atoms in $>C=C<$ bzw. $-C\equiv C-$ (freie Valenzen durch Wasserstoff oder organische Reste abgesättigt) gegen ein isoelektronisches B−Ion zu den »Borata-alkenen« und »-alkinen«, von dem sich – nach Abspaltung eines borgebundenen Hydrids oder Organylanions – die »Bora-alkene« und »-alkine« ableiten, wobei dem Bor in ersteren Verbindungen ein Elektronenoktett, in letzteren ein Elektronensextett zukommt[20]. In analoger Weise leiten sich dann die Organylmonoborane und -monoborate als borhaltige Kohlenwasserstoffe von den Alkanen $>C-C<$ durch Tausch eines C-Atoms gegen B^- (»Borata-alkane«) oder eines CH-Fragments gegen B ab (»Bora-alkane«) (s. Abb. 16.82).

Nachfolgend werden zunächst die erwähnten und im Schema zusammengefassten organischen Derivate des Monoborans behandelt. Anschließend kommen organische Derivate der höheren Borane zur Sprache, d. h. bororganische Verbindungen, die sich von Borwasserstoffen B_nH_{n+m} sowie den hieraus durch Deprotonierung hervorgehenden Hydridoboraten durch Ersatz von H-Atomen gegen Organylgruppen – und zum Teil zusätzlich von B-Atomen durch C-Atome – ableiten (vgl. hierzu auch Carbaborane, S. 1271).

Organische Derivate des Monoborans

Organylborane R_nBH_{3-n}. Darstellung. Der Aufbau von BC-Bindungen erfolgt meist durch nucleophile Substitution von borgebundenem Halogenid oder Alkoholat X^- durch Organylanionen R^- (»Metathese«) sowie durch Insertion von Alkenen $>C-C<$ oder Alkinen $-C\equiv C-$ in

[20] Nomenklatur. »Bora« bezeichnet den Ersatz eines CH-Fragments gegen B, »Borata« den CH-Austausch gegen BH^-. »Homo« steht in der Borchemie für das Einschieben einer CR_2-Gruppe (R = Organyl, Silyl usw.) in eine B—B-Bindung eines cyclischen oder käfigartigen Borans.

BH-Bindungen (»Hydroborierung«; Näheres S. 1246):

$$\text{>B–X} \xrightarrow[\textit{Methathese}]{+\,MR,\,-\,MR} \text{>B–R}; \quad \text{>B–H} \xrightarrow[\textit{Hydroborierung}]{+\,\text{>C=C<}} \text{>B–C–C<}.$$

Das »Direktverfahren«, nämlich die oxidative Addition von RX an elementares Bor, hat wegen der Reaktionsträgheit des Bors keine Bedeutung für die Synthese bororganischer Verbindungen. Sowohl Metathese wie Hydroborierung eignen sich zur Darstellung von Tri-, Di- oder Monoorganylboranen R_nBH_{3-n} (Umsetzung von $BHal_3$, $B(OR)_3$ mit LiR, RMgBr, ZnR_2, HgR_2, AlR_3, SnR_4 bzw. von BH_3 mit ungesättigten Kohlenstoffverbindungen in Ethern). Organylborhydride sind darüber hinaus durch Organylierung von BH_3 (z. B. $BH_3 + BMe_3 \longrightarrow BH_2Me + BHMe_2$) sowie durch Hydridierung von Organylborhalogeniden (s. unten) mit Metallhydriden wie LiH, $LiAlH_4$ zugänglich (z. B. $R_nBHal_{3-n} + (3-n)\,LiH \longrightarrow R_nBH_{3-n} + (3-n)\,LiHal$).

Physikalische Eigenschaften. Die Bortriorganyle BR_3 stellen hydrolysestabile, oxidationsempfindliche (zum Teil selbstentzündliche), mehr oder weniger giftige farblose Gase (z. B. BMe_3: Smp./Sdp. −160/−20.5 °C; $d_{BC} = 1.56$ Å), Flüssigkeiten (z. B. BEt_3: Smp./Sdp. −92.9/95.4 °C; Dichte 0.6774 g cm^{-3}) oder Feststoffe dar (z. B. BPh_3: Smp. 142 °C; $d_{BC} = 1.57$ Å), wobei die Moleküle BR_3 – anders als BH_3 – monomer vorliegen und planaren Bau aufweisen. Bor kann hierbei auch in gesättigte Ringe eingebaut sein, z. B. $PhB(-CH_2CH_2CH_2CH_2-)$ (»Borolan«), $HB(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-)$ (»Borinan«), $EtB(-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-)$ (»Borepan«; in letzteren beiden Fällen sind nur C-Methylderivate bekannt). Darüber hinaus kennt man Polyborylderivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. $(Me_2B)_2C{=}C(BMe_2)_2$, $Me_2B{-}C{\equiv}C{-}BMe_2$, $C_6(BMe_2)_6$.

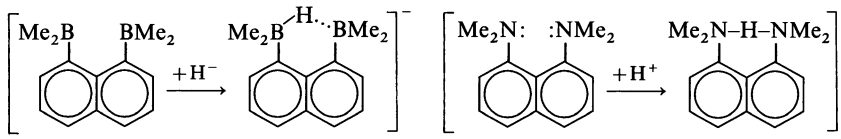
Die Organylborhydride R_nBH_{3-n} haben – anders als BR_3 – dimere Strukturen, wobei stets H-Verbrückung vorliegt (z. B. $BH_3 \cdot BH_2Me$: Sdp. −78.5 °C; $BH_2Me \cdot BH_2Me$: Smp./Sdp. −124.9/+4.9 °C; $BH_2Me \cdot BHMe_2$: Smp./Sdp. −122.9/+45.5 °C; $BHMe_2 \cdot BHMe_2$: Smp./Sdp. −72.5/+68.5 °C).

Thermisches Verhalten. Bortriorganyle ohne β-Wasserstoffatom (z. B. BMe_3, BPh_3) zeigen hohe Thermostabilität, während solche mit β-Wasserstoffatom um 200 °C in Umkehrung der Hydroborierung zerfallen (»Dehydroborierung«).

Redox-Verhalten. Die Oxidation der Triorganyle BR_3 führt mit Sauerstoff oder Wasserstoffperoxid zu Estern $R_nB(OR)_{3-n}$ ($n = 2,1,0$; s. unten). Durch Titration der gemäß $\text{>B–R} + Me_3NO \longrightarrow \text{>B–OR} + NMe_3$ freigesetzten Amine NMe_3 mit Säure lässt sich die Zahl vorhandener BR-Bindungen in RBX_{3-n} quantitativ bestimmen. Mit Halogenen reagieren Bororganyle BR_3 zu $BHal_3$ und RHal, mit Silber(I)-oxid bzw. Chromat zu B_2O_3 und R–R bzw. R′–COOH. Durch Reduktion mit Alkalimetallen lassen sich die Triorganyle BAr_3 in Radikalanionen $BAr_3^{\bullet-}$ überführen, die mit ihrem Dimeren $(BAr_3)_2$ im Gleichgewicht stehen ($BPh_3^{\bullet-}$ ist isoelektronisch mit $CPh_3^{\bullet}$; im Falle von $BMes_3^{\bullet-}$ liegt das Gleichgewicht auf der Radikalanionenseite).

Säure-Base-Verhalten. Säuren vermögen BC-Bindungen bei erhöhten Temperaturen zu spalten: $\text{>B–R} + HX \longrightarrow \text{>B–X} + HR$ (sehr wirksam sind Carbonsäuren R–COOH). Basen (Donoren) bilden mit BR_3 tetraedrisch gebaute Addukte $BR_3 \cdot D$ (D z. B. H^-, R_2O, NR_3, R^-). Ihre Stabilität sinkt hinsichtlich eines bestimmten Donors (i) mit abnehmender Elektronegativität von R, also in Richtung $B(CF_3)_3 \cdot D > B(CH_3)_3 \cdot D$ bzw. $B(C_6F_5)_3 \cdot D > B(C_6H_5)_3 \cdot D$, (ii) mit zunehmender Sperrigkeit von R, also in Richtung $BH_3 \cdot D > BMe_3 \cdot D > BEt_3 \cdot D > BBu_3 \cdot D > BiBu_3 \cdot D > BsBu_3 \cdot D > BtBu_3 \cdot D$ (*i*/*s*/*t*Bu = CH_2CHMe_2/CHEtMe/CMe_3), da die Adduktdissoziation mit einem Platzgewinn der betreffenden R-Reste verbunden ist. Selbst bezüglich des kleinen Hydrid-Ions $D = H^-$ nimmt die Lewis-Acidität in der wiedergegebenen Boran-Reihenfolge deutlich ab, sodass etwa $LiBHEt_3$ (»Superhydrid«) ein stärkerer Hydrid-Donator ist als $LiBH_4$. Umgekehrt wirkt »1,8-Bis(dimethylboryl)naphthalin« (Abb. 16.83a) als starker Hydrid-Akzeptor (»Hydrid-

schwamm«), da hier zwei räumlich benachbarte Lewis-saure Borzentren zur Bindung eines H^--Ions beitragen (das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (Abb. 16.83b) stellt aus gleichen Gründen einen »Protonenschwamm« dar).



(a) **1,8-$C_{10}H_6(BMe_2)_2$** (b) **1,8-$C_{10}H_6(NMe_2)_2$**

Abb. 16.83

Verwendung von BR_3 als Polymerisationskatalysatoren, Bakteriostatika und Chemotherapeutika, Antioxidantien, Kraftstoffzusätze, Raketentreibstoffe, Neutronenabsorber (in der Nuklearmedizin).

Tetraorganylborate BR_4^-. Unter den Addukten $BR_3 \cdot D$ sind solche mit $D = R^-$ von besonderem Interesse. Das nach $NaBF_4 + 4\,PhMgBr \longrightarrow NaBPh_4 + 4\,MgBrF$ gewinnbare, thermostabile, wasserlösliche »Tetraphenylborat« $Na^+BPh_4^-$ (»Kalignost« = Kalium erkennend) bildet mit großen Kationen M^+ wie K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Cp_2Co^+ schwerlösliche Salze $MBPh_4$. Man nutzt es zur gravimetrischen Bestimmung von Kaliumionen. Tetraorganylborate BR_4^- dienen auch zur thermischen Erzeugung von Bortriorganylen (z. B. $NH_4^+BPh_4^- \longrightarrow NH_3 + PhH + BPh_3$) sowie von Tetraorganylaluminaten AlR_4^- ($NaBR_4 + AlR_3 \longrightarrow BR_3 + NaAlR_4$).

Die Borate BR_4^- sind thermo- und oxidationsstabiler als die zugehörigen Borane BR_3. So wird »Tris(trifluormethyl)boran« $B(CF_3)_3$ erst nach Addition von CF_3^- oder von anderen Donoren zugänglich. Man gewinnt »Tetrakis(trifluormethyl)borat« $B(CF_3)_4^-$ durch Reaktion der leicht zugänglichen »Tetracyanoborate« $B(CN)_4^-$ mit ClF_3 in flüssigem Fluorwasserstoff bei Raumtemperatur auf dem Wege über nachweisbare Zwischenprodukte $M^+B(CF_3)_n(CN)_{4-n}$:

$$M^+B(CN)_4^- + 4\,ClF_3 \xrightarrow{(HF/fl.)} M^+B(CF_3)_4^- + 2\,Cl_2 + 2\,N_2 \quad (M \text{ u. a. Li, K, Cs, } NH_4, \text{ Ag}).$$

Die in HF, H_2O, Et_2O, THF, MeCN, Me_2CO löslichen, in CH_2Cl_2, $CHCl_3$, C_6H_{14} unlöslichen, selbst gegen F_2, Na sowie verd. Mineralsäuren oxidations-, reduktions- sowie hydrolysestabilen Salze $M^+B(CF_3)_4^-$ zersetzen sich thermisch ab ca. 185/260/320/425 °C im Falle M = Li/Ag/K/Cs unter Abgabe von seinerseits weiterreagierendem Difluorcarben CF_2, z. B. $K^+B(CF_3)_4^-(500\,°C) \longrightarrow K^+BF_4^- + 2\,C_2F_4$. Als weitere Donoraddukte von $B(CF_3)$ sei das farblose, flüssige, bei 9 °C schmelzende Carbonyl $(CF_3)_3B(CO)$ erwähnt und hinsichtlich des Bindungsabstands $d_{B\text{-}CO}$ [Å], der Dissoziationsenergie $DE_{B\text{-}CO}$ [kJ mol^{-1}] und der Zersetzungstemperatur $ZT_{B\text{-}CO}$ [°C] mit anderen bekannt gewordenen Borancarbonylen verglichen:

B–CO	$F_3B(CO)$	$(CF_3)_3B(CO)$	$H_3B(CO)$	$(F_3B)_3B(CO)$	$B_{10}H_8(CO)_2$	$B_{12}H_{10}(CO)_2$
d/DE/ZT	2.89/7.6/–200	1.58/112/0	1.54/141/20	1.52/–/20	–/–/200	1.54/–/400

Zur Gewinnung setzt man $K^+B(CF_3)_4^-$ mit konz. H_2SO_4 um, wobei das durch »Hydrolyse« einer CF_3-Gruppe gebildete $(CF_3)_3B(CO)$-Gas der Suspension entweicht und durch fraktionierende Kondensation bei −110 °C als farbloser Feststoff isoliert werden kann. Das Carbonyl reagiert mit Donoren teils unter Austausch von CO gegen D (z. B. $+ CH_3CN \longrightarrow (CF_3)_3B(NCCH_3)$; $+ HF/Co_2(CO)_8 \longrightarrow Co(CO)_5^+(CF_3)_3BF^-$), teils unter Addition an den Carbonylkohlenstoff (z. B. $+ H_2O \rightleftharpoons (CF_3)_3B{-}C(OH)_2 \rightleftharpoons (CF_3)_3B{-}COOH + H^+$; F^- (fl. SO_2) $\longrightarrow (CF_3)_3B{-}C(O)F$).

Anders als $B(CF_3)_3$ ist »Tris(pentafluorphenyl)boran« $B(C_6F_5)_3$ isolierbar. Es stellt ebenfalls eine starke Säure dar und addiert z. B. $C_6F_5^-$ unter Bildung von »Tetrakis-(pentafluorphenyl)borat« $B(C_6F_5)_4^-$ sowie vielen anderen Donoren unter Bildung von Addukten $(C_6F_5)_3B \cdot D$ (D u. a. auch $:P(C_6F_5)_3$ oder $:Al(\eta^5\text{-}C_5Me_5)$).

$B(CF_3)_4^-$ und $B(C_6F_5)_4^-$ zählen wie z. B. auch $1\text{-}CB_{11}H_6X_6^-$ (X = Cl, Br in den Stellungen 7–12; vgl. *closo*-$CB_{11}H_{12}^-$ auf S. 1271) und $Al[OC(CF_3)_3]_4$ (S. 279) zu den extrem schwach koordinierenden Anionen, welche die Isolierung von Kationen höchster Lewis-Acidität gestatten (z. B. lässt sich protoniertes Benzol in Form des kristallinen, bis 400 °C stabilen Salzes $C_6H_7^+CB_{11}H_6Cl_6^-$ erhalten), ferner die Isolierung besonders labiler Kationen ermöglichen (z. B. lässt sich $Ag(CO)_4^+$ aus Ag + $B(CF_3)_4$ bei einem CO-Druck von 9 bar gewinnen).

Organylborhalogenide R_nBHal_{3-n}. Darstellung. Halogenide R_nBHal_{3-n} entstehen u. a. durch Metathese aus Trihalogeniden und Metallorganylen (vgl. BR_3) sowie durch nucleophile Substitution borgebundener Reste durch Halogenid, z. B.:

$$BCl_3 + SnPh_4 \xrightarrow[\text{Metathese}]{+\,Ph_{4-n}SnCl_n} Ph_nBCl_{3-n}; \quad \rangle B-X + BHal_3 \xrightarrow[\text{nucl}\cdot\text{Subst}\cdot]{(X = H,R,OR,NR_2)} \rangle B\cdot Hal + BXHal_2.$$

Auch elektrophile Borierungen von Aromaten (z. B. ArH + $BCl_3 \longrightarrow ArBCl_2 + HCl$ in Anwesenheit von $AlCl_3$), Haloborierungen (z. B. $HC{\equiv}CH + BCl_3 \longrightarrow Cl_2B{-}CH{=}CH{-}Cl$) oder Diborierungen (z. B. $H_2C{=}CH_2 + B_2Cl_4 \longrightarrow Cl_2B{-}CH_2{-}CH_2{-}BCl_2$) führen zu Organylborhalogeniden.

Eigenschaften, Verwendung. Die Organylborhalogenide R_nBHal_{3-n} sind hydrolyse- und mehr oder weniger oxidationsempfindliche farblose Gase (z. B. $MeBF_2$: Smp./Sdp. −130.4/−62.3 °C; Me_2BF: Smp./Sdp.: −147.3/−42.2 °C; $MeBCl_2$: Smp./Sdp. −127/11.5 °C; Me_2BCl: Sdp. 4.9 °C), Flüssigkeiten (z. B. $MeBBr_2$: Sdp. 60 °C; Me_2BBr_2: Sdp. 32 °C; $PhBF_2$: Smp./Sdp. −36.2/−85 °C; $\rho = 1.087\,g\,cm^{-3}$; $PhBCl_2$: Smp./Sdp. 7/75 °C, $\rho = 1.202\,g\,cm^{-3}$ sowie Feststoffe dar (z. B. Ph_2BF: Sdp. 42 °C/100 mbar; Ph_2BCl: Sdp. 25 °C/100 mbar; Ph_2BBr: Sdp. 153 °C/9 mbar). Die Moleküle R_nBHal_{3-n} sind wie BR_3 und $BHal_3$ monomer und planar gebaut (z. B. $d_{B\text{-}C}$ [Å]/$d_{B\text{-}Hal}$ [Å]/∢CBHal [°] im Falle von $MeBF_2$: 1.605/1.30/120.4; Me_2BF: 1.55/1.29/121.5; $PhBF_2$: 1.55/1.33/122, $PhBCl_2$: 1.52/1.72/121). Die Organylborhalogenide, die analog den Bortriorganylen mit Donoren Addukte $R_nBHal_{3-n}\cdot D$ bilden können, haben als Edukte für die Synthese anderer Borverbindungen R_nBX_{3-n} (Substitution von Hal^- gegen $X^- = H^-$, Hal^-, OH^-, OR^-, NR_2^-, R'^- usw.) sowie höherer Organylborane mit BB-Bindungen (Enthalogenierung mit Alkalimetallen) große Bedeutung.

Organylborhydroxide $R_nB(OH)_{3-n}$, Homologe, Derivate. Die »Boronsäuren« $RB(OH)_2$ z. B. »Methylboronsäure«: farblose Kristalle) und »Borinsäuren« R_2BOH (z. B. »Dimethylborinsäure«: farblose Flüssigkeit; »Diphenylborinsäure«, Smp. 267 °C) sowie deren Ester $RB(OR)_2$ und R_2BOR entstehen u. a. durch Hydrolyse oder Alkoholyse von $RBCl_2$ und R_2BCl, die Ester zudem durch Oxidation von BR_3 mit Sauerstoff. Die Säuren lassen sich in der Wärme oder in Abwesenheit von P_4O_{10} als wasserentziehendem Mittel leicht zu »Tetraorganyldiboroxiden« R_2BOBR_2 (z. B. »Tetramethyldiboroxid« Smp./Sdp. −37.3/43 °C) bzw. »Triorganylboroxinen« $(RBO)_3 = R_3B_3O_3$ (z. B. »Triorganylboroxid«: Smp./Sdp. −37/79.3 °C) dehydratisieren. In analoger Weise führt die Reaktion von R_2BHal bzw. $RBHal_2$ mit Schwefelwasserstoff letztendlich zu den Thioverbindungen R_2BSBR_2 bzw. $(RBS)_{2,3}$ (z. B. $(EtBS)_2$, $(PhBS)_3$). Die Boronsäuren sowie ihre Ester – und zwar insbesondere cyclische Ester – sind für die organische Chemie als Überträger von R auf X bzw. von $B(OR)_2$ auf Y in Verbindungen XY wie HO−OH, $H_2N{-}OH$, R−Hal usw. von Bedeutung (s. Abb. 16.84).

1,2-Dioxyboryl $B(1,2\text{-}O_2C_6H_4)$ = B(Catechol) wirkt als guter Ligand und findet sich in einer Reihe von Borylkomplexen wie z. B. $Cp_2NbH_2(Bcat)$, $Cp_2WH(Bcat)$, $(CO)_5Mn(Bcat)$, $(CO)_5Re(Bcat)$, $(Me_3P)_3Co(Bcat)$, $(Me_3P)_4Rh(Bcat)$, $(Me_3P)_3Rh(Bcat)$, $(Me_3P)_3IrClH(Bcat)$, $(Ph_3P)_2Pt(Bcat)_2$.

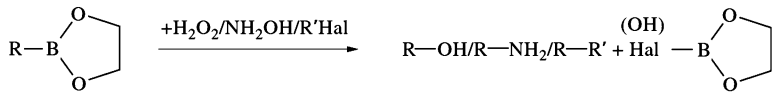


Abb. 16.84

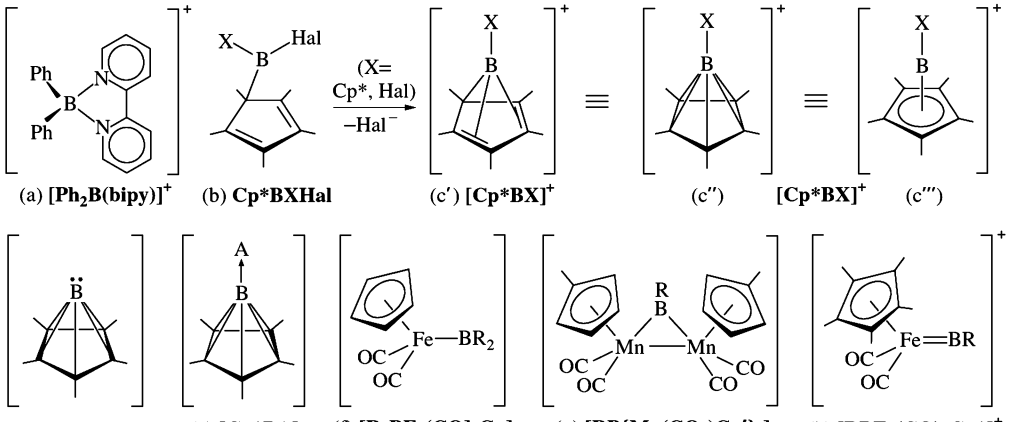


Abb. 16.85

Organylboramide $R_nB(NH_2)_{3-n}$, Homologe, Derivate. Bezüglich einiger Diorganyl- sowie Monoorganylborylderivate von Stickstoffwasserstoffen (z. B. $R_2B-N\diagup$, $R_2B-NH-NH-BR_2$, $R_2B-N=N-BR_2$; $R_2B-N=N=N$, $R_2B=N^-$, $(RB=NR)_3$ vgl. u. a. S. 1300f). Es sei des weiteren auf Boryl- und Borylenderivate von Phosphorwasserstoffen wie $R_2B-P\diagup$ oder $(RB=PR)_3$ verwiesen (S. 1310).

Borylkationen BR_2^+ (»Borenium-Ionen«) ließen sich bisher nicht in Form von Salzen $R_2B + X^-$ durch Reaktion von B_2BHal und Halogenidakzeptoren gewinnen, bilden sich jedoch in Anwesenheit von Elektronendonatoren in Form der »Boronium-Ionen« $R_2B \cdot 2\,D^+$ (Ergänzung des Bor-Elektronenquartetts in BR_2^+ zum Elektronenoktett). So erhält man gemäß

$$Ph_2BCl + AgClO_4 + dipy \longrightarrow Ph_2B(dipy)^+ClO_4^- + AgCl$$

durch Cl^--Abspaltung aus Ph_2BCl in Gegenwart des als Doppeldonator wirksamen α,α'-Bipyridyls das Kation $Ph_2B(bipy)^+$ (Abb. 16.85a). Auch lässt sich Cp_2*BHal (Abb. 16.85b) (Cp* = C_5Me_5) durch Einwirkung von $BHal_3$ in das Kation Cp_2*B^+ überführen, in welchem die Stabilisierung im Sinne der Formulierung (Abb. 16.85c′) auf eine »intramolekulare Koordination« des Borzentrums durch zwei π-Elektronenpaare eines Cp*-Rests bzw. im Sinne der Formulierung (c″) sowie (c‴) auf die Bildung eines *nido*-Pentacarbahexaboronium-Ions sowie – gleichbedeutend – Cp*-Halbsandwichkomplexes des Borylenkations BR^+ zurückgeht. Das Kation (Abb. 16.85c) existiert auch mit einfach gebundenem X = Halogen anstelle von X = Cp*:

$$Cp^*BHal_2 + BHal_3 \rightarrow Cp^*BHal^+BHal_4^-;\ Cp^*GeMe_3 + 2\,BBr_3 \rightarrow Cp^*BBr^+BBr_4^- + Me_3GeBr$$

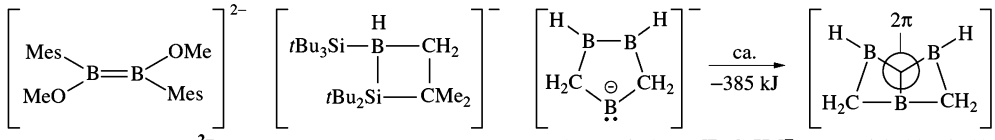
Der Grundkörper Cp^*BH^+ ist bisher unbekannt.

Borylradikale$BR_2^\bullet$, Borylene $BR^{\bullet\bullet}$ (»Boranyle«, »Borandiyle«, »Borene«) sind als Spezies, in welchem Bor ein Elektronenquintett bzw. -quartett zukommt, nur als Intermediate nachweisbar oder in einer Tieftemperaturmatrix isolierbar. Auch das durch »intramolekulare Elektronenkoordination« stabilisierte *nido*-Borylen BCp* (d) ist noch unbekannt, doch lassen sich Addukte

mit Elektronenakzeptoren (Abb. 16.85e) gewinnen und isolieren (z. B. $Cp^*SiMe_3 + B_2Cl_4 \longrightarrow Cp^*B \longrightarrow BCl_3 + Me_3SiCl$; Fe in $Cp^*B \longrightarrow Fe(CO)_4$ ist trigonal-bipyramidal koordiniert mit apicaler Cp^*B-Gruppe).

BR_2 und BR vermögen in Boryl- und Borylenkomplexen als Liganden zu fungieren. Ein Beispiel für ersteren Verbindungstyp ist der Komplex (Abb. 16.85f), Beispiele für letzteren Verbindungstyp stellen die Komplexe (Abb. 16.85g) mit brückenständiger sowie (Abb. 16.85h) und $(CO)_5Cr{=}B{-}Si(SiMe_3)_3$ mit endständiger Borylengruppe dar.

Borylanionen BR_2^- (»Borenate«) sind als Spezies mit Elektronensextett ebenso wie die isoelektronischen Carbene CR_2 nur in Form ihrer Dimeren isolierbar. Ein Beispiel ist etwa das in Form des Dimeren (Abb. 16.85i) existierende Anion $B(OMe)Mes^-$. Auch Donoraddukte $R_2B \cdot D^-$, in welchem Bor ein Elektronenoktett zukommt, sind ebenso wie Borylanionen BXR^- mit einem elektronenliefernden Substituenten X wie OMe (vgl. Abb. 16.85i) unbekannt (offensichtlich erlaubt die negative Ladung von B keine zusätzliche Übertragung negativer Ladung). Verbieten raumerfüllende Reste R in BR_2^- eine Dimerisierung der Anionen, so bilden sich Folgeprodukte letzterer. Z. B. führt die Enthalogenierung von sterisch-überladenem $(t\mathrm{Bu_3Si})_2\mathrm{BHal}$ mit Alkalimetallen zum Umlagerungsprodukt (Abb. 16.85k) des wohl intermediär entstehenden Anions $B(Sit\mathrm{Bu_3})_2^-$, in welchem Bor ein Elektronensextett zukommt. Isolierbar sind demgegenüber Borylanionen des Typs (Abb. 16.85l), deren Stabilisierung gemäß der Formulierung (Abb. 16.85m) dadurch erreicht wird, dass sich die BB-Zweizentren-Zweielektronen-bindung in eine BB-σ-Dreizentrenbindung umwandelt und das freie Elektronenpaar des anionischen B-Atoms für eine BBB-π-Dreizentrenbindung genutzt wird (»Doppelaromatizität«, vgl. S. 1322; isoliert wurde etwa $(-CHSiMe_3-BDur-BDur-CHSiMe_3-)B^-$ mit Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H).

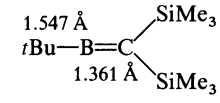


(i) $[Mes_2B_2(OMe)_2]^{2-}$ (k) $R^*HBCH_2{\cdot}t\mathrm{Bu_2SiCMe_2}$ (l) (klassisch) $[B_3C_2H_6]^-$ (m) (nicht klassisch)

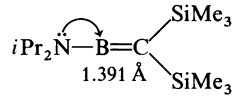
Abb. 16.86

Borhaltige Alkene und Alkine. Die »ungesättigten« Bor-Kohlenstoffverbindungen (Abstandsbereiche $B{-}C/B{=}C/C{\equiv}C > 1.50/1.35/{-}1.50/< 1.35$ Å) sind wesentlich polymerisationslabiler als die betreffenden ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verbindungen und lassen sich nur bei sterischer Abschirmung (s. Abb. 16.87) der $p_\pi p_\pi$-Bindungen in Form von metastabilen Produkten erhalten, wobei die Boraalkene und (bisher unbekannten) Boraalkine durch intra- oder intermolekulare »Ergänzung« ihres Elektronensextetts zum -oktett durch borgebundene Substituenten mit freiem Elektronenpaar $\ddot{X}{-}B{=}C\langle \longleftrightarrow X{=}B{=}C\langle$ bzw. durch Donatoren mit freiem Elektronenpaar $-B{=}C\langle + :D \longrightarrow D{-}X{=}C\langle$ eine zusätzliche Stabilisierung erfahren. Einige der bisher isolierten Boraalkene (planares $-B{=}C\langle$-Gerüst mit linearem Bor), Borataalkene (planares $\rangle B{=}C\langle$-Gerüst mit trigonal-planarem Bor), Borataalkine (lineares $-B{\equiv}C-$-Gerüst), Diborataallene (lineares B=C=B-Gerüst mit trigonal-planarem Bor; die $\rangle B{=}$-Ebenen stehen senkrecht zueinander) und Diboratabutadiene (nicht planares C=B−B=C-Gerüst mit trigonal-planaren Boratomen) sind nachfolgend in Abb. 16.87 aufgeführt (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, tBu = Me_3C; Gegenionen des Borataalkens: $Li(12\text{-Krone-}4)^+$; der übrigen Anionen: $Li(OEt_2)_n^+$; bzgl. »Bora« und »Borata« vgl. Anm.[20].

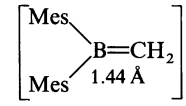
Die ungesättigten Borverbindungen werden ähnlich wie die ungesättigten Siliciumverbindungen (S. 1153) durch Eliminierungsreaktionen synthetisiert (z. B.: $t\mathrm{BuBF{-}C(SiMe_3)_3} \xrightarrow{\Delta} t\mathrm{BuB{=}C(SiMe_3)_2} + Me_3SiF$; $Mes_2BCH_3 + LiNR_2 \longrightarrow Li^+[Mes_2B{=}CH_2]^- + HNR_2$) und



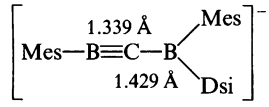
(*farbl.* Fl.)
Boraalken [RBCR'$_2$]



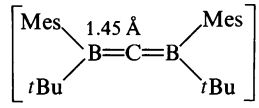
(*farbl.* Fl.)
Boraalken [RBCR'$_2$]



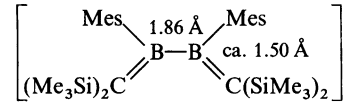
(*farbl.*, Smp. 114 °C)
Borataalken [R$_2$BCR'$_2$]$^-$



(*gelb*, Smp. 122 °C)
Borataalkin [RBCR']$^-$



(*gelb*, Smp. 148 °C)
Diborataallen [(R$_2$B)$_2$C]$^{2-}$



(*gelb*, Smp. 158 °C)
2,3-Diboratabutadien [RBCR'$_2$]$_2^{2-}$

Abb. 16.87

setzen sich wie letztere mit protonenaktiven Stoffen zu Insertionsprodukten (z. B. B=C< + HX ⟶ −BX−CH< und mit ungesättigten Verbindungen zu Cycloadditionen um (z. B. [2 + 2]-Cycloaddukt aus −B=C</Ph_2C=O, [2 + 3]-Cycloaddukt aus −B=C</Me_3SiN=N=N). Die – nicht allzu sperrigen – Boraalkene bilden mit Donoren erwartungsgemäß Addukte (z. B. Me−B=C(SiMe$_3$)$_2$ + D ⟶ D(Me)B=C(SiMe$_3$)$_2$; D = 2,6-Dimethylpiperidin).

Borhaltige Aromaten. Ersetzt man in organischen Aromaten mit $(4n + 2)$ π-Elektronen (vgl. S. 1320) – z. B. »Cyclopropenylium« und »Cyclobutenylium« (jeweils 2 π-Elektronen, d. h. $n = 0$) oder »Cyclopentadienid«, »Benzol« und »Tropylium« (jeweils 6 π-Elektronen, d. h. $n = 1$) – Kohlenstoffatome durch isoelektronische Borionen B^-, so bleibt gemäß Abb. 16.88 der (zweidimensional-) aromatische Verbindungscharakter erhalten. Dies zeigt sich etwa darin, dass (i) die Borata-Derivate des Cyclopropenyliums wie dieses drei vergleichbar lange Bindungen im dreigliederigen Ring aufweisen, dass (ii) die Borata-Derivate des Cyclobutenyliums wie dieses einen »gefalteten« viergliederigen Ring mit transannularer Bindung enthalten (Faltungswinkel ca. 35°; Ringinversionsbarriere ca. 35 kJ mol^{-1}) und dass (iii) den Borata-Derivaten des Cyclopentadienids, Benzols und Tropyliums wie diesen planare fünf-, sechs- bzw. siebengliederige Ringe zugrundeliegen, welche hinsichtlich Komplexfragmenten ML_n (M = Übergangsmetall, L = geeigneter Ligand) analog diesen (vgl. S. 2189, 2208, 2211) als penta-, hexa- oder heptahapto-gebundene Komplexliganden wirken können. Das von Pentaphenylboroldiid abgeleitete dunkelblaue Borol BC_4Ph_5 stellt eine sehr starke Lewis-Säure dar (z. B. Reaktion mit Benzonitril, Diphenylacetylen).

Ein »Borabenzol« BC_5H_5 (vgl. Abb. 16.88), in welchem Bor nur ein Elektronensextett aufweist, konnte bisher nicht isoliert werden; gewinnbar ist aber ein »Boratabenzol« in Form des mit Diphenyl C_6H_5−C_6H_5 isoelektronischen Phenylanion-Addukts C_6H_5→BC_5H_5 sowie Pyridin-Addukts C_5H_5N→BC_5H_5. Auch andere Donoren stabilisieren BC_5H_5 in Form von D→BC_5H_5 (D z. B. PMe_3, $CNtBu$, NMe_2^-, Me^-, C(−NMe−CMe=CMe−NMe−)). Es gelang auch die Synthese des Boratabenzol-Grundkörpers $BC_5H_6^-$=H→BC_5H_5 (im Kristall liegt $[Li(THF)_4]^+[Li(BC_5H_6)_2]^-$ mit sandwichartig gebautem Anion vor).

Organische Derivate höherer Borane

Allgemeines. Man kennt eine große Anzahl organischer Borverbindungen, die sich von den Polyboranen und deren Carbaderivaten (»Carbaboranen«) durch Austausch der Wasserstoffatome gegen Organylgruppen ableiten (auch ein Tausch zweier H-Atome gegen einen Organdiylrest unter Einbindung von B-Atomen in Ringe ist möglich). Ihre Synthese erfolgt durch elektrophile und nucleophile H/R-Substitution (vgl. z. B. S. 1258, 1262) sowie durch Hydroborierung von Alkenen (vgl. S. 1246), des weiteren durch Organylboran-Einführung (z. B.

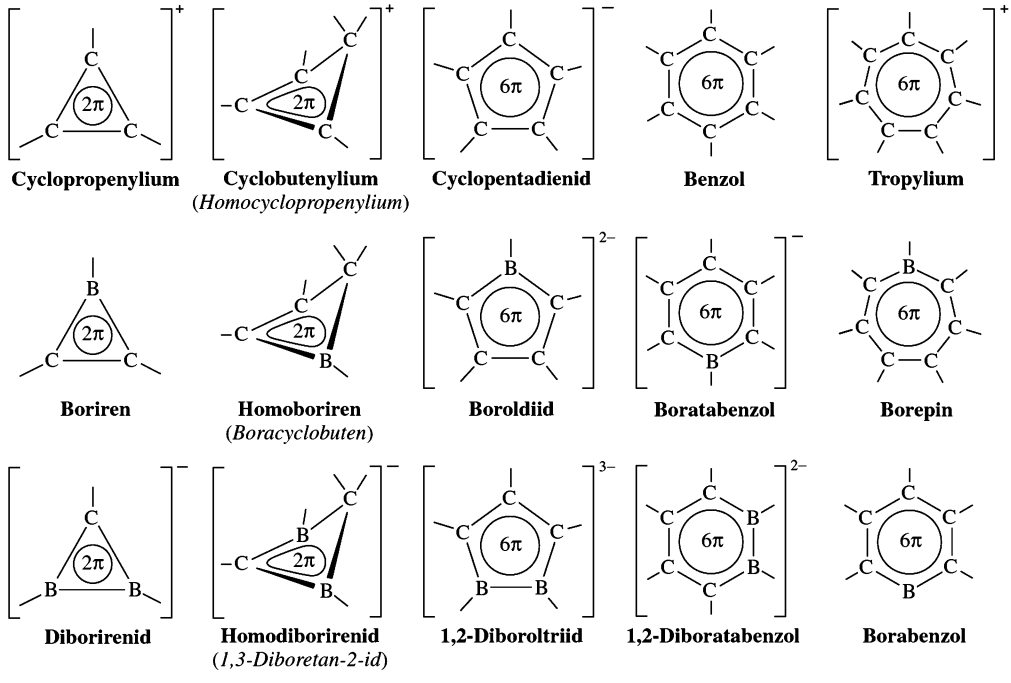


Abb. 16.88 Ungesättigte Borheterocyclen (zur Nomenklatur vgl. Anm. 14, 20), z. B.: »Boriren« C_2BR_3 mit 2 CR/BR = 2 CMes/BMes, 2 CR/BN$(SiMe_3)_2$ mit R = Et, Ph, $SiMe_3$; »Diboriranid« $CB_2R_3^-$ mit 2 BR/CR = 2 B*t*Bu/CDsi; »Homoboriren« C_3BR_5 mit CR_2/2 CR/BR = Fluorenyliden/2 CEt/BMes; »Homoboriranid« $C_3B_2R_5^-$ mit CR_2/2 CR/2 BR = $C(SiMe_3)_2$/2 CDur/2 BDur; »Boroldiid« $C_4BR_5^{2-}$ mit 4 CR/BR = 4 CH/BNMe_2; »1,2-Diboroltriid« $C_3B_2R_5^{3-}$ mit 2 CR/CR(Mitte)/2 BR = 2 CMe/CDsi/2 BDur; »Boratabenzol« $C_5BR_6^-$ mit 5 CR/BR = 5 CH/BPh; »1,2-Diboratabenzol« $C_4B_2R_6^{2-}$ mit 4 CR/2 BR = 4 CH/2 BNMe_2 (man kennt auch Beispiele für 1,3- und 1,4-Diboratabenzol); »Borepin« C_6BR_7 mit 6 CR/BR = 6 CH/BMe (Mes = 2,4,6-$Me_3C_6H_2$; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; Dur = 2,4,5,6-Me_4C_6H).

$B_3H_7 \cdot D + MeBH_2 \longrightarrow 2\text{-}B_4H_9Me + D$) sowie Boran/Organylboran-Austausch (z. B. $B_4H_{10} + MeBH_2 \longrightarrow 1\text{-}B_4H_9Me + BH_3$). Darüber hinaus lassen sich Organylpolyborane (Analoges gilt für Organylcarbaborane) durch Enthalogenierung geeigneter Vorstufen (z. B. $2\,R_2BHal + 2\,Na \longrightarrow R_2B{-}BR_2 + 2\,NaHal$) sowie durch Hal/R-Substitution in halogenhaltigen Polyboranen (z. B. $B_4Cl_4 + 4\,Li\textit{t}Bu \longrightarrow B_4\textit{t}Bu_4 + 4\,LiCl$) erzeugen. Die Stabilität der Organylpolyborane und -carbaborane ist höher als die der zugrundeliegenden Wasserstoffverbindungen. Aus diesem Grunde lassen sich Borane und Carbaborane, die in Substanz wie etwa B_nH_n, $B_nH_n^{2-}$, B_nH_{n+2}, $CB_{n-1}H_n^-$, $C_2B_{n-2}H_n$ (n = 2–5) nicht zugänglich sind, vielfach nach Substitution einiger oder aller H-Atome gegen mehr oder weniger raumerfüllende Organylgruppen isolieren.

Nachfolgend werden nunmehr die – über *ab-initio* Berechnungen ermittelten – Strukturen und Bindungsverhältnisse instabiler Di-, Tri-, Tetra- und Pentaborane (einschließlich der Carbaderivate) sowie einige in Substanz isolierte Organylderivate dieser Borane vorgestellt. Bezüglich organischer Derivate isolierbarer Polyborane siehe bei letzteren Verbindungen (S. 1250f).

Diborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Das nur zwei B-Atome aufweisende »*closo*«-$B_2H_2^{2-}$ist wie isoelektronisches Ethin HC≡CH linear strukturiert (vgl. Abb. 16.89). Entsprechendes gilt für die oxidierte Form von $B_2H_2^{2-}$, »*hypercloso*«-B_2H_2, die analog Sauerstoff O÷O einen Triplett-Grundzustand einnimmt (B_2H_2 bildet sich beim Abscheiden eines Gases aus B-Atomen (erzeugt durch Laserverdampfung von Bor), H_2-Molekülen und viel Argon auf 10 K kalte Flächen neben BH, BH_3 und B_2H_6). Die protonierte Form von $B_2H_2^{2-}$, »*closo*«-B_2H_4,

deren Donoraddukte isolierbar sind (S. 1254), weist einen gestaffelten Bau mit senkrecht zueinander orientierten BH_2-Hälften auf. Das Molekül B_2H_4 wird hierbei durch »Hyperkonjugation« (S. 1025) der BH-Bindungselektronen mit dem leeren p-Orbital des der BH-Gruppe benachbarten B-Atoms stabilisiert (diese Wechselbeziehung ist im Formelbild für die zwei B−H-Bindungen, die in der Zeichenebene liegen, angedeutet). Die Hydridaddukte von B_2H_2 bzw. B_2H_4, nämlich das mit Ethen $H_2C{=}CH_2$ isoelektronische »*nido*«-$B_2H_4^{2-}$ bzw. das mit Ethan $H_3C{-}CH_3$ isoelektronische »*arachno*«-$B_2H_6^{2-}$, sind planar $B_2H_4^{2-}$ bzw. gestaffelt $B_2H_6^{2-}$ strukturiert. Keine Diborwasserstoffverbindung ist isolierbar (s. Abb. 16.89).

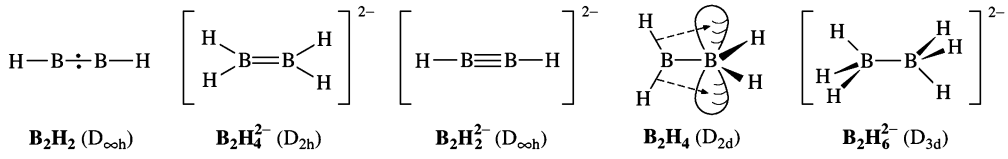


Abb. 16.89

Organylderivate. Durch Enthalogenierung von $TsiBCl_2$ (Tsi = $C(SiMe_3)_3$) mit K/Na-Legierung in Pentan bildet sich zwischenzeitlich ein Tsi-Derivat Tsi−O÷O−Tsi des Diborans(2) B_2H_2 (»Diboren«), bei der Umsetzung von $B_2(OMe)_4$ mit Li*i*Pr in Hexan ein farbloses, flüssiges *i*Pr-Derivat B_2iPr_4 des »Diborans(4)« B_2H_4. Die gestaffelt gebauten Diborane B_2R_4 (R = sperrige Alkyl-, Arylreste) gehen bei der Reduktion auf dem Wege über planare, tieffarbige Radikalanionen $B_2R_4^{\bullet-}$ bei gleichzeitiger BB-Abstandsverkürzung in planare Organylderivate $B_2R_4^{2-}$ des Tetrahydridodiborats $B_2H_4^{2-}$ über (z. B. d_{BB} in $Mes(MeO)BB(OMe)Mes^{0/1-/2-}$ = 1.724/1.636/ca. 1.63 Å; dass der BB-Abstand im Mono- und Dianion (BB-Bindungsordnungen 1.5 und 2.0) etwa gleich ist, beruht auf wachsender Coulomb-Abstoßung nach zusätzlicher Elektronenaufnahme; vgl. hierzu auch 1,2-Diboratabenzol, Abb. 16.88). Organylderivate $B_2R_2^{2-}$ des Dihydridodiborats $B_2H_2^{2-}$ sind bisher unbekannt. Doch lässt sich durch Abschrecken eines »heißen« Gemischs von B-Atomen, CO-Molekülen und viel Ar-Gas lineares O≡C−B≡B−C≡O in der Tieftemperaturmatrix isolieren (d_{BB} (ber.) = 1.453 Å; $:R^-$ in $B_2R_2^{2-}$ gleich $:C{\equiv}O$).

Bezüglich der Monocarbaderivate der aufgeführten Diborane vgl. organische Derivate des Monoborans, S. 1314f.

Triborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Im Sinne der Formulierung in Abb. 16.90c ist planares *closo*-$B_3H_3^{2-}$ ein 2π-Aromat[20]. Dessen oxidierte Form, *hypercloso*-B_3H_3, weist keinen klassischen Bau (Abb. 16.90a″), sondern den nichtklassischen Bau (Abb. 16.90a) auf: Tatsächlich führt die (formale) Umwandlung zweier BB-Zweizentrenbindungen des Borans (Abb. 16.90a″) in eine BBB-σ- und eine BBB-π-Dreizentrenbindung unter erheblichen Energiegewinn (ca. 240 kJ mol^{-1}) zum planaren Boran (Abb. 16.90a′), das sich durch Ausbildung einer BHB-Dreizentrenbindung nochmals geringfügig stabilisiert (durch letzteren Prozess tritt an die Stelle der zweifachen Hyperkonjugation (vgl. B_2H_4 oben) die »energiegünstigere« Variante einer BHB-Dreizentrenbindung). Der Übergang (a″) ⟶ (a′) (vgl. Abb. 16.90) demonstriert die hohe Tendenz zur Ausbildung von σ- und zugleich π-Aromatizität (»Doppelaromatizität«[21]). Die

[21] In cyclischen oder polycyclischen Molekülen mit Gerüsten aus Bor- oder Kohlenstoff- bzw. Bor- sowie Kohlenstoffatomen liegen π- bzw. σ-polyzentrische Bindungen vor, wenn die miteinander wechselwirkenden Orbitale der betreffenden Atome senkrecht zur bzw. tangential in der Ringebene orientiert sind. In ersteren Fällen halten sich demgemäß die Bindungselektronen in Molekülorbitalen oberhalb und unterhalb, in letzteren Fällen innerhalb der Ringe auf. π-Aromatizität weisen einzelne oder miteinander kondensierte ebene Ringmoleküle mit $(4n+2)$ π-Elektronen (S. 1024) sowie die sphärischen Fullerene C_n (S. 1004), σ-Aromatizität die Moleküle H_3^+ (S. 290) und B_3H_7 (Abb. 16.90f) sowie die sphärischen höheren Hydridoborate $B_nH_n^{2-}$ (S. 1265) mit $(2n+2)$ Gerüstelektronen auf. Sind polyzentrische Bindungen weder vom »reinen« π-Typ (z. B. in $B_3H_3^{2-}$ (Abb. 16.90c)), noch vom »reinen« σ-Typ, z. B. in $B_5H_5^{2-}$ (Abb. 16.95v), sondern lassen sich anteilig dem π- sowie dem σ-Typ zuordnen; z. B. in $B_4H_4^{2-}$ (Abb. 16.93o), so spricht man von »π_σ-Aromatizität« (bzgl. π_σ bzw. σ_π vgl. S. 390), liegt sowohl π- als auch σ-Aromatizität vor; z. B. in B_3H_3 (Abb. 16.90a), so spricht man von »Doppelaromatizität«.

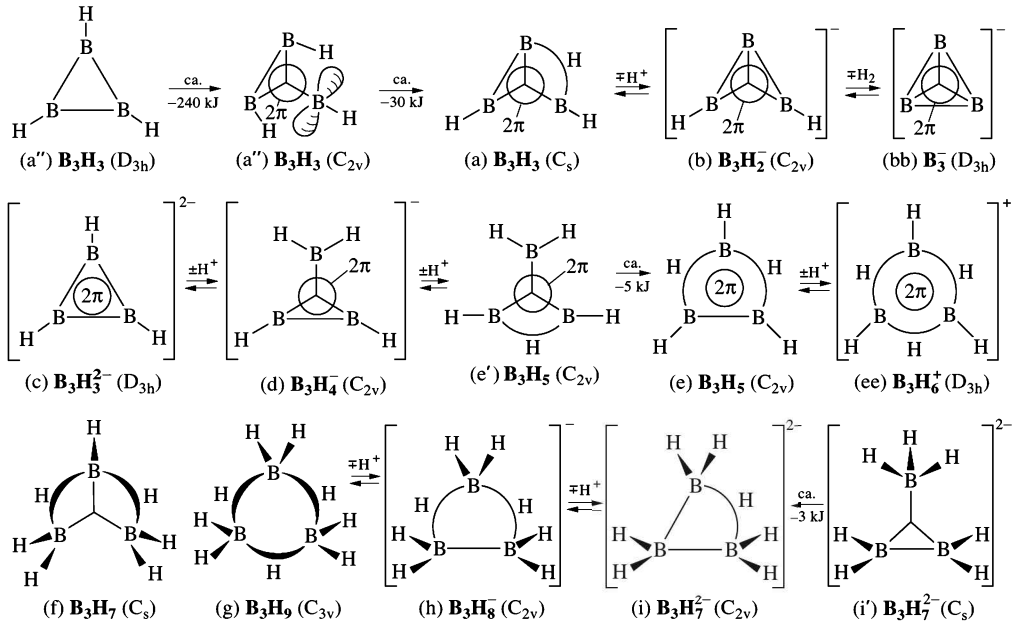


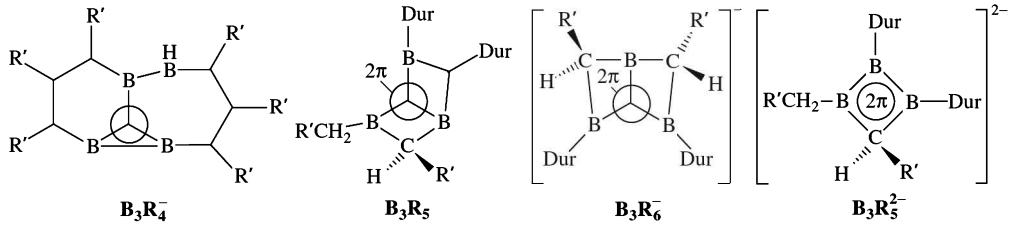
Abb. 16.90

formale Deprotonierung von B_3H_3 (Abb. 16.90a) liefert *hypercloso*-$B_3H_2^-$ (Abb. 16.90b), dessen (formale) Dehydrierung zu *hypercloso*-B_3^- (bb) mit einer zusätzlichen BB-Bindung führt (das doppelaromatische B_3^--Anion wurde in der Gasphase PE-spektroskopisch, in einer Ne-Tieftemperaturmatrix UV-spektroskopisch charakterisiert; es konnte bisher in keinem Metallborid nachgewiesen werden).

Die (formale) Protonierung von *closo*-$B_3H_3^{2-}$ (Abb. 16.90c) führt auf dem Wege über planares *closo*-$B_3H_4^-$ (Abb. 16.90d) zu planarem *closo*-B_3H_5 (Abb. 16.90e) (*closo*-B_3H_5 (Abb. 16.90e′) mit nur einer BHB-Dreizentrenbindung und planar-tetrakoordiniertem Boratom ist nur wenig energiereicher als Abb. 16.90e) und darüber hinaus zu *closo*-$B_3H_6^+$ (Abb. 16.90ee). In den hydrierten Formen von *closo*-B_3H_5, nichtplanarem *nido*-B_3H_7 (Abb. 16.90f) sowie *arachno*-B_3H_9 (Abb. 16.90g) sind die H-Atome der BHB-Brücken oberhalb, die der BH- bzw. BH_2-Gruppen teils ober-, teils unterhalb der B_3-Ebene lokalisiert (die Einebnung des B_3H_2- bzw. B_3H_3-Rings erfordert ca. 105 bzw. ca. 20 kJ mol^{-1}). Die formale Deprotonierung von *arachno*-B_3H_9 liefert das auf S. 1254 bereits besprochene *arachno*-$B_3H_8^-$ (Abb. 16.90h) sowie *arachno*-$B_3H_7^{2-}$ (Abb. 16.90i), wobei das in letzterem Falle aus (Abb. 16.90h) formal hervorgehende Borat (Abb. 16.90i) nur um ca. 3 kJ mol^{-1} energieärmer als das Borat (Abb. 16.90i′) ist. Von den erwähnten Triborwasserstoffen ist nur $B_3H_8^-$ in Form von Salzen isolierbar.

Organylderivate. Von einigen nichtzugänglichen Triboran-Grundkörpern (a–i) ließen sich Organylderivate synthetisieren nämlich Borate $B_3R_4^-$ (vgl. z. B. Abb. 16.91) als Derivate von Tetrahydridotriborat $B_3H_4^-$ (d), das Boran B_3R_5 als Derivat von Triboran(5) B_3H_5 – oder gleichbedeutend als Derivat der Homoform von B_3H_3 (a) – sowie gelbes $B_3R_6^-$ bzw. rotes $B_3R_5^{2-}$ als Derivate der Deprotonierungsprodukte von Triboran(7) B_3H_7 (f) – oder gleichbedeutend als Derivate der Bishomoform von $B_3H_2^-$ (b) bzw. Homoform von $B_3H_3^{2-}$ (c)[20] (das Derivat $B_3R_6^-$ wurde bereits im Zusammenhang mit den Borylanionen BR_2^- auf S. 1319 erwähnt).

Carbaborane. Die nach Ersatz von B^- in $B_3H_3^{2-}$ (Abb. 16.90c) durch C-Atome hervorgehenden isoelektronischen Verbindungen $CB_2H_3^-$ (Abb. 16.92j), C_2BH_3 und $C_3H_3^+$ stellen wie $B_3H_3^{2-}$ 2 π-Aromaten dar[21] (Struktur analog $B_3H_3^{2-}$). Isolierbar sind z. B. die organischen Deriva-

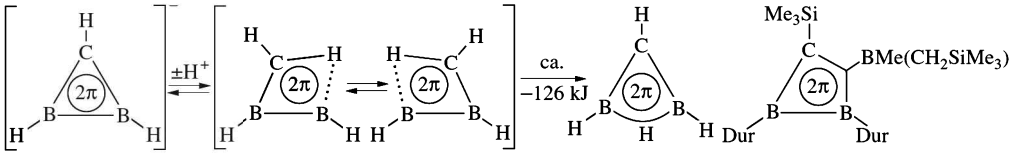


$B_3R_4^-$ B_3R_5 $B_3R_6^-$ $B_3R_5^{2-}$

(R' = $SiMe_3$; Dur = 2,3,5,6-C_6HMe_4)

Abb. 16.91

te $CB_2R_3^-$ mit CR/$_2$BR = CSiMe$_3$/$_2$ BDur (Dur = 2,3,5,6-Me_4C_6H) sowie C_2BR_3 mit 2 CR/BR = 2 CMes/BMes (vgl. Abb. 16.88, S. 1321). Die 2 π-Aromatizität bleibt auch erhalten, wenn man in die BB- oder BC-Bindung etwa von (j) Methylen CH_2 einschiebt. Man gelangt hierbei zur »Homoverbindung« von (Abb. 16.92j) (vgl. hierzu Homodiboriranid in Abb. 16.88). Die Protonierung von $CB_2H_3^-$ (Abb. 16.92j) kann am C-Atom unter Bildung des mit $B_3H_4^-$ (Abb. 16.92f) isoelektronischen Carbatriborans (»Diborcyclopropans«) CB_2H_4 (Abb. 16.92k′) erfolgen (der Übergangszustand beider Formen von Abb. 16.92k′ ohne C–H ··B-Brücke ist energiegleich mit Abb. 16.92k′; Abb. 16.92*k*′ mit planar-koordiniertem C-Atom ist um ca. 73 kJ mol^{-1} energieärmer als die entsprechende Spezies mit tetraedrisch-koordiniertem C-Atom). Allerding geht Abb. 16.92k′ unter Energieabgabe in das Carbatriboran (Abb. 16.92k) über.



(j) $CB_2H_3^-$ (D_{2h}) (k′) CB_2H_4 (C_s) (k) CB_2H_4 (C_{2v}) (l) CB_2R_4

Abb. 16.92

Isolierbar ist etwa das Derivat $CB_2R_3^-$ von (Abb. 16.92j) mit CR/2 BR = CSiMe$_3$/2 BDur (Dur = 2,4,5,6-Me_4C_6H; vgl. auch Abb. 16.88). Das zugängliche Derivat CB_2R_4 (Abb. 16.92l) des Carbaborans (Abb. 16.92k′), in welchem eine Borylgruppe BMe(CH$_2$SiMe$_3$) als Brücke fungiert (R = Dur, R′ = CH$_2$SiMe$_3$), wandelt sich bereits bei –90 °C unter Wanderung der Borylgruppe von der Position zwischen C und B in die Position zwischen B und B in ein farbloses Derivat von (Abb. 16.92k) um. Das Derivat (Abb. 16.92l) ist eine der wenigen bisher isolierten Verbindungen mit planar-tetrakoordiniertem Kohlenstoffatom ohne Metallsubstituenten. Ein weiteres Beispiel eines Derivats von (Abb. 16.92k) ist farbloses CB_2HR_3 mit CR/BR/BR = CSiMe$_2$Dur/CH(SiMe$_3$)$_2$/BDur.

Tetraborane und Carbaderivate. Borangrundkörper. Das Tetraboran *hypercloso*-B_4H_4 weist wie *hypercloso*-B_3H_3 keinen klassischen Bau (Abb. 16.93m″), sondern einen nichtklassischen Bau (Abb. 16.93n) auf: formal geht planares B_4H_4 (Abb. 16.93m″) unter Energiegewinn infolge von B–B-Hyperkonjugation in das gefaltete Boran (Abb. 16.93m′) über und darüber hinaus unter Umwandlung der vier BB-Zwei- in vier, durch gestrichelte Dreiecke symbolisierte BBB-Dreizentrenbindungen in tetraedrisch strukturiertes B_4H_4 (Abb. 16.93m). Energetisch günstiger als die letztere Form (Abb. 16.93m) ist die des planaren »Doppelaromaten« (Abb. 16.93n)[21] mit einer BBB-σ-, BBB-π sowie BHB-Dreizentrenbindung. Das Tetraborat *closo*-$B_4H_4^{2-}$ liegt demgegenüber weder »klassisch« als planar gebauter π-Aromat, noch »nichtklassisch« als tetraedrisch gebauter σ-Aromat (formal) vor, sondern »halbklassisch« als gefalteter »$\pi\sigma$-Aromat«

(Abb. 16.93o)[21]. Das *closo*-$B_4H_4^{2-}$ enthält somit – anders als *closo*-$B_5H_5^{2-}$ (s. unten) und höhere *closo*-Borate $B_{>5}H_{>5}^{2-}$ (S. 1265) – noch kein deltapolyedrisches Boratomgerüst. Tetraedrisch bzw. planar gebautes $B_4H_4^{2-}$ stellen energiereichere Übergangszustände der Ringumlagerung bzw. Ringinversion dar (Derivate mit vier unterschiedlichen Organylresten gehen im Zuge dieser Vorgänge in Konstitutions- bzw. Konfigurationsisomere über).

Das Boran *hypercloso*-B_4H_4 (Abb. 16.93n) stellt formal ein Addukt des Borylens :BH an die BB-Zweizentrenbindung in B_3H_3 (Abb. 16.90a) dar. In analoger Weise geht planares *closo*-B_4H_6 (Abb. 16.93p), die diprotonierte Form von $B_4H_4^{2-}$ (Abb. 16.93o), aus einer Addition des Kations BH_2^+ an die BB-Zweizentrenbindung von $B_3H_4^{2-}$ (Abb. 16.90c) hervor. Es lagert sich unter Energieabgabe in die B_4H_6-Form (Abb. 16.93q) um, in welcher vier BH-Gruppen die Ecken eines verzerrten Tetraeders besetzen, wobei gegenüberliegende – kürzere – Tetraederkanten durch H überbrückt vorliegen (die BBB-Dreizentrenbindungen sind in (Abb. 16.93q) durch gestrichelte Dreiecke symbolisiert; B_4H_6 entsteht als Intermediat der laserinduzierten Spaltung $B_5H_9 \longrightarrow B_4H_6 + BH_3$). Das bereits an anderer Stelle erwähnte (S. 1252) Boran *nido*-B_4H_8 (Abb. 16.93r), die hydrierte Form von B_4H_6 weist einen gefalteten B_4-Ring auf. Entsprechendes gilt für das Boran *arachno*-B_4H_{10}, die hydrierte Form von B_4H_8, das isolierbar ist und auf S. 1253 eingehend besprochen wurde.

Organylderivate. Von einigen der nicht zugänglichen Tetraboran-Grundkörper (Abb. 16.93m–r) ließen sich Organylderivate synthetisieren und isolieren. So entstehen farblose, tetraedrisch gebaute Tetraorganylderivate $B_4H_2R_4$ des *closo*-Tetraborans(6) B_4H_6 (Abb. 16.93q) (B*t*Bu, $BCMe_2Et$, BCH_2tBu anstelle von BH) durch Enthalogenierung von $RBHal_2$ mit Na/K-Legierung in Toluol bzw. Pentan. Durch Reaktion von Li in Tetrahydropyran THP lässt sich $B_4H_2tBu_4$ »deprotonieren«: $B_4H_2tBu_4 + 2\,Li \longrightarrow Li + B_4HtBu_4 + LiH$. Eine weitere Deprotonierung des sehr basischen, leicht zu $B_4H_2tBu_4$ protonierbaren Borats $B_4HtBu_4^-$ gelingt nicht (siehe aber unten). Die Enthalogenierung von $RBHal_2$ mit Na/K-Legierung führt in der Regel außer zu $B_4H_2R_4$ und $B_4HR_4^-$ auch zu Radikalanionen $B_4R_4^{\bullet-}$ sowie zu gelben, tetraedrisch gebauten Derivaten B_4R_4 (R=*t*Bu, CMe_2Et, CH_2tBu) des *hypercloso*-Tetraborans(4) B_4H_4 des Typus in Abb. 16.93m. Das farblose, nicht planare Derivat $B_4H_4tBu_4$ von *nido*-Tetraboran(8) B_4H_8 (Abb. 16.93r) (B*t*Bu anstelle von BH) entsteht durch Protonierung des durch Umsetzung von $B_4H_2tBu_4^-$ mit K in $THF/HN(SiMe_3)_2$ auf dem Wege $B_4H_2tBu_4 \longrightarrow B_4H_2tBu_4^{2-} \longrightarrow B_4H_3tBu_4^-$ gebildeten Borats $B_4H_3tBu_4^-$ mit HCl. Es konnten darüber hinaus auch planar gebaute Organylderivate von B_4H_6 des Typus in Abb. 16.93p und von B_4H_4 des Typus in Abb. 16.93n – aber ohne BHB-

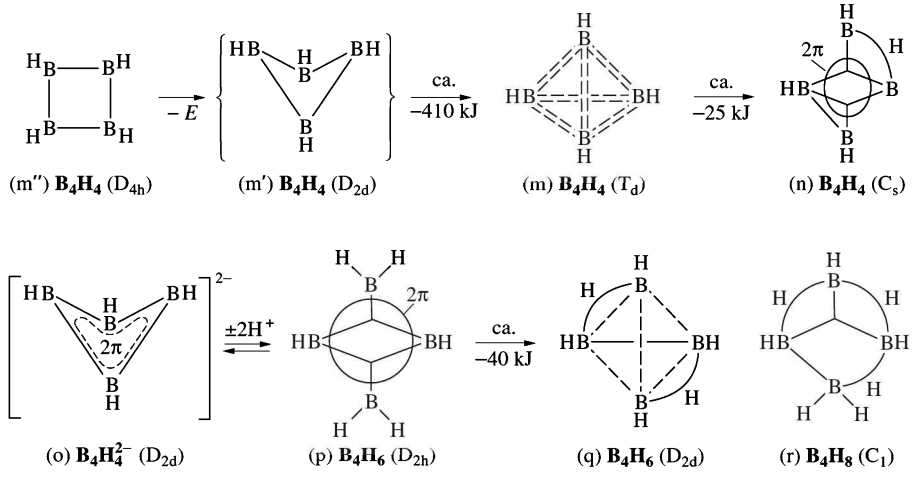
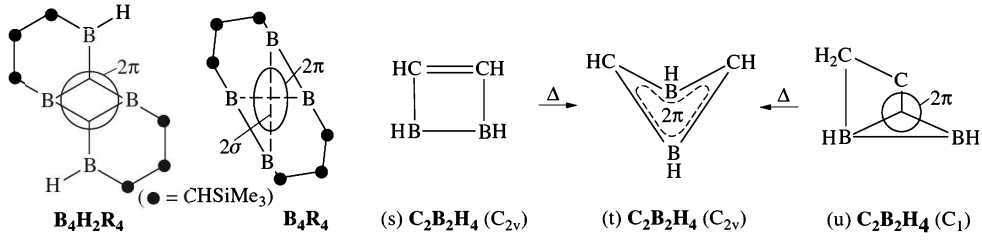


Abb. 16.93

Brücke – gewonnen werden. So führt die teilweise Enthalogenierung zweier Moleküle des Diborolans ⌞ClB−CH(SiMe$_3$)−CH(SiMe$_3$)CH(SiMe$_3$)−BCl⌟ mit Na/K-Legierung zum gelben Boran $B_4Cl_2R_4$ (vgl. Abb. 16.93p′) mit BCl anstelle BH), das durch Austausch von Cl^- gegen H^- in gelbes $B_4H_2R_4$ (Abb. 16.93p′), durch Entchlorierung in B_4R_4 (Abb. 16.93n′) umwandelbar ist. Letzteres Boran geht bei Einwirkung von Li in THF bei −78 °C in ein rotes Derivat $B_4R_4^{2-}$ des *closo*-Borats $B_4H_4^{2-}$ (Abb. 16.93o) über, das sich allerdings oberhalb −30 °C isomerisiert (s. Abb. 16.94).



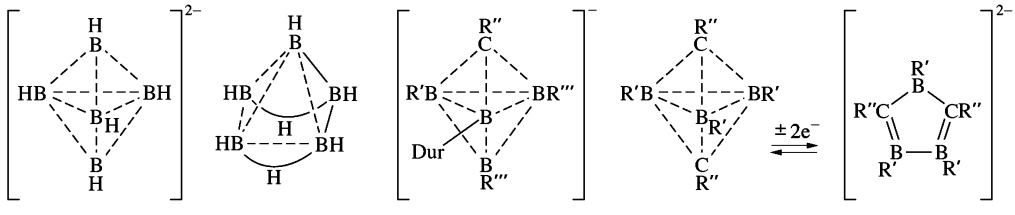
$B_4H_2R_4$ B_4R_4 (s) $C_2B_2H_4$ (C_{2v}) (t) $C_2B_2H_4$ (C_{2v}) (u) $C_2B_2H_4$ (C_1)

Abb. 16.94

Carbaborane. Die nach Ersatz von B^- in *closo*-$B_4H_4^{2-}$ (Abb. 16.94o) durch C-Atome hervorgehenden – ebenfalls nicht isolierbaren – isoelektronischen *closo*-Verbindungen $CB_3H_4^-$, $C_2B_2H_4$ (Abb. 16.94t), $C_3BH_4^+$ und $C_4H_4^{2+}$stellen wie $B_4H_4^{2-}2\,\pi_\sigma$-Aromaten dar[21] (Struktur analog $B_4H_4^{2-}$). Isolierbar ist etwa das hellgelbe organische Derivat $CB_3R_4^-$ mit CR/2 BR/BR = CSiMe$_3$/2 BDur/BCH$_2$SiMe$_3$ sowie $C_2B_2R_4$ mit 2 CR/2 BR = 2 CMe/"2 *t*Bu, 2 C*t*Bu/2 BMe, 2 CSiMe$_3$/2 B*t*Bu, 2 C*t*Bu/2 BNMe$_2$ (Abstände BC/C ··C ca. 1.50/1.74 Å; Interplanarwinkel 120–130° = 2,3,5,6-Me$_4$C$_6$H). Die Verbindungen *closo*-$C_2B_2R_4$ lassen sich zu Radikalanionen $C_2B_2R_4^{\bullet-}$ und gegebenenfalls zu *nido*-Carbaboraten $C_2B_2R_4^{2-}$ reduzieren (C_2B_2-Ringe mit zwei BC-Doppelbindungen). $CB_3H_4^-$ und $C_2B_2H_4$ (Organylderivate inbegriffen) mit tetraedrischen oder planaren CB_3- und C_2B_2-Gerüsten stellen nur energiereiche Übergangszustände der Ringumlagerung bzw. Ringinversion dar (vgl. $B_4H_4^{2-}$; in $CB_3R_4^-$ der Konstitution ⌞CSiMe$_3$−BDur−BCH$_2$SiMe$_3$−BDur⌟ vertauschen BDur- und BCH$_2$SiMe$_3$-Gruppen im Zuge der zwischenzeitlichen Bildung eines $CB_3R_4^-$-Tetrahedrans ihre Plätze unter Bildung von $CB_3R_4^-$ der Konstitution ⌞CSiMe$_3$−BDur−BDur−BCH$_2$SiMe$_3$⌟).

Außer Organylderivaten von $C_2B_2H_4$ des Typus in Abb. 16.94t kennt man auch solche des Typus in Abb. 16.94s oder u (das Carbaboran (Abb. 16.94s) ist in der wiedergegebenen Form nur ein Übergangszustand, der unter Abgabe von ca. 35 kJ mol^{-1} in energieärmeres tetraedrisch gebautes $C_2B_2H_4$ übergeht). Man gewinnt letztere durch Chlorentzug aus ClRB−CR=CR−BRCl bzw. R$_2$C=C(BRCl)$_2$ mit Alkalimetallen, erstere durch thermische Umlagerung aus Abb. 16.94s oder u (vielfach führt die Umlagerung wegen kleiner Umwandlungsbarrieren direkt zu Abb. 16.94t). Ein Beispiel für Abb. 16.94s ist etwa $C_2B_2R_4$ mit 2 CR/2 BR = 2 CH/2 B*i*Pr$_2$ (Umlagerung bei 120 °C; Abstände BB/BC/CC = 1.75/1.58/1.31 Å), Beispiele für Abb. 16.94u bieten $C_2B_2R_4$ mit CR$_2$/2 BR = C(SiMe$_3$)$_2$/2 B*t*Bu, C(SiMe$_3$)$_2$/2 CDur, C(GeMe$_3$)$_2$/2 CDur (Abstände B−B/HB−C/HB−CH$_2$/C−C ca. 1.84/1.35 und 1.54/1.62/1.47 Å). Besondere Reaktivität weisen Organylderivate von $C_2B_2H_4$ des Typus in Abb. 16.94u auf: sie wirken teils so, als läge ein Boracyclopropan C_2BH_5=⌞CH$_2$−BH−CH$_2$⌟ vor, dessen eine CH$_2$-Ringgruppe durch eine C=BH-Gruppierung ersetzt wäre (z. B. Addition von HX wie HCl, HN(SiMe$_3$)$_2$ an die CB-Doppelbindung unter Bildung von Borylboriranen mit gesättigtem C_2B-Ring), teils so, als läge ein Carben vor (z. B. Addition von ER_3' (E = P, As; R′= Ph) oder von ER_2' (E = Ge, Sn; R′ = CH(SiMe$_3$)$_2$, N(SiMe$_3$)$_2$) unter Bildung von (−BR−CR$_2$−BR−)C=ER$_{3,2}$ mit CP-, CAs-, CGe-, CSn-Doppelbindung, in ersten beiden Fällen ylidischer Natur).

Pentaborane und Carbaderivate. Nach *ab-initio* Studien ist *closo*-$B_5H_5^{2-}$ trigonal-bipyramidal gebaut (v), das einfache Protonierungsprodukt $B_5H_6^-$ verzerrt trigonal-bipyramidal (Proton über einer B_3-Fläche) und das zweifache Protonierungsprodukt B_5H_7 quadratisch-pyramidal (Abb. 16.95w) (BBB-Dreizentrenbindungen in Abb. 16.95v und w durch gestrichelte Dreiecke symbolisiert). Dem Boran *closo*-B_5H_7 kommt hierbei eine von *nido*-B_5H_9 (S. 1256) abgeleitete Struktur zu. Tatsächlich besetzen die B-Atome des durch Einwirkung von BH_3 auf die Verbindung (Abb. 16.94n′) zugänglichen farblosen Tetraorganylderivats $B_5H_3R_4$ die Ecken einer quadratischen Pyramide (je zwei basale H-Atome auf der linken und rechten Molekülseite in (Abb. 16.95w) durch $-CH(SiMe_3)-CH(SiMe_3)-CH(SiMe_3)-$ ersetzt). Bezüglich der Organylderivate von *nido*-B_5H_9 und *arachno*-B_5H_{11}, die sich – anders als B_5H_7 in Substanz isolieren lassen, vgl. S. 1258. Ähnlich wie *closo*-$B_5H_5^{2-}$ (Abb. 16.95v) ist auch dessen isoelektronisches Monocarbaderivat, *closo*-$CB_4H_5^-$, noch nicht in Substanz isoliert worden, während dessen Dicarbaderivat *closo*-$C_2B_3H_5$(S. 1271) zugänglich ist. Von beiden Carbaderivaten, den einfachsten polyedrischen *closo*-Carbaboranen (im Falle der gefalteten Verbindungen $CB_5H_4^-$ bzw. $C_2B_2H_4$ (Abb. 16.94t) stellt die tetraedrische Form nur einen Umlagerungsübergangszustand dar) kennt man organische Verbindungen. Das farblose Derivat (Abb. 16.95x) lässt sich mit C_2Cl_6 unter Strukturerhalt zu einem blauen Neutralradikal oxidieren, das farblose Derivat (y) mit K unter Strukturänderung (Übergang der nichtklassischen in eine klassische Form) zu einem roten Dianion (Abb. 16.95z) reduzieren (beide Prozesse sind reversibel; Dur = $2,3,5,6\text{-}Me_4C_6H$).



(v) $\mathbf{B_5H_5^{2-}}$ (D_{3h}) (w) $\mathbf{B_5H_7}$ (C_{2v}) (x) $\mathbf{CB_4R_5^-}$ (y) $\mathbf{C_2B_3R_5}$ (z) $\mathbf{C_2B_3R_5^{2-}}$

(R′ = Dur = $2,3,5,6\text{-}C_6HMe_4$; R″ = $SiMe_3$; R‴ = CH_2SiMe_3)

Abb. 16.95

2 Das Aluminium

Geschichtliches. Der schon im Altertum bekannte Alaun (Doppelsalz aus $Al_2(SO_4)_3$ und K_2SO_4) hat dem Aluminium seinen Namen gegeben: alumen (lat.) = Alaun. Entdeckt wurde das Element im Jahre 1827 von Friedrich Wöhler ($AlCl_3 + 3\,K \longrightarrow Al + 3\,KCl$; 1825 hat wohl schon H. C. Oersted Al auf dem gleichen Wege gewonnen). Die schmelzelektrolytische Herstellung von Aluminium gelang im Laboratorium erstmals R. W. Bunsen und St. Claire-Deville im Jahre 1854 ($NaCl/AlCl_3$-Schmelze); sie wird in der Technik seit 1889 nach dem 1886 entwickelten Hall-Héroult-Prozess durchgeführt (Al_2O_3/Na_3AlF_6-Schmelze).

Physiologisches. Das Element Aluminium (nicht essentiell für den Menschen) ist im Kontakt mit Lebensmitteln für den Menschen, der ca. 0.5 mg kg^{-1} enthält, toxikologisch unbedenklich (MAK-Wert = 6 mg Freistaub pro m^3). Hohe Gehalte an dreiwertigem Aluminium in der Nahrung (z. B. Rindfleisch bis 0.8 mg kg^{-1}: der größte Teil von täglich aufgenommenen 10–40 mg Al(III) werden nicht resorbiert) können u. a. Arteriosklerose fördern, den Phosphatstoffwechsel stören und die Lebenserwartung von Hämodialysepatienten mindern; auch soll Al(III) Mitauslöser der Alzheimer-Krankheit sein.

2.1 Das Element Aluminium

2.1.1 Vorkommen

Aluminium, das weitestverbreitete unter allen Metallen und nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste aller Elemente (vgl. S. 83) kommt in der Natur wegen seiner großen Sauerstoffaffinität nicht gediegen, sondern nur in Form oxidischer Verbindungen vor. Und zwar findet man es vorwiegend in Form des Oxids Al_2O_3 (»Korund«; s. unten), der Hydroxide $Al(OH)_3$ (»Hydrargillit«) bzw. AlO(OH) (»Diaspor«, »Böhmit«) und in Form von Kombinationen des Oxids bzw. der Hydroxide mit anderen Metalloxiden sowie -hydroxiden. Unter letzteren Verbindungen sind an erster Stelle die zu den »Alumosilicaten« (S. 1108) zählenden Feldspäte sowie Glimmer (S. 1122, 1121) als »Erstarrungsgesteine« zu nennen, darüber hinaus als Verwitterungsprodukte[22] der Feldspäte die Tone (S. 1122) und als Verwitterungsprodukte[22] der Tone die Bauxite[23] (die aus Hydragillit, Diaspor und Böhmit sowie Tonmineralbeimengungen bestehenden, für die technische Aluminiumherstellung besonders bedeutungsvollen grauweißen bis rotbraunen Bauxite finden sich in großen Lagern u. a. in Guinea, Australien, Brasilien, Vietnam, Indien und Jamaica). Seltenere Alumosilicate sind u. a. die Spinelle (S. 1358), die Granate (S. 1114) und der Beryll (S. 1115). In geringerem Umfange kommt Aluminium auch als Fluorid AlF_3 in Kombination mit Alkalimetallfluoriden vor (z. B. »Kryolith«, »Eisstein« $Na_3[AlF_6]$; »Kryolithionit« $Li_3Na_3[AlF_6]_2$; S. 1344)[23].

Wichtige Feldspäte sind z. B. Kalifeldspat (»Orthoklas«) $K[AlSi_3O_8]$ als Hauptbestandteil von Granit, Gneis, Porphyr und anderen Eruptivgesteinen, Natronfeldspat (»Albit«) $Na[AlSi_3O_8]$, Kalkfeldspat (»Anorthit«) $Ca[Al_2Si_2O_8]$ und isomorphe Gemische von Kalk- und Natronfeldspat als Hauptbestandteile von Basalt. Wichtige Glimmer sind z. B. Kaliglimmer (»Muskovit«) $KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, Magnesiaglimmer (»Biotit«) $K(Mg,FeII)_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$, Lithionglimmer (»Lepidolith«) $(K,Li)Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$ (in isomorpher Mischung mit Kaliglimmer) und Lithioneisenglimmer (»Zinnwaldit«): Mischkristalle von Magnesiaglimmer und Lithionglimmer. – Unter den Tonen ist der »Kaolinit« (S. 1118), ein wasserhaltiger, sich unter besonderen Verwitterungsbedingungen (erhöhte Temperatur, erhöhter Druck) aus Feldspat bildendes Alumosilicat der Zusammensetzung $Al_2(OH)_4[Si_2O_5]$ ($Ca[Al_2Si_2O_8] + 3\,H_2O + 2\,CO_2 \longrightarrow Al_2(OH)_4[Si_2O_5] + Ca(HCO_3)_2$) sowie der »Montmorillonit« und »Vermiculit« (S. 1121) wichtig. Stark calcium- und magnesiumcarbonathaltige Tone bezeichnet man als Tonmergel, stark durch Eisenoxid und Sand verunreinigte Tone als Lehm.

Als reines Aluminiumoxid Al_2O_3 (»Tonerde«) kommt Aluminium in Form von Korund vor (eine durch Eisenoxid und Quarz verunreinigte körnige Form des Korunds nennt man »Schmirgel«). Gut ausgebildete und durch Spuren anderer Oxide gefärbte Al_2O_3-Kristalle (vgl. die in analoger Weise gefärbten SiO_2-Kristalle; S. 1100) sind als Edelsteine geschätzt (vgl. S. 1357);

---

[22] Unter chemischer Verwitterung versteht man in der Geologie die Summe aller zu Veränderungen der Erdoberflächengesteine und -minerale in Kontakt mit der Atmo-, Hydro- und Biosphäre führenden Prozesse. Von Bedeutung ist etwa die in Richtung polare → subtropische Klimazonen zunehmende Verarmung der Böden an Kationen wie K^+, Mg^{2+}, da letztere bei Zusammenwirken von Feuchtigkeit und Temperatur zunehmend rasch aus dem Gestein »gewaschen« werden. In gleicher Richtung sinkt dementsprechend die Bodenfruchtbarkeit. Z. B verwittert der in kalten Klimazonen haltbare Granit (= Quarz SiO_2 + Feldspäte wie $K[AlSi_3O_8]$ + Glimmer wie $KMg(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$) in gemäßigten Zonen zum Teil zu Tonen, Lehmen, Mergeln (für die Pflanzenernährung von höchster Wertigkeit) und in zunehmend heißen Zonen unter Abnahme des Kationenanteils zunächst zu Montmorrillonit $Na_{0.33}Mg_{0.33}Al_{1.67}(OH)_2[Si_4O_{10}]$, des weiteren zu Kaolinit $Al_2(OH)_4[Si_2O_{30}]$ und schließlich – unter »Auswaschen« von Si zu Bauxit Al_2O_3 (s. oben). Letzterer gehört zu den völlig unfruchtbaren Lateriten, also zu den Böden, welche die rote und braune Erde von Afrikas Steppen bilden (Laterit von lat. = Ziegelstein). Die Regenwälder Amerikas stehen auf ca. 20 cm dicken Erdschichten, welche lateritische Böden abdecken, wobei sich alle Mineralien in den Pflanzen befinden und einem ständigen Kreislauf unterliegen (brandgerodete Flächen veröden nach 1–2 Ernten).

[23] Der Bauxit hat seinen Namen daher, dass er u. a. bei Les Baux in Südfrankreich gefunden wird. – Der u. a. an der Südküste Grönlands vorkommende, technisch bedeutende Kryolith hat seinen Namen von cryos (griech.) = Eis, lithos (griech.) = Stein.

z. B.: »Rubin« (rot), »Saphir« (blau), »orientalischer Smaragd«[24] (grün), »orientalischer Amethyst«[24] (violett), »orientalischer Topas«[24] (gelb).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Aluminium besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{27}_{13}Al$, das für NMR-spektroskopische Untersuchungen dient. Das künstlich erzeugte Nuklid $^{26}_{13}Al$ (β^+-Strahler; $\tau_{½} = 1.7 \cdot 10^5$ Jahre) wird für Tracerexperimente genutzt.

2.1.2 Darstellung

Die technische Darstellung von Aluminium erfolgt durch Elektrolyse einer Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem Kryolith. Das dabei eingesetzte Aluminiumoxid muss sehr rein sein. Dementsprechend besteht die Aluminiumdarstellung aus zwei Arbeitsgängen: der Gewinnung von reinem Aluminiumoxid und der eigentlichen Elektrolyse.

Gewinnung von reinem Dialuminiumtrioxid aus Bauxit

Als Ausgangsmaterial für die Erzeugung reiner Tonerde dient fast ausschließlich Bauxit (s. oben). Jedoch lassen sich notfalls auch die weitverbreiteten Tone und technische Abfallprodukte wie Kohlenasche zur Gewinnung von Al_2O_3 heranziehen.

Die in der Natur vorkommenden Bauxite sind mehr oder weniger stark durch Eisenoxid und Kieselsäure verunreinigt. So enthalten die so genannten »roten Bauxite« meist 20–25 % Fe_2O_3 und 1–5 % SiO_2, die »weißen Bauxite« nur 5 % Fe_2O_3, aber bis zu 25 % SiO_2, ferner beide Bauxite Ga_2O_3 in Spuren. Als Ausgangsmaterial zur Aluminiumdarstellung dienen hauptsächlich die roten Bauxite. Die Entfernung des Eisens aus ihnen kann durch alkalischen Aufschluss auf nassem oder trockenem Wege erfolgen und beruht im Prinzip darauf, dass das amphotere $Al(OH)_3$ zum Unterschied vom basischen $Fe(OH)_3$ in Laugen löslich ist (die Entfernung des Siliciums aus den derzeit noch wenig genutzten weißen Bauxiten kann durch sauren Aufschluss erfolgen und beruht im Prinzip darauf, dass das amphotere $Al(OH)_3$ zum Unterschied vom sauren SiO_2 in Säuren löslich ist).

Nasser Aufschluss. Der – heutzutage praktisch ausschließlich durchgeführte – nasse Aufschluss von Bauxit erfolgt nach dem »Bayer-Verfahren«. Bei diesem Verfahren wird der feingemahlene Bauxit in einem mit Rührwerk versehenen, dampfbeheizten eisernen Druckkessel (»Autoklav«) mit 35–38 %-iger Natronlauge 6–8 Stunden lang auf (140–250 °C; 5–7 bar Druck) erhitzt. Hierbei löst sich lediglich das Aluminium-, nicht aber das Eisenoxid auf, da in stark alkalischer Lösung das Gleichgewicht der »Salzbildung« aus Metallhydroxid und Lauge beim Aluminium ganz auf der Seite des Salzes (S. 1351), beim Eisen dagegen ganz auf der Seite des Hydroxids liegt:

$$\begin{aligned} Al(OH)_3 + NaOH &\rightleftharpoons Na[Al(OH)_4], \\ Fe(OH)_3 + NaOH &\rightleftharpoons Na[Fe(OH)_4]. \end{aligned} \qquad (16.31)$$

Nach Entspannung und erstmaliger Verdünnung der Lauge wird diese bei etwa 95 °C in Schwerekrafteindickern durch Dekantieren von der Hauptmenge und dann durch Feinfiltration vom Rest des Eisenoxid-Hydrats (»Rotschlamm«) befreit. Wegen der feinen Verteilung des Niederschlags ist die Filtration nicht ganz einfach. Eine Ausfällung des Aluminiumhydroxids aus der filtrierten, konzentrierten, heißen Aluminatlösung erfolgt nunmehr durch starke Verdünnung der Aluminatlauge, wodurch das Gleichgewicht (16.31) nach links verschoben wird (vgl. Ostwald'sches Verdünnungsgesetz, S. 217). Im gleichen Sinne günstig wirkt eine Temperaturerniedrigung (auf ca. 60 °C) der Lauge. Die Abscheidung des kristallisierten Hydroxids $Al(OH)_3$ als Hydrargillit bzw.

[24] Der echte Smaragd/Amethyst/Topas ist eine Abart des Berylls $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$/ein gefärbter Quarz SiO_2/ein fluoridhaltiges Aluminiumsilicat $Al_2(F,OH)_2[SiO_4]$.

Bayerit (»Ausrühren«) wird durch Zugabe von Hydrargillit bzw. Bayerit zu Beginn des Ausrührprozesses wesentlich beschleunigt, und zwar umso mehr, je mehr kristalline Phase $Al(OH)_3$ zugesetzt wurde. Das Ausrühren dauert etwa 2–3 Tage. Das ausgefällte Aluminiumhydroxid wird abfiltriert, gewaschen und durch scharfes Glühen in Drehrohröfen oder Wirbelschichtöfen bei Temperaturen von 1200–1300 °C in wasserfreies, feuchtigkeitsbeständiges (»totgebranntes«) α-Aluminiumoxid verwandelt (S. 1355; die an $Al(OH)_3$ ab-, an $Ga(OH)_3$ angereicherte Lauge wird wieder dem Bauxitaufschluss zugeführt):

$$2\,Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Die Kieselsäure des Bauxits geht beim nassen Aufschluss größtenteils in das unlösliche Natrium-aluminium-silicat $Na_2[Al_2SiO_6]\cdot 2\,H_2O$ über: $SiO_2 + 2\,NaOH + Al_2O_3 \longrightarrow H_2O + Na_2[Al_2SiO_6]$, das zusammen mit dem Rotschlamm ausfällt. Die Bildung dieses Silicats führt dementsprechend zu beträchtlichen Ätznatron- und Tonerdeverlusten, welche naturgemäß mit dem Kieselsäuregehalt des Bauxits steigen. Daher bevorzugt das Bayer-Verfahren möglichst kieselsäurearme Bauxite. Auf die beim Erhitzen mit Natronlauge mitaufgeschlossene und in Lösung gegangene Kieselsäure wirkt der zum Ausfällen des Aluminiumhydroxids zugesetzte Hydrargillit natürlich nicht als Keimbildner ein.

Insgesamt kann das Verfahren des nassen Aufschlusses durch die schematische Gleichung

$$Al(OH)_3 + NaOH \underset{\text{Ausfällung}}{\overset{\text{Aufschluss}}{\rightleftharpoons}} Na[Al(OH)_4]$$

zum Ausdruck gebracht werden. Wie daraus hervorgeht, wird die zum Aufschluss erforderliche Natronlauge bei der Ausfällung des Aluminiumhydroxids immer wieder zurückgewonnen.

Trockener Aufschluss. Bei dem – heutzutage bedeutungslosen – Verfahren des trockenen Aufschlusses (»Trockenverfahren«) wird der staubfein gemahlene Bauxit mit der berechneten Menge gemahlener calcinierter Soda (S. 1521) unter gleichzeitigem Zusatz von gemahlenem gebranntem Kalk sorgfältig vermischt und in großen Drehrohröfen einer Generatorgasflamme entgegengeleitet (»Calcinieren«). Bei diesem Glühprozess (1000 °C) geht das Aluminiumoxid des Bauxits im Wesentlichen in Natriumaluminat und teilweise auch in Calciumaluminat, das Eisenoxid in Natriumferrit und Calciumferrit über:

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaAlO_2 + CO_2,$$
$$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,NaFeO_2 + CO_2.$$

Behandelt man anschließend das abgekühlte, grünlich aussehende Sinterprodukt im Gegenstrom mit Wasser, so geht das Aluminat in Lösung: $NaAlO_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Na[Al(OH)_4]$, während das Ferrit quantitativ zu unlöslichem Eisenhydroxid und Lauge hydrolysiert wird. Die Ausfällung des Aluminiumhydroxids aus der filtrierten Aluminatlösung erfolgt durch Einleiten von Kohlendioxid (»Carbonisieren«), wodurch das Gleichgewicht (16.31) infolge Neutralisation der Lauge gemäß: $2\,NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$ nach links verschoben wird. Das erhaltene Aluminiumhydroxid wird wie beim Bayer-Verfahren bei hohen Temperaturen zum Oxid entwässert. Das beschriebene Aufschlussverfahren lässt sich in einfachster Form durch die Gleichung

$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \underset{\text{Ausfällung}}{\overset{\text{Aufschluss}}{\rightleftharpoons}} 2\,NaAlO_2 + CO_2$$

wiedergeben. In der Schmelze (Aufschluss) wird das Aluminiumoxid des Bauxits mittels Soda in wasserlösliches Aluminat übergeführt; in der wässerigen Lösung (Ausfällung) wird durch Einwirkung des beim Aufschluss gewonnenen Kohlendioxids das Aluminat wieder zu Oxid und Soda zerlegt. Die so zurückgewonnene Soda geht immer wieder in den Aufschlussprozess zurück.

Man kann auch nach einem kombinierten Trocken- und Bayer-Verfahren (kombinierter Aufschluss) arbeiten. Bei dieser Methode wird der Bauxit wie beim Trockenverfahren aufgeschlossen und das Aufschlussgut mit heißem Wasser ausgelaugt. Die gewonnene und filtrierte Aluminatlösung wird dann wie beim Bayer-Verfahren so weit ausgerührt, dass etwa die Hälfte der gelösten Tonerde ausfällt. Den Rest der Tonerde scheidet man wie beim Trockenverfahren in Carbonisatoren vollständig aus.

Schmelzelektrolyse des Dialuminiumtrioxids

Das auf irgendeine der geschilderten Weisen gewonnene Aluminiumoxid wird zur Aluminiumdarstellung der »Schmelzelektrolyse« (exakter: »Schmelzflusselektrolyse«) unterworfen[25]. Da der Schmelzpunkt des Aluminiumoxids sehr hoch liegt (2045 °C), elektrolysiert man dabei nicht direkt geschmolzenes reines Aluminiumoxid, sondern eine Lösung von Aluminiumoxid in geschmolzenem – künstlich hergestelltem (S. 1345) – Kryolith Na_3AlF_6 (Smp. 1000 °C), wobei sich – schematisiert – folgende Elektrodenvorgänge abspielen (Hall-Héroult-Prozess, siehe Geschichtliches.):

$$\begin{aligned} Al_2O_3 &\rightleftharpoons 2\,Al^{3+} + 3\,O^{2-} && \text{(Schmelze)}\\ 2\,Al^{3+} + 6\,e^- &\longrightarrow 2\,Al && \text{(Kathodenprozess)}\\ 3\,O^{2-} &\longrightarrow 1\tfrac{1}{2}\,O_2 + 6\,e^- && \text{(Anodenprozess)}\\ \hline Al_2O_3 &\longrightarrow 2\,Al + 1\tfrac{1}{2}\,O_2\,. \end{aligned}$$

Aus dem Schmelzdiagramm Kryolith-Aluminiumoxid ergibt sich, dass das am niedrigsten schmelzende (»eutektische«) Gemisch aus 81.5 % Na_3AlF_6 und 18.5 % Al_2O_3 besteht und bei 935 °C schmilzt (vgl. S. 1651). Die Technik verwendet Badzusammensetzungen mit 7–12 % Al_2O_3 und Badtemperaturen von 940–980 °C (durch Zusatz von 2–5 % AlF_3, CaF_2 sowie eventuell LiF wird der Schmelzpunkt weiter erniedrigt, die Leitfähigkeit der Schmelze zusätzlich verbessert, die Energieausbeute des Prozesses erhöht und die Emission an Fluor vermindert). Die Dichte der Schmelze ist bei diesen Temperaturen etwa 2.15 g cm^{-3}, die des geschmolzenen Aluminiums (Smp. 660.4 °C) etwa 2.35 g cm^{-3}, sodass das Metall bei der Betriebstemperatur schwerer als die Schmelze ist, sich unter dieser sammelt und so vor der Rückoxidation durch den Luftsauerstoff geschützt wird.

Die Schmelzflusselektrolyse wird in viereckigen Eisenblechwannen durchgeführt, deren Seitenwände und Boden mit als Kathode dienenden Kohleblöcken, die durch Brennen einer Mischung aus Koks, calciniertem Anthrazit und Steinkohlenteerpech erzeugt werden, ausgekleidet sind (Abb. 16.96). Als Anoden dienen kurze Kohleblöcke, die durch Brennen einer Mischung aus aschearmem Koks und Steinkohlenteerpech bei 1200 °C erzeugt werden (früher: Söderberg-Elektroden, S. 848) und die an einem mit dem positiven Pol der Stromquelle verbundenen Traggerüst hängen. Der Abstand der Elektroden zu den Wänden ist größer als der zum Boden bzw. der sich bildenden Aluminiumschicht. Dementsprechend geht nach den Seitenwänden kein Strom über, sodass sich diese mit einer schützenden und zudem den Strom nicht leitenden, festen Kruste des Schmelzgemischs überziehen, während der Boden durch das sich während der Elektrolyse ansammelnde Metall geschützt bleibt, welches alle 1–2 Tage abgesaugt wird. Nach Maßgabe der Al-Abscheidung gibt man zur Na_3AlF_6-Schmelze neue Mengen Al_2O_3 hinzu; der Na_3AlF_6-Verlust ist gering. Das gewonnene Al hat einen Reinheitsgrad von 99.8

[25] Dass man zur Schmelzflusselektrolyse – die zur Darstellung aller (stark elektropositiven) Hauptgruppen-Metalle des linken Teils des Periodensystems der Elemente dient – nicht wie im Falle des benachbarten Magnesiums das wesentlich niedriger schmelzende Chlorid verwendet, hat seinen Grund darin, dass geschmolzenes $AlCl_3$ (Smp. 192.6 °C) zum Unterschied von geschmolzenem $MgCl_2$ den elektrischen Strom nicht leitet (S. 1345). Auch wässerige Aluminium-Salzlösungen lassen sich zur Elektrolyse nicht verwenden, da man hierbei wegen des stark negativen Abscheidungspotentials von Al ($E^\circ = -1.662$ V) an der Kathode nur Wasserstoff erhält.

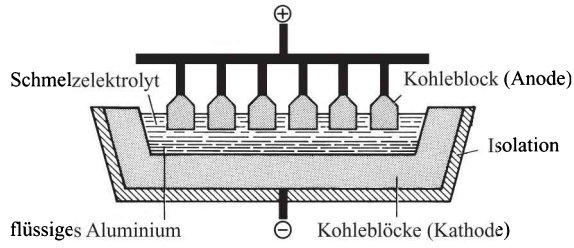


Abb. 16.96 Schmelzflusselektrolytische Darstellung von Aluminium (der Schmelzofen ist in der Praxis abgedeckt).

bis 99.9 % (hauptsächliche Verunreinigungen: Si und Fe) und kann durch schmelzflusselektrolytische Raffination, durch fraktionierende Kristallisation oder durch Subhalogeniddestillation (»Transportreaktion«, S. 1657) gemäß

$$2\,Al(fl) + AlCl_3(g) \underset{600\,°C}{\overset{1200\,°C}{\rightleftharpoons}} 3\,AlCl(g)$$

in 99.99 %-iges Al übergeführt werden.

Zur Aluminiumelektrolyse werden Ströme bis zu 30 000 A bei einer Stromdichte von 0.4 A cm^{-2} angewandt. Die theoretische Zersetzungsspannung für das Aluminiumoxid beträgt 2.2 V. Praktisch muss man aber zur Überwindung der Widerstände im Bade und in den Elektroden eine Betriebsspannung von 4.5–5.0 V aufwenden. Die überschüssige Stromarbeit wird in Wärme umgesetzt und hält das Bad flüssig, sodass eine Außenbeheizung nicht erforderlich ist. Sobald die Badspannung wesentlich steigt, muss neues Aluminiumoxid nachgefüllt werden (Nachfüllung in modernen Anlagen gegebenenfalls alle 2 Minuten). Der anodisch gebildete Sauerstoff (16.32) reagiert mit dem Kohlenstoff der Elektroden unter Bildung von Kohlenoxid (16.33) bzw. Kohlendioxid (trotz der hohen Bildungstemperatur Hauptprodukt). Der Anodenverbrauch beträgt etwa 0.5 kg pro kg Aluminium. Insgesamt ergibt sich damit für die elektrolytische Zerlegung der Aluminiumoxidschmelze die folgende Reaktionsfolge:

$$1676.8\,kJ + Al_2O_3 \longrightarrow 2\,Al + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \qquad (16.32)$$

$$1\tfrac{1}{2}\,O_2 + 3\,C \longrightarrow 3\,CO + 331.6\,kJ \qquad (16.33)$$

$$1345.2\,kJ + Al_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,Al + 3\,CO. \qquad (16.34)$$

Die erforderliche Energiemenge der endothermen Gesamtreaktion (16.34) wird der bei der Elektrolyse zugeführten elektrischen Energie entnommen. Zur Darstellung von 1 t Aluminium werden 4 t Bauxit, 0.4–0.8 t Anodenkohle (brennt unter Bildung von CO, CO_2, COF_2, C_2F_4 langsam ab), 4 kg Kryolith, 15–20 kg AlF_3 und 13 000–16 000 kWh Strom verbraucht (Stromausbeute 85–95 %). Die Schmelzelektrolyse ist also sehr energieaufwendig.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften und Struktur

Aluminium ist ein silberweißes Leichtmetall[26] der Dichte 2.699 g cm^{-3} und dementsprechend viermal leichter als Blei und achtmal leichter als Platin. Es kristallisiert in kubisch-dichtester Packung (Koordinationszahl 12; AlAl-Abstand 2.86 Å; ccp-Aluminium), schmilzt bei 660.4 °C und siedet bei 2330 °C. Da es zum Unterschied vom rechts benachbarten spröden Silicium sehr dehnbar ist, kann man es zu sehr feinem Draht ausziehen, zu dünnen Blechen auswalzen und zu

[26] Unter »Leichtmetallen« versteht man Metalle, deren Dichten unterhalb von 5 g cm^{-3} liegen. Alle übrigen Metalle heißen »Schwermetalle«. Die Dichte der Metalle variiert zwischen 0.5 (Lithium) und 22.5 (Osmium), also im Verhältnis 1:45. Von den Metalloiden B und Si abgesehen, gibt es 15 Leichtmetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr; Be, Mg, Ca, Sr, Ba; Al, Sc, Y; Ti). Sie waren alle vor 200 Jahren noch unbekannt.

feinsten Folien bis herab zu 0.004 mm Dicke (»Blattaluminium«, anstelle der früher genutzten Zinnfolien = Stanniol) aushämmern. Beim Erwärmen auf 600 °C nimmt es eine körnige Struktur an; bringt man es dann in Schüttelmaschinen, so geht es in Grießform (»Aluminiumgrieß«) über. Bei noch feinerer Zerteilung erhält man es als Pulver (»Aluminiumbronze-Pulver«). Das spezifische elektrische Leitvermögen ist etwa $^2/_3$ so groß wie das des Kupfers. Dementsprechend muss der Querschnitt einer Aluminiumleitung rund anderthalb mal so groß wie der einer gleich langen Kupferleitung gleichen Leitvermögens sein. Wegen der geringen Dichte von Aluminium wiegen solche Aluminiumleitungen aber trotzdem nur etwa halb so viel wie gleich gut leitende Kupferleitungen (Dichte 8.02 g cm^{-3}).

Das bei 205 kbar/Raumtemperatur aus ccp-Aluminium gebildete Hochdruckaluminium kristallisiert in hexagonal-dichtester Packung (Koordinationszahl 12; AlAl-Abstand 2.69 Å; hcp-Aluminium). Der im Hochvakuum bei 1100–1200 °C entstehende Aluminiumdampf enthält praktisch ausschließlich Aluminiumatome, die nach Abschrecken zusammen mit viel Argon auf 10 K als Reaktionspartner für gleichzeitig auskondensierte anorganische oder organische Verbindungen genutzt werden können (z. B. $Al + nH \longrightarrow AlH_n$ mit $n = 1,2,3$; $Al + CH_4 \longrightarrow HAlCH_2$).

2.1.4 Chemische Eigenschaften

Aluminium hat ein großes Bestreben, sich zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren und reagiert infolgedessen mit den meisten Nichtmetallen beim Erwärmen, wobei es sich mit ihnen zum Teil unter erheblicher Wärmeentwicklung vereinigt (vgl. ΔH_f-Werte bei Al-Verbindungen). Auch bildet es mit praktisch allen Metallen intermetallische Verbindungen. Hervorzuheben sind namentlich die Reaktionen des Aluminiums mit freiem und gebundenem Sauerstoff unter Sauerstoffaufnahme (Bildung von Al_2O_3) sowie mit Wasser, Säuren und Basen unter Wasserstoffentwicklung (Bildung von Al^{3+} bzw. $Al(OH)_4^-$).

Reaktion mit elementarem Sauerstoff. Trotz seines sehr großen Bestrebens, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist reines Aluminium an der Luft beständig, da es sich – im Gegensatz etwa zum leicht korrodierenden Eisen – mit einer fest anhaftenden, zusammenhängenden, dünnen Oxidschicht bedeckt, die das darunter liegende Metall vor weiterem Angriff (»Rosten«) schützt (vgl. S. 1944).

Die Bildung einer solchen Schicht lässt sich dadurch verhindern, dass man die Oberfläche des Aluminiums anritzt oder durch Anreiben mit Quecksilber oder Quecksilberchlorid ($3\,HgCl_2 + 2\,Al \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,Hg$) amalgamiert, d. h. in eine Aluminium-Quecksilber-Legierung überführt, in welcher zwischen die Aluminiumatome Quecksilberatome eingebettet sind, die als Atome eines edlen Metalls an der Luft kein Oxid bilden. Ein solches amalgamiertes Aluminiumblech oxidiert sich dementsprechend außerordentlich leicht. Beim Liegen an der Luft schießen in kurzer Zeit weiße Fasern von Aluminiumoxid-Hydrat (geglüht: »Fasertonerde«) empor, die das Blech wie mit einer Vegetation von Schimmel bedecken.

Die Schutzwirkung kann noch erheblich verbessert werden, indem man durch anodische Oxidation künstlich eine wesentlich dickere, harte Oxidschicht (0.02 mm) erzeugt (elektrisch oxidiertes Aluminium = »Eloxal-Verfahren«). So behandeltes (»eloxiertes«), mit Pigmenten leicht anfärbbares Aluminium ist weitgehend beständig gegen Witterung, Seewasser, Säuren und Alkalilaugen; auch gelingt es auf diese Weise, Aluminiumdrähte und Platten für Kondensatoren (»Elektrolyt-Kondensatoren«) elektrisch zu isolieren. Da Aluminium anodisch eine Oxidhaut bildet, die den Strom kaum durchlässt und kathodisch wieder zerstört wird, kann man mittels zweier Al-Zellen Wechselspannung in Gleichspannung verwandeln (»Gleichrichter«).

Feinverteiltes, also oberflächenreiches Aluminium explodiert in Kontakt mit flüssigem Sauerstoff und verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit glänzender Lichterscheinung und starker

Wärmeentwicklung zu Aluminiumoxid:

$$2\,Al + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow \alpha\text{-}Al_2O_3 + 1676.8\,kJ.$$

Man benutzte diese Lichtentwicklung in der Photographie bei den »Vakublitzen«, bei denen in einem Glaskolben eine Al-Folie oder ein Al-Filigrandraht in reinem Sauerstoff nach elektrischer Zündung in $^1/_{50}$ Sekunde verbrennt.

Reaktion mit Metalloxiden. Technisch wird die große Sauerstoffaffinität des Aluminiums dazu benutzt, um geschmolzenes Eisen von darin gelöstem Oxid zu befreien (»Desoxidation«) und es dadurch leichter gießbar zu machen, sowie um aus schwer oder mit Kohlenstoff nur unter Carbidbildung reduzierbaren Oxiden – z. B. Chromoxid ($1130\,kJ + Cr_2O_3 \longrightarrow 2\,Cr + 1\,\frac{1}{2}\,O_2$), Manganoxid ($1388\,kJ + Mn_3O_4 \longrightarrow 3\,Mn + 2\,O_2$), Siliciumoxid ($911.5\,kJ + SiO_2 \longrightarrow Si + O_2$), Titanoxid ($944.1\,kJ + TiO_2 \longrightarrow Ti + O_2$) – die Metalle gemäß $2\,\frac{y}{3}\,Al + M_xO_y \longrightarrow x\,M + \frac{y}{3}\,Al_2O_3$ in Freiheit zu setzen (»Aluminothermisches Verfahren« von Hans Goldschmidt, 1897). Ein Gemisch von Eisenoxid ($1122\,kJ + Fe_3O_4 \longrightarrow 3\,Fe + 2\,O_2$) und Aluminiumgrieß dient als »Thermit« zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen (z. B. Eisen- und Straßenbahnschienen), da es bei der Entzündung in wenigen Sekunden unter äußerst starker Wärmeentwicklung (Temperaturen bis zu 2400 °C) reines Eisen in weißglühend flüssiger Form liefert:

$$3\,Fe_3O_4 + 8\,Al \longrightarrow 4\,Al_2O_3 + 9\,Fe + 3341\,kJ.$$

Das bei der aluminothermischen Reduktion von Metalloxiden gleichzeitig entstehende Aluminiumoxid (Korund), der bisweilen kleinere Rubine enthält, wird als »Corubin« für Schleifzwecke verwendet (S. 1356).

Die Entzündung eines Thermitgemisches erfolgt zweckmäßig durch ein Gemisch von Aluminium- oder Magnesiumpulver mit einer leicht sauerstoffabgebenden Verbindung wie Kaliumchlorat oder Bariumperoxid (»Zündkirsche«). Man steckt in dieses Gemisch ein Magnesiumband und zündet dieses an. Die bei der Verbrennung des Magnesiums freiwerdende Wärme ($Mg + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow MgO + 602.1\,kJ$) entzündet die Zündmischung, diese wiederum das Thermitgemisch.

Reaktion mit Säuren, Wasser und Basen. In nicht oxidierenden Säuren wie HCl löst sich Aluminium entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($E^\circ = -1.676\,V$ im sauren, $-2.310\,V$ im alkalischen Milieu) unter Wasserstoffentwicklung als $Al(H_2O)_6^{3+}$ auf:

$$Al + 3\,H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 1\,\frac{1}{2}\,H_2,$$

nicht dagegen in oxidierenden Säuren wie HNO_3 (Bildung einer Oxid-Schutzhaut; »Passivität« des Aluminiums). Von Wasser oder schwachen Säuren (z. B. organischen) wird es in der Kälte kaum angegriffen, da in solchen Lösungen die Hydroxidionen-Konzentration groß genug ist, um das Löslichkeitsprodukt L des sehr schwer löslichen Aluminiumhydroxids ($L = c_{Al^{3+}} \times c^3_{OH^-} = 1.9 \cdot 10^{-33}$) zu überschreiten, welches das Aluminium vor weiterer Einwirkung des Wassers oder der Säure schützt (S. 254). In stark saurer oder alkalischer Lösung kann sich die Schutzschicht nicht ausbilden, da das amphotere $Al(OH)_3$ hierin unter Bildung von Aluminiumsalz ($Al(OH)_3 + 3\,H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3\,H_2O$) bzw. Aluminat ($Al(OH)_3 + OH^- \longrightarrow Al(OH)_4^-$; vgl. S. 1351) löslich ist; hier kommt es daher zu dauernder Wasserstoffentwicklung. Ebenso reagiert amalgamiertes Aluminium aus oben schon erwähnten Gründen bei Zimmertemperatur lebhaft mit Wasser unter Wasserstoffentwicklung: $Al + 3\,HOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 1\,\frac{1}{2}\,H_2$. Von dieser trocknenden und reduzierenden Wirkung des amalgamierten Aluminiums macht man in der organischen Chemie Gebrauch (gleichmäßiger reduzierend wirkt die aus 50 % Cu, 45 % Al und 5 % Zn bestehende, leicht pulverisierbare »Devarda'sche Legierung«).

2.1.5 Verwendung, Legierungen

Aluminium (Weltjahresproduktion: 20 Megatonnenmaßstab) ist leicht, ungiftig, thermisch und elektrisch gut leitend, korrosionsbeständig, nicht magnetisch, nicht funkenbildend, gut hämmer-, gieß-, schmied- und ziehbar. Wegen dieser herausragenden Eigenschaften stellt elementares Aluminium das wichtigste Nicht-Eisenmetall dar, das in der Technik verschiedenartigste Verwendung findet: in Form von »Pulver« als rostschützender Öl- oder Lackanstrich, im Buchdruck, zur Herstellung von Sprengstoffen, in der Feuerwerkerei; in Form von »Grieß« zur Gewinnung von Metallen nach dem Thermitverfahren; in Form von »Draht« für elektrische Leitungen; in Form von dünnen »Überzügen« als Rostschutz für Eisengegenstände (»aluminieren«), als Spiegel bei Teleskopen; in Form »kompakten Metalls« zur Anfertigung von Röhren, Stangen, Platten, Küchengeschirr, von Kesseln für Milch, Bier, Industriestoffen usw., von Fassadenverkleidungen und von freitragenden Konstruktionen im Hausbau. Bezüglich der Verwendung von Al in der Stahlerzeugung und -verarbeitung als Desoxidationsmittel s. oben. Technisch wichtige Al-Verbindungen sind $Al(OH)_3$, Al_2O_3, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $NaAlO_2$, AlF_3, Na_3AlF_6, Spinelle.

Besondere Bedeutung besitzen die Aluminiumlegierungen mit Mg, Si, Cu, Zn, Mn. Sie werden wegen ihrer Leichtigkeit und Festigkeit bei hoher Korrosionsbeständigkeit in großem Umfang verwendet: Magnesiumlegierung (0.3–5 % Mg, gut schweißbar; frühere Namen »Hydronalium« und »Magnalium«) im Schiffsbau, für Kühlmittelbehälter, Waffen- und Kranteile, dekorative Gegenstände; Magnesiumsiliciumlegierung (gut formbar) im Gebäude-, Transportmittel-, Brückenbau, für geschweißte Konstruktionen; Siliciumlegierung (< 13 % Si; Smp. und Wärmeausdehnung niedrig; gießbar, früherer Name »Silumin«) für Gieß- und Schweißprozesse; Kupferlegierung (~ 5 % Cu, hart und gut bearbeitbar; früherer Name: »Duralumin« von durus (lat.) = hart) für Flugzeugbauteile, LKW-Ladeflächen; Zinklegierung (3–8 % Zn; sehr fest nach Wärmebehandlung und Vergütung; früherer Name »Skleron« von skleros (griech.) = hart) im Flugzeugbau; Manganlegierung (~ 1.2 % Mn; mäßig fest, aber gut verarbeitbar; frühere Namen »Aluman« und »Mangal«) für Kochgeschirr, Lagertanks, Möbel, Dächer, Zeltdecken, Wärmeaustauscher. Als Legierungszusatz verbessert Al darüber hinaus die Zunderbeständigkeit der Stähle und erhöht den elektrischen Widerstand von Heizleiterdrähten.

2.1.6 Aluminium-Ionen, Aluminide

Die Möglichkeit des Aluminiums, in Aluminiumverbindungen (Fluoriden, Oxiden usw.) in Form kationischen Aluminiums Al^{3+} aufzutreten (in wässeriger Lösung liegen Hydrate vor), wurde bereits weiter oben erwähnt (in Al_7Te_{10} bildet ein Teil des Aluminiums Ionen Al_2^{4+} mit AlAl-Bindung; S. 1362). Darüber hinaus existieren eine Reihe von Metallaluminiden M_mAl_n (M = Alkali-, Erdalkalimetall), in welchen – extrem formuliert – anionisches Aluminium Al_n^{m-} vorliegt. Bezüglich der Zusammensetzungen und einiger Strukturen dieser Aluminide vgl. S. 1383 bei Galliden, Indiden und Thalliden (die Alkalimetalle Na, K, Rb, Cs weisen nur eine begrenzte Löslichkeit in geschmolzenem Aluminium auf und bilden wie auch Beryllium mit Al keine binären Verbindungen).

2.1.7 Aluminium in Verbindungen

Oxidationsstufen. Die Aluminiumverbindungen leiten sich fast ausnahmslos vom dreiwertigen Aluminium ab (Oxidationsstufe +III des Aluminiums), doch sind unter besonderen Bedingungen auch Verbindungen wie AlF, AlCl, Al_2O mit einwertigem Aluminium existent (Oxidationsstufe +I des Aluminiums). Sie entstehen bei der Reduktion dreiwertiger Formen mit Aluminium bei hohen Temperaturen (z. B.: $AlF_3 + 2\,Al \rightleftharpoons 3\,AlF$) und lassen sich bei tiefen Temperaturen isolieren. Vereinzelt existieren sie auch bei Raumtemperatur in Form metastabiler Polymerer mit AlAl-Bindungen (z. B. Al_4R_4 mit $R = C_5Me_5$, $SitBu_3$) oder sogar Monomeren (S. 1374). Man

kennt ferner Verbindungen des zweiwertigen Aluminiums (Oxidationsstufe +II des Aluminiums) mit AlAl-Bindungen (z. B. Al_2R_4; R = $CH(SiMe_3)_2$) und Aluminiumclusterverbindungen mit Al der Oxidationsstufe < I.

Koordinationszahlen. In seinen Verbindungen betätigt Aluminium die Koordinationszahlen eins (z. B. in gasförmigem AlF, AlO), zwei (linear in matrixisoliertem O=Al−Cl; gewinkelt in matrixisoliertem $(AlF)_2$), drei (planar in gasförmigem $AlCl_3$), vier (tetraedrisch in $AlCl_4^-$, Al_2Br_6), fünf (trigonal-bipyramidal in $AlH_3(NMe_3)_2$; quadratisch-planar in $MeAl(BH_4)_2$), sechs (oktaedrisch in AlF_6^{3-}, AlH_6^{3-}, $Al(H_2O)_6^{3+}$) und höher (z. B. sieben in Me_2Al (15-Krone-5)$^+$, acht in $Al(BH_4)_4^-$, zwölf in elementarem Al). Wichtig sind die Koordinationszahlen vier und sechs.

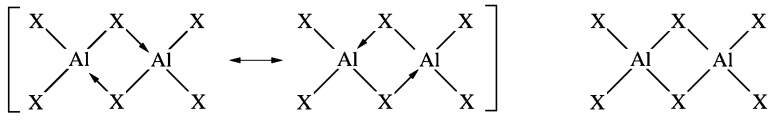
Vergleich von Aluminium und Bor. Die unterschiedlichen chemischen Eigenschaften von Bor und Aluminium sind wie im Falle der Elementpaare Kohlenstoff/Silicium (S. 1073), Stickstoff/Phosphor (S. 863) und Sauerstoff/Schwefel (S. 622) vornehmlich auf die Erniedrigung der Elektronegativität, auf die Verringerung der Bindungsbereitschaft des s-Valenzelektronenpaars, auf die Abnahme der Neigung zur π-Bindungsbildung und auf die Zunahme der Koordinationstendenz zurückzuführen. (Zur Schrägbeziehung Be/Al vgl. S. 1433).

Die niedrige Elektronegativität des Aluminiums (1.47) im Vergleich zum Bor (2.01) ermöglicht etwa die Existenz einer – beim Bor nicht bekannten – wässerigen Kationenchemie $[Al(H_2O)_6]_3^+$. Dass die Elektronegativität dann vom Aluminium (3. Elementperiode) zu den höheren Homologen hin (4.–6. Periode) zunächst zu- (Ga 1.82) und erst anschließend wieder abnimmt (In 1.49, Tl 1.44) – dasselbe wiederholt sich in den folgenden Hauptgruppen IV, V, und VI bei den Elementen Si bis Pb bzw. P bis Bi bzw. S bis Po – hängt mit der zwischen Al und Ga (bei den Elementen Sc bis Zn) erfolgenden Auffüllung der 3d-Schale zusammen (vgl. S. 340). Die Erhöhung der Bindungspolaritäten beim Übergang von dreibindigen Bor- zu Aluminiumverbindungen $\rangle E-X$ hat im Falle elektronegativer X-Substituenten AlXAl-Winkelaufweitungen und AlX-Abstandsverkleinerungen sowie -Bindungsenergiesteigerungen zur Folge (vgl. die Verhältnisse beim Silicium, S. 1074). Auch vergrößert sich der EXE-Winkel beim Übergang von $R_3Si-O-SiR_3$ (ca. 145°) zu isovalenzelektronischem $R_3Al-F-AlR_3^-$ (180°), da die Bindungspolarität in gleicher Richtung wächst.

s-Valenzelektronenpaar. Als Folge der sinkenden Bindungsbereitschaft des s-Valenzelektronenpaars in Richtung Bor, Aluminium – und darüber hinaus – Gallium, Indium, Thallium erfolgen Komproportionierungen $2\,E + EX_3 \rightleftarrows 3\,EX$ und Eliminierungen $EX_3 \rightleftarrows EX + X_2$ unter Bildung der betreffenden Element(I)-Verbindungen in Richtung E = B, Al, Ga, In, Tl zunehmend leichter. So sind zwar sowohl »Borylene« (Borandiyle) BX als auch »Aluminylene« (Alandiyle) AlX mit freiem s-Valenzelektronenpaar unter Normalbedingungen disproportionierungslabil (Verbindungen wie $(BX)_n$ besitzen keine freien s-Valenzelektronenpaare, vgl. S. 1285), doch ist AlCl anders als BCl in der festen Phase bis −90 °C und in geeigneten Lösungsmitteln sogar bei Raumtemperatur metastabil (vgl. S. 1347). Auch lassen sich »Gallylene« (Gallandiyle) GaX, »Indylene« (Indandiyle) InX und »Thallylene« (Thallandiyle) TlX mit X = Halogen unter Normalbedingungen bereits isolieren (in der Festphase erfolgt Polymerisation von EX unter Ausbildung von EXE-Brücken bei gleichzeitigem Erhalt des freien s-Elektronenpaars; vgl. hierzu das beim Silicium Besprochene). Die einwertige Stufe ist im Falle des Thalliums bereits die vorherrschende. Der »inerte« Charakter des s-Valenzelektronenpaars ist im Falle einwertiger Borgruppenelemente stärker ausgeprägt als im Falle benachbarter zweiwertiger Kohlenstoffgruppenelemente. So dimerisiert AlF in der Tieftemperaturmatrix ausschließlich zum Vierring mit F-Brücken und nicht zum Molekül FAl=AlF, während SiF_2 sowohl Dimere mit SiFSiF-Ring als auch mit SiSi-Doppelbindung bilden kann (S. 1075).

Bindungen. Die Verbindungen des Aluminiums mit einwertigen Gruppen X haben wie die des Bors die Zusammensetzung EX_3 mit Elektronensextett des Elements. Wegen der geringeren Tendenz zur π-Bindungsbildung erfolgt aber die Valenzstabilisierung der Aluminiumtrihalogenide

$AlBr_3$ und AlI_3 nicht wie im Falle der Bortrihalogenide intramolekular durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen (S. 1226), sondern intermolekular durch Dimerisierung unter Ausbildung von Halogenbrücken (tetraedrische Aluminiumkoordination). Der Sachverhalt lässt sich durch die Mesomerieformel (Abb. 16.97a) verdeutlichen und durch die Formel (Abb. 16.97b) sinnvoll beschreiben.



(a) Al_2X_6 (b) Al_2X_6

Abb. 16.97

Infolge der Bevorzugung oktaedrischer Aluminiumkoordination (s. unten) liegt $AlCl_3$ sogar polymer in Form von $(AlCl_3)_x$ vor, indem jedes Aluminiumatom an sechs Halogenbrücken – statt an zwei wie bei $(AlBr_3)_2$ und $(AlI_3)_2$ – partizipiert (S. 1345). An die Stelle der Chlorbrücken treten im Falle des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 (wie auch beim Borwasserstoff BH_3, bei dem keine intramolekulare Valenzstabilisierung möglich ist) »anionische Wasserstoffbrücken«. Dem dimeren $(BH_3)_2$ (KZ = 4 des Bors) steht hierbei polymeres $(AlH_3)_x$ (KZ = 6 des Aluminiums) gegenüber (S. 1339). Aus den erwähnten Gründen (keine π-Bildungs-, aber große Koordinationstendenz) entsprechen darüber hinaus den monomeren Borsäureestern $B(OR)_3$ di-, tri-, tetra- oder polymere Aluminiumalkoxide $[Al(OR)_3]_n$ (S. 1341). Auch kommt Aluminiumnitrid AlN zum Unterschied von Bornitrid BN zwar in einer Diamant- (Wurtzit-), nicht aber in einer Graphit-Form vor (S. 1298), da letztere $p_\pi p_\pi$-Bindungen voraussetzt (S. 997). Aus dem gleichen Grunde existiert kein dem Borazin (Borazol) $B_3N_3H_6$ entsprechendes »Alazin« (»Alazol«) $Al_3N_3H_6$; denn zum Unterschied von den mit den Alkenen $R_2C{=}CR_2$ und Alkinen $RC{\equiv}CR$ isovalenzelektronischen Aminoboranen $R_2B{=}NR_2$ und Iminoboranen $RB{\equiv}NR$ treten die homologen »Aminoalane« und »Iminoalane« in der Regel nicht monomer, sondern bevorzugt polymer in mehrfachbindungsfreier Form auf (S. 1363).

Die Verbindungen des Aluminiums X–Al=Y mit zweiwertigen Gruppen Y (»ungesättigte« Aluminiumverbindungen) lassen sich wie die Verbindungen $X_2Si{=}Y$ des Periodennachbarn Silicium nur bei sehr hohen Temperaturen in der Gasphase sowie niedrigen Temperaturen in der Matrix nachweisen (z. B. Cl–Al=O, S. 1350) oder gegebenenfalls bei ausreichender sterischer Abschirmung des Al-Atoms durch die Reste X und Y unter Normalbedingungen isolieren. Entsprechendes gilt für die mit $X_2Si{=}Y$ isoelektronischen Donoraddukte (D)XAl=Y, wobei der gebundene Donor D in willkommener Weise das ungesättigte Al-Atom zusätzlich abschirmt.

Koordinationstendenz. Die den Borverbindungen BX_3 nicht gegebene, den Aluminiumverbindungen AlX_3 aber offenstehende Möglichkeit zur Koordination von mehr als einem Donormolekül dokumentiert sich etwa darin, dass den monomeren Tetrafluoroboraten BF_4^- (tetraedrisches B) polymere Fluoroaluminate der Zusammensetzung $(AlF_4^-)_x$ und $(AlF_5^{2-})_x$ bzw. monomeres Hexafluoroaluminat AlF_6^{3-} entsprechen (jeweils oktaedrisch koordiniertes Al). Vgl. hierzu auch die oben erwähnten oligomeren bis polymeren Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen des Aluminiums.

Clusterbildung. Aluminium weist wie Bor Clusterbildungstendenz auf, wobei die Zahl der Gruppen R in Clusterverbindungen E_nR_p im Falle E = B in der Regel gleich groß oder größer, im Falle E = Al gleich groß oder kleiner ist als die Zahl der B- bzw. Al-Atome. Demgemäß kennt man keine den Polyboranen B_nH_{n+m} mit $m = 4, 6, 8, \ldots$ (vgl. S. 1229) entsprechende Polyalane Al_nH_{n+m}, doch Verbindungen der Zusammensetzung Al_nR_{n+m} mit $m = 2, 0, -2, \ldots$ (vgl. S. 1373).

2.2 Wasserstoffverbindungen des Aluminiums

Geschichtliches. Wie E. Wiberg und O. Stecher im Jahre 1939 fanden, setzen sich dimeres $AlMe_3$ und H_2 in einer elektrischen Glimmentladung zu einem Gemisch der Verbindungen $AlMe_3$, $AlHMe_2$, AlH_2Me und AlH_3 um, die sich nach Art des Borans BH_3 und seiner Methylderivate (s. dort) untereinander zu höhermolekularen Verbindungen mit Brückenbindungen vereinigen (vgl. S. 1364f). Aus diesem Gemisch lässt sich durch Einwirkung von NMe_3 das Addukt $AlH_3 \cdot NMe_3$ abtrennen, das beim Erhitzen unter Abgabe von NMe_3 in $(AlH_3)_x$ übergeht (E. Wiberg, O. Stecher, 1942). Etwa zur gleichen Zeit (1940) entdeckten H. I. Schlesinger, R. T. Sanderson und A. B. Burg Aluminiumtris(boranat) $Al(BH_4)_3$ als Produkt der Reaktion von $(AlMe_3)_2$ und $(BH_3)_2$ bei leicht erhöhter Temperatur. 1947 fanden H. Schlesinger et al. mit $LiAlH_4$ ein vielseitig als Hydrierungsmittel nutzbares Reagens.

Aluminium bildet anders als Bor nur eine isolierbare Wasserstoffverbindung der Formel AlH_3 (»Aluminiumtrihydrid«, »Alan«, »Aluman«), die zudem nicht dimer wie BH_3, sondern polymer vorliegt. In Form organischer Derivate existieren allerdings auch einige höhere Alane mit AlAl-Bindungen (vgl. S. 1374).

2.2.1 Darstellung

In einfacher Weise kann der Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ durch Zusammengießen diethyletherischer Lösungen von Aluminiumchlorid und Lithiumalanat (s. unten) gewonnen werden (Hydridolyse von $AlCl_3$). Unter Ausscheidung von Lithiumchlorid bildet sich hierbei zunächst eine klare Lösung von monomerem Aluminiumwasserstoff AlH_3 (als Diethyletherat):

$$3\,LiAlH_4 + AlCl_3 \longrightarrow 3\,LiCl + 4\,AlH_3,$$

der sich dann als amorphes, etherhaltiges, farbloses Polyalan $(AlH_3)_x$ langsam aus der Lösung abscheidet. Verwendet man einen Überschuss an $LiAlH_4$ sowie etwas $LiBH_4$ und erwärmt die Lösung nach Zugabe großer Anteile Benzol zum Sieden, so entsteht kristallines, etherfreies, farbloses Polyalan in der Form α-AlH_3 (nach Änderung der Bedingungen bilden sich andere AlH_3-Modifikationen).

Besonders reinen Aluminiumwasserstoff erhält man mit 90–100 %-iger Ausbeute darüber hinaus durch Zersetzung des Lithiumalanats mit Chlorwasserstoff in Diethylether (Protolyse von AlH_4^-):

$$LiAlH_4 + HCl \longrightarrow AlH_3 + LiCl + H_2.$$

Auch aus den Elementen ist AlH_3 bei hohen Temperaturen (1100–1300 °C) zugänglich (Hydrogenolyse von Al):

$$300\,kJ + 2\,Al + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,AlH_3(g).$$

Bei niedrigen Temperaturen (70–150 °C) ist eine Direktsynthese von AlH_3 aus den Elementen nur bei erhöhtem Druck (100–200 bar) und in Gegenwart von Tetrahydrofuran im Autoklaven möglich, sofern man den sich bildenden Aluminiumwasserstoff mit geeigneten Aminen oder Hydriden als Alan-Aminaddukt oder Alanat abfängt (s. unten und S. 1342), z. B.:

$$2\,Al + 2\,NR_3 + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,AlH_3(NR_3); \qquad 2\,Al + 2\,LiH + 3\,H_2 \longrightarrow 2\,LiAlH_4.$$

(Bezüglich der Umwandlung des gebildeten Alanats in Aluminiumwasserstoff siehe oben.)

Die Hochtemperatursynthese des Aluminiumwasserstoffs aus den Elementen besteht in der Reaktion von atomarem Aluminium (Al hat um 1200 °C einen Dampfdruck von ca. 10–3 mbar) mit molekularem Wasserstoff. Der sich in der Gasphase neben dem als Aluminylen AlH (»Alandiyl«; $d_{AlH} = 1.648$ Å) bezeichnete Aluminium(I)-Wasserstoff bildende Aluminium(III)-Wasserstoff liegt bei kleinen Partialdrücken (< 10–5 mbar) als Monoalan AlH_3, bei höheren

Drücken (bis 10–3 mbar) als Dialan $(AlH_3)_2 = Al_2H_6$ vor und lässt sich an kalten Flächen in polymerer Form $(AlH_3)_x$ abscheiden. In analoger Weise bilden sich BH_3, GaH_3 und InH_3 (s. dort), aber nicht TlH_3 bei hohen Temperaturen aus den Elementen.

Die besprochenen Aluminiumwasserstoffe sind auch durch Tieftemperatursynthesen zugänglich. Hierzu scheidet man Al-Atome (erzeugt durch Laserbestrahlung von Aluminium) zusammen mit viel molekularem Wasserstoff an 3.5 K kalten Flächen ab; die erhaltene Tieftemperaturmatrix enthält dann hauptsächlich Aluminylen AlH, das sich unter Bestrahlung ($\lambda > 240$ nm) bei 6.0 K praktisch vollständig in Monoalan AlH_3 und bei 6.5 K in Dialan $(AlH_3)_2$ umwandelt. Oberhalb von 6.8 K verdampft H_2 und die molekularen Aluminiumhydride AlH_3 sowie $(AlH_3)_2 = Al_2H_6 = H_2Al(\mu\text{-}H)_2AlH_2$ wandeln sich in Polyalan $(AlH_3)_x$ um. In einer Argon-Tieftemperaturmatrix dimerisiert das Hydrid AlH zu »Dialuminiumdihydrid« $Al_2H_2 = Al(\mu\text{-}H)_2Al$ (vgl. hierzu $B_2H_2 = HB \div BH$, linear, S. 1321; HAl=AlH ist energiereicher *trans*-abgewinkelt, diamagnetisch, mit kurzem AlAl-Abstand von 2.613 Å und einer Dissoziationsenergie der AlAl-Bindung von ca. 42 kJ mol^{-1}).

2.2.2 Eigenschaften

Der solvatfreie Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ stellt eine farblose, nichtflüchtige Verbindung dar, die beim Erhitzen im Hochvakuum oberhalb 100 °C in Aluminium und Wasserstoff zerfällt. Man kennt fünf kristalline Modifikationen des »Polyalans« (Dichte für α-AlH_3: 1.477 g cm^{-3}) und zusätzlich einige amorphe Formen.

Struktur. Die Verknüpfung der AlH_3-Einheiten zum polymeren Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ erfolgt wie im Falle des Diborans $(BH_3)_2$ durch anionische Wasserstoffbrücken (S. 178), nur dass beim Aluminium wegen der höheren Koordinationszahl 6 jedes Al-Atom sechs- statt zweimal den Brückenmechanismus betätigen kann und damit koordinativ von 6 H-Atomen umgeben ist. In hexagonalem α-AlH_3 ist jedes Al-Atom oktaedrisch von 6 H-Atomen umgeben, die ihrerseits als Wasserstoffbrücken (einheitliche AlH- und AlAl-Abstände in den Al−H−Al-Brücken: 1.72 bzw. 3.24 Å; AlHAl-Winkel: 141°) andere AlH_6-Oktaeder über gemeinsame Oktaederecken zu einer dreidimensionalen Struktur vernetzen (der gef. AlH- bzw. AlAl-Abstand ist länger als der ber. AlH-Einfachbindungsabstand (1.55 Å) bzw. kürzer als der AlAl-Abstand in metallischem Al (3.40 Å). Die untersuchte AlH_3-Modifikation ist näherungsweise isostrukturell mit polymerem AlF_3 (verzerrte ReO_3-Struktur).

Thermolyse. Der außerordentlich luft- und feuchtigkeitsempfindliche polymere Aluminiumwasserstoff zersetzt sich thermisch in Umkehrung der Bildung aus den Elementen oberhalb von 150 °C:

$$11\,\text{kJ} + \frac{1}{x}(AlH_3)_x \longrightarrow Al(f) + 1.5\,H_2.$$

Der Zerfall erfolgt wohl über Al-reichere, H-ärmere Zwischenprodukte Al_nH_p ($p < 3n$ bis 0), die sich aber offensichtlich jeweils rascher zersetzen als bilden und deshalb nicht isolierbar sind (vgl. das andersartige Thermolyseverhalten des Borwasserstoffs $(BH_3)_2$, S. 1239). Isoliert werden konnten einig organische Derivate Al_nR_p.

Redoxverhalten. Als starkes Reduktionsmitel entzündet sich Polyalan in feiner Verteilung spontan an der Luft und eignet sich – namentlich in Etherlösung (s. oben) oder in Form der etherlöslichen »Alanate« $AlH_3 \cdot M^IH = M^IAlH_4$ (s. unten) – vorzüglich zur Hydrierung anorganischer und organischer Substanzen. Auch reagieren etherische Alanlösungen mit ungesättigten organischen Substanzen (Alkene, Alkine) unter Hydroaluminierung, z. B.:

$$AlH_3 \xrightarrow{+\,CH_2=CH_2} H_2Al(CH_2CH_3) \xrightarrow{+\,CH_2=CH_2} HAl(CH_2CH_3)_2 \xrightarrow{+\,CH_2=CH_2} Al(CH_2CH_3)_3.$$

Reaktion mit Donatoren. Mit Elektronenpaardonatoren D vereinigt sich die Lewis-Säure Alan AlH_3 zu Additionsverbindungen $AlH_3 \cdot D$ und $AlH_3 \cdot 2\,D$ (vgl. Adduktbildung des Borans BH_3 mit D; AlH_3 ist Lewis-acider als BH_3). Allerdings vermögen Donoren nur dann mit dem polymeren Aluminiumwasserstoff unter »symmetrischer Spaltung« der AlH_2-Doppel-brücken zu reagieren, wenn sie hinsichtlich AlH_3 Lewis-basischer als die negativ-polarisierten H-Atome in AlH_3 sind. Dies trifft etwa für Amine NR_3, Phosphane PR_3 und einige Ether zu (bzgl. der H^--Addukte vgl. Alanate).

Beispielsweise bildet Trimethylamin NMe_3 die farblosen, sublimierbaren, leicht hydrolysierenden kristallinen Addukte $AlH_3(NMe_3)$ (Smp. 76 °C, tetraedrisches Al) und $AlH_3(NMe_3)_2$ (Smp. 95 °C; trigonal-bipyramidales Al; NMe_3 in axialen Positionen), die bei 100 °C unter Abgabe von NMe_3 in Polyalan übergehen, das sich seinerseits bei diesen Temperaturen sehr langsam (s. oben) in Aluminium und Wasserstoff zersetzt:

$$\tfrac{1}{x}\,(AlH_3)_x \xrightarrow[20\,^\circ C]{2\,NMe_3} AlH_3(NMe_3)_2 \underset{+\,NMe_3}{\overset{-\,NMe_3}{\rightleftharpoons}} AlH_3(NMe_3) \xrightarrow[100\,^\circ C]{-\,NMe_3} \tfrac{1}{x}\,(AlH_3)_x.$$

In analoger Weise erhält man mit Tetrahydrofuran Addukte $AlH_3 \cdot n\,THF$ ($AlH_3 \cdot THF$ liegt dimer vor: $(THF)H_2Al(\mu\text{-}H)_2AlH_2(THF)$). Diethylether vermag $(AlH_3)_x$ nicht aufzulösen, doch sind die aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ in Et_2O erhältlichen Lösungen von $AlH_3 \cdot n\,OEt_2$ vergleichsweise lange bei Raumtemperatur metastabil.

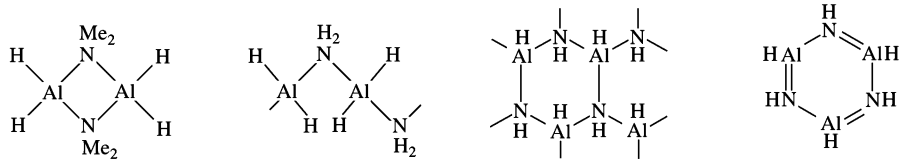
Anders als Diboran $(BH_3)_2$, das mit Donoren sowohl unter Homolyse (z. B. Bildung von $BH_3(NH_3)$) als auch unter Heterolyse (z. B. Bildung von $BH_2(NH_3)_2^+BH_4^-$) abreagiert, bewirken einfache Donoren im Falle von Polyalan $(AlH_3)_x$ nur eine »symmetrische Spaltung«. Mehrzähnige Chelatliganden wie Tetramethyltetraazacyclotetradecan $(-CH_2CH_2NMe-)_4$ ermöglichen aber auch eine »asymmetrische Spaltung« von $(AlH_3)_x$ (z. B. Bildung von $[AlH_2(-CH_2CH_2NMe-)_4]^+AlH_4^-$; oktaedrisch koordiniertes Al im Kation mit H/H in *trans*-Stellung).

Ist an das Zentrum der Donoren Wasserstoff gebunden (D = XH) so können die primär mit AlH_3 gebildeten Addukte unter Abspaltung von H_2 in Substitutionsprodukte des Alans übergehen ($AlH_3 + XH \longrightarrow H_3Al{-}XH \longrightarrow AlH_2X + H_2$). So sind die Mono- und Diaddukte von Dimethylamin Me_2NH, Methylamin $MeNH_2$ sowie Ammoniak NH_3 mit AlH_3 wegen der leicht erfolgenden Wasserstoffeliminierung $\rangle HAl\text{-}NH\langle \longrightarrow \rangle Al\text{-}N\langle + H_2$ nur bei tiefen Temperaturen metastabil, (vgl. die entsprechende, aber langsamere H_2-Abspaltung aus Addukten $\rangle HB-NH\langle$). Man stellt sie infolgedessen nicht durch Einwirkung der Amine auf Polyalan dar (die Depolymerisation von $(AlH_3)_x$ erfolgt langsam), sondern durch Umsetzung der Amine mit den Lösungen von AlH_3 in Diethylether, da die Verdrängung von Et_2O in den dort vorliegenden Addukten $AlH_3(OEt_2)_2$ durch die basischeren Amine sehr rasch erfolgt. Erwärmt man eine Lösung von $AlH_3(NH_3)$ in Diethylether (gewinnbar aus AlH_3 und NH_3 in Et_2O bei −80 °C) auf −35 °C, so entsteht unter H_2-Abspaltung etherunlösliches, farbloses, polymeres »Aminoalan« H_2AlNH_2 (idealisierte Struktur in Abb. 16.98b). Im Falle der Umsetzung von AlH_3 mit Me_2NH erhält man dimeres H_2AlNMe_2 (Abb. 16.98a). Weiteres Erwärmen von $[H_2AlNH_2]_x$ auf Raumtemperatur führt unter nochmaliger H_2-Eliminierung zu farblosem, polymerem »Iminoalan« HAlNH (idealisierte Struktur in Abb. 16.98c), das seinerseits bei hohen Temperaturen unter H_2-Abspaltung in farbloses, polymeres »Aluminiumnitrid« AlN (Wurtzit-Struktur, vgl. S. 1362) übergeht:

$$AlH_3 \xrightarrow[-80\,^\circ C]{+\,NH_3} AlH_3(NH_3) \xrightarrow[-35\,^\circ C]{-\,H_2} \tfrac{1}{x}\,[H_2AlNH_2]_x \xrightarrow[20\,^\circ C]{-\,H_2} \tfrac{1}{x}\,[HAlNH]_x \xrightarrow[T]{-\,H_2} \tfrac{1}{x}\,[AlN]_x.$$

Die Einwirkung von Ammoniak auf AlH_3 in äquimolekularem Verhältnis führt also zum Unterschied von der entsprechenden Umsetzung mit BH_3 (S. 1242) nicht zur Bildung eines borazinhomologen »Alazins« (»Alazols«) $[HAlNH]_3 = Al_3N_3H_6$ (vgl. Abb. 16.98d), sondern zu dessen »Polymerisat« $[HAlNH]_x$, da das Aluminium eine geringere Tendenz zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Doppelbindungen als das Bor aufweist (in analoger Weise entsteht aus AlH_3 und $MeNH_2$ nicht

$[HAlNMe]_3$), sondern $[HAlNMe]_x$). Ersetzt man allerdings die H-Atome am Aluminium durch Methyl-, die H-Atome am Stickstoff durch sperrige 2,6-Diisopropylphenylgruppen $C_6H_3iPr_2$, so wird Alazin isolierbar (Näheres S. 1368).



(a) **$[H_2AlNMe_2]_2$** (b) **$[H_2AlNH_2]_x$** (c) **$[HAlNH]_x$** (d) **$[HAlNH]_3$**

Abb. 16.98

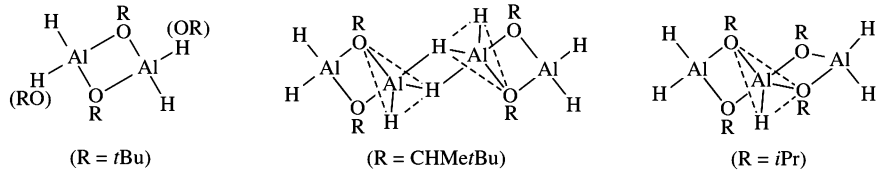
Einwirkung überschüssigen Ammoniaks auf AlH_3 (Reaktion von fl. NH_3 mit $LiAlH_4$) ergibt auf dem Wege

$$AlH_3 \xrightarrow[-110\,^\circ C]{+\,2\,NH_3} AlH_3(NH_3)_2 \xrightarrow[-80\,^\circ C]{-\,H_2} AlH_2(NH_2)(NH_3) \xrightarrow[-50\,^\circ C]{-\,H_2} AlH(NH_2)_2 \xrightarrow[-30\,^\circ C]{fl\cdot NH_3} Al(NH_2)_3 + H_2$$

»Aluminiumtriamid« $Al(NH_2)_3$, das beim Erwärmen NH_3 abspaltet und dabei über eine Zwischenstufe $[Al(NH)(NH_2)]_x$ in AlN übergeht.

Entsprechend dem Ammoniak-Addukt $H_3Al{-}NH_3$ eliminiert auch das Phosphan-Addukt $H_3Al{-}PH_3$ molekularen Wasserstoff und geht letztendlich in $[AlP]_x$ über. Die Zwischenstufe $H_2Al{-}PH_2$ ließ sich hier durch Addition der Lewis-Base NMe_3 an Al und zugleich der Lewis-Säure $W(CO)_5$ an P in Form von $Me_3N{-}H_2Al{-}PH_2{-}W(CO)_5$ stabilisieren.

Die Reaktion von Alan mit Alkoholen führt – auf dem Wege über Addukte – je nach dem Molverhältnis AlH_3/ROH zu Mono-, Di- oder Trisubstitutionsprodukten ($AlH_3 + n\,ROH \longrightarrow AlH_{3-n}(OR)_n + n\,H_2$; $n = 1,2,3$), wobei die teilsubstituierten Verbindungen leicht dismutieren ($2\,AlH_2(OR) \rightleftharpoons AlH_3 + AlH(OR)_2$; $AlH(OR)_2 \rightleftharpoons AlH_2(OR) + Al(OR)_3$), falls R wenig raumerfüllend ist. Die gebildeten H-haltigen Substitutionsprodukte liegen im Kristall di-, oligo- oder polymer vor, und zwar teils über OR (Abb. 16.99e), teils über H (Abb. 16.99f) verbrückt, teils mit vierzähligem tetraedrischem Al (e), teils mit fünfzähligem trigonal-bipyramidalem Al (Abb. 16.99f, g); auch sind sie teils aus einer Molekülsorte aufgebaut (Abb. 16.99e, f), teils enthalten sie Mischpolymerisate aus $AlH_2(OR)$ und dessen Dismutationsprodukt $AlH(OR)_2$ (Abb. 16.99g) (bezügl. der Strukturen von $Al(OR)_3$ vgl. S. 1352). Um die betreffenden Verbindungen monomer zu erhalten, bedarf es überaus raumerfüllende Reste.



(R = *t*Bu) (R = CHMe*t*Bu) (R = *i*Pr)
(e) **$Al_2H_4(OR)_2$, $Al_2H_2(OR)_4$** (f) **$Al_4H_8(OR)_4$** (g) **$Al_3H_5(OR)_4$**

Abb. 16.99

Als Zwischenprodukte der zu $Al(OH)_3$ sowie $AlHal_3$ führenden Umsetzungen von Alan mit Wasser sowie Halogenwassertsoffen:

$$AlH_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,H_2; \qquad AlH_3 + 3\,HHal \longrightarrow AlHal_3 + 3\,H_2,$$

treten wohl die Verbindungen AlH_2Xund $AlHX_2$ auf (X = OH, Hal). Die dismutationslabilen, Et_2O-haltigen Chloralane AlH_2Cl und $AlHCl_2$ sind in etherischer Lösung aus $LiAlH_4$ und $AlCl_3$ zugänglich (bzgl. donorfreier teilhalogenierter Alane vgl. [15].

Reaktion mit Akzeptoren. Ähnlich wie mit Boran BH_3 bilden Elektronenpaarakzeptoren A auch mit Alan AlH_3 Additionsverbindungen $AlH_3 \cdot n\,A$ ($n = 1,2,3$; im Falle von $BH_3 \cdot n\,A$ findet man nur $n = 1$). Ist $A = BH_3$ so bilden sich hierbei »Alanborane« $AlH_3(BH_3)_n$ ($n = 1,2,3$) sowie $(AlH_3)_2(BH_3)_4$, die formelmäßig – aber nicht strukturell – mit den isolierbaren, nicht isolierbaren bzw. unbekannten Boranen $(BH_3)_n$ ($n = 2,3,4,6$) vergleichbar sind und als Aluminiumtetrahydridoborate (»Aluminiumboranate«) bezeichnet werden.

In Tetrahydrofuran THF vereinigt sich AlH_3 mit BH_3 in äquimolarer Menge bei −20 °C zum farblosen, zwei THF-Moleküle enthaltenden, bei 80 °C schmelzenden »Dihydridoaluminiummonoboranat« $AlH_3 \cdot BH_3 \cdot 2\,THF = (THF)_2H_2Al(\mu\text{-}H)_2BH_2$ (oktaedrisches Al mit 2 THF in *trans*- und $2\,H_{exo} + 2\,H_{Brücke}$ in äquatorialer Stellung; tetraedrisches B), während das farblose, dimere »Hydridoaluminium-bis(boranat)« $AlH_3 \cdot 2\,BH_3 = HAl(BH_4)_2$ (oktaedrisches Al; vgl. Abb. 16.100h) als Produkt der Thermolyse von $Al(BH_3)_3$ bei 70 °C entsteht: $2\,Al(BH_4)_3 \longrightarrow [HAl(BH_4)_2]_2 + B_2H_6$. Das farblose, flüssige »Aluminiumtris(boranat)« $AlH_3 \cdot 3\,BH_3 = Al(BH_4)_3$ (oktaedrisches Al; Formel Abb. 16.100i; Smp. −64.5 °C, Sdp. +44.5 °C; $\Delta H_f = 16\,kJ\,mol^{-1}$) erhält man seinerseits durch Umsetzung von AlH_3 (bzw. Al_2Me_6) in Diethylether mit B_2H_6 oder – besser – aus $NaBH_4$ und $AlCl_3$ ohne Lösungsmittel:

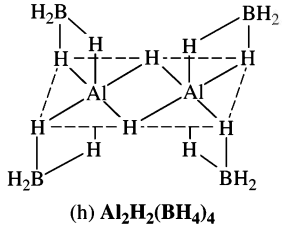
$$AlH_3 + 3\,BH_3 \longrightarrow Al(BH_4)_3; \qquad AlCl_3 + 3\,NaBH_4 \longrightarrow Al(BH_4)_3 + 3\,NaCl.$$

Das Boranat $Al(BH_4)_3$ stellt die bisher flüchtigste Aluminiumwasserstoffverbindung dar. Es verbrennt an der Luft unter starker Wärmeentwicklung ($Al(BH_4)_3 + 6\,O_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\,\alpha\text{-}Al_2O_3 + \frac{3}{2}\,B_2O_3 + 6\,H_2O(fl.) + 44.50\,kJ$) und vereinigt sich mit der Lewis-Base NMe_3 bzw. BH_4^- (Ph_3MeP^+ als Gegenion) zum farblosen Addukt $Al(BH_4)_3 \cdot NMe_3$ (verzerrt-pentagonal-bipyramidales 7fach koordiniertes Al; Abb. 16.100k) bzw. zum farblosen Addukt $Al(BH_4)_4^-$ (verzerrt-dodekaedrisches, 8fach koordiniertes Al; die B-Atome der jeweils über 2 H-Brücken mit Al verknüpften BH_4-Gruppen besetzen die Ecken eines Tetraeders mit Al im Mittelpunkt). Des weiteren reagiert $Al(BH_4)_3$ in der Gasphase mit Al_2Me_6 zu farblosem, bei −76 °C schmelzendem $MeAl(BH_4)_2$ (quadratisch-pyramidales, 5 fach koordiniertes Al; Abb. 16.100l): $4\,Al(BH_4)_3 + Al_2Me_6 \longrightarrow 6\,MeAl(BH_4)_2$. Der Umsetzung liegt wohl ein gegenseitiger Austausch von aluminiumgebundendem Wasserstoff und Methyl zugrunde: $Al(BH_4)_3 \rightleftharpoons HAl(BH_4)_2 + \frac{1}{2}\,B_2H_6$; $AlMe_3 + HAl(BH_4)_2 \rightleftharpoons Me_2AlH + MeAl(BH_4)_2$; $Me_2AlH + \frac{1}{2}\,B_2H_6 \longrightarrow Me_2Al(BH_4)$ usw. In der Tat setzt sich chAlH3 mit organischen Aluminiumverbindungen AlR_3 rasch unter H/R-Austausch um. Ähnlich wie die Substitutionsprodukte des Borans BH_3 (S. 1244) bilden sich also auch solche des Alans AlH_3 mit Elektronenpaarakzeptoren nach einem Additions-/Eliminierungs-Mechanismus.

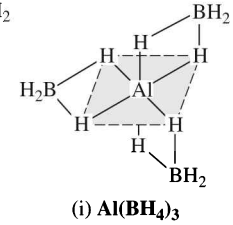
Tetrahydridoaluminate

Darstellung. Unter den Tetrahydridoaluminaten (»Alanaten«) $MAlH_4$ (M = Metalläquivalent) wird das Natriumalanat $NaAlH_4$ (Smp. 183 °C) in der Technik aus den Elementen bei höheren Temperaturen und Drücken gemäß

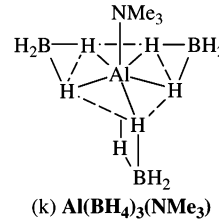
$$Na + Al + 2\,H_2 \longrightarrow NaAlH_4 \quad (THF, 150\,°C, 350\,bar)$$



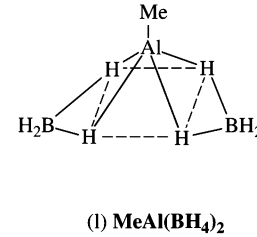
(h) $Al_2H_2(BH_4)_4$



(i) $Al(BH_4)_3$



(k) $Al(BH_4)_3(NMe_3)$



(l) $MeAl(BH_4)_2$

Abb. 16.100

im Tonnenmaßstab hergestellt und in Diethylether durch doppelte Umsetzung mit LiCl in etherlösliches Lithiumalanat $LiAlH_4$, das auch durch Umsetzung von $AlCl_3$ oder $AlBr_3$ mit LiH in Diethylether zugänglich ist, übergeführt:

$$NaAlH_4 + LiCl \longrightarrow LiAlH_4 + NaCl; \qquad AlX_3 + 4\,LiH \longrightarrow LiAlH_4 + 3\,LiX.$$

Zum Unterschied von Bor, das nur ein Lithiumboranat $LiBH_4 = LiH \cdot BH_3$ bildet, kennt man beim Aluminium neben $LiAlH_4 = LiH \cdot AlH_3$ auch ein Lithiumalanat $Li_3AlH_6 = 3\,LiH \cdot AlH_3$, das der Hexafluoro-Verbindung $Li_3AlF_6 = 3\,LiF \cdot AlF_3$ entspricht. Die analoge Natriumverbindung Na_3AlH_6 ist mit Na_3AlF_6 isomorph.

Eigenschaften. Reines »Lithiumalanat« $LiAlH_4$ (tetraedrische AlH_4^--Einheiten, welche über – tetraedrisch von H umgebene – Li^+-Ionen zu einem Raumnetzverband verknüpft sind, ist weniger heterovalent gebaut als $LiBH_4$, zerfällt bei 150 °C ($3\,LiAlH_4 \longrightarrow Li_3AlH_6 + 2\,Al + 3\,H_2$), wird von trockener Luft nicht angegriffen, ist jedoch hydrolyseempfindlich und zersetzt sich bei Berührung mit Wasser heftig und quantitativ gemäß: $LiAlH_4 + 4\,H_2O \longrightarrow Li[Al(OH)_4] + 4\,H_2$. In analoger Weise verhält es sich gegen andere protonenaktive Stoffe äußerst reaktiv. So reagiert es mit Alkoholen unter Bildung von $Li[Al(OR)_4]$, mit Ammoniak unter Bildung von $Li[Al(NH_2)_4]$, mit Stickstoffwasserstoffsäure unter Bildung von $Li[Al(N_3)_4]$ und mit Cyanwasserstoff unter Bildung von $Li[Al(CN)_4]$.

Man setzt Lithiumalanat in der Regel in Form seiner Lösung in Diethylether ein (in Et_2O liegt es als Dietherat $[(Et_2O)_2Li(\mu\text{-}H)_2AlH_2]$ vor; Löslichkeit ca. 300 g pro kg Et_2O) und nutzt es als vielseitiges Reduktions- und Hydrierungsmittel in der anorganischen und organischen Chemie (es wird heute allerdings vielfach durch billigere Hydrierungsmittel mit AlH-Funktionen, wie $i Bu_2AlH$, $Na[AlH_2Et_2]$, $Na[AlH_2(OR)_2]$ ersetzt, vgl. S. 1364f). Mit Elementhalogeniden EX_n (Analoges gilt für R_mEX_{n-m}) reagiert es zum Teil unter Austausch von Halogenid gegen Alanat zu Elementalanaten, zum Teil unter Bildung der betreffenden Elementhydride (falls die Alanate instabil sind) oder der betreffenden Elemente (falls auch die Hydride instabil sind):

$$\begin{aligned}
EX_n + n\,LiAlH_4 &\longrightarrow E(AlH_4)_n + n\,LiX && \text{(E z. B.: K, Rb, Cs, Ba, Ca, Ga, In, } Sn^{II}, Ti^{IV});\\
4\,EX_n + n\,LiAlH_4 &\longrightarrow 4\,EH_n + n\,LiAlX_4 && \text{(E z. B.: B, Si, Ge, } Sn^{IV}, P, As, Sb);\\
&\quad\downarrow\\
&\quad 4\,E + 2n\,H_2 && \text{(E z. B.: Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi).}
\end{aligned}$$

$AlCl_3$ liefert mit $LiAlH_4$ in Ether je nach Molverhältnis der Edukte $AlHCl_2$, AlH_2Cl oder AlH_3.

An Mehrfachbindungssysteme A=B vermag sich $LiAlH_4$ zu addieren. Da nach Hydrolyse der Addukte Verbindungen HA–BH entstehen, kann man somit A=B durch Lithiumalanat hydrieren:

$$LiAlH_4 + 4\,A{=}B \longrightarrow Li[Al(A{-}BH)_4] \xrightarrow[-\,Li[Al(OH)_4]]{+\,4\,H_2O} 4\,HA{-}BH.$$

So lässt sich etwa $RCH{=}CH_2$ in $RCH_2{-}CH_3$, $RC{\equiv}CH$ in $RCH{=}CH_2$, $R_2C{=}O$ in $R_2CH{-}OH$, RCO(OR) auf dem Weg über RCH(OH)(OR) ($\longrightarrow$ RCH=O + HOR) in $RCH_2{-}OH$, $RC{\equiv}N$ in $RCH_2{-}NH_2$, $RN{\equiv}C$ in $RNH{-}CH_3$ und N=O in HON=NOH umwandeln. Auch Einfachbindungssysteme A–B werden vielfach von $LiAlH_4$ hydrierend gespalten. Z. B. lassen sich das Disulfid RSSR in 2 RSH und die Oxide R_2SO, R_3NO oder R_2NNO in R_2S, R_3N oder R_2NNH_2 neben H_2O überführen.

2.3 Halogenverbindungen des Aluminiums

Überblick

Aluminium bildet Halogenide der Zusammensetzung AlX_3, AlX_2 und AlX (Aluminium (III,II,I)-halogenide) sowie gemischt-valente Verbindungen wie Al_5Br_7 oder $Al_{22}Br_{20}$. Allerdings sind die

»Subhalogenide« $AlX_{<3}$ unter Normalbedingungen disproportionierungslabil (z. B. $3\,AlX \longrightarrow 2\,Al + AlX_3$; $3\,Al_2X_4 \longrightarrow 2\,Al + 4\,AlX_3$) und können nur donorstabilisiert gewonnen werden (z. B. $Al_2X_4 = X_2Al{-}AlX_2$ in Form von $(D)X_2Al{-}AlX_2(D)$; vgl. hierzu B_2X_4, S. 1284). Darüber hinaus kennt man Halogenidoxide AlOX (vgl. S. 1350).

Aluminiumtrihalogenide AlX_3

Aluminiumtrifluorid AlF_3 entsteht beim Überleiten von Fluorwasserstoff bei Rotglut über Aluminium oder Aluminiumoxid:

$$2\,Al + 6\,HF \longrightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2 \quad \text{oder} \quad Al_2O_3 + 6\,HF \longrightarrow 2\,AlF_3 + 3\,H_2O$$

als farbloses, in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unlösliches Pulver vom Smp. 1290 °C und Sblp. 1272 °C ($\Delta H_f = -1510.4\,kJ\,mol^{-1}$). Löst man Aluminium in wässeriger Flusssäure auf, so kristallisiert aus der Lösung farbloses $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$. Mit Alkalimetallfluoriden und Fluoriden anderer elektropositiver Metalle bildet AlF_3 Komplexsalze der Formel $M[AlF_4]$, $M_2[AlF_5]$ und $M_3[AlF_6]$.

Strukturen. Den Fluoroaluminaten liegen wie auch dem Aluminiumtrifluorid AlF_6-Oktaeder zugrunde, welche über gemeinsame F-Atome verknüpft sind, und zwar im Falle von AlF_5^{2-} zu Ketten (Abb. 16.101a), im Falle von AlF_4^- zu Schichten (Abb. 16.101b) und im Falle von AlF_3 zu einem Raumverband (Übereinanderlagerung der Schichten von Abb. 16.101b zu einer verzerrten ReO_3-Struktur), während die Verbindungen M_3AlF_6 isolierte AlF_6^{3-}-Oktaeder (isoelektronisch mit SiF_6^{2-}, PF_6^-, ClF_6^+) enthalten. $NaAlF_4$ ist somit ganz anders aufgebaut als das homologe $NaBF_4$ und AlF_3 ganz anders als das homologe, monomere BF_3. Mischkristalle der in Abb. 16.101a und b wiedergegebenen Strukturtypen kommen in der Natur vor (z. B. »Chiolith« $Na_5Al_3F_{14} = NaAlF_4 \cdot 2\,Na_2AlF_5$). Auch in $AlF_3 \cdot 3\,H_2O$ ist Al_3^+ oktaedrisch koordiniert, und zwar von $3\,F^-$ und $3\,H_2O$. In wässeriger Lösung dissoziiert $AlF_3(H_2O)_3$ teilweise unter Bildung von $AlF_2(H_2O)_4^+$, $AlF(H_2O)_5^{2+}$ und F^-. Anders als $NaAlF_4$ und Tl_2AlF_5 (Abb. 16.101a, b) enthalten die aus AlF_3 und $NMe_4^+F^-$ in wasserfreiem Acetonitril zugänglichen Salze $(NMe_4)AlF_4$ bzw. $(NMe_4)_2AlF_5$ isolierte AlF_4^--Ionen (tetraedrisch, isoelektronisch mit SiF_4) bzw. AlF_5^{2-}-Ionen (trigonal-bipyramidal, isoelektronisch mit SiF_5^-, PF_5), die als Lewis-Säuren leicht weiteres Fluorid sowie andere Donoren aufnehmen. Vom Typus M_3AlF_6 leitet sich der technisch wichtige, in der Natur vorkommende Kryolith Na_3AlF_6 (»Eisstein«, Smp. 1012 °C), ab. In ihm sind die AlF_6^--Ionen kubisch dichtest gepackt, wobei die Na^+-Ionen alle Tetraeder-und Oktaederlücken besetzen.

Verwendung findet hauptsächlich Kryolith als Lösungsmittel für Al_2O_3 bei der Aluminiumgewinnung (S. 1331) sowie als Trübungmittel in der Glas- und Emaille-Industrie. Künstlichen Kryolith erhält man hierbei in der Technik durch Auflösen von Tonerde und Soda in wässeriger Flusssäure oder – heute bevorzugt – durch Einwirkung einer NH_4F-Lösung (erzeugt nach:

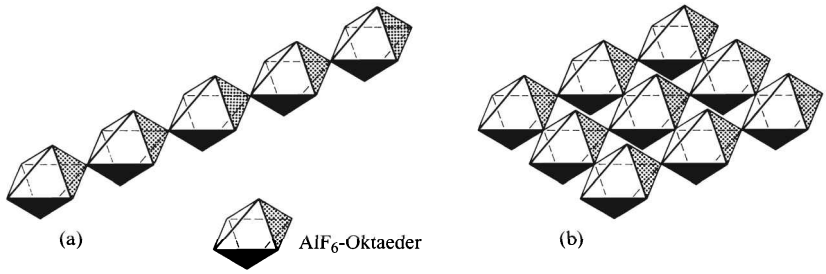


Abb. 16.101 Kette des $[AlF_5^{2-}]_x$-Anions in Tl_2AlF_5 (a) und Schicht des $[AlF_4^-]_x$-Anions in $NaAlF_4$ (b).

$6\,NH_3 + H_2SiF_6 + 2\,H_2O \longrightarrow 6\,NH_4F + SiO_2$) auf Natronlauge und Aluminiumhydroxid:

$$Al_2O_3 + 12\,HF + 3\,Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,Na_3AlF_6 + 3\,CO_2 + 6\,H_2O;$$
$$Al(OH)_3 + 6\,HF + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3AlF_6 + 6\,H_2O.$$

Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$. Die Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid $AlCl_3$ erfolgt in der Technik insbesondere durch Chlorierung von Aluminium oder Aluminiumabfällen mit Chlor bei 750–800 °C in Reaktionsbehältern, die mit keramischem Material ausgekleidet sind; in untergeordnetem Maße gewinnt man $AlCl_3$ darüber hinaus durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemisch von Aluminiumoxid und Kohlenstoff bei 800 °C:

$$2\,Al + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 1409\,kJ; \quad Al_2O_3 + 3\,C + 3\,Cl_2 \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,CO.$$

Das gebildete gasförmige Trichlorid wird in Kondensationskammern geleitet. Wasserfreies $AlCl_3$ entsteht auch beim Erhitzen von Aluminium im Chlorwasserstoffstrom ($2\,Al + 6\,HCl \longrightarrow 2\,AlCl_3 + 3\,H_2 + 855\,kJ$).

Wasserhaltiges Aluminiumchlorid $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O = [Al(H_2O)_6]Cl_3$ bildet sich beim Auflösen von Aluminium oder Aluminiumtrihydroxid in Salzsäure:

$$Al + 3\,HCl + 6\,H_2O \longrightarrow AlCl_3 \cdot 6\,H_2O + \frac{3}{2}\,H_2; \quad Al(OH)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O \longrightarrow AlCl_3 \cdot 6\,H_2O.$$

Es kristallisiert aus der sauren Lösung beim Einengen aus. In entsprechender Weise bildet sich $AlCl_3 \cdot 6\,NH_3$.

Physikalische Eigenschaften; Strukturen. Wasserfreies Aluminiumchlorid wird als farblose (bei Verunreinigung mit Eisenchlorid gelbliche), leicht sublimierende, an feuchter Luft stark rauchende, sehr hygroskopische Masse erhalten, welche bei 128.7 °C sublimiert und unter Druck (1700 mbar) bei 192.6 °C schmilzt ($\Delta H_f = -704.2\,kJ\,mol^{-1}$). Wasserhaltiges Aluminiumchlorid erhält man in Form farbloser, zerfließlicher Kristalle.

In kristallisiertem $(AlCl_3)_x$ (»$AlCl_3$-Struktur«; vgl. $CrCl_3$) sind $^2/_3$ der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch-dichtesten Cl^--Packung mit Al_3^+-Ionen besetzt. Geschmolzenes Aluminiumchlorid besteht dagegen aus dimeren $(AlCl_3)_2$-Molekülen (s. unten), welche den elektrischen Strom zum Unterschied vom festen $(AlCl_3)_x$ nicht leiten. Bringt man daher festes Aluminiumchlorid zum Schmelzen, so verschwindet die Leitfähigkeit im gleichen Augenblick und umgekehrt. Zugleich erklärt der Übergang vom eng gepackten Ionen-Kristall zur locker gepackten Molekül-Schmelze die ungewöhnlich starke Volumenvergrößerung (fast aufs Doppelte) beim Übergang vom Kristall zur Schmelze. Im kristallisierten $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O = [Al(H_2O)_6]_3 + 3\,Cl^-$ bzw. $AlCl_3 \cdot 6\,NH_3 = [Al(NH_3)_6]_3 + 3\,Cl^-$ ist Al_3^+ oktaedrisch von H_2O- bzw. NH_3-Molekülen umgeben (vgl. S. 1353; Cl^- ist in $AlCl_3$ schwächer an Al_3^+ gebunden als F^- in AlF_3 und lässt sich deshalb leichter durch Donoren verdrängen: Bildung von $AlF_3(H_2O)_3$ bzw. $Al(H_2O)_6Cl_3$).

Oberhalb von 800 °C zeigt wasserfreies Aluminiumchlorid eine der Formel $AlCl_3$ entsprechende Dampfdichte (ΔH_f von gasförmigem $AlCl_3 = -583.2\,kJ\,mol^{-1}$). Unterhalb von 800 °C bis herab zum Sublimationspunkt von 180 °C (Smp. 192 °C unter Druck) vereinigen sich die monomeren, trigonal-planaren Moleküle unter Betätigung von Chlorbrücken zunehmend zu Doppeltetraedern mit gemeinsamer Kante (Dimerisierungsenthalpie $= 124.4\,kJ\,mol^{-1}$ Al_2Cl_6; Bau analog B_2H_6; Abstände $AlCl/AlCl_{Brücke} = 2.06/2.21$ Å; Winkel ClAlCl/AlClAl = 118/101°; vgl. hierzu die Polymerisation von $BeCl_2$, S. 1436), s. Abb. 16.102.

Beim Sublimationspunkt besteht der Dampf nur noch aus solchen Al_2Cl_6-Molekülen. In etherischer Lösung entspricht die rel. Molekülmasse wegen Bildung einer Additionsverbindung

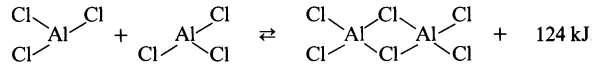


Abb. 16.102

$AlCl_3 \cdot OR_2$ (vgl. Borchlorid, S. 1283) der monomeren Formel $AlCl_3$, im nicht als Donor auftretenden Benzol dagegen der dimeren Formel $(AlCl_3)_2$. Analog $[AlCl_3]_x$ geht $[AlF_3]_x$ bei erhöhter Temperatur zunächst in Al_2F_6, dann in monomeres AlF_3 über (ΔH_f von gasförmigem $AlF_3 = -1205\,kJ\,mol^{-1}$, Dimerisierungsenthalpie $= 219\,kJ\,mol^{-1}$ Al_2F_6).

Chemische Eigenschaften. Die Affinität von $AlCl_3$ zu Wasser ist so groß, dass wasserfreies $AlCl_3$ beim Eintragen in Wasser unter Verdrängung der Cl^--Ionen durch H_2O-Moleküle aufzischt (Lösungsenthalpie 330 kJ mol^{-1}). Das Hydrat kann nicht durch Erhitzen zum wasserfreien Chlorid entwässert werden, da es hierbei leicht gemäß: $[Al(H_2O)_6]Cl_3 \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3\,HCl + 3\,H_2O$ hydrolysiert, sodass Chlorwasserstoff entweicht und Aluminiumhydroxid (bzw. Aluminiumoxid) zurückbleibt (vgl. hierzu S. 1352). Wegen dieser Neigung zur Hydrolyse kann man auch eine wässerige, sauer reagierende Lösung des Chlorids nur durch Zusatz überschüssiger Salzsäure (Verschiebung des Gleichgewichts nach links) stabil erhalten, da sonst Aluminiumhydroxid ausfällt (beim rechts benachbarten $SiCl_4$ kann die Hydrolyse entsprechend dem stärker sauren Charakter von $Si(OH)_4$ auch durch Zugabe von HCl zur wässerigen Lösung nicht verhindert werden).

Wie Borfluorid und Borchlorid, vereinigt sich auch Aluminiumchlorid als Lewis-Säure mit zahlreichen anorganischen und organischen Donoren zu Additionsverbindungen (D z. B. Halogenid, Ether, Sulfane, Amine, Phosphane):

$$AlCl_3 \overset{\pm D}{\rightleftharpoons} AlCl_3 \cdot D \overset{\pm D}{\rightleftharpoons} AlCl_3 \cdot 2\,D.$$

So bildet Ammoniak das Addukt $[AlCl_3(NH_3)]$ (unzersetzt sublimierbar), überschüssiges Ammoniak die Komplexe $AlCl_3 \cdot n\,NH_3$ ($n = 2,3,6$; Strukturen $[AlCl_2(NH_3)_4]^+AlCl_4^-$, $[AlCl_2(NH_3)_4]^+[AlCl_4(NH_3)_2]^-$, $[Al(NH_3)_6]^{3+}3\,Cl^-$) und Trimethylamin die Komplexe $[AlCl_3(NMe_3)]$ (Smp. 156.9 °C; tetraedrisches Al) und $[AlCl_3(NMe_3)_2]$ (trigonal-bipyramidales Al mit NMe_3 in axialen Positionen). Mit Alkylhalogeniden ist $AlCl_3$ schwach ($RX^{\delta+} \cdot\cdot AlCl_3^{\delta-}$) bis stark ($Ph_3C^+ \cdot\cdot XAlCl_3^-$) verknüpft. Analoges gilt für Acylhalogenide RCOX, die zudem über Sauerstoff an $AlCl_3$ gebunden sein können. Mit Phosphorpentachlorid bildet $AlCl_3$ die ionogene Verbindung $[PCl_4] + [AlCl_4]^-$, mit flüssigem Phosphoroxychlorid die Verbindung $4\,AlCl_3 \cdot 6\,POCl_3 \mathrel{\widehat{=}} [Al(OPCl_3)_6]^{3+}\ 3\,[AlCl_4]^-$ (PCl_4^+ isovalenzelektronisch mit CCl_4; $AlCl_4^-$ isovalenzelektronisch mit $SiCl_4$). Halogenreichere Chlorokomplexe als $AlCl_4^-$ werden von Aluminiumchlorid zum Unterschied von Aluminiumfluorid nicht gebildet (unter den höheren Homologen von $AlCl_3$ bildet $GaCl_3$ ebenfalls Tetrachloro-, $InCl_3$ und $TlCl_3$ Hexachlorokomplexe: $GaCl_4^-$, $InCl_6^{3-}$, $TlCl_6^{3-}$). Neben $AlCl_4^-$ existiert in Salzen mit großem Kation auch ein Anion $Al_2Cl_7^- = [Cl_3Al{-}Cl{-}AlCl_3]^-$.

Verwendung. Auf die hohe Tendenz von wasserfreiem $AlCl_3$ (Weltjahresproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) zur Bildung von Additionsverbindungen (s. oben) ist dessen – in Labor und Technik genutzte – katalytische Wirkung für Friedel-Crafts-Alkylierungen und -Acylierungen sowie für Polymerisations- und Crackprozesse zurückzuführen (z. B. zur technischen Herstellung von Ethylbenzol, Ethylchlorid, Farbstoffvorprodukten, Detergenzien, Polymeren; in der Petrochemie wird $AlCl_3$ heute durch Zeolithe (s. dort) verdrängt). Wasserhaltiges $AlCl_3 \cdot 6\,H_2O$ findet in der Pharmazie und Kosmetik Verwendung und wird zur Wasseraufbereitung (Flockungsmittel) und als Textilimprägnierungsmittel genutzt.

Aluminiumtribromid $AlBr_3$ schmilzt bei 97.5 °C und siedet bei 255 °C ($\Delta H_f = 527\,kJ\,mol^{-1}$), Aluminiumtriiodid AlI_3 bei 189.4 °C bzw. 381 °C ($\Delta H_f = -314\,kJ\,mol^{-1}$). Beide Halogenide sind

auch im kristallisierten Zustand dimer (hexagonal-/kubisch-dichteste X-Packung im Falle $AlBr_3$/AlI_3; Dimerisierungsenthalpien: 121 bzw. 102 kJ je Mol Al_2X_6) und bilden mit Halogenid-Ionen Halogenokomplexe AlX_4^-.

Aluminiumsubhalogenide

Aluminium(I)-halogenide. Bildung, Zerfall, Stabilisierung. Leitet man den Dampf von Aluminiumtrihalogeniden AlX_3 unter vermindertem Druck bei 1000 °C über metallisches – unter den Temperaturbedingungen flüssiges – Aluminium, so verflüchtigt sich das Aluminium rasch und lässt sich an kühlerer Stelle in hochreinem Zustande wieder kondensieren. Es ist dies die Folge der – bei hoher Temperatur praktisch vollständig auf der rechten Seite liegenden – Gleichgewichtsreaktion:

$$2\,Al(f) + AlX_3(f) \rightleftharpoons 3\,AlX(g)$$
$$\Delta H_r = +245.3(F), +177.0(Cl), +171.7(Br), +170.1(I)\ [kJ\,mol^{-1}AlX], \quad (16.35)$$

bei der sich flüchtige, monomere »Halogenaluminylene« AlX (»Aluminiummonohalogenide«) bilden, welche bei langsamer Abkühlung wieder in AlX_3 und (kristallines) Al zerfallen. Man nutzt daher diese »chemischen Transportreaktionen« (vgl. S. 1657) zur Reinigung von Aluminium (vgl. den verwandten Vorgang: $Si + SiCl_4 \rightleftharpoons 2\,SiCl_2$; S. 1097) oder zur Abscheidung dünner Al-Schichten auf Festkörpern. Statt – wie beschrieben – im offenen System kann auch im geschlossenen System gearbeitet werden, indem man in ein langes, etwas AlX_3 enthaltendes, einseitig mit unreinem Aluminium gefülltes, evakuiertes und abgeschlossenes Rohr auf der Al-Seite stark erhitzt. Das hierbei entstehende Monohalogenid AlX diffundiert zum nicht erhitzten, kalten Rohrende, zersetzt sich dort zu reinem Aluminium und Trihalogenid AlX_3, das dann seinerseits wieder für die Bildung von AlX am heißen Rohrende zur Verfügung steht. Die Monohalogenide können außer gemäß (16.35) besonders bequem durch Überleiten von Halogenwasserstoffen HX über flüssiges Aluminium bei Temperaturen um 1000 °C und Drücken < 0.2 mbar gewonnen werden:

$$2\,Al(f) + 2\,HX(g) \longrightarrow 2AlX(g) + H_2(g)$$
$$\Delta H_r = +6.9(F), +40.8(Cl), +52.3(Br), +41.6(I)\ [kJ\,mol^{-1}AlX]. \quad (16.36)$$

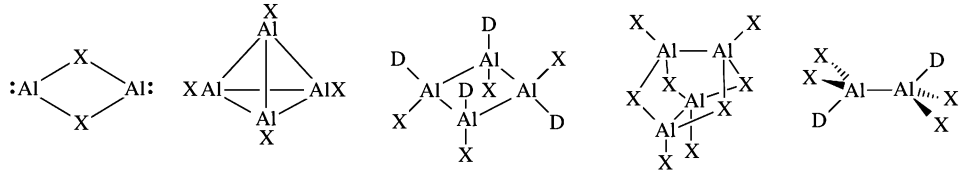
Die nach (16.35) oder (16.36) erzeugten Monohalogenide sind in Anwesenheit von viel Argon bei rascher Abkühlung des Gasgemischs auf die Temperatur des flüssigen Heliums oder Stickstoffs in einer Tieftemperaturmatrix isolierbar. Im Zuge des Abschreckens dimerisieren sie untergeordnet zu $(AlX)_2$. Eine Bildung von $(AlX)_n$ ($n > 2$) konnte bisher nicht nachgewiesen werden (vgl. $(BX)_n$, S. 1285). An mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen lassen sich die Monohalogenide in Form roter Festkörper abscheiden, die sich oberhalb −100 °C unter Disproportionierung von AlX (Rückreaktion (16.35)) zersetzen. Schreckt man die gemäß (16.36) erzeugten AlX-Dämpfe (X = Cl, Br, I) zusammen mit viel Toluol/Diethylether (Molverhältnis 3:1) auf −190 °C ab, so erhält man nach Erwärmen der Kondensate auf über −100 °C tiefrote Lösungen, welche donorhaltige, u. a. wohl tetramere (s. unten) sowie möglicherweise donorfreie oligomere Monohalogenide AlX neben geringen Mengen AlX_3 enthalten, bei −50 °C wochenlang haltbar sind, bei Raumtemperatur nur langsam disproportionieren (Rückreaktion (16.35); Stabilität: AlCl < AlBr < AlI) und von Wasser oder Methanol unter H_2-Entwicklung oxidiert werden (formal: $Al^+ + 2\,H^+ \longrightarrow Al_3^+ + H_2$). Schreckt man Gasgemische von AlBr bzw. AlI und Triethylamin auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so fallen aus den beim Erwärmen gebildeten gelben Lösungen innerhalb weniger Tage donorhaltige Tetraaluminiumtetrahalogenide Al_4X_4; $4\,NEt_3$ (X = Br, I) in Form gelber Kristalle aus (Disproportionierung von $[AlBr(NEt_3)]_4 > 95$ °C).

Strukturen. Tab. 16.5 gibt AlX-Abstände und XAlX-Winkel zusammen mit AlX-Bildungs- und Dimerisierungsenergien (ΔH_f, ΔH_{DE}) der bei hohen Temperaturen im Singulett-Grundzustand thermodynamisch stabilen Monohalogenide AlX sowie ihrer – bei hohen Temperaturen nur untergeordnet vorliegenden – Dimeren $(AlX)_2$ wieder, wobei letzteren erwartungsgemäß keine Dialenstrukturen XAl=AlX, sondern Ringstrukturen $Al(\mu\text{-}X)_2Al$ (Abb. 16.103a) zukommen (Konzentrationsverhältniss von AlF zu Al_2F_2 bei 1200 °C ca. 10^{11}).

Tab. 16.5

AlX(g), Al_2X_2(g)	AlF	AlCl	AlBr	AlI	Al_2F_2	Al_2Cl_2	Al_2Br_2
d_{AlX} [Å]/> XAlX [°]	1.655	2.138	2.295	2.56	1.888/73.9	2.479/81.8	2.680/84.7
ΔH_f bzw. ΔH_{DE} [kJ mol^{-1}]	–258	–48	–4	–66	bzw. –91	–30	–33

Entsprechend $(AlX)_2$ sollte auch $(AlX)_3$ eine Ringstruktur mit AlXAl-Brücken, $(AlX)_4$ analog $(BX)_4$ dagegen Tetraederstruktur (Abb. 16.103b) mit AlAl-Bindungen aufweisen. Den tetrameren Donoraddukten $[AlX \cdot NEt_3]_4$ liegt kein »nichtklassisches« zentrales Atomgerüst mit Al_4-Tetraedern, sondern infolge der Adduktbildung mit dem starken Donor NEt_3 ein »klassischer« planarer Al_4-Ring (Abb. 16.103c) zugrunde (AlAl-/AlBr-/AlN-Abstände = 2.643/2.417/2.094 (X = Br), 2.652/2.657/2.082 Å (X = I)). Zwischenprodukt der im Warmen erfolgenden Zersetzung von (Abb. 16.103c) ist möglicherweise das ikosaedrisch gebaute $Al_{12}X_{12}$, das sich durch AlCp* (vgl. S. 1371) in Form von $Al_{12}X_{10} \cdot 8\,AlCp^*$ abfangen lässt.



(a) **$(AlX)_2$** (Tieftemp.matrix) (b) **$(AlX)_4$** (unbekannt) (c) **$(AlX{\cdot}D)_4$** (isoliert) (d) **$(Al_2X_4)_2$** (unbekannt) (e) **$Al_2X_4{\cdot}2D$** (isoliert)

Abb. 16.103

Chemische Eigenschaften. Die Monohalogenide AlX sind ähnlich wie BX (S. 1285) oder SiX_2 (S. 1098) sehr reaktiv und können sich wie diese in σ-Bindungen einschieben (z. B. $AlCl + H_2 \longrightarrow H_2AlCl + 76\,kJ$; $AlCl + HCl \longrightarrow HAlCl_2 + 214\,kJ$; AlH/AlCl-Abstände sowie HAlH-/ClAlCl-Winkel 1.55/2.09 Å sowie 124/118°). Darüber hinaus lassen sich die Monohalogenide AlX an π-Bindungen addieren: Kondensiert man Gasgemische von AlCl zusammen mit 2,3-Dimethylbutadien $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$ bzw. 2-Butin $Me{-}C{\equiv}C{-}Me$ und einem inerten Lösungsmittel auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Fläche, so enthält das Kondensat nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur die Verbindungen in Abb. 16.104f bzw. g, die Hexa- bzw. Dimere der wohl zunächst gebildeten Produkte (Abb. 16.104f′ bzw. g′) darstellen (in Abb. 16.104g sind die Al-Atome einer Einheit (Abb. 16.104g′) jeweils mit der Doppelbindung einer anderen Einheit verknüpft; durch Donoren lässt sich (Abb. 16.104g) in Donoraddukte von (Abb. 16.104g′) aufspalten). Die photolytisch induzierte Reaktion von AlF (bzw. AlCl oder AlBr) mit O_2-Molekülen in einer Argontieftemperaturmatrix liefert die Peroxo- sowie Hyperoxoverbindungen $FAlO_2$ (Abb. 16.104h) sowie $FAl(O_2)_2$ (Abb. 16.104i) (bzw. $ClAlO_2$, $ClAl(O_2)_2$, $BrAlO_2$, $BrAl(O_2)_2$), wobei $FAlO_2$ (Singulett; C_{2v}-Symmetrie, $d_{AlF/AlO/OO}$ = 1.64/1.71/1.66 Å; $\sphericalangle OAlO = 58°$) bei niedrigen, $FAl(O_2)_2$ (Triplett; C_{2v}-Symmetrie, $d_{AlF/AlO/OO}$ = 1.66/1.86/1.37 Å; $\sphericalangle OAlO = 43.2°$) bei hohen O_2-Konzentrationen dominiert (bezüglich der Reaktion von AlX mit O-Atomen bzw. der Reaktion von Al- mit O_2-Molekülen, die zum Trihyperoxid $Al(O_2)_3$ (Abb. 16.104k) führt vgl. auch Anm. 27).

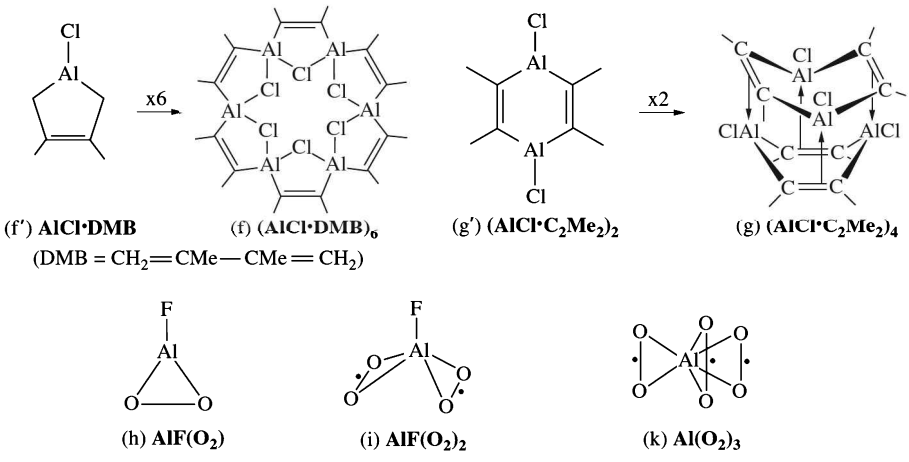


Abb. 16.104

Aluminium(II)-halogenide. Während Bor(II)-halogenide $(BX_2)_2 = X_2B{-}BX_2$ zugänglich sind (S. 1284), ließen sich Aluminium(II)-halogenide $(AlX_2)_2 = X_2Al{-}AlX_2$ (dimere »Aluminiumdihalogenide«), welche ihrerseits Dimere (Abb. 16.103d) mit tetrakoordinierten Al-Atomen bilden könnten (vgl. hierzu $(RGaHal)_4$, S. 1415), wohl wegen ihrer – mit den Aluminium(I)-halogeniden vergleichbaren – hohen Disproportionierungslabilität bisher nicht nachweisen (isolierbares $(GaCl_2)_2$ liegt als Folge der – verglichen mit Al^+ höheren – Stabilität von Ga^+ gemischtvalent in Form des Salzes $Ga^+GaCl_4^-$ vor). Lässt man AlI-Toluol/Et_2O-Kondensate (zur Gewinnung s. oben) nach Einkondensieren von Pentan einige Monate bei −20 °C stehen oder tropft man AlX/Et_2O-Kondensate zu überschüssigem PhOMe, PhOEt, Me_3SiNMe_2 bzw. vereinigt $Al_2I_4 \cdot 2$ PhOEt mit PEt_3 und lagert die Lösungen einige Zeit lang bei −20 bis 0 °C, so entstehen donorstabilisierte Dialuminiumtetrahalogenide $Al_2X_4 \cdot 2\,D$ (Abb. 16.103e) in Form farbloser bis gelber Kristalle (X/D u. a. I/OEt_2, Br/PhOMe, I/PhOEt, Cl/Me_3SiNMe_2, Br/Me_3SiNMe_2, I/PEt_3; Al—Al-Abstände im Bereich 2.52–2.55 Å), die bei Raumtemperatur mehr oder weniger rasch disproportionieren: $3\,Al_2X_4 \cdot 2\,D \longrightarrow 2\,Al + 4\,AlX_3 \cdot D + 2\,D$.

Gemischtvalente Aluminiumsubhalogenide. Die nach Erwärmen der Tieftemperaturkondensate von AlX in Toluol/Tetrahydrofuran (THF) auf Raumtemperatur erhältlichen dunkelrotbraunen Lösungen verwandeln sich bei Vorliegen von AlCl in Aluminium neben $AlCl_3 \cdot$ THF, bei Vorliegen von AlBr bzw. AlI ohne Aluminiumabscheidung u. a. in farbloses $Al_5Br_7 \cdot 5$ THF sowie blassgelbes $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$ THF bzw. in farbloses $Al_2I_4 \cdot 2$ THF (s. oben). Die Subhalogenide $Al_2I_4 \cdot 2$ THF und $Al_5Br_7 \cdot 5$ THF entstehen offensichtlich durch sukzessive Insertion von AlX · THF in die AlX-Bindungen der Trihalogenide $AlX_3 \cdot$ THF, die sich im Zuge des Abschreckens des AlX/Toluol/THF-Gemischs durch AlX-Disproportionierung bilden. Hierbei erhält man im Sinne von Abb. 16.105 zunächst (e) (vgl. Al(II)-halogenide, oben), dann (l) (bisher $Ga_3I_5 \cdot 3\,PEt_3$ mit Ga anstelle von Al, vgl. S. 1395), des Weiteren (m) (bisher kein Verbindungsbeispiel) und schließlich – im Zuge der Insertion von AlX · THF in die Al(THF)-Bindung von (n) – das Al-zentrierte, oberhalb von 100 °C zerfallende Halogenid $Al_5Br_7 \cdot 5$ THF (n) (mittlere Oxidationsstufe von Al: +1.4). Letzteres liegt im Kristall in Form eines Salzes, gebildet durch Eigenionisation von (n), vor: $2\,Al_5Br_7 \cdot 5\,THF \longrightarrow Al_5Br_6 \cdot 6\,THF + Al_5Br_8 \cdot 4\,THF^-$ (d_{AlAl} ca. 2.54 Å; vgl. $2\,PCl_5 \longrightarrow PCl_4^+PCl_6^-$). Das Galliumhalogenid $Ga_5Cl_7 \cdot 5\,OEt_2$ (S. 1395) unterliegt im Kristall keiner Eigenionisation, ebenso die aus AlCl und ECl_4 (E = Si, Ge) in Toluol/Ether erhältlichen, mit (n) isoelektronischen Verbindungen $E(AlCl_2 \cdot OEt_2)_4$.

Das zentrale Strukturelement des bei Raumtemperatur labilen Halogenids $Al_{22}Br_{20} \cdot 12$ THF (Abb. 16.105o) bildet ein (gestauchtes) Al_{12}-Ikosaeder, wobei im Sinne der Formulierung

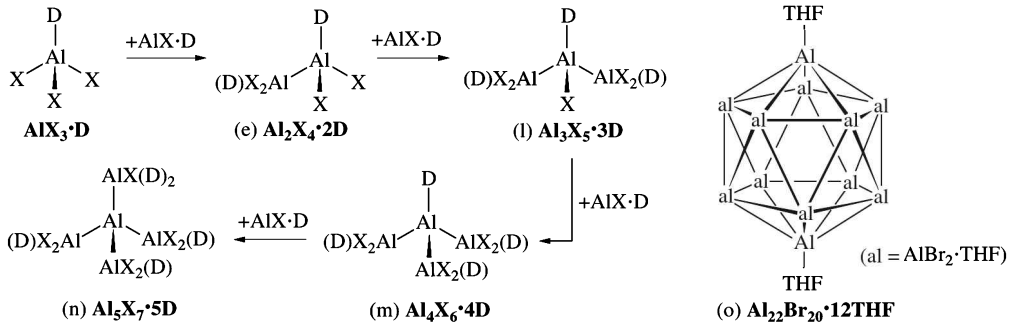


Abb. 16.105

$Al_{12}[AlBr_2 \cdot THF]_{10} \cdot 2\,THF$ 10 der 12 Al-Atome mit $AlBr_2 \cdot THF$-Gruppen und 2 Al-Atome mit THF-Molekülen verknüpft sind. Das aufgefundene Al_{12}-Ikosaeder steht in Übereinstimmung mit den Wade'schen Regeln: die $10 \times 2(AlAlBr_2) + 2 \times 3(AlTHF) = 26 = 2n + 2$ Clusterelektronen sprechen für die Bildung eines Al_{12}-Clusters vom *closo*-Typ (Ikosaeder). Für $Al_{22}Br_{20} \cdot 12\,THF$ ergibt sich formal eine mittlere Al-Oxidationsstufe von +0.91, was eine Disproportionierung von 23 AlBr in $Al_{22}Br_{20}$ + $AlBr_3$ entspricht. Der Weg der Bildung von $Al_{22}Br_{20} \cdot 12\,THF$ ist weniger einsichtig als der der Bildung von $Al_5Br_7 \cdot 5\,THF$.

2.4 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums

Überblick

Dem Siliciumtetrahydroxid $Si(OH)_4$ (Kieselsäure), dem wasserärmeren Siliciumoxiddihydroxid $SiO(OH)_2$ (Metakieselsäure) und dem noch wasserärmeren Siliciumdioxid SiO_2 (Kieselsäureanhydrid) entsprechen beim Aluminium, dem linken Periodennachbarn des Siliciums, das Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$, das Aluminiumoxidhydroxid AlO(OH) und das Dialuminiumtrioxid Al_2O_3. Anders als die Sauerstoffverbindungen des vierwertigen Siliciums, bei denen nur der saure Charakter ausgeprägt ist (Bildung von Silicaten), verhalten sich die Sauerstoffverbindungen des dreiwertigen Aluminiums amphoter, wirken also sowohl sauer wie basisch (Bildung von Aluminaten und Aluminiumsalzen).

Außer Aluminium(III)-oxid Al_2O_3 gibt es noch ein Aluminium(I)-oxid Al_2O (vgl. SiO) und ein Aluminium(II)-oxid AlO, die nur im gasförmigen Zustand bei sehr hohen Temperaturen stabil sind und beim Verdampfen von Al_2O_3 oder durch Reduktion von Al_2O_3 mit Al bei 1800 °C entstehen. Auch existieren Aluminiumoxidhalogenide AlOX, welche sich formal von AlO(OH) durch Ersatz von OH gegen Halogenid ableiten und u. a. gemäß $3\,AlX_3 + As_2O_3 \longrightarrow 3\,AlOX + 2\,AsX_3$ bei höheren Temperaturen als farblose, hygroskopische (X = Cl, Br, I) Feststoffe gewonnen werden können, welche bei sehr hohen Temperaturen in AlX_3 und Al_2O_3 disproportionieren. In ihnen liegt AlOX zum Unterschied von den homologen Boroxidhalogeniden BOX (vgl. S. 1291) nicht trimer sondern polymer vor. Bezüglich der in einer Tieftemperaturmatrix haltbaren Aluminiumoxide Al_2O, AlO, $Al(O_2)_3$ sowie -halogenidoxide AlOX vgl. Anm.[27].

[27] Matrixisolierte Aluminiumoxide und -oxidhalogenide. Zur Isolierung von monomerem Dialuminiumoxid Al_2O (lineares Molekül Al—O—Al, $d_{AlO} = 1.70$ Å) und monomerem Aluminiumoxid AlO ($d_{AlO} = 1.62$ Å; ber. für Al—O/Al=O = 1.91/1.71 Å) kondensiert man verdünntes, durch Erhitzen von Al_2O_3 erhältliches Al_2O- und AlO-Gas zusammen mit viel Inertgas auf mit Helium gekühlte Flächen. Kondensiert man in entsprechender Weise gasförmige Al-Atome in Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen oder gasförmiges AlF bzw. AlCl in Anwesenheit von Sauerstoffatomen, so erhält man eine Tieftemperaturmatrix mit monomerem Aluminiumtrihyperoxid $Al(O_2)_3$ (Quartett-Grundzustand; zur Struktur vgl. Abb. 16.104k: $d_{OO/AlO} = 1.36/1.84$ Å, $\sphericalangle OAlO = 43°$), monomeres Aluminiumoxidfluorid AlOF sowie -chlorid AlOCl (lineare Moleküle O=Al—X; $d_{AlO/AlF} = 1.57/1.62$ Å, $d_{AlO/AlCl} = 1.57/2.05$ Å). Vgl. auch Aluminiumperoxidfluorid $Al(O_2)F$ und Aluminiumdihyperoxidfluorid $Al(O_2)_2F$, S. 1348.

Nachfolgend werden zunächst Aluminiumhydroxide und -oxide, anschließend Aluminate und Aluminiumsalze sowie im Zusammenhang mit den Trihydroxiden einige Grundlagen der Olation und Oxolation näher besprochen. Bezüglich der Alumosilicate (Aluminosilicate)[28], vgl. S. 1108, 1121.

Aluminiumhydroxide; Olation und Oxolation

Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$ kommt in der Natur kristallisiert als »Hydrargillit« (»Gibbsit«, γ-$Al(OH)_3$) und – verunreinigt mit AlO(OH), Eisenhydroxiden, Tonmineralen, Titandioxid – als »Bauxit« (S. 1328, 1355) vor. Als amphoteres Hydroxid löst sich $Al(OH)_3$ sowohl in Säuren wie in Basen auf. In ersterem Falle entstehen »Aluminiumsalze« Al_3^+, in letzterem »Aluminate« $Al(OH)_4^-$ (Näheres s. weiter unten):

$$Al(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,H_2O, \tag{16.37}$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons Al(OH)_4^-. \tag{16.38}$$

Darstellung. In Umkehrung der Gleichgewichtsreaktionen (16.37) und (16.38) fällt Aluminiumhydroxid bei der Zugabe von Basen zu Aluminiumsalzlösungen (Abfangen der im Gleichgewicht (16.37) befindlichen Wasserstoff-Ionen) und bei Zugabe von Säuren zu Aluminatlösungen (Abfangen der im Gleichgewicht (16.38) befindlichen Hydroxid-Ionen) als weißer Niederschlag aus ($L_{Al(OH)_3} = c_{Al^{3+}} \cdot c^3_{OH^-} = 1.9 \times 10^{-33}$). Die Fällungsform ist dabei je nach Art der Fällung verschieden. Scheidet man $Al(OH)_3$ aus Aluminatlösungen bei Raumtemperatur langsam (z. B. durch Einleiten von Kohlendioxid: $2\,OH^- + CO_2 \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_2O$) aus, so erhält man monoklines γ-Aluminiumtrihydroxid γ-$Al(OH)_3$ (»Hydrargillit«, »Gibbsit«; $\Delta H_f = -1282\,kJ\,mol^{-1}$) von deutlich kristalliner Beschaffenheit, während bei schneller Fällung zunächst eine metastabile Modifikation, das hexagonale α-Aluminiumtrihydroxid α-$Al(OH)_3$ (»Bayerit«, $\Delta H_f = -1277\,kJ\,mol^{-1}$), auftritt, die sich von selbst allmählich in die energieärmere Form des Hydrargillits umwandelt. Bei der Fällung aus Aluminiumsalzlösungen (z. B. mit Ammoniak: $H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$) entstehen zunächst amorphe Aluminiumhydroxide von wechselndem Wassergehalt, die langsam – schneller in der Wärme – auf dem Wege über α-$Al(OH)_3$ in γ-$Al(OH)_3$ übergehen.

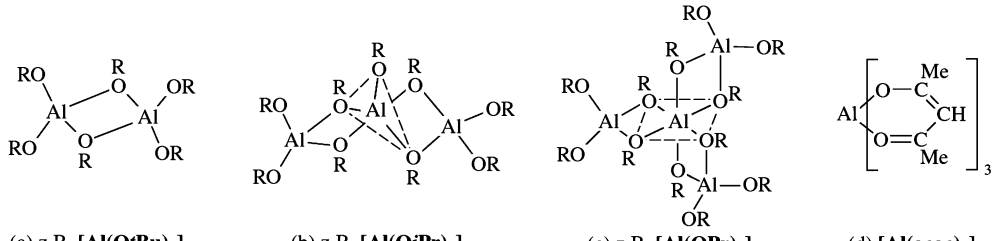
Das gefällte Aluminiumhydroxid hat wie die kondensierte Kieselsäure $SiO_2 \cdot aq$ und Zinnsäure $SnO_2 \cdot aq$ in frischem Zustande (als amorphes Hydroxid $Al(OH)_3 \cdot x\,H_2O = Al_2O_3 \cdot aq$) andere Eigenschaften als im »gealterten« Zustande (als kristallisiertes Hydroxid $Al(OH)_3$). So wird letzteres viel schwerer von Säuren und Basen angegriffen als ersteres. Der Grund dafür ist einerseits die Verkleinerung der Oberfläche (vgl. S. 1680), andererseits der Abbau instabiler Fehlstellen des amorphen Netzwerkes bei der Kristallisation (vgl. S. 2088).

Strukturen. Kristallisiertes $Al(OH)_3$ besitzt eine Schichtstruktur, bei der jedes Al-Atom oktaedrisch von sechs OH-Gruppen umgeben ist und jede OH-Gruppe gleichzeitig zwei Al-Atomen angehört. Somit liegen kantenverknüpfte $Al(OH)_6$-Oktaeder vor. Die α-$Al(OH)_3$-Struktur lässt sich auch wie folgt beschreiben: In einer hexagonal-dichtesten Packung von OH^--Ionen ist jede übernächste Schicht zu $^2/_3$ mit Al_3^+-Ionen besetzt (vgl. BiI_3-Struktur auf S. 953; anstelle Bi_3^+ und I^-: Al_3^+ und OH^-). Die γ-$Al(OH)_3$-Struktur baut sich aus entsprechenden Schichten kantenverknüpfter $Al(OH)_6$-Oktaeder auf; die Schichten liegen aber nicht wie in α-$Al(OH)_3$ so übereinander, dass die OH-Gruppen einer Schicht in den Mulden, sondern über den OH-Gruppen der nächsten Schicht liegen (zwischen den Schichten befinden sich in α-$Al(OH)_3$ demgemäß oktaedrische, in γ-$Al(OH)_3$ trigonal-prismatische Lücken).

---

[28] Nomenklatur. Silicate in denen Al^{3+}-Ionen teilweise Si^{4+}-Ionen ersetzen (Al^{3+} von 4 O-Atomen umgeben) bezeichnet man als »Alumosilicate« (»Aluminosilicate«), Silicate in denen Al^{3+}-Kationen Silicat-Anionenladungen neutralisieren (Al^{3+} von 6 O-Atomen umgeben) als »Aluminiumsilicate«.

Die vom Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$ abgeleiteten, dem Borsäureester $B(OR)_3$ entsprechenden Aluminiumtrialkoholate (Aluminiumalkoxide) $Al(OR)_3$ sind zum Unterschied von den monomeren Bor-Verbindungen dimer (Abb. 16.106a), trimer (Abb. 16.106b), tetramer (Abb. 16.106c) oder polymer (z. B. $Al(OEt)_3$); auch im acac-Komplex (Abb. 16.106d) ist das zentrale Al-Atom wie in (Abb. 16.106c) oktaedrisch von 6 O-Atomen umgeben.



(a) z.B. **[Al(O*t*Bu)$_3$]$_2$** (b) z.B. **[Al(O*i*Pr)$_3$]$_3$** (c) z.B. **[Al(OPr)$_3$]$_4$** (d) **[Al(acac)$_3$]**

Abb. 16.106

Die Aluminiumtrialkoholate werden in Wasser leicht gemäß $Al(OR)_3 + 3\,H_2O \longrightarrow Al(OH)_3 + 3\,ROH$ hydrolysiert und bilden mit Alkoholaten MOR Addukte $M[Al(OR)_4]$, deren Anionen $[Al(OR)_4]^-$ wasserbeständiger sind und bei raumerfüllenden Gruppen R wie *t*Bu = $C(CH_3)_3$ hydrolysebeständig werden sowie nur noch geringe Basizität aufweisen. Das nach Ersatz der H-Atome in $[Al\{OC(CH_3)_3\}_4]^-$ durch F-Atome hervorgehende Anion $[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$ zählt wegen seiner besonders geringen Basizität zu den Spezies, die dem Ideal eines nichtkoordinierenden Anions schon sehr nahe kommen, und es ließen sich mit ihm eine Reihe extrem acider Kationen sowie Addukte dieser Kationen mit schwachen Donoren stabilisieren (Näheres S. 278).

Verwendung. Technisch wird »Aluminiumhydroxid« $Al(OH)_3$ in großem Umfange nach dem Bayer-Prozess aus Bauxit gewonnen (S. 1329, Weltjahresproduktion: 50 Megatonnenmaßstab) und hauptsächlich in α-Aluminiumoxid sowie untergeordnet in andere Aluminium-Verbindungen (z. B. AlF_3, Na_3AlF_6, $AlCl_3$, $NaAlO_2$) verwandelt. Feinteilige Aluminiumhydroxide lassen sich durch spezielle Fällungs- und Impfverfahren nach dem Bayer-Prozess erzeugen. Sie werden als Flammschutzmittel und Füllstoff in Teppichbodenbelägen, Kunst- und Schaumstoffen, ferner als Beizmittel in der Textilindustrie, als Bestandteil in Zahnputzmitteln, Papieren, Keramik, Schleifmitteln, Kosmetika, Schweißverhütungsmitteln, als Trägermaterial für Enzyme und als Ausgangsmaterial für Aktivtonerden genutzt. »Aluminiumalkoholate« $Al(OR)_3$ verwendet man in der organischen Chemie zur Reduktion von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen ($Al(OCHMe_2)_3 + 3\,O{=}CR_2 \rightleftharpoons Al(OCHR_2)_3 + 3\,O{=}CMe_2$) und in der Lackindustrie u. a. zur Viskositätserhöhung und Runzelbildungsverminderung von Lacken.

Amphoterer Charakter von Al(OH)$_3$. Löst man das Aluminiumsalz AlX_3 einer starken Säure (Aluminiumhalogenid, -sulfat, -perchlorat) in Wasser, so bildet sich gemäß: $AlX_3 + 6\,H_2O \longrightarrow Al(H_2O)_6^{3+} + 3\,X^-$ das oktaedrisch gebaute Hexaaquaaluminium-Ion $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ (in Form von Salzen $[Al(H_2O)_6]X_3$ isolierbar), das als schwache Kationsäure (pK_S= 4.97) wirkt (etwa vergleichbar stark wie Essigsäure):

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Al(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+.$$

Als Folge der Säurewirkung von $Al(H_2O)_6^{3+}$ unterliegen Aluminiumsalze schwacher Säuren (Aluminiumsulfid, -carbonat, -cyanid, -acetat usw.) der Hydrolyse.

Bei sehr kleiner Konzentration (ca. 10^{-5} molar) lässt sich die Kationsäure $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ durch Zugabe von Alkali auf dem Wege

$$[Al(H_2O)_6]^{3+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)}_{(H_2O)_5}]^{2+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_2}_{(H_2O)_4}]^{+} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_3}_{(H_2O)_3}] \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_4}_{(H_2O)_2}]^{-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al^{(OH)_5}_{(H_2O)}]^{2-} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} [Al(OH)_6]^{3-}$$

pH < 6	3–7	4–8	5–9	> 6	groß	sehr groß

sukzessive bis zum stark basisch wirkenden Hexahydroxoaluminat $[Al(OH)_6]_3^-$ deprotonieren (die pH-Angaben beziehen sich auf 10^{-5}-molare Lösungen). Hierbei wirken die zwischen den Endgliedern $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Al(OH)_6]^{3-}$ liegenden Ionen amphoter. Aus den verdünnten $[Al(OH)_3(H_2O)_3]$-Lösungen fällt $Al(OH)_3$ im pH-Bereich 5–9 trotz seiner hohen Unlöslichkeit nicht aus, da die $[Al(OH)_3]_x$-Bildung gehemmt ist. Konzentrieren der Lösung oder Impfen mit $Al(OH)_3$-Kristallen fördert die Niederschlagsbildung.

Bei höherer Konzentration des Aluminiumsalzes (ca. 0.1-molar) ist die Kationsäure $[Al(H_2O)_6]_3^+$ nur bei pH-Werten < 3 in Wasser stabil. Bei pH-Werten 3–4 bildet sich über $[Al(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ unter Wasserabspaltung ein – in Salzen wie $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8](SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$ vorkommendes – zweikerniges Komplexkation $[(H_2O)_4Al(\mu\text{-}OH)_2Al(OH_2)_4]^{4+}$. Seine Konzentration bleibt aber klein, da es auf dem Wege über das Kation $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ schließlich in das Kation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ übergeht, welches in einer 0.1-molaren Aluminiumsalzlösung bei pH-Werten 4–8 praktisch ausschließlich vorliegt und in Form des Salzes $Na_3[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}](SO_4)_5$ gefällt werden kann.

In den Kationen $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ und $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ weisen alle Al^{3+}-Ionen, im Kation $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ alle bis auf ein vierzähliges Al^{3+}-Ion die Koordinationszahl 6 auf: die Aluminium-Ionen sind oktaedrisch von sechs (bzw. in einem Falle tetraedrisch von vier) Sauerstoffatomen umgeben. Zeichnet man infolgedessen für jede AlO_6-Gruppierung ein Oktaeder (für die AlO_4-Gruppierung ein Tetraeder), so lässt sich der Aufbau der erwähnten Ionen durch die in Abb. 16.107 wiedergegebenen Bilder veranschaulichen, in welchen jede freie Oktaederecke ein H_2O-Molekül, jede mehreren Oktaedern gemeinsame Ecke eine OH-Gruppe und jede drei Okta- und einem Tetraeder gemeinsame Ecke ein O-Atom bedeuten. Hiernach bildet das $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$-Ion einen Käfig der Zusammensetzung $[Al_{12}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]_4^+$, in dessen Mitte ein tetraedrisch von Sauerstoff koordiniertes Al_3^+-Ion sitzt. Letzteres Kation stellt ein Beispiel der »Keggin-Ionen« dar, welche sowohl als Kationen als auch Anionen existieren (vgl. S. 1883). Sie unterscheiden sich bei gleicher Zusammensetzung (13 Metallatome) in der gegenseitigen Orientierung der drei Oktaeder innerhalb der vier aus drei Oktaedern bestehenden Untereinheiten und werden als α-, β-, γ-, δ- und ε-Ionen bezeichnet. $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ entsteht in der α-Form aus $Al(OH)_3/H_4SiO_4$ unter hydrothermalen Bedingungen bei 300 °C, in der ε-Form durch Hydrolyse einer wässerigen $AlCl_3$-Lösung mit NaOH bei 95 °C. Erwärmt man letztere Lösung längere Zeit auf 127 °C, so bildet sich das Kation $[Al_{30}O_8(OH)_{56}(H_2O)_{24}]^{18+}$, das sich als Sulfat fällen lässt und aus zwei δ-Al_{13}-Keggineinheiten besteht, die durch vier AlO_6-Oktaeder miteinander verknüpft sind (größtes, bisher charakterisiertes Polykation).

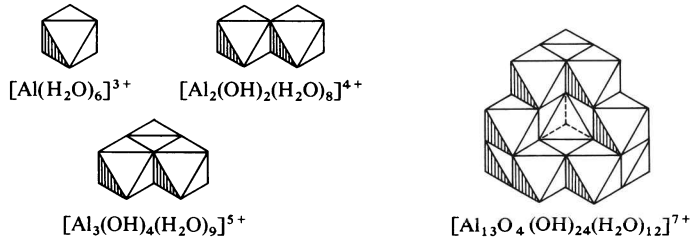
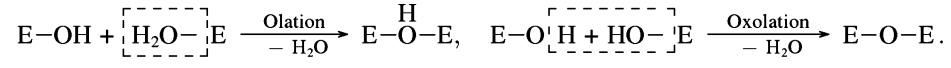


Abb. 16.107 Strukturen einiger Aluminium-Kationen in wässeriger Lösung.

Auch aus den bei hohen bis sehr hohen pH-Werten in Lösung vorliegenden Hydroxoaluminaten $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Al(OH)_5(H_2O)]^{2-}$ und $[Al(OH)_6]^{3-}$ (isolierbar z. B. als Calciumsalz $Ca_3[Al(OH)_6]_2$) vermögen sich mehrkernige, unter geeigneten Bedingungen in Form von Salzen ausfällbare Hydroxoaluminate zu bilden, z. B. $[(HO)_4Al(OH)_2Al(OH)_4]^{4-}$ (isolierbar als Bariumsalz $Ba_2[Al_2(OH)_{10}]$), $[(HO)_3AlOAl(OH)_3]_{aq}^{2-}$ (isolierbar als Kaliumsalz $K_2[Al_2O(OH)_6]$ mit gewinkelter AlOAl-Gruppierung), $[(HO)_3AlOAl(OH)_2OAl(OH)_3]_{aq}^{3-}$ (isolierbar als Natriumsalz $Na_3[Al_3O_2(OH)_8]$ usw. Salze des letzteren Typs gehen beim Erhitzen über Zwischenstufen in wasserfreie Aluminate $[AlO_2^-]_x$ über.

Man bezeichnet Vorgänge, bei denen wie im vorliegenden Reaktionsbeispiel eine Verbrückung von Elementatomen mit Hydroxid-Ionen (Kurzbezeichnung »ol«) unter Verdrängung von koordinativ gebundenem Wasser erfolgt, als »Olation« (»Verolung«) und unterscheidet sie damit von der ebenfalls zur Gruppe der Kondensationsreaktionen zählenden »Oxolation«, bei der eine Verbrückung von Elementatomen mit Oxid-Ionen (Kurzbezeichnung »oxo«) unter Abspaltung von Wasser aus verschiedenen elementgebundenen Hydroxylgruppen erfolgt:



Man zählt die in wässerigen Aluminiumsalzlösungen vorliegenden mehrkernigen Aluminium-Kationen $[Al_m(OH)_n(H_2O)_o]^{p+}$ zur Gruppe der »Isopolyoxo-Kationen«. Hierunter versteht man allgemein positiv geladene (meist hydratisierte) Spezies, die aus mehreren, durch Sauerstoff (»oxo«) in Form von OH^- oder O^{2-} verbrückten Element-Kationen bestehen. Hierbei kann die Verknüpfung von zwei Element-Kationen über ein, zwei oder drei OH^-- bzw. O^{2-}-Ionen (vgl. Abb. 16.108a, b, c), die Verknüpfung von drei Element-Kationen über ein OH^-- bzw. O^{2-}-Ion (vgl. Abb. 16.108d) und die Verknüpfung von vier Element-Kationen über ein O^{2-}-Ion erfolgen (vgl. Abb. 16.108e).

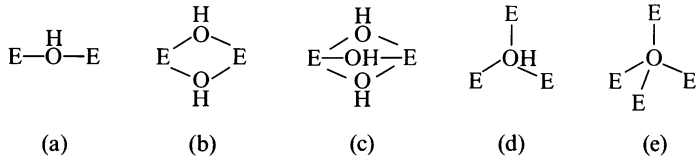


Abb. 16.108

Der Fall Abb. 16.108b ist etwa im $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$-Ion, der Fall Abb. 16.108d im $[Al_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$-Ion (Abb. 16.107, mittlere untere OH-Gruppe), der Fall Abb. 16.108e im $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$-Ion (Abb. 16.107; O-Atom des AlO_4-Tetraeders) verwirklicht. Weitere Beispiele für Isopolyoxo-Kationen bieten etwa die wässerigen Lösungen von Bismutsalzen (S. 976), Zinnsalzen (S. 1181), Bleisalzen (S. 1185), Berylliumsalzen (S. 1436) und Eisensalzen (S. 1957). Vergleiche auch Magnesiazement $[Mg_2(OH)_3(H_2O)_3]Cl \cdot 4\,H_2O$ (S. 1446).

Das Gegenstück zu den Isopolyoxo-Kationen stellen die »Isopolyoxo-Anionen« dar, also negativ geladene Spezies aus mehreren über OH^-- und O^{2-}-Ionen verbrückte Elementeinheiten (OH-Brücken finden sich bei den Isopolyoxo-Anionen seltener als O-Brücken; bei den Isopolyoxo-Kationen ist es umgekehrt). Beispiele sind etwa die oben erwähnten Hydroxoaluminate $[Al_2(OH)_{10}]^{4-}$, $[Al_2O(OH)_6]^{2-}$, $[Al_3O_2(OH)_8]^{3-}$. Bezüglich weiterer Beispiele für Isopolyoxo-Anionen vgl. Anionen kondensierter Elementsauerstoffsäuren wie die der Periodsäure (S. 527), Chalkogensäuren (S. 649, 660, 674), Phosphorsäure (S. 918), Kieselsäure (S. 1111).

Aluminiumoxidhydroxid AlO(OH) findet sich in der Natur in Form von »Diaspor« (α-AlOOH), »Böhmit« (γ-AlOOH) und – verunreinigt mit $Al(OH)_3$, Eisenhydroxiden, Alumosilicaten, Titanoxiden u. a. mehr – im »Bauxit« (S. 1328, 1351). Darstellung. Künstlich lässt sich γ-Aluminiumoxidhydroxid γ-AlO(OH) ($\Delta H_f = -988\,kJ\,mol^{-1}$) hydrothermal (S. 1100) aus Hydrargillit γ-$Al(OH)_3$ oder amorphen Aluminiumhydroxiden im Autoklaven durch zweistündiges Erhitzen auf 300 °C gewinnen. Es geht hydrothermal durch mehrtägiges Erhitzen in 0.4 %-iger Natronlauge bei 380 °C und 500 bar in α-Aluminiumoxidhydroxid α-AlO(OH) über.

Strukturen. In kristallisiertem AlO(OH) ist Aluminium oktaedrisch sowohl von OH-Gruppen als auch O-Atomen umgeben. Und zwar sind in der »α-AlO(OH)-Struktur« die O-Atome hexagonal-dichtest gepackt. Die Al^{3+}-Ionen besetzen jeweils die Hälfte der Oktaederlücken zwischen dichtest gepackten O-Atomschichten in der Weise, dass parallel nebeneinander liegende Ketten aus kantenverbrückten O_6-Oktaedern abwechselnd Al^{3+}-haltig und Al^{3+}-frei sind. Die Schichten sind so übereinander gestapelt, dass jeweils die Al^{3+}-freien Ketten über die Al^{3+}-haltigen Ketten zu liegen kommen. In der γ-AlO(OH)-Struktur wechseln schichtartige Bereiche mit kubisch-dichtester O-Atompackung mit solchen ohne dichte O-Atompackung ab. In ersteren Bereichen sind alle Oktaederlücken der – in diesem Falle – kanten- und flächenverknüpften O_6-Oktaeder mit Al^{3+}-Ionen besetzt. Auch die AlO(OH)-Derivate AlOX (X = Cl, Br) weisen eine Schichtstruktur auf, wobei Al aber keine oktaedrischen, sondern tetraedrische Lücken mit 3 O und 1 X an den Tetraederecken besetzt (die Hälfte der Mulden dichtest-gepackter O-Atomschichten sind beidseitig mit AlX-Gruppen besetzt).

Aufgrund der strukturellen Verwandtschaften von γ-AlO(OH) mit γ-$Al(OH)_3$ und γ-Al_2O_3 (jeweils kubisch-dichteste O-Atompackung, zumindest in Teilbereichen) bildet sich γ-AlO(OH) bereits bei 150 °C langsam (in Tagen) aus γ-$Al(OH)_3$ und geht bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen (400 °C) in γ-Al_2O_3 über (s. unten). In analoger Weise sind α-$Al(OH)_3$, α-AlO(OH) und α-Al_2O_3 strukturverwandt (hexagonal-dichteste O-Atompackung). Demgemäß lässt sich α-AlO(OH) (stabil im Bereich 280–450 °C) durch Erhitzen auf über 450 °C glatt in α-Al_2O_3 verwandeln. Demgegenüber bildet sich – unerwarteterweise – aus α-$Al(OH)_3$ beim Erhitzen eine dem γ-Al_2O_3 verwandte Modifikation des Aluminiumoxids (Wechsel der hexagonalen in eine kubisch-dichteste O-Atompackung).

Aluminiumoxide

Dialuminiumtrioxid Al_2O_3 (»Tonerde«[29]; meist kurz: »Aluminiumoxid«) findet sich in der Natur in großen Lagern als »Korund« (α-Al_2O_3) in Kanada, USA, Indien. In unreiner Form (Beimengungen von Eisenoxid und Quarz) kommt Korund als »Schmirgel« vor allem auf Naxos und in Kleinasien vor. Darstellung. Al_2O_3 entsteht in Form eines (in der Natur nicht vorkommenden) kubischen γ-Aluminiumoxids γ-Al_2O_3 (Dichte = $3.4\,g\,cm^{-3}$; $\Delta H_f = -1654\,kJ\,mol^{-1}$) beim vorsichtigen Erhitzen von Hydrargillit γ-$Al(OH)_3$ oder Böhmit γ-AlO(OH) auf über 400 °C:

$$2\,\gamma\text{-}Al(OH)_3 \xrightarrow[\text{über } \gamma\text{-AlO(OH)}]{400\,^\circ C} \gamma\text{-}Al_2O_3 + 3\,H_2O.$$

γ-Al_2O_3 stellt ein weißes, weiches, in Wasser unlösliches, in starken Säuren und Basen dagegen lösliches, Wasser adsorbierendes, oberflächenreiches Pulver dar (»aktive Tonerde«, »Aktivtonerde«; γ-Al_2O_3 ist umso oberflächenreicher, d. h. »aktiver« (S. 1680) je niedriger die $Al(OH)_3$-Entwässerungstemperatur und je kürzer die Erhitzungsdauer ist). Bei starkem Glühen auf 1200 °C geht γ-Al_2O_3 (MAK-Wert = 6 mg Feinstaub/m^3) über Zwischenformen hinweg letztlich in das sehr harte, wasser-, säure- und baseunlösliche, nicht hygroskopische, bei 2054 °C

[29] Ursprünglich Bezeichnung für eine Erde, die wie Ton beim Trocknen dicht wird: tanktus (litauisch) = dicht; tang (persisch) = eng. Der heutige Sprachgebrauch: Tonerde = Al_2O_3 geht auf Klaproth, Davy, Wöhler u. a. (Ende 18. Jahrhundert) zurück. Abgeleitete Bezeichnungen: Essigsaure Tonerde für Aluminiumacetate, Tonerdesilicat für Kaoline, Tonerdehydrat für Aluminiumhydroxide, Tonerdezement für Calciumaluminate.

schmelzende und bei ca. 3000 °C unter Bildung eines Al_2O_3-, AlO-, Al_2O- und O_2-haltigen Dampfes siedende, hexagonale α-Aluminiumoxid α-Al_2O_3 (Korund, Dichte = 3.99 g cm^{-3}; $\Delta H_f = -1677$ kJ mol^{-1}) über, das auch direkt aus Diaspor α-AlO(OH) (nicht jedoch aus α-$Al(OH)_3$, s. unten) durch Dehydratisierung bei 500 °C zugänglich ist:

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 \xrightarrow{1200\,^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3 + 23\,kJ\,mol^{-1}; \quad 2\,\alpha\text{-}AlO(OH) \xrightarrow{500\,^\circ C} \alpha\text{-}Al_2O_3 + H_2O.$$

Schön ausgebildete Korundkristalle bilden sich beim Abkühlen einer Lösung von Al_2O_3 in geschmolzenem PbF_2 (Smp. 818 °C). »β-Aluminiumoxid« β-Al_2O_3 ist kein reines Al(III)-oxid, sondern ein Natriumpolyaluminat $Na_2O \cdot 11\,Al_2O_3$ (vgl. S. 1357).

Strukturen. In der α-Al_2O_3-Struktur (Korund) bilden die O^{2-}-Ionen eine hexagonal-dichteste Packung, in der sich die Al^{3+}-Ionen in der Weise auf $^2/_3$ der vorhandenen Oktaederlücken verteilen, dass jedes Al von 6 O und jedes O von 4 Al umgeben ist. Härte und hoher Smp. von α-Al_2O_3 sind auf die sehr hohe Gitterenergie (1511 kJ mol^{-1}) zurückzuführen (α-Al_2O_3 ist die fünfthärteste Substanz nach Diamant, Borazon, Borcarbid und Carborund). Die gleiche Struktur wie α-Al_2O_3 besitzen solche Oxide M_2O_3, deren Kationen M^{3+} einen ähnlichen Radius wie Al^{3+} (0.68 Å) aufweisen (z. B. Ga^{3+}, Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Rh^{3+}; bezüglich anderer M_2O_3-Strukturen vgl. Lanthanoidoxide Ln_2O_3). Die γ-Al_2O_3-Struktur unterscheidet sich von der α-Al_2O_3-Struktur dadurch, dass eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen vorliegt, in welcher die Al^{3+}-Ionen statistisch auf die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken, die in Spinellen (s. unten) von zwei- und dreiwertigen Kationen besetzt werden, verteilt sind (»defekte Spinell-Struktur«). Von γ-Al_2O_3 leiten sich eine Reihe weiterer Al_2O_3-Modifikationen mit unterschiedlicher Ordnung der Al^{3+}-Ionen in der kubisch-dichtesten O_2^--Ionenpackung ab. So bildet sich etwa beim Erhitzen von γ-Al_2O_3 auf 750 °C δ-Al_2O_3 (geordnete Verteilung von Al^{3+} auf die in Spinellen besetzten Okta- und Tetraederlücken) und auf 1000 °C ϑ-Al_2O_3 (jeweils die Hälfte von Al^{3+} in Tetraeder- und Oktaederlücken). Letztere Modifikation erhält man auch aus α-$Al(OH)_3$ bei 850 °C; sie geht bei 1200 °C in α-Al_2O_3 über. Andererseits leitet sich die Struktur der als Aluminium-Schutz sich bildenden Al_2O_3-Eloxal-Schicht von der γ-Al_2O_3-Struktur dadurch ab, dass ausschließlich oktaedrische Lücken mit Al^{3+}-Ionen besetzt sind (= NaCl-Struktur, in welcher $^2/_3$ der Na^+- durch Al^{3+}-Ionen, $^1/_3$ der Cl^--Ionen durch Lücken ersetzt sind).

Verwendung. Technisch erzeugt man α-Al_2O_3 in Form von »Korund« durch nassen Aufschluss aus Bauxit und Calcinieren des hierbei gewonnenen $Al(OH)_3$ (vgl. S. 1329; Weltjahresproduktion: 40 Megatonnenmaßstab) sowie untergeordnet in Form von »Elektrokorund« durch Reaktion von Bauxit mit Koks bei 2000 °C im Lichtbogenofen. Die Hauptmenge davon dient zur Aluminiumgewinnung (S. 1331), ein anderer Teil zur Erzeugung künstlicher Schleif- und Poliermittel (s. unten), hochfeuerfester Keramik sowie Fasern (s. unten) und synthetischen Edelsteinen (s. unten). »Aktivtonerde« γ-Al_2O_3 ist als oberflächenreicher Stoff ein ausgezeichnetes Adsorbens bei Dehydratisierungen, bei Entfärbungen und bei der Chromatographie und besitzt auch erhebliche Bedeutung als Trägermaterial für Katalysatoren.

Zur Erzeugung von Korund für Schleif- und Poliermittel (Schleifscheiben, Feilen, Zahnpasten usw.) wird Al_2O_3 im Flammenbogen eines elektrischen Ofens geschmolzen. Nach dem Erkalten der Schmelze resultieren α-Al_2O_3-Blöcke von 2–3 Tonnen, die gebrochen und zerkleinert werden müssen. Beim Abschrecken der Schmelze fällt α-Al_2O_3 direkt in 0.01 bis 1 mm großen Körnern an.

Zur Gewinnung von Keramik aus Korund werden – zur Erzielung einer maximalen Volumenerfüllung – Al_2O_3-Qualitäten unterschiedlicher Korngrößen gemischt. Anschließend presst man das Gemisch in die gewünschte Form, welche bei 1500 bis 1800 °C gesintert wird (Erhöhung der Sintergeschwindigkeit durch Zusätze von bis zu 5 % MgO, Y_2O_3, TiO_2, Cu_2O oder MnO). Man nutzt die Verschleißbeständigkeit der Korundkeramik z. B. in Drahtziehdüsen, die Härte in Schneidgeräten, die Korrosionsbeständigkeit in Säure- und Laugenpumpen-Teilen, Tiegeln, Mahlkugeln, Na-Dampflampenrohren, die Temperaturbeständigkeit in Schmelztiegeln, Thermo-

elementrohren, den hohen elektrischen Widerstand in Isolatoren (z. B. Zündkerzen), die Gewebeverträglichkeit in Hüft- und Kieferendoprothesen.

Korund-Fasern mit entsprechenden Eigenschaften erhält man durch Verspinnen einer extrem feinteiligen Al_2O_3-Dispersion mithilfe von Zusätzen (»FP-Fasern« von DuPont) oder einer wässerigen, mit hochmolekularen Spinnhilfen versetzten Aluminiumsalz-Lösung (»Saffil-Fasern« von ICI). Die Fasern werden durch Hochtemperaturbehandlung gesintert und gegebenenfalls gebündelt. Man nutzt sie – ähnlich wie die »leichteren« Kohlenstoffasern (s. dort) – zur Verstärkung von Metallen (FP-Fasern; faserverstärktes Al für Hubschraubergehäuse, Automotoren, faserverstärktes Pb für Pb-Akkus, faserverstärktes Mg für künftige Autokarosserien) und als Wärmedämmer bis maximal 1650 °C (Saffil-Fasern; in Form von Papieren, Wolle, Matten, Filzen, Geweben, Platten, Formteilen, elastischem Fugenmaterial).

Zur Herstellung synthetischer Edelsteine lässt man nach A. Verneuil das mit Spuren von Metalloxiden (für Rubine: 0.2–0.3 % Chrom(III)-oxid; für Saphire: 0.1–0.2 % Titan(IV)-oxid und etwas Eisen(II,III)-oxid) vermischte und durch eine Knallgasflamme oder einen elektrischen Flammenbogen geschmolzene Al_2O_3-Pulver auf die Spitze eines kleinen Tonerdekegels fallen, wo sich die Tröpfchen des flüssigen Aluminiumoxids zu einem klaren, einheitlichen Kristall von $1^1/_2$ cm Dicke und $2^1/_2$ bis 3 cm Länge vereinigen, der nach Zerlegung in zwei Hälften zu der gewünschten Form geschliffen wird. In der Hauptsache gewinnt man nach diesem Verfahren rote Rubine, die außer zu Schmuckzwecken in der Uhrenindustrie, als Spinndüsen, für elektrotechnische Messinstrumente (als Achsenlager) und als »Laser-Material« (S. 194) weitgehende Verwendung finden. Daneben werden auch weiße, gelbe und blaue Saphire, gelbrote Padparadschahs, orientalische Topase, orientalische Amethyste, orientalische Smaragde (vgl. S. 1329) sowie rote und blaue Spinelle ($MgAl_2O_4$, s. unten) und Alexandrite ($BeAl_2O_4$, S. 1430) gewonnen[30].

Aluminate

Beim Vereinigen von Aluminiumtrihydroxid $Al(OH)_3$ oder Aluminiumoxidhydroxid mit Metalloxiden entstehen »wasserhaltige« Aluminate (»Hydroxoaluminate«) z. B. des Typus $M^I[Al(OH)_4]$, $M^{II}{}_2[Al_2(OH)_{10}]$, $M^{II}{}_3[Al(OH)_6]_2$, $M^I{}_2[Al_2O(OH)_6]$ (Näheres vgl. S. 1352), beim Verschmelzen von Aluminiumoxid Al_2O_3 mit Metalloxiden $M^I{}_2O$ oder $M^{II}O$ »wasserfreie« Aluminate (»Oxoaluminate«) u. a. des Typus $M^I[AlO_2]$, $M^{II}[AlO_2]_2$, $M^{II}{}_3[AlO_3]_2$, $M^I{}_5[AlO_4]$ (formal Salze von AlO(OH) bzw. $Al(OH)_3$ bzw. $Al(OH)_3 \cdot H_2O$). In der Natur finden sich namentlich kristallisierte, als »Spinelle« bezeichnete Aluminate der Zusammensetzung $M^{II}[AlO_2]_2 = M^{II}Al_2O_4$.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang: Magnesiumspinell (»Spinell«) $MgAl_2O_4$, Zinkspinell (»Grahnit«) $ZnAl_2O_4$, Eisenspinell (»Hercynit«) $FeAl_2O_4$, Manganspinell (»Galaxit«) $MnAl_2O_4$, Magnesiumeisenspinell (»Pleonast«) $(Mg,Fe)(Al,Fe)_2O_4$. Aluminium kann – wie letzte Formel veranschaulicht – isomorph durch dreiwertiges Eisen, aber auch durch Chrom und andere Metalle vertreten sein. Vollständiger Ersatz von Al in den Aluminatspinellen durch Eisen

[30] Edelsteine sind durch Schönheit, Reinheit, Seltenheit, Unvergänglichkeit (chemische Resistenz), Härte (Quarz; ansonsten »Schmuckstein«), Farbe (s. unten) und natürliches Vorkommen ausgezeichnet (»synthetische Edelsteine« besitzen geringeren Wert). Ihnen liegen gerade mal 10 Mineralarten zugrunde: Diamant (z. B. farbloser, gelber, blauer, grüner, brauner Diamant; schwarze Carbonados); Spinell (z. B. blassroter Rubinbalais; dunkelroter Rubinspinell; blauroter Almandinspinell; gelbroter Rubicell, dunkelgrüner Hercynit; schwarzer Pleonast); Chrysoberyll (z. B. roter Alexandrit; gelber, grüner Chrysoberyll); Korund (z. B. farbloser Leukosaphir; roter Rubin; orangefarbener Padparadscha; blauer Saphir); Quarz (z. B. farbloser Bergkristall; brauner Rauchquarz; gelber Citrin; goldgelber Goldtopas; rosafarbener Rosenquarz; violetter Amethyst); Zirkon (z.B. farbloser Zirkon; rotbrauner Hyazinth); Topas (z. B. blauer, gelber, roter Topas); Granat (z. B. blutroter Pyrop; rotbrauner Almandin; rosaroter Spessartin; gelber, grüner, roter Grossular; smaragdfarbener Damentod; grüner Uwarowit); Turmalin (farbloser Achrot; rosafarbener, roter Rubellit, tintenblauer Indigolit; violetter Siberit; brauner Drawit; grüner Turmalin; schwarzer Schörl); Beryll (farbloser Goshenit; rosafarbener Morganit; gelbgrüner Herliodor; grüner Smaragd; blauer Aquamarin). Die Farben beruhen in erster Linie auf anwesenden Mineralart-fremden Ionen (häufig d-Metallionen) in Spuren oder größeren Anteilen und die mit ihnen verbundenen Kristallfeld- sowie Charge-Transfer-Effekte (vgl. hierzu Farbe chemischer Stoffe (S. 187), Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie das bei den 10 Mineralarten Gesagte).

oder Chrom führt zu den Ferritspinellen (natürlich als »Magnesiumferrit« $MgFe_2O_4$, »Magnetit« $FeFe_2O_3$, »Jakobsit« $MnFe_2O_4$, »Trevorit« $NiFe_2O_4$, »Franklinit« $ZnFe_2O_4$) und Chromitspinellen (natürlich als »Magnesiumchromit« $MgCr_2O_4$, »Chromit« $FeCr_2O_4$).

Nachfolgend sei auf die Doppeloxidstrukturen zunächst der (normalen, inversen, ungeordneten, defekten) Spinelle, dann der anderen wasserfreien Aluminate und schließlich der »β- sowie β''-Aluminate« eingegangen (bezüglich weiterer wichtiger Doppeloxid-Strukturen, nämlich der Struktur von »Illmenit« $FeTiO_3$ sowie »Perowskit« $CaTiO_3$, vgl. S. 1801).

Spinelle. Dem Spinell $MgAl_2O_4$ liegt eine kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen zugrunde, in der $^1/_8$ aller vorhandenen tetraedrischen Lücken mit Mg^{2+}- und $^1/_2$ aller vorhandenen oktaedrischen Lücken mit Al^{3+}-Ionen in der Weise besetzt sind, dass jedes O^{2-}-Ion verzerrt tetraedrisch von einem Mg^{2+}- und drei Al^{3+}-Ionen umgeben ist. Die Elementarzelle der Spinelle weist 32 kubisch-dichtest-gepackte O^{2-}-Ionen auf, die an den Ecken und Flächenmitten von 8 Oktanden eines Würfels lokalisiert sind. Die Formel der Spinelle lautet somit allgemein $A_8B_{16}O_{32}$ mit 56 Atomen in der Elementarzelle. Diese – energetisch besonders günstige, hohe Gitterenergien erzwingende – »normale« Spinell-Struktur ist prototypisch für zahlreiche andere, analog zusammengesetzte Doppeloxide AB_2O_4, wobei A und B häufig zwei- und dreiwertig sind (A^{II} = Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn; B^{III} = Al, Ga, In, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ni), aber auch andere Wertigkeiten aufweisen können, falls nur die Summe der positiven Ladungen jeweils acht beträgt (trifft zu in AB_2O_4 für A/B z. B. zwei-/dreiwertig, vier-/zweiwertig, sechs-/einwertig[31] und das Radienverhältnis der A-, B- und O-Ionen innerhalb gewisser Grenzen liegt (z. B. kennt man zum Unterschied von den zahlreichen Magnesiumspinellen MgB_2O_4 praktisch keine Calciumspinelle CaB_2O_4; $r_{Mg^{2+}} = 0.86$, $r_{Ca^{2+}} = 1.14$ Å für KZ = 4). Auch lässt sich der Sauerstoff in Spinellen AB_2X_4 (X = O) durch andere Chalkogene (X = S, Se, Te) oder gar Halogene oder Pseudohalogene (X = Hal, Pseudohal) bei passendem Verhältnis der A-, B- und X-Ionenradien ersetzen (z. B. erfordern S-haltige Spinelle AB_2X_4 größere Kationen als O-haltige, weshalb zwar Spinelle CdB_2O_4 und HgB_2S_4, aber keine Spinelle HgB_2O_4 bekannt sind; $r_{O^{2-}} = 1.24$, $r_{S^{2-}} = 1.68$ Å für KZ = 4)[31]. Allerdings bestimmt nicht nur die Größe, sondern auch die Ladung der Ionen die Stabilität der Spinelle, wie schon daraus folgt, dass die kleinen dreiwertigen Kationen B^{3+} in $A^{II}B^{III}{}_2O_4$ aus elektrostatischen Gründen häufig (aber nicht immer; s. Nachfolgendes) ausschließlich die größeren Oktaederlücken besetzen.

Außer der »normalen« Spinell-Struktur $A(B_2)O_4$ (A auf tetraedrischen, B auf oktaedrischen Plätzen) beobachtet man auch eine »inverse« Spinell-Struktur $B(AB)O_4$, bei der die Kationen A oktaedrische Lücken besetzen und dafür die Hälfte der B-Kationen tetraedrische Plätze einnimmt. Unter den $A^{II}B^{III}{}_2O_4$-Spinellen haben z. B. normale Struktur die Verbindungen $MnMn_2O_4$ (= Mn_3O_4), $FeCr_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $CoCo_2O_4$ (= Co_3O_4) und $ZnAl_2O_4$, inverse Struktur die Verbindungen $FeFe_2O_4$ (= Fe_3O_4), $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$ (vgl. hierzu Anm.[31]). Gründe für die Bildung inverser Spinell-Strukturen sind u. a. in der Gitterenergie und der Ligandenfeldstabilisierungsenergie (S. 1602) zu suchen.

Man kennt auch Spinelle mit anderer Verteilung der Kationen auf tetraedrische und oktaedrische Lücken (»ungeordnete« Spinelle). Zum Beispiel sind Ni^{2+} und Al^{3+}-Ionen in $NiAl_2O_4$ statistisch auf in Spinellen zu besetzende Tetra- und Oktaederlücken verteilt: $(Al_{0.75}Ni_{0.25})[Ni_{0.75}Al_{1.25}]O_4$. Auch können A- und B-Kationen in AB_2O_4 anteilmäßig durch höher- und gleichzeitig niedrigerwertige Ionen ersetzt werden; z. B. je 2 Mg^{2+} in $MgAl_2O_4$ durch

---

[31] Beispiele für Spinelle. Typus $A^{II}B^{III}X^{-II}{}_4$: $MnMn_2O_4$ (= Mn_3O_4), $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $CoCo_2O_4$ (= Co_3O_4), $ZnAl_2O_4$, $CaIn_2S_4$, $CoCo_2S_4$ (= Co_3S_4), $HgCr_2S_4$, $CdCr_2Se_4$, $ZnCr_2Se_4$, $CuCr_2Te_4$ (normale Spinelle); $FeFe_2O_4$ (= Fe_3O_4), $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$, $MgIn_2O_4$, $CoIn_2S_4$, $CrAl_2S_4$, $MgIn_2S_4$ (inverse Spinelle). Typus $A^{IV}B^{II}{}_2X^{-II}{}_4$: $GeBO_4$ (= B_2GeO_4 mit B = Mg, Fe, Co, Ni), $SnCu_2S_4$ (= Cu_2SnS_4) (normale Spinelle); SnB_2O_4 (= B_2SnO_4 mit B = Mg, Mn, Co, Zn), TiB_2O_4 (= B_2TiO_4 mit B = Mg, Mn, Fe, Co, Zn), VB_2O_4 (= B_2VO_4 mit B = Mg, Co, Zn) (inverse Spinelle). Typus $A^{VI}B^{I}{}_2X^{-II}{}_4$: ANa_2O_4 (= Na_2AO_4 mit A = Mo, W) (normale Spinelle). Typus $A^{II}B^{I}{}_2X^{-I}{}_4$: $NiLi_4F_4$ (= Li_4NiF_4), $ZnK_2(CN)_4$ (= $K_2Zn(CN)_4$).

Li^+/Al^{3+} ($\longrightarrow LiAl_5O_8 = (Al_2)[LiAl_3]O_8$) oder Mg^{2+} durch Li^+ und gleichzeitig die Hälfte von Al^{3+} durch Ti^{4+} ($\longrightarrow Li[AlTi]O_4$).

Die Strukturen der inversen Spinelle zählt man (wie die der ungeordneten) zu den Fehlstellenstrukturen, da gleichartige Ionen keine kristallographisch identischen Plätze einnehmen. In diesem Sinne kommt auch γ-Al_2O_3 eine fehlgeordnete Spinell-Struktur zu (Al^{3+} sowohl in Tetraeder- als auch Oktaederlücken; s. oben). Sie stellt zudem eine »defekte« Spinell-Struktur dar, da einige der normalerweise im Spinell besetzten Tetraeder- und Oktaederlücken leer (□) bleiben ($8\,MgAl_2O_4 = Mg_8Al_{16}O_{32} \longrightarrow$ (Mg^{2+}-/Al^{3+}-Tausch) $\longrightarrow Al_{5\,1/3}\square_{2\,2/3}Al_{16}O_{32} = Al_{21\,1/3}\square_{2\,2/3}O_{32} = 10\,\frac{2}{3}\,Al_2O_3$.

Andere »wasserfreie« Aluminate. Entsprechend den Silicaten mit begrenzter bzw. unbegrenzter Anionengröße (Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Band-, Schicht- bzw. Gerüstsilicate; vgl. S. 1114, 1115, 1117, 1122) existieren auch Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Schicht-, Gerüstaluminate mit begrenzter und unbegrenzter Anionengröße. Allerdings weist das Aluminium in diesen Aluminaten nicht ausschließlich die Koordinationszahl vier (tetraedrische, eckenverbrückte AlO_4-Einheiten), sondern darüber hinaus die Koordinationszahl sechs (oktaedrische, ecken-, kanten- und flächenverknüpfte AlO_6-Einheiten) auf. Wie die Silicate enthalten auch die Aluminate in der Regel gewinkelte MOM-Gruppierungen (M = Si, Al).

Beispiele für Inselaluminate stellen etwa die »Pentaalkalimetallaluminate« β-Li_5AlO_4 und Na_5AlO_4 dar, welche tetraedrische diskrete Ionen AlO_4^{5-} enthalten, ein Beispiel für ein Gruppenaluminat ist die Verbindung $Na_{17}Al_5O_{16}$, in welcher Kettenanionen $O_3Al(OAlO_2)_3OAlO_3^{17-} = Al_5O_{16}^{17-}$ aus fünf miteinander eckenverknüpften AlO_4-Tetraedern vorliegen. Ein Ringaluminat, nämlich das aus sechs miteinander eckenverknüpften AlO_4-Tetraedern aufgebaute Ringanion $Al_6O_{18}^{18-}$ (Summenformel: AlO_3^{3-}), enthält das leicht hydrolysierbare »Tricalciumdialuminat« $Ca_3Al_2O_6 \mathrel{\widehat{=}} Ca_9Al_6O_{18}$, das als wichtiger Bestandteil im Portlandzement (s. dort) vorkommt (die $Al_6O_{18}^{18-}$-Ringe mit einem Hohlraum von 1.47 Å werden durch sechsfach von Sauerstoff koordinierte Ca_2^{+}-Ionen zusammengehalten). Aus einem Gerüstaluminat bauen sich die oben besprochenen »Spinelle« $M^{II}Al_2O_4$ auf (Summenformel des Aluminats: AlO_2^-), wobei allerdings nicht allen Aluminaten AlO_2^- Spinellstrukturen zukommen (z. B. besitzt γ-$LiAlO_2$ eine β-BeO-Struktur mit hexagonal dichtester O^{2-}-Packung und Li^+ sowie Al^{3+} in tetraedrischen Lücken; vgl. Wurtzit-Struktur). Eine Schichtstruktur weist in gewissem Sinne das nachfolgend zu besprechende »Natrium-β-aluminat« mit der idealisierten Formel $2\,NaAl_{11}O_{17} = Na_2O \cdot 11\,Al_2O_3$ auf (früher β-Al_2O_3).

β sowie β''-Aluminate. Das angesprochene Natrium-β-aluminat $NaAl_{11}O_{17}$ (Smp. ca. 2000 °C, Dichte 3.25 g cm^{-3}) entsteht beim Erhitzen von Na_2CO_3 (oder $NaNO_3$ oder NaOH) mit Al_2O_3 (oder AlO(OH) oder $Al(OH)_3$) auf ca. 1500 °C bzw. 1000 °C in Anwesenheit von NaF oder AlF_3 in einem abgeschlossenen Platingefäß. Seine Struktur ist nahe verwandt mit der Spinell-Struktur (50 von 58 Atomlagen eines Spinells $A_8B_{16}O_{32}$ sind identisch, Al^{3+} in Tetraeder- und Oktaederlücken). Und zwar fehlen in jeder fünften der übereinander angeordneten dichtest-gepackten Sauerstoffschichten 3/4 der O^{2-}-Ionen, wobei derartige, durch »Spinellblöcke« 11.23 Å voneinander getrennte »defekte Spinellschichten« die Na^+-Ionen beherbergen. Allerdings enthalten Kristalle typischerweise 20–30 % mehr Natrium als durch die idealisierte Formel $NaAl_{11}O_{17}$ wiedergegeben wird; der hierdurch bedingte Ladungsüberschuss wird durch Al^{3+} -Leerstellen in den Spinellblöcken kompensiert (reale Formel z. B. $Na_{1.3}Al_{10.9}O_{17}$). Die Na^+-Ionen zeigen bei erhöhten Temperaturen gutes Ionenleitvermögen und sind durch andere einwertige Ionen wie K^+, Rb^+, Cu^+, Ag^+, Ga^+ (!), In^+, Tl^+, NO^+, NH_4^+, H_3O^+ ersetzbar (Al^{3+} kann darüber hinaus durch Ga^{3+}, Fe^{3+} substituiert werden).

Auch ein teilweiser bis vollständiger Ersatz der Na^+-Ionen in $NaAl_{11}O_{17}$ durch zwei- oder dreiwertige Ionen wie Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{3+}, Ln^{3+} (z. B. Nd^{3+}) ist möglich. Er führt aber zu einer geringfügigen Strukturumwandlung: die betreffenden Verbindungen, zu denen auch $Li_xNa_{1-x}Al_{11}O_{17}$ zählt und welche ein gutes Leitvermögen für höherwertige Ionen besitzen (in M^IM^{III}-Aluminaten

erfolgt die Leitung bei normaler Temperatur durch M^{I}, bei erhöhter Temperatur zusätzlich durch M^{III}), weisen dann nicht mehr die β-Aluminat-Struktur von $NaAl_{11}O_{17}$, sondern die β''-Aluminat-Struktur auf. Hierbei unterscheidet sich nur die Reihenfolge der mit A, B, C bzw. a, b, c bezeichneten Lagen O^{2-}-ionenhaltiger, dichtest-gepackter bzw. defizitärer Schichten (durch die O^{2-}-Schichten verlaufen im Falle von β-Aluminaten Spiegelebenen):

β-Aluminate:	... c ABCA b ABC Ac ...	β''-Aluminate:	... c ABCA b CABC a BCA Bc ...
Identitätsperiode:	22.53 Å		33.85 Å

Die M^{II}-haltigen Na-β''-Aluminate haben typischerweise die Zusammensetzung $Na_{1+x}M^{III}_{x}Al_{11-x}O_{17}$ (z. B. $Na_{1.67}Mg_{0.67}Al_{10.33}O_{17}$), wobei einige Na^{+}- sowie M^{2+} -Ionen Al^{3+} -Leerstellen in den Spinellblöcken besetzen.

Verwendung. Spinelle. $MgAl_2O_4$ (gewinnbar durch Zusammenschmelzen von MgO und Al_2O_3) wird als Material für Keramiken genutzt, farbige Aluminat-Spinelle (Entsprechendes gilt für andere Spinelle) dienen als Buntpigmente (Korngrößen 0.2–2 µm und keramische Farbkörper (Korngrößen ca. 10 µm; z. B. $CoAl_2O_4$: rotstichig blau; $Co(Al,Cr)_2O_4$: grünstichig blau; $(Co,Ni,Zn)(Cr,Al)_2O_4$: blau; $Zn(Cr,Fe,Al)_2O_4$: braun). Wegen ihrer Klarheit und ihres Kristallglanzes sind Spinelle darüber hinaus als Halbedelsteine geschätzt. Die mannigfaltigen Farben des – in reiner Form – farblosen Spinells $Mg_2Al_2O_4$ werden hierbei durch anwesende zwei- und dreiwertige Metallionen in Spuren verursacht (z. B. rot durch Cr_3^{+}, blau durch Fe^{2+} und/oder Co^{2+}, grün durch Fe^{3+}). Andere Aluminate. $NaAlO_2$ (Zwischenprodukt des trockenen Bauxitaufschlusses; auch gewinnbar durch Zusammenschmelzen von Na_2O und Al_2O_3) wird zur Herstellung von Seifen, Papieren, Milchglas, Email, Lackfarben, Katalysatoren, Aluminosilicaten, zur Wasserenthärtung, -aufbereitung, -klärung (ausfallendes amorphes $Al(OH)_3$ reißt fein suspendierte Teilchen mit), als Betondichtungsmittel und Schnellhärter beim Talsperren-, Tunnel-, Brückenbau verwendet. β-Aluminate. $NaAl_{11}O_{17}$ (zur Gewinnung s. oben) nutzt man als Membran in Natrium-Schwefel-Batterien (s. dort).

Aluminiumsalze

Beim Vereinigen von Aluminiumhydroxid, -oxidhydroxid oder -oxid $Al_2O_3 \cdot x\,H_2O$ ($x = 3, 1, 0$) mit Säuren oder Säureanhydriden entstehen Aluminiumsalze mit »wasserhaltigen« Kationen u. a. des Typus $[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ oder mit dem »wasserfreien« Kation Al^{3+} (Näheres vgl. S. 1353 und unten). Einige wichtige Salze seien nachfolgend besprochen.

Aluminiumsulfate. Neben dem Oxid ist Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ von großem Interesse. Die Darstellung erfolgt in der Technik durch Auflösen von reinem Aluminiumhydroxid in konzentrierter, auf 100 °C erwärmter Schwefelsäure:

$$2\,Al(OH)_3 + 3\,H_2SO_4 \rightleftharpoons Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

Auch durch direktes Aufschließen von Bauxit oder Kaolin mit 70 %-iger Schwefelsäure bei ca. 170 °C kann Aluminiumsulfat in druckfesten Rührkesseln gewonnen werden; doch macht in diesem Falle die Entfernung des aus dem Bauxit bzw. Ton stammenden Eisens Schwierigkeiten. Die erhaltenen Schmelzen enthalten etwa 57 % Aluminiumsulfat.

Eigenschaften. In wasserfreiem Zustande stellt Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ ein weißes Pulver dar. Wasserhaltig bildet es farblose nadelige, säuerlich schmeckende Kristalle, welche $Al(H_2O)_6^{3+}$-Kationen, SO_4^{2-}-Anionen und Hydratwasser enthalten. Verwendung. Der größte Teil des Aluminiumsulfats (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) geht in die Papier- und Zellstoffindustrie (Papierleimung; pH-Einstellung) oder wird zur Wasserreinigung (Flockungsmittel) genutzt. Weiterhin dient es zum Gerben von Häuten sowie als Beize in der Zeugfärberei

und wird zur Herstellung anderer Aluminiumsalze genutzt (Umsetzung mit Pb^{2+}-, Ba^{2+}-, Ca^{2+}-Salzen, die unter Ausscheidung unlöslicher Sulfate MSO_4 abreagieren). Zum Beispiel erhält man Aluminiumacetat $Al(CH_3CO_2)_3$ (»essigsaure Tonerde«), das 3 %-ig als mildes Adstringens bei der Wundbehandlung Verwendung findet, durch Umsetzen von Aluminiumsulfat mit Barium- oder Bleiacetat.

Mit Kaliumsulfat vereinigt sich Aluminiumsulfat zu einem Doppelsalz $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, das man zu den Alaunen zählt[32], worunter man allgemein Verbindungen des Typus $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ versteht (z. B. M^I = Na, K, Rb, Cs, NH_4, Tl; das Li^+ ist zu klein, um ohne Stabilitätsverlust in die Alaunstruktur eingebaut werden zu können; M^{III} = Al, Ga, In, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Rh, Ir)[33]. Sie kristallisieren alle in Oktaedern und Würfeln, welche zu beträchtlicher Größe anwachsen können. Von den 12 Molekülen Kristallwasser umgeben 6 in lockerer Bindung das einwertige, die restlichen 6 in festerer Bindung das dreiwertige Metallatom: $[M(H_2O)_6]^+[M(H_2O)_6]^{3+}(SO_4^{2-})_2$.

Der wichtigste Alaun ist der »Kaliumalaun« $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Er wurde früher aus Alaunschiefer, einem bitumen- und schwefelkieshaltigen Tonschiefer, oder aus Alaunstein (»Alunit«) $KAl(SO_4)_2 \cdot Al(OH)_3$ gewonnen. Heute geht man zu seiner Darstellung von Bauxiten oder Tonen aus, welche mit 70 %-iger H_2SO_4 aufgeschlossen werden. Aus der Lösung kristallisiert nach Zusatz von K_2SO_4 beim Erkalten $KAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ aus. Er wird in der Technik für die gleichen Zwecke wie das – heute bevorzugte – Aluminiumsulfat verwendet. Da er eiweißfällend (blutstillend) wirkt, nutzt man ihn auch als Rasierstein. Im Altertum diente er wegen seiner austrocknenden, fäulnishemmenden, adstringierenden Wirkung zur Mumifizierung menschlicher und tierischer Leichen.

Aluminiumphosphate. Einen Grenzfall der Aluminiumsalze bildet Aluminiumphosphat $AlPO_4$ (»Berlinit«; $\Delta H_f = -1735\,kJ\,mol^{-1}$), das wie Borphosphat BPO_4 (S. 1293) und Aluminiumarsenat $AlAsO_4$ isoelektronisch mit Siliciumdioxid SiO_2 (SiOSi ersetzt durch AlOP) ist und wie letzteres in einer Quarz-, Cristobalit- und Tridymitmodifikation (jeweils Tief-sowie-Hochtemperaturform) existiert. Ein blaugrünes, kupferhaltiges, basisches Aluminiumphosphat $4\,AlPO_4 \cdot 2\,Al(OH)_3 \cdot Cu(OH)_2$ kommt in der Natur als »Türkis« (= türkischer Stein) vor, der auch als »Kallait« (von griech. kallainos = blaugrün schillernd) bezeichnet wird.

Aluminiumsilicate. Auch Aluminiumsilicate wie Al_2SiO_5 (in der Natur als »Sillimanit«, »Andalusit«, »Kyanit«) oder $A_{4+2x}Si_{2-2x}O_{10-x}$ (»Mullit«) stellen Grenzfälle der Aluminiumsalze dar. Im Sillimanit liegen Alumosilicatbänder vor $[AlSiO_5]_3^-$, die sich von der $Si_2O_5^{2-}$-Bandstruktur (S. 1115) dadurch ableiten, dass jedes übernächste Si^{4+}- durch ein Al^{3+}-Ion ersetzt ist. Die Bänder werden durch Al^{3+}-Ionen, die oktaedrisch von Sauerstoff umgeben sind, zusammengehalten, sodass es sich also bei Sillimanit im Sinne von $Al[AlSiO_5]$ um ein »Aluminium-alumosilicat« mit AlO_6- und AlO_4-Einheiten handelt (vgl. Anm.[28]). Mullit besitzt eine fehlgeordnete Sillimanit-Defektstruktur mit zusätzlichen Al^{3+}-Ionen anstelle von Si_4^+-Ionen, in der 19 % der Brücken-Sauerstoffatome zwischen AlO_4- und SiO_4-Tetraedern fehlen. Dem Kyanit liegt eine kubisch-dichteste O^{2-}-Packung zugrunde mit sämtlichen Al^{3+}-Ionen in oktaedrischen, sämtlichen Si^{4+}-Ionen in tetraedrischen Lücken. Die AlO_6-Oktaeder dieses »Aluminiumsilicats« sind über ge-

---

[32] In wässeriger Lösung zeigen Alaune $M^IM^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O = M^I{}_2SO_4 \cdot M^{III}{}_2(SO_4)_3 \cdot 24\,H_2O$ alle physikalischen und chemischen Reaktionen (Farbe, Löslichkeit, elektrische Leitfähigkeit usw.), welche die Komponenten $M^I{}_2SO_4$ und $M^{III}{}_2(SO_4)_3$ getrennt zeigen. Salze dieser Art, die im kristallisierten Zustande eine eigene Kristallstruktur ausbilden und somit einheitliche Verbindungen darstellen, nennt man Doppelsalze (S. 141) und unterscheidet sie von Komplexsalzen (S. 169) wie $KF \cdot BF_3$ (S. 1282), $2\,KF \cdot SiF_4$ (S. 1095), $3\,NaF \cdot AlF_3$ (S. 1344), bei denen aus zwei Komponenten auch in wässeriger Lösung Salze von ganz neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften entstehen, weil die beiden Komponenten zu neuen Ionen (»Komplex-Ionen«, symbolisiert durch eckige Klammern: $K[BF_4]$, $K_2[SiF_6]$, $Na_3[AlF_6]$) zusammentreten. Zwischen Doppel- und Komplexsalzen bestehen Übergänge derart, dass zwar im Gitter komplexe Ionen vorhanden sind, diese aber in wässeriger Lösung teilweise in die Komponenten dissoziieren.

[33] Die Al-haltigen Alaune nennt man in Analogie zu Bezeichnungen wie Chromalaune, Vanadiumalaune, Eisenalaune auch Aluminiumalaune, was natürlich ein Pleonasmus ist, da das Wort Alaun (lat. alumen) schon das Aluminium beinhaltet.

meinsame Kanten zu Zickzack-Ketten, die SiO_4-Tetraeder über gemeinsame Ecken zu Si_2O_5-Bändern verknüpft. Im Andalusit weisen die Al^{3+}-Ionen zur Hälfte sechsfache, zur Hälfte fünffache, die Si^{4+}-Ionen vierfache O^{2-}-Koordination auf. – Verwendung. Der farblose, weiße, gelbe, braune, grünliche oder bläuliche strahlige, leicht spaltbare, in Säure unlösliche Sillimanit (nach dem Mineralogen Silliman benannt), Kyanit (von griech. kyanos = stahlblau) bzw. Andalusit (nach dem Fundort in Andalusien benannt) dient als Rohstoff für Feuerfestmaterialien (Zerfall beim Brennen um 1550 °C in Mullit und Cristobalit) oder zu Schmuckzwecken. Der faserige, nadelige oder stengelige, farblose, weiße, gelbe, rosa bis lilafarbene Mullit (Smp. > 1800 °C) ist wegen seiner feinfilzigen Kristallaggregation die stabilitätsliefernde Komponente von Porzellan (s. dort), keramischen Werkstoffen, Feuerfestmaterialien (Mullitsteine, Schamottesteine) und Glaskeramiken. Er dient wegen seiner geringen Wärmeausdehnung auch als Trägermaterial für Autoabgaskatalysatoren. Frisch gefällte, oberflächenreiche Kondensate von $Al(OH)_3$ und $Si(OH)_4$ werden als Füllstoffe, Verdichtungsmittel in der Lack-, Farben-, Gummi-, Kunststoff-, Papier-, Kosmetikindustrie, nachbehandelte Aluminiumsilicate als Pigmente, Katalysatoren, Fasern, Isoliermaterialien eingesetzt. Bezüglich der Verwendung von Alumosilicaten (Zeolithe, Ultramarine, Feldspäte, Phyllosilicate, Inosilicate) vgl. Kapitel über Silicate.

2.5 Sonstige einfache Aluminiumverbindungen

Chalkogenverbindungen. Mit den Chalkogenen Y = S, Se, Te bildet dreiwertiges Al wie mit Y = O Aluminiumchalkogenide der Zusammensetzung Al_2Y_3 (Bildung der zu $Al(OH)_3$ hydrolysierenden Verbindungen aus den Elementen bei 1000 °C unter Gewinn von ΔH_f [kJ mol^{-1}] wie folgt):

»Dialuminiumtrisulfid« Al_2S_3	»Dialuminiumtriselenid« Al_2Se_3	»Dialuminiumtritellurid« Al_2Te_3
Farbl./Smp. 895 °C/–724 kJ	Grau/Smp. 980 °C/–565 kJ	D'grau/Smp. 895 °C/–327 kJ

Des weiteren kennt man auch hydrolyseempfindliche Chalkogenidhalogenide AlYX (X = Cl, Br, I).

Strukturell unterscheiden sich die Dialuminiumtrichalkogenide von α-Al_2O_3 dadurch, dass die kleinen Al^{3+}-Kationen nicht $^2/_3$ der größeren oktaedrischen, sondern $^1/_3$ der kleineren tetraedrischen Lücken hexagonal-dichtester S^{2-}-, Se^{2-}- bzw. Te^{2-}-Anionenpackungen geordnet (α-Form) oder ungeordnet (β-Form) besetzen. Es resultiert hierbei eine »defekte Wurtzit-Struktur«. Al_2S_3 existiert zudem in der γ-Al_2O_3-Struktur (γ Form). Aus Aluminium und Tellur kann darüber hinaus bei ca. 950 °C ein sauerstoff- und hydrolyseempfindliches rubinrotes »Subtellurid« Al_7Te_{10} gewonnen werden, das im Sinne der Formulierung $3\,Al_2Te_3 \cdot AlTe \mathrel{\widehat{=}} [Al^{3+}]_{12}[Al^{-}Al^{4+}][Te^{2-}]_{20}$ neben dreiwertigem auch zweiwertiges Aluminium in Form von Al_2^{4+}-Gruppen enthält (tetraedrisch koordiniertes Al-Atom in Al_2^{4+} mit $3\,Te^{2-}$ und $1\,Al^{3+}$; Al_2^{4+} ist somit oktaedrisch von $6\,Te^{2-}$ umgeben; $d_{AlAl} = 2.60$ Å). Die durch Reaktion von Al-Dampf bei hohen Temperaturen mit Chalkogenen zugänglichen »Subhalogenide« Al_2Y, AlY und $(AlY)_2$ sind unter Normalbedingungen instabil (vgl. Anm.[27]). Von den Chalkogeniden Al_2Y_3 leiten sich Chalkogenoaluminate $[AlY_2]^-$ (Y = S, Se, Te) ab, welche AlY_4-Tetraeder aufweisen, die teils kantenverknüpfte Ketten (z. B. $Na[AlSe_2]$), teils kanten- und eckenverknüpfte Schichten bilden (z. B. $Ca[AlS_2]_2$, $Ca[AlSe_2]_2$).

Pentelverbindungen. Die Pentele Z = N, P, As, Sb bilden mit Al Aluminiumpentelide der Zusammensetzung AlZ (ihre Bildung erfolgt aus den Elementen bei hohen Temperaturen; Näheres S. 1403 bei GaZ und InZ). Die harten, hydrolyseempfindlichen Pentelide, die teils Wurtzit-Struktur (AlN), teils Zinkblende-Struktur (AlP,AlAs,AlSb) aufweisen, besitzen gleich dem strukturell verwandten, isovalenzelektronischen Silicium bzw. Germanium Halbleitereigen-

schaften (Näheres S. 1672) Aluminiumnitrid diente früher gemäß $2\,AlN + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 2\,NH_3$ zur Ammoniakgewinnung (»Serpekverfahren«), wobei es nach $Al_2O_3 + N_2 + 3\,C \longrightarrow 2\,AlN + 3\,CO$ immer wieder regeneriert wurde (Gesamtreaktion: $N_2 + 3\,H_2O + 3\,C \longrightarrow 2\,NH_3 + 3\,CO$). Heute nutzt man »AlN-Keramik« (hohe Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit, geringe Wärmeausdehnung, kleine Dielektrizitätskonstante, elektrischer Isolator) in der Elektronik-Industrie. Neben AlN kennt man ein Azid $Al(N_3)_3$, das sich aus $AlBr_3$ und NaN_3 in Benzol als explosives, stickstoffreiches Nitrid der Summenformel AlN_9 gewinnen lässt (vgl. [18]).

Von den Penteliden AlZ leiten sich Penteloaluminate $[AlZ_2]^{3-}$ und $[AlZ_3]^{6-}$ ab, deren Gewinnung vielfach aus den Elementen (Alkali-, Erdalkalimetalle, Aluminium, Pentel) bei hohen Temperaturen erfolgen kann. Bisher untersuchte Salze $M^I{}_3[AlZ_2]$ bzw. $M^{II}{}_3[AlZ_2]_2$ enthalten keine monomeren Ionen $Z{=}Al{=}Z^{3-}$ (vgl. $Z{=}B{=}Z^{3-}$ der Verbindungen $M^I{}_3BZ_2$, S. 1299, 1311), sondern planare Anionen $Z{=}Al(\mu\text{-}Z)_2Al{=}Z$ (z. B. Cs_3AlP_2, Cs_3AlAs_2; $d_{AlZ/Al\mu Z} = 2.26/2.34$ Å (P), 2.35/2.45 Å (As)), die [2 + 2]-Cycloaddukte ersterer Ionen darstellen. Außer Gruppen $[AlZ_2^{3-}]_2$ kantenverknüpfter trigonal-planarer AlZ_3-Einheiten bilden die mit SiO_2 bzw. SiS_2 isoelektronischen Anionen AlZ_2^{3-} auch Ketten $[AlZ_2^{3-}]_x$ kantenverknüpfter AlZ_4-Tetraeder (z. B. $Sr_3[AlN_2]_2$, $Ba_3[AlN_2]_2$, $Na_3[AlP_2]$, $Na_3[AlAs_2]$), des weiteren Schichten $[AlZ_2^{3-}]_x$ kanten- und eckenverknüpfter AlZ_4-Tetraeder (in β-$Ca_3[AlN_2]_2$ liegen eckenverknüpfte Al_2N_6-Einheiten vor, die ihrerseits aus zwei kantenverknüpften AlN_4-Tetraedern bestehen; analog $Sr_3[AlP_2]_2$, $Ca_3[AlAs_2]_2$) und schließlich Raumnetzverbände $[AlZ_2^{3-}]_x$ eckenverknüpfter AlZ_4-Tetraeder (Beispiel $Li_3[AlN_2]$). Auch bisher untersuchte Salze $M^{II}{}_3[AlZ_3]$ enthalten vielfach keine monomeren Ionen AlZ_3^{6-}, sondern dimere Ionen $[AlZ_3^{6-}]_2$ aus kantenverbrückten AlZ_4-Tetraedern (vgl. isoelektronisches AlX_3 mit X = Cl, Br, I; z. B. $Ca_3[AlN_3]$, $M^{II}{}_3[AlY_3]$ mit Y = P, As, Sb). Trigonal-planares $[AlSb_3]^{6-}$ enthält die Verbindung $Cs_6K_3Sb(AlSb_3)$, in welcher die betreffenden Ionen zwischen Ketten miteinander kondensierter, Sb^{3-}-zentrierter $[Cs_6K_{6/2}]^{9+}$-Ikosaeder eingelagert sind. Pentelidoaluminate mit tetraedrisch gebauten Ionen $[AlZ_4]^{9-}$ sind unbekannt.

Bezüglich des – in der Hitze über $[Al(NH)(NH_2)]_x$ in $[AlN]_x$ übergehenden – Aluminiumtriamids $Al(NH_2)_3$ vgl. S. 1340, bzgl. seiner Derivate $Al(NR_2)_3$, $R'Al(NR_2)_2$ und $R'_2Al(NR_2)$ (R = Organyl; R′ = H, Organyl) S. 1368 und bzgl. der Aluminiumimide RAl=NR, die oligomer in Form von $(RAlNR)_n$ ($n = 3,4\ldots$) bzw. monomer in Form von Donoraddukten $D{\rightarrow}RAl{=}NR$ existieren, S. 1372. Verbindungen des Typs $R_n^{prime}Al(ER_2)_{3-n}$ sind weniger eingehend untersucht worden.

Aluminiumcarbid Al_4C_3. Das gemäß $2\,Al_2O_3 + 9\,C \longrightarrow Al_4C_3 + 6\,CO$ bei +2000 °C darstellbare, aus Al^{3+} und C^{4-}-Ionen aufgebaute »Aluminiumcarbid« Al_4C_3 (farblose Kristalle, Smp. 2200 °C, $\Delta H_f = -209\,kJ\,mol^{-1}$) ist neben dem Berylliumcarbid Be_2C das einzige Carbid, das bei der Hydrolyse Methan liefert: $Al_4C_3 + 12\,H_2O \longrightarrow 4\,Al(OH)_3 + 3\,CH_4$ (vgl. S. 1021). Aluminiumboride AlB_n ($n = 2, 12$). Vgl. hierzu S. 1222.

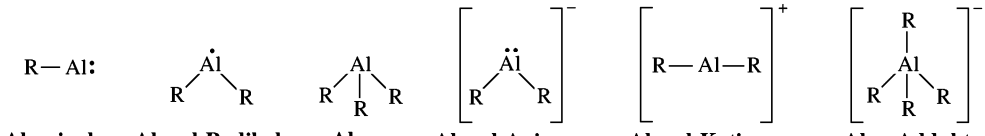
2.6 Organische Verbindungen des Aluminiums

Geschichtliches. Die erstmalige Erzeugung organischer Verbindungen des Aluminiums gelang Jahrzehnte vor der des Magnesiums (P. Barbier, V. Grignard; 1899) und Lithiums (W. Schlenk; 1917) gemäß $2\,Al + 3\,EtI \longrightarrow Et_3Al_2I_3$ (W. Hellwachs, A. Schafarite; 1859) sowie $2\,Al + 3\,HgR_2 \longrightarrow AlR_3 + 3\,Hg$ (B. G. Buckton, W. Odling; 1865) Trotzdem erkannte man deren Bedeutung erst relativ spät (ab 1950) – nach erfolgtem Ausbau der Chemie der Mg- und Li-Organyle und der Erkenntnis, dass die Reaktivität der Al-Organyle anders als die der Mg- und Li-Organyle im Medium Ether nicht zu, sondern abnimmt – mit dem Studium reiner, etherfreier Verbindungen R_nAlH_{3-n} und der Entdeckung ihrer hohen Hydro-, Dehydro- und Carbaluminierungs-Tendenz sowie ihrer katalytischen Wirkung bei Olefinpolymerisationen (K. Ziegler; Nobelpreis – zusammen mit G. Natta – im Jahre 1963). Noch später erkannte man dann – im Zusammenhang mit der erstmaligen Isolierung eines molekularen Dialans $Dsi_2Al{-}AlDsi_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; W. Uhl; 1988) sowie von Tetrahedro-Tetraalanen

Al_4R_4 (R = Si*t*Bu$_3$, C_5Me_5; H. Schnöckel, N. Wiberg; 1991) die hohe Tendenz des Aluminiums zur Clusterbildung. Den Ausbau der Chemie der Al- (wie auch Ga-) Clusterverbindungen Al_nR_p verdanken wir insbesondere dem deutschen Chemiker Hansgeorg Schnöckel (Alfred Stock Preis im Jahre 2004). Schließlich konnte mit RAl: (R = raumerfüllendes Amid, vgl. S. 1371) erstmals eine – carbenanaloge – monomere Al(I)-Verbindung synthetisiert werden (H. W. Roesky; 2000).

Überblick

Ähnlich wie die organischen Verbindungen des Siliciums Si_nR_p (S. 1139) sind die organischen Verbindungen des Aluminiums Al_nR_p (»Alumane« oder kurz »Alane«) von hoher Bedeutung in der Technik und Grundlagenforschung [17]. Sie weisen im Sinne des Formelschemas meist nur ein Al-Atom auf ($n = 1$) und leiten sich dann von AlH_3 durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste bzw. organische und zugleich anorganische Reste ab, wobei letztere in diesen Organylmonoalanen über Einfachbindungen mit dem ein- bis vierzähligen, ungeladenen oder geladenen Al-Atomen verbunden sein können (s. Abb. 16.109).



Aluminylene *(Alandiyle)* **Alanyl-Radikale** *(Alanyle)* **Alane** **Alanyl-Anionen** *(Aluminylenate)* **Alanyl-Kationen** *(Alumocenium)* **Alan-Addukte** *(Aluminate)*

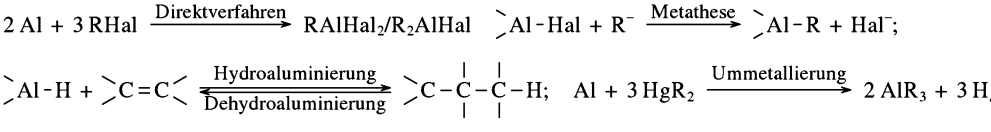
Abb. 16.109

Darüber hinaus existieren einige Organyloligoalane Al_nR_p ($n > 1$) mit Ketten, Ringen und Käfigen (Clustern) miteinander verknüpfter Al-Atome. Von technischer und praktischer Bedeutung ist insbesondere die – im Falle der Li- und Mg-Organyle weniger ausgeprägte – Neigung der Aluminiumorganyle, sich bereitwillig an Alkene und Alkine unter Hydro- sowie Carbaluminierung anzulagern. Auch könnten sie als kostengünstige Reduktions- und Alkylierungsmittel Li- und Mg-Organyle zunehmend verdrängen. Von Interesse ist des weiteren ihr Einsatz als Vorstufen in der Produktion von Halbleitern und Spezialkeramiken.

Nachfolgend werden zunächst die Aluminiumtriorganyle sowie ihre Derivate, dann Aluminiummonoorganyle sowie ihre Derivate und schließlich Oligoaluminiumorganyle (höhere Organylalane) behandelt.

Aluminiumtriorganyle und Derivate

Darstellung. Man gewinnt die aluminiumorganischen Verbindungen analog den siliciumorganischen (S. 1139) hauptsächlich nach drei Methoden: oxidative Addition von Organylhalogeniden an Aluminium (»Direktverfahren«), nucleophile Substitution von Al-gebundenem Halogenid durch Organylanionen (»Metathese«) und Insertion von Alkenen bzw. Alkinen in AlH-Bindungen von Organylalanen (»Hydroaluminierung«), des weiteren gelegentlich durch Einwirkung von Quecksilberorganylen auf Aluminium (»Ummetallierung«):



Die technische Erzeugung der Aluminiumtriorganyle AlR_3 erfolgt vorwiegend durch das Direktverfahren (i), die Hydroaluminierung (ii) bzw. durch die Alkenverdrängung (iii). Letzterer

Prozess nutzt die – im Falle der siliciumorganischen Verbindungen weniger gegebene – Reversibilität der Hydroaluminierung (s. unten) aus.

(i) Zur Überführung des nach dem »Direktverfahren« aus aktiviertem (oxidfilmfreiem) Aluminium gewonnenen Gemischs $RAlCl_2/R_2AlCl$ in Aluminiumtriorganyle destilliert man R_2AlCl nach Zugabe von NaCl ab ($RAlCl_2$ bleibt als nichtflüchtiges $Na[RAlCl_3]$ zurück) und setzt es mit Natrium zu Aluminiumtriorganyl um: $3\,R_2AlCl + 3\,Na \longrightarrow 2\,AlR_3 + Al + 3\,NaCl$ (R = Me, Et). Somit erhält man AlR_3 nach diesem »Prozess der Firma Hüls« summarisch gemäß:

$$Al + 3\,RCl + 3\,Na \longrightarrow AlR_3 + 3\,NaCl.$$

Methylenchlorid lässt sich mit Al sogar zu einem Dialanylderivat $CH_2(AlCl_2)_2$ des Methans umsetzen.

(ii) Das zur »Hydroaluminierung« benötigte Diorganylalan R_2AlH gewinnt man technisch aus Aluminium (aktiviert durch Zulegieren von 0.01–2 % Ti), Wasserstoff und Aluminiumtriorganylen bei 80–160 °C sowie 100–200 bar und setzt es anschließend bei 80–110 °C sowie 1–10 bar mit Alkenen zu AlR_3 um, z. B. $Al + \frac{3}{2}\,H_2 + 2\,AlEt_3 \longrightarrow 3\,Et_2AlH$; $3\,Et_2AlH + 3\,CH_2{=}CH_2 \longrightarrow 3\,AlEt_3$ (Vermehrung des eingesetzten Triorganyls um 50 %). Somit erhält man nach diesem »Ziegler-Prozess« summarisch gemäß:

$$Al + \frac{3}{2}\,H_2 + 3\,Alken \longrightarrow AlR_3.$$

Aluminiumtriorganyle (Alken z. B. Ethen $CH_2{=}CH_2$, Propen $CH_2{=}CHMe$, *i*-Buten $CH_2{=}CMe_2$). Zu Reaktionsbeginn muss nur eine kleine Menge des zu synthetisierenden Aluminiumtriorganyls vorhanden sein.

(iii) Da Alkene in der Reihe $CH_2{=}CR_2$, $CH_2{=}CHR$, $CH_2{=}CH_2$ zunehmend schwerer durch Dehydroaluminierung freigesetzt und leichter durch Hydroaluminierung aufgenommen werden, lassen sich *i*-Butylgruppen in Al*i*Bu$_3$ auf dem Wege einer Dehydro- und Hydroaluminierung durch andere Organylgruppen austauschen. Diese summarisch gemäß:

$$Al\textit{i}Bu_3 + 3\,CH_2{=}CHR \longrightarrow Al(CH_2CH_2R)_3 + 3\,CH_2{=}CMe_2$$

ablaufende »Alkenverdrängung« dient hauptsächlich zur Herstellung von Aluminiumtriorganylen mit längeren Organylketten.

Wegen der kommerziellen Verfügbarkeit der Aluminiumtriorganyle beschränkt sich deren Erzeugung in Laboratorien auf Spezialprodukte. Sie erfolgt im Wesentlichen durch Metathese oder Ummetallierung. Beispielsweise lässt sich die im Direktverfahren aus CH_2Cl_2 und Al erhältliche Verbindung $CH_2(AlCl_2)_2$ (s. oben) durch Chlorid/Organyl-Austausch in $CH_2(AlClMe)_2$ oder $CH_2(AlR_2)_2$ umwandeln (Einwirkung von $AlMe_3$ bzw. LiR = $LiCH(SiMe_3)_2$). Auch konnte durch Ummetallierung gemäß $2\,Al + 3\,Hg(SiMe_3)_2 \longrightarrow Al(SiMe_3)_3 + 3\,Hg$ erstmals ein Aluminiumtrisilyl gewonnen werden. Aus der Reihe der Derivate R_nAlX_{3-n} (X = H, Hal, OR, NR_2 usw.) der Aluminiumtriorganyle AlR_3 gewinnt man die Hydride R_nAlH_{3-n} ebenfalls nach dem Ziegler-Prozess (s. oben; Umsetzung von Al mit Alkenen im Molverhältnis 1 : 2), die Halogenide R_nAlHal_{3-n} durch Direktsynthese (s. oben). Die Hydride bilden sich auch aus AlR_3 durch Dehydroaluminierung (s. oben und unten), die Halogenide sowie zudem die Alkoxide $R_nAl(OR)_{3-n}$, die Amide $R_nAl(NR_2)_{3-n}$ und andere Derivate aus AlR_3 durch Protolyse mit HX = HHal, HOR, HNR_2 usw. (s. unten):

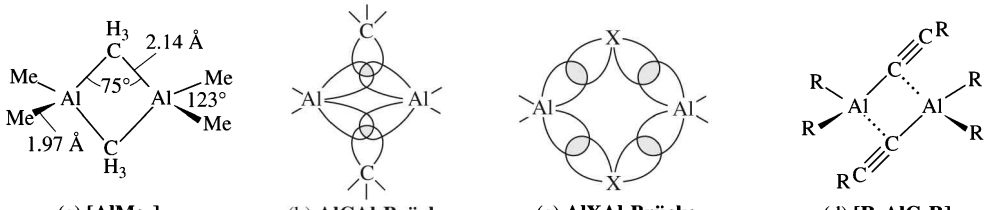
$$AlR_3 + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} R_2AlX + RH; \quad R_2AlX + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} RAlX_2 + RH.$$

Eigenschaften. Die Aluminiumorganyle R_nAlX_{3-n} stellen farblose, flüchtige bis hochschmelzende Feststoffe dar (vgl. Tab. 16.6). Die Verbindungen AlR_3, R_2AlH und $RAlH_2$ sind hochreaktiv. Sie entflammen an der Luft spontan (kurze R-Gruppen) oder nach Erwärmen, reagieren mit Wasser heftig bis explosiv und attackieren Lösungsmittel mit Ausnahme von gesättigten

Tab. 16.6 Kenndaten einiger organischer Aluminiumverbindungen R_nAlX_{3-n} (X = R, H, Hal, OR, NR_2).

R_nAlX_{3-n}	Smp. [°C]	Sdp. [°C][a]	ρ[g cm^{-3}]	n^b	R_nAlX_{3-n}	Smp. [°C]	Sdp. [°C][a]	ρ[g cm^{-3}]	n^b
$AlMe_3$	15	127	0.743	2	Me_2AlCl	−45	126	0.996	2
$AlEt_3$	−58	194	0.835	2[c]	$MeAlCl_2$	72.7	97		2
$AliBu_3$	−6	38 (0.6)	0.781	1[c]	Et_2AlOMe		74 (4)	0.909	3
$AlPh_3$	237			1–2	Et_2AlOEt	4.5	109 (10)	0.850	2
$AlCp_3$	60			2	Et_2AlNH_2	−57			3
$AlHiBu_2$	−80	114 (1)	0.789	3[d]	Et_2AlNMe_2	6	66 (0.2)		2

a In Klammern Druck in mbar.
b Assoziationsgrad von R_nAlX_{3-n} in Kohlenwasserstoffen.
c In Gasphase monomer.
d In Gasphase dimer.



(a) **$[AlMe_3]_2$** (b) **AlCAl-Brücke** (c) **AlXAl-Brücke** (d) **$[R_2AlC_2R]_2$**

Abb. 16.110

und aromatischen Kohlenwasserstoffen (der Kontakt mit $CHCl_3$ oder CCl_4 kann zu Explosionen führen). Deutlich weniger reaktiv verhalten sich die Derivate R_nAlX_{3-n} mit X = Hal, OR, NR_2 usw. Nachfolgend sei auf Strukturen und einige charakteristische chemische Reaktionen sowie Verwendung der Aluminiumtriorganyle und ihrer Derivate eingegangen.

Strukturen. Aluminiumtriorganyle AlR_3 tendieren – anders als Bor-, Gallium- und Indiumtriorganyle – zur Dimerisierung über zwei AlRAl-Brückenbindungen falls R nicht allzu sperrig ist (vgl. Tab. 16.6). So liegt etwa $AlMe_3$ in fester und gelöster Phase (Kohlenwasserstoffe) dimer vor und dissoziiert erst in der Gaspahse bei höheren Temperaturen:

$$82.9\,kJ + (AlMe_3)_2 \rightleftharpoons 2\,AlMe_3.$$

$AlPh_3$ ist im Festzustand dimer, in Lösung und in der Gasphase monomer, $AlMes_3$ bereits im Festzustand monomer (trigonal-planares AlC_3-Gerüst; die Mesitylgruppen 2,4,6-$Me_3C_6H_2$ umgeben Al propellerartig). In analoger Weise bilden auch Di- und Monoorganylalane R_2AlH und $RAlH_2$ Dimere bzw. Oligomere, wobei Wasserstoff wie im polymeren AlH_3 die Brückenstellungen einnimmt. Z. B. ist reines flüssiges Me_2AlH oligomer und in der Lösung (Kohlenwasserstoffe) bzw. Gasphase dimer, reines flüssiges iBu_2AlH trimer und in der Gasphase dimer. Dimer oder trimer mit AlXAl-Brücken treten auch die Derivate R_2AlX und $RAlX_2$ der Aluminiumtriorganyle auf (X = Hal, OR′, NR_2′ usw.; vgl. die Formelbilder (Abb. 16.112g und h) sowie AlX_3). Die Brückenbildungstendenz sinkt hierbei für X in der Reihe $R_2' > R'O > Cl > Br > RC{\equiv}C > Ph > Me > Et > iBu > iPr > tBu$ und mit wachsender Raumerfüllung von R (R_2*AlCl mit R* = $SitBu_3$ ist selbst im Kristall monomer).

Der AlXAl-Bindungsmechanismus lässt sich vereinfachend so beschreiben, dass sp^3-Hybridorbitale der an der Brücke beteiligten Al-Atome (jedes Al steuert ein sp^3-Orbital bei) mit einem oder zwei Orbitalen des Brückenliganden wechselwirken (Drei- oder Zweizentren-Zweielektronen-Bindung), s. Abb. 16.110. Die Brückenmethylgruppe in $(AlMe_3)_2$ (Abb. 16.110a) betätigt etwa ein sp^3-Hybridorbital (Abb. 16.110b) und der Brückenwasserstoff in $(R_2AlH)_3$ ein s-Orbital (vgl. Diboran, S. 1230), während die Brückengruppen X = Hal,OR′,NR_2′ in $(R_2AlX)_{2,3}$ zwei σ-Molekülorbitale (Abb. 16.110c) und die Brückenalkinylgruppe in $(R_2AlC{\equiv}CR)_2$ (d) ein

sp-σ-Hybridorbital sowie ein π-Molekülorbital zur Brückenbindung beisteuern. Der Bindungsmechanismus der Brückenphenylgruppe in $(AlPh_3)_2$ (Ph-Ebene senkrecht zur AlAl-Achse ausgerichtet) liegt zwischen den Extremen (Abb. 16.110b und c).

Dehydro-, Hydro-Carbaluminierung. Triorganylalane AlR_3 unterliegen vergleichsweise leicht einer »Dehydroaluminierung«: $\rangle Al-CR_2-CHR_2 \rightleftharpoons \rangle Al-H + CR_2=CR$ (s. weiter oben), und zwar zerfallen Verbindungen $\rangle Al-CH_2-CH_2-R$ ab etwa 80 °C, Verbindungen $\rangle Al-CH_2-CH_2R$ ab ca. 120 °C. Umgekehrt lassen sich Di- oder Monoorganylalane R_2AlH oder $RAlH_2$ – ähnlich wie AlH3 (S. 1339) – durch »Hydroaluminierung« an Alkene anlagern. Die Additionen verlaufen stereoselektiv (*cis*) und mehr oder weniger regioselektiv (anti-Markownikov, S. 1246), sind aber weniger chemoselektiv als Hydroborierungen (neben CC- werden auch CY-Mehrfachbindungen angegriffen). Vgl. hierzu Darstellung von AlR_3 (iii) und bezüglich der Nutzung von AlR_3 das Nachfolgende.

Eine weitere charakteristische Reaktion der Aluminiumtriorganyle AlR_3 stellt die Einschiebung von Alkenen bzw. Alkinen in AlC-Bindungen dar (»Carbaluminierung«, »Aufbaureaktion« von K. Ziegler, s. Geschichtliches auf Seite 1363). Durch sukzessive Insertion von Ethylen lassen sich etwa gemäß

$$\rangle Al-Et + n\,CH_2=CH_2 \xrightarrow[\text{(Aufbaureaktion)}]{\text{Carbaluminierung}} \rangle Al-(CH_2-CH_2)_n-Et$$

bei 110 °C und 100 bar Al-gebundene Organylgruppen mit bis zu 200 C-Atomen synthetisieren. Begrenzend wirkt hierbei die Konkurrenz zwischen Carbaluminierung und Dehydroaluminierung (die Carbaluminierung ist nicht reversibel). Die aus den Carbaluminierungsprodukten durch Verdrängung mit Ethylen bei 200–300 °C erhältlichen langkettigen 1-Alkene $CH_2=CH-(CH_2CH_2)_{n-1}-Et$ oder durch Reaktion mit Sauerstoff und Wasser auf dem Wege über Alkoholate $\rangle Al-O-(CH_2CH_2)_n-Et$ zugänglichen unverzweigten Alkohole $HO-(CH_2CH_2)_n-Et$ sind von technischem Interesse (die Alkohole mit n um 12 stellen wichtige Vorstufen für biologisch abbaubare Tenside $HO_3S-O-(CH_2CH_2)_n-Et$ dar). 1-Alkene $CH_2=CHR$ werden – anders als $CH_2=CH_2$ – nur einmal in die AlC-Bindung eingeschoben und dann bereits durch $CH_2=CHR$ verdrängt. Demgemäß erhält man nach $\rangle Al-Pr + 2\,CH_2=CHMe \longrightarrow \rangle Al-CH_2-CHMe-Pr + CH_2=CHMe \longrightarrow \rangle Al-Pr + CH_2=CMe-Pr$ das Propendimere (»katalytische Alkendimerisierung«; z. B. zur technischen Darstellung von Isopren $CH_2=CMe-CH=CH_2$ als Crackprodukt des Propendimeren; »Good Year-SD-Verfahren«).

Man nimmt bezüglich des Mechanismus der Carbaluminierung an (Analoges gilt für die Hydroaluminierung), dass zunächst Alken-π-Addukte der Aluminiumtriorganyle (Abb. 16.111e) gebildet werden, die sich in die Produkte (Abb. 16.111f) umlagern (man beobachtet stereospezifische *cis*-Addition und regiospezifische Addition von Al an die weniger substituierten ungesättigten C-Atome). Für die Existenz der zwischenzeitlichen Bildung von Addukten spricht die Struktur der auf 1349 in Abb. 16.104g behandelten Verbindung $[ClAl(MeC=CMe)]_4$ mit π-gebundenem Alken (s. Abb. 16.111).

Kleine Mengen $AlEt_3$ ermöglichen in Gegenwart geeigneter Übergangsmetallverbindungen wie $TiCl_4$ (»Ziegler-Natta-Katalysatoren«, vgl. S. 1808) auch eine weitergehende Polymerisation von Olefinen wie Ethen oder Propen in Lösung bei niedrigen Temperaturen und Drücken (»Ziegler-Natta-Niederdruckverfahren«) (siehe Geschichtliches auf Seite 1363).

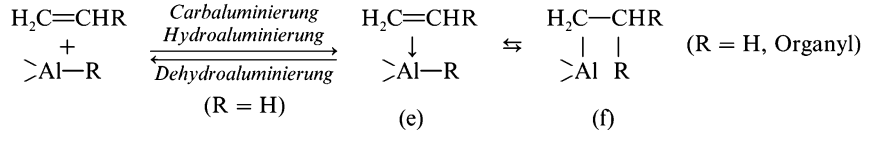
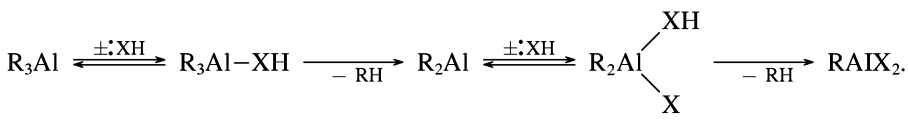


Abb. 16.111

Reaktion mit Elektronendonoren.

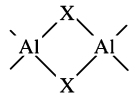
Addukte. Ähnlich wie der Aluminiumwasserstoff addieren auch Aluminiumtriorganyle Elektronendonoren D zu tetraedrisch gebauten Addukten $AlR_3 \cdot D$ (»at-Komplexe«), die in der Reihenfolge D = $Me_2Te < Me_2Se < Me_2O < AsMe_3 < PMe_3 < NMe_3 < R^-$ zunehmend stabiler werden. So bilden sich mit Organylanionen R^- gemäß $AlR_3 + LiR \longrightarrow LiAlR_4$ kohlenwasserstofflösliche Tetraorganylalanate $[AlR_4]^-$ (reines $LiAlEt_4$ weist polymeren Bau auf: $\cdot\cdot Li(\mu\text{-}Et)_2Al(\mu\text{-}Et)_2Li(\mu\text{-}Et)_2 \cdot\cdot$), die auch nach $3\,Na + 4\,AlR_3 \longrightarrow 3\,NaAlR_4 + Al$ (R z. B. Et) zugänglich sind (vgl. hierzu die zu $Al_2iBu_6^{2-}$ führende Reaktion von $AliBu_3$ mit K). An Fluorid F^- kann sich AlR_3 sogar zweimal unter Bildung von Komplexen $[R_3Al{-}F{-}AlR_3]^-$ mit linearer AlFAl-Brücke (isoelektronisch mit SiOSi) anlagern. Die Adduktbildungsstabilität von AlR_3 hängt naturgemäß nicht nur von der Lewis-Basizität des Donors, sondern auch von der – die Lewis-Acidität von AlR_3 bestimmenden – Elektronegativität der Reste R ab: $Al(C_6F_5)_3$ ist acider als $Al(C_6H_5)_3$ und bildet sogar mit Toluol einen π-Komplex; das $C_6F_5^-$-Addukt $[Al(C_6F_5)_4]^-$ zählt zu den schwach koordinierenden Anionen (S. 278).

Substitutionsreaktionen. Im Falle protonenaktiver Donoren D = XH schließt sich der Adduktbildung mit AlR_3 – gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur – eine Eliminierung eines Moleküls Kohlenwasserstoff an, wodurch Substitutionsprodukte R_2AlX der Aluminiumtriorganyle entstehen, die ihrerseits wieder mit XH reagieren können (vgl. auch Darstellung von R_nAlX_{3-n}):

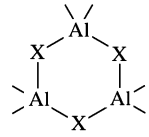


Die Substitution der zweiten (bzw. dritten) R-Gruppe durch X erfolgt hierbei schwerer als die der ersten; auch wickelt sich der R/X-Ersatz in Richtung XH = HalH, ROH, R_2NH zunehmend langsamer ab (Me_3AlNH_3 ist anders als Me_3AlOH_2 bei Raumtemperatur isolierbar). U. a. entstehen mit Halogenwasserstoff dimere Halogenide R_2AlHal (Abb. 16.112g), mit dem Pseudohalogenwasserstoff HCN tetrameres R_2AlCN (Abb. 16.112i) (enthält lineare AlCNAl-Anordnungen), mit Alkoholen R′OH dimere oder trimere Alkoholate R_2AlOR' (Abb. 16.112g, h), mit Ammoniak NH_3 oder Aminen $R'NH_2/R_2'NH$ dimere oder trimere Amide R_2AlNR_2' (Abb. 16.112g, h) (die Trimeren sind meist sesselförmig – selten planar – gebaut). Raumerfüllende Reste können gegebenenfalls die Oligomerisierung verhindern: so bildet etwa $Al(NMe_2)_3$ Dimere, $Al\{N(SiMe_3)_2\}_3$ Monomere. Von Interesse ist des weiteren das nach patentierten Vorschriften durch vorsichtige Hydrolyse mit $Al_2(SO_4)_3 \cdot 10\,H_2O$ aus $(AlMe_3)_2$ gewinnbare, hochkomplexe Gemisch von Methylalumoxanen (MAO), das als Cokatalysator mit Cp_2ZrCl_2 (oder entsprechenden Metallocenylhalogeniden) in Anwesenheit von Alkenen den – Alkene hervorragend polymerisierenden – Katalysator Cp_2ZrMe^+ liefert (Struktur des Gegenions unbekannt).

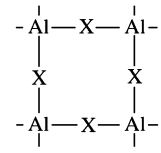
Setzt man Donoren D = YH_2 (z. B. Amine RNH_2) mit AlR_3 um, so können unter Bildung von $[RAlY]_n$ zwei Moleküle Kohlenwasserstoff abgespalten werden, wobei der Oligomerisierungsgrad *n* von RAlY (2–16) von der Sperrigkeit der mit Al- bzw. mit Y verbundenen Reste sowie auch von den Darstellungsbedingungen für RAlY abhängt. Von besonderem Interesse ist hierbei eine trimere Verbindung, das borazinhomologe Alazin-Derivat $[MeAlNDip]_3$ (»Alazol«; Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$) der Konstitution (Abb. 16.112j), das als farblose, wasser- und luftempfindliche Substanz beim Erhitzen von $AlMe_3$ und $DipNH_2$ auf 170 °C entsteht (bei 110 °C bildet sich zunächst $[Me_2AlNHDip]_2$). Das Alazin weist einen planaren sechsgliederigen Al_3N_3-Ring, gleichlange kurze AlN-Bindungen (1.78 Å) auf, besitzt aber keinen aromatischen Charakter. Erwähnt seien des weiteren die tetrameren Derivate (Abb. 16.112l), denen eine Kubanstruktur zukommt, die man etwa auch bei den isoelektronischen Berylliumalkoholaten $[RBeOR]_4$ (S. 1440), des Weiteren bei Thalliumalkoholaten $[TlOR]_4$ (S. 1399) bzw. Platinhalogeniden $[R_3PtCl]_4$ (S. 2061) oder dem Lithiummethyl $[LiMe]_4$ (S. 1491) findet. Auffallenderweise liegt $[Mes^*AlO]_4$ als Fol-



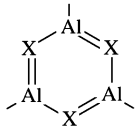
(z.B. $[Ph_2AlH]_2$; $[Me_2AlCl]_2$; $[Et_2AlOEt]_2$; $[Et_2AlNMe_2]_2$)
(g) **$[R_2AlX]_2$**



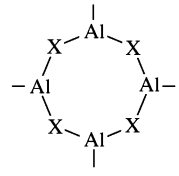
(z.B. $[Me_2AlH]_3$; $[Et_2AlOMe]_3$; $[Me_2AlNH_2]_3$; $[Me_2AlNMe_2]_3$)
(h) **$[R_2AlX]_3$**



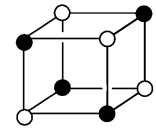
(z.B. $[Me_2AlF]_4$; $[Me_2AlCN]_4$)
(i) **$[R_2AlX]_4$**



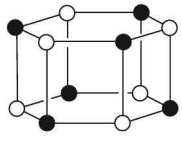
(z.B. [MeAlNDip]$_3$, Dip = 2,6-*i*PrC_6H_6)
(j) **[RAlY]$_3$**



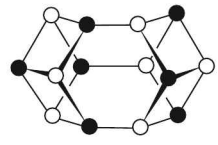
(z.B. [Mes*AlO]$_4$ Mes* = 2,4,6-*t*Bu$_3C_6H_2$)
(k) **[RAlY]$_4$**



(z.B. [*t*Bu$_3$SiAlO]$_4$; [C_5Me_5AlSe]$_4$; [C_5Me_5AlTe]$_4$; [HAlN*i*Pr]$_4$; [MeAlN*i*Pr]$_4$; [PhAlNPh]$_4$)
(l) **[RAlY]$_4$**

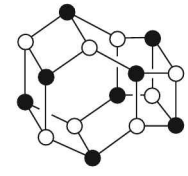


(z.B. [*t*BuAlO]$_6$; [HAlNPr]$_6$; [HAlN*i*Pr]$_6$; [MeAlN*i*Pr]$_6$; [MeAlNPh]$_6$; [HAlESi*i*Pr$_3$]$_6$)
(m) **[RAlY]$_6$**



(z.B. [MeAlNMe]$_7$
(n) **[RAlY]$_7$**

● = AlR
○ = NR
E = P, As



(z.B. [HAlNPr]$_8$, [MeAlNMe]$_8$)
(o) **[RAlY]$_8$**

Abb. 16.112

ge der raumerfüllenden Supermesitylgruppen 2,4,6-*t*Bu$_3C_6H_2$ keine Kubanstruktur zugrunde; statt dessen bildet Al_4O_4 einen fast planaren achtgliederigen Ring (Abb. 16.112k). Bezüglich der Struktur einiger hexa-, hepta- und oktameren RAlY-Verbindungen, vgl. Abb. 16.112m, n und o. Iminoalandimere $[RAlNR]_2$ lassen sich mit sehr raumerfüllenden Gruppen R verifizieren, Monomere RAl = Y sind nur in Form von Donoraddukten bekannt (S. 1500), aber wohl mit sehr raumbeanspruchenden Resten R auch als solche zugänglich.

Sind Donoren ungesättigt, so erfolgt nach Addition Organylwanderung, z. B.: $AlR_3 + RC{\equiv}N \longrightarrow R_3Al{-}N{\equiv}CR \longrightarrow R_2Al{-}N{=}CR_2$ (dimer), sodass es insgesamt zu einer Insertion der ungesättigten Gruppierung (hier N≡CR) in eine AlC-Bindung kommt. Die oben besprochene Carbaluminierung ist ein Spezialfall dieses Reaktionstyps. Die Addition von $CH_2(AlClMe)_2$ (Gewinnung s. oben) an Ketone führt nach diesem – zweimal hintereinander ablaufenden – Mechanismus im Sinne der Summengleichung $R_2C{=}O + CH_2(AlClMe)_2$(in Et_2O) $\longrightarrow$ $R_2C{=}CH_2 + O(AlClMe)_2$ zum Austausch des Ketosauerstoffs gegen eine Methylengruppe (»Carbonylolefinierung«; vgl. Wittig-Reaktion, S. 940).

Reaktion mit Elektronenakzeptoren. Addukte. Analog AlH_3 addieren auch dessen organische Verbindungen AlR_3 Elektronenakzeptoren A zu Addukten $AlR_3 \cdot A$ mit tetraedrischem Aluminium. Die Dimerisierung von Aluminiumtriorganylen beruht etwa auf einem derartigen Mechanismus. Die hierbei gebildeten Verbindungen $(AlR_3)_2$ stellen allerdings keine starren, sondern nicht starre (fluktuierende) Moleküle dar, deren exo- und brückenständige Organylgruppen durch reversible Spaltung einer oder beider Brückenbindungen intra- bzw. intermolekular rasch ausgetauscht werden (s. Abb. 16.113).

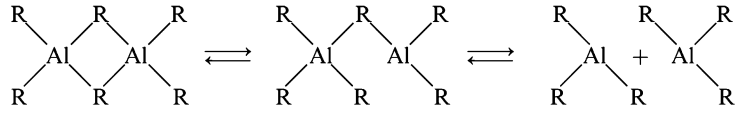


Abb. 16.113

Demgemäß bildet sich beim Zusammengeben von AlR_3 und AlR_3' augenblicklich ein Gemisch aus AlR_3, R_2AlR', $RAlR_2'$ und AlR_3'; auch lassen sich gemischte Aluminiumtriorganyle unter Normalbedingungen nicht in reiner Form isolieren (Ausnahme z. B. $CH_2(AlR_2)_2$ mit den sperrigen Resten R = $CH(SiMe_3)_2$).

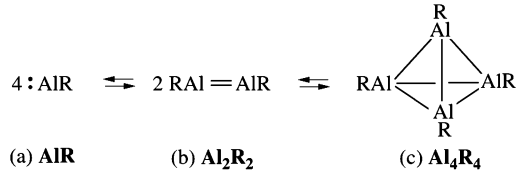
Substitutionsprodukte. Mischt man AlR_3 mit Metallhalogeniden oder -alkoxiden MX_n wie BX_3, AlX_3, GaX_3, GeX_4, SnX_4, ZnX_2, so erhält man auf dem Wege einer Addition der Elektronenpaarakzeptoren und Spaltung des gebildeten Addukts organische Verbindungen der betreffenden Metalle sowie Substitutionsprodukte der Aluminiumtriorganyle:

$$m\,AlR_3 + MX_n \longrightarrow m\,R_2AlX + R_mMX_{n-m}.$$

Verwendung. Aluminiumtriethyl (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient in Kombination mit Übergangsmetallverbindungen wie $TiCl_4$ bzw. teilhydrolysiertem Aluminiumtrimethyl und Metallocenylhalogeniden wie Cp_2ZrCl_2 als Katalysator für die Olefinpolymerisation (s. oben). $AlEt_3$ verwendet man auch als Zwischenprodukt zur Herstellung langkettiger Alkoholate (s. oben). Die Verbindungen $Al\textit{i}Bu_3$ und $\textit{i}Bu_2AlH$ werden als selektive Reduktionsmittel für $SnCl_4$ genutzt (Bildung zinnorganischer Verbindungen).

Aluminummonoorganyle und Derivate

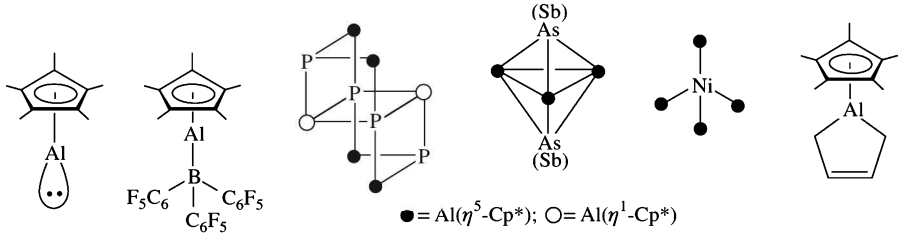
Aluminylene AlR (»Alandiyle«; R = Organyl) existieren wie andere monomere Aluminium(I)-Verbindungen AlX (X = Hal, OR′, NR_2' usw.) in der Regel nur als reaktive Spezies (Singulett-Grundzustand; Al besitzt in :Al−R vier Außenelektronen). Die Al(I)-Verbindungen (Abb. 16.114a) lassen sich gegebenenfalls bei hohen Temperaturen in der Gasphase oder bei niedrigen Temperaturen in einer Inertgasmatrix isolieren und neigen zur Disproportionierung in metallisches und dreiwertiges Aluminium. U. a. erfolgt hierbei wohl zunächst auf dem Wege einer Dimerisierung unter Bildung von »Dialenen« (»Dialuminenen«) RAl=AlR (Abb. 16.114b) (sechs Al-Außenelektronen) eine Tetramerisierung unter Bildung von Tetrahedranen (Abb. 16.114c), in welchen den Al-Atomen jeweils acht Außenelektronen zukommen (bzgl. des Bindungsmechanismus in Abb. 16.114c s. unten; die Dimerisierung von AlX erfolgt – anders als die von AlR – über AlXAl-Brücken, vgl. S. 1348). Eine Verschiebung des Gleichgewichts (a) ⇄ (b) ⇄ (c) in Abb. 16.114 auf die Seite der Aluminylene bewirken insbesondere (raumerfüllende) Reste R, welche wie der Elektronendonor Cp* = C_5Me_5 zusätzlich durch Elektronenrückgabe den Elektronenmangel der Alandiyle (Abb. 16.114a) lindern. Tatsächlich bildet das aus AlHal und $MgCp_2$* in Et_2O/Toluol zugängliche $(AlCp^*)_4$ in Lösung »Pentamethylcyclopentadienylaluminylen« Al(η^5-Cp*) (Abb. 16.115d) in kleiner – mit zunehmender Temperatur wachsender – Gleichgewichtskonzentration. In der Gasphase liegt



(a) **AlR** (b) **Al_2R_2** (c) **Al_4R_4**

Abb. 16.114

ausschließlich monomeres Al(η^5-Cp*) mit C_{5v}-Symmetrie vor (d_{AlC} = 2.39 Å; die Koordination des 6π-Elektronendonors $C_5Me_5^-$ an :Al^+ liefert dem Aluminium formal ein Elektronenoktett). Aluminylen AlR mit dem weniger raumerfüllenden Rest Cp = C_5H_5 liegt bei –80 °C als Tetramer (Abb. 16.114c) vor, das infolge der geringen Raumerfüllung von Cp bereits ab ca. –60 °C unter Al-Abscheidung disproportioniert, während die Spezies AlR mit den raumerfüllenderen Resten $C_5(CH_2Ph)_5$ bzw. $C_5H_2(SiMe_3)_3$ in Lösung monomer sind. AlR mit dem – zwar überladenen, aber nicht zur Elektronenrückgabe befähigten – Rest Si*t*Bu_3 bildet ein stabiles Tetrahedran Al_4R_4* ohne Neigung zur Dissoziation in Monomere. Entsprechendes gilt offensichtlich für das – aus sterischen Gründen nicht unter Bildung von (Abb. 16.114c) dimerisierende – Dialen Ar′Al=AlAr′ (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$; Dip = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$).



(d) **AlCp*** (e) **Cp*AlBR$_3$** (f) **Cp*Al$_6$P$_4$** (g) **Cp$^*_3$Al$_3$Z$_2$** (h) **(Cp*Al)$_4$Ni** (i) **Cp*Al(C$_4$H$_6$)**

Abb. 16.115

Die Al(I)-Verbindung :AlCp* wirkt als Lewis-basisches und nucleophiles Aluminylen, das sich gegenüber Metallen des d-Blocks wie CO oder PR_3 verhält und reduzierend wirkt. So wird AlCp* durch Addition an die Lewis-Säure $B(C_6F_5)_3$ stabilisiert (Bildung von Abb. 16.115e), greift P_4 nucleophil unter PP-Bindungsspaltung an (Bildung der Al(III)-Verbindung in Abb. 16.115f), liefert mit Ni(1,5-Cyclooctadien)$_2$ (S. 2174) einen analog $Ni(CO)_4$ gebauten $Ni_{(0)}$-Komplex (Abb. 16.115h) und addiert 2,3-Dimethylbutadien (Bildung der Al(III)-Verbindung (Abb. 16.115i)). Auffallenderweise reagieren Arsen und Antimon mit AlCp* zu den *closo*-Clustern (Abb. 16.115g) (2 × 3(E) + 3 × 2(AlCp*) = 12 = 2*n* + 2 Clusterelektronen; S. 1234) und nicht zu deren Dimeren (Abb. 16.115f) (als As- und Sb-Lieferanten setzt man die Cycloverbindungen $(ECMe_3)_4$ ein, die formal in 4 E und 4 CMe_3 (⟶ 2 CH_2=CMe_2 + 2 $HCMe_3$) zerfallen).

Alanylkationen, -radikale, -anionen $AlR_2^{+/\bullet/-}$. Die (formale) Addition von Organylkationen an das freie Elektronenpaar von :AlR führt zu instabilen Alanylkationen AlR_2^+, welche auch durch Dehalogenidierung von R_2AlX (X = Halogen) zugänglich sein sollten (Oxidationsstufe von Al in AlR_2^+: +III), die (formale) Addition von Organylradikalen bzw. -anionen an :AlR zu instabilen Alanylradikalen $AlR_2^\bullet$ bzw. -anionen :AlR_2^-, deren Dimerisierungsprodukte $R_2Al-AlR_2$ bzw. $R_2Al=AlR_2^{2-}$ darstellen (erstere sind bei raumerfüllendem R isolierbar (S. 1373), letztere bisher wenig untersucht; Oxidationsstufe von Al in $AlR_2^\bullet/AlR_2^-$: +II/+I):

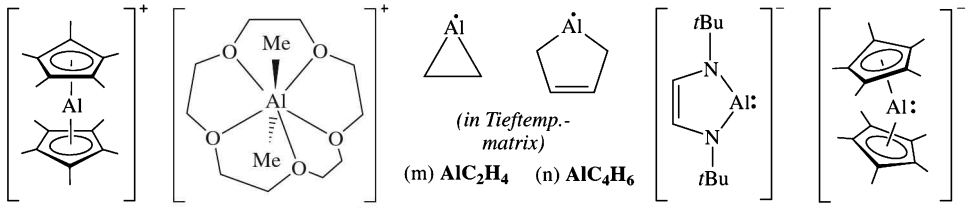
$$:\overset{+I}{Al}R \xrightarrow{+R^+} :\overset{+III}{Al}R_2^+ \xleftarrow{-X^-} \overset{+III}{R_2AlX}; \quad :\overset{+I}{Al}R \xrightarrow{+R^\bullet} :\overset{+II}{Al}R_2^\bullet \rightleftharpoons \frac{1}{2}\overset{+II}{Al_2R_4};$$

$$:\overset{+I}{Al}R \xrightarrow{+R^-} :\overset{+I}{Al}R_2^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\overset{+I}{Al_2R_4^{2-}}.$$

Silyl-Kationen, -Radikale und -Anionen $SiR_3^{+/\bullet/-}$ (S. 1143f) sind insgesamt leichter zugänglich als entsprechende Spezies des linken Periodennachbarn Al, weil in gleicher Richtung (i) das Elektronendefizit des Zentralelements wächst (zur Stabilisierung von AlR_2^+ sind Donoren notwendig), (ii) die Koordinationszahl des Zentralelements sinkt (eine Spaltung von $R_2Al-AlR_2$

erfordert raumerfüllendere Reste als die von $R_3Si-SiR_3$), (iii) die Elektronegativität des Zentralatoms abnimmt (AlR_2^- ist basischer und deshalb reaktiver als SiR_3^-).

Als Beispiele für isolierte Kationen AlR_2^+ seien $Cp_2{}^*Al^+$ (Abb. 16.116k) und Me_2Al (15-Krone-5)$^+$ (Abb. 16.116l) genannt (das Kation in Abb. 16.116k liegt dem aus (Al-Cp*)4 und Al_2Cl_6 zugänglichen Salz $[(\eta^5\text{-Cp}^*)_2Al]^+[\eta^1\text{-Cp}^*AlCl_3]^-$ zugrunde; das Kation in Abb. 16.116l weist pentagonal-bipyramidalen Bau auf mit $d_{AlC/AlO}$ = 2.00/2.13–2.26 Å und > MeAlMe = 178°). Die Isolierung von Radikalen $AlR_2^\bullet$ gelingt durch Kondensation eines Hochtemperaturgemischs aus Al-Atomen in Anwesenheit von Alkanen oder Alkenen zusammen mit viel Inertgas (das Radikal $AlH(CH_3)$ entsteht z. B. durch Insertion von Al in eine CH-Bindung von CH_4, das Radikal (Abb. 16.116m bzw. n) durch Addition von Al an die π-Bindungen von $CH_2{=}CH_2$ bzw. $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$). Offensichtlich spaltet das sterisch überladene Dialan $R_2{}^*Al{-}AlR_2{}^*$ (R* = Si*t*Bu$_3$) um 50 °C in Alkanen in geringem Ausmaß in Radikale $R_2{}^*Al^\bullet$ (S. 1374). Anionen AlR_2^- sind analog den homologen Spezies BR_2^- sehr reaktiv (basisch). Einige Befunde sprechen für die Möglichkeit einer Reduktion der Dialane $R_2Al{-}AlR_2$ (R = $CH(SiMe_3)_2$ bzw. Si*t*Bu$_3$) mit Alkalimetallen unter zwischenzeitlicher Bildung von AlR_2^-. Denkbar wäre die Isolierung von Salzen mit dem (−*t*BuNCH=CHN*t*Bu−)Si$^-$ bzw. $Cp_2{}^*Si$-isoelektronischen Anionen (Abb. 16.116o bzw. p).



(k) $(AlCp_2^*)^+$ (l) $[Me_2Al(Krone)]^+$ (m) AlC_2H_4 (n) AlC_4H_6 (o) $[Al(NR_2)_2]^-$ (p) $[AlCp_2^*]^-$

Abb. 16.116

Aminoaluminylene $AlNR_2$ sind als Aminoderivate der Organylaluminylene AlR wie letztere in Form von Donoraddukten zugänglich. Ein erstes derartiges Beispiel (siehe Geschichtliches auf Seite 1363) liefert die rote, in Aromaten gut und Alkanen schlecht lösliche, bis 150 °C metastabile, monomere Al(I)-Verbindung LAl (Abb. 16.117r) mit dem sterisch anspruchsvollen, eine Donorfunktion enthaltenden Rest:

$$L = [-R\ddot{N}{-}CMe{=}CH{-}CMe{=}\ddot{N}R \longleftrightarrow R\ddot{N}{=}CMe{-}CH{=}CMe{-}\ddot{N}R-]$$

(R = Dip = 2,6-*i*Pr$_2$C$_6$H$_3$)

(LAl ist gewinnbar nach: $LAlI_2 + 2\,K \longrightarrow LAl + 2\,KI$; Struktur: planar sechsgliederiger AlNCCCN-Ring mit d_{AlN} = 1.95 Å, ∢NAlN ca. 90°). Die hohe Schutzwirkung von L zeigt sich darin, dass etwa Verbindungen $LAlX_2$ (X = H, Me, Hal, OH, NH_2 usw.) selbst mit X = OH oder NH_2 kondensations- sowie dimerisierungsstabil sind; auch konnten durch Reaktion von $LAlI_2$ mit PhC≡CPh bzw. $Me_3SiC{\equiv}CSiMe_3$ in Anwesenheit von Kalium (Lsm. Toluol) erstmals Alacyclopropene (Abb. 16.117s) gewonnen werden. Das sehr reaktive Aluminylen (Abb. 16.117r) vermag sich in PP-Bindungen des weißen Phosphors unter Bildung des Al_2P_4-Clusters (Abb. 16.117t) einzulagern. Des weiteren ließen sich durch Reaktion von (Abb. 16.117r) mit den Aziden Ph_3SiN_3 und $BtpN_3$ (Btp = 2,6-Tip$_2$C$_6$H$_3$; Tip = 2,4,6-*i*Pr$_3$C$_6$H$_2$) erstmals ungesättigte Aluminiumverbindungen erzeugen, nämlich die mit Iminosilanen $R_2Si{=}NR$ (S. 1157) isoelektronischen, donorstabilisierten, blassgelben Iminoalane LAl=NSiPh$_3$ und LAl=NBtp (Abb. 16.117u) (Iminoalane oligomerisieren normalerweise (S. 1340); bzgl. der Struktur vgl. LGa=NBtp (S. 1411)). Das weniger überladene Azid Me_3SiN_3

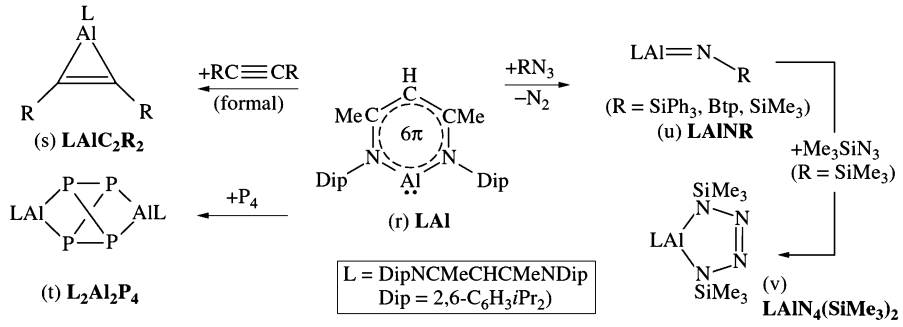


Abb. 16.117

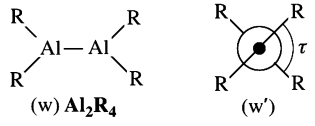
liefert mit LAl das [2 + 3]-Cycloaddukt $LAlN_4(SiMe_3)_2$ (s. Abb. 16.117v) des wohl intermediär gebildeten Iminoalans LAl=$NSiMe_3$ (Abb. 16.117u).

Oligoaluminiumorganyle und Derivate

Überblick. Erst Ende des 20. Jahrhunderts (ab 1988) (siehe Geschichtliches auf Seite 1363) wurde die Fähigkeit des Aluminiums zur Bildung (ungeladener und geladener) molekularer Clusterverbindungen Al_nR_p erkannt (R = Organyl, aber auch Silyl, Halogen, Alkoxy, Dialkylamino; *n* bisher 2–7, 12, 14, 22, 50, 69, 77; bzgl. des Begriffs Cluster vgl. S. 161). Eine Isolierung der niedrigwertigen, normalerweise rasch zu Aluminium und Al(III)-Verbindungen disproportionierenden Cluster Al_nR_p ($p : n < 3$) als metastabile Spezies erfordert allerdings sperrige Reste R wie $N(SiMe_3)_2$, $CH(SiMe_3)_2C(SiMe_3)_3$, $SitBu_3$, $Si(SiMe_3)_3$. Die Darstellung der Oligoaluminiumorganyle, -silyle, -amide (bzgl. der Halogenide vgl. S. 1348) erfolgt hauptsächlich im Zuge einer Metathese durch Reaktion von Organyl-, Silyl- bzw. Amid-Anionen mit Al(I)-halogeniden AlX in Lösung (X = Cl, Br, I; vgl. S. 1347). Hierbei wird die durch *n* ausgedrückte »Größe« der Al-Cluster u. a. durch die Geschwindigkeit der AlX-Disproportionierung in Al und Al_nHal_p sowie die Geschwindigkeit des Hal^-/R^--Austauschs bestimmt. Des weiteren führt die Enthalogenierung geeigneter Halogenalane R_2AlX bzw. $RAlX_2$ u. a. mit Alkalimetallen zu Al_nR_p (vgl. hierzu Bildung von Si_nR_p, S. 1149). Schließlich lassen sich in einigen Fällen durch Thermolyse kleinere in größere Al-Clusterverbindungen umwandeln. Die Strukturen, die den – als Zwischenstufen auf dem Wege von AlR zu Al_x und AlR_3 interpretierbaren – Spezies Al_nR_p zugrunde liegen, sind vielfach als – durch R abgesättigte – Ausschnitte aus elementarem Aluminium deutbar und gegebenenfalls mithilfe der Wade-Mingos'schen Regeln (S. 1071, 1235) erklärbar.

Aluminium(II)-Organyle und Derivate. Die Darstellung von luftempfindlichen Dialanen $(AlR_2)_2 = Al_2R_4$ (Abb. 16.118w) ($p : n$ in $Al_nR_p = 2$) erfolgt durch Dehalogenierung von R_2AlX (X = Cl, Br) mit Na, K oder $NaSitBu_3$, wobei sich die betreffenden Spezies bei Vorliegen raumerfüllender Reste R wie Dsi, Tip, R* isolieren lassen.

Was die Struktur betrifft, so sind die Al-Atome in Al_2R_4 planar von 2 R und 1 Al koordiniert, wobei der Winkel τ zwischen den R_2Al-Ebenen mit der Sperrigkeit von R (Dsi < Dip < R*) von 0° bis 90° anwächst (vgl. die Newman-Projektion (Abb. 16.118w')). In gleicher Rich-



R = $CH(SiMe_3)_2$ = Dsi *farblos*		2, 4, 6-$iPr_3C_6H_2$ = Tip *gelbgrün*	$SitBu_3$ = R* *rubinrot*
d_{AlAl}	2.65 Å	2.66 Å	2.75 Å
τ	8°	45°	90°

Abb. 16.118

tung verlängert sich der AlAl-Abstand (ber. für AlAl-Einfachbindung 2.60 Å) und es vertieft sich die Farbe des Dialans. Erwähnt sei noch das gelbe, fast planare, »halogenhaltige« Dialan (Ar′)IAl−AlI(Ar′) (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3; d_{AlAl} = 2.609 Å; AlAl-Einfachbindungen liegen hiernach im Bereich von ca. 2.60–2.75 Å).

Al_2Dsi_4 wirkt als Lewis-Säure und vermag – anders als sterisch überladenes Al_2R_4* – Lewis-Basen wie Br^-, H^-, Me^- unter Bildung von $Al_2R_4 \cdot D$ anzulagern. Das Anion $[iBu_3Al-AliBu_3]^{2-}$ des durch Reduktion von Al*i*Bu_3 mit Kalium in Hexan bei Raumtemperatur erhältlichen braunen Salzes $K_2Al_2iBu_6$ ist als zweifaches Donoraddukt $Al_2R_4 \cdot 2\,D$ von D = *i*Bu^- an das – in Substanz nicht zugängliche – Dialan *i*$Bu_2Al-AliBu_2$ zu klassifizieren. Des weiteren unterliegen die Dialane leicht einer Oxidation. Es werden etwa Chalkogenatome Y = O, S, Se, Te im Zuge der Reaktion von Al_2Dsi_4 mit Me_2SY (Y = O) bzw. Et_3PY (Y = S, Se, Te) in die AlAl-Bindung unter Bildung von $Dsi_2Al-Y-AlDsi_2$ insertiert.

Die Thermolyse des sterisch überladenen Dialans Al_2R_4* führt in Alkanen bei 50 °C unter reversibler Spaltung der AlAl-Bindung zum Alanyl-Radikal R_2*$Al^•$ (S. 1371) in sehr kleiner Gleichgewichtskonzentration (abfangbar mit H_2 oder I_2 unter Bildung von R_2*AlH, R_2*AlI) und zugleich unter irreversibler Spaltung einer AlSi-Bindung zum blaugrünen, bei Raumtemperatur metastabilen Dialanyl-Radikal R_3*$Al_2^•$ (nahezu planares $Si_2AlAlSi$- und lineares AlAlSi-Gerüst mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender Al−Al-Bindung von 2.54 Å). Bei 100 °C verwandelt sich R_3*$Al_2^•$ unter Eliminierung von R* (⟶ R_2*) in das schwarzgrüne, ebenfalls bei Raumtemperatur metastabile Cyclotrialanyl-Radikal R_4*$Al_3^•$ (Al_3-Ring mit zwei längeren Schenkeln (ca. 2.76 Å) und einer kürzeren Basis (2.70 Å); das Al-Atom an der Spitze der durch 5 Elektronen verknüpften 3 Al-Atome trägt 2 R*-Gruppen, s. Abb. 16.119).

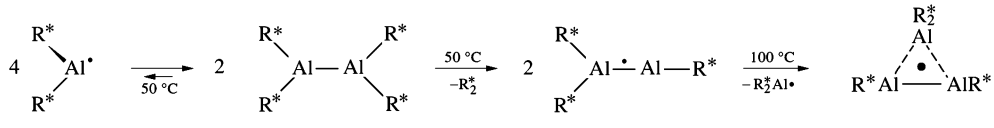


Abb. 16.119

Durch Reduktion mit Alkalimetallen in $MeOCH_2CH_2OMe$(DME) oder $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (TMEDA) lassen sich Al_2Dsi_4 bzw. Al_2Tip_4 – aber nicht Al_2R_4* – in die dunkelblauen, extrem luftempfindlichen Dialan-Radikalanionen $[R_2Al^{•-}AlR_2]^-$ mit kurzer, für eine Ordnung von 1.5 sprechenden AlAl-Bindungslängen von 2.53 bzw. 2.47 Å überführen (die Reduktion von Al_2Tip_4 ist mit einer Planarisierung des R_2AlAlR_2-Gerüsts verbunden; diese ist im Falle von Al_2R_4* sterisch unmöglich). Die weitere Reduktion der Radikalanionen sowie die Reduktion von Al_2R_4* führt offensichtlich zum reaktiven Alanyl-Anion R_2Al^- (aus $K(DME)_2^+Al_2Dsi_4^-$ mit K erzeugtes Dsi_2Al^- schiebt sich in die OMe-Bindung von DME ein; aus Al_2R_4* und K erzeugtes R_2*Al^- lässt sich mit Ph_3CH zu R_2*AlH protonieren). Ein Dialan-Dianion $[R_2Al=AlR_2]^{2-}$ ist wohl als Folge seiner Tendenz zur »Coulomb-Explosion« (S. 279) schwer zugänglich und bisher unbekannt (vgl. aber $[R_3Al-AlR_3]^{2-}$, S. 1366).

Aluminium(I)-Organyle und Derivate. Die Darstellung der luftempfindlichen, in nachfolgender Zusammenstellung aufgeführten tetrahedro-Tetraalane $(AlR)_4 = Al_4R_4$ ($p : n$ in $Al_nR_p = 1$), deren Al-Atome gemäß (Abb. 16.120x) die Ecken eines regulären Tetraeders einnehmen, erfolgt (i) durch Metathese von AlX (X = Cl, Br, I) in Et_2O/Toluol mit LiTsi, NaHsi, NaR*, $MgCp_2$*, (ii) durch Enthalogenierung von $TsiAlI_2$ bzw. Cp*$AlCl_2$ in THF mit K oder (iii) durch Thermolyse von Al_2R_4* (gleichzeitige Bildung von R_4*$Al_3^•$; s. oben).

In Al_4R_4 ist jedes Al-Atom an einer Al−R-Zweizentren- und an drei AlAlAl-Dreizentrenzweielektronenbindungen beteiligt (Elektronenpaare über den Flächenmitten), sodass jedem Al-Atom ein Elektronenoktett zukommt (in Abb. 16.120x′ sind die 3z2e-Bindungen durch gestri-

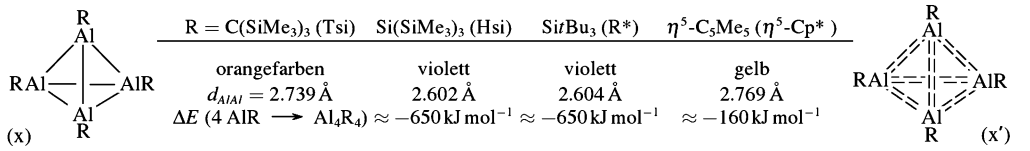


Abb. 16.120

chelte Dreiecke symbolisiert; die Abb. 16.120x gibt demgegenüber nur die Konnektivitäten wieder). Wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, liegen die AlAl-Abstände in Al_4Hsi_4 sowie Al_4R_4* im Bereich von Einfachbindungen (ber. 2.60 Å). Die größeren Abstände in Al_4Tsi_4 beruhen offensichtlich auf der vergleichsweise hohen Sperrigkeit der Tsi-Reste, die größeren Abstände in Al_4Cp_4* auf der Elektronenrückkoordination seitens der η^5-gebundenen Cp*-Reste. Mit wachsender AlAl-Bindungslänge hellt sich die Farbe der Verbindungen auf und erniedrigt sich die zur Spaltung von Al_4R_4 in 4 AlR-Einheiten aufzuwendende Energie. Während demgemäß Al_4R_4* (kurze AlAl-Abstände) bis 180 °C metastabil ist, liegt Al_4Cp_4* (lange AlAl-Abstände) in Lösung teilweise und in der Gasphase vollständig in AlCp* dissoziiert vor, wobei das gebildete Aluminylen AlCp* die Reaktivität des Tetrahedrans bestimmt (bezüglich einiger Reaktionsprodukte vgl. Abb. 16.115e, f, h, i). Allen Tetrahedranen ist die hohe Oxidationsempfindlichkeit gemeinsam: So bilden etwa die Chalkogene Heterocubane $R_4Al_4Y_4$ (Y = O, S, Se, Te; vgl. Abb. 16.112l).

Die Enthalogenierung des sterisch hoch-überladenen Alans Ar′AlI_2 mit KC_8 in Et_2O führt auf dem Wege über Ar′IAl−AlIAr′ (s. oben) zum Dialen (»Dialumen«) $(AlAr')_2 = Al_2Ar_2'$ ($p : n$ in $Al_nR_p = 1$), das sich allerdings bisher nicht als solches (Abb. 16.121y), sondern nur in Form seines [2+4]-Cycloaddukts (Abb. 16.121z) mit Toluol bzw. [2 + 2]-Cycloaddukts (Abb. 16.121z′) mit Bis(trimethylsilyl)acetylen isolieren ließ (letztere Addukte weisen kurze AlAl-Bindungen von 2.58 Å bzw. 2.49 Å auf).

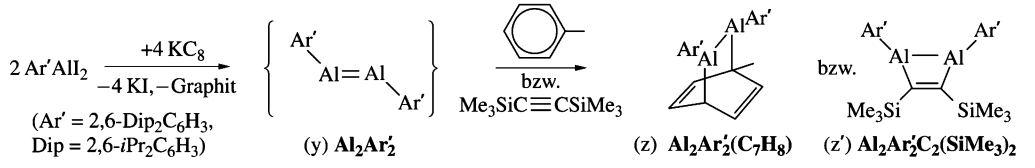


Abb. 16.121

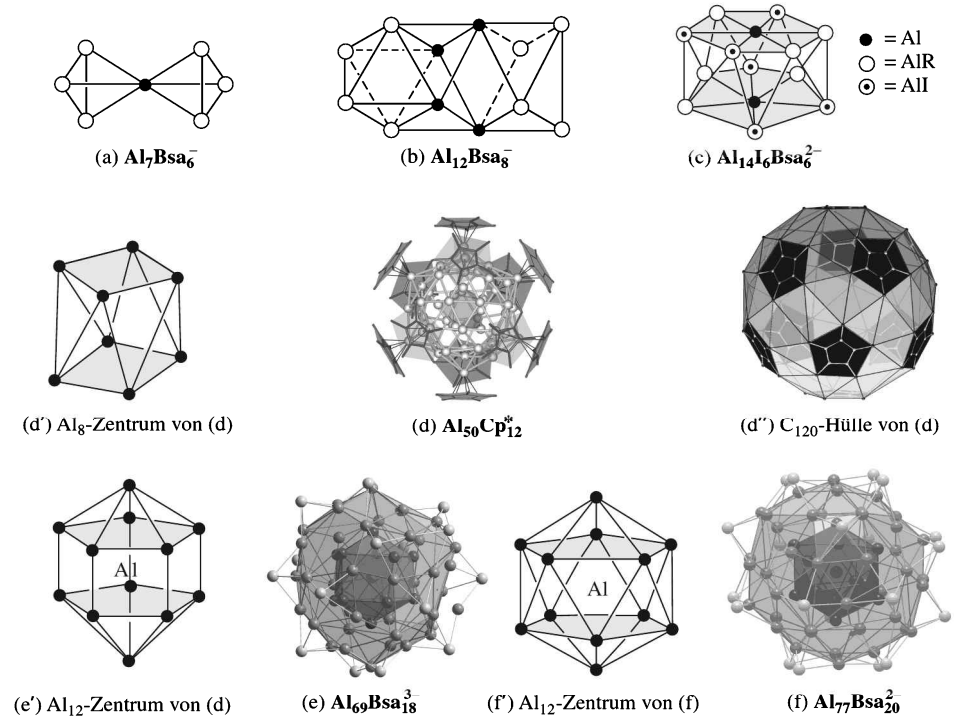
Offensichtlich bleibt hier eine Dimerisierung von Al_2Ar_2' zum Tetrahedran Al_4Ar_4' aus sterischen Gründen versagt. Das Dialen Ar′Al=AlAr′ enthält nach ab initio Berechnungen ein *trans*-abgewinkeltes planares CAlAlC-Gerüst mit kurzem, für eine Doppelbindung sprechendem AlAl-Abstand und ist hinsichtlich einer Spaltung in Aluminylene AlR′ vergleichsweise stabil (anders als im Falle von AlCp* erfährt AlAr′ durch die Al-gebundene Gruppe keine elektronische Stabilisierung; vgl. hierzu die Stabilität von Al_4R_4* hinsichtlich einer Spaltung in AlR*).

Im Zusammenhang mit den Al(I)-Organylen sei noch erwähnt, dass AlCl und Li*t*Bu in Et_2O/Toluol eine Verbindung liefert, die sich durch K/Na zu $[Al_6tBu_6]^{-\bullet}$ reduzieren lässt, und dass die Enthalogenierung von iBu_2AlCl mit K in Hexan dunkelrotes $[Al_{12}iBu_{12}]^{2-}$ liefert. Ersterem Anion kommen fast, letzterem exakt $(2n + 2)$ Gerüstelektronen zu, sodass gemäß den Wade'schen Regeln *closo*-Strukturen vorliegen (Oktaeder, Ikosaeder; vgl. $B_6H_6^{2-}$, $B_{12}H_{12}^{2-}$, S. 1265).

Aluminium(<I)-Organyle und Derivate. Darstellung. Die luftempfindlichen aluminiumreichen Verbindungen Al_nR_p ($n > p$), deren Al_n-Cluster durch eine Hülle von Bis(trimethylsilyl) amino-Gruppen R = $N(SiMe_3)_2$ (Bsa) geschützt sind, entstehen beim langsamen Zutropfen von LiBsa in Hexan zu unterschiedlich warmen Et_2O/Toluol-Lösungen von AlX. Und zwar bildet

sich aus AlCl bei −7 °C $Al_7Bsa_6^-$, bei 25 °C $Al_{12}Bsa_8^-$, bei 60 °C $Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$ und aus AlI bei 25 °C $Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$, bei 60 °C $Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$. Tropft man andererseits $MgCp_2$* in Heptan zu einer auf −78 °C gekühlten Lösung von AlBr in THF/Toluol (anstelle von Et_2O/Toluol) und belässt das Reaktionsgemisch 24 h bei −30 °C, so bildet sich nicht ausschließlich $Al_4(\eta^5\text{-Cp*})4$ (s. oben), sondern auch $Al_{50}(\eta^5\text{-Cp*})_{12}$ in hoher Ausbeute.

Die Strukturen der zentralen Al_n-Cluster von $Al_7Bsa_6^-$ (zwei Al_4-Tetraeder mit gemeinsamem Al-Atom), von $Al_{12}Bsa_8^-$ (zwei miteinander mehrfach verknüpfte, einseitig geöffnete Al_6-Oktaeder) und von $Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$ (zweifach-überkapptes hexagonales Antiprisma) sind in Abb. 16.122a, b, und c veranschaulicht. Die Al_n-Cluster der Spezies mit 50, 69 und 77 Al-Atomen sind gemäß Abb. 16.122d, e und f – anders als die mit 7, 12 und 14 Al-Atomen – nicht mehr ein-, sondern mehrschalig aufgebaut. Und zwar weist $Al_{50}Cp_{12}$* ein zentrales Al_8-Antiprisma auf (1. Schale Abb. 16.122d′), das von 30 Al-Atomen in Form eines Ikosidodekaeders mit 12 Fünfecks- und 20 Dreiecksflächen umgeben ist (2. Schale), wobei jede Fünfecksfläche von einer $(Al^-\eta^5\text{-Cp*})$-Einheit überdacht wird; die Al-Atome dieser 3. Schale bilden ihrerseits ein reguläres Ikosaeder (Abb. 16.122f′ ohne Al-Zentrum), die 60 Methylgruppen der 12 planaren Cp*-Reste eine Oberflächentopologie (d″), die an ein verzerrtes C_{60}-Fulleren (S. 1004) erinnert. Die mittleren Al−Al-Abstände nehmen hierbei von Schale zu Schale zu (Al_8/Al_8, Al_8/Al_{30}, Al_{30}/Al_{30}, Al_{30}/Al_{12}, Al_{12}/Al_{12}: mittlere Abstände 2.664/2.809/2.765/2.867/3.859 Å). Die 1. Schale der Cluster $Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$ bzw. $Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$ besteht aus einem Al-zentrierten zweifach-überkappten pentagonalen Prisma bzw. Antiprisma = Ikosaeder (vgl. Abb. 16.122e′ bzw. f′ sowie dunkle Schraffur in Abb. 16.122e bzw. f), die 2. Schale aus 38 bzw. 44 Al-Atomen (vgl.



(a) **$Al_7Bsa_6^-$** (b) **$Al_{12}Bsa_8^-$** (c) **$Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$**

(d′) Al_8-Zentrum von (d) (d) **$Al_{50}Cp^*_{12}$** (d″) C_{120}-Hülle von (d)

(e′) Al_{12}-Zentrum von (d) (e) **$Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$** (f′) Al_{12}-Zentrum von (f) (f) **$Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$**

Abb. 16.122 Strukturen von $Al_7Bsa_6^-$ (a), $Al_{12}Bsa_8^-$ (b), $Al_{14}I_6Bsa_6^{2-}$ (c), $Al_{50}Cp_{12}$* (d), $Al_{69}Bsa_{18}^{3-}$ (e) und $Al_{77}Bsa_{20}^{2-}$ (f), des weiteren der Bau der Al_8- und Al_{13}-Zentren (d′), (e′), (f′) der Cluster (d), (e), (f) sowie der C_{120}-Hülle (d″) des Clusters (d) (die $N(SiMe_3)_2$−(Bsa−) Gruppen der Cluster (a), (b), (c), (e), (f) sind übersichtlichkeitshalber nicht wiedergegeben, jedoch die C_5Me_5−(Cp*)-Gruppen des Clusters (d)).

helle Schraffur in Abb. 16.122e bzw. f) und die 3. Schale aus 18 bzw. 20 AlBsa-Gruppen. Im Gegensatz zu $Al_{50}Cp_{12}$* nehmen hier die Al−Al-Abstände nach außen hin ab. Erwähnt sei noch eine durch Reaktion von AlCl mit $SiCp_2$* bzw. von $SiCl_4$ und Al_4Cp_4* hervorgehende Clusterverbindung $SiAl_{14}Cp_6$*, in welcher die quadratischen Flächen eines Si-zentrierten Al_8-Würfels durch Al(η^5-Cp*)-Gruppen überkappt vorliegen.

Carbaalane leiten sich formal von Hydridoalanaten (noch unbekannt) durch isoelektronischen Ersatz einiger negativ-geladenen Al- gegen ungeladene C-Atome ab. Im Unterschied zu den homologen Carbaboranen $C_mB_nH_p$ (S. 1271), welche vielfach nur ein oder zwei C-Atome enthalten, ist in den Carbaalanen $C_mAl_nH_p$ das Verhältnis $m : n$ vergleichsweise groß; auch existieren letztere Spezies nur in Form von Derivaten, in welchen einige oder alle H-Atome durch andere Gruppen substituiert sind. Die Darstellung der meist farblosen, gelegentlich auch farbigen, mehr oder weniger luftempfindlichen und thermostabilen Carbaalane erfolgt in der Regel durch Hydroaluminierung von Diorganylalanylalkinen $R_2Al-C\equiv C-R$ mit Diorganylalanen R_2AlH (und anderen Alanen) bei gleichzeitiger Eliminierung von Triorganylalanen AlR_3, z. B.:

$$5\,Me_2Al-C\equiv C-Me \xrightarrow[-\,8\,AlMe_3]{+\,11\,Me_2AlH} \underset{(R' = CH_2Me,CH_2Ph)}{(AlMe)_8(CR')_5H} \quad \text{und} \quad 4\,Me_2Al-C\equiv C-Me \xrightarrow[-\,7\,AlMe_3]{+\,10\,Me_2AlH} \underset{(R' = CH_2Me)}{(AlMe)_7(CR')_4H_2}.$$

Abb. 16.123 veranschaulicht Strukturen einiger Carbaalane in schematischer und den Bau von $(AlMe)_8(CR')_5H$ ($R' = CH_2Me, CH_2Ph$) in realistischer Weise. In letzteren Verbindungen (Abb. 16.123a, a′) sind die Al-Atome an den Ecken eines verzerrten Würfels lokalisiert, dessen sechs Flächen durch fünf CR′-Gruppen und ein H-Atom überkappt werden ($d_{AlC/AlAl}$ = um 2.08/um 2.70 Å; ber. für Einfachbindungen: 2.07/2.60 Å). Der Al_8C_5-Elektronenmangelcluster weist $7 \times 2(AlMe) + 1 \times 1(AlHMe) + 5 \times 3(CR') = 30 = 2n + 4$ Clusterelektronen auf, sodass ihm gemäß der Wade-Mingo'schen Regeln (S. 1235) eine *nido*-Struktur zukommen sollte, d. h. eine Struktur, die sich von einem *closo*-Polyeder mit 14 Ecken (zweifach-überkapptes hexagonales Antiprisma; vgl. S. 1266), abzüglich einer Ecke, ableitet. Das Experiment bestätigt die Vorhersage (vgl. Abb. 16.123a′: eine der schraffierten Prismenflächen weist 5 statt 6 Atome auf). Man kennt auch Derivate, in welchen das H-Atom in $(AlMe)_8(CR')H$ gegen einen Alkinylrest C≡CR (R = Me, Ph) ersetzt vorliegt (dem Al_8C_6-Cluster kommen $8 \times 2(AlMe) + 5 \times 3(CR') + 1 \times 1(C + CR) = 32 = 2n + 4$ Clusterelektronen, also *nido*-Struktur zu, d. h. eine Struktur, die sich von einem gekappten *closo*-Polyeder mit 15-Ecken (dreifach-überkapptes hexagonales Antiprisma, vgl. S. 1266) ableitet). Der Al_7C_4-Cluster des Carbaalans $(AlMe)_7(CR')_4H_2$ (Abb. 16.123c) besitzt $5 \times 2(AlMe) + 2 \times 1(AlHMe) + 4 \times 3(CR') = 24 = 2n + 2$ Clusterelektronen, womit er eine *closo*-Struktur (Oktadekaeder; S. 1233) aufweist. Das Experiment bestätigt wieder die Vor-

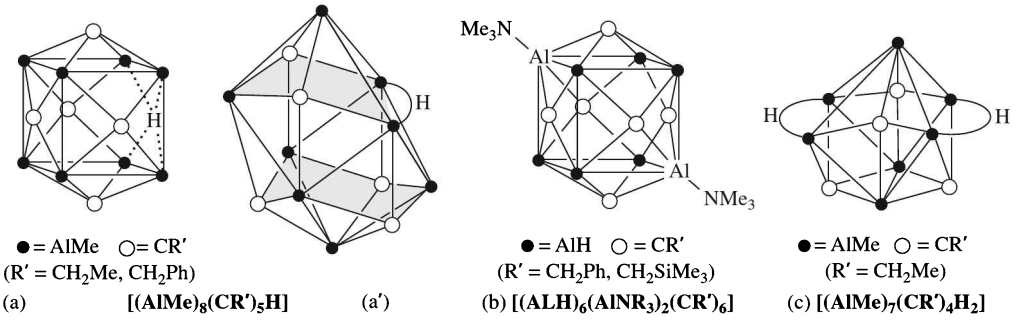


Abb. 16.123 Strukturen von $(AlMe)_8(CR')_5HP$ mit R′ = CH_2Me/CH_2Ph (a, a′), von $(AlH)_6(AlNMe_3)_2(CR')_6$ mit R′ = CH_2Ph/CH_2SiMe_3 (b) und von $(AlMe)_6(CR')_4H_2$ mit R′ = CH_2Me (c).

hersage. Die Struktur des Carbaalans $(AlH)_6(AlNMe_3)_2(CR')_6$ (Abb. 16.123b) lässt sich über die Wade-Mingos'sche Regeln weniger leicht deuten.

3 Das Gallium, Indium und Thallium

3.1 Die Elemente Gallium, Indium, Thallium

Geschichtliches. Entdeckt wurde Gallium im Jahre 1875 von Lecoq de Boisbaudran spektralanalytisch als Bestandteil einer bei Pierrefitte aufgefundenen Zinkblende (zwei neue violette Linien im Funkenspektrum). Im gleichen Jahre wurde es von ihm durch Elektrolyse des Hydroxids in alkalischer Lösung in elementarer Form gewonnen. Boisbaudran gab dem Element zu Ehren seines Vaterlandes Frankreich (lat. = Gallia) den Namen Gallium. Mit Gallium konnte erstmals eine von Mendelejev im Jahre 1869 getroffene Elementvorhersage (»Eka-Aluminium«) bestätigt werden. Auch »Scandium« (»Scandium«; gefunden 1879 von dem Schweden Nilson) und Germanium (»Eka-Silicium«; gefunden 1886 von dem Deutschen Winkler) wurde von Mendelejev vorausgesagt (man bezeichnet die drei Elemente Ga, Sc und Ge wegen ihrer Benennung nach Nationen scherzhaft die »patriotischen Elemente«). Auch Tc (Eka-Mn), Po (Eka-Te), Re (Dwi-Mn), Pa (Eka-Ta), Fr (Eka-Cs) gehören zu Mendelejevs vorausgesagten Elementen. – Das Element Indium, das 1863 als Bestandteil in einer Freiberger Zinkblende spektralanalytisch von F. Reich und Th. Richter entdeckt und durch Reduktion des Oxids mit Holzkohle in elementarer Form gewonnen wurde, hat seinen Namen von der indigoblauen Linie seines Flammenspektrums. – Die erstmalige Isolierung des von W. Crooks 1861 als Bestandteil im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik spektralanalytisch entdeckten Elements Thallium gelang C.-A. Lamy 1862 durch Elektrolyse des geschmolzenen Oxids. Das Element hat seinen Namen von der grünen Farbe, die seine Salze der Bunsenflamme geben: thallus (griech.) = grüner Zweig. Die grüne Spektrallinie spielt bei der Giftigkeit von Tl-Verbindungen (siehe Physiologisches) in der Gerichtsmedizin (»forensische« Chemie) und Giftkunde (»Toxikologie«) eine Rolle.

Physiologisches. Die Elemente Gallium und Indium (nicht essentiell für den Menschen) haben nach bisherigen Erkenntnissen keine schädigenden Wirkungen auf Mensch, Tiere und Pflanzen. – Thallium (nicht essentiell für den Menschen) und Thalliumverbindungen (Analoges gilt für den linken sowie rechten Periodennachbarn Hg sowie Pb und deren Verbindungen) sind für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen stark giftig (Gegenmittel beim Menschen u. a. Berliner Blau) und haben teratogene (säuglingsmissbildende) Wirkung. Bereits wenige mg Tl (MAK-Wert = $0.1\,mg\,m^{-3}$, berechnet auf Tl) rufen beim Menschen schleichende Vergiftungen hervor, die zu Haarausfall, Hautveränderungen, grauem Star, Nervenschwund, Neuralgien, Psychosen und – bei größeren Dosen – zum Tod führen. Das im Organismus in Form von Tl(I)-Salzen vorliegende Thallium wird über Nieren und Darm langsam ausgeschieden (Aufenthaltshalbwertszeit ca. 14 Tage), falls es sich nicht an bestimmten Stellen abgelagert hat (Anreicherung in Haaren, Haut).

3.1.1 Vorkommen

In der Natur findet sich Gallium nur in geringen Mengen stets vergesellschaftet mit Zink (namentlich in der Zinkblende mit bis zu 0.01 % Ga), Germanium (insbesondere in Germanit mit 0.1–1 % Ga) oder Aluminium (z. B. im Bauxit mit 0.003–0.01 % Ga). – Auch Indium kommt in der Natur selten – vergesellschaftet mit Zink – vor (angereichert in der Zinkblende). – Thallium, das weitestverteilte der Elemente Ga, In, Tl, findet sich in geringen Mengen in Form der Minerale »Avicennit« Tl_2O_3, »Lorandit« $TlAsS_2$ (= »$Tl_2S \cdot As_2S_3$«), »Vrbait« $TlAs_2SbS_5$ (= »$Tl_2S \cdot 2\,As_2S_3 \cdot Sb_2S_3$«) sowie »Crookerit« $(Cu,Tl,Ag)_2Se$ und vergesellschaftet mit Blei (z. B. in »Bleiglanz«), Rubidium (in Rb-haltigen Kaliummineralien), Zink (in »Zinkblende«) sowie Eisen (in »Pyriten«).

Isotope (vgl. auch Anh. III). Natürliches Gallium, Indium und Thallium besteht jeweils aus 2 Isotopen (homologes Aluminium ist ein Reinelement):

$$^{69}_{31}\mathrm{Ga}(60.1\,\%),\ ^{71}_{31}\mathrm{Ga}(39.9\,\%);\quad ^{113}_{49}\mathrm{In}(4.3\,\%),\ ^{115}_{49}\mathrm{In}(95.7\,\%);\quad ^{203}_{81}\mathrm{Tl}(29.5\,\%),\ ^{205}_{81}\mathrm{Tl}(70.5\,\%),$$

die für NMR-Untersuchungen genutzt werden $^{115}_{49}$In ist radioaktiv: β^--Strahler, $\tau_{½} = 6 \cdot 10^{10}$ Jahre). Die künstlichen Nuklide $^{67}_{31}$Ga (Elektroneneinfang, $\tau_{½} = 78.1$ Stunden), $^{72}_{31}$Ga (β^--Strahler, $\tau_{½} = 14.1$ Stunden), $^{111}_{49}$In (Elektroneneinfang, $\tau_{½} = 2.81$ Tage), $^{113}_{49}$In (metastabil, $\tau_{½} = 100$ Minuten) sowie $^{204}_{81}$Tl (β^--Strahler, $\tau_{½} = 3.81$ Jahre) dienen in der Tracer-Technik, $^{67}_{31}$Ga sowie $^{113}_{49}$In zudem in der Medizin.

3.1.2 Darstellung

Die Darstellung von Gallium erfolgt in der Technik hauptsächlich als Nebenprodukt der Produktion von Zink (S. 1749). In den durch Aufschluss von Bauxit mit Natronlauge gewonnenen, von $Fe(OH)_3$ durch Filtration befreiten und dann von $Al(OH)_3$ durch »Ausrühren« abgereicherten Laugen des »Bayer-Verfahrens« verbleibt Gallium als $NaGa(OH)_4$ in angereicherter Menge. Letztere Laugen werden der Bauxit-Aufschlussnatronlauge solange immer wieder zugeführt, bis der Galliumgehalt der Laugen bis auf 100–125 ppm angewachsen ist. Dann erfolgt die Darstellung des Elements durch Elektrolyse der Lauge bei 40–60 °C an rostfreien Eisenelektroden, wobei sich flüssiges Gallium am Gefäßboden ansammelt. Nach Waschen mit Salzsäure und Filtration durch poröse Keramiken fällt das Metall in 99.9–99.99 %-iger Reinheit an. Ultrareines Gallium für Halbleiter erhält man hieraus durch Vakuumdestillation, durch anodische Auflösung und kathodische Wiederabscheidung oder durch Zonenschmelzen.

Die Produktion von Indium erfolgt in der Technik fast ausschließlich als Nebenprodukt der Fabrikation von Zink (S. 1749). Das in den hierbei gebildeten Schlacken oder Röstgaren vorliegende Indium wird – nach Lösen in geeigneten Medien – u. a. durch Extraktion (z. B. mit Tributylphosphat) oder Fällung (z. B. als Phosphat) angereichert. Die Darstellung des Elements erfolgt dann durch Elektrolyse des Hydroxids oder geeigneter Salze.

Die Gewinnung von Thallium erfolgt in der Technik aus den Röstgasen von Zn- und Pb-Sulfiden, welche Tl als Tl_2O bzw. Tl_2SO_4 enthalten. Nach Auskochen der Gase mit verdünnter Schwefelsäure ($\longrightarrow$ Tl_2SO_4) lässt sich Tl^+ durch Fällung als TlCl (gegebenenfalls nach Abtrennung von Pb_2^+ als $PbSO_4$) isolieren. Reines Thallium kann dann nach Lösen von TlCl in Schwefelsäure durch Elektrolyse an Platin- oder rostfreien Eisenelektroden erhalten werden. Von gegebenenfalls beigemengtem Cadmium lässt sich Tl durch Herauslösen mit Quecksilber abtrennen.

3.1.3 Physikalische Eigenschaften und Strukturen

Gallium stellt ein silberweißes, hartes und sprödes Element dar, das kurz oberhalb Raumtemperatur bei 29.780 °C schmilzt und bei 2403 °C siedet. Es wird trotz seiner vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit ($5.77 \cdot 10^4\ \Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$) aufgrund einer Reihe von Eigenschaften (z. B. Strukturen, Schmelzverhalten) zu den Halbmetallen gezählt. Beim Schmelzen erfolgt wie beim Silicium, Germanium, Antimon, Bismut und Wasser eine Volumenkontraktion (Dichte für festes/flüssiges Ga = 5.907/6.1 g cm^{-3}). Gallium zeigt dabei eine große Tendenz zur Unterkühlung und kann demgemäß längere Zeit bei Raumtemperatur und darunter flüssig bleiben (s. unten bei Strukturen). Legierungen mit wenig Aluminiumgehalt sind infolge der Erniedrigung des Schmelzpunktes von Ga bei gewöhnlicher Temperatur flüssig.

Indium ist ein silberweißes, bleiähnlich-weiches, beim Verbiegen wie Zinn »schreiendes« Metall (Smp. 156.61 °C, Sdp. 2070 °C; Dichte 7.31 g cm^{-3}).

Thallium gleicht äußerlich (und zum Teil auch im chemischen Verhalten) seinem rechten Periodennachbarn, dem Blei: es ist weich und zäh, von bläulich-weißer Farbe, schmilzt bei 303.5 °C (Blei: 327.4 °C), siedet bei 1453 °C (Blei: 1751 °C), weist eine Dichte von 11.85 g cm^{-3} (Blei: 11.34 g cm^{-3}) und wie dieses eine dichteste Metallatompackung mit vergleichsweise großen Metall-Metall-Abständen auf (Thallium: 3.40 Å; Blei : 3.49 Å; gemäß der MM-Abstände betätigt Tl – als Folge relativistischer Effekte (S. 372) – nur ein Valenzelektron für Metallbindungen: Bildung von Tl^+ im Metallgitter).

Strukturen. Während die Borgruppenelemente Aluminium (kubisch-dichteste Metallatompackung: d_{AlAl} = 2.85 Å), Indium (innenzentrierte tetragonale Metallatompackung; d_{InIn} = 3.24 Å (4×), 3.36 Å (8×); vgl. Abb. 16.124, Ga-III) und Thallium (hexagonal-dichteste Metallatompackung; d_{TlTl} = 3.40 Å) unter normalen Bedingungen eine Struktur mit dichtester Atompackung aufweisen, kennt man von Bor (S. 1218) und Gallium jeweils mehrere Strukturen mit mehr oder weniger dichter Atompackung. Und zwar bildet Gallium mit α-, β-, γ-, δ-Ga vier Normaldruckmodifikationen (Ga-I), darüber hinaus drei Hochdruckmodifikationen (Ga-II, -III, -IV).

Das bei Raumtemperatur als thermodynamisch stabilste Normaldruckmodifikation auskristallisierende α-Gallium besitzt eine Schichtstruktur: und zwar liegen Doppelschichten (A, B in Abb. 16.124b) vom Typ des schwarzen Phosphors (S. 850) versetzt übereinander, wobei übernächste Doppelschichten gleiche Lagen aufweisen (Einzelschichtenfolge: A, B, C, D; A, B,

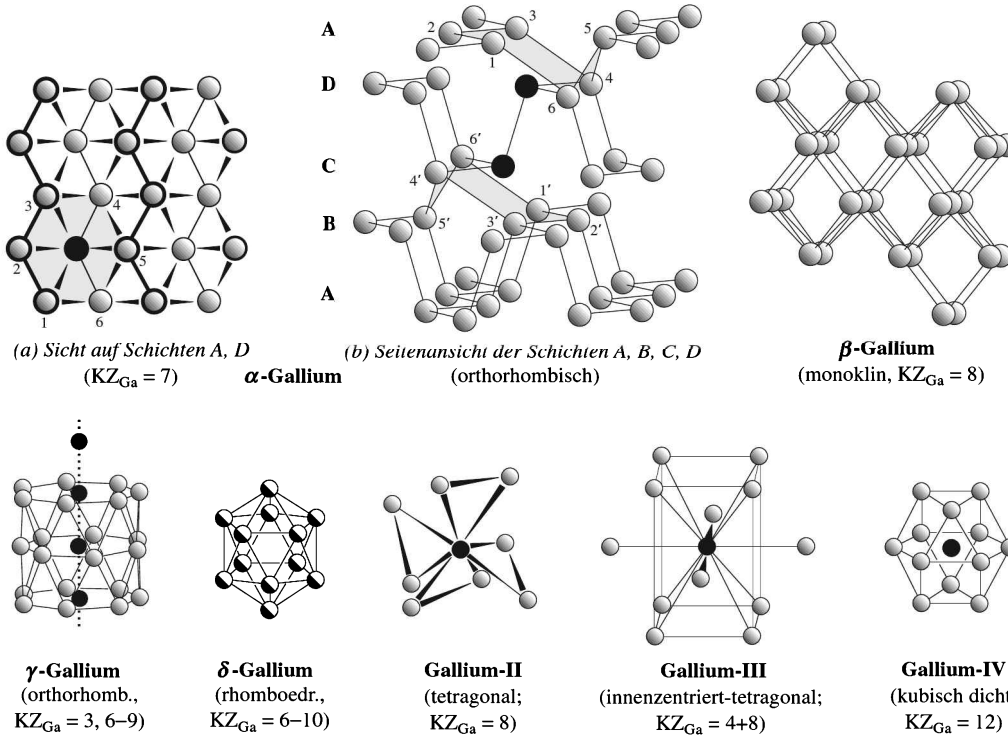


Abb. 16.124 Ausschnitte aus den Strukturen von α-, β-, γ- und δ-Gallium sowie von Gallium-II, -III und -IV (charakteristische Baueinheiten der Ga-Modifikationen sind durch dunkle Kugeln symbolisiert). In α-Ga liegen Doppelschichten aus parallel angeordneten Ga-Atom-Zick-Zack-Ketten vor (alle d_{GaGa} um 2.74 Å), wobei die untere (obere) Schicht einer Doppelschicht durch stärkere GaGa-Bindungen (d_{Ga_2} = 2.46 Å) mit der oberen (unteren) Schicht einer benachbarten Doppelschicht verknüpft ist (die Ga-Atome der Ga_2-Hantel sind jeweils durch 6 Ga-Atome (1–6, 1′–6′) koordiniert).

C, D; die zweite Doppelschicht C, D ist in Abb. 16.124b nur angedeutet). Hierbei sind die Bindungen innerhalb der Schichten A, B, C, D und zwischen den Schichten BC, DA schwächer (d_{GaGa} ca. 2.74 Å; vgl. hierzu Abb. 16.124a) als zwischen den Schichten AB, CD der erwähnten Doppelschichten ($d_{GaGa} = 2.46$ Å; in Abb. 16.124b durch dickere Linien angedeutet). Es liegen – anders beschrieben – Ga_2-Hanteln mit »kovalenter« GaGa-Bindung vor, wobei jedes Ga-Atom dieser Hantel an 6 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln (Abstände 2.70, 2.73, 2.79 Å) bzw. jede Ga_2-Einheit an 12 Ga-Atome anderer Ga_2-Hanteln »metallisch« gebunden ist. Die Abb. 16.124a bzw. b verdeutlichen die Koordinationssphären (grau unterlegte Ausschnitte, Ga-Atome 1–6) eines Ga-Atoms bzw. einer Ga_2-Hantel (schwarze Kugeln). Die Struktur von α-Ga lässt sich mit anderen Worten so beschreiben, als läge eine – durch Metallbindungen zusammengehaltene – Packung von Ga_2-Supermetallatomen vor. Beim Schmelzen von Gallium bleiben die Ga_2-Einheiten zunächst erhalten. Auch in der Gasphase liegen neben Ga-Atomen noch Ga_2-Moleküle in kleiner Gleichgewichtskonzentration vor (Entsprechendes gilt für Indium).

Die Struktur von β-Gallium, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −16.3 °C erhalten wird, erinnert an eine kubisch-primitive Metallatompackung (α-Polonium-Typ, S. 696), doch liegen gemäß Abb. 16.124 parallel angeordnete Ga-Zick-Zack-Atomketten nicht ausschließlich auf Deckung, sondern zum Teil auf Lücke nebeneinander, wobei jedes Ga-Atom eine Koordinationssphäre von [2 + 2 + 2 + 2] Ga-Atomen erhält ($d_{GaGa} = 2.688$, 2.766, 2.864, 2.919 Å). – In γ-Gallium, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −35.6 °C gewonnen wird, liegen parallel angeordnete Röhren aus miteinander verknüpften Ga_7-Ringen vor (Abb. 16.124), wobei die über GaGa-Bindungen verknüpften Röhren trigonal gepackt sind. Jede Röhre ist von einem linearen »Draht« aus Ga-Atomen zentriert; auch verlaufen in der Mitte von jeweils vier an den Ecken einer Raute lokalisierten Röhren zwei lineare Ga-Atomketten, die miteinander zu einer »Leiter« verknüpft sind. – δ-Gallium, das durch Kristallisation von unterkühltem fl. Ga bei −19.4 °C zugänglich ist, besteht aus verzerrten Ga_{12}-Ikosaedern (Abb. 16.124), die allerdings nicht wie in α-rhomboedrischem Bor über Zwei- und Dreizentren-Zweielektronenbindungen miteinander verknüpft, sondern über gemeinsame Ga-Atome miteinander anelliert vorliegen.

Unter den Hochdruckmodifikationen sind in Gallium-II, das bei 30 kbar/Raumtemperatur erhalten wird, alle Ga-Atome von jeweils acht Ga-Atomen im Abstand 2.783 Å in der in Abb. 16.124 veranschaulichten Weise umgeben (die Mitten der koordinierten Ga_2-Gruppen nehmen die Ecken eines Tetraeders ein). In Gallium-III, das bei 30 kbar/40 °C gewonnen wird, hat jedes Ga-Atom im Sinne des in Abb. 16.124 wiedergegebenen Ausschnitts acht zweitnächste, an den Ecken eines tetragonal-verzerrten Würfels lokalisierte Ga-Nachbarn im Abstand von 2.985 Å und vier nächste, Flächen des Würfels überkappende Ga-Nachbarn im Abstand von 2.813 Å. Bei sehr hohen Drücken konnte mit Gallium-IV noch eine Modifikation mit kubisch-dichtester Ga-Atompackung erzeugt werden (Koordinationszahl der Ga-Atome = zwölf; Abb. 16.124).

Das im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen T gebildete gasförmige Gallium (T = 1000–1100 °C), Indium (T = 850–950 °C) bzw. Thallium ($T < 850$ °C) besteht aus Trielatomen Ga, In bzw. Tl, die nach Abschrecken – zusammen mit viel Argon auf 10 K – als Reaktionspartner für gleichzeitig mit »ausgefrorene« anorganische oder organische Moleküle dienen können (die Ga-Atome di- und trimerisieren, die In-Atome dimerisieren teilweise im Zuge der Bildung der Tieftemperaturmatrix).

3.1.4 Chemische Eigenschaften und Verwendung

Gallium zeigt in seinem chemischen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem leichteren Gruppenhomologen, dem Aluminium. So ist es wie dieses an trockener Luft beständig (Bildung einer schützenden Oxidhaut) und verbrennt erst in reinem Sauerstoff unter hohem Druck mit heller Flamme wie Al (Bildung von Ga_2O_3). Mit Halogenen reagiert es demgegenüber bei Raumtem-

peratur oder beim Erwärmen rasch unter Bildung von Halogeniden GaX_3. Es ist wie Aluminium sowohl in Säuren (Bildung von Galliumsalzen Ga_3^+) als auch Basen (Bildung von Gallaten $Ga(OH)_4^-$) löslich. Oxidierende Säuren wie Salpetersäure machen es passiv. In Wasser ist es wegen einer wasserunlöslichen $Ga(OH)_3$-Schutzhaut ($L = 5 \cdot 10^{-37}$) nicht löslich. Legierungen des Galliums mit wenig Aluminium, die flüssig sind, zersetzen sich in Wasser fast so heftig wie Natrium. In der Spannungsreihe (vgl. S. 1399) steht Gallium ($E^\circ = -0.529\,V$) deutlich unter seinem Gruppenhomologen, dem Aluminium ($E^\circ = -1.676\,V$), und etwa in der Nähe seines linken Periodennachbarn, des Zinks ($E^\circ = -0.763\,V$).

Indium verändert sich wie Aluminium und Gallium an der Luft bei Raumtemperatur nicht (Bildung einer schützenden Oxidhaut), während es bei hoher Temperatur mit blauer Flamme zum Oxid In_2O_3 verbrennt. Mit Halogenen setzt es sich demgegenüber leicht zu Trihalogeniden InX_3 um. Zum Unterschied von Al und Ga löst sich In nicht in siedenden Ätzalkalien. In der Spannungsreihe steht Indium ($E^\circ = -0.338\,V$) unter dem Gallium ($E^\circ = -0.529\,V$); es ist also edler als Ga (vgl. S. 1399).

Thallium oxidiert sich an feuchter Luft oberflächlich; bei höheren Temperaturen verbrennt es mit schöner grüner Flamme zum Oxid Tl_2O. Mit Halogenen verbindet es sich bei Raumtemperatur, mit Schwefel, Selen und Tellur erst beim Erwärmen. Von luftfreiem Wasser wird Thallium nicht, von lufthaltigem langsam und von Alkoholen rasch angegriffen (Bildung von TlOH bzw. TlOR). In Salpetersäure löst es sich rasch, mit Salzsäure reagiert es wegen der Schwerlöslichkeit von TlCl nur langsam. In Alkalilaugen ist es unlöslich. In der Spannungsreihe steht Thallium ($E^\circ = -0.336\,V$ für Tl/Tl^+) nahe bei Indium ($E^\circ = -0.338\,V$ für In/In^{3+}); es ist also vergleichbar edel wie In (S. 1399).

Verwendung. Gallium (Weltjahresproduktion: 60–80 Tonnen) wird überwiegend in der Halbleitertechnologie genutzt. Besonders wichtig ist die mit Germanium isoelektronische, zu den $A^{III}B^V$-Halbleitern zählende Verbindung Galliumarsenid GaAs (Smp. 1237 °C; wegen des As-Gehalts giftig) für Laserdioden (GaAs vermag Elektrizität in kohärentes Licht zu verwandeln), lichtemittierende Dioden (LED-Anzeigen), Transistoren und zum Dotieren anderer Halbleiter (Näheres S. 1672). Durch Mn^{2+}-Ionen aktiviertes $MgGa_2O_4$ dient als hellgrün strahlender Leuchtstoff (Aktivierung durch UV-Licht; vgl. Xerox-Kopierer). Die Legierung V_3Ga ist ein Supraleiter (Sprungtemperatur 16.8 K). Flüssiges elementares Ga (gegebenenfalls mit Spuren Al) wird als Thermometerflüssigkeit (Messbereich −15 bis 200 °C), Sperrflüssigkeit, Wärmeaustauscher in Kernreaktoren und für Lampenfüllungen (anstelle von Hg; ergibt ein an blauen und roten Strahlen reiches Licht) verwendet.

Indium (Weltjahresproduktion: 100 Tonnenmaßstab) wird in niedrigschmelzenden Legierungen mit Cd, Zn, Cu, Pb, Bi (Smp. 50–100 °C) für Sicherheitsschaltungen, Thermostaten, Sprinkleranlagen, Lötmittel (z. B. beim Herstellen von Transistorverbindungen) verwendet. In der Halbleitertechnologie nutzt man InP, InAs und InSb ($A^{III}B^V$-Halbleiter) für Hoch- und Niedertemperaturtransistoren, Thermistoren, Photoleiter. In den Kernreaktoren wird Indium wegen seines hohen Elektroneneinfangquerschnitts für Brennstäbe verwendet. Durch Eindiffusion von In in manche Metalle bei 180 °C erzeugt man Metallschutzschichten, die gegen organische Säuren, Salzlösungen, Erosionen und Abrasion beständig sind (»Indium-Plattierung«).

Thallium (Weltjahresproduktion: 5 Tonnenmaßstab) besitzt nur geringe technische Bedeutung. Es kann zur Erzeugung von monochromatischem grünem Licht sowie als flüssiges »Amalgam« für Kältethermometer (Messbereich bis −60 °C) und Schalter bei arktischen Temperaturen genutzt werden. TlCl und TlBr dienen als optische Fenster in der IR-Technik, da die Halogenide auch für langwelliges IR-Licht durchlässig sind. Teiloxidiertes Tl_2S (»Thallofid«) kann statt Selen in Photozellen eingesetzt werden. Thalliumformiat und -malonat haben Verwendung bei der Trennung geringer Mengen an Mineralen aufgrund ihrer Dichte oder bei der Dichtebestimmung von Mineralen gefunden: eine gesättigte Lösung gleicher Mengen beider Salze (»Clerici-

Lösung«) weist eine Dichte von 4.324 g cm^{-3} bei 20 °C und entsprechend kleinere Dichten bei Verdünnung auf. Der Einsatz von Thalliumverbindungen als Mittel gegen Haarausfall ist wegen der Giftigkeit aufgegeben worden. Tl_2SO_4 findet in einigen Ländern als Ratten- und Mäusegift (»Zelig«) sowie als Schädlingsbekämpfungsmittel (»Rhodentizide«; zur Erkennung blau gefärbt) Anwendung.

3.1.5 Allotrope und ionogene Formen von Gallium, Indium, Thallium. Trielide

Überblick

Allotrope. Gemäß dem auf S. 1379 Besprochenen bildet insbesondere Gallium unter den schwereren Trielen Al, Ga, In, Tl hochmolekulare, polymorphe Modifikationen, die sich in der Anordnung ihrer Atombestandteile im Raum unterscheiden, aber in einigen Formen auch allotrope Untereinheiten wie Hanteln, Drähte, Röhren bzw. Ikosaeder aus Ga-Atomen erkennen lassen. Die Möglichkeit der Existenz einer aus Al_{12}-Ikosaedern aufgebauten Aluminiummodifikation wird diskutiert (vgl. $Al_{22}Br_{20}$, S. 1349).

Kationen. In kationischer Form E_n^{p+} existieren Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen E_nX_m (Ga^+, In^+, Tl^+) und EX_3 (Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}) mit elektronegativem X (z. B. Halogen). So enthalten EX bzw. EX_3 Kationen E^+ bzw. E^{3+} (in Wasser liegen Hydrate vor) und GaY (Y = S, Se, Te), InY (Y = S, Se) die Ionen-Kationen $E_2^{4+}Ga_2^{4+}$ und In_2^{4+} mit GaGa- bzw. und InIn-Bindung; auch weist $In_4Y_3 \mathrel{\widehat{=}} In^+In_3Y_3^-$ (Y = Se, Te) neben In^+ acyclische, durch Y_2^- komplexierte gewinkelte Kationen $In_3^{5+} = In{-}In{-}In^{5+}$ und In_5S_4 durch S^--komplexierte, indiumzentriert-tetraedrisch gebaute Kationen In_5^{8+} auf. Indiummolybdat $In_{11}Mo_{40}O_{62}$ enthält Kationen In_5^{7+} sowie In_6^{8+} (lineare Ketten; d_{InIn} um 2.65 Å), die in Kanälen zwischen kondensierten Hexamolybdat-Clustern eingebaut liegen.

Anionen. In anionischer Form E_n^{p-} existieren die Triele Ga, In, Tl – extrem formuliert – in binären Alkali- und Erdalkalimetallgalliden, -indiden und -thalliden M_mE_n, wobei nicht übersehen werden sollte, dass man sich mit der Betrachtung der betreffenden »Zintl-Phasen« (S. 1069) dem Gebiet der intermetallischen Phasen nähert.

Gallide, Indide, Thallide

Wie der Anmerkung[34], welche bisher strukturell charakterisierte Alkali- und Erdalkalimetallaluminide, -gallide, -indide und -thallide formelmäßig wiedergibt, zu entnehmen ist, existieren wie im Falle der Boride (S. 1222) einige M- und E-reiche Phasen (z. B. $Li_{13}In_3$, $Li_{22}Tl_5$, Na_6Tl, K_3Ga_{13}, $RbGa_7$, $CsGa_7$, M^IE_4, $MgIn_5$, $M^{II}E_4$) und viele Phasen M_mE_n im Bereich $4/1 > m/n > 1/4$ (Zusammensetzung vielfach exakt oder ungefähr M_3E, M_2E, $M_{1.5}E$, ME, $ME_{1.5}$, ME_2, $ME_{2.5}$, ME_3; Trielide von Be sowie Aluminide von Na, K, Rb, Cs sind unbekannt). Darüber hinaus kennt man eine Reihe von Trieliden, in welchen mehrere Sorten von Kationen M^+ bzw. M^{++} (bzw. auch

[34] Einige strukturell charakterisierte Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n (E = Al, Ga, In, Tl; Phasen, die nur thermoanalytisch nachgewiesen wurden, blieben unberücksichtigt). Aluminide: Li_9Al_4, Li_3Al_2, LiAl, $LiAl_3$. – $Mg_{17}Al_{12}$, $Mg_{23}Al_{30}$, Mg_2Al_3, $MgAl_2$. – Ca_8Al_3, $Ca_{13}Al_{14}$, $CaAl_2$, $CaAl_4$. – Sr_8Al_7, Sr_5Al_9, $SrAl_2$, $SrAl_4$. – Ba_4Al_5, $Ba_7Al_{13.3}$, Ba_3Al_5, $BaAl_2$, $BaAl_4$. – Gallide: Li_2Ga, Li_3Ga_2, Li_5Ga_4, LiGa, Li_5Ga_9, Li_2Ga_7. – $Na_{22}Ga_{39}$, Na_7Ga_{13}, $NaGa_4$. – K_2Ga_3, KGa_3, K_3Ga_{13}. – Rb_2Ga_3, $RbGa_3$, $RbGa_7$. – Cs_8Ga_{11}, $CsGa_3$, $CsGa_7$. – Mg_5Ga_2, Mg_2Ga, MgGa, $MgGa_2$, Mg_2Ga_5. – Ca_8Ga_3, $Ca_{28}Ga_{11}$, Ca_5Ga_3, $Ca_{11}Ga_7$, CaGa, $CaGa_2$, $CaGa_{2.4}$, $CaGa_4$. – Sr_8Ga_7, $SrGa_2$, $SrGa_4$. – Ba_8Ga_7, $Ba_4Ga_6 \cdot BaH_2$, $BaGa_2$, $BaGa_4$. – Indide: $Li_{13}In_3$, Li_2In, Li_3In_2, Li_5In_4, LiIn. – Na_2In, NaIn, $Na_7In_{11.8}$, $Na_5In_{7.5}$, $Na_5In_{9.2}$. – K_8In_{11}, $K_{21.3}In_{39.7}$, $K_{17}In_{41}$, KIn_4. – Rb_8In_{11}, Rb_2In_3, $RbIn_4$. – Cs_8In_{11}, Cs_2In_3, $CsIn_3$. – Mg_3In, Mg_5In_2, Mg_2In, MgIn, $MgIn_3$, $MgIn_5$. – Ca_8In_3, Ca_2In, $CaIn_2$. – $Sr_{28}In_{11}$, Sr_5In_3, $Sr_{11}In_7$, Sr_3In_5, SrIn, $SrIn_2$, $SrIn_3$, Sr_3In_{11}, $SrIn_4$. – BaIn, $BaIn_2$, $BaIn_4$. – Thallide: $Li_{22}Tl_5$, Li_3Tl, Li_5Tl_2, Li_2Tl, LiTl. – Na_6Tl, Na_2Tl, NaTl, $NaTl_2$. – $K_{10}Tl_7$, KTl, K_8Tl_{11}, K_5Tl_{11}. – Rb_8Tl_{11}, $Rb_{15}Tl_{27}$, $Rb_{17}Tl_{41}$. – CsTl, Cs_8Tl_{11}, $Cs_{15}Tl_{27}$. – Mg_5Tl_2, Mg_2Tl, MgTl. – Ca_3Tl, CaTl, $CaTl_3$. – Sr_5Tl_3H, SrTl, $SrTl_2$. – $BaTl_2$, $BaTl_3$.

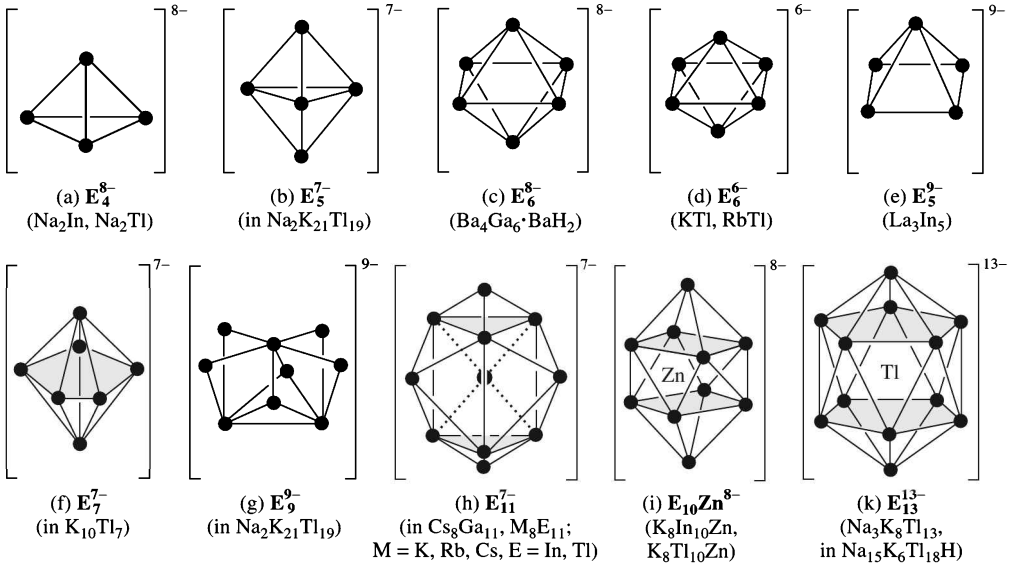
M^{+++}) vorliegen und/oder in welchen einige Trielatome durch andere Elementatome ersetzt sind (s. unten).

Die Bildungstendenz der Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n geht wohl auf den Elektronenmangel der Triele E (Al, Ga, In, Tl, aber auch B) in der p-Außenschale zurück, der durch Elektronenübertragung von M auf die Triele mehr oder weniger behoben wird. Dabei müssen anionische Trielcluster oder -netzwerke naturgemäß mehr negative Ladungen tragen als typgleiche, isovalenzelektronische anionische Tetrelcluster oder -netzwerke (S. 1165; z. B. $Ge_4^{4-} \longrightarrow Ga_4^{8-}$).

Die Stabilisierung der resultierenden hohen negativen Ladungen erfordert »gute« Kristallstrukturen, in welchen die anionischen Trielcluster oder Trielnetzwerke zusammen mit den Gegenkationen bzw. Mischungen von Gegenkationonenen den zur Verfügung stehenden Raum effizient ausfüllen (Lösungen der Trielide M_mE_n mit polyedrischen En-Anionen in donorhaltigen Medien konnten wegen der hohen Ladungen der Anionen – anders als solche der Tetrelide – bisher nicht gewonnen werden; offensichtlich liegen aber in Schmelzen aus Alkalimetallen und Trielen Trielclusteranionen vor).

Strukturen. In den Trieliden M_mE_n liegen die Trielatome teils isoliert. vor (metallreiche Verbindungen), teils bilden sie kleinere bis größere Cluster oder Clusterverbände bzw. auch Ketten, Schichten oder Raumnetze.

Polyedrische Clusteranionen. Isoelektronisch mit den tetraedrisch gebauten Tetraclusteranionen Si_4^{4-}, Ge_4^{4-}, Sn_4^{4-}, Pb_4^{4-} (S. 1165) sind die ebenfalls tetraedrisch strukturierten Trielclusteranionen E_4^{8-} (Abb. 16.125a), die den M_2^IE-Phasen Na_2In und Na_2Tl, darüber hinaus – neben anionisch geladenen E_3-Ringen (vgl. hierzu B_3^-, S. 1323) – auch den $M_8^{II}E_7$- ($\approx M^{II}E$-)Phasen Sr_8Al_7, Sr_8Ga_7 und Ba_8Ga_7 zugrunde liegen. Clusteranionen E_n mit mehr als 4 Trielatomen ($n > 4$) weisen gemäß den Wade'schen Regeln *closo*-Strukturen auf, sofern $(2n + 2)$ Clusterelektronen vorliegen (vgl. S. 1235). Da jedes Trielatom ein Elektron und der gesamte E_n-Cluster somit n Elektronen dem Cluster beisteuert (die zwei weiteren Elektronen der Trielatome bleiben als s-Elektronenpaare unberücksichtigt), kommen den betreffenden *closo*-Clustern jeweils $(2n + 2 - n) = (n + 2)$ negative Ladungen zu. (Trielatetrahedrane benötigen – wie die Exis-



(a) $\mathbf{E_4^{8-}}$ (Na_2In, Na_2Tl)
(b) $\mathbf{E_5^{7-}}$ (in $Na_2K_{21}Tl_{19}$)
(c) $\mathbf{E_6^{8-}}$ ($Ba_4Ga_6{\cdot}BaH_2$)
(d) $\mathbf{E_6^{6-}}$ (KTl, RbTl)
(e) $\mathbf{E_5^{9-}}$ (La_3In_5)
(f) $\mathbf{E_7^{7-}}$ (in $K_{10}Tl_7$)
(g) $\mathbf{E_9^{9-}}$ (in $Na_2K_{21}Tl_{19}$)
(h) $\mathbf{E_{11}^{7-}}$ (in Cs_8Ga_{11}, M_8E_{11}; M = K, Rb, Cs, E = In, Tl)
(i) $\mathbf{E_{10}Zn^{8-}}$ ($K_8In_{10}Zn$, $K_8Tl_{10}Zn$)
(k) $\mathbf{E_{13}^{13-}}$ ($Na_3K_8Tl_{13}$, in $Na_{15}K_6Tl_{18}H$)

Abb. 16.125

tenz von Verbindungen E_4R_4 lehrt (S. 1810, 1374) – nur $2n$ Clusterelektronen, doch sind Phasen M^IE bzw. $M^{II}E_2$, die tetraedrisch gebaute Anionen E_4^{4-} enthalten, bisher unbekannt; vgl. hierzu anionische Trielatomnetzwerke). Trigonal-bipyramidales *closo*-Tl_5^{7-} (Abb. 16.125b) findet sich in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ (s. unten), oktaedrisches *closo*-Ga_6^{8-} bzw. *closo*-Tl_6^{8-} (Abb. 16.125c) in $Ba_4Ga_6 \cdot BaH_2$ (H^- zentrierter Tetraeder aus Ba_2^+-Ionen) bzw. $Na_{14}K_6Tl_{18}M$ (M = Mg, Zn, Cd, Hg; s. unten) und zweifach-überkapptes pentagonal-antiprismatisches *closo*-Tl_{12}^{14-} in $Na_3K_8Tl_{13}$ $\widehat{=}$ $[Na^+]_3[K^+]_8[Tl^+][Tl_{12}]^{14-}$, wobei in letzterer Zintl-Phase das Tl^+-Gegenion das Tl_{124}^{1-}-Polyeder zentriert, was zum Tl_{13}^{13-}-Cluster (Abb. 16.125k) führt (in $Na_{15}K_6Tl_{18}H$ liegen nebeneinander Na^+-zentrierte Tl_{12}^{14-}- und H^+-zentrierte Tl_6^{8-}-Cluster, in der erwähnten $Na_{14}K_6Tl_{18}M$-Phase M^{2+}-zentrierte Tl_{12}^{14-}-Cluster neben leeren Tl_6^{8-}-Clustern vor).

Clusteranionen E_{10}^{12-} mit zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatischer Struktur sind bisher unbekannt; doch finden sich entsprechend gebaute – wegen Elektronenmangels gestauchte – Cluster E_{10}^{10-} in $K_8E_{10}Zn$ $\widehat{=}$ $[K^+]_8[Zn^{2+}][E_{10}]^{10-}$ (E = In, Tl), wobei das Zn^{2+}-Gegenion die Polyeder zentriert, sodass also $E_{10}Zn^{8-}$Cluster (Abb. 16.125i) resultieren. In ähnlicher Weise sind auch die in MTl $\widehat{=}$ M_6Tl_6 (M = K, Cs, Rb) bzw. in $K_{10}Tl_7$ vorliegenden oktaedrisch bzw. pentagonal-bipyramidal gebauten Cluster Tl_6^{6-} (d) bzw. Tl_7^{7-} (Abb. 16.125f) gestaucht, während das in La_3In_5 aufzufindende quadratisch-pyramidale Clusteranion In_5^{9-} (Abb. 16.125e) wegen seines Elektronenüberschusses *nido*-strukturiert ist ($2n+4$ Clusterelektronen $\widehat{=}$ entkapptes Oktaeder).

Die Strukturen der in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ aufgefundenen Clusteranionen Tl_9^{9-} (Abb. 16.125g) bzw. der in den $M_8^IE_{11}$-Phasen[34] (Cs_8Ga_{11}, K_8In_{11}, Rb_8In_{11}, Cs_8In_{11}, K_8Tl_{11}, Rb_8Tl_{11}, Cs_8Tl_{11}) aufgefundenen Clusteranionen E_{11}^{7-} (Abb. 16.125h) sind weniger einsichtig. Das neben Tl_5^{7-} (s. oben) in $Na_2K_{21}Tl_{19}$ (s. oben) vorliegende Anion Tl_9^{9-} leitet sich formal vom Anion Tl_{133}^{1-} (Abb. 16.125k) durch Entfernen von vier benachbarten Tl^--Ionen ab (z. B. rechts oben), wodurch das zuvor den Cluster zentriertende Tl-Atom freigelegt wird. E_{11}^{7-} in M_8E_{11} resultiert formal aus *closo*-E_9^{11-} (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch) durch Überkappen der beiden Prismen-Dreiecksflächen mit Tl^+ unter – zur Anionenverzerrung führenden – Abgabe von zwei Elektronen. Tatsächlich gehören die paramagnetischen M_8E_{11}-Phasen im Sinne der Formulierung $M_7E_{11} \cdot M^+ \cdot e^-$ zu den metallischen Salzen. Eine Bindung des überschüssigen Elektrons kann durch Ersatz eines E- gegen ein isoelektronisches Hg-Atom erfolgen ($Hg \longrightarrow Hg^-$), das in der diamagnetischen Phase $K_8In_{10}Hg$ eine trigonal-prismatische Position einnimmt, oder durch ein Halogenatom X = Cl, Br, I ($\longrightarrow X^-$), das in den diamagnetischen Phasen $M_8E_{11}X$ einen Hohlraum zwischen den E_{11}^{7-}-Clusteranionen besetzt. Die Verbindung Cs_8Tl_8O (gewinnbar aus Cs, Tl, Cs_2O bei 500 °C) enthält im Sinne der Formulierung $[OCs_8]^{6+}Tl_8^{6-}$ zweifach mit Cs überkappte OCs_6-Oktaeder sowie Clusteranionen Tl_8^{6-} mit zweifach-*trans*-überkappten Tl_6-Oktaedern $(8(Tl) + 6(e^-) = 14 = 2n - 2$ Clusterelektronen; vgl. S. 1234).

Verbände polyedrischer Trielclusteranionen. In einer Reihe von Phasen M_mE_n sind die Ep-Polyeder direkt oder über E-Atome bzw. E_2-Gruppen zu zwei- oder dreidimensionalen Clusteranion-Verbänden verknüpft, deren Lücken durch die Kationen besetzt sind. So bilden *closo*-E_6^{8-}-Ionen nach (formal oxidativer) Überführung in E_6^{4-}-Ionen Schichten miteinander über Ecken verbundener Oktaeder $[E_6^{4-}]_x$, welche etwa in den $M_2^IE_3$-Phasen[34] Rb_2Ga_3, Rb_2In_3 und Cs_2In_3 aufgefunden werden (vgl. hierzu die Raumstruktur von

$[B_6^{2-}]_x$ der Zintl-Phasen MB_6 mit M = Ca, Sr, Ba; S. 1224). Des Weiteren findet man in der $M_2^IE_7$-Phase[34] Li_2Ga_7 über Ga_2 verknüpfte Schichten miteinander verknüpfter Ga_{12}-Ikosaeder, in den M^IE_7-Phasen[34] $RbGa_7$, $CsGa_7$ über Ga zu Schichten verknüpfte Ga_{12}-Ikosaeder sowie in den M^IE_3-Phasen[34] $NaGa_3$, KGa_3, $RbGa_3$, $CsGa_3$, $CsIn_3$ über E verknüpfte Schichten miteinander verknüpfter E_8-Dodekaeder. Auch weisen die ($\approx$)M^IE_2-Phasen[34] Na_7Ga_{13} $\widehat{=}$ $Na_{21}Ga_{39}$, $Na_{22}Ga_{39}$ und $K_{21.33}In_{39.67}$ miteiander verknüpfte E_{12}-Ikosaeder/E_{15}-Polyeder auf. Schließlich enthält die $Na_7In_{11.76}$-Phase direkt oder über In-Atome zu einem Raumnetz verbundene In_{11}- und In_{16}-Cluster (die nicht ganzzahlige Zusammensetzung resultiert aus $^3/_8$ Leerstellen in In_{11}) und

die $Cs_5Cd_2Tl_{11}$-Phase Cd-zentrierte, über gemeinsame Fünfecksflächen zu Röhren kondensierte pentagonale Antiprismen, wobei Antiprismenpaare auf einer Röhrenseite von Tl-Atomen überkappt vorliegen.

Anionische Trielatomnetzwerke. Neben polyedrischen Clusteranionen enthalten die Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n (E = Al, Ga, In, Tl) auch anionische Trielatomnetzwerke. Nach dem auf S. 1069 besprochenen Zintl-Konzept erwartet man hierbei für Ionen $E^{1-/2-/3-/4-}$ die Bildung von E_n-Raumnetzen/-Schichten/-Ketten/-Hanteln mit vier-/drei-/zwei-/einbindigen E-Atomen, während bei mehr als vier negativen Ladungen Phasen mit isolierten E-Atomen vorliegen sollten. Mit dem betreffenden Konzept sind die MI-haltigen Trielide vielfach vereinbar (anstelle anionischer Netzwerke liegen hier bevorzugt anionische Cluster aus Trielatomen vor), die M^{II}-haltigen nur in Ausnahmefällen.

Einfach negativ-geladene, mit Tetrel-Atomen (C, Si, Ge, Sn) isovalenzelektronische Trielide E^- vermögen eine (zum Teil verzerrte) Diamantstruktur $[E^-]_x$ mit vierbindigen E-Atomen auszubilden, in deren Lücken Alkali- und Erdalkalimetallkationen eingebettet sind. Unter den M^IE-Phasen[34] nehmen LiAl, LiGa, LiIn, NaIn und NaTl, unter den $M^{II}E_2$-Phasen[34] $MgGa_2$ (metastabile Form), $CaGa_2$, $CaIn_2$, $SrIn_2$, $SrTl_2$ und $BaTl_2$ diese Struktur ein. Für LiTl, KTl und CsTl ist die betreffende Anordnung wegen zu kleinem bzw. zu großem Kationenradius ungeeignet: LiTl kristallisiert mit CsCl-Struktur, und im Falle von KTl sowie CsTl liegt die Kombination $[M^+]_6[Tl_6^{6-}]$ mit gestauchtem Tl_6-Oktaeder (Abb. 16.125d) vor (ein RbTl ist unbekannt). $MgGa_2$ (stabile Form) enthält Ga_2-Hanteln neben einem Netzwerk aus zwei- und dreibindigen Ga-Atomen, $SrGa_2$ bzw. $BaGa_2$ graphitanaloge, planare Sechseckschichten dreibindiger Ga-Atome (AlB_2-Strukturtyp, S. 1225), $SrAl_2$ bzw. $BaIn_2$ ein – aus E_4- und E_8-Ringen – gebildetes Raumnetz tetraedrisch koordinierter (vierbindiger) E-Atome (KHg_2-Strukturtyp, S. 1778).

Unter den $M^{II}E$-Phasen[34], die formal zweifach negativ-geladene, mit Pentel-Atomen (P, As, Sb) isovalenzelektronische Trieldiide E^{2-} enthalten, weist nur das Anionengitter von SrIn und BaIn den vom Zintl-Konzept geforderten Bau $[E^{2-}]_x$ mit dreibindigen E-Atomen auf. Und zwar liegen in SrIn Schichten miteinander kondensierter E_4- und E_8-Ringe, in BaIn Leitern miteinander kondensierter E_4-Ringe vor (beide Teilstrukturen bilden Ausschnitte aus dem Anionenteilgitter von $BaIn_2$, s. oben). MgGa enthält Spiralen, CaGa Zickzackketten aus zweibindigen Ga-Atomen. MgIn kristallisiert im AuCu-Typ (Ordnungsvariante der kubisch-flächenzentrierten Packung), MgTl, CaTl bzw. SrTl im CsCl-Typ (Ordnungsvariante der kubisch-innenzentrierten Packung). CaIn liegt eine CsCl-Struktur zugrunde, die in der Weise verzerrt ist, dass sich quadratische In_4-Ringe ausbilden. Bezüglich der Struktur von SrAl, SrGa und BaGa, deren exakte Zusammensetzung nach neueren Studien Sr_8Al_7, Sr_8Ga_7 und Ba_8Ga_7 lautet, vgl. weiter oben bei E_4^{8-}-Tetraedern.

Das Anionenteilgitter der $M^{II}E_4$-Phasen[34] $CaAl_4$, $SrAl_4$, $BaAl_4$, $CaGa_4$, $SrGa_4$, $BaGa_4$, $SrIn_4$ und $BaIn_4$, in welchen den E-Atomen weniger als eine negative Ladung zukommt, besteht aus einem Raumnetzverband von Trielatomen, die teils mit vier, teils mit fünf Trielatomen verknüpft sind. Den E-Atomen der $M_5^{II}E_3$-Phasen Ca_5Ga_3 und Sr_5In_3 kommen andererseits mehr als zwei negative Ladungen zu; sie enthalten E_2-Hanteln und E-Atome.

3.1.6 Gallium, Indium und Thallium in Verbindungen

Alle Elemente der Borgruppe (»Triele«) treten dreiwertig auf und betätigen gegenüber elektronegativen Elementen die Oxidationsstufe +III (z. B. EF_3, E_2O_3). Doch gewinnt auch hier wie bei der vorausgehenden Kohlenstoffgruppe die um zwei Einheiten niedrigere Oxidationsstufe +I (z. B. EI, E_2O) mit steigender Masse des Gruppenelements an Beständigkeit. Ga(I)-Verbindungen sind hoch unbeständig und werden leicht zu den beständigeren Ga(III)-Verbindungen oxidiert, während bei Thallium die einwertige Stufe die vorherrschende ist und demgemäß die dreiwertige Stufe stark oxidierend wirkt.

Neben Verbindungen mit drei- und einwertigen Trielen Ga, In, Tl existieren auch solche mit »zweiwertigen« Trielen der Oxidationsstufe +II (z. B. EBr_2, ECl_3^-). Tatsächlich enthalten sie aber keine Kationen E^{2+}, sondern entweder Elementatome, die zur Hälfte ein- zur anderen Hälfte dreiwertig sind ($EBr_2 \mathrel{\widehat{=}} E^{I}[E^{III}Br_4]$; E = Ga, In, Tl), sodass ihnen – extrem formuliert – Kationen E^+ und E^{3+} zugrunde liegen, oder Elementatome, die durch Element-Element-Bindungen miteinander verknüpft sind ($ECl_3^- \mathrel{\widehat{=}} [Cl_3E{-}ECl_3]^{2-}$; E = Ga, In), sodass ihnen – extrem formuliert – Kationen E_2^{4+} zugrunde liegen. Darüber hinaus betätigen die Triele Ga, In und Tl gegenüber elektropositiven Elementen auch Oxidationsstufen < 0 und treten – extrem formuliert – anionisch auf (vgl. hierzu die weiter oben besprochenen Alkali- und Erdalkalimetalltrielide M_mE_n).

Koordinationszahlen. Gallium, Indium und Thallium betätigen wie Aluminium die Koordinationszahlen eins (z. B. in gasförmigem EX), zwei (linear in O=Ga−Cl, gewinkelt in gasförmigem $(TlX)_2$), drei (planar in $In[Co(CO)_3]_3$ oder gasförmigem EX_3, gewinkelt in $(TlOR)_3$), vier (tetraedrisch in EX_4^-,$E_2X_6^{2-}$, Ga_2H_6), fünf (trigonal-bipyramidal in $GaH_3(NMe_3)_2$, $[In(NCS)_5]^{2-}$, quadratisch-pyramidal in $InCl_5^{2-}$, $HGa(BH_4)_2$; pentagonal-planar in $In[Mn(CO)_4]_5^{2-}$), sechs (oktaedrisch in $Ga(acac)_3$, $In(OSMe_2)_6^{3+}$, $TlCl_6^{3-}$). Häufiger sind die Koordinationszahlen vier und sechs.

Bindungen. Die Verbindungen des dreiwertigen Galliums, Indiums und Thalliums EX_3 mit einwertigen Gruppen X enthalten bei elektronegativem X (Halogenid, Chalkogenid usw.) – extrem formuliert – Kationen E^{3+} der Valenzelektronenkonfiguration s^0, solche der einwertigen Triele EX in guter Näherung Kationen E^+ mit der Konfiguration s^2 (EX-Bindungen mit deutlich heterovalentem Charakter). Da die beiden s-Außenelektronen beim Übergang von Al^+ nach Ga^+ sowie von In^+ nach Tl^+ aufgrund abnehmender Elektronenabschirmung im Falle beider Übergänge (S. 340) und wachsender relativistischer Effekte insbesondere im Falle des zweiten Übergangs (S. 372) eine zusätzliche elektrostatische und relativistische Anziehung durch den Atomkern erfahren, sinkt ihre Bereitschaft zur Bindungsbildung in Richtung Al^+/Ga^+ deutlich, in Richtung In^+/Tl^+ sogar drastisch (vgl. analoge Verhältnisse beim Übergang Si^{2+}/Ge^{2+} und Sn^{2+}/Pb^{2+}). Thallium kommt demgemäß als einziges Triel bereits eine ausgeprägte wässerige Tl(I)-Chemie zu (Ga(I)- bzw. In(I)-disproportionieren in Wasser in Ga(0)/Ga(III) bzw. In(0)/In(III)). Die Tl(I)-Verbindungen gleichen hierbei teils den Verbindungen des Kaliums (z. B. Hydroxid, Carbonat, Sulfat), teils den Verbindungen des Silbers (z. B. Oxid, Sulfid, Halogenid). Weniger elektronegative Reste X (Organyl, Silyl usw.) bilden mit Trielen E naturgemäß keine Bindungen mit hetero-, sondern deutlich kovalentem Charakter aus.

Verbindungen XE=Y (E = Ga, In, Tl) mit zweiwertigen Gruppen Y (=X⟨, =N−, =O) und Gruppenhomologe E) werden ähnlich wie solche des leichteren Gruppenhomologen (E = Al) allenfalls bei Vorliegen sehr raumerfüllender E-gebundener Reste X und Y isolierbar. Eine Addition von Donoren D an XE=Y, welche nicht nur das Elektronensextett der Triele E zu einem Elektronenoktett ergänzen, sondern zusätzlich durch Erhöhung der Koordinationszahl der Triele deren Oligomerisierungstendenz erniedrigen, erleichtern eine Isolierung der nunmehr mit entsprechenden Tetrelverbindungen $X_2E' = Y$ (E′ = Ge, Sn, Pb; S. 1204) isoelektronischen ungesättigten Trielverbindungen (D)XE=Y (vgl. hierzu S. 1411).

Die Strukturchemie der Triel(III)-Verbindungen wird wesentlich durch die Koordinationstendenz der dreiwertigen Triele bestimmt, die ihrerseits u. a. von den Triel-Ionenradien und -Elektronegativitäten abhängt. Aufgrund des oben erwähnten Elektronenabschirmungseffekts kommt dem Gallium eine höhere Elektronegativität als dem Aluminium und Indium zu. Als Folge hiervon ist dreiwertiges Gallium weniger Lewis-acid als dreiwertiges Aluminium und Indium und betätigt in vergleichbaren Verbindungen häufig kleinere Koordinationszahlen als letztere Elemente. So ist GaH_3 oder $GaCl_3$ nicht polymer wie AlH_3 oder $AlCl_3$ ($KZ_{Al} = 6$), sondern dimer gebaut ($KZ_{Ga} = 4$); auch addiert $GaCl_3$ – trotz ausreichenden Platzes – nicht 3 Cl^- wie in $InCl_3$, sondern nur 1 Cl^-.

Die Tendenz der Triele Ga, In, Tl zur Bildung von Elementketten und -ringen (»Catenierung«) ist wie die von Al gering (Abnahme der EE-Bindungsstärken in Richtung B → Tl, z. B. Dissoziationsenergien für $B_2/Al_2/Ga_2/In_2/Tl_2$ = 297/163/138/92/59 kJ mol^{-1}). Die Elemente weisen andererseits deutliche – in Richtung Ga, In, Tl abnehmende – Fähigkeiten zur Clusterbildung auf (vgl. insbesondere organische Verbindungen der Triele, S. 1411).

3.2 Wasserstoffverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums

Überblick. Analog dem Borwasserstoff $(BH_3)_2$ (»Boran«, S. 1239) und Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$ (»Alan«, S. 1338) sind auch ein Galliumwasserstoff $(GaH_3)_n$ (»Gallan«), Indiumwasserstoff $(InH_3)_n$ (»Indan«) und Thalliumwasserstoff $(TlH_3)_n$ (»Thallan«) bekannt. Allerdings sinkt die Stabilität der Hydride hinsichtlich eines Zerfalls in die Elemente in Richtung Thallan drastisch (ΔH_f für $BH_3/AlH_3/EH_3$ = +100/+150/≫ 150 kJ mol^{-1}). Gallan ist nur bis ca. −30 °C metastabil, während Indan um −100 °C und Thallan sogar ab ca. −267 °C zerfällt. Demgemäß wurden $(InH_3)_n$ und insbesondere $(TlH_3)_n$ bisher noch nicht eindeutig charakterisiert. Metastabiler als die binären Trieltrihydride sind deren Addukte z. B. mit NMe_3 und insbesondere mit H^- (s. unten). Sie waren deshalb noch vor der Synthese von Gallan bzw. dem Nachweis von Indan sowie Thallan zugänglich. Neben den Trihydriden EH_3 kennt man darüber hinaus Monohydride EH (Gallylen, Indylen, Thallylen), und Dihydride EH_2 (Gallyl, Indyl, Thallyl) die allerdings in der Gasphase nur als kurzlebige Spezies oder in der Tieftemperaturmatrix als metastabile Teilchen existieren.

Darstellung. Nach vergeblichen Versuchen zur Darstellung von EH_3 (E = Ga, In, T) durch Hydridolyse von ECl_3 mit $LiEH_4$ in Diethylether (vgl. Gewinnung von BH_3 und AlH_3, S. 1239, 1338) gelang schließlich (im Jahre 1989) die Synthese von $(GaH_3)_n$ durch Einwirkung von Lithiumtetrahydridogallat auf (dimeres) Chlorgallan bei −30 °C, wobei sich letzteres durch Hydrierung von (dimerem) Galliumtrichlorid mit Trimethylsilan auf dem Wege über (dimeres) Dichlorgallan erzeugen lässt (Nebenprodukte Ga_x, H_2):

$$\frac{1}{2}(GaCl_3)_2 \xrightarrow[-\,Me_3SiCl]{+\,Me_3SiH} \frac{1}{2}(HGaCl_2)_2 \xrightarrow[-\,Me_3SiCl]{+\,Me_3SiH} \frac{1}{2}(H_2GaCl)_2 \xrightarrow[-LiCl]{+\,LiGaH_4} \frac{1}{n}(GaH_3)_n. \tag{16.39}$$

$(InH_3)_n$ und $(TlH_3)_n$ sind auf diese Weise nicht zugänglich.

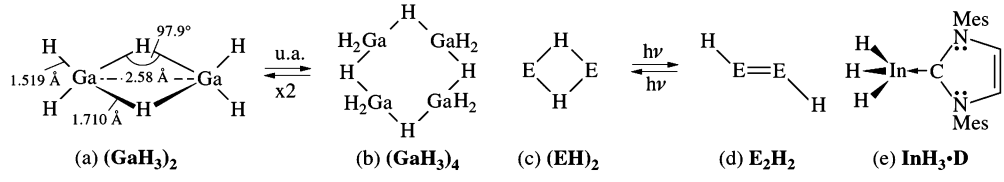
Durch Hydrogenolyse

$$E + \frac{n}{2}H_2 \rightleftharpoons EH_n \tag{16.40}$$

lassen sich die Wasserstoffverbindungen EHn des Galliums, Indiums und Thalliums wegen ihrer thermodynamisch bedingten Zersetzlichkeit (Rückreaktion (16.40)) nur bei gleichzeitiger Energieeinwirkung als unter Normalbedingungen kurzlebige und bei tiefen bis sehr tiefen Temperaturen metastabile Spezies erzeugen. So entstehen die Monohydride als instabile Teilchen beim Leiten von atomarem Wasserstoff über die Metalle bei erhöhten Temperaturen sowie bei elektrischen Entladungen zwischen einer Cu-Anode und einer Ga-, In- oder Tl-Kathode in H_2-Atmosphäre. Scheidet man Ga bzw. In-Atome (erzeugt bei 1000–1100 °C bzw. 850–950 °C im Hochvakuum) zusammen mit Wasserstoffatomen H (erzeugt durch Mikrowellenentladung) und viel Argongas an 10 K kalten Flächen ab, so enthält die Tieftemperaturmatrix neben Monohydriden EH auch Dihydride EH_2 und Trihydride EH_3. Scheidet man des weiteren Ga bzw. In-Atome zusammen mit Wasserstoffmolekülen H_2 und viel Argongas an 10 K kalten Flächen ab, so enthält die Ar-Tieftemperaturmatrix E-Atome sowie E_2- neben H_2-Molekülen, wobei Ga_2 spontan, In_2 nach Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm zu EH-Dimeren $E(\mu\text{-}H)_2E$ abreagiert.

Schreckt man schließlich In- bzw. Tl-Atome (erzeugt durch Laserbestrahlung von In bzw. Tl) zusammen mit viel H_2 an 3.5 K kalten Flächen ab, so enthält die Tieftemperaturmatrix nach Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 193 nm die Hydride EH, $(EH)_2$, EH_2 und InH_3 (Hauptprodukt) bzw. TlH_3 (verschwindend wenig). Der nach Abpumpen von H_2 bei 8 K verbleibende Rest enthält – auf dem Wege über $(InH_3)_2$ gebildetes – $(InH_3)_x$ (erstmalige Isolierung im Jahr 2004), aber kein $(TlH_3)_n$.

Eigenschaften, Strukturen. Triel(III)-hydride. In fester Form vorliegendes, farbloses, in Kohlenwasserstoffen wie Toluol lösliches, vergleichsweise flüchtiges Gallan $(GaH_3)_n$ (Dampfdruck bei −63 °C ca. 1 mbar) schmilzt bei ca. −50 °C und zerfällt langsam ab ca. −30 °C: $2\,GaH_3 \longrightarrow 2\,Ga + 3\,H_2$, wobei die intermediär gebildeten Ga-reicheren, H-ärmeren Produkte Ga_nH_p ($p < 3n$ bis 0) wohl rascher zerfallen als entstehen (vgl. hierzu die Thermolyse von $(BH_3)_2$, S. 1239). Bei Raumtemperatur (sehr rasches Aufwärmen) stellt $(GaH_3)_n$ ein farbloses Öl dar. Dampfförmiges Gallan ist gemäß Abb. 16.126a analog Boran BH_3 dimer gebaut (zwei GaH_4-Tetraeder mit gemeinsamer Kante; $KZ_{Ga} = 4$; D_{2d}-Symmetrie). Entsprechendes gilt für Tieftemperaturkondensate von Gallan mit viel Inertgas. In Lösung sowie in der festen wie flüssigen Phase liegt Gallan in höheroligomerer Form vor und ist wohl tetramer (Abb. 16.126b) oder gar polymer gebaut (vgl. hierzu $(GaBH_6)_n$, unten). Hierbei behält Ga jedoch die Koordinationszahl 4 bei, d. h. Gallium kommt im Gallan eine geringere Koordinationstendenz als Aluminium im Alan zu. Matrixisoliertes GaH_3 ($d_{GaH} = 1.57$ Å) hat trigonal-planare Struktur ($KZ_{Ga} = 3$), s. Abb. 16.126.



(a) **$(GaH_3)_2$** (b) **$(GaH_3)_4$** (c) **$(EH)_2$** (d) **E_2H_2** (e) **InH_3·D**

Abb. 16.126

Das farblose, feste Indan $(InH_3)_x$ das nach Abpumpen von H_2 im Falle der Tieftemperaturmatrix von InH_3 in H_2 (s. oben) verbleibt, zersetzt sich ab ca. −100 °C: $2\,InH_3 \longrightarrow 2\,In + 3\,H_2$. Ihm kommt nach IR-spektroskopischen Studien eine Netzwerkstruktur wie dem Alan $(AlH_3)_x$ zu (vgl. S. 1339; $KZ_{In} = 6$). Matrixisoliertes In_2H_6 hat wohl Diboran-Struktur ($KZ_{In} = 4$), matrixisoliertes InH_3 trigonal-planaren Bau ($KZ_{In} = 3$; $d_{InH} = 1.78$ Å). Thallan TlH_3, nachgewiesen in der H_2-Tieftemperaturmatrix, zerfällt bereits im Zuge des Abpumpens von H_2 bei 6 K: $2\,TlH_3 \longrightarrow 2\,Tl + 3\,H_2$. Die Metastabilität der Elementwasserstoffe sinkt hiernach nicht nur innerhalb der »Thallium-Gruppe« in Richtung AlH_3, GaH_3, InH_3, TlH_3, sondern auch innerhalb der »Thallium-Periode« in Richtung PoH_2, BiH_3, PbH_4, TlH_3 drastisch.

Triel(I)-hydride. Gallylen, Indylen und Thallylen EH ($d_{GaH/InH/TlH} = 1.663/1.845/1.870$ Å; $\Delta H_f(GaH/InH/TlH) = +239/+285/+322\,kJ\,mol^{-1}$) dimerisieren analog Aluminylen (S. 1339) zu »Ditrieldihydriden« (Abb. 16.126c) mit EHE-Brücken und nicht wie Borylen zu linearem, diradikalischem Diboren HB÷BH (S. 1321). Bei Bestrahlung ($\lambda = 450$ nm) lassen sich $(GaH)_2$ sowie $(InH)_2$ allerdings in energiereichere, nichtlineare und nichtradikalische »Ditrielene« HE=EH (d) überführen (Rückumwandlung durch Bestrahlung ($\lambda = 365$ nm) möglich; bezüglich der Strukturverhältnisse vgl. auch Si_2H_4, S. 1080). Im Falle von $(GaH)_2$ entsteht zudem $Ga{-}GaH_2$ mit ein- und dreiwertigem Gallium.

Triel(II)-hydride. Gallyl, Indyl und Thallyl EH_2 haben gewinkelten Bau (*sa* HGaH/HInH ca. 120°; $d_{GaH/InH} = 1.61/1.81$ Å). Ihre Dimeren $(EH_2)_2$ sind wohl als Triel(I,III)-hydride $E^+EH_4^-$ zu formulieren (Entsprechendes gilt für $(AlH_2)_2$, aber nicht für $(BH_2)_2 = H_2B{-}BH_2$, vgl. S. 1322).

Reaktion mit Donatoren. Gallan $(GaH_3)_n$ bildet mit Elektronenpaardonoren ähnlich wie Boran $(BH_3)_2$ (S. 1242) oder Alan $(AlH_3)_x$ (S. 1339) Addukte, und zwar der Zusammensetzung $GaH_3 \cdot D$ (tetraedrischer Bau mit vergleichsweise flacher GaH_3-Einheit) und $GaH_3 \cdot 2\,D$ (trigonal-bipyramidaler Bau mit D in axialen Positionen). Die Addukte $GaH_3 \cdot 2\,D$ existieren allerdings nur bei tieferen Temperaturen. So entsteht etwa aus Gallan mit Trimethylamin bei −95 °C das Addukt $GaH_3(NMe_3)_2$, das bei −20 °C unter Eliminierung von NMe_3 in das thermostabile farblose Addukt $GaH_3(NMe_3)$ (Smp. 70.5 °C) übergeht. Anders als NMe_3 reagiert Ammoniak mit Gallan analog Boran nicht unter symmetrischer, sondern asymetrischer Molekülspaltung, formal:

$$Ga_2H_6 + 2\,NMe_3 \longrightarrow 2\,GaH_3(NMe_3); \qquad Ga_2H_6 + 2\,NH_3 \longrightarrow [GaH_2(NH_3)_2]^+GaH_4^-.$$

Analog NMe_3 spalten andere (raumerfüllende) Donoren Gallan symmetrisch, wobei die Stabilität der Addukte $GaH_3 \cdot D$ in der Reihenfolge $D = H^- > NMe_3$, $PMe_3 > PPh_3$, $NPh_3 > R_2O$, R_2S abnimmt. Die Darstellung von $GaH_3 \cdot D$ kann hierbei durch Verdrängung von NMe_3 in $GaH_3(NMe_3)$ gegen andere Donoren erfolgen ($GaH_3(NMe_3) + D \longrightarrow GaH_3 \cdot D + NMe_3$; D z. B. Me_2NH, PMe_3, Me_2S). Hierbei wird benötigtes $GaH_3(NMe_3)$ zweckmäßigerweise nicht über $(GaH_3)_n$, sondern nach

$$LiEH_4 + Me_3NH^+Cl^- \xrightarrow[E=Ga,In]{(Et2O)} EH_3(NMe_3) + LiCl + H_2 \qquad (16.41)$$

auf direktem Wege aus $LiGaH_4$ und $NMe_3 \cdot HCl$ in Et_2O erzeugt. Gemäß Gl. (16.41) lässt sich auch $InH_3(NMe_3)$ als oberhalb von −30 °C zerfallendes Addukt des in Substanz sehr thermolabilen Indans $(InH_3)_x$ (s. oben) gewinnen und durch Donoraustausch in $InH_3 \cdot D$ sowie $InH_3 \cdot 2\,D$ umwandeln (Bau analog der Gallan-Addukte; bzgl. EH_4^- s. unten). So bilden sich etwa bei Einwirkung von Tricyclohexylphosphan PCy_3 die farbigen, luftstabilen Addukte $InH_3(PCy_3)$ bzw. $InH_3(PCy_3)_2$, die in fester Phase bei +50 °C bzw. +37 °C zerfallen, aber in Lösung bei Raumtemperatur instabil sind ($d_{AlH/GaH/InH}$ in $EH_3(PCy_3)$ = 1.53/1.48/1.68 Å). Das aus dem stabilen Carben [−(Mes)N−CH=CH − N(Mes)−]C: (S. 1152) und $InH_3(NMe_3)$ zugängliche Addukt (Abb. 16.126e) ist in fester Phase bis 115 °C beständig und zerfällt in siedendem Toluol (111 °C) erst in ca. 2.5 h vollständig. Die Gewinnung eines entsprechenden Thallan-Addukts $TlH_3 \cdot D$ mit Tl anstelle von In in (Abb. 16.126e) erscheint deshalb aussichtsreich.

Ist an das Zentrum der Donoren Wasserstoff gebunden (D = XH), so können primär mit GaH_3 gebildete Addukte unter Abspaltung von H_2 in Substitutionsprodukte des Gallans übergehen ($GaH_3 + XH \longrightarrow H_3Ga{-}XH \longrightarrow GaH_2X + H_2$). So zerfällt etwa das aus $GaH_3(NMe_3)$ und Dimethylamin Me_2NH bei tieferen Temperaturen erhältliche Addukt $GaH_3(NHMe_2)$ bei Raumtemperatur unter H_2-Eliminierung in $(H_2Ga{-}NMe_2)_2$ (bzgl. Struktur s. unten). In flüssigem Ammoniak NH_3 aus $GaH_3(NMe_3)$ zugängliches Ammingallan $GaH_3(NH_3)$ geht durch sukzessive H_2-Abspaltung bei Raumtemperatur und darüber letztendlich in »Galliumnitrid« GaN (S. 1403) über (vgl. hierzu Zerfall von $AlH_3(NH_3)$, S. 1340):

$$H_3Ga{-}NH_3 \longrightarrow [-H_2][]\frac{1}{3}\,[H_2Ga{-}NH_2]_3 \xrightarrow{-\,H_2} \frac{1}{x}\,[HGa{-}NH]_x \xrightarrow{-\,H_2} \frac{1}{x}[GaN]_x.$$

In entsprechender Weise geht das bei tiefen Temperaturen aus $GaH_3(NMe_3)$ und Phosphan PH_3 gewinnbare Addukt $GaH_3(PH_3)$ schließlich in »Galliumphosphid« GaP (S. 1403) über. Chlorwasserstoff HCl führt $(GaH_3)_n$ durch wiederholte Addition und H2-Eliminierung in $(GaCl_3)_2$ über:

$$\frac{2}{n}(GaH_3)_n \xrightarrow[-\,H_2]{+\,2\,HCl} (H_2GaCl)_2 \xrightarrow[-\,H_2]{+\,2\,HCl} (HGaCl_2)_2 \xrightarrow[-\,H_2]{+\,2\,HCl} (GaCl_3)_2.$$

In den als Zwischenprodukten entstehenden und durch Reaktion von GaCl3 mit Me_3SiH gemäß Gl. (16.39) zugänglichen dimeren Mono- und Dichlorgallanen nehmen nicht die Wasserstoffatome wie in Digallan, sondern die Chloratome wie in Trichlorgallan die Brückenpositio-

nen ein (vgl. Struktur (Abb. 16.128f) mit X = Cl). Entsprechend dimer gebaut sind Verbindungen $(H_2GaX)_2$ mit X = Br, OR, NR_2, während etwa H_2GaNH_2 mit dem wenig raumbeanspruchenden Aminosubstituenten trimer (Abb. 16.128g) strukturiert ist. Monomeres, planares H_2GaCl bzw. $HGaCl_2$ ($d_{GaH/GaCl}$ ca. 1.53/2.16 Å; ∢HGaH/ClGaCl = 130/115°) entsteht durch Reaktion von GaCl (vgl. S. 1396) mit H_2 bzw. HCl. Ähnlich wie $HGaCl_2$ lässt sich Dichlorindan (als THF-Addukt) durch Hydrierung von $InCl_3$ mit Bu_3SnH in Tetrahydrofuran erzeugen: $InCl_3 + Bu_3SnH \longrightarrow HInCl_2 + Bu_3SnCl$, des weiteren durch Reaktion von $InCl_3$ mit $NaBH_4$.

Sind die Donoren ungesättigt, so erfolgt nach Addition von EH_3 an die π-Bindung eine Wasserstoffwanderung, sodass es insgesamt zu einer Insertion (»Hydrogallierung«, »Hydroindierung«) des ungesättigten Donors A=B kommt (s. Abb. 16.127).

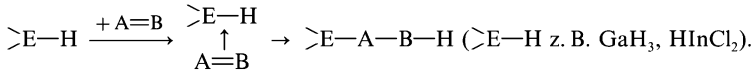


Abb. 16.127

So führt etwa die Einwirkung von Ethylen $CH_2=CH_2$ auf $(GaH_3)_n$ bzw. $(H_2GaCl)_2$ zu $(Et_2GaH)_n$ bzw. $(Et_2GaCl)_2$ oder die von $R_2C=CR_2$ (R = H, Organylgruppen, CN-Reste usw.) auf $HInCl_2$ zu $R_2HC-CR_2-InCl_2$ (letztere Verbindung lässt sich mit $NaBH_4$ in $R_2HC-CHR_2$ und $HInCl_2$ verwandeln: zur Hydrierung von $R_2C=CR_2$ durch $NaBH_4$ bedarf es somit nur einer kleinen Menge $InCl_3$ als Katalysator).

Reaktion mit Akzeptoren. Gallan $(GaH_3)_n$ bildet mit Elektronenpaarakzeptoren wie Boran $(BH_3)_2$ (S. 1239) oder Alan $(AlH_3)_x$ (S. 1338) Addukte, und zwar der Zusammensetzung $GaH_3 \cdot A$, $GaH_3 \cdot 2\,A$ und $GaH_3 \cdot 3\,A$. So stellt etwa Digallan (Abb. 16.126a) eine Additionsverbindung von GaH_3 mit dem Akzeptor GaH_3 dar. In analoger Weise vermag GaH_3 ein, zwei oder drei BH_3-Moleküle unter Bildung von »Galliumtetrahydridoboraten« (»Galliumboranaten«) zu addieren. Unter ihnen lässt sich »Dihydridogalliummonoboranat« $H_2Ga(BH_4) = GaH_3 \cdot BH_3 = GaBH_6$ durch Einwirkung von $LiBH_4$ auf H_2GaCl synthetisieren. Es besitzt in der Gasphase die »Galladiboran«-Struktur (Abb. 16.128h) und leitet sich demnach vom Diboran durch Ersatz einer BH_3- gegen eine GaH_3-Gruppe ab ($KZ_{Ga} = 4$: C_{2v}-Symmetrie). In analoger Weise leitet sich das aus H_2GaCl und $NBu_4^+B_3H_8^-$ zugängliche »Dihydridogalliumtriboranat« (»Gallatetraboran«) $H_2GaB_3H_8 = GaB_3H_{10}$ (Abb. 16.128i) vom Tetraboran B_4H_{10} (S. 1251) durch Ersatz einer

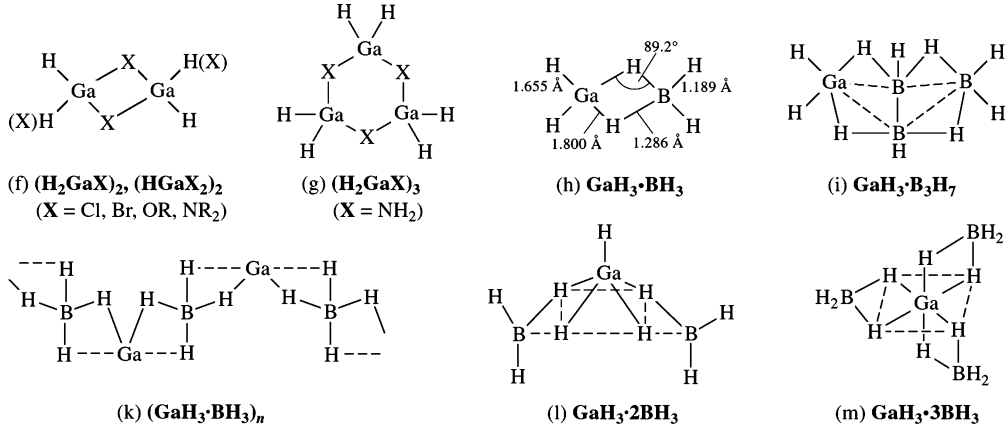


Abb. 16.128

BH_3- gegen eine GaH_3-Gruppe ab. Das Galladiboran bildet in fester Phase ein eindimensionales Polymeres $-H-BH_2-H-GaH_2-H-BH_2-$ welches im Sinne von (Abb. 16.128k) schraubenförmig aufgewickelt ist und zusätzlich schwache H ··Ga ··H-Beziehungen aufweist. Oberhalb −35 °C erfolgt Zerfall des vergleichsweise flüchtigen Galladiborans (Smp. −45 °C) nach: $2\,GaBH_6 \longrightarrow B_2H_6 + 2\,Ga + 3\,H_2$ (die Zerfallshalbwertszeit beträgt in der Gasphase bei einem Druck von 100 mbar ca. 2 min; gasförmiges bzw. gelöstes GaB_3H_{10} zerfällt bei Raumtemperatur nach $4\,GaB_3H_{10} \longrightarrow 4\,GaB_2 + 2\,B_2H_6 + 14\,H_2$ bzw. $4\,Ga + 3\,B_4H_{10} + 5\,H_2$). »Hydridogalliumbisboranat« $HGa(BH_4)_2 = GaH_3 \cdot 2\,BH_3 = GaB_2H_9$ lässt sich aus $GaCl_3$ sowie $HGaCl_2$ und $LiBH_4$ bei −45 °C in Ether synthetisieren ($HGaCl_2 + 2\,LiBH_4 \longrightarrow HGa(BH_4)_2 + 2\,LiCl$), »Galliumtrisboranat« $Ga(BH_4)_3 = GaB_3H_{12}$ aus $GaMe_3$ und B_2H_6 auf dem Wege über $Me_2Ga(BH_4)$ und $MeGa(BH_4)_2$ ($2\,GaMe_3 + 9\,B_2H_6 \longrightarrow 2\,Ga(BH_4)_3 + 6\,B_2H_5Me$). Beide Verbindungen verlieren bei Raumtemperatur zunächst $(BH_3)_2$, wonach sich resultierendes $H_2Ga(BH_4)$ zersetzt (s. oben). Dem Bisboranat kommt die Struktur (Abb. 16.128l) mit quadratisch-pyramidalem Gallium zu ($KZ_{Ga} = 5$; C_{4v}-Symmetrie; $HAl(BH_4)_2 = AlH_3(BH_3)_2$ ist analog, $(BH_3)_3$ anders gebaut, vgl. S. 1342, 1323). Das Trisboranat ist wohl ähnlich $Al(BH_4)_3$ mit oktaedrischem Gallium (Abb. 16.128m) strukturiert ($KZ_{Ga} = 6$; O_h-Symmetrie). Das entsprechend $Ga(BH_4)_3$ zusammengesetzte »Galliumtrisalanat« $Ga(AlH_4)_3 = GaH_3 \cdot 3\,AlH_3$ lässt sich in etherischer Lösung aus $GaCl_3$ mit $LiAlH_4$ gewinnen und zerfällt bei ca. 0 °C unter Ausscheidung von Polyalan: $Ga(AlH_4)_3 \longrightarrow \frac{3}{x}(AlH_3)_x + Ga + \frac{3}{2}\,H_2$. Als »komplexe« Hydride des Indiums und Thalliums seien genannt: »Indiumtrisboranat« $In(BH_4)_3$ (gewinnbar aus $InMe_3$ und B_2H_6 in Tetrahydrofuran bei −40 °C; Zerfall bei −10 °C), »Indiumtrisalanat« $In(AlH_4)_3$ (gewinnbar aus $InCl_3$ und $LiAlH_4$ in Diethylether bei −70 °C, Zerfall bei −40 °C) und »Thalliumchloridbisboranat« $TlCl(BH_4)_2$ (gewinnbar aus $TlCl_3$ und $LiBH_4$ bei −110 °C; Zerfall bei −95 °C). Von TlH leitet sich »Thalliummonoboranat« $TlBH_4$ ab (gewinnbar aus TlCl und $NaBH_4$ in Ether, beständig bis 40 °C). $GaBH_4$ und $InBH_4$ sind unbekannt.

Tetrahydridogallate, -indate, -thallate (»Gallanate«, »Indanate«, »Thallanate«). Durch Behandeln von Gallium-, Indium- bzw. Thalliumtrichlorid mit Lithiumhydrid in Diethylether bei −80 °C, −25 °C bzw. −15 °C bilden sich leicht nach

$$ECl_3 + 4\,LiH \longrightarrow LiEH_4 + 3\,LiCl \quad (E = Ga, In, Tl)$$

Lithiumgallanat $LiGaH_4$, -indanat $LiInH_4$ bzw. -thallanat $LiTlH_4$ in Form etherlöslicher, wasserempfindlicher Verbindungen die sich oberhalb 50 °C, 0 °C bzw. 0 °C gemäß $LiEH_4 \longrightarrow LiH + E + \frac{3}{2}\,H_2$ zersetzen (TlH_4^- ist somit metastabiler als isoelektronisches PbH_4, vgl. S. 1169). Außer $LiGaH_4$ wurden eine Reihe weiterer Gallanate GaH_4^- mit den Gegenkationen Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NMe_4^+, PMe_4^+, $AsEt_4^+$, $Mg(OEt_2)_4^{2+}$, $ZnCl(pmdta)^+$ (pmdta = $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_3$) oder $MgBr(OEt_2)_4^+$ synthetisiert.

3.3 Halogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums

Überblick

Systematik. Die Triele Gallium, Indium und Thallium (E) bilden gemäß Tab. 16.7 »Monohalogenide« EX (X = F, Cl, Br, I), »Dihalogenide« der Summenformel EX_2 (X = Cl, Br, I) und »Trihalogenide« EX_3 (X = F, Cl, Br, I). Hierbei stellen die Dihalogenide im Sinne der Formulierung $E^{I}E^{III}X_4$ gemischt-valente Halogenide dar. Entsprechendes gilt für die »Sesquihalogenide« E_2X_3 (X = Cl, Br, I) sowie weitere »Subhalogenide«, nämlich Ga_3Cl_7, In_5Cl_9, In_7Cl_9, In_4Br_7, In_5Br_7 (Tab. 16.7). Schließlich existieren mit $Ga_2X_4 \cdot 2\,D$, $In_2X_4 \cdot 2\,D$, $Ga_3I_5 \cdot 3\,PEt_3$, $Ga_5Cl_7 \cdot 5\,OEt_2$, $Ga_8I_8 \cdot 6\,PEt_3$ und $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10\,THF$ einige donorhaltige Subhalogenide. Sie enthalten donorstabilisierte Glieder der homologen Reihen E_nX_{n+2} ($n = 2,3,5$), E_nX_n ($n = 8$) und E_nX_{n-2} ($n = 24$).

Tab. 16.7 Gallium-, Indium- und Thalliumhalogenide EX_n[a] mit Strukturhinweisen[b] in Klammern (Kenndaten der Reihe nach Smp. [°C]/Sdp. [°C]/ΔH_f [kJ mol^{-1}]; Ox. = Oxidationsstufe, RT = Raumtemperatur, Z = Zersetzung, Smp. kursiv = Schmelzpunkt im abgeschlossenen Gefäß).

Ox.	EX_n	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
+III	EX_3	$GaF_3(ReO_3)$ Farblose Kristalle Sblp. 950 °C/–1163 kJ	$GaCl_3(Al_2Br_6)$ Farblose Kristalle 77.9 °C/201.3 °C/–525 kJ	$GaBr_3(Al_2Br_6)$ Farblose Kristalle 122.5 °C/279 °C/–387 kJ	$GaI_3(Al_2Br_6)$ Blassgelbe Kristalle 214 °C/346 °C/–239 kJ
		$InF_3(ReO_3)$ Farblose Kristalle Smp. 1170 °C/–1250 kJ	$InCl_3(BiI_3)$ Gelbe Kristalle 586 °C/Sblp. 546 °C/537 kJ	$InBr_3(BiI_3)$ Farblose Kristalle 436 °C/Sblp. 371 °C/ –429 kJ	$InI_3(Al_2Br_6)$ Gelbe Blättchen Smp. 210 °C/–238 kJ
		$TlF_3(BiF_3)$ Farblose Kristalle 550 °C/–650 kJ	$TlCl_3(CrCl_3)$ Farblose Kristalle Smp. 155 °C /40 °C Z/–315 kJ	$TlBr_3(CrCl_3?)$ Dunkle Kristalle RT Z/–250 kJ	$TlI_3(Tl^+I_3^-)$ Schwarze Kristalle Smp. 260 °C
»+II«	EX_2	–	$Ga_2Cl_4(Ga^+GaCl_4^-)$ Farblose Nadeln 172 °C /535 °C /–703.7 kJ	$Ga_2Br_4(Ga^+GaBr_4^-)$ Farblose Kristalle Smp. 167 °C	$Ga_2I_4(Ga^+GaI_4^-)$ Gelbe Kristalle Smp. 212 °C
		–	»$InCl_2$« ($3\ In^+In_2Cl_9^{3-}$) Farblose Kristalle Smp. 238 °C	In_2Br_4 ($In^+InBr_4^-$) Farblose Nadeln Smp. 200 °C	In_2I_4 ($In^+InI_4^-$) Gelbe Nadeln Smp. 225 °C
		–	Tl_2Cl_4 ($Tl^+TlCl_4^-$) Farblose Nadeln	Tl_2Br_4 ($Tl^+TlBr_4^-$) Beigefarb. Kristalle	–
»+1.5«	E_2X_3	–	Ga_2Cl_3 (?)	Ga_2Br_3 ($2\ Ga^+Ga_2Br_6^{2-}$) Farblose Kristalle	Ga_2I_3 ($2\ Ga^+Ga_2I_6^{2-}$) Gelbe Kristalle
			In_2Cl_3 ($3\ In^+InCl_6^{3-}$) Farbl. Krist./Smp. 323 °C	In_2Br_3 ($2\ In^+In_2Br_6^{2-}$) Farblose Kristalle	–
		–	Tl_2Cl_3 ($3\ Tl^+TlCl_6^{3-}$) Gelbe Krist./Smp. 388 °C	Tl_2Br_3 ($3\ Tl^+TlBr_6^{3-}$) Beigefarb. Krist.	–
I	EX	GaF Nur Gasphase[d] InF	GaCl[c] (?) Dunkelrot, Z < RT InCl (NaCl)	GaBr[c] (?) Dunkel, Z < RT InBr (»NaCl«)	GaI[c] (?) Dunkel, Z < RT InI (»NaCl«)
		Nur Gasphase[d]	Gelbe Kristalle Smp. 225 °C /–186 kJ	Rote Kristalle Smp. 285 °C /–175 kJ	Rote Kristalle Smp. 365 °C /–116 kJ
		TlF (NaCl) Farblose Kristalle 322 °C /826 °C /–325 kJ[d]	TlCl (CsCl) Farblose Kristalle 431 °C /720 °C /–204 kJ[d]	TlBr (CsCl) Blassgelbe Krist. 460 °C /815 °C /–173 kJ[d]	TlI (»NaCl«)[e] Gelbe Kristalle 442 °C /823 °C /–124 kJ[d]

a Weitere Halogenide: Ga_3Cl_7 ($Ga^+Ga_2Cl_7^-$), In_5Cl_9 (*entspricht* »$InCl_2$« in Tab.), In_7Cl_9 ($6\ In^+InCl_6^{3-}3\ Cl^-$), In_4Br_7 (?), In_5Br_7 ($3\ In^+In_2Br_6^{2-}Br^-$) sowie Donoraddukte $EX_3 \cdot n$ D (n = 1–3), $E_2X_4 \cdot 2$ D, $Ga_3I_5 \cdot 3\ PEt_3$, $Ga_5Cl_7 \cdot 5\ OEt_2$, $In_5Br_7 \cdot Br^- \cdot 4$ Chinuclidin (=$N(CH_2CH_2)_3CH$), $Ga_8I_8 \cdot 6\ PEt_3$, $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10$ THF (vgl. S. 1396).

b Raumstrukturen: ReO_3 (verzerrt; $KZ_E = 6$, vgl. AlF_3), BiF_3 ($KZ_E = 9$), NaCl ($KZ_E = 6$), »NaCl« (verzerrt; $KZ_E = 5 + 2$), CsCl ($KZ_E = 8$); Schichtstrukturen: $BiI_3/CrCl_3$ (hexagonal/kubisch; $KZ_E = 6$); Inselstrukturen: Al_2Br_6 ($KZ_E = 4$).

c Lösungen von GaX (X = Cl, Br, I) in Toluol/Et_2O lassen sich bei –30 °C und darüber handhaben (Metastabilität GaI > GaBr > GaCl).

d ΔH_f (gasförmige Monohalogenide = –251.9 (GaF), –203.4 (InF), –182.4 (TlF), –67.8 (TlCl), –37.7 (TlBr), +7.1 (TlI)) [kJ mol^{-1}].

e Bei 168 °C oder bei 4.7 kbar verwandelt sich gelbes TlI in eine rote Modifikation (CsCl-Struktur), bei 160 kbar in eine metallische Form (elektr. Leitfähigkeit 10^4 /Ω/cm).

Es ist zu erwarten, dass weitere Verbindungsbeispiele dieser Reihen mit E = Ga, In aufgefunden werden.

Triel(III)-halogenide

Die Darstellung der Trihalogenide EX_3 erfolgt in einfacher Weise aus den Elementen, darüber hinaus durch Thermolyse von $(NH_4)_3EF_6$ (E = Ga, In) oder Fluorierung von E_2O_3 mit F_2, BrF_3, SF_4 bei 300 °C (E = Tl). Einige Kenndaten der meist farblosen Verbindungen (Ausnahmen: $TlBr_3$, EI_3) gibt die Tab. 16.7 wieder, aus der auch die Strukturen von EX_3 hervorgehen: Hiernach weisen GaF_3 und InF_3 wie AlF_3 eine verzerrte ReO_3-Struktur mit oktaedrischem Triel auf ($KZ_E = 6$), während TlF_3 die BiF_3-Struktur mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von F^-

koordiniertem Tl_3^+ einnimmt ($KZ_{Tl} = 9$). $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 und InI_3 liegen in fester Phase – anders als $AlCl_3$ und analog $AlBr_3$ sowie AlI_3 – in Form dimerer Moleküle $(EX_3)_2$ mit kantenverknüpften Tetraedern vor (D_{2h}-Symmetrie; $KZ_E = 4$), wobei GaI_3 und InI_3 im Dampfzustand bereits überwiegend monomer sind (planare EI_3-Moleküle mit D_{3h}-Symmetrie; $KZ_E = 3$). $InCl_3$, $InBr_3$, $TlCl_3$ und $TlBr_3$ bilden demgegenüber wie $AlCl_3$ Schichtstrukturen aus, in welchen $^2/_3$ der oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch- bzw. hexagonaldichtesten Halogenid-Packung ($CrCl_3$- bzw. BiI_3-Struktur) mit Triel(III)-Kationen besetzt sind (vgl. Tab. 16.7; $KZ_E = 6$). TlI_3 enthält nicht drei- sondern einwertiges Thallium: $Tl^+I_3^-$ (vgl. die Nichtdarstellbarkeit von PbI_4; es existiert aber TlI_4^- mit dreiwertigem Tl).

Die Stabilität von EX_3 hinsichtlich einer Abspaltung von X_2 sinkt mit zunehmender Ordnungszahl sowohl des Triels als auch Halogens. Demgemäß zersetzen sich $TlCl_3$ bzw. $TlBr_3$ ohne zu schmelzen bereits bei 40 °C bzw. Raumtemperatur unter Halogenabgabe in TlCl bzw. $Tl^+TlBr_4^-$, während die übrigen Trihalogenide sowohl in den flüssigen als auch gasförmigen Zustand überführt werden können, wobei die in fester Phase polymeren Trielhalogenide $InCl_3$ und $InBr_3$ in Dimere und – bei hohen Temperaturen in der Gasphase – in Monomere übergehen (flüssiges $InCl_3$ leitet den elektrischen Strom).

Mit Wasser bilden GaF_3 und InF_3 Trihydrate $EF_3 \cdot 3\,H_2O$, wogegen TlF_3 unter gleichen Bedingungen zu $Tl(OH)_3$ und HF hydrolysiert. $GaCl_3$ raucht wie $AlCl_3$ an der Luft. Seine wässerige Lösung gibt beim Eindampfen wie eine wässerige $AlCl_3$-Lösung Halogenwasserstoff ab. Analoges trifft für $GaBr_3$ und GaI_3 zu, während sich wässerige Lösungen der hygroskopischen Trihalogenide $InCl_3$, $InBr_3$ sowie InI_3 beim Eindampfen nicht zersetzen. $TlCl_3$ sowie $TlBr_3$ kristallisieren aus Wasser als Tetrahydrate $TlX_3 \cdot 4\,H_2O$ aus, die sich durch $SOCl_2$ entwässern lassen.

Die Trieltrihalogenide verhalten sich als Lewis-Säuren ($GaCl_3$ wird wie $AlCl_3$ bei Friedel-Crafts-Synthesen als Katalysator genutzt) und bilden mit Donatoren Komplexe. So entstehen aus GaF_3 und InF_3 mit Fluorid in wässeriger Lösung analog AlF_3 (S. 1344) die Halogenokomplexe EF_4^-, EF_5^{2-}, EF_6^{3-} (z. B. $M_3^IEF_6$ mit Kryolith-Struktur), aus TlF_3 unter Wasserausschluss Fluorokomplexe wie $NaTlF_4$ (CaF_2-Struktur: Ersatz von $2\,Ca^{2+}$ gegen Na^+ und Tl^{3+}) oder Na_3TlF_6 (Kryolith-Struktur; in Wasser hydrolysiert TlF_3, s. oben). GaX_3 (X = Cl, Br, I) ergibt mit X^- die Komplexe GaX_4^- (T_d-Symmetrie; GaX_5^{2-} und GaX_6^{3-} sind unbekannt), InX_3 die Komplexe InX_4^- (tetraedrisch; T_d-Symmetrie), $InCl_5^{2-}$ (quadratisch-pyramidal; C_{4v}-Symmetrie), $InCl_6^{3-}$ (oktaedrisch; O_h-Symmetrie), $In_2Cl_9^{3-}$ (zwei flächenverknüpfte $InCl_6$-Oktaeder; vgl. $Bi_2I_9^{3-}$-Struktur), TlX_3 die Komplexe TlX_4^-, $TlCl_5^{2-}$, $TlBr_5^{2-}$, $TlCl_6^{3-}$, $TlBr_6^{3-}$, $Tl_2Cl_9^{3-}$. In entsprechender Weise bilden sich aus EX_3 mit Ethern, Aminen, Phosphanen usw. Donorkomplexe, wobei AlX_3 hinsichtlich harter Donoren Lewis-saurer ist als GaX_3, während für weiche Donoren das Umgekehrte gilt; auch erhöht sich die Stabilität der Addukte im Falle harter Donoren wie Ether, Amine in der Reihenfolge $GaCl_3 \cdot D > GaBr_3 \cdot D > GaI_3 \cdot D$, im Falle weicher Donoren wie Thioether, Phosphane in der Reihenfolge $GaI_3 \cdot D > GaBr_3 \cdot D > GaCl_3 \cdot D$. Als Verbindungsbeispiele seien genannt (X = Cl, Br, I): $GaX_3(NMe_3)$ (tetraedrisch; C_{3v}-Symmetrie), $GaX_3(NMe_3)_2$ (trigonal-bipyramidal; mit Donoren in axialer Position; D_{3h}-Symmetrie), $InX_3 \cdot 2\,D$ ($D = NMe_3, PMe_3, Et_2O$; trigonal-bipyramidal mit D in axialen Positionen; D_{3h}-Symmetrie), $InX_3 \cdot 3\,D$ (D = Ether, Amine; oktaedrisch). Löst man letztere Addukte in dem betreffenden Donor, so tritt partielle Dissoziation ein, während zweizähnige Chelatliganden wie $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ = tmeda sogar eine vollständigen Dissoziation herbeiführen:

$$InX_3D_3 + D \rightleftharpoons InX_2D_4^+ + X^-; \qquad InX_3 + 3\,\text{tmeda} \rightleftharpoons In(\text{tmeda})_3^{3+} + 3\,X^-.$$

$InI_3(OSMe_2)$ liegt auch in fester Phase dissoziiert vor $[InI_2(OSMe_2)_2]^+InI_4^-$.

Triel(II)-halogenide

Anders als von Al kennt man von Ga, In, Tl donorfreie »Dihalogenide«, nämlich Digallium-, Diindium- und Dithalliumtetrahalogenide E_2X_4 (X = Cl, Br, I), denen aber nicht die Struktur

$X_2E{-}EX_2$ mit zweiwertigem E zugrunde liegt (vgl. B_2X_4), sondern der Aufbau $E^+EX_4^-$ mit ein- und dreiwertigem E (In_2Cl_4 und Tl_2I_4 sind unbekannt; vgl. Tab. 16.7). Ihre Darstellung erfolgt durch Enthalogenierung der Trihalogenide mit Trielen bei erhöhter Temperatur: $2\,E + 4\,EX_3 \longrightarrow 3\,E_2X_4$ oder Halogenierung von E mit HgX_2 bzw. Hg_2X_2.

Strukturen. Im festen $Ga_2Cl_4 \mathrel{\widehat{=}} Ga^+GaCl_4^-$ (Entsprechendes gilt für Ga_2Br_4 und Ga_2I_4 sowie für In_2X_4 und Tl_2X_4) stehen den kurzen, weniger elektrovalenten GaCl-Bindungen von Ga^{III} im $GaCl_4$-Tetraeder (T_d-Symmetrie; $d_{GaCl} = 2.18$ Å) lange überwiegend elektrovalente GaCl-Bindungen von Ga^I gegenüber (3.18 Å). Die hohe Symmetrie der Umgebung der Ga^+-Ionen in Ga_2Cl_4 (Ga^+ besetzt die Mitte eines kaum verzerrten Dodekaeders aus acht Cl-Atomen) spricht gegen eine stereochemische Wirksamkeit des freien s^2-Valenzelektronenpaars von einwertigem Gallium. Auch gemäß NMR-spektroskopischen Studien an festem und flüssigem Ga_2Cl_4 weicht das s^2-Elektronenpaar von Ga^+ nicht wesentlich von der sphärischen Symmetrie ab. In festem Ga_2I_4 ist Ga^+ demgegenüber zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch von Iod koordiniert, was eine stereochemische Aktivität des s^2-Valenzelektronenpaars andeutet.

Komplexe. Die »Dihalogenide« bilden mit Donoren D Komplexe, denen in der Regel die gemischt-valente Struktur $[ED_4]^+[EX_4]^-$ (D z. B. Ether, Thioether, Selenoether, Amine, Phosphane), in Ausnahmefällen aber auch die Struktur $DX_2E{-}EX_2D$ (E = Ga, In, nicht Tl; D z. B. Halogenid, Dioxan; tetraedrisches E) oder $(THF)_2Cl_2In{-}InCl_2(THF)_2$ (trigonal-bipyramidales In mit axial koordiniertem THF) zukommt. In letzteren Verbindungen sind Ga und In wegen der vorliegenden EE-Bindungen zweiwertig, aber nicht paramagnetisch. In aromatischen Kohlenwasserstoffen (»Arenen«) lösen sich die »Dihalogenide« in Form von »Ionenpaaren« (Arenlösungen leiten den elektrischen Strom nicht) mit arenkoordinierten Ionen E^+ (Näheres S. 1408). In Anwesenheit von 18-Krone-6 $\{O_6\}$ bildet In_2Cl_4 das »Lewis-Säure-Base-Addukt« $Cl\{O_6\}In \longrightarrow InCl_3$ mit hexagonal-bipyramidal von 1 Cl, 6 O und 1 In koordiniertem In(I) und tetraedrisch von 3 Cl und 1 In koordiniertem In(III).

Weitere gemischt-valente Trielhalogenide

Die festen, aus den Elementen synthetisierbaren Digallium-, Diindium- und Dithalliumtrihalogenide (»Sesquihalogenide«) E_2X_3 (X = Cl, Br, I; Ga_2Cl_3(?), In_2I_3und$Tl2I3$ sind unbekannt; vgl. Tab. 16.7) weisen zum Teil die Struktur $E_3^IE^{III}X_6$ mit oktaedrisch gebautem EXP_6^{3-}-Ionen auf (In_2Cl_3, Tl_2Cl_3, Tl_2Br_3), zum Teil die Struktur $E_2^IE_2^{II}X_6$ mit ekliptisch-konformierten, D_{2h}-symmetrischen $E_2X_6^{2-}$-Ionen (Ga_2Cl_3, Ga_2Br_3, Ga_2I_3, In_2Br_3; isoelektronisch mit Ge_2X_6 und Sn_2X_6; d_{GaGa} in $Ga_2Br_3/Ga_2I_3 = 2.427/2.388$ Å). Die Beständigkeit der Ionen $E_2X_6^{2-}$ ($Ga_2X_6^{2-} > In_2X_6^{2-} \gg Tl_2X_6^{2-}$) bzw. EX_6^{3-} ($TlX_6^{3-} > InX_6^{3-} \gg GaX_6^{3-}$; $ECl_6^{3-} \gg EBr_6^{3-} > EI_6^{3-}$) bestimmt offensichtlich darüber, welcher Strukturtyp sich ausbildet.

Unter den weiteren bisher aufgefundenen gemischt-valenten Halogeniden (vgl. Tab. 16.7) stellt Trigalliumheptachlorid Ga_3Cl_7 anders als Ga_2Cl_3(?) kein Ga(I,II)-, sondern analog Ga_2Cl_4 ein Ga(I,III)-chlorid dar: $Ga^IGa_2^{II}Cl_7$ ($Ga_2Cl_7^-$ mit C_2-Symmetrie baut sich aus zwei eckenverknüpften, zueinander *gauche*-konformierten $GaCl_4$-Tetraedern auf; ∢GaClGa 109.0°). Das den Dihalogeniden $InBr_2$ und InI_2 entsprechende »$InCl_2$« hat tatsächlich die Zusammensetzung $InCl_{1.8}$ und ist als Pentaindiumnonachlorid $In_5Cl_9 = In_3^IIn_2^{III}Cl_9$ zu formulieren (das Ion $In_2Cl_9^{3-}$ mit D_{3h}-Symmetrie baut sich aus zwei flächenverknüpften $InCl_6$-Oktaedern auf). Schließlich kennt man Heptaindiumnonachlorid In_7Cl_9 (früher als In_3Cl_4 bzw. In_4Cl_5 angesehen; zu formulieren als $3\,In^+InCl_6^{3-}3\,Cl^-$), Tetraindiumheptabromid In_4Br_7 sowie Pentaindiumheptabromid In_5Br_7 (zu formulieren als $3\,In^+In_2Br_6^{2-}Br^-$; ein $InBr_6^{3-}$ existiert nicht).

Triel(I)-halogenide

Bildung und Zerfall. Monomere »Monohalogenide« des Galliums, Indiums und Thalliums, d. h. Gallylene GaX, Indylene InX und Thallylene TlX (X = F, Cl, Br, I) bilden sich in der Gasphase

bei erhöhter Temperatur (um 1000 °C) durch Komproportionierung von E und EX, wobei GaX und InX bei weniger hohen Temperaturen umgekehrt in E und EX_3 unter Disproportionierung zerfallen; auch entstehen sie durch Überleiten von Halogenwasserstoffen über die Triele bei hohen Temperaturen (um 1000 °C) und niedrigen Drücken (< 0.2 bar; vgl. Bildung und Zerfall von AlX, S. 1347):

$$2\,E + EX_3 \rightleftharpoons 3\,EX; \qquad 2\,E + 2\,HX \longrightarrow 2\,EX + H_2 \quad (g).$$

An mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen lassen sich polymeres Galliumchlorid, -bromid und -iodid $[GaX]_n$ als rote bis schwarze, um 0 °C disproportionierende Festkörper abscheiden (zum Vergleich: AlCl zerfällt oberhalb −90 °C). Wesentlich thermostabiler sind polymeres, festes Indiumchlorid-, -bromid und -iodid $[InX]_x$ (Smp. 225/285/365 °C) und insbesondere polymeres, festes Thalliumfluorid, -chlorid-, -bromid und -iodid $[TlX]_x$ (Sdp. 826/720/815/833 °C; der Dampf über geschmolzenem Monohalogenid TlX enthält Moleküle TlX neben $(TlX)_2$). $[InX]_x$ und $[TlX]_x$ lassen sich demgemäß auch durch Halogenierung von Indium oder Thallium mit X_2 oder HgX_2 bei erhöhten Temperaturen gewinnen. Da die Löslichkeitsverhältnisse von TlX dem der Silberhalogenide AgX entsprechen, synthetisiert man TlCl, TlBr und TlI mit Vorteil aus wässerigen Lösungen von Tl^+-Salzen wie $TlNO_3$ oder Tl_2SO_4 durch Zugabe von Chlorid, Bromid oder Iodid als schwerlösliche, lichtempfindliche Niederschläge, während TlF in einfacher Weise durch Umsetzung von Tl_2CO_3 mit Flusssäure zugänglich ist. Wegen der Wasserlabilität von InX (Disproportionierung in In und In^{3+}) ist ein entsprechender Zugang zu In(I)-halogeniden versperrt.

Stabilisierung. Bei rascher Abkühlung monomerer Triel(I)-halogenide EX in Anwesenheit von viel Argon auf die Temperatur von flüssigem Helium oder Stickstoff sind diese zusammen mit Dimeren $(EX)_2$ in einer Tieftemperaturmatrix isolierbar. Im Zuge des Abdampfens des Matrixgases disproportionieren monomeres GaX in Ga sowie GaX_3 und polymerisieren monomeres InX sowie TlX. Schreckt man die aus E und HX bei hohen Temperaturen erzeugten GaX-Dämpfe (X = Cl, Br, I) zusammen mit viel Toluol/Diethylether (Molverhältnis 3 zu 1) auf −190 °C ab, so erhält man nach Erwärmen der Kondensate tiefrote bis schwarze Lösungen, welche donorhaltige Monohalogenide GaX neben geringen Mengen GaX_3 enthalten, bei −78 °C wochenlang haltbar sind, bei Raumtemperatur nur langsam disproportionieren und von Wasser oder Methanol unter H_2-Entwicklung oxidiert werden (formal: $Ga^+ + 2\,H^+ \longrightarrow Ga^{3+} + H_2$). Aus den kalten Toluol/OEt_2-Lösungen konnten – bei Raumtemperatur zerfallende – Kristalle der Zusammensetzung $Ga_5Cl_7(OEt_2)_5$ gewonnen werden, bei denen es sich offensichtlich um ein Produkt der Reaktion von GaCl mit $GaCl_3$ handelt: $4\,GaCl(OEt_2) + GaCl_3(OEt_2) \longrightarrow Ga_5Cl_7(OEt_2)_5$ (vgl. hierzu S. 1349). Schreckt man Gasgemische von GaI, Triethylphosphan PEt_3 und Toluol auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ab, so fällt aus der beim Erwärmen gebildeten orangeroten Lösung donorhaltiges Octagalliumoctaiodid $Ga_8I_8 \cdot 6\,PEt_3$ in Form orangefarbener Kristalle aus (Disproportionierung erst ab 133 °C). Es lässt sich auch $Ga_3I_5 \cdot 3\,PEt_3$ isolieren (aus ‚GaI'+ PEt_3 in Toluol; Struktur unbekannt; ‚GaI' bezieht sich auf das sonochemisch aus Ga und I_2 gebildete Produkt). In entsprechender Weise erhält man aus dem eingeengten Tieftemperaturkondensat von GaBr in Toluol/THF (20 zu 1) bzw. GaBr in Toluol/4-*tert*-Butylpyridin py′ (10 zu 1) bei langsamen Erwärmen auf 25 °C bzw. −25 °C orangegelbes $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10$ THF bzw. gelbrotes $Ga_{10}Br_{10} \cdot 10\,py'$ (Disproportionierung bereits bei Raumtemperatur).

Struktur. Tab. 16.7 gibt einige Kenndaten sowie Strukturen EX der festen Monohalogenide wieder. Die EX-Abstände der gasförmigen Monohalogenide betragen: d(GaF/Cl/Br/I) = 1.775/2.202/2.353/2.575 Å; d(InF/Cl/Br/I) = 1.985/2.401/2.543/"2.754 Å; d(TlF/Cl/Br/*I*) = 2.084/2.485/2.618/2.814 Å. Die in kleiner Gleichsgewichtkonzentration mit den Monomeren stehenden gasförmigen Dimere $(EX)_2$ sind nicht gemäß XE=EX strukturiert, sondern bilden Ringe $E(\mu\text{-}X)_2E$ mit EXE-Brücken. Die Verbindungen $Ga_3I_5(PEt_3)_3$, $Ga_5Cl_7(OEt_2)_5$ und $Ga_8I_8(PEt_3)_6$ weisen die Strukturen (Abb. 16.129a, b und c) auf (vgl. auch $E_2X_4(D)_2$). $Ga_{10}Br_{10} \cdot 10\,py'$ enthält

einen sesselförmig konformierten Ga_6-Ring, in welchem zwei gegenüberliegende Ga-Atome mit jeweils zwei $GaBr_2py'$-Resten, die verbleibenden vier Ga-Atome mit jeweils einem Br-Atom und einem py′-Rest verknüpft vorliegen. Das Zentrum des Bromids $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10\,THF$ (Abb. 16.129d) bildet einen Ikosaeder aus zwölf Ga-Atomen (d_{GaGa} = 2.51–2.67 Å), an den zehn $GaBr_2(THF)$- und zwei GaBr-Gruppen gebunden sind (d_{GaGa} ca. 2.40 Å; GaBr nimmt gegenüberstehende Positionen ein; Ga wird hier durch zwei zusätzliche Br-Atome koordinativ abgesättigt). Die Bildung der Halogenide erfolgt möglicherweise im Sinne der Formeln in Abb. 16.105e–n (Ga statt Al) durch Insertion von GaX · D in die GaX- und GaD-Bindungen von $GaX_3 \cdot D$, wobei zwei Moleküle des Insertionsendprodukts $Ga_5X_7 \cdot 5\,D$ durch Enthalogenierung (formal: $-GaX_2 + X_2Ga- + GaX \longrightarrow -GaX-GaX- + GaX_3$) zum Dimeren $Ga_{10}X_{10} \cdot 10\,D$ verknüpft werden, welches sich seinerseits durch Reaktion mit GaX · D in $Ga_{24}X_{22} \cdot 10\,D$ umwandelt (s. Abb. 16.129).

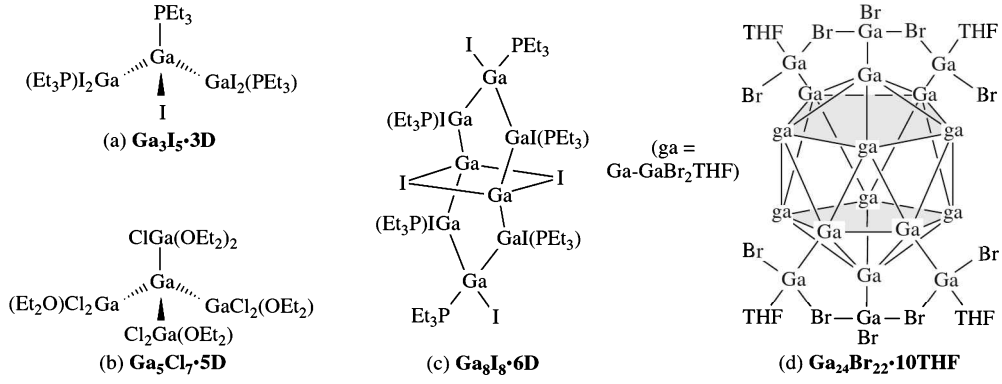


Abb. 16.129

3.4 Chalkogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums

Überblick

Die Triele Gallium, Indium und Thallium (E) bilden mit O, S, Se und Te gemäß Tab. 16.8 Chalkogenide der Zusammensetzung E_2Y_3 (»Sesquichalkogenide«; Tl_2S_3 bisher unbekannt; Tl_2Se_3/Tl_2Te_3 enthalten wohl ein-, statt dreiwertiges Tl), EY (EO existiert nur in der Gasphase oder in der Tieftemperaturmatrix[35]) sowie E_2Y (In_2O und In_2S existieren nur in der Gasphase oder Tieftemperaturmatrix[35]; Ga_2Te, In_2Se und In_2Te sind unbekannt). Des Weiteren kennt man Verbindungen $EY_{>1}$ (Ga_4S_5, In_6S_7, In_6Se_7, In_3Te_4) bzw. $EY_{<1}$ (Tl_4O_3, In_5S_4, In_4Se_3, In_4Te_3, Tl_4S_3, Tl_5Se_3, Tl_5Te_3), die etwas chalkogenreicher bzw. -ärmer als EY sind. Schließlich leiten sich von den Sesquioxiden E_2O_3 sowie von Tl_2O Hydroxide $E(OH)_3$ und EO(OH) sowie TlOH und von den Oxidhydroxiden Oxidhalogenide EOX ab. Die Trielchalkogenide wirken teils als Isolatoren teils als Halbleiter und haben in letzteren Fällen eine gewisse Bedeutung in der Halbleitertechnik.

[35] Matrixisolierte Trieloxide und -oxidhalogenide. Monomere Oxide EO und E_2O (linear) bilden sich in der Gasphase beim Erhitzen von E_2O_3 und lassen sich zusammen mit viel Inertgas in einer Tieftemperaturmatrix isolieren. Monomeres O=Ga—F ($d_{GaO/GaF}$ = 1.627/1.699 Å) entsteht in einer Tieftemperaturmatrix aus monomeremn GaF (S. 1396) und O-Atomen.

Tab. 16.8 Gallium-, Indium- und Thalliumchalkogenide E_mY_n mit Strukturhinweisen[a] (Kenndaten: Smp. [°C], ΔH_f [kJ mol^{-1}]; Ox. = Oxidationsstufe; KZ = Koordinationszahl). Bezüglich der Halbleitereigenschaften vgl. Anm.[b], bezüglich sehr chalkogenreicher Chalkogenide Anm.[c]. Die Angabe α-, β- usw. weist auf die Existenz weiterer E_mY_n-Modifikationen hin (s. Text).

Ox.	E_mY_n	Oxide	Sulfide	Selenide	Telluride
+III	E_2Y_3	β-Ga_2O_3 (γ-Al_2O_3) Farblos, +1725°, −1090 kJ	α-Ga_2S_3 (»h-ZnS«) Gelb, 1255°, −572 kJ	α-Ga_2Se_3 (»c-ZnS«) Rot, 1010°, −369 kJ	α-Ga_2Te_3 (»c-ZnS«) Schwarz, 790°, −345 kJ
		α-In_2O_3 (In_2O_3—C) Gelb, −926 kJ	α-In_2S_3 (»Spinell«) Gelb, 1050°, −346 kJ	α-In_2Se_3 (»h-ZnS«) Schwarz, 890°, −318 kJ	α-In_2Te_3 (»c-ZnS«) Schwarz, 667°, −211 kJ
		α-Tl_2O_3 (Ln_2O_3—C) Schwarz, 756°	–	Tl_2Se_3 (Tl(I)-Verb.) Schwarz, 192°	Tl_2Te_3 (Tl(I)-Verb.) Schwarz
> 2	$EY_{>1}$	–	Ga_4S_5 Dunkel, 1200° Zers.	–	–
		–	In_6S_7 ($KZ_{In} = 6$) Schwarz, −1476 kJ	In_6Se_7 ($KZ_{In} = 6$) Schwarz 660°	In_3Te_4 ($KZ_{In} = 4$) Schwarz, −82 kJ
»+II«	EY	GaO Gasphase, Matrix	GaS (GaS) Gelb, 970°	GaSe (GaS) Rotbraun, 960°	GaTe (GaS) Schwarz, 835°
		InO Gasphase, Matrix	InS (GaS) Rot, 692°, −222 kJ	InSe (Gas) Schwarz, 660°	InTe (InIInIIITe$_2$) Schwarz, 696°, −38 kJ
		TlO Gasphase, Matrix	TlS (TlITIIIIS$_2$) Schwarz	TlSe (TlITIIIISe$_2$) Schwarz, 330°	TlTe (W_5Si_3) Schwarz
< 2	$EY_{<1}$	Tl_4O_3 (Tl)$_3^{I}Tl^{III}O$ Schwarz	In_5S_4 ($In_5^{8+}4\,S^{2-}$) Rot	In_4Se_3 ($In^{+}In_3^{5+}3\,Se^{2-}$) Schwarz, 540°	In_4Te_3 ($In^{+}In_3^{5+}3\,Te^{2-}$) Schwarz, −82 kJ
		–	Tl_4S_3 ($Tl_3^{I}Tl^{III}S_3$) Schwarz	Tl_5Se_3 (Cr_5B_3) Schwarz, −249 kJ	Tl_5Te_3 (Cr_5Br_3) Schwarz
+I	E_2Y	Ga_2O (?) Dunkelbraun	Ga_2S (?) Schwarz, 965°	Ga_2Se (?) Schwarz, 920°	–
		In_2O Gasphase, Matrix	In_2S Gasphase, Matrix	–	–
		α-Tl_2O (anti-$CdCl_2$) Schwarz, 596°, −179 kJ	Tl_2S (anti-CdI_2) Schwarz, 449°, −97 kJ	Tl_2Se (anti-CdI_2 ?) Schwarz, 390°, −20 kJ	Tl_2Te (?) Schwarz, −74 kJ

a Raumstrukturen: α-Al_2O_3 (hexagonal, Korund; KZ = 6), γ-Al_2O_3 (kubisch; KZ = 6 und 4), In_2O_3—C (CaF_2 mit F^--Leerstellen; $KZ_E = 6$), »c-ZnS«/»h-ZnS« (kubische Zinkblende/hexagonaler Wurtzit mit Kationenleerstellen; $KZ_E = 4$), »Spinell« (defekte Spinellstruktur; $KZ_E = 4$ und 6). – Schichtstrukturen: GaS (vgl. Text, $KZ_E = 4$), anti-CdI_2).

b Bandlückenenergie E_g (S. 1671) einiger Chalkogenide: 4.8 eV (Ga_2O_3), 3.8 eV (In_2O_3), 2.0 eV (In_2S_3), 1.8 eV (Ga_2Se_3), 1.4 eV (Ga_2Te_3), 1.25 eV (In_2Se_3, In_2Te_3), 1.06 eV (In_3Te_4), 0.31 eV (In_6Se_7).

c TlO_2= $Tl^+O_2^-$ (violett, 573 °C Zers.); Ga_2Te_5 (schwarz; vgl. Text), In_2Te_5 (schwarz, $\Delta H_f = -187\,kJ\,mol^{-1}$: vgl. Text), In_3Te_5 (schwarz), $Tl_2S_4 = [Tl^+]_2S_4^{2-}$ (schwarz), $Tl_2S_5 = [Tl^+]_2S_5^{2-}$ (rote und schwarze Formen), $Tl_2S_9 = [Tl^+]_2S_9^{2-}$ (schwarz).

Trielhydroxide

Darstellung, Eigenschaften. Farbloses, unlösliches, gelartiges Galliumtrihydroxid $Ga(OH)_3 \cdot aq$ lässt sich als Nebenprodukt der Al-Fabrikation gewinnen (vgl. S. 1329). Es verwandelt sich hydrothermal bei 900 °C/50 kbar in farbloses, kristallines GaO(OH) (»Gallium-Diaspor«; Bau analog α-AlO(OH)); $Ga(OH)_3 \cdot aq$ altert bereits bei Raumtemperatur unter Bildung von amorphem GaO(OH). Farbloses, unlösliches, kristallines Indiumtrihydroxid $In(OH)_3$ (ReO_3-Struktur) entsteht durch Alterung des bei 100 °C aus einer $InCl_3$-Lösung mittels Ammoniak gefällten amorphen Hydroxids. Es geht hydrothermal bei 700–800 °C unter Druck (50 kbar) in farbloses, kristallines InO(OH) (verzerrte Rutilstruktur) über. $Tl(OH)_3$ und TlO(OH) existieren nicht. Hydroxide dieser Zusammensetzung stellen Hydrate $Tl_2O_3 \cdot x\,H_2O$ (braun, unlöslich) des Thalliumsesquioxids dar. Gelbes, wasserlösliches Thalliummonohydroxid TlOH ($\Delta H_f = -239\,kJ\,mol^{-1}$) lässt sich nach $Tl + H_2O \longrightarrow TlOH + \frac{1}{2}\,H_2$ oder durch Lösen von Tl_2O in Wasser gewinnen (GaOH und InOH existieren weder in fester noch wässeriger Phase, aber in der Tieftemperaturmatrix).

Säure-Base-Verhalten. Die Trihydroxide $Ga(OH)_3$ sowie $In(OH)_3$ sind amphoter und lösen sich wie $Al(OH)_3$ sowohl in Säuren als auch Basen unter Bildung von »Gallium-« sowie »Indiumsalzen« $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ sowie $[In(H_2O)_6]^{3+}$ bzw. von »Gallaten« $[Ga(OH)_4]^-$ sowie »Indaten« $[In(OH)_{3+n}]^{n-}$ $(n = 1–3)$:

$$E(OH)_3 + 3\,H^+ + 3\,H_2O \rightleftharpoons [E(H)_2O)_6]^{3+}; \quad E = Ga, In, Tl$$

$$E(OH)_3 + OH^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons [E(OH)_4(H_2O)_2]^-. \quad E = Ga, In$$

$Tl_2O_3 \cdot 1.5\,H_2O$ ($\widehat{=} Tl(OH)_3$) wirkt im Wesentlichen nur als Base (Bildung von »Thalliumsalzen« $[Tl(H_2O)_6]^{3+}$). Bei Zusatz von Alkalien zu wässerigen Tl_3^+-Salzlösungen bildet sich das unlösliche, hydratisierte Oxid $Tl_2O_3 \cdot 1.5\,H_2O$, das sich in stark alkalischer Lösung reduktiv zersetzt. Die hydratisierten Ga_3^+- und Tl_3^+-Ionen verhalten sich hierbei saurer als die hydratisierten Al^{3+}- und In_3^+-Ionen:

	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$	$[Ga(H_2O)_6]^{3+}$	$[In(H_2O)_6]^{3+}$	$[Tl(H_2O)_6]^{3+}$
pK_S/d_{EO}	4.9/1.89 Å	2.6/1.90 Å	3.9/2.16 Å	0.6/2.33 Å

Als Beispiele für Trielsalze seien das »Galliumnitrat« $Ga(NO_3)_3 \cdot 9\,H_2O$ (Smp. 65 °C), das »Galliumsulfat« $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$, das »Galliumperchlorat« $Ga(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$, das »Indiumnitrat« $In(NO_3)_3 \cdot 3\,H_2O$, das »Indiumsulfat« $In_2(SO_4)_3 \cdot 5\,H_2O$, das »Indiumperchlorat« $In(ClO_4)_3 \cdot 7\,H_2O$ und das »Thallium(III)-sulfat« $Tl_2(SO_4)_3 \cdot 7\,H_2O$ genannt. Die Salze lassen sich in der Hitze entwässern; auch bilden die Sulfate mit Ammonium- bzw. Alkalisulfaten M_2SO_4 ($M = NH_4^+$, Na^+, K^+) Alaune $ME(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Beispiele für Trielate sind die »Alkalimetalltetrahydroxygallate« $M[Ga(OH)_4] \cdot x\,H_2O$ sowie »Alkalimetallpenta- und hexahydroxyindate« $Rb_2[In(OH)_5(H_2O)]$, $M_3[In(OH)_6] \cdot 2\,H_2O$.

Bei Zusatz von Base zu sauren wässerigen Lösungen von $[Ga(H_2O)_6]^{3+}$ bilden sich ähnliche Isopolyoxo-Kationen wie im Falle des Zusatzes von Base zu $[Al(H_2O)_6]^{3+}$-Lösungen (S. 1353), und zwar insbesondere das Keggin-Ion $[Ga_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ welches analog $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ strukturiert ist. Bei Zusatz von Base zu sauren wässerigen Lösungen von $[In(H_2O)_6]^{3+}$ geht das Kation auf dem Wege über $[(H_2O)_4In(\mu\text{-}OH)_2In(H_2O)_4]^{4+}$ hauptsächlich in das hydratisierte Kation $[In_4(OH)_6]^{6+}$ über (In^{3+} an den Ecken eines Tetraeders, dessen 6 Kanten mit OH^- überbrückt vorliegen; jedes In^{3+} ist von 3 OH^- und 3 H_2O oktaedrisch koordiniert).

Das Monohydrat TlOH wirkt nur als Base:

$$TlOH + x\,H_2O \rightleftharpoons Tl(H_2)_x^+ + OH^- \quad (pK_S = 13)$$

und gleicht in mancher Hinsicht dem Kaliumhydroxid: So löst es sich wie KOH in Wasser unter stark alkalischer Reaktion und zieht an Luft gierig CO_2 an. Das dabei entstehende »Thallium(I)-carbonat« Tl_2CO_3 ist das einzige in Wasser leicht lösliche Schwermetallcarbonat; es reagiert in wässeriger Lösung wie K_2CO_3 infolge Hydrolyse stark alkalisch. »Thallium(I)-sulfat« Tl_2SO_4 ist mit K_2SO_4 isomorph und bildet wie dieses mit verschiedenen anderen Sulfaten Doppelsulfate wie z. B. den Alaun $TlAl(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ und die Verbindung $Tl_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$. Das mit K_2PtCl_6 isomorphe »Thallium(I)-hexachlorplatinat(IV)« Tl_2PtCl_6 ist wie jenes in Wasser schwer löslich. Auch existiert analog Kaliumhyperoxid KO_2 ein Thalliumhyperoxid TlO_2 (Tab. 16.8). Andererseits gleichen die Tl^+-Ionen auch den Ag^+-Ionen und bilden wie letztere mit Cl^-, Br^-, I^- und S_2^- in Wasser schwer lösliche Niederschläge TlCl, TlBr, TlI und Tl_2S (die Tl(I)-halogenide bilden allerdings im Unterschied zu den Ag(I)-halogeniden in Wasser keine Ammoniak-Komplexe; doch sind viele Tl(I)-Salze wie $TlNO_3$ oder $TlClO_4$ in flüssigem NH_3 gut löslich unter Bildung von $Tl(NH_3)_x^+$-Komplexionen). Die aus Alkohol und Thallium gemäß $Tl + HOR \longrightarrow TlOR + \frac{1}{2}\,H_2$ gewinnbaren »Thallium(I)-alkoholate« TlOR (R = Me: fest; R = Et: flüssig) sind wegen ihrer tetrameren Würfelstruktur mit vierfach koordiniertem Sauerstoff erwähnenswert (vgl. Kuban-Struktur der Al-Verbindungen $(RAlNH)_4$, S. 1368).

Raumerfüllende OR-Gruppen führen zu TlOR-Dimeren wie $Tl(\mu\text{-}OC_6H_2(CF_3I)_3)_2Tl$ (es existiert auch eine entsprechende In-Verbindung). Von Interesse sind des weiteren die Komplexe $Sn(\mu\text{-}OtBu)_3M$ mit M = Tl, In.

Redox-Verhalten. Wie aus den Potentialdiagrammen in Abb. 16.130 hervorgeht, welche wichtige Oxidationsstufen der Triele bei pH = 0 (erste Zeile) und 14 (zweite Zeile) wiedergeben, ist die Oxidationsstufe der Spezies im Sauren größer als im Alkalischen, die Reduktionskraft im Alkalischen größer als im Sauren (stärkstes Oxidations-/Reduktionsmittel bei pH = 0: Tl^{3+}/Al).

Entsprechend ihrem starken Reduktionsvermögen disproportionieren In(I)-Verbindungen in In(III)-Verbindungen und Indium, während Tl(I)-Verbindungen entsprechend ihres geringen Reduktionsvermögens in Wasser disproportionierungsstabil sind.

Trieloxide

Von Digalliumtrioxid Ga_2O_3 existieren fünf farblose polymorphe Modifikationen ($\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon$), unter denen $\beta\text{-}Ga_2O_3$, die stabilste, durch Entwässerung von $Ga(OH)_3$ auf dem Wege über γ- und $\alpha\text{-}Ga_2O_3$ bzw. durch Thermolyse von $Ga(NO_3)_3$ auf dem Wege über δ- und $\varepsilon\text{-}Ga_2O_3$ zugänglich ist (vgl. Tab. 16.8):

$$Ga(OH)_3 \xrightarrow[(rasch)]{500\,^\circ C} \gamma\text{-}Ga_2O_3 \xrightarrow[12\,h]{500\,^\circ C} \alpha\text{-}Ga_2O_3 \xrightarrow{600\,^\circ C} \beta\text{-}Ga_2O_3 \xleftarrow{870\,^\circ C} \varepsilon\text{-}Ga_2O_3 \xleftarrow{500\,^\circ C} \delta\text{-}Ga_2O_3 \xleftarrow[12\,h]{200\,^\circ C} Ga(NO_3)_3.$$

$\alpha\text{-}Ga_2O_3$ (hexagonal) besitzt die Struktur des Korunds $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (hexagonal-dichteste-Ionenpackung mit Ga^{3+} in $^2/_3$ der Oktaederlücken), β-, γ- $\varepsilon\text{-}Ga_2O_3$ (kubisch) die von $\gamma\text{-}Al_2O_3$ (kubisch-dichteste O^{2-}-Ionenpackung mit Ga^{3+} in Tetraeder- und Oktaederlücken) und $\delta\text{-}Ga_2O_3$ die von Ln_2O_3–C (CaF_2-Struktur mit $^1/_4$ F^--Defekten in der Weise, dass Ca^{2+} jeweils nur 6 F^--Nachbarn hat). Beim Erhitzen von $In(OH)_3$ bzw. $Tl_2O_3 \cdot x\,H_2O$ auf höhere Temperaturen bildet sich gelbes Diindiumtrioxid In_2O_3 bzw. schwarzes Dithalliumtrioxid Tl_2O_3 (jeweils Ln_2O_3-C-Struktur; vgl. Tab. 16.8). Beide Sesquioxide ($\alpha\text{-}E_2O_3$) wandeln sich unter Druck bei 1000 °C (In_2O_3) bzw. 600 °C (Tl_2O_3) in andere Modifikationen ($\beta\text{-}E_2O_3$) mit Korundstruktur um. Mit Alkalimetalloxiden bilden die Trielsesquioxide Oxotrielate(III). Beispiele für Gallate sind das »Inselgallat« Li_5GaO_4 (diskrete GaO_4^{5-}-Ionen mit tetraedrisch koordiniertem Ga), das »Inselgallat« $Na_8Ga_2O_7$ ($Ga_2O_7^{8-}$-Ionen aus zwei eckenverknüpften GaO_4-Tetraedern), das »Kettengallat« $K_2Na_4(GeO_3)_2$ (Ketten eckenverknüpfter GaO_4-Tetraeder) und das »Gerüstgallat« $Mg(GaO_2)_2$ (Spinellstruktur). Als Beispiele für Indate und Thallate seien $Mg(InO_2)_2$ (Spinellstruktur), Li_3TlO_3, $Tl_4O_3 = Tl_3^{I}Tl^{III}O_3$ (s. unten) und $NaTlO_2$ genannt. Wasserlösliches Dithalliummonooxid $\alpha\text{-}Tl_2O$ (Smp./Sdp. 596/1080 °C), das wie Silberoxid Ag_2O schwarz ist, aber auch in einer gelben (instabilen) β-Hochtemperaturmodifikation existiert, entsteht beim Erhitzen von Tl_2O_3 oder Tl_2CO_3 auf 700 °C bzw. beim Entwässern von TlOH bei 100 °C. Die schwarze Form weist anti-$CdCl_2$-Struktur mit nahezu dichtester Tl^+-Ionenpackung auf.

Gemischt-valentes Tetrathalliumtrioxid $Tl_4O_3 \mathrel{\widehat{=}} [Tl^+]_3[TlO_3]^{3-}$ bildet sich beim Erhitzen eines Gemischs von Tl_2CO_3 und Tl_2O_3 (3:1) auf 450 °C in einer Inertgasatmosphäre als schwarzer Feststoff (vgl. das gemischt-valente rote Oxid $[Pb^{2+}]_2[PbO_4]^{4-}$ des rechten Tl-Periodennachbarn Pb), Thalliumdioxid TlO_2 = Thallium(I)-hyperoxid $Tl^+O_2^-$ durch Elektrolyse von Tl_2SO_4 in oxalsäurehaltigem Wasser bei 20 °C als violetter Belag auf der Pt-Anode. Letzteres Oxid zerfällt beim Erhitzen auf 573 °C oder in Salzsäure unter Sauerstoffabgabe.

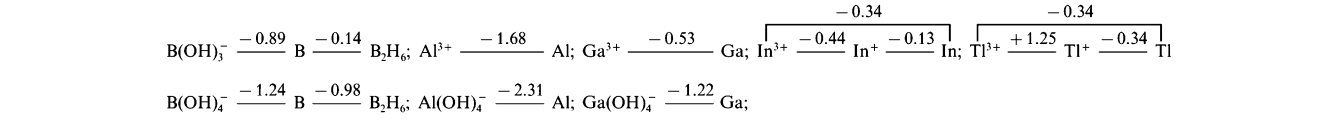
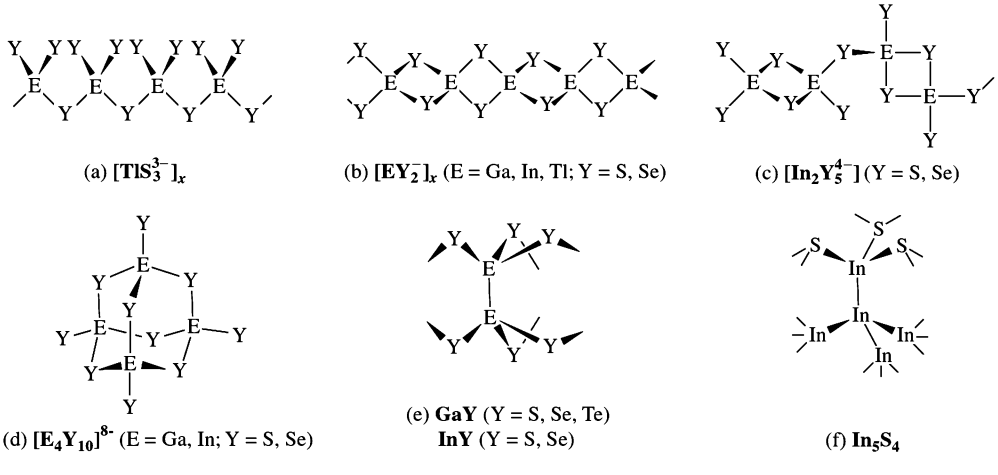


Abb. 16.130

Trielsulfide, -selenide, -telluride

Die bisher bekannt gewordenen und in der Regel aus den Elementen zugänglichen binären Verbindungen aus Ga, In, Tl mit Y = S, Se, Te sind in Tab. 16.8 zusammen mit einigen Kenndaten wiedergegeben. Die E^{3+}-Ionen nehmen in den Sesquichalkogeniden E_2Y_3 anders als in den Oxiden E_2O_3 weniger bevorzugt Lücken der Y^{2-}-Packung mit der Koordinationszahl 6 als solche mit der Koordinationszahl 4 ein. Vielfach liegt eine kubische Zinkblende- bzw. hexagonale Wurtzit-Struktur mit Leerstellen im Kationengitter vor. So existiert Ga_2S_3 in einer farblosen Niedertemperaturform γ-Ga_2S_3 und zwei gelben Hochtemperaturformen, β- sowie α-Ga_2S_3, wobei die α- aus der β-Form durch Tempern bei 1000 °C hervorgeht. α-/β-Ga_2S_3 weisen die Wurtzit-, γ-Ga_2S_3 die Zinkblendestruktur auf, und zwar teils mit geordneten (α), teils mit statistisch verteilten Kationenleerstellen (β, γ). Die gelbe γ-Form von In_2S_3 mit γ-Al_2O_3-Struktur verwandelt sich bei ca. 300 °C in die tiefrote β-Form mit defekter Spinellstruktur. Ein Tl_2S_3 ist unbekannt. Auch von Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Se_3 und In_2Te_3 existieren mehrere Modifikationen, wobei rotes α-Ga_2Se_3, schwarzes α-Ga_2Te_3 und schwarzes α-In_2Te_3 die Zinkblende-, schwarzes α-In_2Se_3 die Wurtzitstruktur einnehmen. Tl_2Se_3 und Tl_2Te_3 stellen im Sinne der Formulierung $[Tl^+]_2[Y_3^{2-}]$ wohl Tl(I)-Verbindungen dar.

Von den Sesquichalkogeniden leiten sich eine Reihe von Chalkogenotrielaten ab. Als Beispiel seien genannt die »Inseltrielate« $E_2Y_6^{6-}$, $E_4Y_{10}^{8-}$ und $E_6Y_{14}^{10-}$ (E = Ga, In; Y = S, Se) mit 2, 4 bzw. 6 gemäß Abb. 16.131b kantenverknüpften EY_4-Tetraedern ($E_4Y_{10}^{8-}$ existiert auch gemäß Abb. 16.131d mit Adamantanstruktur), des weiteren »Kettentrielate« $[In_2Y_6^{4-}]_x$ (Y = S, Se) mit gemäß Abb. 16.131c eckenverknüpften In_2Y_6-Baueinheiten, $[EY_2^-]_x$ (E = Ga, In, Tl; Y = S, Se) mit gemäß Abb. 16.131b kantenverknüpften EY_4-Tetraedern und schließlich $[TlS_3^{3-}]_x$ mit gemäß Abb. 16.131a eckenverknüpften TlS_4-Tetraedern.



(a) $[TlS_3^{3-}]_x$ (b) $[EY_2^-]_x$ (E = Ga, In, Tl; Y = S, Se) (c) $[In_2Y_5^{4-}]$ (Y = S, Se)

(d) $[E_4Y_{10}]^{8-}$ (E = Ga, In; Y = S, Se) (e) **GaY** (Y = S, Se, Te) **InY** (Y = S, Se) (f) In_5S_4

Abb. 16.131

Im Falle der Trielmonochalkogenide GaS (gelb), GaSe (rotbraun), GaTe (schwarz), InS (rot), InSe (schwarz) liegen hexagonale, arsenanaloge Schichten vor, die abwechselnd Triel- und Chalkogenatome enthalten; jeweils zwei derartige Schichten sind über EE-Bindungen miteinander verknüpft (z. B. GaGa-/InIn-Abstand in GaS/InS gleich 2.45/2.82 Å; kürzeste EE-Abstände in α-Ga/In-Metall: 2.46/3.24 Å). Jedes Trielatom E ist also im Sinne von Abb. 16.131e tetraedrisch von drei Y- und einem E-Atom, jeder E_2^{4+}-Cluster von sechs Y^{2-}-Ionen umgeben (in wässeriger Lösung disproportionieren die E(II)-chalkogenide EY zu E(0) und E(III), worauf sich E(0) seinerseits unter H_2-Entwicklung zu E(III) oxidiert). Während die erwähnten Monochalkogenide

zweiwertige Triele aufweisen, enthalten InTe, TlS und TlSe (jeweils schwarz) im Sinne der Formulierung EIEIIIY$_2$ ein- und dreiwertige Triele (hierin zeigt sich u. a. die Abneigung von Tl zur Ausbildung von TlTl-Bindungen). Die EY$_2$-Baueinheit ist analog SiS$_2$ (S. 1104) kettenförmig (Abb. 16.131c) strukturiert (tetraedrisches E(III); die Ketten werden durch E$^+$ (kubische Koordination durch Y^{2-}) zusammengehalten. Schwarzes TlTe weist einen verwinkelten Bau auf (Abart von W_5Si_3).

In den etwas chalkogenreicheren schwarzen Monochalkogeniden In_6S_7 und In_6Se_7 besetzen die In-Ka-tionen oktaedrische Lücken von gegeneinander verdrillten Blöcken kubisch-dichtest gepackter Y^{2-}-Ionen. Die Oxidationsverhältnisse werden durch die Formulierung $[In^+][In_2^{4+}][In^{3+}]_3[Y^{2-}]_7$ wiedergegeben. In schwarzem In_3Te_4 besetzen die In-Kationen tetraedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Te^{2-}-Packung.

Die chalkogenärmeren schwarzen Monochalkogenide In_4Se_3 und In_4Te_3 enthalten im Sinne der Formulierung $InI[In_3Y_3]$ neben In$^+$ der Oxidationsstufe +I Indiumcluster In_3^{5+} (isovalenzelektronisch mit Hg_3^{2+}) mit Indium der Oxidationsstufe +1.67, wobei In$^+$ und In_3^{5+} (d_{InIn} ca. 2.79 Å; > InInIn ca. 158°) durch Y^{2-} miteinander verknüpft werden. Die in schwarzem In_5S_4 vorliegenden In_5^{8+}-Ionen mit Indium der Oxidationsstufe +1.6 bilden ein mit Indium zentriertes In_4-Tetraeder, wobei jede In-Tetraederecke im Sinne des Formelbildes in Abb. 16.131f von 3 S^{2-}-Ionen koordiniert ist (übersichtlichkeitshalber nur einmal ausgeführt). Da jedes S^{2-}-Ion drei In-Atome verknüpft und somit nur zu 1/3 gezählt werden darf, resultiert die Zusammensetzung $In_5(\frac{1}{3}S_3)_4 = In_5S_4$. Der Bau von Tl_4Se_3 (schwarz) unterscheidet sich von der In_4Se_4-/In_4Te_4-Struktur; und zwar enthält das Sulfid im Sinne der Formulierung $Tl_3^I[Tl^{III}S_3]$ Ketten (Abb. 16.131b) aus eckenverknüpften TlS_4-Tetraedern, die durch Tl$^+$ zusammengehalten werden. Schwarzes Tl_5Se_3 und Tl_5Te_3 weisen verwickelte Struktur (Cr_5B_3) auf.

Dem Ditrielmonochalkogenid Tl_2S (schwarz) bzw. Tl_2Se (schwarz) liegt wie α-Tl_2O eine anti-$CdCl_2$-Struktur zugrunde. Die schwarzen Chalkogenide Ga_2S, Ga_2Se und Tl_2Te sind noch schlecht charakterisiert (InS und In_2S wurde bisher nur in der Gasphase bzw. Tieftemperaturmatrix nachgewiesen). Die sehr chalkogenreichen Sulfide Tl_2S_4(schwarz), Tl_2S_5 (rote und schwarze Form) sowie Tl_2S_9(schwarz) stellen Tl(I)-polysulfide $[Tl^+]_2S_n^{2-}$ ($n = 4,5,9$) dar, die ebenfalls chalkogenreichen Telluride Ga_2Te_5 (schwarz), In_2Te_5 (schwarz) und In_3Te_5 (schwarz) weisen komplexe Strukturen auf (Ga_2Te_5 enthält etwa durch Te-Atome verknüpfte $GaTe_4$-Tetraeder, In_2Te_5 durch Te_3^{2-}-Ketten verknüpfte $In_2Te_2^{2+}$-Ringe).

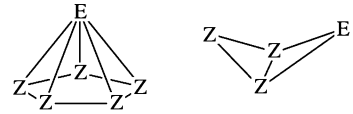
3.5 Pentelverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums

Überblick. Von den Trielen Gallium und Indium sind wie von Bor (S. 1296) und Aluminium (S. 1362) – mit Ausnahme von BSb – alle möglichen Triel(III)-pentelide EZ mit E = B, Al, Ga, In und Z = N, P, As, Sb bekannt (isovalenzelektronisch mit EZ sind C, Si, Ge, Sn; sowohl E als auch Z können teilweise durch andere Triele und Pentele ersetzt werden). Thallium und Bismut bilden demgegenüber keine Verbindungen EZ. Außer EN existiert noch das stickstoffreichere, farblose Triel(III)-azid $Ga(N_3)_3 \mathrel{\widehat{=}} GaN_9$, das durch Reaktion von $GaCl_3$ mit NaN_3 in Tetrahydrofuran gewinnbar ist und dessen explosiver Charakter durch Bildung von Addukten $D_nGa(N_3)_3$ ($n = 1,2,3$) gemildert werden kann. Ein Azidokomplex $Ga(N_3)_4^-$ ist allerdings bisher ebensowenig bekannt wie die Triazide $In(N_3)_3$ und $Tl(N_3)_3$, doch leitet sich von letzterem Azid der Komplex $Tl^+[Tl(N_3)_4]^- \mathrel{\widehat{=}} TlN_6$ ab.

Beispiele für Triel(I)-pentelide E_3Z sind nur für E = Tl, doch nicht Gallium bzw. Indium bekannt: »Thallium(I)-nitrid« Tl_3N (schwarz), »Thallium(I)-phosphid« Tl_3P (schlecht charakterisiert; man kennt auch TlP_3, TlP_5), »Thallium(I)-arsenid«, »-antimonid«, »-bismutid« Tl_3As, Tl_3Sb, Tl_3Bi (legierungsartig; man kennt auch $InBi_2$, In_2Bi, Tl_7Sb_2, Tl_7Bi_2, $TlBi_2$). Außer Tl_3N existiert noch das stickstoffreichere, gelbe und explosive Triel(I)-azid TlN_3, das durch Reak-

tion von Tl_2CO_3 mit NaN_3 in Wasser gewinnbar ist (GaN_3 und InN_3 sind unbekannt). Des weiteren bilden sich gasförmige Triel(I)-pentapentelide EZ_5 (E = Ga, In; Z = P, As) beim Transport von EZ mit Phosphoran oder Arsen von hoher zu niedriger Temperatur (z. B. GaAs, InAs: von 940 nach 840 °C) als Gasphase in einer abgeschlossenen und evakuierten Ampulle (vgl. hierzu S. 1657). Da den aus $n = 6$ Atomen bestehenden Clustern EZ_5 insgesamt $1(E)+5\times3(Z) = 16 = 2n+4$ Clusterelektronen zukommen, liegt diesen gemäß den Wade'schen Regeln (S. 1235) im Sinne von Abb. 16.132a –eine von der pentagonalen Bipyramide abgeleitete – *nido*-Strukturen (pentagonale-Pyramide) zugrunde, in welcher die Triele η^5-artig an planare, als Pentacyclopentadienyle zu klassifizierende Z_5-Ringe gebunden sind. Darüber hinaus kann der Transport von EZ – insbesondere bei hohen Temperaturen – auch über Triel(I)-tripentelide EZ_3 erfolgen. Letztere, schmetterlingsartige Spezies sind als verzerrte Z_4-Tetraeder anzusehen, in welchen ein Pentel- gegen ein Triel-Atom substituiert ist, was wegen der zwei fehlenden Elektronen zum Aufbrechen einer Tetraederkante führt (Abb. 16.132b).

$$EZ + Z_4\,(gasf.) \rightleftharpoons EZ_5\,(gasf.)$$
$$EZ + {}^1/_2\,Z_4\,(gasf.) \rightleftharpoons EZ_3\,(gasf.)$$



(a) **EZ_5** (b) **EZ_3**

Abb. 16.132

Erwähnenswert sind schließlich Trielamide $E(NH_2)_3$ (E = Ga, In), die durch Reaktion von EI_3 mit Alkalimetallamiden MNH_2 in flüssigem Ammoniak entstehen. Sie stellen farblose, hygroskopische, in NH_3 (fl.) fast unlösliche Feststoffe dar, welche MNH_2 unter Bildung von farblosen »Amidokomplexen« $M_nE(NH_2)_{3+n}$ ($n = 1,2,3$) addieren und auf dem Wege über $[E(NH)(NH_2)]_x$ letztendlich in $[EN]_x$ übergehen ($Li_3In(NH_2)_6$ thermolysiert glatt zu Li_3InN_2 (s. unten)). Bei der zu Tl_3N (s. oben) führenden Umsetzung von $TlNO_3$ mit KNH_2 in NH_3 (fl.) entsteht wohl das Amid $TlNH_2$ als Zwischenprodukt ($GaNH_2$ und $InNH_2$ existieren nur in einer Tieftemperaturmatrix[36]).

Nachfolgend sei auf die Trielpentelide EZ sowie hiervon abgeleitete Pentelotrielate näher eingegangen.

Trielpentelide EZ. Galliumnitrid GaN erhält man aus Ga und NH_3 bei 1050 °C, Indiumnitrid InN aus In_2O_3 und NH_3 bei 630 °C, die übrigen Pentelide – Gallium- und Indiumphosphid GaP/InP, -arsenid GaAs/InAs sowie -antimonid GaSb/InSb – aus den Elementen bei hohen Temperaturen und gegebenenfalls unter Druck. Einige Kenndaten der Verbindungen sind mit entsprechenden Daten der Bor- und Aluminiumpentelide in Tab. 16.9 wiedergegeben. Ihr ist zu entnehmen, dass mit zunehmender Ordnungszahl der Verbindungspartner E und Z der ausnahmslos mit ZnS-Struktur kristallisierenden Nichtleiter bzw. Halbleiter EZ (i) die Verbindungspartner von farblos in metallisch-schwarz übergehen, (ii) die Verbindungsschmelzpunkte und Bildungsenthalpien abnehmen und sich (iii) die Energien Eg der Bandlücken (S. 1672) zwischen Valenz- und Leitungsband der Verbindungen verkleinern. In gleicher Richtung sinkt auch die chemische Beständigkeit. So ist etwa AlN säure- und basestabil, während sich GaN in Anwesenheit von Alkalien, InN in Anwesenheit von Alkalien und Säuren zersetzt. Die übrigen Al-, Ga- und Inpentelide EZ hydrolysieren an feuchter Luft mehr oder weniger rasch unter Bildung von $E(OH)_3$ und ZH_3. Viele der erwähnten Pentelide wie z. B. GaP, GaAs, $GaAs_{1-x}P_x$, $Al_xGa_{1-x}As$, InSb, die man allgemein als $A^{III}B^{V}$- bzw. kurz als »III/V-Verbindungen« bezeichnet, finden ähnlich wie II/VI- und I/VII-Verbindungen als Halbleiter in der Elektronikindustrie breite Anwendung in Dioden, Transistoren usw. (vgl. hierzu S. 1674).

[36] Matrixisoliertes ENH_2. Scheidet man Trielatome E = Al, Ga, In zusammen mit Ammoniak und viel Argongas an 12 K kalten Flächen ab, so erhält man eine Tieftemperaturmatrix der NH_3-Addukte ENH_3, welche sich durch Bestrahlung auf dem Wege über $HENH_2$ in ENH_2 umwandeln lassen ($d_{AlN/GaN/InN} = 1.81/1.88/2.04$ Å).

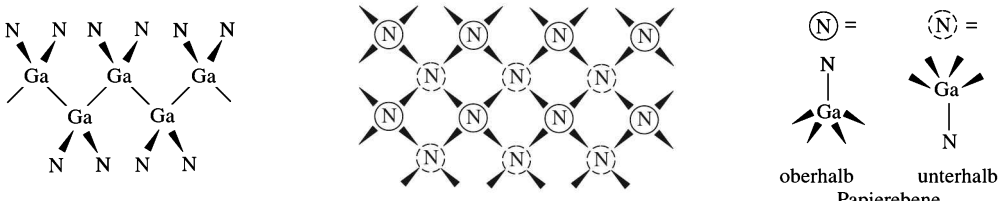
Tab. 16.9 Einige Kenndaten von III/V-Verbindungen[a],[b].

ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]	ΔH_f [kJ/mol]	Farbe Smp. [°C]	Strukt. E_g [eV]
BN	farblos	Z	AlN	farblos	W	GaN	farblos	W	InN	braun	W
−254	3000		−318	> 2400 Zers.	4.26	−111	> 1050 Zers.	> 2.26		> 300 Zers.	> 1.35
BP	braun	Z	AlP	gelb	Z	GaP	gelb	Z	InP	grau	Z
	1100 Zers.		−167	2000	2.45	−104	1465	2.26	−89	1070	1.35
BAs	dunkel	Z	AlAs	orange	Z	GaAs	dunkel	Z	InAs	dunkel	Z
	1100 Zers.		−147	1740	2.16	−71	1238	1.43	−59	942	0.35
–			AlSb	dunkel	Z	GaSb	dunkel	Z	InSb	dunkel	Z
			−105	1080	1.50	−42	712	0.72	−31	525	0.18

a Struk. = Struktur; Z = Zinkblende-, W = Wurtzitstruktur; BN existiert auch in einer Schichtstruktur (s. dort).
b E_g = Energie der Bandlücke in [eV] (Index g vom englischen gap für Lücke). Halbleiter sind für $E_g > 3.1$ eV (> 300 kJ mol^{-1}; z. B. CuCl, ZnO) farblos, für E_g im Bereich 3.1 bis 1.6 eV (300 bis 155 kJ mol^{-1}; z. B. ZnSe, CdS, GaP, ZnTe, CdSe) gelb, orangefarben bis tiefrot, für $E_g < 1.6$ eV (< 155 kJ mol^{-1}; z. B. CdTe, GaAs, Si, Ge, InSb) undurchsichtig grau, schwarz bis metallisch glänzend ($E_g > 1.6/< 1.6$ eV: Photo-/thermische Halbleiter).

Pentelidotrielate. Nitrido-, Phosphido-, Arsenido-, Antimonido- und Bismutidoaluminate, -gallate und -indate lassen sich vielfach als Zintl-Phasen mit komplexen Anionen auffassen (S. 1069), in welchen die Triel(III)-Atome tetraedrisch von Z = N, P, As, Sb, Bi umgeben werden, und die EZ_4-Einheiten als solche vorliegen oder über gemeinsame Ecken und Kanten verknüpft sind. So lassen sich etwa entsprechend der Reaktion von Galliumchalkogeniden mit Alkali- und Erdalkalimetallchalkogeniden, die zu Gallaten führen (S. 1398), Galliumpentelide ähnlich wie Aluminiumpentelide (S. 1362) mit Alkali- oder Erdalkalimetallpenteliden (bzw. Alkalimetallen und Stickstoff) zu derartigen »ternären Zintl-Phasen« umsetzen. In ihnen bildet etwa der anionische Verbindungsteil »Monomere« (z. B. $GaAs_4^{9-}$-Tetraeder neben As^{3-} und As_3^{7-}-Ionen in $Ca_{14}GaAs_{11}$). »Inseln« (z. B. $Ga_2Y_6^{6-}$-Einheiten aus zwei kantenverknüpften GaY_4-Tetraedern in $Ba_3[GaSb_3]$), »Ketten« (z. B. $[GaAs_3^{6-}]_x$ aus eckenverknüpften $GaAs_4$-Tetraedern in $Ca_3[GaAs_3]$; $[GaN_2^{3-}]_x$ aus kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern in $Li_3[GaN_2]$, $Sr_3[GaN_2]_2$, $Ba_3[GaN_2]_2$; $[GaN_2^{3-}]_x$ aus eckenverknüpften Ga_2N_6-Einheiten, die ihrerseits aus zwei kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern bestehen in $Ca_3[GaN_2]_2$), »Schichten« (z. B. $[Ga_3As_4^{3-}]_x$ in $K_3[Ga_3As_4]$) oder »Raumnetze« (z. B. $[Ga_3N_5^{6-}]_x$ aus ecken- und kantenverknüpften GaN_4-Tetraedern in $Sr_3[Ga_3N_5]$).

Darüber hinaus kennt man Pentelidogallate mit planaren EZ_3^{6-}- bzw. $E_2Z_4^{6-}$-Einheiten, in welchen Triel(III)-Atome trigonal-planar von Z umgeben sind. So finden sich im Nitridogallat $Sr_3[GaN_3]$ Ionen GaN_3^{6-}, welche mit CO_3^{2-} isovalenzelektronisch sind (Ca_6GaN_5 und Sr_6GaN_5 enthalten im Sinne der Formulierung $[Sr_{6/2}N^{3-}]_2[GaN_3^{6-}]$ abwechselnd Schichten aus kantenverknüpften, N-zentrierten Sr_6N-Oktaedern (vgl. S. 14641246) und trigonal-planaren GaN_3^{6-}-Ionen). Die Phosphido- und Arsenidogallate $Cs_6[Ga_2P_4]$ und $Cs_6[Ga_2As_4]$ enthalten andererseits planare $Ga_2Z_4^{6-}$-Ionen aus kantenverknüpften GaZ_3-Einheiten, die im Sinne der Formulierung $Z{=}Ga(\mu\text{-}Z)_2Ga{=}Z$ ($d_{GaZ/Ga\mu Z} = 2.24/2.34$ Å (P), 2.36/2.46 Å (As)) als [2 + 2]-Cycloaddukte der bisher nicht in Pentelidogallaten aufgefundenen Ionen $Z{=}Ga{=}Z^{3-}$ beschrieben werden können. Schließlich seien Nitridogallate mit Trielclustern erwähnt. So enthält $Ca_5[GaN_2]_2$ eine Zickzackkette (Abb. 16.133c), Ca[GaN] einen Schichtverband (Abb. 16.133d) aus Ga-Atomen. Den Ga-Atomen der in beiden Gallaten vorliegenden Ionen GaN_2^{5-} bzw. GaN^{2-} mit insgesamt 18 bzw. 10 Elektronen bleiben – nach Abzug von 16 Elektronen für die $:\ddot{N} - Ga - \ddot{N}:$-Gruppe in (c) bzw. 8 Elektronen für die $Ga - \ddot{N}:$-Gruppe in Abb. 16.133d – jeweils 2 Elektronen, welche in Abb. 16.133d für Zweizentren-Zweielektronen- und in Abb. 16.133e für Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen genutzt werden.



(c) $[GaN_2^{5-}]_x$ (d) $[GaN^{2-}]_x$

Abb. 16.133

Einige aufgefundene ternäre Phasen aus Erdalkalimetallen, Stickstoff und Gallium bzw. Indium unterscheiden sich dadurch grundlegend von den erwähnten Erdalkalimetallpentelidogallaten bzw. -indaten, dass die Triele nicht direkt mit Stickstoff verknüpft sind. So enthalten $Ca_{18.5}E_8N_7 = [Ca_{18.5}N_7][E_4]_2$ (E = Ga, In), $M_6Ga_5N = [M_6N][Ga_5]$ (M = Sr, Ba) oder $M_4In_2N = [M_4/_2M_2N][In_2]$ (M = Ca, Sr) Ga^{4-} bzw. In_4-Tetraeder, trigonale Ga_5-Bipyramiden oder In_x-Zickzackketten (Näheres S. 1383).

3.6 Organische Verbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums

Überblick

Die organischen Verbindungen E_nR_p des Galliums, Indiums und Thalliums (E) weisen wie die organischen Verbindungen des Aluminiums (S. 1363), hinter denen sie hinsichtlich ihrer praktischen Bedeutung weit zurückstehen, in der Regel nur ein Trielatom auf ($n = 1$) und leiten sich dann von – existentem oder nichtexistentem – EH_3 bzw. EH durch Austausch der H-Atome gegen organische Reste bzw. organische und zugleich anorganische Reste ab (vgl. hierzu Abb. 16.109 mit Ga, In, Tl anstelle von Al). Neben diesen Organylmonotrielanen existieren noch einige Organyloligotrielane E_nR_p ($n > 1$) mit Ketten, Ringen und Käfigen (Clustern) aus Ga-, In- und Tl-Atomen.

Nachfolgend werden zunächst die Organylmonotrielane ER_3, dann Organyltrielylene :ER, des weiteren ungesättigte Organyltrielane (»Trielene«) RE = Y sowie schließlich »höhere Organyltrielane« E_nR_p – und zwar jeweils zusammen mit Derivaten – behandelt.

Organylgallane, -indane, -thallane ER_3 und Derivate

Darstellung. Die Synthese der Triel(III)-Organyle ER_3 (E = Ga, In, Tl) erfolgt wie die der Aluminiumtriorganyle (S. 1364) durch »Metathese«, »Hydrometallierung« oder »Ummetallierung« (»Transmetallierung«; TlR_3 organyliert umgekehrt Hg; die Direktsynthese hat keine praktische Bedeutung):

$$EHal_3 + 3\,MR \xrightarrow{\text{Metathese}} ER_3 + 3\,MHal \quad (MR \text{ z. B. LiR, RMgBr, } AlR_3);$$

$$R_2GaH + CH_2{=}CHR \xrightarrow[\text{metallierg.}]{\text{Hydro-}} R_2Ga{-}CH_2{-}CH_2R; \quad 2\,Ga(In) + 3\,R_2Hg \xrightarrow[\text{metallierg.}]{\text{Trans-}} 2\,ER_3 + 3\,Hg.$$

Auf letzterem Wege konnte gemäß $2\,Ga + 3\,Hg(SiMe_3)_2 \longrightarrow Ga(SiMe_3)_3 + 3\,Hg$ auch erstmals ein Galliumtrisilyl synthetisiert werden.

Die Gewinnung der Halogenide, Alkoxide, Amide R_nEX_{3-n} (E = Ga, In, Tl) und anderer Derivate (Ersatz von R in ER_3 durch einwertige Reste X) erfolgt zweckmäßigerweise durch »Protolyse« von ER_3 mit HX = HHal, HOR, $HNMe_2$ usw., die der Halogenide auch durch »Halogenierung« von ER_3 oder durch oxidative Addition von RHal an zwischenzeitlich durch Metathese

gewonnenes TlR (z. B. TlI + 2 LiMe + MeI ⟶ $TlMe_3$ + 2 LiI).

$$ER_3 + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} R_2EX + RH; \qquad R_2EX + HX \xrightarrow{\text{Protolyse}} REX_2 + RH;$$

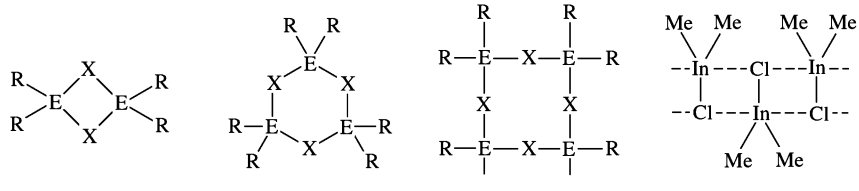
$$ER_3 + (3-n)\,Hal_2 \xrightarrow[\text{genierg.}]{\text{Halo-}} R_nEHal_{3-n} + (3-n)\,RHal; \qquad TlR + RHal \xrightarrow[\text{Addition}]{\text{oxidative}} R_2TlHal.$$

Die Derivate R_nEX_{3-n} sind darüber hinaus durch »Metathese« zugänglich, z. B. $GaCl_3$ + n LiHsi ⟶ $(HSi)_nGaCl_{3-n}$ (n = 1, 2; Hsi = $Si(SiMe_3)_3$; $R_nEH_{3-n} + (3-n)\,R_3SiX$ ⟶ $R_nEX_{3-n} + (3-n)\,R_3SiH$; $Me_2Al{-}Z(SiMe_3)_2 + EMe_3$ ⟶ $AlMe_3 + Me_2E{-}Z(SiMe_3)_2$ (in Anwesenheit einer Base wie 4-Dimethylamino-pyridin; E = Ga, In, Tl; Z = P, As, Sb, Bi). Die »Hydrierung« von Halogeniden gemäß $R_nEHal_{3-n} + (3-n)\,H^- \longrightarrow R_nEH_{3-n} + (3-n)\,Hal^-$ stellt einen möglichen Weg zu Hydriden R_nEH_{3-n}dar.

Bezüglich der Darstellung von Trielenen RE=Y (Ersatz von 2 R in ER_3 durch zweiwertige Reste Y wie =C⟨, =N−) vgl. S. 1411.

Eigenschaften. Die Triorganyle ER_3 des Galliums, Indiums und Thalliums stellen wie die des Aluminiums farblose Flüssigkeiten oder Feststoffe dar (z. B. Smp./Sdp. von $GaMe_3$ −16/56 °C, von $GaPh_3$ 166/– °C, von $InMe_3$ 88.4/136 °C, von $InPh_3$ 208/– °C, von $TlMe_3$ 38.5/ca. 147 °C, von $TlPh_3$ 170/– °C). Sie sind wasser- und luftempfindlich; Thalliumtriorganyle können zudem explosionsartig zerfallen. Die Hydride R_2GaH und $RGaH_2$ verhalten sich wie R_2AlH und $RAlH_2$ (S. 1293) hochreaktiv. Letzteres gilt verstärkt für R_2InH und $RInH_2$ sowie insbesondere für die – in der Regel nicht zugänglichen – Hydride R_2TlH und $RTlH_2$. Beständiger sind die Derivate R_nEX_{3-n} mit elektronegativen Resten wie Hal, OR, NR_2.

Strukturen. Die trigonal-planar gebauten Triorganyle ER_3 des Galliums, Indiums und Thalliums weisen anders als die des Aluminiums keine besondere Neigung zur Dimerisierung auf. Demgemäß erfolgt auch der Austausch von Organylgruppen gemischter Triorganyle $ER_nR_{(3-n)}'$ erst bei erhöhter Temperatur. In fester Phase sind die EMe_3-Moleküle allerdings sehr schwach über Brücken E−R ··E zu Polymeren verknüpft. Z. B. bildet $TlMe_3$ ein dreidimensionales Netzwerk, in welchem jedes Tl-Atom näherungsweise trigonal-bipyramidal von Me-Gruppen koordiniert vorliegt, wobei die äquatorialen Tl−Me/axialen Me ··Tl-Abstände 2.28/3.24 Å betragen. Die Derivate R_2EX (Analoges gilt für REX_2) bilden wie R_2AlX Dimere (Abb. 16.134a) (z. B. R_2GaCl, R_2GaOR, R_2GaNR_2, Me_2InN_3, $Me_2GaC{\equiv}CPh$, $Me_2EZ(SiMe_3)_2$ mit E = Ga, In, Tl und Z = P, As, Sb), Trimere (Abb. 16.134b) (z. B. R_2GaN_3, $Me_2EBi(SiMe_3)_2$ mit E = Ga, In, Tl), Tetramere (Abb. 16.134c) (z. B. R_2GaOH, R_2GaCN, R_2InCN) und Polymere (in polymerem Me_2InCl (d) bilden die InCl-Gruppen eine Leiterstruktur (S. 1491), in welchen die In^{3+}-Ionen trigonal-bipyramidal von zwei Me- und drei Cl-Ionen und die Cl^--Ionen trigonal von drei In^{3+}-Ionen koordiniert vorliegen). Die Derivate R_2TlX mit sehr elektronegativen X-Resten tendieren demgegenüber zu ionogenem Aufbau: $R_2Tl + X^-$ (die Halogenide haben aus diesem Grunde sehr hohe Schmelzpunkte; linear gebautes R_2Tl^+ ist isovalenzelektronisch mit HgR_2 und R_2Sn^{2+} sowie R_2Pb^{2+}).



(a) **$(R_2EX)_2$** (b) **$(R_2EX)_3$** (c) **$(R_2EX)_4$** (d) **$(Me_2InCl)_x$**

(E = Ga, In, Tl; X z.B. Hal, CN, N_3, OR , NR_2)

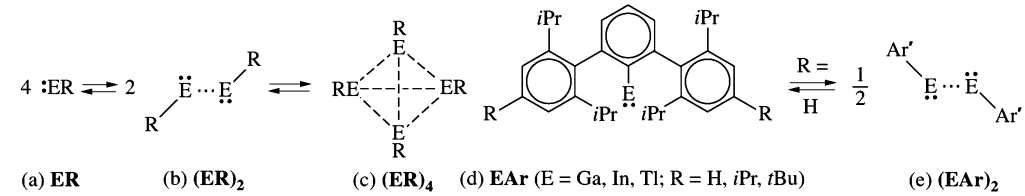
Abb. 16.134

Reaktion mit Elektronendonoren. Die Verbindungen ER_3 bilden mit Elektronendonoren D u. a. Addukte der Zusammensetzung $ER_3 \cdot D$. Ihre Dissoziationsstabilität sinkt in Richtung $AlR_3 \cdot D > GaR_3 \cdot D > InR_3 \cdot D > TlR_3 \cdot D$ (Addukte $BR_3 \cdot NR_3$ sind instabiler als Addukte $AlR_3 \cdot NR_3$). Sind die Donoren protonenaktiv, so zerfallen die Addukte wie die entsprechenden AlR_3-Addukte unter Abspaltung von Kohlenwasserstoffen in R_2EX (X = Hal, OR, NR_2, usw.). Die unter vorsichtiger Hydrolyse von EMe_3 erhältlichen Hydroxide Me_2EOH (hydrolyse- und oxidationsstabiler als EMe_3) reagieren schwach (E = Ga), mittel (E = In) bis stark basisch (E = Tl) bzw. zudem sauer (E = Ga) und setzen sich in Wasser mit Säuren wie $HClO_4$, H_2SO_4, HNO_3 bzw. Alkalien zu Salzen mit hydratisierten Kationen Me_2E^+ bzw. Anionen $Me_2E(OH)_2^-$ um: $Me_2Ga(H_2O)_2^+$ bzw. $Me_2Ga(OH)_2^-$ (tetraedrisches Ga, C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Me_2Ga-Gruppe), $Me_2In(H_2O)_4^+$ (oktaedrisches In, C_{2v}-Symmetrie; gewinkelte Me_2In-Gruppe), $Me_2Tl_{aq}^+$ (sehr schwache, elektrovalente Thallium-Wasser-Bindungen; lineare Me_2Tl-Gruppe). Durch Reaktion mit geeigneten Kronenethern (vgl. S. 1557) lassen sich Kronenetherkomplexe von Me_2E^+ gewinnen, die auch im Falle E = Al, Ga und In lineare Me_2E-Gruppen enthalten.

Verwendung. Die Triorganyle GaR_3 und InR_3 werden als Dotierungsreagenzien in der Halbleiterproduktion und zur Erzeugung dünner Schichten von III/V-Halbleitern genutzt (z. B. scheidet sich aus gasförmigen $GaMe_3/AsH_3$-Gemischen an 700–800 °C heißen Flächen Galliumarsenid ab: $GaMe_3 + AsH_3 \longrightarrow GaAs + 3\,MeH$). Die (toxischen) Triorganyle TlR_3 finden wegen ihrer hohen Organylierungstendenz und dem leicht erfolgenden Wechsel zwischen den Oxidationsstufen +III und +I in der präparativen organischen Chemie zur C–C-Verknüpfung Anwendung. So gehen $ArTl(OAc^F)_2$-/ArH-Gemische (Ac^F=CF_3CO) bei Bestrahlung in Ar–Ar über ($2\,ArH + Tl(OAc^F)_3 \longrightarrow ArTl(OAc^F)_2 + HOAc^F + ArH \longrightarrow Ar{-}Ar + TlOAc^F + 2\,HOAc^F$); auch reagiert TlR_3 sehr rasch mit Carbonsäurechloriden unter Ketonbildung gemäß: $TlR_3 + R'COCl \longrightarrow R_2TlCl + RR'CO$ (mit LiR lässt sich R_2TlCl wieder in TlR_3 zurückführen).

Organylgallylene, -indylene, -thallylene und Derivate

Gallylene, Indylene, Thallylene ER (E = Ga, In, Tl) sind als organische Derivate der Trielylene EH (jeweils einwertiges Triel E ohne wesentliche EE-Kontakte) wie letztere labil. Dies trifft auch für die bisher wenig untersuchten Organothallium(I)-Verbindungen zu, obwohl die Oxidationsstufe +I für Thallium im wässerigen Medium die stabilste ist. Die Monoorganyle :ER (Singulett-Grundzustand) entstehen möglicherweise als reaktive Zwischenprodukte bei der »Metathese« von Monohalogeniden EX mit Metallorganylen (z. B. LiR, RMgX) oder bei »Thermolysen« bzw. »elektrochemischen Reduktionen« von Triorganylen ER_3. Sie lassen sich gegebenenfalls wie AlR (S. 1370) bei hohen Temperaturen in der Gasphase oder bei niedrigen Temperaturen in einer Inertgasmatrix isolieren (z. B. bildet sich GaMe und InMe in der Argonmatrix durch Bestrahlung der aus CH_4 und E-Atomen hervorgehenden Moleküle CH_3EH). Sie neigen unter normalen Bedingungen zur Disproportionierung E(0)-Elemente und E(III)-Verbindungen. Dieser Zerfall wird wohl vielfach durch die Bildung von ER-Oligomeren wie $(ER)_2$ (Abb. 16.135b) oder $(ER)_4$ (Abb. 16.135c) eingeleitet.



(a) **ER** (b) **$(ER)_2$** (c) **$(ER)_4$** (d) **EAr** (E = Ga, In, Tl; R = H, *i*Pr, *t*Bu) (e) **$(EAr)_2$**

Abb. 16.135

Hierbei führen raumerfüllende Reste nicht nur zu einer »Metastabilisierung« der Oligomeren (vgl. S. 1410), sondern auch zu einer Verschiebung des Gleichgewichts (a) ⇌ (b) ⇌ (c) in Abb. 16.135 auf die Seite der Trielylene (a). Die Tendenz zur Spaltung in Monomere verstärkt sich naturgemäß mit dem Raumanspruch von R. So dissoziiert das Gallatetrahedran $(GaTsi)_4$ (Trisyl Tsi = $C(SiMe_3)_3$) beim Lösen in Benzol oder beim Überführen in die Gasphase (250 °C) in das Gallylen GaTsi (d_{GaC} = 2.064 Å). Das Indatetrahedran $(InTsi)_4$ ist infolge der längeren InIn- und InC-Bindungen sterisch weniger überladen als $(GaTsi)_4$ und »monomerisiert« in Benzollösung nicht. Doch beobachtet man die Bildung von Monomeren InR′ beim Lösen des »sperriger« substituierten Indatetrahedrans $(InR')_4$ (R′ = $C(SiMe_2iPr)_3$) in Benzol. Das Thallatetrahedran zerfällt andererseits infolge der sehr schwachen TlTl-Bindungen (oder gleichbedeutend: hohen Bildungstendenz von Tl(I)) in benzolischer Lösung vollständig in TlTsi. Die sterisch sehr überladenen Trielylene EBtp (d) (Btp = 2,6-$Dsi_2C_6H_3$; E = Ga: grün; In: orangefarben; Tl: orangefarben) sowie grünes GaAr (Abb. 16.135d) (R = *i*Pr, *t*Bu) sind anders als $(InR')_4$ sogar in fester Phase monomer ($d_{GaC/InC/TlC}$ = ?/2.26/2.34 Å). Demgegenüber liegen EDip (R = H in Abb. 16.135d; E = Ga: braunrot; E = In: dunkelrot; E = Tl: dunkel) mit dem weniger raumbeanspruchenden Rest Dip in fester Phase gemäß Abb. 16.135e dimer vor. Sie enthalten ein planares, *trans*-abgewinkeltes zentrales CEEC-Gerüst, wobei die EE-(»van der Waals«-)Bindungen vergleichsweise lang und demgemäß schwach sind ($d_{GaGa/InIn}$ = 2.627/2.979 Å; gef. für GaGa/InIn-Einfachbindungen 2.33–2.54 Å/2.70–2.94 Å). Das freie Trielelektronenpaar verhält sich hier inert und nimmt an der EE-Bindung praktisch nicht teil. In Lösung bilden sich erwartungsgemäß Dip-Monomere (Abb. 16.135d). Die thermostabilen, hydrolyse- und oxidationsempfindlichen Trielylene ER = EAr′, EBtp, Dip (die Thallylene sind lichtempfindlich) wirken als nucleophile Trielylene und addieren Lewis-Säuren zu Lewis-Säure-Base-Addukten (z. B. Bildung von $RE{-}B(C_6F_5)_3$ mit linearem CEB-Gerüst bzw. von $BtpGa{-}Fe(CO)_4$, $BtpIn{-}Mn(CO)_2(\eta^5\text{-}C_5H_5)$, $(CO)_3Co(\mu\text{-}ETsi)_2Co(CO)_3$ (E = Al, Ga, In), $M(ETsi)_4$ (M = Ni, Pt; E = Ga, In)), setzen sich mit ungesättigten Verbindungen zu Cycloaddukten um (z. B. Addition von $CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2$ unter Bildung von dimerem $BtpGa(-CH_2-CMe{=}CMe-CH_2-)$, addieren $Ar'N_3$ unter Bildung von $ArE{=}NAr'' + N_2$ (vgl. S. 1411) und werden von Alkalimetallen reduziert (z. B. Bildung von $Na_2Ga_2Btp_2$, $K_2Ga_4Btp_2$; vgl. S. 1416).

Eine Verschiebung der Gleichgewichte $(ER)_n \rightleftharpoons n\,ER$, z. B. (c) ⇌ (b) ⇌ (a) in Abb. 16.135, bewirken nicht nur raumerfüllende Reste, sondern auch Gruppen R, welche wie Cyclopentadienyl C_5H_5 sowie Trielorganylamine $:NR_3$ durch Adduktbildung den Elektronenmangel der Trielylene (Abb. 16.135a) beheben. Isoliert werden konnten demgemäß »Cyclopentadienyl-«, »Aren«-(»Aromaten«-) und »Aminkomplexe«.

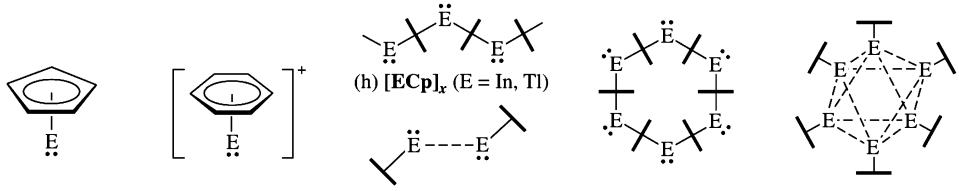
Cyclopentadienyl-Komplexe ECp. Die Darstellung der C_5H_5-Komplexe ECp erfolgt durch Metathese aus Ga(I)-, In(I)- bzw. Tl(I)-Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalimetallcyclopentadieniden, z. B.:

$$GaCl + LiCp \xrightarrow[-30\,^\circ C]{Et_2O/Tol.} GaCp + LiCl; \quad InCl + LiCp \xrightarrow[50\,^\circ C]{C_6H_6} InCp + LiCl;$$

$$TlOH + CpH \xrightarrow[25\,^\circ C]{NaOH} TlCp + H_2O.$$

InCp ist zudem durch Thermolyse von $InCp_3$ bei 150 °C zugänglich: $InCp_3 \longrightarrow InCp + Cp{-}Cp$. Auf entsprechenden Wegen lassen sich In(I)- und Tl(I)-Komplexe mit substituierten Cyclopentadienylresten wie C_5H_4Me, $C_5H_3(SiMe_3)_2$, C_5Me_5, $C_5(CH_2Ph)_5$, C_5Cl_5 gewinnen. Eigenschaften. Die Komplexe ECp (E = Ga, In, Tl) stellen farblose bis gelbe, kristalline, sublimierbare, in organischen Medien gut (z. B. GaCp, InCp) bis mäßig lösliche (z. B. TlCp) Feststoffe dar. Die Thermolysestabilität der Verbindungen ECp wächst in Richtung AlCp (Zersetzung bei −60 °C) < GaCp < InCp < TlCp; die Luft- und Wasserempfindlichkeit nimmt in gleicher Richtung ab (InCp eignet sich zur Darstellung von In(I)-Verbindungen nach $InCp + HX \longrightarrow InX + CpH$, TlCp als Cyclopentadienylierungs-Reagens in der Übergangsmetallchemie.

Die Strukturen von ECp (E = Ga, In, Tl) sind durch die zentrische pentahapto-(η^5-)Koordination des Metalls an den Cp-Rest gekennzeichnet. In der Gasphase liegen Monomere des Typs (Abb. 16.136f) mit C_{5v}-Symmetrie, in der Festphase Oligomere bzw. Polymere vor, in welchen die Cp-Einheiten über zusätzliche Triel-Cp oder sehr schwache Triel-Triel-(»van der Waals«-)Wechselwirkungen miteinander verknüpft sind. So bilden InCp, TlCp und TlCp* Zickzackketten (Abb. 16.136h), $InC_5H_3(SiMe_3)_2$ Ringe (Abb. 16.136k). In beiden Fällen bindet ein Cyclopentadienyl-Rest Cp = C_5H_5 bzw. Cp* = C_5Me_5c jeweils zwei Trielatome und ein Trielatom jeweils zwei Cp-Reste pentahapto, wobei die Cp- bzw. Cp*-Ringe gegeneinander geneigt sind (Winkel α zwischen den Ringachsen im Falle von InCp 137°, d. h. Interplanarwinkel = 180–137 = 43°). Die »Halbsandwichverbindung« TlCp bildet mit $MgCp_2$ in $(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$ die »Sandwich-Verbindung« $TlCp_2^-$ (»Thallocen-Anion«), die mit Stannocen $SnCp_2$ isoelektronisch ist und wie dieses gegeneinander geneigte η^5-Cp-Reste aufweist (vgl. Abb. 15.121; Tl anstelle von Sn). In den in fester Phase dimeren Verbindungen InCp** und TlCp** (Cp** = $C_5(CH_2Ph)_5$) liegen gemäß Abb. 16.136i andererseits E_2-Cluster mit sehr langen EE-Bindungen (3.63 Å; Abstände in elementarem In/Tl = 3.34/3.40 Å) und *trans*-ständigen Cp**-Resten vor (C_i-Symmetrie), während die Ga- sowie In-Atome in den hexameren Verbindungen GaCp* sowie InCp* gemäß Abb. 16.136l die Ecken eines gestauchten trigonalen Antiprismas besetzen (S_6- bzw. D_{3d}-Symmetrie; $d_{GaGa/InIn}$ = ca. 4.1/3.9 Å). Die betreffenden Komplexe lösen sich in Cyclohexan unter Bildung von monomerem ECp* bzw. ECp** (C_{5v}-Symmetrie).



(f) **[EC_5H_5]** (E = Ga, In, Tl) (g) **[EC_6H_6]$^+$** (i) **[$EC_5(CH_2Ph)_5]_2$** (E = In, Tl) (k) **[$EC_5H_3(SiMe_3)_2]_6$** (E = In) (l) **[$EC_5Me_5]_6$** (E = Ga, In)

Abb. 16.136

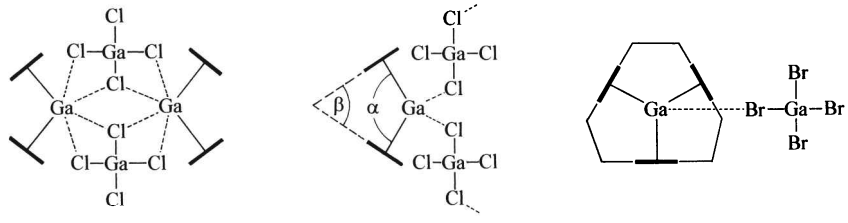
Aren-Komplexe EAr^+. Iso-π-elektronisch mit dem Cyclopentadienid-Anion $C_5H_5^-$ ist neutrales Benzol C_6H_6 (jeweils 6 π-Elektronen). Demgemäß stehen EC_5H_5 (Abb. 16.136f) und $EC_6H_6^+$ (Abb. 16.136g) ebenfalls in einer isoelektronischen Beziehung (E = Ga, In, Tl). Tatsächlich bilden die betreffenden Elemente der III. Hauptgruppe in einwertigem Zustand – ähnlich wie die im Periodensystem rechts benachbarten metallischen Elemente der IV. und V. Hauptgruppe in zwei- bzw. dreiwertigem Zustand (jeweils $d^{10}s^2$-Außenelektronenkonfiguration) – »Arenkomplexe« (»Aromatenkomplexe«) z. B.:

Ga(I) {[GaBz**][$GaCl_4$]}$_4$; vgl. Abb. 16.137m, n, o	Ge(II) [ClGePcp]$_2$[$Al_4O_2Cl_{10}$]	As(III) [Cl_3AsBz***]
In(I) {[$InBz_2$*][$InBr_4$]}$_x$	Sn(II) {[SnClBz**][$AlCl_4$]$_2$}$_2$	Sb(III) [Cl_3SbBz***]
Tl(I) [$TlBz_2$*]$_2$[TlBz*]$_2$[$GaBr_4$]$_4$	Pb(II) {[PbBz][$AlCl_4$]$_2$}$_x$	Bi(III) [Cl_3BiBz***]$_4$

Zur Darstellung der farblosen in Aromaten mäßig bis schlecht löslichen, stark reduzierend wirkenden Arenkomplexe löst man Salze der betreffenden einwertigen Metalle wie $Ga^+[GaCl_4]^-$, $Ga^+[GaBr_4]^-$, $In^+[InBr_4]^-$, $Tl^+[GaBr_4]^-$ in Benzol C_6H_6 (Bz) oder in Benzol- bzw. Toluollösungen von Mesitylen $C_6H_3Me_3$ (Bz*), Hexamethylbenzol C_6Me_6(Bz**), Hexaethylbenzol C_6Et_6(Bz***), [2,2,2]-Paracyclophan [$-CH_2-C_6H_4-CH_2-]_3$ (Pcp) bei höheren Temperaturen auf und kristallisiert die betreffenden Arenkomplexe bei tiefen Temperaturen aus. Ähnlich hohe Löslichkeiten wie den komplexen Halogeniden von Ga(I), In(I) und Tl(I) kommen – als Folge der Bildung von Arenkomplexen – auch vielen Halogeniden von Ge(II), Sn(II), Pb(II),

As(III), Sb(III) und Bi(III) zu. In ihrer Arenlöslichkeit gleichen die ein- und zweiwertigen Halogenide in der III. und IV. Hauptgruppe (Ga(I), In(I), Tl(I), Ge(II), Sn(II), Pb(II); jeweils $d^{10}s^2$-Außenelektronen-Konfiguration) mehr den Salzen von ein- und zweiwertigen Elementen der I. und II. Nebengruppe (Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II), Hg(II); $d^{10}s^0$) und weniger jenen von ein- und zweiwertigen Elementen der I. und II. Hauptgruppe (K^+, Rb^+, Cs^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}; d^0s^0). Offensichtlich fördern also weiche Metallzentren (d^{10}) die Arenkomplexbildungstendenz.

Ein charakteristisches Struktur-Merkmal der Arenkomplexe von Ga(I), In(I) und Tl(I) – aber auch von Ge(II), Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III) und Bi(III) – ist die zentrische hexahapto-(η^6-)Koordination der Arene an die Metalle, welche nur beim Sb(III) zuweilen durch eine seitliche Verschiebung ausgeglichen wird (der als Beispiel aufgeführte Sb-Komplex gehört zu den zentrischen; Cu(I), Ag(I), Au(I) koordinieren Arene ausschließlich asymmetrisch di- oder trihapto (η^2, η^3)). In Bis(aren)-Komplexen mit freibeweglichen Arenen sind die beiden aromatischen Ringe stets gegeneinander geneigt, wobei die Winkel α der beiden Ringachsen 120–140 ° betragen (Winkel β zwischen der Ringebene somit 60–40 °; vgl. Abb. 16.137m und n). Die Abwinkelung geht dabei weniger auf eine stereochemische Wirksamkeit des freien Trielaußenelektronenpaars, sondern mehr auf eine energiegünstigere Wechselwirkung der Aren-π- mit den Metall-p-Orbitalen bei Winkeln $\alpha < 180°$ ($\beta > 0°$) zurück. Beim Auflösen der Ga(I)-, In(I)- und Tl(I)-Halogenidkomplexen wie $Ga[GaX_4]$ in Arenen werden einige, aber nicht alle elektronischen Bindungen zwischen Ga^+-, In^+- bzw. Tl^+- und X^--Ionen gespalten. Die Anzahl der verbleibenden Metall-Halogen-Beziehungen sinkt mit wachsender Donortendenz des Arens, steigender Zahl gebundener Arene sowie abnehmendem Radius der Triel-Ionen und beträgt vier im Falle von dimerem $[GaBz_2][GaCl_4]$ (m) ($KZ_{Ga} = 6$), zwei im Falle von polymerem $[GaBz_2*][GaCl_4]$ (Abb. 16.137n, $KZ_{Ga} = 4$) und eins im Falle von monomerem [GaPcp][GaBr4] (Abb. 16.137o, $KZ_{Ga} = 4$).



$\{[Ga(C_6H_6)_2][GaCl_4]\}_2$ (m)

$\{[Ga(C_6H_3Me_3)_2][GaCl_4]\}_x$ (n)

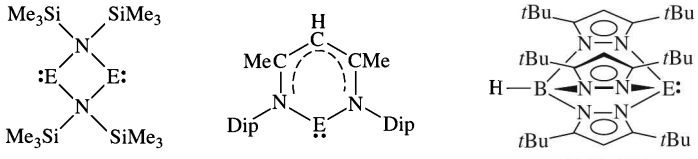
$[Ga(-CH_2C_6H_4CH_2-)_3][GaBr_4]$ (o)

Abb. 16.137

Stabilität. Die auf Wechselbeziehungen elektronenbesetzter Aren-π-Molekülorbitale mit elektronenleeren p-Orbitalen der Triele, Tetrele und Pentele zurückgehenden Bindungen zwischen Hauptgruppenmetall und Aren ist relativ schwach. Die Komplexe geben deshalb ihre Arenkomponenten bereits bei leicht erhöhter Temperatur wieder ab und unterscheiden sich hierin auffallend von Arenkomplexen der Nebengruppenmetalle, an deren Komplexbindungen zusätzlich Wechselwirkungen elektronenbesetzter Metall-d-Orbitale mit elektronenleeren Aren-π*- Orbitalen beteiligt sind (S. 1024). Elektronenschiebende Gruppen im Aren führen zu einer Stabilisierung der Arenkomplexe der Hauptgruppenmetalle. Aus diesem Grunde findet man für Mesitylen und insbesondere für Hexamethylbenzol kürzere Metall-Aren-Abstände als für Benzol. Bei vergleichbarer Zusammensetzung wächst die Verbindungsstabilität in Richtung Tl(I)- < In(I)- < Ga(I)-Aren-Komplex.

Aminotrielylene ENR_2 (E = Ga, In, Tl) sind als Aminoderivate von ER wie letztere monomer in Form von Donoraddukten zugänglich. Ihre Stabilisierung durch raumerfüllende Amino-

gruppen erscheint möglich. Die in den Aminotrielylenen $EN(SiMe_3)_2$ (E = In, Tl) vorliegenden Aminogruppen $N(SiMe_3)_2$ verhindern allerdings noch keine Verbindungsdimerisierung: die vorliegende Verbindung (Abb. 16.138p) ist als Trielylenaddukt zu klassifizieren. Weitere Beispiele donorstabilisierter Aminotrielylene sind die β-Diketiminate LE (Abb. 16.138r) sowie die *tert*-Butyl-substituierten Tris(pyrazolyl)hydroborate Tp*E (Abb. 16.138s), die sich formal als »Ionenpaare« aus Triel(I)-Kationen E^+ mit den Anionen $[DipN{:}-CMe{=}CH{-}CMe{=}NDip \longleftrightarrow DipN{=}Cme{-}CH{=}CMe{-}NDip]^-$ sowie $[HB(3,5\text{-}tBu_2C_3N_2H)_3]^-$ beschreiben lassen (d_{EN}/∢NEN in LAl: 1.957 Å/89.86°; in LGa: 2.054 Å/87.56°).



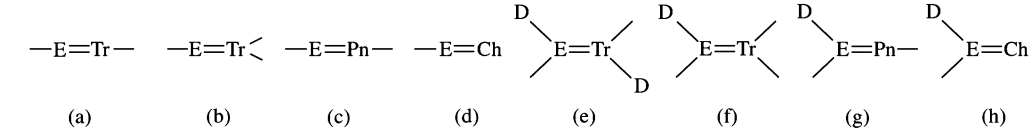
(p) $[(Me_3Si)_2NE{:}]_2$ (r) **LE:** (s) **Tp*E:**

Abb. 16.138

Bezüglich der zu Imino- bzw. Chalkogeno-trielanen führenden Umsetzung von LE mit Aziden bzw. Tp*E mit Chalkogenen vgl. das Nachfolgende.

Ungesättigte Organylgallane, -indane, -thallane und Derivate

Ähnlich wie ungesättigte Tetrelverbindungen (»Tetrelene«) $X_2E'{=}Y$ (E' = Si, Ge, Sn, Pb) werden auch ungesättigte Trielverbindungen (»Trielene«) XE=Y (E = Al, Ga, In, Tl) des Typs in Abb. 16.139a–d erst bei ausreichender sterischer Abschirmung der Doppelbindung oligomerisierungsstabil und mithin isolierbar (Tr = Triel, Tt = Tetrel, Pn = Pentel, Ch = Chalkogen). Zur Stabilisiereng von XE=Y bedarf es allerdings raumerfüllenderer Gruppen X und Y als zur Stabilisierung von $X_2E' = Y$ wegen der – verglichen mit E' – geringen Koordinationszahl von E. Dieser ungünstige Umstand entfällt bei den – mit den Tetrelen $X_2E' = Y$ isoelektronischen – Donoraddukten (D)XE=Y der Trielene des Typs Abb. 16.139e–h.



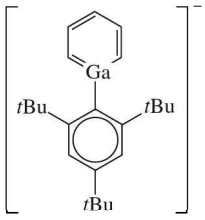
(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h)

Abb. 16.139

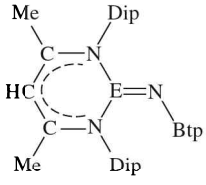
Dementsprechend ließ sich etwa mit der Verbindung in Abb. 16.140i ein donorstabilisiertes Gallabenzol (Gallatabenzol) mit planarem Ga-Atom wie folgt synthetisieren (vgl. Boratabenzole, S. 1320): $Mes^*GaCl_2 + LiCH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CHLi \longrightarrow (-CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH-)GaMes^*$ (+ Li*t*Bu ⟶ (i) + *t*BuH). Des weiteren konnten durch Reaktion geeigneter Trielylene mit Aziden gemäß:

$$RE{:} + R'N_3 \longrightarrow RE{=}NR' + N_2$$

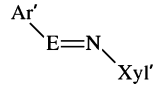
monomere Iminotrielane (»Trielanimide«) −E=N− synthetisiert werden, und zwar aus LE und $BtpN_3$ gelbes LAlNBtp bzw. rotes LGaNBtp (Abb. 16.140k), aus Ar'E und $Xyl'N_3$ rotes Ar'GaNXyl' bzw. grünes Ar'InNXyl' (Abb. 16.140l) (für LE vgl. Abb. 16.138r; Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$ mit Tip = 2,4,6-*i*$Pr_3C_6H_2$; Ar' = 2,6-$Dip_2C_6H_3$ mit Dip = 2,6-*i*$Pr_2C_6H_3$; Xyl' = 4,2,6-*t*$BuMe_2C_6H_2$). Demgegenüber führt etwa die Reaktion der Trielylene Cp*E mit $R'N_3$ (E = Al,



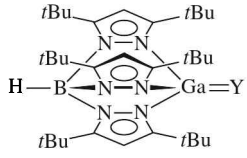
(i) **Gallatabenzol**



(k) **LE(NBtp)** (E = Al, Ga)



(l) **Ar'E(NXyl')** (E = Ga, In; bzgl. Ar', Xyl' vergl. Text)



(m) **Tp*GaY**

Abb. 16.140

Ga; R = Si*i*Pr$_3$, Si*t*Bu$_3$, SiPh$_3$ usw.) zu dimeren Iminotrielanen [Cp*ENR′]$_2$. Die Spezies (k) mit planarem zentralem Atomgerüst (am N-Atom abgewinkelt) stellen donorstabilisierte monomere Iminotrielane dar, deren Bindungszustand wesentlich durch die rechte Grenzformel der Mesomerie [$\rangle$E=N− ⟷ $\rangle$E−N−] zu beschreiben ist (d_{GaN} = 1.742 Å, ∢GaNC = 134.6°; zum Vergleich: d_{GaN} in Ga[N(SiMe$_3$)$_2$]$_3$ 1.87 Å). Die Spezies in Abb. 16.140l mit fast planarem, *trans*-abgewinkeltem zentralem Atomgerüst sind donorfreie monomere Iminosilane, deren Bindungszustand durch die Mesomerieformel [−E≡N− ⟷ −E=N̈− ⟷ −Ë−N̈− ⟷ −E−N̈−] ausgedrückt werden kann, wobei die zweite Grenzformel den vergleichsweise kurzen, für eine Mehrfachbindung sprechenden EN-Bindungsabstand andeutet ($d_{GaN/InN}$ = 1.701/1.928 Å; Bereich für GaN-/InN-Einfachbindungen 1.82–1.94/2.05–2.09 Å), die dritte Grenzformel die *trans*-abgewinkelte Konformation (Winkel CGaN/CInN 148.2/142.2°, Winkel GaNC/InNC 141.7/134.9°; die erste Grenzformel beschreibt den Bindungszustand der linear gebauten Iminoborane −B≡N−). Seleno- und Tellurotrielane (Abb. 16.140m) entstehen durch Umsetzung von Tp*Ga mit Selen oder Tellur (bzgl. Tp* vgl. Abb. 16.138s). Der Bindungszustand ist hier wohl überwiegend durch die zweite Grenzformel der Mesomerie [Tp*E=Y ⟷ Tp*E−Y] zu beschreiben. Bezüglich der Frage der Existenz von Ditrielenen −E=E− vgl. S. 1389 und S. 1415.

Höhere Organyltrielane (»Oligotrielane«) und Derivate

Wie im Falle des Aluminiums wurde auch im Falle der schweren Gruppenhomologen Gallium, Indium und Thallium deren Fähigkeit zur Bildung molekularer Clusterverbindungen E_nR_p (E = Triel) erst Ende des 20. Jahrhunderts erkannt. Hierbei müssen die E-gebundenen Reste R wiederum raumerfüllend sein, um eine Disproportionierung der betreffenden Spezies in Triele und Triel(III)-Verbindungen zu hemmen. Beispielsweise führen die Umsetzungen von $Ga_2Br_4 \cdot 2$ Dioxan mit LiCH(SiMe$_3$)$_2$ sowie weniger sperrigem LiCH$_2$SiMe$_3$ in organischen Medien nur in ersterem Falle zu einem Digallanderivat, formal:

$$[(Me_3Si)_2CH]_2Ga{-}Ga[CH(SiMe_3)_2]_2 \xleftarrow[-\ LiBr]{LiCH(SiMe_3)_2} Ga_2Br_4 \xrightarrow[-\ LiBr]{+\ LiCH_2SiMe_3} Ga + Ga(CH_2SiMe_3)_3$$

Die »Chemie« der Oligogallane, -indane und -thallane E_nR_p (E = Ga, In, Tl) setzte wie die der Oligoalane (E = Al) (siehe Geschichtliches auf Seite 1363) mit der Synthese von Ditrielanen ein (Ga_2Dsi_4/In_2Dsi_4: W. Uhl, 1989; Tl_2Hsi_4: K. W. Klinkhammer, 1994; Dsi = CH(SiMe$_3$)$_2$, Hsi = Si(SiMe$_3$)$_3$) und wurde in der Folgezeit rasch ausgebaut (*n* bisher im Bereich 2 bis 77 (Al), 84 (Ga), 12 (In), 6 (Tl); R = Organyl, Silyl, aber auch Halogen, Alkoxy, Dimethylamino usw.).

Triel(II)-organyle und Derivate. Ähnlich wie »Diboran(4)« B_2H_4 und »Dialan(4)« Al_2H_4 sind auch »Digallan(4)« Ga_2H_4, »Diindan(4)« In_2H_4 und »Dithallan(4)« Tl_2H_4 instabil und weisen nach ab initio Berechnungen nur in ersteren beiden Fällen Ditrielanstrukturen $H_2E{-}EH_2$ mit zweiwertigem Triel, in letzteren drei Fällen jedoch Strukturen $E^{I}E^{III}H_4$ mit ein- und dreiwertigem Triel auf. Es existieren aber auch von Ga, In, Tl eine Reihe »sperrig« substituierter Ditrielane(4) $E_2R_4 = R_2E{-}ER_2$ ($p : n$ in E_nR_p = 2 : 1) mit zweiwertigen Trielatomen E und Resten R = Orga-

nyl, Silyl, Aminyl, Alkoxy, Halogen (vgl. Tab. 16.10 und Abb. 16.141a–d). Die Darstellung von E_2R_4 erfolgt in der Regel durch Metathese von $E_2Hal_4 \cdot 2\,D$ oder EX (X = Hal, $N(SiMe_3)_2$, C_5H_5) mit Alkalimetallorganylen, -silylen, -amiden, -alkoxiden in organischen Medien bei niedrigen Temperaturen (Reaktion mit EX schließen eine Disproportionierung ein: $4\,EX \longrightarrow 2\,E + E_2X_4$). Auch führt die Dehalogenierung von R_2EHal oder $REHal_2$ (R = Organyl, Silyl, Aminyl, Halogen) z. B. mit Alkalimetallen zu E_2R_4 oder $R_2E_2Hal_2$. Hinsichtlich der Strukturen von E_2R_4 gilt das bei den Dialanen (S. 1373) Besprochene: Die Trielatome sind in den Tetraorganyl- und Tetrasilylditrielanen E_2R_4 (Abb. 16.141a) planar von zwei R-Gruppen und einem E-Atom koordiniert, wobei der Winkel τ zwischen den R_2E-Ebenen mit der Raumerfüllung von R (z. B. Dsi < Tip < Hsi < R*) von 0° (elektronisch bevorzugt) bis 90° (sterisch bevorzugt) auswächst, s. Tab. 16.10.

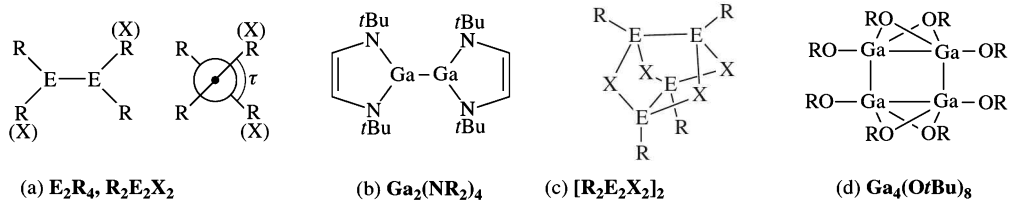
Tab. 16.10

	Ga_2Dsi_4	Ga_2Tip_4	Ga_2Hsi_4	In_2Dsi_4	In_2Tip_4	In_2Hsi_4	In_2R_4*	Tl_2Hsi_4	Tl_2R_4*
Farbe	gelb	gelb	gelb	orangef	orangef.	rubinrot	d'violett	d'blau	d'grün
τ[°]/d_{EE}[Å]	4.9/2.54	44/2.52	80/2.60	68/2.83	48/2.78	79/2.87	87/2.93	78/2.91	90/2.96

(Dsi = $CH(SiMe_3)_2$, Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_2$, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, R* = SitBu$_3$)

Bei übereinstimmendem Triel E hängt der EE-Abstand von der »Größe« sowohl von τ wie R ab, wobei ein »Anwachsen« in ersterem/letzterem Falle offensichtlich eine Abstandsverkürzung/-verlängerung bedingt, kürzere EE-Abstände führen darüber hinaus zu einer mehr oder weniger starken Farbvertiefung. Bei übereinstimmendem Rest R hängt τ wenig vom Triel ab (vgl. etwa E_2Dsi_4, E_2Tip_4, E_2Hsi_4), während sich die Farbe in Richtung Al_2R_4, Ga_2R_4, In_2R_4, Tl_2R_4 vertieft und der EE-Abstand in gleicher Richtung ab-, zu-, zunimmt (bzgl. der Al-Verbindungen vgl. S. 1374; die EE-Abstandsverkürzung beim Übergang von Al_2R_4 zu Ga_2R_4 entspricht der Radienverkleinerung von E in gleicher Richtung, welche auf die d-Orbitalkontraktion im Falle E = Ga zurückgeht; $r_{Al/Ga}$ = 1.30/1.24 Å, vgl. S. 1373). Vergleichsweise kurz ist der EE-Abstand im Tetraaminoditrielan (Abb. 16.141b) (τ = 90°; d_{GaGa} = 2.33 Å). Die gelben bis roten Dihalogendigallane und -diindane RXE−EXR (Abb. 16.141a) sind bei Vorliegen sehr raumerfüllender Reste R monomer und weisen dann ein planares zentrales Gerüst auf (R/X/E z. B. Tsi/I/Ga, Btp/I/Ga; d_{GaGa} ca. 2.49 Å; Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$). Anderenfalls liegen sie – analog As_4S_4 gebaut ($_4$RE ≙ As; Cl ≙ S) – als Dimere (Abb. 16.141c) vor (R/X/E = Hsi/Cl/Ga, Hsi/Br/Ga, Tsi/Cl/In, Tsi/Br/In, R*/Cl/Ga). Tetrahalogenditrielane E_2X_4 stellen demgegenüber gemischtvalente Verbindungen dar $E^+EX_4^-$ (E = Ga, In, Tl; X = Cl, Br, I; vgl. S. 1394), das Tetra(alkoxy)digallan $Ga_2(OtBu)_4$ liegt demgegenüber im Sinne von (d) als Dimeres vor (d_{GaGa} = 2.48 Å).

Unter den chemischen Eigenschaften von E_2R_4 sei zunächst auf die thermische Stabilität von E_2R_4 eingegangen, die wesentlich von der Art des Triels E und der Reste R abhängt. So sind unter den Ditrielanen E_2Dsi_4 die Spezies Al_2Dsi_4 und Ga_2Dsi_4 vergleichsweise thermostabil, wogegen sich In_2Dsi_4 bei 100 °C unter Metallabscheidung zersetzt, und – bisher nicht synthetisiertes – Tl_2Dsi_4 offensichtlich bereits bei sehr tiefen Temperaturen zerfällt. Während anderer-



(a) **E_2R_4, $R_2E_2X_2$** (E = Ga, In, Tl; X = Hal)

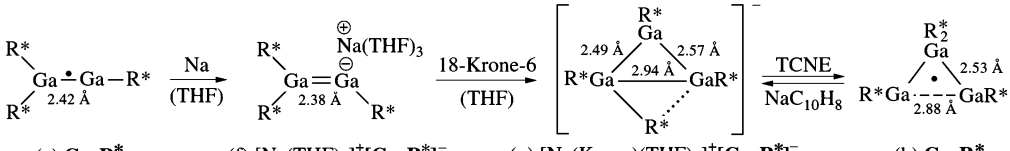
(b) **$Ga_2(NR_2)_4$**

(c) **$[R_2E_2X_2]_2$** (E = Ga, In; X = Cl, Br)

(d) **$Ga_4(OtBu)_8$**

Abb. 16.141

seits unter den Ditrielanen E_2R_4* die Al-Verbindung ab ca. 50 °C in das Radikal R_3*$Al_2^•$ und bei 100 °C weiter in das Radikal R_4*$Al_3^•$ sowie das Tetrahedran Al_4R_4* thermolysiert (S. 1374), zerfällt Ga_2R_4* – als Folge elektronischer und sterischer Einflüsse – so leicht unter Bildung des schwarzblauen, bei Raumtemperatur metastabilen Digallanyl-Radikals R_3*$Ga_2^•$ (Abb. 16.142e) (nahezu planares $Si_2GaGaSi$- und lineares GaGaSi-Gerüst mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender GaGa-Bindung), dass eine Isolierung des Digallans bisher scheiterte. R_3*$Ga_2^•$ thermolysiert seinerseits in Heptan bei 100 °C ausschließlich unter Bildung des Tetrahedrans Ga_4R_4* (s. unten). Das dunkelgrüne Trigallanyl-Radikal R_4*$Ga_3^•$ (Abb. 16.142h) entsteht auf dem Wege über das dunkelrote Digallanid R_3*Ga_2^- (f) (zueinander orthogonale Si_2GaGa- und GaGaR*Na-Ebenen (> GaGaN ca. 90°) mit kurzer »GaGa-Doppelbindung«) und das dunkelblaue Trigallanid R_4*Ga_3^- (Abb. 16.142g, Ga_3-Ring aus planar koordinierten Ga-Atomen mit einer kurzen/mittellangen/sehr langen Seite. Die Umwandlung von f in g weist darauf hin, dass das Anion (Abb. 16.142f) nach Abtrennung des Kations durch 18-Krone-6 Folgereaktionen mit sich selbst eingeht. Das Radikal (Abb. 16.142h), das aus (Abb. 16.142g) durch Oxidation mit $(NC)_2C{=}C(CN)_2$(TCNE) entsteht und unter Bildung von (Abb. 16.142e), Ga_4R_4* und Ga_2R_3* (S. 1419) thermolysiert, enthält einen Ga_3-Ring mit zwei kürzeren Schenkeln und einer längeren Basis, wobei das Ga-Atom an der Spitze der durch 5 Elektronen verknüpften drei Ga-Atome zwei R*-Gruppen trägt. In_2R_4* thermolysiert nicht unter Bildung von Radikalen R_3*$E_2^•$, sondern unter Bildung der Indiumclusterverbindung $In_{12}R_8$* (vgl. S. 1419). Tl_2R_4* liefert beim Erhitzen ein schwarzes, unlösliches Produkt. Die Stabilität von E_2Tip_4 sinkt mit wachsender Ordnungszahl von E (In_2Tip_4 zerfällt ab 50 °C).



(e) $\mathbf{Ga_2R_3^*}$ (f) $[Na(THF)_3]^+[\mathbf{Ga_2R_3^*}]^-$ (g) $[Na(Krone)(THF)_2]^+[\mathbf{Ga_3R_4^*}]^-$ (h) $\mathbf{Ga_3R_4^*}$

Abb. 16.142

Ga_2Dsi_4 und In_2Dsi_4 wirken – anders als Al_2Dsi_4 (S. 1374) – hinsichtlich H^-, Me^-, Br^- nicht als Lewis-Säuren, doch spricht die Bildung von Dimeren (Abb. 16.141d) sterisch nicht allzu überladener Dihalogenditrielane für ein acides Verhalten der betreffenden Spezies. Die Einwirkung von Me_2SY (Y = O) bzw. Et_3PY (Y = S, Se, Te) auf E_2Dsi_4 (E = Al, Ga, In) führt unter Oxidation zur Spaltung der EE-Bindung und Bildung von $Dsi_2E{-}Y{-}EDsi_2$. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang auch die Überführung von E_2R_4* (E = In, Tl) mit Selen in $(R^*ESe)_4$ mit Heterocubangerüst. Durch Reduktion mit Lithium in Ether und Anwesenheit von Donoren für Li^+ wie $MeOCH_2CH_2OMe$, $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ oder 12-Krone-4 lassen sich Ga_2Dsi_4 bzw. Ga_2Tip_4 in dunkelfarbige, extrem luftempfindliche Digallan-Radikalanionen $[R_2Ga{-}GaR_2]^-$ mit kurzer, für eine Ordnung 1.5 sprechender GaGa-Bindungslänge von 2.34 bzw. 2.40 Å überführen, wobei die Reduktion von Ga_2Tip_4 mit einer weitgehenden Planarisierung des R_2GaGaR_2-Gerüsts verbunden ist (τ = 15.5°). Die weitere Reduktion von $Ga_2Tip_4^-$ in NEt_3 mit viel Na führt zum dunkelroten Dianion $Ga(GaTip_2)_3^{2-}$ (Abb. 16.144i′), das sich mit Sauerstoff zum gelben Neutralmolekül $Ga(GaTip_2)_3$ (Abb. 16.144i) oxidieren lässt (Reaktionszwischenstufe ist möglicherweise $Tip_2Ga{=}GaTip^-$, das entsprechend dem »nackten« Anion (Abb. 16.142f) weiterreagiert, und zwar hier unter Dimerisierung). In entsprechender Weise erhält man aus In_2Tip_4 mit Li in Et_2O bereits bei −20 °C u. a. $In(InTip_2)_3$ (Abb. 16.144i). Die Reduktion von In_2R_4 zu Radikalanionen $In_2R_4^-$ ist bisher nicht gelungen.

Triel(I/II)-organyle und Derivate. Triel(III)- sowie Triel(II)-Organyle und Derivate bilden die ersten beiden Glieder einer homologen Reihe E_nR_{n+2} von Verbindungen, deren Trielatome ab

dem dritten Glied ($n = 3$) Oxidationsstufen zwischen +II und +I aufweisen (ab $n = 4$ existieren Konstitutionsisomere), s. Abb. 16.143.

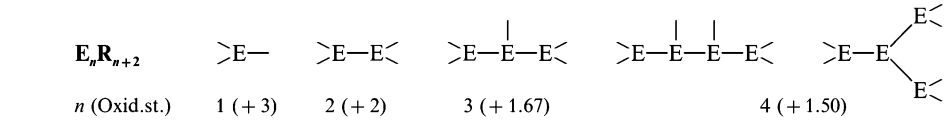


Abb. 16.143

Zu den Triel(I/II)-Organylen sind die oben erwähnten »Isotetratrielane« $E(ETip_2)_3$ (Abb. 16.144i) mit planarem Ga_4- bzw. In_4-Gerüst zu zählen ($d_{GaGa/InIn} = 2.48/2.70$ Å; EE-Bindungsordnung 1). Sie sind offensichtlich zu Dianionen (Abb. 16.144i′) reduzierbar (bisher im Falle $Ga(GaTip_2)_3$ verifiziert, s. oben: planares Ga_4-Gerüst mit 3 σ- und 1 π-Elektronenpaar; GaGa-Bindungsordnung 1.33; $d_{GaGa} = 2.39$ Å). Ein weiteres Beispiel ist das »Hexagallan(8)« $Ga_6(SiMePh_2)_8$ (Abb. 16.144j). Es wurde bisher nur als Dianion isoliert (gewinnbar aus GaBr in Toluol/THF und $LiSiMePh_2$), in welchem gemäß der Konnektivitätsformel (Abb. 16.144j′) eine weitergehende Verknüpfung der sechs Ga-Atome als in (Abb. 16.144j) vorliegt. Der planare Ga_6-Cluster weist formal $4 \times 1(GaR_2) + 2 \times 1(Ga:) + 2 \times 1(e^-) = 8$ Elektronen auf, welche Mehrzentren-Zweielektronen-Bindungen (z. B. vier 3z2e-Bindungen) ausbilden können (vgl. hierzu Borane, S. 1236).

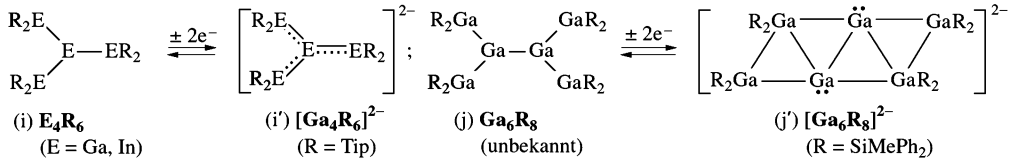


Abb. 16.144

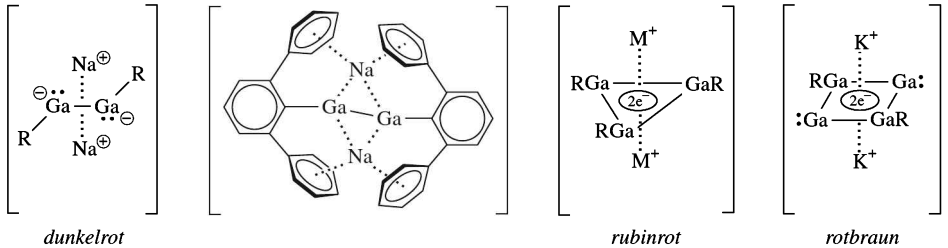
Unter den Derivaten der Triel(I/II)-Organyle sind die weiter unten abgehandelten teilhalogenierten Trielane $Tsi_3In_3I_2$, $R_4{}^*Tl_3Cl$, $Tsi_4In_4Br_2$ und $R_6{}^*Tl_6Cl_2$ zu nennen (durch intramolekulare Halogenbrücken erlangen in letzteren Clustern Trielatome zum Teil ein Elektronenoktett; vgl. die Formeln in Abb. 16.146o, p, n und q sowie auch die Triel(II)-Spezies $(R_2EHal_2)_2$ in Abb. 16.141c). Des weiteren ließen sich die vollhalogenierten Trielane Ga_3I_5, Ga_5Cl_7, In_5Br_7, Ga_8I_8 als Donoraddukte $Ga_3I_5 \times 3\,PEt_3$ (S. 1396), $In_5Br_7 \times Br^- \times 4\,D$ (D = Chinuclidin = $N(-CH_2-CH_2-)_3CH$) und $Ga_8I_8 \times 6\,PEt_3$ (S. 1396) isolieren (die In-Atome des aus $InH_3 \times D$ mit LiBr in Et_2O hervorgehenden Anions $In(InBr_2 \times D)_4^-$ sind an den Ecken und in der Mitte eines Tetraeders lokalisiert, wobei erstere In-Atome jeweils noch mit zwei Br-Atomen und einem Donormolekül verknüpft sind).

Triel(I)-organyle und Derivate. Unter den höheren Trielanen E_nR_p=E_nR_{n+m} lassen sich die weiter oben behandelten Triel(>I)-Organyle der homologen Verbindungsreihe E_nR_{n+2} ($m = 2$) zuordnen, während die hier zu besprechenden Triel(I)-Organyle bzw. die nachfolgend erörterten Triel(<I)-Organyle Glieder der homologen Reihe E_nR_n ($m = 0$) bzw. $E_nR_{<n}$ ($m < 0$) darstellen. Die Triel(I)-Organyle, d. h. die »Oligotrielylene« $(ER)_n$ bzw. »Oligotrielane(n)« E_nR_n sind im Sinne der Wade-Mingos'schen Regeln (S. 1235) precloso-Clusterverbindungen ($2n$ Clusterelektronen; jede ER-Gruppe liefert zwei Elektronen). Die E-Atome des E_n-Gerüsts sollten hiernach an den Ecken eines einfach-überkappten *closo*-Polyeders mit $n - 1$ Ecken lokalisiert sein. Tatsächlich besetzen sie vielfach die Ecken eines (zum Teil verzerrten) *closo*-Polyeders mit n Ecken, die – streng genommen – nur von den E-Atomen der Dianionen $E_nR_n^{2-}$ ($2n + 2$ Clusterelektronen) eingenommen werden sollten. Unter den Oligotrielylenen konnten bisher

besonders viele »Tetratrielylene« $(ER)_4 = E_4R_4$ mit tetraedrischem E_4-Gerüst gewonnen werden; sie sind nach Substitution der H-Atome in instabilem »Tetraboran(4)« B_4H_4, »Tetraalan(4)« Al_4H_4, »Tetragallan(4)« Ga_4H_4, »Tetraindan(4)« In_4H_4 und »Tetrathallan(4)« Tl_4H_4 durch Reste R, welche die E_4-Oberfläche ausreichend bedecken, als metastabile Spezies zugänglich. Raumerfüllendere Reste R stabilisieren Clusterverbindungen E_nR_n mit $n < 4$, weniger raumerfüllende Reste solche mit $n > 4$.

Die bisher aufgefundenen Ditrielene RE=ER bzw. Ditrielane(2) E_2R_2 (E = Ga, In, Tl) zeichnen sich in der Festphase durch schwache bis fehlende EE-Bindungsbeziehungen aus (bzgl. der Reste R und der EE-Abstände vgl. S. 1408). In der Lösungs- bzw. Gasphase liegen sie ausnahmslos monomer vor. Die in fester Phase dimeren Spezies sind *trans*-abgewinkelt (vgl. Abb. 16.135e); das Elektronenpaar an jedem E-Atom verhält sich also im Wesentlichen »inert«, und die EE-Bindungen sind mehr oder weniger auf van-der-Waals Wechselbeziehungen zurückzuführen. Keinesfalls liegen den Dimeren EE-Doppelbindungen zugrunde, wie sie für die – bisher noch unbekannten – »Diborane(2)« (»Diborene«) $B_2R_2 = RB \div BR$ vorhergesagt wurden (vgl. S. 1322). Der Bindungszustand von »Dialanen(2)« Al_2R_2 nimmt wohl eine Mittelstellung zwischen B_2R_2 und E_2R_2 (E = Ga, In, Tl) ein.[37] Im EE-Bindungszustand der Ditrielane(2) kommt die in Richtung B, Al, Ga, In, Tl wachsende »Bindungsträgheit« des Triel-s-Elektronenpaars zum Ausdruck. Entsprechend schwach sind offensichtlich auch die EE-Bindungen in den bisher noch nicht aufgefundenen ringförmigen »Tritrielanen(3)« E_3R_3.

Durch Zweielektronenreduktion von E_2R_2 oder E_3R_3 (formal) lassen sich die EE-Bindungen »verstärken«. Die durch Reaktion von GaR bzw. Ga_2R_2 mit Natrium in organischen Medien erhältlichen Dianionen $Ga_2R_2^{2-}$ (Abb. 16.145k) weisen ein *trans*-abgewinkeltes zentrales Gerüst auf. Die Na^+-Ionen sind ober- und unterhalb der CGaGaC-Ebene in der Molekülmitte lokalisiert und von jeweils zwei Arylgruppen der Reste R flankiert (vereinfacht in Abb. 16.145k′ wiedergegeben). Die Verbindungen (Abb. 16.145k) wurden wegen ihrer kurzen GaGa-Bindungen zunächst als Ga-Verbindungen $[RGa{\equiv}GaR]^{2-}$ mit einer GaGa-Dreifachbindung klassifiziert, doch weisen sie wohl nur eine starke GaGa-Einfachbindung auf. Hierfür sprechen (i) die – auf ein freies Ga-Elektronenpaar hinweisende – Gerüstabwinkelung, (ii) die vergleichsweise kleinen Kraftkonstanten der GaGa-Bindung, (iii) die schwachen GaGa-Bindungen in ungeladenem Ga_2R_2 (2 zusätzliche Elektronen bedingen nur eine zusätzliche Bindung), (iv) die Nähe der Na^+-Ionen zur GaGa-Bindung und deren Flankierung durch Arylgruppen, was nach Berechnungen zur GaGa-Bindungsverkürzung führt sowie (v) die Existenz der in Abb. 16.141b aufgeführten Verbindung, der als Digallan eine sehr kurze GaGa-Einfachbindung (2.33 Å) zukommt.



dunkelrot (k) **$[Ga_2Btp_2]^{2-}$ / $[Ga_2Ar^*_2]^{2-}$** (d_{GaGa} = 2.32/2.35 Å)

(k′) **Struktur** des Zentrums von (k)

rubinrot (l) **$[Ga_3Dmp_3]^{2-}$** (d_{GaGa} ca. 2.44 Å)

rotbraun (m) **$[Ga_4Btp_2]^{2-}$** (d_{GaGa} ca. 2.47 Å)

(Btp = 2,6-$Tip_2C_6H_3$; Ar* = 2,6-$Dip_2C_6H_3$; Tip = 2,4,6-*i*PrC_6H_2; Dip = 2,6-*i*PrC_6H_3; Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$)

Abb. 16.145

[37] Die Spezies B_2H_2, Al_2H_2, Ga_2H_2 und In_2H_2 lassen sich in einer Tieftemperaturmatrix isolieren, wobei Schwingungsspektren für starke BB- und schwache GaGa- sowie InIn-Bindungen sprechen. Ab initio Berechnungen bestätigen die Experimentalbefunde.

Das Digallandiid $Ga_2Btp_2^{2-}$ (Abb. 16.145k) lässt sich auch durch Reduktion von $BtpGaCl_2$ mit Na in Ethern erzeugen; die Reduktion mit K führt hier unerwarteter Weise zum Dianion (m), dessen zentraler Ga_4-Ring eine Raute mit GaGa-Einfachbindungen bildet, wobei die – gemäß (Abb. 16.145k′) flankierten – K^+-Ionen ober- und unterhalb der Ringebene angeordnet sind. Die aus $RGaCl_2$ durch Reduktion sowohl mit Na als auch K erhältlichen Dianionen $Ga_3R_3^{2-}$ (Abb. 16.145l) weisen ein planares zentrales Gerüst mit Ga an den Ecken eines fast gleichseitigen Dreiecks auf. Die – gemäß Abb. 16.145k' flankierten – Alkalimetallkationen liegen fast mittig ober- und unterhalb der Dreiecksfläche. Das mit dem Cyclopropenium-Kation $C_3H_3^+$ isoelektronische Dianion $Ga_3R_3^{2-}$ lässt sich als 2π-Aromat klassifizieren (GaGa-Bindungsordnung 1.33).

Auch eine Zweielektronenoxidation von E_2R_2 oder E_3R_3 (formal) z. B. mit Halogenen führt zu einer Bindungsverstärkung (Bildung von Halogeniden des Typus $R_2E_2X_2$ und $R_3E_3X_2$; ihre Darstellung erfolgt auf dem Wege einer Halogenierung von E_4R_4 (S. 1407) bzw. teilweisen Enthalogenierung von REX_2 (S. 1405)).

Anders als E_2R_2 und E_3R_3 sind die EE-Bindungen in den Tetratrielanen(4) E_4R_4 als Folge einer innermolekularen Verknüpfung der 4 Trielatome unter Ausbildung eines E_4-Tetraeders und der damit verbundenen Ergänzung der Außenelektronenschale von E zum Oktett – zumindest für E = B, Al, Ga, In – vergleichsweise stark (Entsprechendes gilt für E_nR_n mit $n > 4$). Die Darstellung der »tetrahedro-Tetratrielane« E_4R_4 (E = Ga, In, Tl; $p : n$ in $E_nR_p = 1$) erfolgt analog der von Al_4R_4 (S. 1374) (i) durch Metathese (Reaktion von ‚GaI' mit LiR bzw. NaR, von InBr mit LiR, von TlC_5H_5 mit LiR, von $Ga_2Cl_4(Dioxan)_2$ mit LiR), (ii) durch Enthalogenierung von $LiGaCl_3R$ (gewinnbar aus $GaCl_3$ + LiR) mit aktiviertem (Rieke-) Magnesium oder (iii) durch Thermolyse von Ga_2R_4*. Farben und EE-Abstände einiger bisher gewonnener Tetrahedrane sind nachfolgend zusammengestellt (man kennt auch $Ga_4[Ge(SiMe_3)_3]_4$, $Ga_4[C(SiMe_2Et)_3]_4$, $In_4[C(SiMe_2R')_3]_4$ mit R′ = Et, Bu, Ph und $In_4[C(SiMeEt_2)_3]_4$ (s. Tab. 16.11).

Tab. 16.11

	Ga_4Tsi_4	Ga_4Hsi_4	Ga_4R_4*	In_4Tsi_4	$In_4[C(SiMe_2iPr)_3]_4$	Tl_4Tsi_4	Tl_4Tp_4*
Farbe	rot	d'violett	d'violett	violett	violett	schwarz	schwarz
d_{EE}[Å]	2.688	2.584	2.572	3.002	3.152	3.33–3.63	3.647

(Tsi = C(SiMe3)3, Hsi = Si(SiMe3)3, R* = SitBu3; bzgl. Tp* vgl. Abb. 16.138s).

Strukturen von E_4R_4. In den Galla- und Indatetrahedranen nehmen die Trielatome E wie in den Aluminatetrahedranen (S. 1374) die Ecken eines regulären Tetraeders ein, wobei jedes Gerüstatom an einer E−R-Zweizentren- sowie drei EEE-Dreizentren-Zweielektronenbindungen beteiligt ist (Elektronenpaare in den Flächenmitten) und somit ein Elektronenoktett besitzt (vgl. Konnex- und Bindungsformel von Al_4R_4 mit Ga, In anstelle Al, S. 1374). Die GaGa- bzw. InIn-3z2e-Bindungen sind erwartungsgemäß länger als normale 2z2e-Bindungen (ber. für GaGa-/InIn-Einfachbindungen 2.48/2.86 Å; die GaGa-Abstände kürzer als die AlAl-Abstände in Tetrahedranen mit gleicher Gruppe R (vgl. hierzu E_2R_4, oben)). Raumerfüllendere Reste R führen bei gleichem E zur EE-Abstandsverlängerung und Farbaufhellung, schwereres E, bei gleichem R zur Farbvertiefung. Die EE-Bindungen der Thallatetrahedrane, welche vergleichsweise lang sind (2.91–2.94 in Dithallanen), lassen sich am besten über van-der-Waals-Wechselwirkungen beschreiben (vgl. hierzu die ähnliche Bindungssituation der auf S. 1408 und S. 1409 vorgestellten festen Oligotrielylene $(EAr')_2$ (E = Ga, In, Tl), (ECp*)6 (E = Ga, In), (ECp**)2 (E = In, Tl) (Ar′ = 2,6-$Dip_2C_6H_3$, Dip = 2,6-$iPr_2C_6H_3$, Cp* = C_5Me_5, Cp** = $C_5(CH_2Ph)_3$). Die Tl-Atome in $(TlTsi)_4$ bilden zudem eine Pyramide mit drei kurzen Basiskanten und einer mittellangen sowie zwei langen Schenkeln (ca. 3.33/3.46/3.63 Å); auch sind die TlC-Bindungen nicht auf das Pyramidenzentrum sondern auf ein bebachbartes Tl-Atom gerichtet.

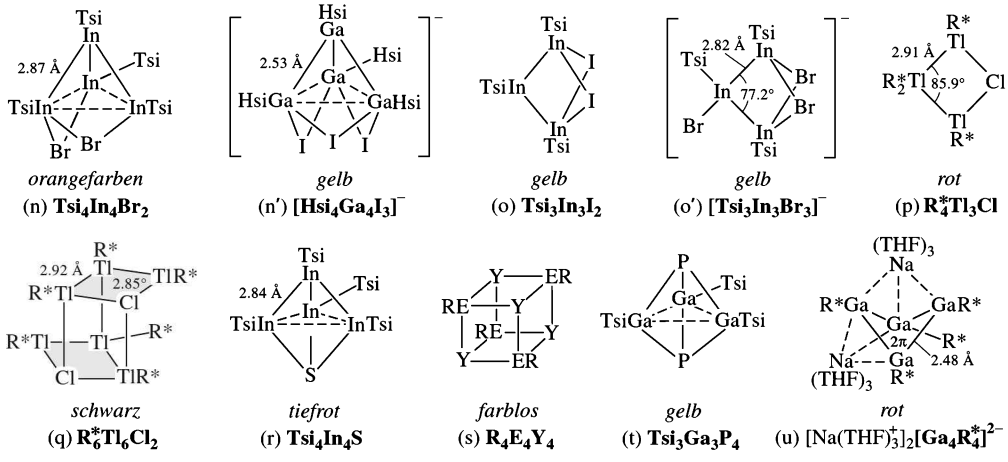


Abb. 16.146

Eigenschaften von E_4R_4. Bezüglich des thermischen Zerfalls $E_4R_4 \rightleftharpoons 4\,ER$ der Trielatetrahedrane in Trielylen vgl. S. 1407. Alle Tetrahedrane lassen sich leicht oxidieren. So führen Halogene oder Halogendonoren u. a. zu den In-Clustern (Abb. 16.146n und o). Die Cluster (Abb. 16.146n′ bzw. o) leiten sich formal von (Abb. 16.146n) mit HsiGa/Br anstelle von TsiIn/I bzw. von (Abb. 16.146o) mit Br anstelle I durch Addition von Br^- ab. Die Tl-Cluster in Abb. 16.146p und q entstehen durch Reaktion von $TlCl_3$ mit NaR* (ein Tetrahedran Tl_4R_4* konnte bisher nicht gewonnen werden). In der durch Reaktion von In_4Tsi_4 mit Propylensulfid ($-CH_2-S-CHMe^-$) entstehenden Verbindung (Abb. 16.146r) liegt eine Tetraederfläche schwefelüberkappt vor, in den durch Reaktion der Tetrahedrane mit Chalkogenen gebildeten Heterocubanen (Abb. 16.146s) sind alle Tetraederflächen überkappt (E = Ga, In; Y = O, S, Se, Te). Die Einwirkung von $Ga_4Tsi_4 \rightleftharpoons 4\,GaTsi$ auf weißen Phosphor liefert unter Einschiebung von GaTsi in drei Bindungen von P_4 die Verbindung (Abb. 16.146t). Erwähnt sei noch der schwarzviolette Cluster $Ga_4Si(SiMe_3)_2(Tsi)_3$ (gewinnbar durch Reaktion von ‚GaI' mit LiHsi in THF) mit trigonal-bipyramidalem Ga_4Si-Gerüst (die Pyramidenspitzen Ga und Si sind mit $SiMe_3$ verknüpft).

Offensichtlich lassen sich die Tetrahedrane auch reduzieren, wie die Bildung von $[Na(THF)^+]_2Ga_4R_4'^{\cdot\,/2-}$ (Abb. 16.146u) durch Reaktion von Ga_4R_4* mit Na in THF lehrt. Die Verbindung weist ein zentrales, schmetterlingsartiges Ga4-Gerüst mit kurzen GaGa-Bindungen auf. Im Sinne des beim homologen Dianion $B_4H_4^{2-}$ Besprochenen (S. 1325) ist Ga_4R_4*$^{2-}$ als π_σ-Aromat zu klassifizieren.

Als Beispiel eines Hexatrielans(6)E_6R_6 (ein »Pentatrielan(5)« E_5R_5 ist bisher unbekannt) ließ sich der orangegelbe Cluster $Ga_6[SiMe(SiMe_3)_2]_6$ (Abb. 16.147v) aus ‚GaI'und $LiSiMe(SiMe_3)_2$ synthetisieren. Die Ga-Atome des precloso-Clusters nehmen hierbei – nicht wie erwartet – die Ecken einer einfach-überkappten trigonalen Bipyramide, sondern – wohl als Folge sterischer Einflüsse – die eines nur wenig energiereicheren, in Richtung einer C_3-Achse gestauchten Oktaeders ein: zwei $(GaR)_3$-Ringe mit langen GaGa-Bindungen (2.96 Å) sind über kurze GaGa-Bindungen (2.51 Å) – zurückgehend auf sechs 3z2e-Bindungen – miteinander verknüpft. Ähnlich wie Ditrielylene $(ER)_2$ stabilisieren sich hiernach auch Tritrielylene $(ER)_3$ (jeweils schwache EE-Bindungen) durch Dimerisierung – falls die räumliche Ausdehnung von R dies zulässt (die auf S. 1408 erwähnten oktaedrischen Cluster (ECp*)6 mit E = Ga, In weisen nur schwache EE-Bindungen auf). Eine *closo*-Ga_6-Clusterstruktur nimmt das durch Reaktion von ‚GaI' mit NaR* sowie NaR in Toluol gebildete Dianion $[Ga_6R_4*R_2]^{2-}$ (Abb. 16.147w) ein (d_{GaGa} im Mittel 2.59 Å, R* = Si*t*Bu_3; die Reste R = CH_2Ph sind im Cluster benachbart; $NaCH_2Ph$ wird

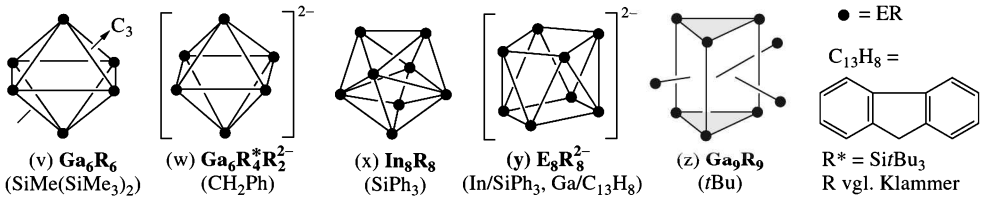


Abb. 16.147

wohl gemäß $CH_3Ph + NaR^* \longrightarrow NaCH_2Ph + HR^*$ im Reaktionsmedium Toluol gebildet; neben $Ga_6R_4{}^*R_2^{2-}$ entstehen noch $Ga_{10}R_6{}^{*-}$ und $Ga_{13}R_6{}^{*-}$, s. unten).

Als Beispiel eines Octatrielans(8) E_8R_8 (ein »Heptatrielan(7)« E_7R_7 ist bisher unbekannt) konnte $In_8(SiPh_3)_8$ (Abb. 16.147x) durch Reaktion von InCp* mit $LiSiMe_3$ in Toluol synthetisiert werden. Die In-Atome des precloso-Clusters sind hierbei an den Ecken eines *closo*-Clusters (Dodekaeder) lokalisiert (d_{InIn} im Bereich 2.89–3.26 Å). Das hieraus durch Zweielektronenreduktion gewinnbare Dianion *closo*-$[In_8(SiPh_3)_8]^{2-}$ besitzt andererseits nicht die geforderte dodekaedrische, sondern eine antiprismatische Struktur (Abb. 16.147y), die allerdings aus (Abb. 16.147x) in einfacher Weise durch Einebnung zweier gegenüberliegender schmetterlingsartiger In_4-Einheiten hervorgeht. Entsprechend ist $[Ga_8(Fluorenyl)_8]^{2-} = [Ga_8(C_{13}H_8)_8]^{2-}$ gebaut. Ein Nonatrielan(9) E_9R_9, nämlich dunkelgrünes Ga_9tBu_9 (Abb. 16.147z), entsteht als Nebenprodukt der hauptsächlich zu $GatBu_3$ führenden Einwirkung von $LitBu$ auf $GaCl_3$. Die Ga-Atome des precloso-Clusters sind an den Ecken eines dreifach-überkappten trigonalen Prismas, also eines *closo*-Clusters, lokalisiert. Allerdings sind die Kanten parallel zur C_3-Achse viel länger (2.99 Å) als die verbleibenden Kanten (um 2.59 Å); sie verkürzen sich (auf 2.82 Å) im Zuge der Einelektronenreduktion mit $CoCp_2^*$ unter Bildung des leuchtend grünen Radikalanions $[Ga_9tBu_9]^-$.

Triel(<I)-organyle und Derivate. Während von Gallium ähnlich wie von Aluminium (S. 1824) eine größere Anzahl höherer Trielane bekannt sind (Ga_nR_p mit n = 2–6, 8–13, 16, 18, 19, 22, 24, 26, 51, 84; Radikale, Anionen, Halogenderivate mit inbegriffen), gilt Entsprechendes bisher nicht für Indium und Thallium (In_nR_p mit n = 2–6,8,12; Tl_nR_p mit n = 2,3,4,6). Die vorstehend behandelten Spezies E_nR_p ($n \leq 8$) enthielten jeweils mehr Reste R als bzw. gleich viele Reste R wie Ga-, In- oder Tl-Atome, die nachstehend behandelten – als metalloide Cluster bezeichneten (S. 161) – Verbindungen ($n \geq 8$) weisen weniger Reste R als Ga- oder In-Atome auf ($n : p$ in $E_nR_p > 1$; diesbezügliche Thallane sind noch unbekannt). Ihre Darstellung erfolgt nach den gleichen Methoden wie die der Al(<I)-Organyle, und zwar insbesondere durch Metathese von E(I)-Verbindungen wie EHal, ECp* mit Alkalimetallorganylen, -silylen, -amiden, -phosphaniden sowie durch Thermolyse von $E_{n'}R_{p'}$ (z. B. Bildung von $Ga_8R_6{}^*$ aus $Ga_3R_4{}^*$, von $In_{12}R_8{}^*$ aus $In_2R_4{}^*$).

Die Abb. 16.148 gibt idealisierte Strukturen wichtiger – nach ihrer Clustergröße geordnete – in der Regel luft- und wasserempfindliche Einzelverbindungen E_nR_p wieder. Diese seien nachfolgend kurz besprochen (bzgl. der verwendeten Abkürzungen für die Reste R vgl. Legende der Abb.). Abb. 16.148a, b, c, d veranschaulicht die auffallend unterschiedlich gebauten, aber gleichartig zusammengesetzten E_8-Clusterverbindungen Ga_8Tsi_6 (schwarz, miteinander verknüpfte Ga_4-Tetraeder; Länge der zentralen GaGa-Bindung 2.61 Å), $Ga_8R_6{}^*$ (schwarzblau; Ga_6-Oktaeder und Ga_4-Quadrate mit gemeinsamer Kante; zu rotem $[Ga_8R_6{}^*]^-$ reduzierbar). $In_8R_6{}^*$ (schwarzgrün; raumdiagonal verlängerter Ga_8-Würfel) und In_8Dmp_4 (rot; In_8-Würfel) sowie die E_9-Clusterverbindung $[Ga_9Hsi_6]^-$ (schwarz; Ga_6-Oktaeder und Ga-zentriertes »Quadrat« mit gemeinsamer Kante). Das Octagallanid $[Ga_8R_6{}^*]^{2-}$ lässt sich auf das *closo*-Dianion $[Ga_6R_6{}^*]^{2-}$ mit $2n+2$ Clusterelektronen zurückführen, in welchem zwei benachbarte Supersilylgruppen $-R^*$ durch den Digallanid-Rest $-R \cdot Ga-GaR^*-$ ersetzt sind. Damit stellt

$[Ga_8R_6{*}]^{2-}$ wie Ga_8Tsi_6 ein *conjuncto*-Gallan dar. Das elektronenärmere Octagallan $Ga_8R_6{*}$ weist die precloso-Untereinheit $Ga_6R_6{*}$ auf ($2n$ Clusterelektronen), deren Ga-Atome im Sinne der Wade-Mingos'schen Regeln die Ecken einer kantenüberbrückten Bipyramide (= verzerrtes Oktaeder) besetzen. $Ga_9Hsi_6^-$ bzw. $In_8R_6{*}$ weisen mit ihren $2n-2$ Clusterelektronen einen hypoprecloso-Bau auf (zweifach-kantenüberbrückte pentagonale Bipyramide bzw. zweifach-flächenüberkappter Oktaeder). Die Struktur von In_8Dmp_4 ($2n-4$ Clusterelektronen) ist weniger einsichtig.

Unterschiedlich gebaut, aber gleichartig zusammengesetzt sind auch die E_{10}-Clusterverbindungen $Ga_{10}Hsi_6$ und $[Ga_{10}R_6{*}]^-$ (schwarz und dunkelrot; jeweils zwei Ga_6-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; unterschiedliche Verteilung der Reste R auf beide Oktaeder; vgl. Abb. 16.148e) sowie $Ga_{10}R_6{*}$ (schwarz, s. unten). $Ga_{10}Hsi_6$ stellt formal das Neutralisationsprodukt des Anions $[Ga_9Hsi_6]^-$ (Abb. 16.148d) mit dem Kation Ga^+ dar: das »zentrierte« Ga-Atom von $[Ga_9Hsi_6]^-$ wandert hierbei – wie in Abb. 16.148d durch Pfeile angedeutet ist – an eine Oktaederspitze, das Ga-Ion an die andere Oktaederspitze. In entsprechender Weise ist $Ga_{10}R_6{*}$ (in Abb. 16.148 nicht veranschaulicht) als das Neutralisationsprodukt des Dianions $[Ga_8R_6{*}]^{2-}$] (Abb. 16.148b) mit zwei Kationen Ga^+ beschreibbar, wobei ein Ga^+-Ion das Ga_4-Quadrat zentriert, das andere Ga^+-Ion die untere Spitze des zentrierten Quadrats bildet (letzteres Ga-Atom übernimmt noch einen der 4 R*-Reste des Ga_6-Oktaeders; der Cluster $Ga_{10}R_6{*}$ und sein Monoanion haben also unterschiedliche Ga_{10}-Gerüste).

Die Reaktion der Ga(I)-Verbindung LGa: (S. 1410) mit NaDmp führt zur E_{11}-Clusterverbindung $Ga_{11}Dmp_4$ (dunkelrot; Abb. 16.148f), deren Ga_{11}-Gerüst sich vom In_8-Gerüst des

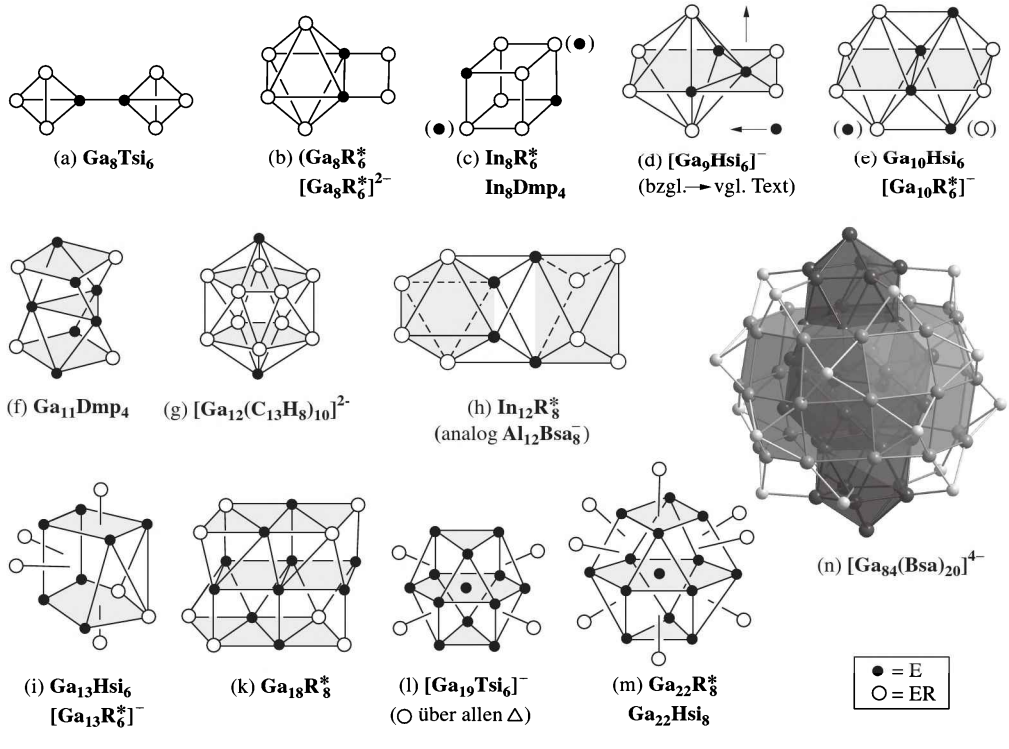


Abb. 16.148 Strukturen metalloider Ga- und In-Clusterverbindungen (Tsi = $C(SiMe_3)_3$, R* = Si*t*Bu_3, Hsi = $Si(SiMe_3)_3$, Dmp = 2,6-$Mes_2C_6H_3$, $C_{13}H_8$ = Fluorenyl (vgl. S. 1419), Bsa = $N(SiMe_3)_2$). Die Abb. (n) gibt die Schalenstruktur des Clusteranions $Ga_{84}(Bsa)_{20}^{4-}$ wieder (1./2./3. Schale durch dunkle/helle/keine Schraffur angezeigt, das Ga_2-Zentrum (waagrecht in der Papierebene) ist nicht sichtbar; die an die weißen Ga-Atome gebundenen Bsa-Gruppen blieben übersichtlichkeitshalber unberücksichtigt.

Clusters In_8Dmp_4 (Abb. 16.148c; gewinnbar aus der In(I)-Verbindung Cp*In mit NaDmp) durch Einlagerung eines E_3-Rings zwischen die beiden E_4-Quadrate ableitet. Erwartungsgemäß bildet sich als Folge der Atomgröße von E ($r_{Ga} < r_{In}$) ein trielatomreicherer Ga- und -ärmerer In-Cluster. Lithiumfluorenyl $LiC_{13}H_8$ führt die Ga(I)-Verbindung GaBr in die E_{12}-Clusterverbindung $[Ga_{12}(C_{13}H_8)]^{2-}$ (dunkelrot; Abb. 16.148g) mit Ga_{12}-Ikosaedergerüst über (bzgl. $Ga_{24}Br_{22} \cdot 10\,THF$ mit zentralem Ga_{12}-Ikosaeder, vgl. S. 1396). Demgegenüber kommt der durch Thermolyse von In_2R_4* entstehenden Verbindung $In_{12}R_8$* (schwarzviolett) gleicher Zusammensetzung, aber anderer Clusterladung ein Gerüst zweier mehrfach untereinander verknüpfter und einseitig geöffneter In_6-Oktaeder zu (in Abb. 16.148h durch Fettdruck hervorgehoben). Der In_{12}-Cluster in $In_{12}R_8$* stellt wie der Al_{12}-Cluster in $Al_{12}Bsa_8^-$ (S. 1376) einen Ausschnitt aus elementarem Indium bzw. Aluminium (dichteste Trielatompackung) dar.

In den E_{13}-Clusterverbindungen $Ga_{13}Hsi_6$ (schwarz) und $[Ga_{13}R6\,*]^-$ (schwarz) bilden 7 Ga-Atome gemäß Abb. 16.148i einen Würfel, in welchem die fehlende Ecke durch eine ringförmige Ga_3R_3-Einheit ersetzt ist und die drei kompletten Würfelflächen durch GaR überkappt vorliegen. Im Sinne der Wade-Mingos' schen Regeln ist die Verbindung $[Ga_{13}R_6*]^-$ mit $20 = 2n - 6$ Clusterelektronen ein vierfach von GaR* überkappter neunatomiger *closo*-Cluster (überkappter Würfel, in Abb. 16.148i durch Fettdruck hervorgehoben). Komplexer, weil mehrschalig, ist die in Abb. 16.148 nicht veranschaulichte Clusterverbindung $Ga_{16}(PtBu_2)_{10}$ (schwarz) gebaut: ein Zentrum aus 4 an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Ga-Atomen wird von vier, ebenfalls an den Ecken eines Tetraeders lokalisierten Ga_3-Einheiten umgeben (ein Ga-Atom trägt jeweils einen exoständigen $PtBu_2$-Rest), welche durch 6 $PtBu_2$-Gruppen, lokalisiert in der Mitte der 6 Tetraederkanten, verknüpft sind (Clusterzusammensetzung: 4 Ga (Zentrum) $+4 \times 3$ Ga (Hülle) + 6 $PtBu_2$ (Hülle) + 4 $PtBu_2$ (exo) = $Ga_{16}(PtBu_2)_{10}$).

In der E_{18}-Clusterverbindung $Ga_{18}R_8$* (schwarz; Abb. 16.148k) liegen drei aus jeweils 6 Ga-Atomen gebildete Schichten, wie sie im Cluster $Ga_6R_8^{2-}$ (Abb. 16.144j') vorliegen, übereinander gestapelt vor, wobei die äußeren Schichten (Ga_6R_4) am Rande vier Reste R tragen, während die mittlere Schicht nur aus »nackten« Ga-Atomen besteht; die durch die R-Eliminierung freiwerdenden Valenzen werden zur Schichtenverknüpfung genutzt. Übrigens lassen sich Strukturen der Cluster $Al_{12}Bsa_8^-$ und $In_{12}R_8$* (Abb. 16.148h) auch als Stapel zweier E_6R_4-Einheiten interpretieren (eine Einheit ist in Abb. 16.148h durch Schraffur, die andere durch gestrichelte Umrandung hervorgehoben). Ein (ungeladener oder geladener) Ga-Cluster der Zusammensetzung $Ga_{12}R_8$ ist bisher unbekannt (z. B. ginge $Ga_{12}R_8$ aus $Ga_{12}R_{10}^{2-}$ der Abb. 16.148g nach Eleminierung von $2\,R^-$ hervor; $R = C_{13}H_8$).

Die 13 »nackten« Ga-Atome der E_{19}-Clusterverbindung $[Ga_{19}Tsi_6]^-$ (schwarz) bilden gemäß Abb. 16.148l ein (verzerrtes), Ga-zentriertes Kuboktaeder, dessen 6 Dreiecksflächen von GaTsi-Gruppen überkappt vorliegen (4 der 6 Kappen sind in Abb. 16.148l wiedergegeben; das zentrale Ga-Metallatom ist wie in einem realen Metall von 12 Metallatomen umgeben). Durch Stoßreaktion lassen sich in der Gasphase – laut massenspektrometrischer Studien – der Reihe nach alle 6 GaTsi-Gruppen von $[Ga_{19}Tsi_6]^-$ abspalten; es bildet sich letztendlich das sehr stabile Clusterion Ga_{13}^- (Elektronenaffinität von Ga_{13} 3.35 eV; F-Atom zum Vergleich: 3.45 eV). $[Ga_{19}Tsi_6]^-$ vergleichbare Strukturen kommen den E_{22}-Clusterverbindungen $Ga_{22}R_8$ (schwarz; R = R*, Hsi, $Ge(SiMe_3)_3$) zu. Gemäß Abb. 16.148m bilden hierbei 14 »nackte« Ga-Atome ein Ga-zentriertes Kuboktaeder, in welchem eine Dreiecks- durch eine Viereckfläche ersetzt ist (vgl. Übergang (l) ⟶ (m)) und deren 8 Viereckflächen durch GaR-Gruppen überkappt vorliegen. Außer den erwähnten Ga_{22}-Clustern kennt man noch $[Ga_{22}Bsa_{10}]^{2-}$ (schwarz; in Abb. 16.148 nicht wiedergegeben), wobei sich die Strukturen beider Clustertypen, ausgehend von $[Ga_{19}R_6]^-$ (R = Tsi; s. oben), wie folgt verständlich machen lassen: der durch Addition von drei GaR-Kappen an $[Ga_{19}R_6]^-$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 12 Ga; Kappen: 6 GaR) erhältliche hypothetische Cluster $[Ga_{22}R_9]^-$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 12 Ga; Kappen: 9 GaR) stabilisiert sich bei raumerfüllenden Resten R durch Abspaltung von R^- und Bildung von $Ga_{22}R_8$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 13 Ga; Kap-

pen: 8 GaR), bei weniger raumerfüllenden Resten R durch Hinzufügen von R^- und Bildung von $[Ga_{22}R_{10}]^{2-}$ (Zentrum: 1 Ga; Hülle: 11 Ga; Kappen: 10 GaR).

In der E_{26}-Clusterverbindung $[Ga_{26}Hsi_8]^{2-}$ (schwarz; in Abb. 16.148 nicht wiedergegeben) wird ein zentrales Ga-Atom von 11 Ga-Atomen eines Kuboktaeders umgeben, in welchem die fehlende Ecke durch eine Ga_2-Einheit ersetzt ist. Flächen dieses Dreizehnpolyeders werden durch 4 GaHsi-Gruppen sowie 2 schmetterlingsartige Ga_4Hsi_2-Einheiten überkappt (Clusterzusammensetzung: 1 Ga (Zentrum) + 13 Ga (Hülle) + 4 GaHsi (Kappen) +2 Ga_4Hsi_2 (Kappen) + 2 e^- = $Ga_{26}Hsi_8^{2-}$). In der E_{51}-Clusterverbindung $[Ga_{51}(PtBu_2)_{14}Br_6]^{3-}$ (schwarz; in Abb. 16.148 nicht wiedergegeben) bilden 13 Ga-Atome ein Ga-zentriertes Kuboktaeder, in welchem die 6 Ga_4-Quadrate von Ga_4-Quadraten so überkappt werden, dass sie quadratische Antiprismen ausbilden. Die Ga-Atome der hinzugekommenden, ihrerseits durch GaP*t*Bu überkappten Ga_4-Quadrate sind mit GaX- und P*t*Bu-Gruppen (X = Br, P*t*Bu) verknüpft.

Unter ähnlichen Bedingungen wie der Cluster $[Al_{77}Bsa_{20}]^{2-}$ (S. 1824) erhält man die E_{84}-Clusterverbindung $[Ga_{84}Bsa_{20}]^{4-}$ (schwarz; vgl. Abb. 16.148n) durch Einwirkung von $LiN(SiMe_3)_2$ auf GaBr in Toluol/THF. Analog ersterem ist letzterer Cluster aus Ga_n-Schalen aufgebaut. Die erste, durch eine Ga_2-Hantel (d_{GaGa} = 2.35 Å) zentrierte Schale besteht aus einem Ga_{32}-Polyeder, das sich aus einer kugelförmigen Ga_{20}-Einheit mit zwei diagonal angeordneten ikosaedrischen Ga_6-Kappen aufbaut (vgl. dunkle Schraffur in Abb. 16.148n). Sie wird von einer zweiten Schale mit 30 Ga-Atomen umgürtelt, wobei 20 Flächen des gesamten, aus 64 »nackten« Ga-Atomen gebildeten Ga-Clusters von 20 GaBsa-Gruppen überkappt vorliegen (Clusterzusammensetzung: 2 Ga (Zentrum) + 32 Ga (1. Schale) + 30 Ga (2. Schale) + 20 GaBsa (Hülle) + 4 e^- = $Ga_{84}(Bsa)_2^{4-}$). Hinsichtlich der »nackten« Metallatome stellt das Tetraanion den bisher größten röntgenstrukturanalytisch aufgeklärten metalloiden Cluster dar.

Literatur zu Kapitel XVI

Das Bor

[1] **Das Element Bor**

N. N. Greenwood: »Boron«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 665–991 und Pergamon Press, Oxford 1975; Gmelin: »Boron«, »Boron Compounds«, Syst.-Nr. **13**; Ullmann (5. Aufl.): »Boron and Boron Alloys«, »Boron Compounds«, **A 4** (1985) 281–293, 309–330; L. E. Muetterties: »The Chemistry of Boron and its Compounds«, Wiley, New York 1967; R. J. Brotherton, A. L. McCloskey, H. Steinberg (Hrsg.): »Progress in Boron Chemistry«, 3 Bände, Pergamon Press, New York 1964–1970; G. Gaulé: »Boron«, 2 Bände, Plenum Press, New York 1970/1966; R. Thompson: »Boron and its Temperature Resistant Compounds«, Endeavour **29** (1970) 34–38; Compr. Coord. Chem. I/II: »Boron« (vgl. Vorwort); E. G. Jemmis, Jayasree: »Analogies between Boron and Carbon«, Acc. Chem. Res. **36** (2003) 816–824; J. H. Morris, H. J. Gysling, D. Reed: »Electrochemistry of Boron Compounds«, Chem. Rev. **85** (1985) 51–76; H. Nöth, B. Wrackmeyer: »NMR Spectroscopy of Boron Compounds«, NMR Basic Principles and Progress, Vol. **14**, Springer, Berlin 1978. Vgl. auch [3–12].

[2] **Anwendung Bor in Krebstherapie**

M. F. Hawthorne: »Die Rolle der Chemie in der Entwicklung einer Krebstherapie durch die Bor-Neutroneneinfangreaktion«, Angew. Chem. 105 (1993) 997–1033; Int. Ed. 32 (1993) 950; M. F. Hawthorne, A. Maderna: »Applications of Radiolabeled Boron Clusters to the Diagnosis and Treatment of Cancer«, Chem. Rev. 99 (1999) 3421–3503; D. Gabel: »Bor-Neutroneneinfangtherapie von Tumoren«, Chemie in unserer Zeit 31 (1997) 235–240; A. H. Soloway, W. Tjarks, B. A. Barnum, F.-J. Rong, A. F. Barth, I. M. Codogni, J. G. Wilson: »The Chemistry of Neutron Capture Therapy«, Chem. Rev. 98 (1998) 1515–1562; D. Gabel, Y. Endo: »Boron Clusters in Medical Applications«, in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of Main Group Elements«, Wiley-CH, Weinheim 2004, 95–125.

[3] **Boride**

B. Aronsson, T. L. Lundström, S. Rundquist: »Borides, Silicides, and Phosphides«, Methuen, London 1965; N. N. Greenwood, R. V. Parish, P. Thornton: »Metal Borides«, Quart. Rev. **20** (1966) 441–464; V. I. Matkovich (Hrsg.): »Boron and Refractory Borides«, Springer-Verlag, Berlin 1977; Ullmann (5. Aufl.): »Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides«, **A4** (1985) 295–307; G. Schmid: »Metall-Bor-Verbindungen–Probleme und Aspekte«, Angew. Chem. **82** (1970) 920–930; Int. Ed. **9** (1970) 819; R. Telle: »Boride–eine neue Hartstoffgeneration«, Chemie in unserer Zeit, **22** (1988) 93–99; B. Albert: »The Structure Chemistry of Boron-Rich Solids of the Alkali Metals«, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1679–1685.

[4] **Wasserstoffverbindungen des Bors**

Allgemein. A. Stock: »The Hydrides of Boron and Silicon«, Cornell University Press, New York 1933; W. N. Lipscomb: »Boron Hydrides«, Benjamin, New York 1963; »Boron Hydride Chemistry«, Acad. Press, New York 1975, »Die Borane und ihre Derivate«, Angew. Chem. **89** (1977) 685–696; E. L. Muetterties, W. H. Knoth: »Polyhedral Boranes«, Dekker, New York 1968; E. L. Muetterties: »Boron Hydride Chemistry«, Acad. Press, New York 1975; R. L. Hughes, I. C. Smith, E. W. Lawless: »Production of Borane and related Research«, Acad. Press, New York 1967; H. D. Johnson, S. G. Shore: »Lower Boron Hydrides«, Topics Curr. Chem. **15** (1970) 87–145; E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, 81–380; H. Beale, C. H. Bushweller: »Dynamic Processes in Boranes, Carboranes and Related Compounds«, Chem. Rev. **73** (1973) 465–486; J. F. Liebman, A. Greenberg, R. F. Williams (Hrsg.): »Advances in Boron and the Boranes«, Verlag Chemie, Weinheim 1988; N. N. Greenwood: »Boron Hydride Clusters« in H. W. Roesky (Hrsg.): »Rings, Clusters and Polymeres of Main Group and Transition Elements«, Elsevier, Amsterdam 1989, 49–105; H. Nöth: »Homonuclear Boron Clusters« in M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): »Molecular Clusters of Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 34–94; C. E. Housecroft: »Demanding the Boron Atom of B—H Interactions in Transition Metal Boron Chemistry«, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 215–229. – Strukturen, Bindung. K. Wade: »Structural and Bondings Patterns in Cluster Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 1–66; R. E. Williams: »Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structures«, Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 67–142; R. W. Rudolph: »Boranes and Heteroboranes: A Paradigm of the Electron Requirements of Clusters?« Acc. Chem. Res. **9** (1976) 446–452; R. Grinter: »Elektronen-Abzählregeln und chemische Strukturen« Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 176–180; L. Barton: »Systematization and Structures of the Boron Hydrides«, Topics Curr. Chem. **100** (1982) 169–206; A. A. Korkin, P. v. R. Schleyer, M. L. McKee: »Theoretical Ab Initio Study of Neutral and Charged B_3H_n (n = 3–9). Importance of Aromaticity in Determining the Structural Preferences«, Inorg. Chem. **34** (1995) 961–977; P. v. R. Schleyer, K. Najafian, A. M. Mebel: »The Large closo-Borane Dianions $B_nH_n^{2-}$ (n = 13–17) are Aromatic. Why are they Unknown?« Inorg. Chem. **37** (1998) 6765–6772; R. B. Bruce: »Three Dimensional Aromaticity in Polyhedral Boranes and Related Molecules«, Chem. Rev. **101** (2001) 1119–1152; R. E. Williams: »Homoaromaticity«, Chem. Rev. **101** (2001) 1185–1204.–Einzelverbindungen. H. Long: »Recent Studies of Diborane«, Progr. Inorg. Chem. **15** (1972) 1–99; »The Reaction Chemistry of Diborane«, Adv. Inorg. Radiochem. **16** (1974) 201–216; R. D. James, M. G. Wallbridge: »Metal Tetrahydroborates«. Progr. Inorg. Chem. **11** (1970) 99–231; T. J. Marks, J. R. Kolb: »Covalent Transition Metal, Lanthanide, and Actinide Tetrahydoborate Complexes«, Chem. Rev. **77** (1977) 263–293; E. R. H. Walker: »The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents«, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 23–50; W. Preetz, G. Peters: »The Hexahydro-closo-hexaborate Dianion $[B_6H_6]_2^-$ and ist Derivates«, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 1831–1846; M. F. Hawthorne: »Decaborane-14 and ist Derivatives«, Adv. Inorg. Radiochem. **5** (1963) 307–345; O. Volker, P. Paetzold: »The Chemistry of Undecaborates«, J. Organomet. Chem. **680** (2003) 301–311; T. Mennekes, A. Neu, P. Paetzold: »Tetraboranes of Type B_4R_4, $B_4H_2R_4$, $B_4H_4R_4$« in M. G. Paridson (Hrsg.): Contempory Boron Chemistry, The Royal Soc. Chem., Cambridge 2000, 187–194 (vgl. hierzu auch »Novel tetrahalkyltetraboranes of the type B_4R_4, $B_4H_2R_4$and$B_4H_4R_4$«, Inorg. Chem. Acta **289** (1999) 58–69; M. F. Hawthorne, K. Shelly, F. Li: »The versatile chemistry of the $[B_{20}H_1]_2^-$ ions: novel reactions and structural motivs«, Chem. Commun. (2002) 547–554. Vgl. auch Anm. 16, 19.

[5] **Hydroborierung**

H. C. Brown: »Hydroboration«, Benjamin, New York 1962; »Boranes in Organic Chemistry«, Adv. Organomet. Chem. **11** (1973) 1–20; »Organic Syntheses via Boranes«, Wiley, New York 1975; »Boranes in Organic Chemistry«, Cornell University Press, New York 1972; H. Hopf: »Hydroborierung«, Chemie in unserer Zeit **4** (1970) 95–98; K. Avasthi, D. Devaprabhakara, A. Suzuki: »Non-Catalytic Hydrogenation via Organoboranes«, Organomet. Chem. Rev. **7** (1979) 1–44; H. C. Brown: »Organoboron Compounds in Organic Synthesis«, M. Zaidlewicz: »Hydroboration«, E. Negishi: »Organo-

boron Compounds and Reaction«, Comprehensive Organomet. Chem. **7** (1982) 111–142, 143–254, 255–363.

[6] **Heteroborane**

Carbaborane. R. N. Grimes: »Carboranes«, Acad. Press, New York 1970; »Carbon-rich Carboranes and their Metal Derivatives«, Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 55–117; R. E. Williams: »Coordination Number Pattern Recognition Theory of Carborane Structure«, Adv. Inorg. Radiochem. **18** (1976) 67–142; T. Onak: »Polyhedral Organoboranes«, Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 411–457; G. A. Olah, K. Wade, R. E. Williams (Hrsg.): »Electron Deficient Boron and Carbon Clusters«, Wiley, New York 1991; R. E. Williams: »Early Carboranes and their Structural Legacy«, Adv. Organoment. Chem. **36** (1994) 1–55; P. C. Andrews, M. J. Hardie, C. L. Raston: »Supramolecular assemblies formed from o-, m-, and p-carborane«, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 169–198; C. A. Reed: »Carboranes: A New Class of Weakley Coordinating Anions for Strong Electrophiles, Oxidants, and Superacids«, Acc. Chem. Res. **31** (1998) 133–139; B. Wrackmeyer: »Carborane – Wenn Kohlenstoff und Bor sich treffen«, Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 288–299; A. Berndt, M. Hoffmann, W. Siebert, B. Wrackmeyer: »Carboranes: From Small Organoboranes to Clusters«, in M. Driess, H. Nöth (Hrsg.): »Molecular Clusters of Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 267–309; C. A. Reed: »Carborane acids: New„strong yet gentlex22> acids for organic and inorganic chemistry«, Chem. Commun. (2005) 1669–1677. – Sonstige Nichtmetallborane. P. Paetzold: »Five and Six-Coordinate Nitrogen in Azaborane Clusters«, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 143–154; N. S. Hosmane, J. A. Magnire: »Syntheses, Structures, Bonding and Reactivity of Main Group Heterocarboranes«, Adv. Organomet. Chem. **30** (1990) 99–150; P. Paetzold: »Borane Clusters with Group 15 and Group 16 Heteroatoms: Survey of Compounds and Structures«; L. Wesemann, N. S. Hosmane: »Heteropolyboranes With the Heavier Group 14 Elements«, jeweils in M. Dries, H. Nöth (Hrsg.): »Molecular Clusters of Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 322–356: 310–321; H. Wadepohl: »Hypoelektronische Dimetallaborane«, Angew. Chem. **114** (2002) 4394–4397; Int. Ed. **41** (2002) 4220; J. D. Kennedy et al.: »An approach to megalo-boranes. Mixed and multiple Cluster fusion involving iridaborane and platinaborane cluster compounds. Crystal structure determinations by conventional and synchrotron methods«, Inorg. Chim. Acta **289** (1999) 95–124. – Metallaborane. R. N. Grimes: »Metallocarboranes and Metalloboranes« und L. J. Todd: »Heterocarboranes«, Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 459–542, 543–553; K. P. Callahan, M. F. Hawthorne: »Ten Years of Metalloboranes«, Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 145–186; C. E. Housecroft, T. P. Fehlner: »Metalloboranes: Their Relationship to Metal-Hydrocarbon Complexes and Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **21** (1982) 57–112; R. N. Grimes: »Structure and Stereochemistry in Metalloboron Cage Componds«, Acc. Chem. Res. **11** (1978) 420–427; N. N. Greenwood, I. M. Ward: »Metalloboranes and Metal-Boron Bonding«, Chem. Soc. Rev. **3** (1974) 231–271; N. N. Greenwood: »The Synthesis, Structure and Chemical Reactions of Metalloboranes«, Pure Appl. Chem. **49** (1977) 791–802; C. E. Housecroft: »Boron Atoms in Transition Metal Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **33** (1991) 1–50; J. D. Kennedy: »The Polyhedral Metalloborans: Metalloborane Clusters with Seven Vertices and Fewer (Part I), with Eight Vertices and More (Part II)«, Progr. Anorg. Chem. **32** (1984) 519–679, **34** (1986) 211–434; R. N. Grimes (Hrsg.): »Metal Interactions with Boron Clusters«, Plenum Press, New York 1982; C. E. Housecroft: »Boranes and Metalloboranes«, Horword, Chichester 1990; N. N. Greenwood: »The concept of boranes as Ligands«, Coord. Chem. Rev. **226** (2002) 61–70; N. S. Hosmane, J. A. Maguire: »Recent Advances in the Chemistry of Metallacarboranes«, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3989–3999.

[7] **Halogenverbindungen des Bors**

A. G. Massey: »The Halides of Boron«, Adv. Inorg. Radiochem. **10** (1967) 1–152; J. S. Hartman, J. M. Miller: »Adducts of the Mixed Trihalides of Boron«, Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 147–177; W. A. Sharp: »Fluoroboric Acids and Their Derivatives«, Adv. Fluorine Chem. **1** (1960) 68–128; P. L. Timms: »Chemistry of Boron and Silicon Subhalides«, Acc. Chem. Res. **6** (1973) 118–123; A. G. Massey: »The Subhalides of Boron«, Adv. Inorg. Radiochem. **26** (1983) 1–54; G. Olah: »Friedel-Crafts and Related Reactions«, 4 Bände, Interscience, New York 1963; J. A. Morrison: Chemistry of the Polyhedral Boron Halides and the Diboran Tetrahalides, Chem. Rev. **91** (1991) 35–48.

[8] **Sauerstoffverbindungen des Bors**

Ullmann (5. Aufl.): »Boric Oxide, Boric Acid, and Borates«, **A 4** (1985) 263–280; J. B. Farmer: »Metal Borates«, Adv. Inorg. Radiochem. **25** (1982) 187–237; G. Heller: »Darstellung und Systematisierung von Boraten«, Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 206–280; »A Survey of Structural Types of

Borates and Polyborates«, Topics Curr. Chem. **131** (1986) 39–98; I. Haiduc: »Boron-Oxygen Heterocycles«, in I. Haiduk, D. B. Sowerby: »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles«, Acad. Press, London 1987, 109–141; H. Binder, M. Hein: »Chalcogeno boronhydrides«, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 171–232.

[9] **Schwefelverbindungen des Bors**

B. Krebs: »Thio- und Selenoverbindungen von Hauptgruppenelementen – neue anorganische Oligomere und Polymere«, Angew. Chem. **95** (1983) 113–134; Int. Ed. **22** (1983) 113; W. Siebert: »Boron-Sulphur and Boron-Selenium Heterocycles«, in I. Haiduc, D. B. Sowerby: »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles«, Acad. Press, London 1987, 143–165; O. Conrad, C. Jansen, B. Krebs: »Bor-Schwefel- und Bor-Selen-Verbindungen. – Von Prinzipien einzigartiger Molekülstrukturen zu neuartigen Polymermaterialien«, Angew. Chem. **110** (1998) 3396–3407; Int. Ed. **37** (1998) 3208; O. Conrad, B. Krebs: »Inorganic Rings in Thio- and Selenoborates«, Phosphorus, Sulfur, Silicon **124/125** (1997) 37–49.

[10] **Stickstoffverbindungen des Bors**

Ullmann (5. Aufl.): »Boron Carbide, Boron Nitride, and Metal Borides«, **A 4** (1985) 295–307; B. Blaschkowski, H. Jing, H.-J. Meyer: »Nitridoborate der Lanthanoide: Synthesewege, Strukturprinzipien und Eigenschaften einer neuen Verbindungsklasse«, Angew. Chem. **114** (2002) 3468–3483; Int. Ed. **41** (2002) 3322; K. Niedenzu: »Boron-Nitrogen-Compounds«, Acad. Press, New York 1965; P. Paetzold: »Darstellung, Eigenschaften und Zerfall von Boraziden«, Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967) 437–469; E. Wiberg: »Das anorganische Benzol $B_3N_3H_6$ und seine Methylhomologen«, Naturwiss. **35** (1948) 182–188, 212–218; J. C. Sheldon, B. J. Smith: »The Borazoles«, Quart. Rev. **14** (1960) 200–219; E. K. Mellon, jr., J. J. Lagowski: »The Borazines«, Adv. Inorg. Radiochem. **5** (1963) 259–305; A. Meller: »Preparative Aspects of Boron-Nitrogen Ring Compounds« und »The Chemistry of Aminoboranes«, Fortschr. Chem. Forsch. **15** (1970) 146–190 und **26** (1972) 37–76; W. Maringgele: »Boron-Nitrogen-Heterocycles«, in I. Haiduc, D. B. Sowerby: »The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles«, Acad. Press, London 1987, 17–101; J. J. Lagowski: »Metal Derivatives of the Borazines«, Coord. Chem. Rev. **22** (1977) 185–194; R. N. Grimes: »Metal Sandwich Complexes of Cyclic Planar and Pyramidal Ligands Containing Boron«, Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 47–96; P. Kölle, H. Nöth: »The Chemistry of Borinium and Borenium Ions«, Chem. Rev. **85** (1985) 399–418; H. Nöth: »Die Chemie von Amino-imino-boranen«, Angew. Chem. **100** (1988) 1664–1684; Int. Ed. **27** (1988) 1603; P. Paetzold: »Iminoboranes«, Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 123–170; M. Müller, P. Paetzold: »Tri-tert-butylazadiboriridine: a molecule with a basic boron-boron bond«, Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 113–134.

[11] **Phosphorverbindungen des Bors**

P. P. Power: »Verbindungen mit Bor-Phosphor-Mehrfachbindung«, Angew. Chem. **102** (1990) 527–538; Int. Ed. **29** (1990) 481.

[12] **Organische Verbindungen des Bors**

Allgemeines. Houben-Weyl: »Organoborverbindungen«, **13/3** (1982–1984); Gmelin: Syst.-Nr. **13**, Bd. 1–5; Ch. Elschenbroich: »Organoborverbindungen« in »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; T. P. Quak: »Organoborane Chemistry«, Acad. Press, New York 1975; N. Steinberg, R. J. Brotherton, W. G. Woods: »Organoborane Chemistry«, 3 Bände, Wiley, New York 1964–1966; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Boron« (vgl. Vorwort).–Speziell: A. Berndt: »Klassische und nichtklassische Methylenborane«, Angew. Chem. **105** (1993) 1034–1068; Int. Ed. **32** (1993) 985; J. J. Eisch: »Boron-Carbon Multiple Bonds«, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 355–392; A. Berndt, M. Hofmann, W. Siebert, B. Wrackmeyer: »Carboranes: From Small Organoboranes to Clusters«, in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of the Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, 267–309; G. Pawelke, H. Bürger: »Perfluoralkylborates: congeners of perfluoralkanes«, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 243–266; G. C. Fu: »The Chemistry of Borabenzenes«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 101–120. – Komplexe: H. Braunschweig: »Übergangsmetallkomplexe des Bors«, Angew. Chem. **110** (1998) 1882–1899; Int. Ed. **37** (1998) 1786; H. Braunschweig, M. Colling: »Transition metal complexes of boron – Syntheses, structures and reactivity«, Coord. Chem. Rev. **223** (2001) 1–52; G. E. Herberich: »Boron-Ring Systems as Ligands to Metals«, Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 381–410; S. Aldridge, D. L. Coombs: »Transition metal boryl and borylene complexes: substitution and abstraction chemistry«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 535–560; H. Braunschweig: »Borylenes as Ligands to Transition Metals«, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 192–263; H. Braunschweig, M. Colling: »The Chemistry of Borylene Complexes«, Eur. J. Inorg. Chem. (2003)

393–403; A. H. Cowley: »From grou p 13 – group 13 donor-acceptor bonds to triple-decker cations«, Chem. Commun. (2004) 2369–2375.

Das Aluminium

[13] **Das Element Aluminium**

K. Wade, A. J. Banister: »Aluminium«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 993–1064; Gmelin: »Aluminium«, Syst.-Nr. **35**; Ullmann: »Aluminothermic Processes«, »Aluminium«, »Aluminium Alloys«, »Aluminium Compounds«, **A1** (1985) 447–556; Compr. Coord. Chem. I/II: »Aluminium« (vgl. Vorwort); A. J. Downs (Hrsg.): »Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium«, Blackie Acad. and Professional, London 1993; mehrere Autoren: »Aluminium chemistry«, Coord. Chem. Rev. **228** (2002) 93–395; Vgl. auch Anm. 46, 48, 49, 57.

[14] **Wasserstoffverbindungen des Aluminiums**

H. Nöth, E. Wiberg: »Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate«, Fortschr. Chem. Forsch. **8** (1967) 321–436; E. C. Ashby: »The Chemistry of Complex Alumino-hydrides«, Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 283–335; E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, 381–442; E. R. H. Walker: The Functional Group Selectivity of Complex Hydride Reducing Agents, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 23–50; J. S. Pizeg: »Lithium Aluminium Hydride«, Ellis Horwood, Chichester 1977.

[15] **Halogenverbindungen des Aluminiums**

C. Domeier, D. Loos, H. Schnöckel: »Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen, Reaktionen«, Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; Ch. Klemp, H. Schnöckel: »Molecular Aluminium and Gallium Subhalides«, in G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann (Hrsg.): »Inorganic Chemistry Highlights«, Wiley–VCH 2002, 245–257.

[16] **Sauerstoffverbindungen des Aluminiums**

Ullmann: »Aluminium Oxide«, **A1** (1985) 557–594; J. Liebertz: »Synthetische Edelsteine«, Angew. Chem. **85** (1973) 326–333; Int. Ed. **12** (1973) 291; R. Kniep: »Synthese von Edelsteinen und Imitationen«, Kontakte (Darmstadt) 1991, Nr. 2, 17–32; Mehrere Autoren: »Aluminium and biological systems«, Coord. Chem. Rev. **149** (1996) 1–400 (u. a. R. W. Smith: »Kinetic aspects of aqueous aluminium chemistry: environmetal implications«, 81–93); R. C. Mehrotora, A. Singh »Recent Trends in Metal Alkoxide Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. **46** (1997) 239–454.

[17] **Organische Verbindungen des Aluminiums**

Houben-Weyl: »Organoaluminiumverbindungen«, **13/4** (1970); Ullmann: »Aluminium Compounds, Organic«, **A1** (1985) 543–556; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Aluminium« (vgl. Vorwort); B. Neumüller: »Organometal fluorides of Al, Ga, In, Tl«, Coord. Chem. Rev. **158** (1997) 69–102; »Organometallic sesquialkoxides of Al, Ga, In«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 50–55; B. Neumüller, E. Iravani: »Metal phosphanido and metal arsanido cage compounds of Al, Ga, In«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 817–834; S. Schulz: »Group 13/15 Organometallic Compounds – Synthesis, Structure, Reactivity and Potential Applications«, Adv. Organomet. Chem. **49** (2003) 225–317; B. R. Jagidar, E. F. Murphy, H. W. Roesky: »Organometallic Fluorides of the Main Group Metals Containing the C—M—F Fragment«, Prog. Inorg. Chem. **48** (1999) 351–456; R. A. Fischer, J. Weiß: »Koordinationstendenz von Al, Ga, In an Übergangsmetalle«, Angew. Chem. **111** (1999) 3002–3022; Int. Ed. **38** (1999) 2830; H. Roesky: »The Renaissance of Aluminium Chemistry«, Inorg. Chem. **43** (2004) 7284–7294; »Chemistry of aluminium(I)«, Chem. Commun. (2005) 4027–4038; G. H. Robinson: »Mutiple Bonds Involving Aluminium and Gallium Atoms«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 283–294; A. J. Downs: »Recent advances in the chemistry of group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiple bonded group 13 metal atoms«, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100; W. Uhl: »Elementorganische Verbindungen mit Al—Al-, Ga—Ga- und In—In-Bindungen«, Angew. Chem. **105** (1993) 1449–1461; Int. Ed. **32** (1993) 1386; »The reactivity of organoelement compounds with Al—Al, Ga—Ga, In—In bonds«, Coor. Chem. Rev. **163** (1997) 1–32; »Organoelement Compounds Possessing Al—Al, Ga—Ga, In—In, and Tl—Tl Single Bonds«, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 53–108; H. Schnöckel: »Metalloid Al- and Ga-Clusters: A Novel Dimension in Organometallic Chemistry between the Molecular and Solid State Areas«, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **19** (2005) 3131–3136; N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske: »Ditrielalanes $(R_3Si)_2E—E(SiR_3)_2$ and Heterocubanes $(RSi_3)_4E_4Y_4$(R_3Si= $t$$Bu_3Si$, $t$$Bu_2PhSi$; E = Al, Ga, In, Tl; Y = O, Se)«, Eur. J. Inorg.

Chem. (2002) 341–350; W. Uhl, F. Breher: »Aluminium Atoms at High Connectivity Sites in Polyhedral Polyborane Analogous Clusters: From Aluminoboranes to Carbaalanes«, Eur. J. Inorg. Chem (2000) 1–12; C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel: »Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen, Synthesen, Strukturen und Reaktionen«, Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; H. Schnöckel, A. Schnepf: »From AlX/GaX Monohalide Molecules to Metalloid Aluminium and Gallium Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 235–282; G. Linti, H. Schnöckel: »Low valent aluminium and gallium compounds – structural variety and coordination modes to transition metal fragments«, Coord. Chem. Rev. **206/207** (2000) 285–320; A. Schnepf, H. Schnöckel: »Metallische Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen im molekularen Maßstab?«, Angew. Chem. **114** (2002) 3682–3703; Int. Ed. **41** (2002) 3533; G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg: »Clusters of the heavier Group 13 Elements«, und W. Uhl, H. Roesky: »Heteropolyalanes, -gallanes, -indanes and -thallanes« in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of the Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 126–168 und 357–390.

Das Gallium, Indium und Thallium

[18] **Die Elemente Gallium, Indium, Thallium**

K. Wade, A. J. Banister: »Aluminium, Gallium, Indium and Thallium«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 993–1172; Gmelin: »Gallium«, »Indium«, »Thallium«, Syst. Nr. **36, 37, 38; Ullmann**: »Gallium and Gallium Compounds«, »Indium and Indium Compounds«, »Thallium and Thallium Compounds«, **A12** (1989) 163–167, **A14** (1989) 157–166, **A26** (1994); Compr. Coord. Chem. I/II: »Gallium«, »Indium«, »Thallium« (vgl. Vorwort); A. Sheka, I. S. Chans, T. T. Mityurev: »Gallium«, Elesevier, Amsterdam 1966; A. J. Carty, D. G. Tuck: »The Coordination Chemistry of Indium«, Progr. Inorg. Chem. **19** (1975) 243–337; A. G. Lee: »The Chemistry of Thallium«, Elsevier, Amsterdam 1971; A. J. Dows (Hrsg.): »Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium«, Blackie Acad. and Professional, London 1993; J. D. Corbett: »Polyanionische Cluster und Netzwerke der frühen p-Metalle im Festkörper: jenseits der Zintl-Grenze«, Angew. Chem. **112** (2000) 682–704; Int. Ed. **39** (2000) 670; T. F. Fässler: »The role of non-bonding electron pairs in intermetallic compounds«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 80–86; J. Müller: »Azides of the heavier group 13 elements«, Coord. Chem. Rev. **235** (2002) 105–119; B. Neumüller, E. Iravani: »Metal phosphanido and metal arsanido cage compounds of Al, Ga, In«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 817–834. Vgl. auch Anm. 63, 64, 67.

[19] **Wasserstoffverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums**

E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides of the Elements of Main Groups I–IV«, Elsevier, Amsterdam 1971, 443–461; A. J. Downs, C. R. Pulham: »The Hunting of the Gallium Hydrides«, Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 171–232; C. Jones: »The stabilization and reactivity of Indium trihydride complexes«, Chem. (2001) 2293–2299; A. J. Downs: »Recent advances in the Chemistry of the Group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiply bonded Group 13 metalatomes«, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100.

[20] **Chalkogenverbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums**

J. Glaser: »Advances in Thallium Aqueous Solution Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–78.

[21] **Organische Verbindungen des Galliums, Indiums, Thalliums**

Houben-Weyl: »Organogallium, -indium, -thalliumverbindungen«, **13/4** (1970); Gmelin: »Organogallium Compounds«, »Organoindium Compounds«, »Organothallium Compounds«, Syst.-Nr. **36, 37, 38**; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Gallium«, »Indium«, »Thallium« (vgl. Vorwort); Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; R. A. Fischer, J. Weiß: »Koordinationstendenz von Aluminium, Gallium und Indium an Übergangsmetalle«, Angew. Chem. **111** (1999) 3002–3022; Int. Ed. **38** (1999) 2830; G. H. Robinson: »On the Organometallic Chemistry of gallium and the dynamics of Ga—Ga bond formation«, Chem. Commun. (2000) 2175–2182; H. W. Roesky, M. G. Wadawalkar: »Is Water a Friend or Foe in Organometallic Chemistry? The Case of Group 13 Organometallic Compounds«, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 201–211; P. P. Power: »Persistent and Stable Radicals of the Heavier Main Group Elements and Related Species«, Chem. Rev. **103** (2003) 789–809; B. Neumüller: »Organometallic sesquialkoxides of Al, Ga and In«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 50–55; W. Uhl: »Organoelement Compounds Possessing Al—Al, Ga—Ga, In—In, and Tl—Tl Single Bonds«, Adv. Organomet. Chem. **51** (2004) 53–108; H. Schmidbauer: »Arenkomplexe von einwertigem Gallium, Indium und Thallium«, Angew. Chem. **97** (1985) 893–904; Int. Ed. **24** (1985) 893; P. Jutzi: »π-Bonding to Main Group Elements«, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986)

217–295; G. H. Robinson: »Multiple Bonds Involving Aluminium and Gallium Atoms«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 283–294; A. J. Downs: »Recent advances in the chemistry of group 13 metals: hydride derivatives and compounds involving multiple bonded group 13 metal atoms«, Coord. Chem. Rev. **189** (1999) 59–100; P. J. Brothers, P. P. Power: »Multiple Bonding Involving the Heavier Main Group 3 Elements Al, Ga, In, and Tl«, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 1–70; W. Uhl: »Organogallium(II) compounds bearing chelating ligands«, Chem. Soc. Rev. **29** (2000) 259–266; C. Janiak: »(Organo)thallium(I) and (II) chemistry: synthesis, structures, properties and applications of subvalent thallium: Complexes with alkyl, cyclopentadienyl, arene, or hydridotris(pyrazolyl)borate«, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 107–216; W. Uhl: »Elementorganische Verbindungen mit Al—Al-, Ga—Ga- und In—In-Bindung«, Angew. Chem. **105** (1993) 1449–1461, Int. Ed. **32** (1993) 1386; »The reactivity of organoelement compounds with Al—Al, Ga—Ga, In—In bonds«, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 1–32; N. Wiberg, T. Blank, K. Amelunxen, H. Nöth, H. Schnöckel, E. Baum, A. Purath, D. Fenske: »Ditrielanes $(R_3Si)_2E{-}E(SiR_3)_2$ and Heterocubanes $(R_3Si)_4E_4Y_4$(SiR_3= Si*t*Bu_3,SiPh*t*Bu_2; E = Al, Ga, In, Tl; Y = O, Se)«, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 341–350; C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel: »Aluminium(I)- und Gallium(I)-Verbindungen: Synthesen, Strukturen und Reaktionen«, Angew. Chem. **108** (1996) 141–161; Int. Ed. **35** (1996) 129; H. Schnöckel, A. Schnepf: »From AlX/GaX Monohalide Molecules to Metalloid Aluminium and Gallium Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **47** (2001) 235–282; A. Schnepf, H. Schnöckel: »Metallische Aluminium- und Galliumcluster: Elementmodifikationen in molekularem Maßstab?«, Angew. Chem. **114** (2002) 3682–3703; Int. Ed. **41** (2002) 3533; G. Linti, H. Schnöckel, W. Uhl, N. Wiberg: »Clusters of the heavier Group 13 Elements«, W. Uhl, H. W. Roesky: »Heteropolyalanes, -gallanes, -indanes and -thallanes«, in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of the Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 126–168 und 357–390; G. H. Robinson: »Gallanes, Gallenes, Cyclogallenes, and Gallylenes: Organometallic Chemistry about the Gallium-Gallium Bond«, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 773–782.

Kapitel XVII

Die Gruppe der Erdalkalimetalle

Die Gruppe der Erdalkalimetalle[1] (2. Gruppe bzw. II. Hauptgruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und Radium (Ra). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen auf S. 1429 (Be), S. 1441 (Mg) und S. 1454 (Ca, Sr, Ba, Ra) besprochen. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich Luft- und Wasserhülle sind sie mit $2.7 \cdot 10^{-4}$ (Be), 2.0 (Mg), 3.4 (Ca), $3.6 \cdot 10^{-2}$ (Sr), $4.0 \cdot 10^{-2}$ (Ba) und $1.0 \cdot 10^{-10}$ (Ra) Gew.-% beteiligt (Gewichtsverhältnis $0.0003 : 200 : 340 : 1 : 1 : 10^{-8}$). Das Maximum der Häufigkeit in der Erdhülle liegt hiernach bei den Elementen Mg und Ca; die Elemente Sr und Ba sind um 2 Zehnerpotenzen weniger häufig. Ra tritt infolge seines dauernden radioaktiven Zerfalls (S. 1455) in der Natur nur in sehr geringen Mengen auf. Bezüglich des geringen Vorkommens von Beryllium vgl. S. 1747.

Man könnte die Elemente Be und Mg gemäß ihren Eigenschaften auch den Elementen Zn, Cd und Hg (II. Nebengruppe) zuordnen (vgl. S. 1334), da beide Elementgruppen in der äußeren Schale zwei s-Elektronen aufweisen. Da aber bei Ca, Sr und Ba (II. Hauptgruppe) diese äußere Schale wie bei Be und Mg auf eine 8er-Schale und nicht wie bei Zn, Cd und Hg auf eine 18er-Schale folgt, ist die Einordnung von Zn, Cd, Hg in die II. Nebengruppe und von Ca, Sr, Ba in die II. Hauptgruppe atomtheoretisch besser gerechtfertigt als die umgekehrte Einordnung.

1 Das Beryllium

1.1 Das Element Beryllium

i **Geschichtliches.** Entdeckt wurde Beryllium als Bestandteil des Minerals Beryll bereits 1798 von L. Vauquelin, der es wegen des süßlichen Geschmacks der isolierten berylliumhaltigen Verbindungen (z. B. Hydroxid) zunächst »Glucinium« nannte: glykys (griech.) = süß. Seinen heutigen Namen »Beryllium« hat das Element von dem schon im Altertum als Edelstein geschätzten Beryll: beryllos (griech.) = Beryll. Von Beryll leitet sich auch das Wort *Brille* ab: im Mittelalter wurde das für den durchsichtigen (z. B. zum Sichtbarmachen des Inhalts von Reliquienschreinen benutzten) Beryll gebräuchliche Wort auch für die Bezeichnung des durchsichtigen Glases benutzt. Elementares Beryllium wurde erstmals 1828 von Friedrich Wöhler und – unabhängig davon – von A.-B. Bussy aus $BeCl_2$ und Kalium dargestellt. In sehr reinem Zustande gewann es 1898 Paul Lebeau durch Schmelzelektrolyse von Natriumberylliumfluorid Na_2BeF_4.

i **Physiologisches.** Beryllium und Berylliumsalze sind außerordentlich giftig. Inhalation toxischer und auch cancerogener (krebserregender) Dämpfe in Form von Element- oder Verbindungsstaub führen zu schweren irreparablen Lungenschäden (»Berylliosis«) meist mit tödlichem Ausgang. Chronische Expositionen verursachen darüber hinaus Haut- und Schleimhautveränderungen, Leberschäden, Milz-

[1] Der Name »Erdalkalimetalle« rührt daher, dass ihre Hydroxide wie die der links benachbarten Alkalimetalle starke Basen sind, aber sich in ihrer geringeren Wasserlöslichkeit mehr dem rechts benachbarten typischen Erdmetall, dem Aluminium, anschließen.

vergrößerungen und (da Beryllium nicht ausgeschieden wird) schließlich Granulomotosen (Latenzzeit bis zu 30 Jahren).

Vorkommen

Beryllium gehört zu den selteneren Metallen, das in Salzen sowohl kationisch (»Berylliumsilicate«) wie anionisch (»Beryllate«) vorkommt. Am häufigsten findet sich in der Natur der – gelegentlich in meterhohen, dicken, hexagonalen Prismen kristallisierende – »Beryll« $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ (S. 1115) und der »Bertrandit« $Be_4(OH)_2[Si_2O_7]$, ein hydrothermales Umwandlungsprodukt des Berylls. Beryll kristallisiert zusammen mit Pegmatitgestein in Granitgewölben zuletzt aus. Förderländer sind u. a. USA, Rußland, Argentinien, Brasilien.

Gefärbte Abarten des Berylls sind die Edelsteine »Smaragd« (grün; chromhaltiger Beryll) und »Aquamarin«[2] (hellblau; eisenhaltiger Beryll). Seltener kommen vor: der »Euklas«[2] $BeAl(OH)[SiO_4]$, der »Gadolinit«[2] $Be_2Y_2Fe^{II}O_2[SiO_4]_2$, der »Chrysoberyll«[2] $Al_2[BeO_4]$ und der »Phenakit«[2] $Be_2[SiO_4]$. Eine Varietät des Chrysoberylls ist der von Grün nach Rot schillernde Edelstein »Alexandrit«[2]. Auch Euklas und Phenakit dienen als Edelsteine.

Isotope (vgl. Anh III). Natürliches Beryllium besteht zu 100 % aus $^{9}_{4}Be$ (für NMR-Untersuchungen). Das künstliche Nuklid $^{7}_{4}Be$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 53.37$ Tage) wird für Tracerexperimente genutzt.

Darstellung

Technisch wird Beryllium auf chemischem und – seltener – auf elektrochemischem Wege gewonnen. Die chemische Darstellung erfolgt durch Reduktion von Berylliumdifluorid BeF_2 mit Magnesium bei 1300 °C:

$$BeF_2 + Mg \longrightarrow Be + MgF_2 .$$

Zur elektrochemischen Erzeugung elektrolysiert man eine Schmelze aus gleichen Anteilen Berylliumdichlorid $BeCl_2$ und Natriumchlorid NaCl bei 350 °C (Kathode: Nickelkorb; Anode: Graphitstab). Beryllium scheidet sich am Kathodenkorb in Form feiner Be-Flitter ab, die von Zeit zu Zeit mit der Kathode aus der Schmelze gehoben, abgestreift und – nach Befreiung von anhaftendem Salz (Waschen mit Wasser) – durch Sintern bei 1150 °C in kompakte Stücke verwandelt werden.

Als Ausgangsmaterial für BeF_2 und $BeCl_2$ dient insbesondere Beryll, der beim Aufschließen mit Schwefelsäure in eine Lösung von $BeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$ übergeht, aus der sich mit $(NH_4)_2SO_4$ das $Al_2(SO_4)_3$ als wenig lösliches $(NH_4)Al(SO_4)_2 \cdot 12\,(H_2O)$ abtrennen lässt. Mit Ammoniak wird dann unlösliches Berylliumhydroxid $Be(OH)_2$ ausgefällt und zur BeF_2-Erzeugung anschließend mit Ammoniumhydrogendifluorid NH_4HF_2 zu Fluoroberyllat $(NH_4)_2BeF_4$ umgesetzt, das – nach Auskristallisation – bei 900–1000 °C zu BeF_2 zersetzt wird: $(NH_4)_2BeF_4 \longrightarrow BeF_2 + 2\,NH_3 + 2\,HF$ (NH_3 und HF gehen in den Prozeß zurück). Zur $BeCl_2$-Erzeugung führt man $Be(OH)_2$ durch Erhitzen in das Oxid BeO über, welches bei 800 °C mit Kohlenstoff und Chlor gemäß $BeO + C + Cl_2 \longrightarrow BeCl_2 + CO$ unter Bildung des gewünschten wasserfreien $BeCl_2$ reagiert (Reinigung durch fraktionierende Destillation; Sdp. 485 °C).

---

[2] Der Aquamarin hat seinen Namen von seiner meerwasserartigen Farbe (lat. aqua marina = Meerwasser), der Euklas von seiner guten Spaltbarkeit (griech. eu = gut; griech. klasmo = Spaltstück), der Gadolinit von J. Gadolin (Entdecker der Yttererde, welche das nach ihm benannte Mineral enthält), der Chrysoberyll von seinem goldenen Glanz (griech. chrysos = Goldschmuck; Al_2BaO_4 ist nicht isomorph mit dem Spinell $MgAl_2O_4$, sondern mit dem hexagonalen Olivin Mg_2SiO_4; vgl. S. 1356, 1114963), der Phenankit von seinem Quarzkristall-ähnlichem Aussehen (griech. phenakizein = täuschen), der im Ural entdeckte Alexandrit vom russischen Zaren Alexander II.

Eigenschaften

Beryllium ist ein stahlgraues, sehr hartes, bei gewöhnlicher Temperatur sprödes, bei Rotglut dehnbares, an der Luft bis etwa 600 °C beständiges Leichtmetall (Dichte 1.8477 g cm^{-3}), welches bei 1278 °C schmilzt und bei 2500 °C siedet. Seine elektrische Leitfähigkeit beträgt rund $^1/_{12}$ der des Kupfers. Seine Struktur entspricht in α-Beryllium (Niedertemperaturform) einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung (mit kovalenten Bindungsanteilen), im β-Beryllium (Hochtemperaturform) einer kubisch-raumzentrierten Packung.

An trockener Luft bleibt Beryllium blank; erst beim Erhitzen in Pulverform verbrennt es unter heller Feuererscheinung zu BeO und Be_3N_2. Durch Wasser wird es selbst bei Rotglut nicht angegriffen, da sich wie beim Aluminium (S. 1333) eine dünne Hydroxidhaut bildet ($L_{Be(OH)_2} = 2.7 \cdot 10^{-19}$), welche den weiteren Angriff des Wassers verhindert. In verdünnten, nichtoxidierenden Säuren (z. B. Salzsäure, Schwefelsäure) löst es sich entsprechend seinem stark negativen Normalpotential (−1.847 V) lebhaft unter Wasserstoffentwicklung. Oxidierende Säuren (z. B. Salpetersäure) greifen wegen Bildung einer schützenden Oxidhaut in der Kälte nicht an. Zum Unterschied von den übrigen Elementen der II. Hauptgruppe löst sich Beryllium – vor allem in der Wärme – auch in wässerigen Alkalilaugen (Bildung von Beryllaten, S. 1436). Das Berylliumoxid ist also wie das Aluminiumoxid amphoter. Mit den Halogenen vereinigt sich das Beryllium in der Hitze unter Bildung von Halogeniden BeX_2.

Verwendung, Legierungen

Beryllium (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) findet in elementarer Form heute wegen seines hohen Schmelzpunktes und seines niedrigen Neutroneneinfangquerschnitts ausgedehnte Verwendung als Konstruktionsmaterial für Kernreaktoren (S. 2279f). So besteht z. B. der 2.5 Tonnen schwere Reflektor-Körper des »Materials Testing Reactor« in Arco (Idaho, USA) aus massivem Beryllium. Weiterhin findet Beryllium als Desoxidationsmittel beim Kupferguß (Beseitigung kleiner Mengen von Oxid und Sulfid) Verwendung, da 1 Teil Beryllium fast 2 Gewichtsteile Sauerstoff bindet ($Be + O \longrightarrow BeO$) und dabei nicht wie der ebenfalls als Desoxidationsmittel dienende Phosphor die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers herabsetzt. Schließlich wird Beryllium an Stelle von Aluminium auch zur Herstellung von Austrittsfenstern sowie Linsen für Röntgenstrahlen verwendet, da es diese siebzehnmal schwächer absorbiert als Aluminium. Zur Verwendung von Beryllium als Neutronenquelle vgl. S. 2261, 2267, als Moderator und Reflektor vgl. S. 2257f.

Von den Legierungen sind bis jetzt die Kupfer-Beryllium-Legierungen (»Berylliumbronzen«) am eingehendsten untersucht worden. Bei einem Berylliumgehalt von 2–3 % steigert sich die Härte des Kupfers auf das fünffache, die Streckgrenze auf das siebenfache und die Bruch- und Biegefestigkeit auf das dreifache, ohne dass die hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit des Kupfers herabgesetzt wird. Eine Kupferlegierung mit 6–7 % Beryllium ist so hart wie härtester Stahl (Verwendung für beanspruchte Teile in Flugzeugmotoren oder Präzisionsinstrumenten). Da die Legierungen den elektrischen Strom sehr gut leiten, nutzt man sie in Kontrollrelais und für elektronische Bauteile. Auch kann man aus ihnen z. B. Kontaktfedern für Motorbürstenhalter herstellen, die sich vor den sonst dafür gebrauchten Stoffen (z. B. Phosphorbronze) durch kleinere Ermüdbarkeit und vielfach verlängerte Lebensdauer auszeichnen.

Nickel-Beryllium-Legierungen eignen sich für temperaturbelastbare Klammern, Verbindungen, Federn und chirurgische Instrumente.

Beryllium in Verbindungen

Beryllium hat in seinen Verbindungen mit elektronegativen Bindungspartnern praktisch ausschließlich die Oxidationsstufe +II (z. B. BeH_2, BeF_4^{2-}, BeO, Be_3N_2, Be_2C). Die Oxidations-

stufe +I besitzt Be in dem bei sehr hoher Temperatur gemäß Be + $BeCl_2$ ⟶ 2 BeCl zugänglichen und bei Raumtemperatur disproportionierungslabilen Berylliummonochlorid BeCl.

Die wichtigste Koordinationszahl des Berylliums ist vier (in der Regel tetraedrisches Be wie in $(BeCl_2)_x$, $Be(H_2O)_4^{2+}$, BeF_4^{2-} usw.; Ausnahme: quadratisch-planares Be in Be(Phthalocyanin)). In Verbindungen BeX_2 mit sperrigen Substituenten X oder in gasförmigem Zustand tritt Beryllium in seinen Verbindungen auch mit der Koordinationszahl drei (trigonal-planar in $BetBu_3^-$ oder gasförmigem $(BeCl_2)_2$), zwei (linear in $BetBu_2$ oder gasförmigem $BeCl_2$) und eins auf (z. B. BeO in der Gasphase). In Ausnahmefällen beobachtet man darüber hinaus höhere Koordinationszahlen wie sechs (verzerrt-trigonal-prismatisch in festem $[Be(BH_4)_2]_x$, pentagonal-pyramidal in CpBeCl) oder sieben (in $CpBeBH_4$).

Bindungen. Wie die kovalenten Borverbindungen, gehören auch die kovalenten Berylliumverbindungen zu den »elektronenungesättigten« Verbindungen, da die kovalente Betätigung der beiden Außenelektronen des Berylliums hinsichtlich einwertiger Gruppen X zu Molekülen BeX_2 führt, in denen dem Beryllium nur ein Elektronenquartett zukommt. Ähnlich wie das Bor, wenn auch weniger ausgeprägt, kann auch das Beryllium dieses Defizit an Elektronen durch Adduktbildung, durch $p_\pi p_\pi$-Bindungen und durch Dreizentrenbindungen beseitigen:

(i) Wie BCl_3 und $AlCl_3$ ist auch $BeCl_2$ eine Lewis-Säure, die mit geladenen und ungeladenen Donatoren wie Chlorid-Ionen, Ethern, Aldehyden oder Ketonen Addukte des in Abb. 17.1 gezeigten Typus bildet.

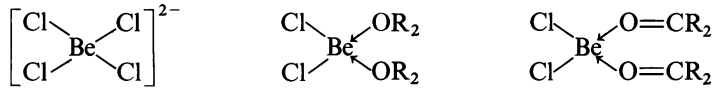


Abb. 17.1

Auch stabilisiert sich das Be^{2+}-Ion, das als solches nicht existenzfähig ist (s. unten), durch Komplexbildung mit Donatoren wie H_2O, NH_3 oder O=CMe−CH=CMe−O^- (Acetylacetonat) (s. Abb. 17.2).

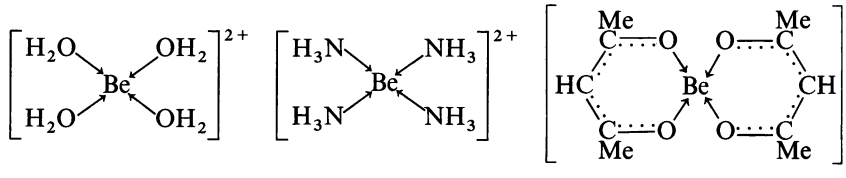


Abb. 17.2

Aus der Existenz der Kationen $Be(H_2O)_4^{2+}$ und $Be(NH_3)_4^{2+}$ erkennt man die Zunahme des elektropositiven Charakters vom Bor zum Beryllium hin, da beim Bor entsprechende Kationen $B(H_2O)_4^{3+}$ und $B(NH_3)_4^{3+}$ unbekannt sind. Wie $Al[(OCMe)_2CH]_3$ (Smp. 194 °C, Sdp. 315 °C) (S. 1351) ist auch $Be[(OCMe)_2CH]_2$ (Smp. 108.5 °C, Sdp. 270 °C) unzersetzt schmelz- und verdampfbar, löslich in Alkohol, Ether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser und monomer in Dampf und Lösung. Auch Mg, Ca, Sr, Ba und andere zweiwertige Metalle, wie Cu(II), bilden Acetylacetonat-Komplexe des obigen Typus.

Besitzen die Reste X der Berylliumverbindungen BeX_2 freie Elektronenpaare, wie das etwa beim Berylliumchlorid $BeCl_2$ der Fall ist, so kann die Adduktbildung auch zwischenmolekular erfolgen (s. Abb. 17.3). Das so entstehende Kettenmolekül $(BeCl_2)_x$ (S. 1436) entspricht in seinem Aufbau der faserigen Form des isoelektronischen Siliciumdioxids $(SiO_2)_x$ (S. 1101). Auch die Raumnetzstruktur des Siliciumdioxids wird von Be-Verbindungen BeX_2 ausgebildet, wie die Quarz- und Cristobalit-Strukturen des polymeren Berylliumfluorids $(BeF_2)_x$ (S. 1436) zeigen.

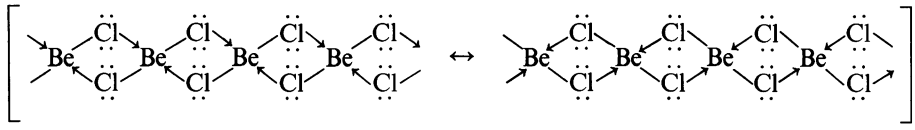


Abb. 17.3

(ii) Aus der Tatsache, dass sich BeF_2 und BeF_3^- nicht wie die isoelektronischen Moleküle CO_2 bzw. BF_3 durch Ausbildung von π-Doppelbindungen, sondern lieber wie die isoelektronischen Moleküle SiO_2 bzw. SiO_3^{2-} durch Polymerisation valenzstabilisieren, geht schon hervor, dass das Beryllium weit weniger als das Bor zur Ausbildung von $p_\pi p_\pi$-Bindungen neigt. Auch sind Berylliumverbindungen Be=Y mit zweiwertigen Gruppen Y unter Normalbedingungen instabil und liegen ausschließlich in polymerer Form vor. Immerhin zeigt aber der Befund, dass polymeres Berylliumfluorid $(BeF_2)_x$ und -chlorid $(BeCl_2)_x$ (Analoges gilt für $(BeBr_2)_x$) beim Erhitzen depolymerisiert, dass offenbar auch beim Beryllium – bei entsprechender Energiezufuhr – $p_\pi p_\pi$-Bindungen möglich sind. Und zwar besteht der Dampf über festem BeX_2 aus monomeren, linear gebauten BeF_2-Molekülen bzw. dimeren, planar gebauten $(BeCl_2)_2$-Molekülen, welche bei steigender Temperatur (bei 1000 °C hundertprozentig) in $BeCl_2$-Teilchen aufspalten (BeX-Abstand in BeF_2 1.43 Å, in $BeCl_2$ 1.77 Å; ber. für Einfachbindung mit dem aus $BeMe_2$ folgenden Be-Atomradius von 0.93 Å: 1.57 bzw. 1.92 Å) (s. Abb. 17.4).

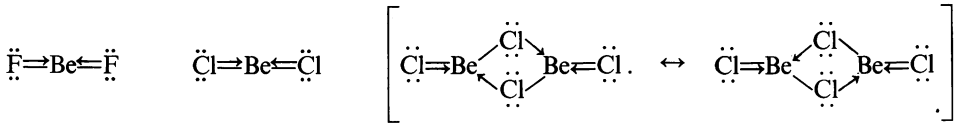


Abb. 17.4

(iii) Die Berylliumatome im Berylliumwasserstoff BeH_2 erreichen wie die Boratome im Borwasserstoff BH_3 ihre Neonschale durch Ausbildung von Dreizentrenbindungen. Da aber dem BeH_2-Molekül (4 Elektronen) zwei Elektronenpaare – statt nur einem wie im BH_3-Molekül (6 Elektronen) – zur Achterschale fehlen, muss jedes Berylliumatom mindestens zwei BeHBe-Dreizentrenbindungen ausbilden, was zur Bildung eines ähnlich Quarz aufgebauten – polymeren Berylliumwasserstoff $(BeH_2)_x$ im Vergleich zum dimeren Borwasserstoff $(BH_3)_2$ (Ausbildung nur einer BHB-Dreizentrenbildung je Boratom, S. 1236) führt. Vgl. hierzu auch polymeres Dimethylberyllium $(BeMe_2)_x$ (S. 1439).

Schrägbeziehung Beryllium/Aluminium. Wie im Falle des Elementpaares Bor/Silicium (S. 1228) ist gemäß der »Schrägbeziehung« im Periodensystem (S. 155) das Beryllium als erstes Glied der II. Hauptgruppe dem Aluminium als zweitem Glied der nächsthöheren (III.) Hauptgruppe ähnlicher als dem höheren Homologen der eigenen Gruppe, dem Magnesium, das seinerseits gemäß der Schrägbeziehung (S. 1485) mehr dem metallischen Lithium gleicht. Dies ist wie dort auf das ähnliche Ladung:Radius-Verhältnis von Be^{2+} (2 : 0.31 = 6.5) und Al^{3+} (3 : 0.50 = 6.0) zurückzuführen (beim Magnesium beträgt es 2 : 0.65 = 3.1). Einige der Ähnlichkeiten seien hier herausgegriffen:

(i) Der vom Beryllium gebildete, hochpolymere und kovalent aufgebaute Berylliumwasserstoff $(BeH_2)_x$ entspricht in Bindung und Bau dem hochpolymeren, kovalenten Aluminiumwasserstoff $(AlH_3)_x$, während das Magnesiumhydrid MgH_2 ionisch aufgebaut ist.

(ii) $BeCl_2$ ist wie $AlCl_3$ sehr hydrolyseempfindlich, sublimierbar und wie $AlCl_3$ als Lewis-Säure in zahlreichen organischen Donor-Lösungsmitteln löslich, während $MgCl_2$ mehr salzartigen Charakter besitzt.

(iii) BeO bildet wie Al_2O_3 ein extrem hartes, hochschmelzendes, nichtflüchtiges, in Säuren und Basen unlösliches, kovalentes Oxid und existiert wie dieses auch in einer säure- und baselöslichen Niedertemperaturform α-BeO, die bei 800 °C (γ-Al_2O_3 bei 1100 °C) in die Hochtemperaturform β-BeO (α-Al_2O_3) übergeht. MgO dagegen ist ionogen aufgebaut, besitzt NaCl-Struktur (α-BeO: Wurtzit-Struktur) und löst sich nur in Säuren.

(iv) $Be(OH)_2$ ist wie $Al(OH)_3$ amphoter, löst sich also in Säuren und Basen und bildet mit CO_2 kein stabiles Carbonat, während $Mg(OH)_2$ als ausgesprochene Base ein beständiges Carbonat $MgCO_3$ ergibt.

Gewisse Ähnlichkeiten existieren auch zwischen Beryllium und Zink. So besitzt ZnO wie α-BeO Wurtzitstruktur und BeS wie ZnS Zinkblendestruktur (übrige Erdalkalioxide/-sulfide NaCl-Struktur). Wie ZnS löst sich auch BaS nicht in Wasser, während die Sulfide von Mg und Al von Wasser schnell hydrolysiert werden. Demgegenüber findet man zwischen Beryllium und Lithium weniger Ähnlichkeit. So schmilzt Be ca. 1100 °C höher als Li und weist eine 3.5-mal höhere Dichte auf als Li.

Beryllium-Ionen. Das Kation Be^{2+} ist in der Erdalkaligruppe (wie Li^+ in der Alkaligruppe) das am stärksten polarisierende Ion (vgl. hierzu Stabilität der Erdalkalicarbonate, S. 1469), sodass die Bindungen mit Beryllium ausgesprochen kovalent sind. Tatsächlich bildet Be keine Berylliumverbindungen BeX_2 (X = elektronegativer Rest) mit vorwiegend ionischem Bindungscharakter. Kationen Be_n^{m+} treten möglicherweise in Lösungen von Beryllium in geschmolzenem $BeCl_2$ auf. Anionen Be_n^{m-} sind bisher unbekannt: Beryllium bildet keine Beryllide M_mBe_n mit vorwiegend ionischem Bindungscharakter. Dies gilt in besonderem Maße für die hochschmelzenden intermetallischen Phasen des Berylliums mit Nebengruppenmetallen wie Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Ni, Cu usw., die sich durch mechanische Festigkeit und hohe Oxidationsbeständigkeit zum Teil bis 1650 °C, durch gute thermische Leitfähigkeit sowie niedrige Dichte auszeichnen (z. B. $ZrBe_{13}$: $d = 2.72\,g\,cm^{-3}$) und daher als Hochtemperatur-Werkstoffe verwendet werden (vgl. »Kupferbronzen«, oben). Legierungsartig verhalten sich auch die Verbindungen des Berylliums mit elektropositiven Hauptgruppenmetallen (wichtiger sind Beryllide des Magnesiums und Aluminiums).

1.2 Anorganische Verbindungen des Berylliums

Wasserstoffverbindungen des Berylliums

Darstellung. Durch Umsetzung von Dimethylberyllium $BeMe_2$ mit Diboran $(BH_3)_2$ ist Berylliumdihydrid BeH_2 (»Beryllan«) in Form einer Anlagerungsverbindung $BeH_2 \cdot 2\,BH_3 = Be(BH_4)_2$ (s. unten) darstellbar, aus welcher BeH_2 durch Einwirkung von Triphenylphosphan Ph_3P bei 180 °C in 99.5 %-iger Reinheit freigesetzt werden kann:

$$BeMe_2 + 4\,BH_3 \xrightarrow[-\,2\,BH_2Me]{} BeH_2 \cdot 2\,BH_3 \xrightarrow[180\,°C]{+\,2\,Ph_3P} BeH_2 + 2\,Ph_3P \cdot BH_3\,.$$

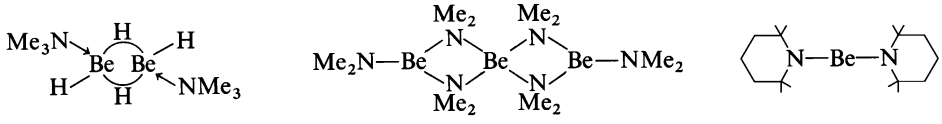
Auch durch Umsetzung von $BeMe_2$ mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ in Ether lässt sich Berylliumwasserstoff – allerdings verunreinigt mit etwas Et_2O (Molverh. BeH_2:Et_2O bestenfalls 19 : 1) – erzeugen: $2\,BeMe_2 + LiAlH_4 \longrightarrow 2\,BeH_2 + LiAlMe_4$. In 96 %-iger Reinheit entsteht BeH_2 schließlich durch Thermolyse von Bis(tert-butyl)beryllium bei 210 °C:

$$Be(CMe_3)_2 \xrightarrow{210\,°C} BeH_2 + 2\,H_2C{=}CMe_2\,.$$

Eine Darstellung von BeH_2 aus den Elementen gelingt nicht.

Eigenschaften. Die freie Verbindung (ΔH_f um 0 kJ mol^{-1}) stellt eine weiße, nichtflüchtige, hochpolymere, ab 240 °C in die Elemente zerfallende, kovalent gebaute Festsubstanz dar, ist empfindlich gegenüber Luft und Feuchtigkeit, unlöslich in organischen Medien und reagiert mit Chlorwasserstoff heftig unter Bildung von Berylliumchlorid. Zur Molekülstruktur von $(BeH_2)_x$ vgl.

S. 1433. Mit Trimethylamin NMe_3 bildet BeH_2 ein dimeres Addukt $(BeH_2 \cdot NMe_3)_2$ (Abb. 17.5a), mit Dimethylamin $HNMe_2$ reagiert es gemäß $BeH_2 + 2\,HNMe_2 \longrightarrow Be(NMe_2)_2 + 2\,H_2$ unter Bildung eines trimeren Berylliumdiamids $[Be(NMe_2)_2]_3$, dem die Konstitution (Abb. 17.5b) zugrundeliegt (es existiert auch ein dimeres Diamid $[Be(N^iPr_2)_2]_2$ und ein monomers Diamid $[Be(NR'_2)_2]$ (Abb. 17.5c) mit $NR'_2 = 2,2,6,6$-Tetramethylpiperidyl). Lithiumhydrid LiH vermag



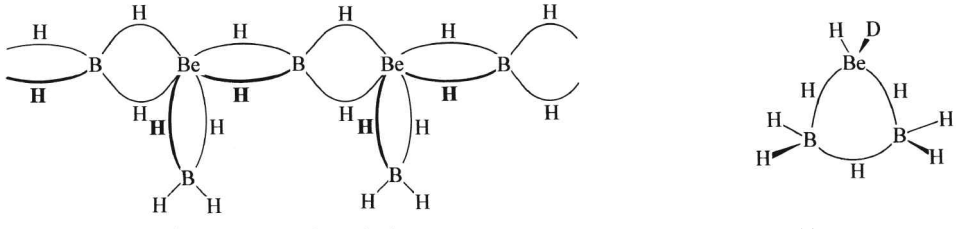
(a) $[BeH_2(NMe_3)]_2$ (b) $[Be(NMe_2)_2]_3$ (c) $B(NR_2)_2$

Abb. 17.5

sich an BeH_2 unter Bildung von Hydridoberyllaten $LiBeH_3$ und Li_2BeH_4 zu addieren. Man gewinnt diese komplexen Hydride u. a. aus $LiAlH_4$ und $LiBeMe_3$ bzw. Li_2BeMe_4. Diboran $(BH_3)_2$ setzt sich mit BeH_2 bei 95 °C zu einem Addukt $BeH_2 \cdot 2\,BH_3 = Be(BH_4)_2$ (Berylliumboranat) um, das auch aus $BeMe_2$ und $(BH_3)_2$ (s. oben), sowie besonders einfach aus $BeCl_2$ und $LiBH_4$ bei 120 °C ohne Lösungsmittel zugänglich ist:

$$BeCl_2 + 2\,LiBH_4 \longrightarrow Be(BH_4)_2 + 2\,LiCl\,.$$

Dem farblosen, an Luft entflammenden, explosionsartig mit Wasser reagierenden Berylliumboranat $Be(BH_4)_2$ (Smp. 123 °C, Sblp. 91.3 °C) kommt im Festzustand die polymere Struktur (Abb. 17.6d) zu, wonach (schraubenförmige) $BeH_2BH_2BeH_2BH_2$-Ketten vorliegen. Jedes Berylliumatom ist mit drei BH_4-Gruppen über jeweils zwei H-Brücken verknüpft, von denen 2 BH_4-Gruppen Kettenglieder darstellen (die Koordinationszahl des Berylliums beträgt also in BeB_2H_8 ausnahmsweise 6; die H-Atome umgeben die Be-Atome verzerrt-trigonal-prismatisch). Im Gas-



(d) $(BeB_2H_8)_x$ (schematisch) (e) $BeB_2H_8 \cdot D$

Abb. 17.6

zustand existiert Berylliumboranat in monomerer Form $HB(\mu\text{-}H)_3Be(\mu\text{-}H)_3BH$, wobei das Be-Atom mit zwei BH_4-Gruppen über jeweils 3H-Brücken verknüpft ist (lineare BBeB-Anordnung; es existieren offenbar im Gleichgewicht noch andere BeB_2H_8-Strukturen). Mit Donatoren wie Ethern, Aminen, Phosphanen bildet Berylliumboranat Addukte $Be(BH_4)_2 \cdot D$, denen wohl die Struktur (Abb. 17.6e) zukommt.

Halogenverbindungen des Berylliums

Einige Kenndaten der Berylliumdihalogenide BeX_2 (X = F, Cl, Br, I), die u. a. aus den Elementen oder durch Einwirkung von HX auf Be bzw. von X_2 auf BeO in Anwesenheit von Kohlenstoff dargestellt werden (s. unten), gibt die Tab. 17.2 wieder. Eine Synthese in Wasser führt nicht zu wasserfreien, sondern hydratisierten Halogeniden $Be(H_2O)_4^{2+}2\,X^-$. Die wässerigen Lösungen von BeX_2 (und anderen Berylliumsalzen) reagieren wegen dieser Hydratisierung sauer: $[Be(H_2O)_4]^{2+} \rightleftharpoons [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H^+$ ($pK_S = 6.5$).

Berylliumdifluorid BeF_2 erhält man wasserfrei besonders einfach durch Erhitzen von Ammoniumtetrafluoroberyllat $(NH_4)_2[BeF_4]$ im CO_2-Strom, wobei das Beryllat seinerseits durch Lösen von Beryllium oder Berylliumhydroxid in wässerigem Ammoniumbifluorid $NH_4^+HF_2^-$ entsteht und nach Verdampfen des Lösungsmittel verbleibt. BeF_2 leitet den elektrischen Strom schlecht und erstarrt wie SiO_2, mit dem es isoelektronisch ist, meist als durchsichtiges Glas mit ähnlicher Struktur wie Quarzglas. Auch in kristallinem Zustand ist es dem Siliciumdioxid strukturell eng verwandt: oberhalb 516 °C ist es isotyp mit β-Cristobalit, unterhalb 430 °C mit α-Quarz (vgl. S. 1101). Zum Unterschied vom SiO_2 löst es sich leicht in Wasser langsam unter Bildung von $BeF_2(H_2O)_2$, da die Hydratationsenergie die Gitterenergie übersteigt (untergeordnet liegen auch hydratisierte Ionen BeF^+, Be^{2+}, BeF_3^-, BeF_4^{2-} vor). Mit Fluoriden bildet BeF_2 als Lewis-Säure Fluoroberyllate des Typus BeF_4^{2-} (isoelektronisch mit den SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}), $Be_2F_7^{3-}$ (isoelektronisch mit $Si_2O_7^{6-}$, $P_2O_7^{4-}$, $S_2O_7^{2-}$), BeF_3^- (isoelektronisch mit SiO_3^{2-}, PO_3^-, SO_3) sowie $Be_2F_5^-$ (isoelektronisch mit $Si_2O_5^{2-}$, P_2O_5). Dementsprechend besteht Isotypie zwischen $Li[BeF_3]$ und kettenförmig gebautem Enstatit $Mg[SiO_3]$, zwischen $Na[BeF_3]$ und Wollastonit $Ca[SiO_3]$, zwischen $Li_2[BeF_4]$ und Phenakit $Be_2[SiO_4]$, zwischen $Na_2[BeF_4]$ und Forsterit $Mg_2[SiO_4]$, zwischen $Ca[BeF_4]$ und Zirkon $Zr[SiO_4]$, zwischen $Na_2[LiBe_2F_7]$ und Akermanit $Ca_2[MgSi_2O_7]$. $Na_2[BeF_4]$ kommt wie $Ca_2[SiO_4]$ in verschiedenen Formen vor. Ganz allgemein können daher die BeF-Verbindungen als Modellsubstanzen für Silicate (s. dort) benutzt werden, gegenüber denen sie den Vorteil niedrigerer Schmelzpunkte besitzen. Die Fluoroberyllate hydrolysieren teilweise in wässeriger Lösung, sofern nicht ein ausreichender Überschuss an F^--Ionen anwesend ist.

Berylliumchlorid, bromid, iodid BeX_2. Die Darstellung der wasserfreien Dihalogenide $BeCl_2$, $BeBr_2$ und BeI_2 (Kettenstruktur analog SiS_2, vgl. S. 1105) erfolgt durch Erhitzen von Beryllium im trockenen Halogen- oder Halogenwasserstoff-Strom ($Be + X_2 \longrightarrow BeX_2$; $Be + 2\,HX \longrightarrow BeX_2 + H_2$), durch Überleiten von Halogen über ein BeO/C-Gemisch bei 800 °C ($BeO + C + X_2 \longrightarrow BeX_2 + CO$; »Carbohalogenierung«) oder durch Einwirkung von Kohlenstofftetrachlorid auf BeO bei 800 °C ($BeO + CCl_4 \longrightarrow BeCl_2 + COCl_2$) als farblose Festkörper (vgl. Tab. 17.2; die Leitfähigkeit der geschmolzenen Dihalogenide BeX_2 liegt zwischen der von ionischen und kovalenten Halogeniden). Die Dihalogenide lösen sich in Wasser unter stark exothermer Hydrolyse auf und können nur in HX-saurer Lösung als Hydrate $[Be(H_2O)_4]X_2$ in Form zerfließlicher farbloser Kristalle erhalten werden. Das Wasser ist in diesen Hydraten fest gebunden, sodass es z. B. über P_2O_5 nicht abgegeben wird und erst bei 200 °C entweicht. Thermisch noch stabiler sind die (allerdings leicht hydrolysierenden) Ammoniakate $[Be(NH_3)_4]X_2$. Als Lewis-Säure löst sich $BeCl_2$ (Analoges gilt für $BeBr_2$, BeI_2) in organischen Donorlösungsmitteln D (wie Alkoholen, Ethern, Aminen, Aldehyden, Ketonen, Säuren), wobei sich Addukte $BeCl_2 \cdot 2\,D$ bilden (vgl. S. 1432). Demgemäß wirkt $BeCl_2$ wie $AlCl_3$ bei Friedel-Crafts-Synthesen als Katalysator. Auch gibt es einen Chlorokomplex $Na_2[BeCl_4]$, der aber in wässeriger Lösung zum Unterschied von $Na_2[BeF_4]$ nicht existenzfähig ist.

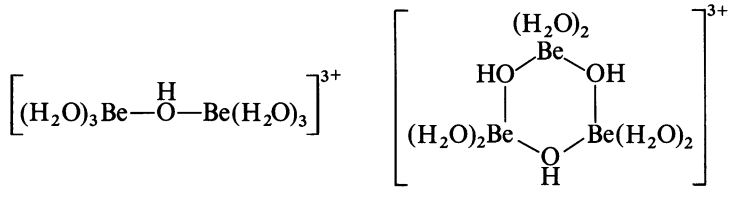
Chalkogenverbindungen des Berylliums

Berylliumdihydroxid $Be(OH)_2$. Versetzt man Berylliumsalzlösungen mit Basen, so fällt Berylliumhydroxid $Be(OH)_2$ – das wie $Al(OH)_3$ und AlO(OH) in zwei Modifikationen α-$Be(OH)_2$ und β-$Be(OH)_2$ auftritt – als weißer, gelatinöser Niederschlag aus: $Be^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Be(OH)_2$. Die Verbindung ist in frisch gefälltem Zustande wie frisch gefälltes Aluminiumhydroxid (S. 1351) sowohl in Säuren wie in starken Alkalilaugen leicht löslich, also amphoter, wobei im ersteren Falle »Berylliumsalze« Be^{2+}, im letzteren »Beryllate« $Be(OH)_4^{2-}$ entstehen:

$$Be(H_2O)_4^{2+} \xleftarrow[+\,2\,H_2O]{+\,2\,H^+} Be(OH)_2 \xrightarrow{+\,2\,OH^-} Be(OH)_4^{2-}.$$

Beim Kochen mit Wasser, beim Trocknen oder bei längerem Stehenlassen »altert« das Hydroxid und wird schwerlöslich. Zum Unterschied von Aluminiumhydroxid löst sich Berylliumhydroxid auch in Ammoniumcarbonatlösungen auf.

Bei der Zugabe einer Base zu der wässerigen Lösung eines Berylliumsalzes BeX_2 bleibt die Lösung klar, solange das Molverhältnis OH^-/Be^{2+} den Wert 1 noch nicht überschritten hat; erst dann erfolgt die Ausfällung eines weißen, im Basenüberschuß löslichen Hydroxid-Niederschlages. In den klaren Anfangslösungen liegen hydratisierte Polyoxo-Kationen des Typs $Be_2(OH)^{3+}$ (Abb. 17.7f), $Be_3(OH)_3^{3+}$ (Abb. 17.7g) und möglicherweise $Be_5(OH)_7^{3+}$ vor (vgl. S. 1353).



(f) $[Be_2(OH)(H_2O)_6]^{3+}$ (g) $[Be_3(OH)_3(H_2O)_6]^{3+}$

Abb. 17.7

Kristallines Berylliumhydroxid (β-Form) ist analog $Zn(OH)_2$ (ε-Form) aufgebaut (S. 1434) und bildet eine dreidimensionale, verzerrte – von Diamant ableitbare – Cristobalit-Struktur (Be anstelle von Si, OH anstelle von O; die OH-Gruppen sind außer mit 2 Be-Atomen zusätzlich mit 2 OH-Gruppen über H-Brücken verbunden). In Estern $Be(OR)_2$ des Berylliumhydroxids (u. a. gewinnbar aus $BeCl_2$ und Alkoholen) betätigt Beryllium wie in $Be(OH)_2$ die Koordinationszahl vier, falls R nicht allzu sperrig ist, ansonsten die Koordinationszahl drei (z. B. dimeres $Be[OC(CF_3)_3]_2$) oder gar zwei (z. B. monomeres $Be(O\text{-}2,6\text{-}C_6H_3tBu_{22})$).

Berylliumoxid BeO und andere Berylliumchalkogenide BeY.

Darstellung. Beim Erhitzen auf 400 °C geht das Hydroxid $Be(OH)_2$ in α-BeO über: $Be(OH)_2 \longrightarrow BeO + H_2O$, ein weißes, lockeres, in Säuren lösliches Pulver, das sich beim Glühen wie Al_2O_3 in eine säureunlösliche Form, β-BeO (Smp. 2507 °C, Sdp. 3850 °C), umwandelt. BeSe und BeTe lassen sich aus den Elementen oberhalb 1000 °C gewinnen. Sie werden zum Unterschied von den anderen Erdalkalisulfiden, -seleniden und -telluriden von Wasser, in dem sie unlöslich sind, erst bei erhöhten Temperaturen angegriffen.

Eigenschaften, Strukturen. Zum Unterschied von den anderen Erdalkalimetalloxiden MO (und -sulfiden, -seleniden, -telluriden), die – bis auf MgTe (Wurtztistruktur) – die NaCl-Struktur aufweisen mit M^{2+} in oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Packung (6 : 6-Koordination), besetzt Be^{2+} in α-BeO mit Wurtzit-(ZnS-)Struktur tetraedrische Lücken einer hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung bzw. in β-BeO (Hochtemperaturform) tetraedrische Lücken einer – wie Rutil – verzerrten hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung (jeweils 4 : 4-Koordination). In α-BeO liegt ein Raumnetz eckenverknüpfter BeO_4-Tetraeder vor, während in β-BeO Paare kantenverknüpfter BeO_4-Tetraeder über Ecken dreidimensional verknüpft sind. Die Umwandlung α-BeO $\rightleftharpoons$ β-BeO erfordert mithin nur ein Wandern der Hälfte der Be^{2+}-Ionen in benachbarte tetraedrische Lücken. BeS, BeSe und BeTe kristallisieren mit Zinkblende-(ZnS-)Struktur.

Verwendung. Die Berylliumoxid-Keramik, gewinnbar durch Sintern von geformten und gepressten BeO-Körnern bei 1400–1450 °C in H_2-Atmosphäre, (vgl. S. 1330) besitzt unter allen keramischen Erzeugnissen die höchste Wärmeleitfähigkeit und – bei hohen Temperaturen – die besten

elektrischen Isolatoreigenschaften. Ihr Einsatz (z. B. zur Herstellung von Gussformen für Vanadiumteile und Tiegel für Hochfrequenzöfen, Verwendung als Moderator für schnelle Neutronen) ist wegen des hohen Preises und der Giftigkeit der Keramik nur begrenzt möglich.

Sonstige einfache Berylliumverbindungen

Das aus Beryllium und Stickstoff bei 1100–1500 °C gewinnbare, kristalline, farblose und sehr harte Berylliumnitrid Be_3N_2 (Smp. 2200 °C, Zers.; $\Delta H_f = -588\,kJ\,mol^{-1}$) wird von Wasser leicht in $Be(OH)_2$ und NH_3 gespalten, zerfällt bei 1400 °C im Vakuum in Be und N_2 und setzt sich mit Li_3N bzw. M_3N_2 (M = Mg, Ca, Sr, Be) zu Nitrido-Komplexen LiBN sowie $M[BeN]_2$, mit Si_3N_4 im NH_3-Strom bei 1800–1900 °C zu $BeSiN_2$ um (Wurtzit-Struktur, Verwendung als Keramik möglich). Es existiert in einer kubischen α-Form (anti-Mn_2O_3-Struktur = defekte anti-Fluorit-Struktur; BeN_4-Tetraeder, verzerrte NBe_6-Oktaeder) und einer hexagonalen β-Form (aus α-Be_3N_2 bei 1400 °C; hexagonal-dichteste N-Atompackung mit Be in tetraedrischen Lücken). Neben Be_3N_2 kennt man noch ein stickstoffreicheres Nitrid BeN_6 = Berylliumdiazid $Be(N_3)_2$, das sich aus $BeMe_2$ und HN_3 in Diethylether bei −116 °C als farblose, pulverförmige, in einer Flamme detonierende Substanz bildet. Dem aus den Elementen zugänglichen Berylliumphosphid Be_3P_2 kommt die gleiche Struktur wie Be_3N_2 zu. Setzt man Beryllium mit der doppelt stöchiometrischen Menge Phosphor, Arsen oder Antimon bei ca. 700 °C in Anwesenheit der vierfach stöchiometrischen Menge Kalium um, so erhält man Verbindungen der Zusammensetzung K_4BeZ_2 (Z = P, As, Sb), welche lineare Anionen: $:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}-BE-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Z}}:^{4-}$ (16 Außenelektronen) mit BeE-Einfachbindungen enthalten. Das ziegelrote Berylliumcarbid Be_2C (gewinnbar aus BeO und C bei 2000 °C; Antifluorit-Struktur; oberhalb 2100 °C Zerfall unter Graphitbildung) gleicht in seinen Eigenschaften dem Aluminiumcarbid Al_4C_3 (s. dort) und ergibt wie dieses bei der Hydrolyse Methan CH_4. Bezüglich der Struktur der aus den Elementen zugänglichen Berylliumboride Be_nB_m (Be_5B, Be_4B, Be_2B, BeB_{12}) vgl. S. 1222 . Bezüglich der schwereren Berylliumpentelide, -tetrelide und -trielide vgl. S. 948, 1164, 1384.

Berylliumsalze von Oxosäuren

Das durch Auflösen von $Be(OH)_2$ in HNO_3 erhältliche Berylliumnitrat $[Be(H_2O)_4](NO_3)_2$ schmilzt bei 60.5 °C im eigenen Kristallwasser und reagiert wie alle Berylliumsalze in wässeriger Lösung sauer. Interessant wegen seiner Struktur ist ein beim Erhitzen von wasserfreiem $Be(NO_3)_2$ (gewinnbar aus $BeCl_2$ und N_2O_4 bei 50 °C) auf 125 °C gemäß $4\,Be(NO_3)_2 \longrightarrow Be_4O(NO_3)_6 + N_2O_5$ ($\longrightarrow 2\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$) entstehendes, sublimierbares, basisches Berylliumnitrat $Be_4O(NO_3)_6$. Seine Struktur lässt sich gemäß Abb. 17.8 als ein Be_4-Tetraeder wiedergeben, dessen Mitte mit einem Sauerstoffatom besetzt ist und dessen sechs Be_2-Kanten durch sechs (gewinkelte) Nitrat-Ionen überbrückt sind. In analoger Weise existieren auch andere basische Berylliumsalze Be_4OX_6, z. B. mit dem Acetat-Ion X = OAc (Ac = Acetyl = CH_3CO). So entsteht aus $Be(OH)_2$ und Eisessig HOAc in der Wärme gemäß $4\,Be(OH)_2 + 6\,HOAc \longrightarrow Be_4O(OAc)_6 + 7\,H_2O$ ein sublimierbares basisches Berylliumacetat $Be_4O(OAc)_6$, das ohne Zersetzung bei 286.7 °C schmilzt, bei 330 °C siedet, sich in Chloroform monomer löst und zur Reinigung von Beryllium herangezogen werden kann. Diese Verbindungen gehören zu den wenigen Beispielen für vierfach koordinierten Sauerstoff. Berylliumcarbonat $BeCO_3$ ist in Wasser schwer löslich und gibt sehr leicht Kohlendioxid ab ($BeCO_3 \longrightarrow BeO + CO_2$), sodass es nur in einer CO_2-Atmosphäre haltbar ist. Berylliumsulfat $BeSO_4$ kristallisiert aus wässerigen Lösungen als Tetrahydrat in Form farbloser Oktaeder aus und bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze vom Typus $M_2Be(SO_4)_2$, z. B. das schön kristallisierte Doppelsulfat $K_2Be(SO_4)_2 \cdot 2\,H_2O$. Das Tetrahydrat $[Be(H_2O)_4]SO_4$ kann bei 400 °C zu wasserfreiem $BeSO_4$ entwässert werden, das bis 580 °C beständig ist.

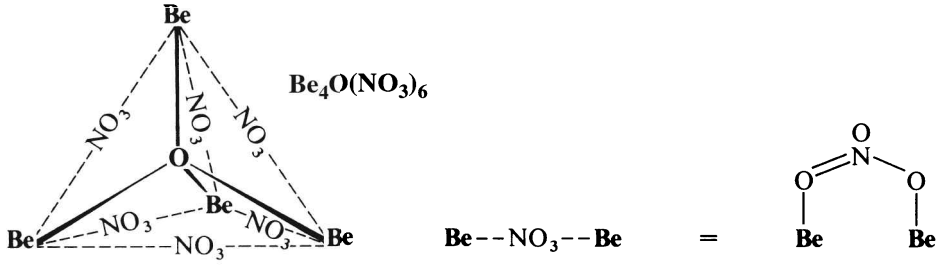


Abb. 17.8 Tetraederstruktur (vereinfacht) des basischen Berylliumnitrats $Be_4O(NO_3)_6$. Als Folge der Winkelung der Be – – NO_3 – – Be-Gruppen sind die Be-Atome verzerrt-tetraedrisch von 4 O-Atomen umgeben.

1.3 Organische Verbindungen des Berylliums

Darstellung. Die den Bororganylen BR_3 verwandten Berylliumdiorganyle BeR_2 (R z. B. Me, Et, Pr, *i*Pr, Bu, *t*Bu, Cp = C_5H_5) lassen sich wie erstere durch »Metathese« aus $BeCl_2$ und RMgX oder LiR sowie darüber hinaus durch »Transmetallierung« aus Be und HgR_2 gewinnen:

$$BeCl_2 \xrightarrow[\text{Metathese}]{+\,2\,MR,\,-\,2\,MCl} BeR_2; \quad Be \xrightarrow[\text{Transmetallierung}]{+\,HgR_2,\,-\,Hg} BeR_2.$$

Eigenschaften. Die Berylliumdiorganyle stellen giftige, farblose, viskose Flüssigkeiten oder Feststoffe dar: »Dimethylberyllium« $BeMe_2$: Sblp. 220 °C/extrap.; r_{Be} = 1.698 Å; »Diethylberyllium« $BeEt_2$: Smp. −11 °C, Sdp. 95 °C bei 4 mbar; »Diphenylberyllium« $BePh_2$: Smp. 248 °C; »Bis(cyclopentadienyl)beryllium« $BeCp_2$: Smp. 59 °C. Sie sind sehr oxidationsempfindlich, entflammen an Luft und hydrolysieren leicht (gegebenenfalls explosionsartig).

Strukturen. Der Verbindungen BeR_2 sind zum Unterschied von den monomeren Bororganylen polymer gebaut, falls der organische Rest nicht zu voluminös ist. So besitzt $BeMe_2$ wie das Hydrid BeH_2 die Struktur (Abb. 17.9h) einer durch Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen zusammengehaltenen Kette: $(BeMe_2)_x$ (Koordinationszahl KZ von Be = 4; vgl. hierzu die Struktur von dimerem $AlMe_3$, S. 1366). In analoger Weise ist $BePh_2$ im Sinne von $(BePh_2)_x$ polymer gebaut (KZ_{Be} = 4), während *t*BuBeMe Trimere (Abb. 17.9i), $BeEt_2$ (Abb. 17.9k) Dimere (KZ_{Be} = 3) und Be*t*Bu_2 (Abb. 17.9l) Monomere (KZ_{Be} = 2) bildet. Außergewöhnliche Strukturen kommen schließlich den Verbindungen $BeCp_2$ und $BeCp_2'$ (Cp = C_5H_5, Cp′ = C_5HMe_4) zu, in welchen ein C_5-Ring gemäß (Abb. 17.9m) oder (Abb. 17.9n) pentahapto- (η^5-) π-, der andere monohapto- (η^1-) gebunden vorliegt (KZ_{Be} = 6). Somit wirkt von den beiden mit Be^{2+} verknüpften Resten Cp^- oder Cp'^- einer als Sechs-, der andere als Zweielektronendonator, wodurch Beryllium insgesamt eine Oktettaußenschale erreicht, wobei die »einbindigen« Reste Cp bzw. Cp′ π- bzw. σ-gebunden vorliegen (planares bzw. pyramidales Be-gebundenes C-Atom). In $BeCp_2$* (Cp* = C_5Me_5) sind schließlich beide Cp*-Reste gemäß (Abb. 17.9o) pentahapto- (η^5-) gebunden, sodass eine »Sandwich«-Verbindung (»Beryllocen«) vorliegt (analogen Bau weist $MgCp_2$* auf, während die Cp*-Reste in MCp_2* mit M = Ca, Sr, Ba nicht parallel, sondern gewinkelt zueinander stehen; in $BeCp_2$ und $BeCp_2'$ wechseln die beiden Ringe ihre Koordination wohl über eine Beryllocen-Zwischenstufe). In »Halbsandwich«-Verbindungen CpBeX ist der η^1-gebundene Cp-Rest durch andere einfach-gebundene Reste wie X = Hal, CH_3, C≡CH oder durch den – gemäß (Abb. 17.9p) – über zwei H-Brücken mit Be verknüpften Tetrahydroborat-Rest BH_4 vertauscht (KZ_{Be} = 7).

Reaktivität. Ähnlich wie die Bortriorganyle weisen auch die Berylliumdiorganyle ohne β-Wasserstoffatom eine hohe Thermostabilität auf und unterliegen beim Erhitzen zunächst nur einer Depolymerisation ($BeMe_2$ ist in der Gasphase monomer und zersetzt sich ab 200 °C letztendlich in Be_2C). Diorganyle mit β-H-Atom zerfallen demgegenüber mehr oder minder leicht unter Alkeneliminierung (»Dehydroberyllierung«). So geht etwa Be*i*Pr_2 bereits bei 40 °C in *i*PrBeH

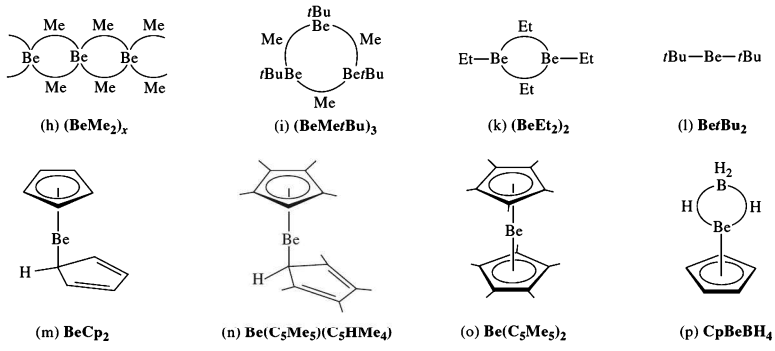


Abb. 17.9

und Propen über, und $BetBu_2$ zerfällt bei Raumtemperatur langsam auf dem Wege über das Monohydrid *t*BuBeH, das gebildetes Isobuten unter »Hydroberyllierung« wieder addiert, letztendlich – nach wiederholter Isobuteneliminierung und -addition – in ein Gleichgewichtsgemisch aus $BetBu_2$ und $BeiBu_2$ über, während $BetBu_2$ oberhalb 100 °C das Dihydrid BeH_2 ergibt (vgl. Darstellung):

$$\frac{1}{x}[BeH_2]_x \xleftarrow[>100\,^\circ C]{-\,2\,i\text{Buten}} BetBu_2 \underset{25\,^\circ C}{\overset{\mp\, i\text{Buten}}{\rightleftharpoons}} t\text{BuBeH} \overset{\pm\, i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} i\text{BuBe}t\text{Bu} \overset{\mp\, i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} i\text{BuBeH} \overset{\pm\, i\text{Buten}}{\rightleftharpoons} BeiBu_2.$$

Als Lewis-Säuren bilden die Berylliumorganyle BeR_2 – gegebenenfalls unter teilweiser oder vollständiger Depolymerisation – mit Donatoren D wie Hydrid H^-, Halogenid Hal^-, Ethern OR_2, Aminen NR_3 oder Dipyridyl dipy, Phosphanen PR_3, Organylanionen R^- Addukte wie $[R_2BeH]_2^{2-}$, $[R_2BeFBeR_2]^-$ (trigonal-planares Be wie in (Abb. 17.10u); lineare BeFBe-Gruppe), $[BePh_2(OMe_2)_2]$ (Abb. 17.10t), $[BetBu_2(OMe_2)]$ (Abb. 17.10u), $[BeMe_2(NMe_3)]_2$ (Abb. 17.10s), $[BeMe_2(dipy)]$ (Abb. 17.10t) (prächtig rot), $[BeMe_2(PMe_3)_2]$ (Abb. 17.10t), $[BeMe_4]^{2-}$ (Abb. 17.10t), $[BetBu_3]^-$ (Abb. 17.10u).

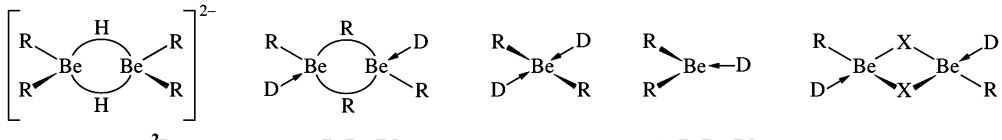


Abb. 17.10

Derivate. Im Falle protonenaktiver Donoren D = HX schließt sich der Adduktbildung eine Eliminierung von RH an, wodurch Derivate RBeX der Berylliumdiorganyle entstehen (R_2Be + HX ⟶ R_2BeXH ⟶ RBeX + RH), die sich auch gemäß $BeR_2 + BeX_2$ ⟶ 2 RBeX gewinnen lassen und in der Regel oligomer mit brückenständigem X anfallen. Unter den Hydriden RBeH (gewinnbar aus $BeR_2 + BeX_2$ + 2 LiH) ist etwa EtBeH analog $BeMe_2$ oder BeH_2 polymer und $MeBeH(OEt_2)$ dimer (Abb. 17.10v), unter den Halogeniden RBeHal*t*BuBeHal(OEt_2) dimer (Abb. 17.10v), unter den Alkoxiden RBeORMeBeOR (Smp. im Falle R = Me/Et/Pr/*i*Pr/*t*Bu = 25/30/40/136/93 °C) tetramer (Kuban-Struktur, vgl. S. 1369), $EtBeOCEt_3$ trimer und $MeBeOCPh_3$ dimer, unter den Amiden $RBeNR_2MeBeNMe_2$ trimer und $MeBeNPr_2$ dimer. Niedrigwertige Berylliumorganyle RBe–BeR sind bisher unbekannt.

2 Das Magnesium

2.1 Das Element Magnesium

i **Geschichtliches.** Die erstmalige Darstellung von Magnesium gelang 1809 Humphry Davy auf elektrolytischem Wege nach der »Amalgam-Methode« (vgl. erstmalige Ca-Darstellung). Aber erst 1886 begann in Deutschland die Produktion in größerem Maßstab durch Schmelzelektrolyse von Carnallit $KMgCl_3$. Der Name Magnesium leitet sich ab von der kleinasiatischen Stadt Magnesia, nach der auch das Mangan, der Magnetit Fe_3O_4 und der diesem eigentümliche Magnetismus benannt wurde (s. dort).

i **Physiologisches.** Magnesium wirkt in Form von Mg^{2+} für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell (Mensch: ca. 470 mg pro kg Körpergewicht; empfohlene Aufnahme: 200–300 mg pro Tag; besonders Mg-reich sind Obst, Gemüse, Vollkornprodukte). Es ist in Organismen an allen Reaktionen von ATP beteiligt (z. B. Photosynthese, Citronensäurecyclus, Atmungskette, Fettsäuresynthesen) und ein wesentlicher Bestandteil von Knochen, Zähnen, Chlorophyll. Beim Menschen kann Magnesiummangel (z. B. infolge Alkoholismus oder Darmresorptionsstörung) tetanieähnliche Krämpfe, Arteriosklerose und Herzinfarkt, bei Pflanzen Verwelkung, Blattgrünaufhellung (vgl. luftgeschädigte Nadelbäume) bewirken. Man verwendet Mg^{2+}-Salze beim Menschen gegen Verstopfung, Fettsucht, Leber- und Gallenleiden, Blutstauungen.

Vorkommen

Wegen seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit kommt Magnesium nicht in freiem, sondern nur in kationisch-gebundenem Zustand vor. So bilden das Carbonat in Form des »Dolomits« $CaMg(CO_3)_2$ ganze Gebirgszüge, z. B. in den südlichen Alpen (»Dolomiten«, benannt nach dem französischen Geo- und Mineralogen Deodat de Dolomien, 1750–1801); auch als einfaches Carbonat tritt es in Form von »Magnesit« (»Bitterspat«) $MgCO_3$ in großen Lagern auf, z. B. in Tirol. Unter den Silicaten des Magnesiums (vgl. S. 1114f) seien erwähnt: »Olivin« $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$, »Enstatit« $Mg[SiO_3]$, »Serpentin« $Mg_3(OH)_4[Si_2O_5]$ (faserig als Chrysotilasbest, blätterig als Antigorit), »Talk« $Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}]$, »Meerschaum« $Mg_4(OH)_2[Si_6O_{15}]$ (Fe-, Al- und H_2O-haltig). Als Bestandteile von Salzlagern (vgl. S. 1498) finden sich: das Sulfat als »Kieserit« $MgSO_4 \cdot H_2O$, »Astrakanit« $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, »Schönit« $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, »Langbeinit« $K_2Mg_2(SO_4)_3$, »Polyhalit« $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ und »Kainit« $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$ sowie das Chlorid als »Carnallit« $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$. Als Oxid tritt Magnesium zusammen mit Aluminium in Form des »Spinells« $MgAl_2O_4$ auf. Auch das Meerwasser enthält nicht unbeträchtliche Mengen an Magnesium in Form von Ionen Mg^{2+} ($1.3\ mg\ l^{-1}$). Darüber hinaus sind Magnesium-Ionen in den als »Bitterwässern« bezeichneten Mineralquellen enthalten; sie verbleiben nach dem Eindunsten als »Bittersalz« $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$. Wichtig ist weiterhin das Auftreten des Magnesiums als Bestandteil des Blattgrüns (»Chlorophyll«; vgl. S. 1449).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürlich vorkommendes Magnesium besteht aus den Isotopen $^{24}_{12}Mg$ (78.99 %), $^{25}_{12}Mg$ (10.00 %; für NMR-Untersuchungen) und $^{26}_{12}Mg$ (11.01 %).

Darstellung

Magnesium wird technisch hauptsächlich elektrochemisch durch »Elektrolyse« einer Schmelze von Magnesiumdichlorid und Alkali- bzw. Erdalkalichloriden (ca. 25 %-iger $MgCl_2$-Anteil) bei 700–800 °C gewonnen (»elektrolytisches Verfahren«):

$$641.8\,kJ + MgCl_2 \longrightarrow Mg + Cl_2\,.$$

Als Anodenmaterial dient Graphit, als Kathodenmaterial Eisen. Die Zersetzungsspannung beträgt 5–7 V. Das flüssige Magnesium (Smp. 649 °C) steigt an die Oberfläche und kann abgeschöpft werden. Das benötigte wasserfreie Magnesiumchlorid gewinnt man durch Umsetzung

von Magnesiumoxid mit Koks oder Kohlenoxid und Chlor: $MgO + Cl_2 + C \longrightarrow MgCl_2 + CO + 150.3\,kJ$. Das hierbei erforderliche Chlor entsteht als Nebenprodukt der Schmelzelektrolyse. Auch eingedampfte Mutterlaugen der Carnallitaufbereitung, größtenteils aus $MgCl_2$ bestehend, werden als Schmelzelektrolyt für die Magnesiumgewinnung herangezogen.

In geringerem Umfange wird Magnesium in der Technik auch auf chemischem Wege durch Reduktion von Magnesiumoxid (eingesetzt in Form von gebranntem Dolomit $MgO \cdot CaO$) mit Silicium (eingesetzt in Form von Ferrosilicium Si(Fe)) bei 1200 °C gewonnen (»silicothermisches Verfahren«):

$$2\,MgO + 2\,CaO + Si(Fe) \longrightarrow 2\,Mg + Ca_2SiO_4 + (Fe)\,.$$

Zur Erzeugung einer flüssigen Schlacke setzt man Al_2O_3 zu (Bildung eines Calciumalumosilicats). Das Magnesium entweicht dampfförmig (Sdp. 1105 °C) und kondensiert sich in einer kalten Wasserstoffatmosphäre zu flüssigem Metall, das durch Vakuumdestillation gereinigt wird.

Eigenschaften

Magnesium ist ein dem Aluminium ähnelndes, silberglänzendes, an der Luft jedoch bald mattweiß anlaufendes Leichtmetall (35 %/78 % leichter als Aluminium/Stahl und damit leichtestes Konstruktionsmetall; Dichte 1.738 g cm^{-3}, Smp. 650 °C, Sdp. 1105 °C). Es ist von mittlerer Härte, das sich hämmern und gießen sowie leicht zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ziehen lässt. Die elektrische Leitfähigkeit beträgt etwa $^1/_3$ von der des Kupfers und etwa $^2/_3$ von der des Aluminiums. Magnesium kristallisiert in hexagonal-dichtester Kugelpackung, einem Gittertyp (»Mg-Typ«), den auch viele andere Metalle bevorzugen (vgl. S. 128).

An der Luft ist Magnesium trotz seiner großen Affinität zu Sauerstoff bei Zimmertemperatur recht haltbar, weil es sich wie Aluminium bald mit einer zusammenhängenden dünnen Oxidschutzhaut überzieht (vgl. S. 1333). Bei höherer Temperatur verbrennt es in Band- und Pulverform mit blendend weißem Licht zu Magnesiumoxid MgO und Magnesiumnitrid Mg_3N_2:

$$Mg + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow MgO + 602.1\,kJ; \quad 3\,Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 + 661.0\,kJ.$$

Von Magnesiumlicht bestrahlte Gegenstände werfen sogar im Sonnenlicht tiefe Schatten, weil auf der Erde das Magnesiumlicht intensiver ist als selbst das Sonnenlicht. Da das Licht reich an photochemisch wirksamen Strahlen ist, machte man früher von der Oxidation bei den »Blitzlichtpulvern« (Gemisch von Magnesiumpulver mit Oxidationsmitteln wie Kaliumchlorat, Kaliumpermanganat, Braunstein oder Nitraten der Lanthanoide) Gebrauch (vgl. »Vakublitz«, S. 1333).

Wegen der großen Affinität zum Sauerstoff dient Magnesium weiterhin als sehr kräftiges Reduktionsmittel; so reduziert es in der Hitze selbst so beständige Oxide wie Siliciumdioxid (S. 1099) und Boroxid (S. 1287) und so beständige Fluoride wie Uran(IV)-fluorid (S. 2336). Eine Mischung von Mg und CO_2-Schnee verbrennt beim Erhitzen unter heller Lichterscheinung zu Kohlenstoff (S. 1033); Calciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ geht beim Erhitzen mit Mg in Calciumphosphid Ca_3P_2 über, das leicht zu Phosphan PH_3 hydrolysiert (Vorprobe auf Phosphate).

Außer mit Sauerstoff und Stickstoff reagiert Magnesium mit den meisten anderen Nichtmetallen bereitwillig. So entzündet es sich in Halogenen (Bildung von MgX_2) und liefert mit Wasserstoff bei 570 °C und 200 bar MgH_2.

Verwendung, Legierungen, Magnesiumbatterie

Magnesium (Weltjahresproduktion: 500 Kilotonnenmaßstab) wird in elementarer Form als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Be, Ti (»Kroll-Prozess«, S. 1794), Zr, Hf, U aus ihren Chloriden sowie als Desoxidationsmittel in der Stahlindustrie eingesetzt. Auch nutzt man

es in der Pyrotechnik sowie in der organischen Synthese (Gewinnung von Grignard-Reagenzien, S. 1450). Bezüglich seinem Einsatz als Wasserstoff- und Energiespeicher vgl. S. 1444.

Als Leichtmetall findet es technisch jedoch hauptsächlich als Bestandteil von Legierungen Verwendung, die sich wegen ihrer kleinen Dichte besonders für den Flugzeug- und Automobilbau eignen. Einige dieser Legierungen (Magnalium, Hydronalium, Duralumin), die weniger Magnesium enthalten, haben wir bereits beim Aluminium (S. 1335) kennengelernt. Unter den zur Hauptsache aus Magnesium bestehenden Legierungen seien vor allem die »Elektronmetalle« (»Dow-Metalle«) erwähnt, Legierungen von 90 % und mehr Magnesium mit – je nach dem Verwendungszweck – Zusätzen von Aluminium, Zink, Mangan, Kupfer, Silicium, Seltenerdmetalle, die zum Unterschied vom Aluminium unempfindlich gegen alkalische Lösungen und Flusssäure sind, im Vergleich zu Eisen eine Massenersparnis von über 80 %, gegenüber Duralumin eine solche von 20–40 % ermöglichen und leicht verarbeitet werden können. Durch Beizen in einem salpetersauren Alkalidichromat-Bad kann man sie mit einem gegen atmosphärischen Angriff schützenden gelben Überzug versehen. Legierungen von 98 % Magnesium und 2 % Mangan sind gegen Wasser praktisch dauerbeständig. Man verwendet die Dow-Metalle u. a. für Motorenblöcke, Flugzeugrümpfe und -fahrgestelle, Raketen- und andere Konstruktionsteile (Laufgitter, Dockplanken, Schaufeln, Ladeplattformen).

Die hohe Reduktionskraft von Magnesium ($Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2e^-$; $E^\circ = -2.356$ V), verbunden mit dessen geringem Gewicht, vergleichsweise kleinem Preis und hoher Umweltfreundlichkeit machen das Element zu einem aussichtsreichen Kandidaten für die Anode einer – im nichtwässerigen System zu betreibenden – wiederaufladbaren Magnesium-Batterie (»Magnesium-Akkumulator«; vgl. S. 260). Sie kann nach vorläufigen Studien mit einer Mo_3S_4-Kathode und einem Elektrolyten, der in Tetrahydrofuran gelöste Magnesium-Salze wie $Mg(AlCl_3R)_2$ bzw. $Mg(AlCl_2R_2)_2$ (R = Et, Bu) enthält, betrieben werden: Anodenvorgang: $x\,Mg \rightleftharpoons x\,Mg^{2+} + x\,e^-$; Kathodenvorgang: $Mo_3S_4 + x\,Mg^{2+} + 2x\,e^- \rightleftharpoons Mg_xMo_3S_4$ (die Vorgänge sind im höchsten Maße reversibel und erfolgen äußerst rasch; Spannung zwischen 1–1.3 V; Energiedichte ca. 135 W h kg^{-1}; betreibbar zwischen –20 bis +80 °C; elektrochemisches Fenster > 2.5 V).

Magnesium in Verbindungen

Magnesium kommt in seinen Verbindungen mit elektronegativen Bindungspartnern wie Beryllium praktisch ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vor (z. B. MgH_2, MgF_2, $MgH_2O_6^{2+}$, MgO, Mg_3N_2). Es bestehen jedoch Hinweise für die Bildung niedrigwertigen Magnesiums, z. B. bei Elektrolysen von Natriumsalzen an Magnesiumelektroden.

Die wichtigsten Koordinationszahlen des Magnesiums sind sechs (in der Regel oktaedrisches Mg wie in $(MgCl_2)$, $Mg(NH_3)_6^{2+}$, $[Mg(OH)_2]_x$, $(MgS)_x$) und – seltener – vier (in der Regel tetraedrisches Mg wie in $RMgBr \cdot 2\,OEt_2$). Magnesium betätigt aber auch andere Koordinationszahlen wie eins (z. B. in gasförmigem MgO), zwei (linear in $Mg[C(SiMe_3)_3]_2$), drei (trigonal-planar in $[RMgNR_2]_2$), fünf (trigonal-bipyramidal in $MeMgBr \cdot 3$ THF, quadratisch-pyramidal in $Mg(OAsMe_3)_5^{2+}$), acht (z. B. in Et_2Mg (18-Krone-6), $[CpMgMe(OEt_2)_2]_2$), zehn (z. B. in $MgCp_2$) oder sieben und neun (beide Koordinationszahlen nebeneinander in $Mg(Indenyl)_2$).

Vergleich von Magnesium und Beryllium. Die unterschiedlichen Eigenschaften von Beryllium und Magnesium sind wie im Falle des Elementpaars Lithium/Natrium auf die Vergrößerung des Radius und Verkleinerung der Elektronegativität der Metalle in ihren Verbindungen beim Übergang von Be zu Mg zurückzuführen. Magnesium nimmt in dieser Beziehung eine Mittelstellung zwischen Beryllium einerseits und den – untereinander sehr ähnlichen – Elementen Calcium bis Radium andererseits ein.

So erhöht sich – bedingt durch den wachsenden Radius der Erdalkalimetall-Ionen – die Koordinationszahl in Richtung Be, Mg, Ca. Dies macht sich etwa in einer unterschiedlichen Hydratation der Ionen ($Be(H_2O)_4^{2+}$, $Mg(H_2O)_6^{2+}$, $Ca(H_2O)_8^{2+}$) und in den verschiedenen Strukturen analog zusammengesetzter Erdalkalimetallverbindungen (z. B. $BeF_2/MgF_2/CaF_2$

mit Quarz/Rutil/Fluorit-Struktur) bemerkbar. In gleicher Richtung sinkt – bedingt durch den wachsenden Radius und die abnehmende Elektronegativität – die deformierende Wirkung der Erdalkalimetall-Ionen hinsichtlich ihrer Bindungspartner. Als Folge hiervon erniedrigt sich in Richtung BeX_2, MgX_2, CaX_2 usw. der kovalente und erhöht sich der elektrovalente Bindungscharakter der MX-Bindungen. Demgemäß ist $Mg(OH)_2$ basischer als $Be(OH)_2$ (noch basischer verhält sich $Ca(OH)_2$) und bildet daher nur mit stärksten Basen »Magnesate« (z. B. $Ba_2[Mg(OH)_6]$), wohl aber leicht Salze mit dem Mg^{2+}-Kation. Umgekehrt reagiert das in wässeriger Lösung hydratisierte Magnesium-Ion $Mg(H_2O)_6^{2+}$ nicht merklich sauer, während das entsprechende Beryllium-Ion $Be(H_2O)_4^{2+}$ leicht H^+-Ionen abspaltet und daher in wässeriger Lösung deutlich sauren Charakter aufweist. Andererseits bewirkt die Abnahme der deformierenden Wirkung der Erdalkalimetall-Ionen in Richtung Be^{2+} bis Ra^{2+} eine Erhöhung der thermischen Stabilität der Salze mit Oxosäuren (Sulfate, Nitrate, Carbonate; vgl. S. 1469) und eine Abnahme der Stabilität von Komplexen mit einfachen Liganden. BeF_2 ist wegen der hohen Stabilität von $BeF_2(H_2O)_2$ in Wasser etwa über zwanzigtausendmal löslicher als CaF_2 (insgesamt sind Erdalkalimetallsalze unlöslicher als entsprechende Alkalimetallsalze). Auch lassen sich hydratisierte Magnesium-Ionen leichter als hydratisierte Beryllium-Ionen entwässern. Bei Mg-Salzen sehr starker Säuren ist das $Mg(H_2O)_6^{2+}$-Ion noch vergleichsweise stabil; daher wirkt z. B. Magnesiumperchlorat $Mg(ClO_4)_2$ als ausgezeichnetes Trockenmittel. Bezüglich der Schrägbeziehung Li/Mg vgl. S. 1485.

Magnesium-Ionen Wie erwähnt existiert Magnesium in Form von Kationen Mg^{2+}. Allerdings weisen die MgX-Bindungen in Salzen MgX_2 deutliche Kovalenzanteile auf. Verbindungen mit Anionen des Magnesiums sind bisher unbekannt.

2.2 Anorganische Verbindungen des Magnesiums

Wasserstoffverbindungen des Magnesiums

Darstellung. In weniger reaktiver, makrokristalliner Form ist MgH_2, der »Grundkörper der Magnesiumdiorganyle MgR_2«, aus den Elementen bei 500 °C und 200 bar, in hochreaktiver, mikrokristalliner Form (»aktiviertes MgH_2«) durch katalytische Hydrierung von Magnesium in Tetrahydrofuran (THF) bei 20–65 °C und 1–80 bar (Katalysator = Anthracen + $TiCl_4$, $CrCl_3$ oder $FeCl_2$) zugänglich:

$$Mg + H_2 \longrightarrow MgH_2 + 74\,kJ; \quad MgEt_2 \longrightarrow MgH_2 + 2\,C_2H_4.$$

Die als »Grundkörper der Grignardverbindungen RMgX« aufzufassenden Magnesiumhalogenidhydride HMgX (X = Cl, Br) lassen sich andererseits in THF durch katalytische Hydrierung von Magnesium bei 0 °C und Normaldruck in Gegenwart von Magnesiumdihalogenid oder durch Umsetzung von Magnesiumdihydrid mit -dihalogenid gewinnen:

$$Mg + H_2 + MgX_2 \longrightarrow 2\,HMgX; \quad MgH_2 + MgX_2 \rightleftharpoons 2\,HMgX.$$

Das farblose HMgCl kristallisiert aus THF als Addukt $[HMgCl \cdot THF]_2$ (Struktur nach schwingungsspektroskopischen Untersuchungen: $(THF)ClMg(\mu\text{-}H)_2MgCl(THF)$ mit brückenständigen H-Atomen ($KZ_H = 2$); HMgBr ist nur in THF-Lösung dismutationsstabil).

Eigenschaften. MgH_2 stellt einen weißen, festen, nichtflüchtigen, in organischen Medien unlöslichen Körper (Rutil-Struktur; $KZ_H = 3$) mit sehr polaren Bindungen dar, dessen Dichte (1.45 g cm^{-3}) geringer ist als die von Mg (1.74 g cm^{-3}).

Magnesiumdihydrid reagiert mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung und ist je nach Herstellungsart an Luft beständig oder selbstentzündlich (aktiviertes MgH_2). Bei erhöhter Temperatur zerfällt es in die Elemente ($p_{H_2} = 1$ atm bei 284 °C), wobei katalytisch erzeugtes MgH_2 in pyrophores, für die »H_2-Speicherung« geeignetes Magnesium übergeht.

An 1-Alkene vermag sich aktiviertes MgH_2 in Gegenwart von Anthracen/$TiCl_4$ unter »Hydromagnesierung« anzulagern (vgl S. 1451). Mit Kaliumhydrid bildet es ein Trihydridomagnesat $KMgH_3$. Magnesiumdihydrid bildet darüber hinaus Mischhydride mit Boran (Magnesiumboranat $Mg(BH_4)_2 = MgH_2 \cdot 2\,BH_3$; Smp. 320 °C) bzw. mit Alan (Magnesiumalanat $Mg(AlH_4)_2 = MgH_2 \cdot 2\,AlH_2$; Smp. 140 °C, Zers.), die man durch Umsetzung von Magnesiumdiethyl mit Diboran bzw. von Magnesiumdibromid mit Lithiumalanat gewinnt:

$$3\,MgR_2 + 4\,B_2H_6 \longrightarrow 3\,Mg(BH_4)_2 + 2\,BR_3; \quad MgBr_2 + 2\,LiAlH_4 \longrightarrow Mg(AlH_4)_2 + 2\,LiBr.$$

Verwendung. Katalytisch gewonnenes »aktiviertes Magnesiumdihydrid« kann u. a. als Trockenmittel ($MgH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Mg(OH)_2 + 2\,H_2$), als Reduktionsmittel (Gewinnung von Metallen bzw. Metallhydriden aus Metallhalogeniden, -oxiden, von CH_4 aus CO, CO_2 usw.; vgl. CaH_2), zur Herstellung von löslichen Magnesiumhalogenidhydriden (Reaktion mit MgX_2) bzw. von Magnesiumdialkylen (Reaktion mit 1-Alkenen) genutzt werden.

Für die im Falle einer Wasserstoffenergiewirtschaft erforderliche H_2-Speicherung eignet sich insbesondere das durch thermische Zersetzung von aktiviertem MgH_2 erhältliche Magnesium, da es Wasserstoff bei leicht erhöhter Temperatur rasch aufnimmt und wieder abgibt. Es vermag mehr Wasserstoff (7.66 Gew.-%) als alle bisher bekannten Speicher (1–3 Gew.-%) aufzunehmen, sodass die mit Magnesium erzielbare Energiedichte (9000 kJ kg^{-1}) sehr hoch ist (Beladung größer als in flüssigem Wasserstoff). Ein Nachteil stellt allenfalls die hohe Dissoziationstemperatur dar (ein H_2-Druck von 1 atm wird im Falle des »Niedertemperaturspeichers« $LaNi_5$ bei 20 °C, im Falle des »Hochtemperaturspeichers« MgH_2 bei 284 °C erreicht). Von Vorteil ist andererseits die Unempfindlichkeit gegenüber Spuren gasförmiger Verunreinigungen wie O_2, CO, CO_2, NH_3, H_2O (die H_2-Aufnahme von $LaNi_5$ wird in Anwesenheit letzterer Verunreinigung behindert).

Schließlich eignet sich aktiviertes MgH_2 als Wärmespeicher, weil MgH_2 unter Aufnahme von Wärme (z. B. aus Industrieabgasen) in die Elemente gespalten wird ($74\,kJ + MgH_2 \rightleftharpoons Mg + H_2$). Die so in Form von chemischer Energie gespeicherte Wärme ist durch Vereinigung von Mg und H_2 zu MgH_2 wieder erhältlich.

Halogenverbindungen des Magnesiums

Magnesiumdichlorid $MgCl_2$. Die Gewinnung von $MgCl_2$, das in der Natur in Form von »Carnallit« $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ in den Kaliumsalzlagerstätten vorkommt, erfolgt in der Technik durch Eindampfen der Endlaugen der Kaliumchlorid-Gewinnung (S. 1511) als Hexahydrat $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ oder – bei stärkerem Eindampfen – als wasserärmeres Produkt (vgl. hierzu auch MgO-Darstellung). Wasserfrei entsteht es durch Entwässern bei 300 °C im HCl-Strom. Aus Meerwasser erhält man das Dichlorid nach einem Verfahren von Dow-Chemical durch Umsetzen des zunächst mit Kalkmilch gefällten Dihydroxids mit Salzsäure (Eindampfen der $MgCl_2$-Lösung nach Abtrennung von mitgelöstem Ca^{2+} als unlösliches Sulfat).

Eigenschaften, Struktur. Das wasserfreie Magnesiumdichlorid bildet eine blättrig-kristalline Masse, die bei 714 °C zu einer wasserhellen, den elektrischen Strom leitenden, leicht beweglichen Flüssigkeit schmilzt (vgl. Tab. 17.2). Der Schichtenstruktur des Magnesiumchlorids $MgCl_2$ ($CdCl_2$-Struktur) liegt eine kubisch-dichteste Packung von Cl^--Ionen zugrunde, in der jede zweite Oktaederlücken-Schicht mit Mg^{2+}-Ionen besetzt ist, entsprechend einem Schichtenaufbau $\cdots Cl^-Mg^{2+}Cl^-Cl^-Mg^{2+}Cl^-\cdots$. Ein Schichtentripel $Cl^-Mg^{2+}Cl^-$ gibt in Abb. 17.11a wieder, aus welcher die Kantenverknüpfung der $MgCl_2$-Oktaeder hervorgeht ($KZ_{Mg} = 6$). Andere Verbindungen, die wie $MgCl_2$ mit $CdCl_2$-Struktur kristallisieren, sind z. B. $MnCl_2$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, NiI_2, $CdBr_2$, $ZnCl_2$ und $ZnBr_2$.

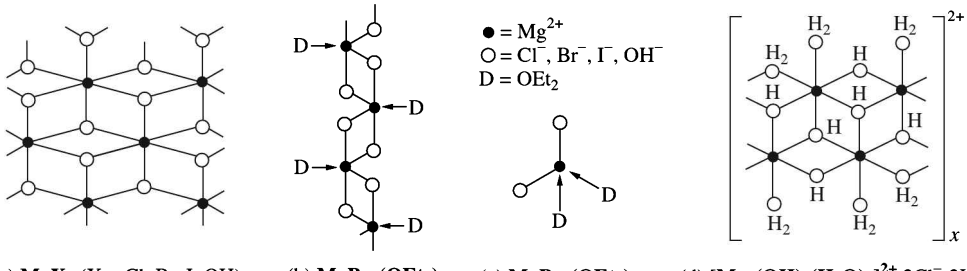
Magnesiumchlorid ist sehr »hygroskopisch« (vgl. Anm.[8], S. 1518) und bildet eine Reihe kristalliner Hydrate $MgCl_2 \cdot n\,H_2O$ mit n = 12/8/6/4/2: stabil bis −16.4/−3.4/116.7/181/ca. 300 °C (vgl. S. 233). Seine Gegenwart im Kochsalz bewirkt dessen Feuchtwerden an der Luft. Will man

eine kostspielige Reinigung des Kochsalzes durch Umlösen umgehen, so mischt man dem Salz zur Vermeidung des Feuchtwerdens Na_2HPO_4 zwecks Bindung des $MgCl_2$ als $MgHPO_4$ bei.

Die wässerige Lösung von $MgCl_2$ (Bildung von $Mg(H_2O)_6^{2+}$) reagiert neutral. Seine Neigung zur Hydrolyse ist also geringer als beim $AlCl_3$. Beim Eindampfen der Lösung entweicht Chlorwasserstoff:

$$MgCl_2 + HOH \rightleftharpoons Mg(OH)Cl + HCl\,.$$

Dementsprechend lässt sich das »Hexahydrat« $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ auch nur in einer Chlorwasserstoffatmosphäre unzersetzt entwässern (zum Unterschied davon gibt Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ sein Kristallwasser ohne Zersetzung ab). Ammoniak wird von $MgCl_2$ unter Bildung eines leicht dissoziierenden »Hexaammoniakats« $[Mg(NH_3)_6]Cl_2$ absorbiert. Chloride mit großem Kation (z. B. NEt_4Cl) vereinigen sich mit $MgCl_2$ unter Bildung von Chlorokomplexen $[MgCl_4]^{2-}$. Mit Donoren wie Ethern, Aldehyden, Ketonen erfolgt – wie auch im Falle von $MgBr_2$ – Adduktbildung. Im – kommerziell erhältlichen – Etherat $MgBr_2(OEt_2)$ sind hierbei gemäß Abb. 17.11b pentagonale $MgBr_4(OEt_2)$-Bipyramiden (OEt_2 in äquatorialer Stellung) über Kanten zu Ketten verknüpft ($KZ_{Mg} = 5$), während Etherate $MgBr_2(OEt_2)_2$ sowie $MgBr_2(THF)_4$ Inselmoleküle ausbilden, in welchen Mg^{2+} tetraedrisch von Br^- und OEt_2 (Abb. 17.11c) bzw. oktaedrisch von 2 Br^- und 4 THF koordiniert vorliegt ($KZ_{Mg} = 4$ bzw. 6).



(a) **MgX_2** (X = Cl, Br, I, OH) (b) **$MgBr_2(OEt_2)$** (c) **$MgBr_2(OEt_2)_2$** (d) **$[Mg_4(OH)_6(H_2O)_6]^{2+}$** $2Cl^- \cdot 2H_2O$ ≙ **$[Mg_2(OH)_3(H_2O)_3]^+$** $Cl^- \cdot H_2O$

Abb. 17.11 Strukturen von MgX_2 (X = Cl, Br, I), $MgBr_2(OEt_2)$, $MgBr_2(OEt_2)_2$, $Mg(OH)_2$ (»Brucit«) und $Mg_2(OH)_3Cl \cdot 4\,H_2O$.

Verwendung. Die Hauptmenge an Magnesiumdichlorid (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) wird zur elektrolytischen Darstellung von Magnesium genutzt (s. oben), ein weiterer Teil dient in Verbindung mit MgO als Sorelzement (S. 1448) in der Bauindustrie. Es wird ferner bei der Granulierung von Düngemitteln eingesetzt sowie in der Zucker- und Erdölindustrie.

Magnesiumdifluorid, -dibromid, -diiodid MgX_2 (vgl. Tab. 17.2). Farbloses MgF_2 (gewinnbar aus $MgCO_3$ und HF) kristallisiert zum Unterschied von BeF_2 (SiO_2-Struktur; 4 : 2 Koordination) und CaF_2 (Fluorit-Struktur; 8 : 4-Koordination) mit Rutil-Struktur (6 : 3-Koordination). Es ist in Wasser anders als BeF_2 nur wenig löslich (0.076 g pro Liter) und bildet mit Alkalimetallfluoriden Fluorokomplexe MgF_3^- (Perowskit-Struktur) und MgF_4^{2-}, die nur im Kristall, nicht in Lösung beständig sind. $MgBr_2$ und MgI_2 (jeweils CdI_2-Struktur; vgl. Abb. 17.11a) lassen sich analog $MgCl_2$ durch Entwässern von Hydraten (gewinnbar durch Eindampfen wässeriger Lösungen) im HBr- bzw. HI-Strom als äußerst hygroskopische Feststoffe gewinnen.

Chalkogenverbindungen des Magnesiums

Die Darstellung von Magnesiumoxid MgO, der wichtigsten Mg-Verbindung neben $MgCO_3$ (s. unten), erfolgt in der Technik durch Glühen (»Calcinieren«) von natürlich vorkommendem

Magnesit $MgCO_3$ oder Dolomit $MgCa(CO_3)_2$ (bei 540 °C erreicht der Partialdruck von $MgCO_3$ 1 Atmosphäre; vgl. S. 1469):

$$MgCO_3 \longrightarrow MgO + CO_2; \quad MgCa(CO_3)_2 \longrightarrow MgO + CaO + 2\,CO_2\,.$$

Darüber hinaus gewinnt man es durch thermische Entwässerung von Magnesiumdihydroxid $Mg(OH)_2$, das technisch seinerseits durch Versetzen wässeriger Lösungen von Magnesiumdichlorid $MgCl_2$ (aus den Endlaugen der Kalisalzverarbeitung, aus Meerwasser und Salzsolen) mit gebranntem oder gelöschtem Kalk CaO oder $Ca(OH)_2$ als Niederschlag erhalten wird:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Mg(OH)_2 + CaCl_2; \quad Mg(OH)_2 \longrightarrow MgO + H_2O\,.$$

In analoger Weise beseitigt man das beim Calcinieren von Dolomit neben MgO entstehende CaO durch Auflösen des Oxidgemischs in Wasser und Austausch der Ca^{2+}- gegen Mg^{2+}-Ionen (Versetzen von gebildetem $Mg(OH)_2/Ca(OH)_2$ mit Meerwasser).

Die schwereren Magnesiumchalkogenide, Magnesiumsulfid MgS (NaCl-Struktur), Magnesiumselenid MgSe (NaCl-Struktur) und Magnesiumtellurid MgTe (Wurtzit-Struktur), lassen sich aus den Elementen bei erhöhter Temperatur gewinnen (reines MgS erzeugt man auch aus $MgCl_2$ und H_2S bei 1050 °C). Von Wasser werden sie anders als die Berylliumchalkogenide rasch hydrolysiert.

Eigenschaften, Strukturen. Durch Calcinieren von $MgCO_3$ oder $Mg(OH)_2$ bei 600–1000 °C erhält man ein weißes, lockeres, reaktionsfähiges, mit Wasser »abbindendes«, pulverförmiges Magnesiumoxid (»kaustische«, »chemische« oder »gebrannte Magnesia«; MAK-Wert = 6 mg Feinstaub pro m^3), bei 1700–2000 °C eine mit Wasser nicht mehr abbindende Masse (»Sintermagnesia«) und bei 2800–3000 °C im elektrischen Lichtbogenofen eine Magnesiumoxidschmelze, die zu totgebrannter »Schmelzmagnesia« (Smp./Sdp. 2832/3600 °C) erstarrt.

Magnesiumhydroxid ist in Wasser nur wenig löslich und fällt daher ganz allgemein beim Versetzen von Magnesium-Salzlösungen mit Basen aus: $Mg^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Mg(OH)_2$ (die Löslichkeit von $M(OH)_2$ wächst in der Reihe $Be(OH)_2/Mg(OH)_2/Ca(OH)_2/Sr(OH)_2/Ba(OH)_2$: $L = 2.5 \cdot 10^{-19}/1.5 \cdot 10^{-12}/3.9 \cdot 10^{-6}/4.2 \cdot 10^{-4}/4.3 \cdot 10^{-3}$). Bei Verwendung von Ammoniak als Base ist die Fällung wegen der geringen Hydroxidionen-Konzentration des wässerigen Ammoniaks unvollständig. In Ammonium-Salzlösungen löst sich Magnesiumhydroxid leicht, weil die Ammonium-Ionen die Hydroxid-Ionen abfangen ($NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 + H_2O$), sodass die zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes L erforderliche Konzentration c_{OH^-} nicht erreicht wird. Dementsprechend bildet sich auch bei der Zusammengabe von Magnesiumsalzlösungen und Ammoniak in Gegenwart genügender Mengen Ammoniumsalz kein $Mg(OH)_2$-Niederschlag (vgl. »Magnesiamixtur« beim Nachweis von Phosphat als Magnesium-ammonium-phosphat, S. 912). Als zweiwertige starke Base bildet Magnesiumhydroxid mit Säuren basische und normale Salze. In Alkalilaugen ist es als rein basisches Hydroxid (Unterschied gegenüber $Be(OH)_2$) nicht löslich. In erhöhtem Maße gilt dies für die noch stärkeren homologen Basen $Ca(OH)_2$ bis $Ra(OH)_2$.

In der Natur kommt das »Magnesiumhydroxid« $Mg(OH)_2$ gelegentlich als blättchenförmiger hexagonaler Brucit vor. Der Kristall (CdI_2-Struktur) besteht aus einer hexagonal-dichtesten Packung von OH^--Ionen, in der jede zweite Oktaederlücken-Schicht mit Mg^{2+}-Ionen besetzt ist, entsprechend einem Schichtenaufbau $\cdots HO^-Mg^{2+}OH^-OH^-Mg^{2+}OH^-\cdots$ (ein Schichtentripel $HO^-Mg^{2+}OH^-$ gibt Abb. 17.11a wieder; die Spaltung erfolgt leicht zwischen den gleichnamig geladenen OH^--Schichten). Im CdI_2-Typ kristallisieren u. a. $MgBr_2$, MgI_2, $Ca(OH)_2$, CaI_2, $Cd(OH)_2$, PbI_2, SnS_2, TiS_2, ZrS_2, $Mn(OH)_2$, MnI_2, $FeBr_2$, FeI_2, $Fe(OH)_2$, $Co(OH)_2$, $CoBr_2$, CoI_2, $Ni(OH)_2$, $NiBr_2$. »Magnesiumoxid« MgO kristallisiert wie CaO, SrO und BaO und zum Unterschied von BeO (Wurtzit-Struktur) mit der ionischen NaCl-Struktur.

Verwendung. Die chemische Magnesia (Weltjahresproduktion einschließlich anderer MgO-Sorten: Zig Megatonnenmaßstab) wird u. a. in der Bauindustrie zur Mörtelbereitung (S. 1477),

in der Medizin als mildes Neutralisationsmittel (»Magnesia usta«) und in Archiven zur Entsäuerung von Beständen genutzt. Sintermagnesia findet zur Herstellung hochfeuerfester Steine (»Magnesiasteine«, z. B. für die Auskleidung metallurgischer Öfen zur Stahlerzeugung oder als Wärmespeichermaterial) Verwendung. Auch Laboratoriumsgeräte (Rohre, Tiegel, Schiffchen) werden aus Sintermagnesia (»Magnesiumoxid-Keramik«; »Periklas«) gewonnen. Schmelzmagnesia[3] dient in der Elektrowärmeindustrie als Isoliermaterial.

Das durch Austausch einiger Mg^{2+}- gegen Al^{3+}- und CO_3^{2-}-Ionen in Brucit (Abb. 17.12a) erhältliche, wasserunlösliche Produkt $Mg_{1-x}Al_x(OH)_2(CO_3)_{x/2} \cdot n\,H_2O$ ($x \leq \frac{1}{3}$) wird als Schichtgitter-Antacidum (»Talcit«, »Hydrotalcit«) zur Neutralisation der Magensäure (»Sodbrennen«) genutzt. Talcit bindet darüber hinaus auch Pepsin und Gallensäure, die ebenfalls magenschädigend wirken. Durch Ersatz von Mg^{2+} durch Kationen wie Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, von M^{3+} durch Kationen wie Fe^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Bi^{3+}, Ce^{3+} und von CO_3^{2-} durch Anionen wie SO_4^{2-}, Cl^-, CHO_2^-, $CH_3CO_2^-$, $MeSO_3^-$ erhält man Produkte, die in der Technik vielseitig zur Beseitigung bzw. Neutralisation von Säuren bzw. als Ersatz für homogene basische Katalysatoren eingesetzt werden.

Mischungen von Magnesiumoxid und konzentrierter Magnesiumchloridlösung erhärten steinartig unter Bildung basischer Chloride (»Magnesia-Zement«, »Sorelzement«, »Magnesitbinder«) vom Typus $MgCl_2 \cdot 3\,Mg(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$, deren Struktur (Abb. 17.11d) sich von der des Magnesiumdihydroxids $Mg(OH)_2$ (Abb. 17.11a) ableitet (durch Chlorid Cl^- verknüpfte kationische Doppelketten der Formel $[Mg_2(OH)_3(H_2O)_3]^+$):

Sie werden – unter Zumischung neutraler Füllstoffe (Sägemehl, Holzschliff, Korkgrieß, Asbest, Schamottemehl, Kieselgur) und Farben – zur Herstellung künstlicher Steine und fugenloser Fußböden (»Steinholz«, »Xylolith«, »Kunstmarmor«) sowie von künstlichem Elfenbein (Kunstgegenstände, Billardkugeln, Knöpfe) verwendet. Da sie nicht wasserbeständig sind (also keine Zemente im strengen Sinne darstellen; S. 1478) eignen sie sich nur zur Verarbeitung in Innenräumen. Außer mit $MgCl_2$ bildet MgO auch mit $MgSO_4$ eine steinharte Masse, die zur Herstellung von Leichtbauplatten (»Heraklith«) dient.

Sonstige einfache Magnesiumverbindugen

Unter den Stickstoffverbindungen bildet sich das Magnesiumnitrid Mg_3N_2 aus den Elementen bei 300 °C ($\Delta H_f = -461\,kJ\,mol^{-1}$). Es wird von Wasser und Säuren rasch zu $Mg(OH)_2$ und NH_3 zersetzt und lässt sich mit Li_3N in den Nitridokomplex LiMgN verwandeln. Man kennt darüber hinaus noch das stickstoffreichere Nitrid $MgN_6 = Mg(N_3)_2$ (gewinnbar aus MgR_2 und HN_3). Magnesiumcarbid Mg_2C_3, das bei der Pyrolyse von »Magnesiumacetylid« MgC_2 (S. 1021) gemäß $2\,MgC_2 \longrightarrow Mg_2C_3 + C$ entsteht, ist neben Li_4C_3 das einzige Carbid, das bei der Hydrolyse Propin $HC{\equiv}C{-}CH_3$ ergibt. Bezüglich der Struktur der aus den Elementen zugänglichen Magnesiumboride Mg_nB_m (MgB_2, MgB_4, MgB_6, MgB_{12}), vgl. S. 1222 . MgB_2 hydrolysiert unter Bildung von Boranen (u. a. B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_5H_{11}, B_6H_{10}, $B_{10}H_{14}$). Bezüglich der schweren Magnesiumpentelide, -tetrelide und -trielide vgl.S. 861, 1068, 1384.

Magnesiumsalze von Oxosäuren

In der Natur findet sich Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ als Dolomit (Perlspat, Braunspat) $MgCa(CO_3)_2$ und als Magnesit (Talkspat, Bitterspat) $MgCO_3$. Man gewinnt es meist durch Abbau von Lagerstätten im Tagebau. In wässeriger Lösung bildet es sich aus Magnesium- und

[3] Außer Magnesiumoxid MgO (Smp. 2832 °C) und dem früher (S. 1099 bzw. 1160) schon erwähnten Siliciumdioxid (»Sinterquarz«) SiO_2 (Smp. 1705 °C) und Aluminiumoxid (»Sinterkorund«) Al_2O_3 (Smp. 2323 °C) dienen auch andere hochschmelzende Oxide zur Herstellung hochfeuerfester und chemisch widerstandsfähiger Laboratoriumsgeräte, z. B. Berylliumoxid BeO (Smp. 2507 °C), Zirconiumdioxid ZrO_2 (Smp. 2710 °C) und Thoriumdioxid ThO_2 (Smp. 3390 °C) sowie Mischoxide wie Spinell $MgO \cdot EAl_2O_3$ (Smp. 2135 °C) und Zirconiumsilicat $ZrO_2 \cdot ESiO_2$ (Smp. 2550 °C). Die Geräte sind als »Degussit-Geräte« im Handel.

Carbonat-Ionen nur bei genügendem Überschuss an freier Kohlensäure. Andernfalls entsteht basisches Magnesiumcarbonat $Mg(OH)_2 \cdot 4\,MgCO_3 \cdot 4\,H_2O$ als weißes lockeres Pulver. Magnesiumsulfat $MgSO_4$ kommt als Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und als Bittersalz $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (Magnesiumvitriol) sowie in Form von Doppelsalzen wie $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$ (Kainit) und $K_2Mg_2(SO_4)_3$ (Langbeinit) vor und wird als Nebenprodukt der Kaliindustrie oder durch Umsetzen von $MgCO_3$ bzw. $Mg(OH)_2$ mit H_2SO_4 gewonnen.

Das »Bittersalz« $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$ schmeckt widrig bitter und verliert bei 150 °C 6 mol Wasser, das siebente erst oberhalb von 200 °C. Hierin verhält es sich analog wie die Sulfate des Zinks, Mangans, Eisens, Nickels und Cobalts, die mit ihm isomorph sind. Dies bestätigt, dass die »Vitriole« $M^{II}SO_4 \cdot 7\,H_2O$ die Konstitution $[M(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ besitzen, wobei das zum Sulfat-Ion gehörende Wassermolekül durch Wasserstoffbrücken (S. 173) gebunden wird. Analoges gilt für die Vitriole der Zusammensetzung $M^{II}SO_4 \cdot 5\,H_2O$ (M z. B. = Cu oder Mn), denen die Konstitution $[M(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$ zukommt (S. 1704). Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bilden die Vitriole Doppelsulfate des Typus $M^{I}_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, die untereinander ebenfalls isomorph sind.

Verwendung. »Magnesiumcarbonat« (Weltjahresproduktion: Zigmegatonnenmaßstab) findet hauptsächlich als Füllstoff für Kautschuk, Papier, Kunststoffe, Druckfarben, Lacke, darüber hinaus als Wärmeisoliermaterial Verwendung. Basisches $MgCO_3$ dient in Form von »Magnesia alba« (»Magnesia carbonica«, »Hydromagnesit«) in der Medizin als mildes Neutralisationsmittel zur Beseitigung überschüssiger Magensäure. Es wird auch zur Herstellung von Pudern, Zahn- und Putzpulvern genutzt und dem Kochsalz zur Verhinderung des Zusammenbackens zugesetzt. »Magnesiumsulfat« (Weltjahresproduktion: mehrere Megatonnen) wird hauptsächlich als Düngemittel eingesetzt und dient auch zur Herstellung von Sulfaten (Natrium-, Kalium- sowie Kaliummagnesiumsulfat). Es findet außerdem in der Zellstoff- und Textilindustrie, zur Herstellung von feuerfesten Baumaterialien und von Futtermitteln sowie als Motorenöladditiv Verwendung. In der Medizin setzt man es als Abführmittel ein.

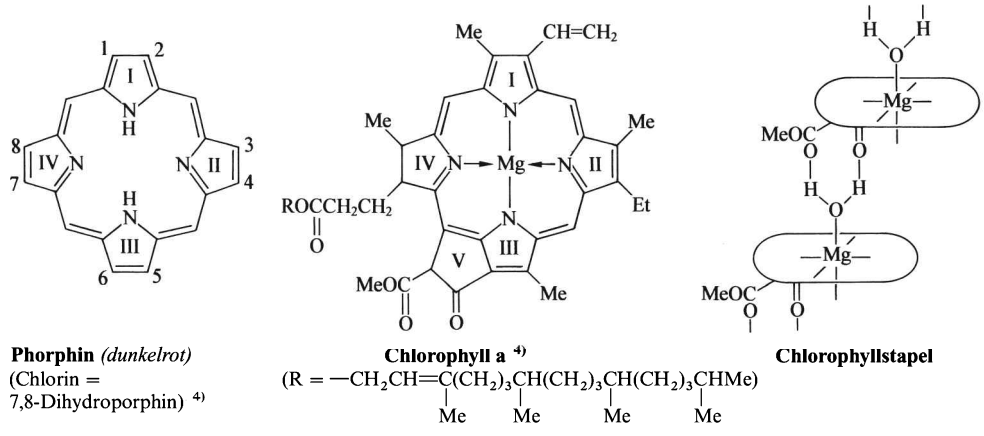
Magnesiumkomplexe, Magnesium in der Biosphäre

Zweiwertiges Magnesium besitzt, ähnlich wie zweiwertiges Beryllium, ein hohes Komplexbildungsvermögen hinsichtlich einzähniger und mehrzähniger Liganden. Erwähnenswert sind außer den weiter oben behandelten Halogeno-, Aqua-, Ether- und Ammin-Komplexen insbesondere Komplexe mit »Ethylendiamintetraacetat« ($EDTA^{4-}$) und verwandten Liganden, deren Bildung zu »komplexometrischen Titrationsbestimmungen« von Magnesium genutzt werden (Näheres S. 1568), und Komplexe mit »Porphyrinen«, »Proteinen«, »Enzymen«, welche in lebenden Organismen »Biologische Funktionen« z. B. in Zusammenhang mit der Photosynthese, der Weiterleitung von Nervenimpulsen, der Muskelkontraktion, des Kohlenhydratmetabolismus vorkommen.

Magnesium in der Biosphäre. Die als Photosynthese grüner Pflanzen bekannte, durch Licht bewirkte endotherme Fixierung von CO_2 zu Kohlenhydraten unter Freisetzen von elementarem Sauerstoff (»Kohlendioxid-Assimilation«, S. 558):

$$2814\,kJ + 6\,CO_2 + 6\,H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2$$

nimmt ihren Anfang in den Photorezeptoren der grünen Pflanzenpigmente, die man als »Chlorophylle« (»Blattgrün«) bezeichnet (von griech. chloros = grün und phyllon = Blatt). Letztere stellen Komplexe des Magnesiums mit makrocyclischen Liganden dar, die sich vom »Chlo-



Phorphin *(dunkelrot)* (Chlorin = 7,8-Dihydroporphin) [4)]

Chlorophyll a [4)]
(R = —CH_2CH=$C(CH_2)_3CH(CH_2)_3CH(CH_2)_3CHMe$)
Me Me Me Me

Chlorophyllstapel

Abb. 17.12 Porphin (von griech. porphyros = violett), Chlorin, Chlorophylle und Chlorophyllstapel (Porphine, Chlorine = Substitutionsprodukte von Porphin, Chlorin).

rin«[4], einem Dihydroderivat des »Porphins«, ableiten (Abb. 17.12). Magnesium ist hierbei ca. 0.4 Å oberhalb der Ebene der 4 Stickstoffatome der Chlorinliganden lokalisiert. Auch sind zwei weitere Liganden – meist Wassermoleküle – mit Mg^{2+} verknüpft und die Chlorophyllmoleküle übereinander gestapelt (die Moleküle werden z. B. durch H-Brücken zwischen $Mg(OH_2)$ und den Sauerstoffatomen des Pentanonrings V zusammengehalten; vgl. Abb. 17.12).

Der Prozess der CO_2-Assimilation, an dem neben Chlorophyllen auch – im Dunkeln wirkende – mangan-, eisen-, und kupferhaltige Komplexe beteiligt sind, ist von Malvin Calvin (Nobelpreis 1961) eingehend studiert worden. Hiernach besteht die Funktion der Chlorophylle darin, elektromagnetische Lichtenergie (Photonen im sichtbaren Wellenlängenbereich 680–700 nm) zu absorbieren (elektronische Molekülanregung), um diese dann im Zuge von Redoxprozessen auf andere chemische Systeme (ATP, NADP) zu übertragen, welche sie in Form chemischer Energie speichern und für die CO_2-Assimilation nutzen. Die Magnesium-Ionen halten hierbei die lichtabsorbierenden Chlorine in starren Stapelpositionen (kein Energieverlust durch thermische Schwingungsanregungen) und erhöhen damit auch die Geschwindigkeit für den Übergang des kurzlebigen angeregten Singulettin den längerlebigen Triplett-Molekülzustand.

2.3 Organische Verbindungen des Magnesiums

i **Geschichtliches.** Die Verbindungen RMgX wurden um 1900 von Victor Grignard (1871–1935; Nobelpreis 1912) im Rahmen seiner Doktorarbeit (Lehrer: P. Barbier) entdeckt und in der Folgezeit von ihm und seiner Schule eingehend hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Man nennt sie ihm zu Ehren Grignard-Verbindungen. Magnesiumdiorganyle MgR_2 (R = Et) erhielt erstmals 1866 J. A. Wanklyn durch Transmetallierung.

Darstellung. Die für Synthesen im Laboratorium und in der Technik geschätzten Organylmagnesiumhalogenide »Grignardverbindungen« (siehe Geschichtliches) RMgX (R = Organyl, aber auch Silyl, Germyl) gewinnt man durch Einwirkung von Organylhalogeniden RX auf aktivierte Magnesiumspäne (»Direktverfahren«), die Magnesiumdiorganyle MgR_2 durch »Dismutation« gemäß $2\,RMgX \rightleftharpoons MgR_2 + MgX_2$, indem man die mit den Grignardverbindungen im

[4] »Chlorophyll a« findet sich in allen O_2-liefernden Organismen. In höheren Pflanzen findet man zusätzlich »Chlorophyll b« (Molverhältnis a : b ca. 3 : 1), das sich von Chlorophyll a durch Ersatz der Me- gegen eine CHO-Gruppe im Ring II ableitet. Auch Algen enthalten Chlorophyll b, Meeresalgen zudem »Chlorophyll d« (Tausch der Vinyl- gegen die CHO-Gruppe im Ring I). Weitere Chlorophylle (c_1, c_2, Bakteriochlorophylle) leiten sich vom Chlorophyll a durch Ersatz von R gegen H, durch Dehydrierung der 7,8-Position usw. ab.

Gleichgewicht stehenden Magnesiumdihalogenide abtrennt (z. B. durch Ausfällen mit Dioxan aus Diethyletherlösungen), ferner durch Umsetzung von Magnesium mit Quecksilberdiorganylen (»Transmetallierung«):

$$Mg \xrightarrow[\text{Direktverfahren}]{+\,RX} RMgX \xrightarrow[\text{Dismutation}]{\times 2;\,-\,MgX_2} MgR_2 \xrightarrow[\text{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\,-\,Hg} Mg\,.$$

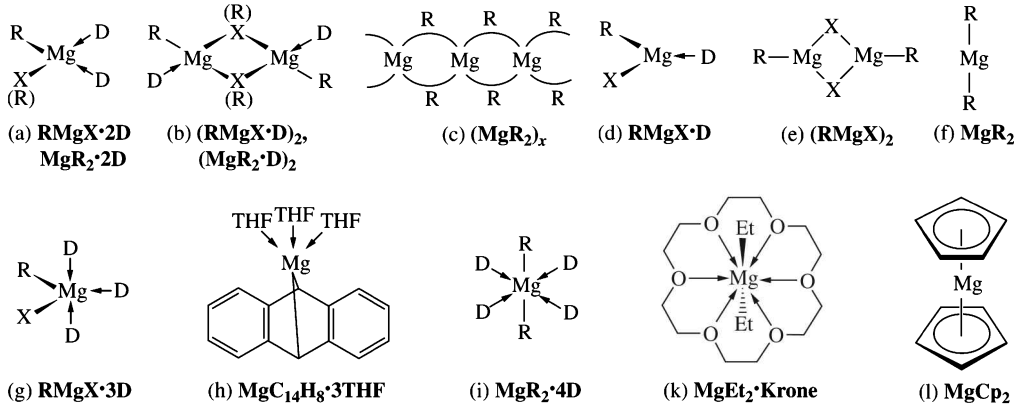
(i) Grignardverbindungen. Die Aktivierung des beim Direktverfahren benötigten Magnesiums erfolgt gewöhnlich durch Iod. Es bildet mit Magnesium zunächst Magnesiumdiiodid, das letzte Spuren von Wasser bindet und Magnesium von seiner Oxidhaut befreit, wonach die Reaktion mit den Organylhalogeniden einsetzen kann (»Anspringen« der Grignardreaktion). Besonders aktives Magnesium entsteht durch Reduktion von wasserfreiem $MgCl_2$ mit K in THF ($MgCl_2 + 2\,K \longrightarrow$ »Riecke–Mg« $+ 2\,KCl$), durch Zersetzung von katalytisch aus Mg und H_2 gewonnenem MgH_2 (MgH_2(aktiv) $\longrightarrow$ »Mg(aktiv)« $+ H_2$) bzw. durch Austausch von K in KC_8 gegen Mg ($2\,KC_8 + MgI_2 \longrightarrow$ »Mg–Graphit« $+ 2\,KI$). Reaktives Magnesium setzt sich sogar mit Organylfluoriden oder Silylhalogeniden um oder bildet mit RBr bereits bei −78 °C Grignardverbindungen, wogegen I_2-aktiviertes Mg nur mit RBr, RI und gegebenenfalls RCl bei Raumtemperatur und darüber reagiert (die Reaktivität von RX hinsichtlich Mg wächst in der Reihenfolge X = I > Br > Cl > F und R = Alkyl > Aryl). Als Medium verwendet man meist Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF), wobei sich Etherate $RMgX \cdot n$ Ether (n = 2–3) bilden (in der Technik setzt man auch THF-haltigen Petrolether ein).

(ii) Magnesiumdiorganyle können außer durch Dismutation oder Transmetallierung (auf letzterem Wege lassen sich auch Magnesiumdisilyle bzw. -germyle gewinnen), darüber hinaus durch Einwirkung von Lithiumorganylen auf Grignardverbindungen (»Metathese«) bzw. durch Addition von MgH_2 in THF bei 70–100 °C an 1-Alkene (»Hydromagnesierung«) in Gegenwart katalytischer Mengen $C_{14}H_{10}/TiCl_4$ bzw. $C_{14}H_{10}/ZrCl_4$ dargestellt werden ($C_{14}H_{10}$ = Anthracen), wobei man benötigtes MgH_2 im »Eintopfverfahren« zunächst in THF aus Magnesium und Wasserstoff in Gegenwart von $C_{14}H_{10}/TiCl_4$ bzw. $C_{14}H_{10}/CrCl_3$ erzeugt (vgl. Darst. von MgH_2):

$$RMgX \xrightarrow[\text{Metathese}]{+\,LiR;\,-\,LiX} Mg_2 \xleftarrow[\text{Hydromagnesierung}]{+\,2\,CH_2{=}CHR'} MgH_2 \xleftarrow[C_{14}H_{10}/TiCl_4]{+\,H_2} Mg\,.$$

Einige Magnesiumorganyle MgR_2 entstehen schließlich durch Anlagerung von Magnesium an geeignete ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Butadien oder Anthracen (»Metalladdition«). Das in Abb. 17.13f wiedergegebene orangegelbe Addukt Mg(Anthracen) · 3 THF liefert mit Chloriden wie $TiCl_4$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $ZrCl_4$ das für die Mg-Hydrierung, die MgH_2-Dehydrierung und die Hydro- bzw. Dehydromagnesierung wirksame Katalysatorsystem (s. oben).

Eigenschaften. Aus Donor-Lösungsmitteln kristallisieren RMgX und MgR_2 vielfach als farblose, hydrolyse- und luftempfindliche Addukte $RMgX \cdot 2\,D$, $MgR_2 \cdot 2\,D$ und $[MgR_2 \cdot D]_2$ aus (Strukturen s. unten). Die Addukte $RMgX \cdot 2\,D$ zersetzen sich – ohne zu schmelzen – bei 100–150 °C, wobei die Donatoren unter gleichzeitiger Bildung der Dismutationsprodukte MgR_2 und MgX_2 mehr oder minder vollständig abgegeben werden und sich die gebildeten Diorganyle überdies zum Teil zersetzen. Die Addukte $MgR_2 \cdot n\,D$ geben andererseits schwächere Donoren wie Diethylether leicht unter Bildung polymerer, farbloser, meist fester, hydrolyse- und luftempfindlicher (pyrophorer), kohlenwasserstoffunlöslicher Diorganyle $(MgR_2)_x$ ab, die sich teils vor Erreichen des Schmelzpunktes zersetzen (z. B. »Dimethylmagnesium« $MgMe_2$ ab 220 °C unter Bildung von $(MgCH_2)_n$ und Methan, »Diethylmagnesium« $MgEt_2$ ab 170 °C unter Bildung von MgH_2 und Ethylen, »Diphenylmagnesium« bei 280 °C unter Bildung von Mg und Diphenyl), teils aber auch unzersetzt schmelzen (z. B. $Mg(CH_2tBu)_2$: Smp. 111–113 °C; $MgCp_2$ mit Cp = C_5H_5; Smp. 176 °C; $MgiBu_2$ ist bei Raumtemperatur bereits flüssig (!)).



(a) **RMgX·2D**, **MgR_2·2D** (b) **$(RMgX·D)_2$**, **$(MgR_2·D)_2$** (c) **$(MgR_2)_x$** (d) **RMgX·D** (e) **$(RMgX)_2$** (f) **MgR_2**

(g) **RMgX·3D** (h) **$MgC_{14}H_8·3THF$** (i) **$MgR_2·4D$** (k) **$MgEt_2$·Krone** (l) **$MgCp_2$**

Abb. 17.13

Strukturen. Im Kristall liegen die Magnesiumorganyle RMgX und MgR_2 (d_{MgC} = 2.1–2.3 Å; ∢CMgC/MgCMg = 70–75/105–110°) sowie entsprechende Silyl- oder Germylderivate unsolvatisiert oder solvatisiert, ferner monomer, dimer oder polymer und schließlich mit vierfach-, aber auch kleiner oder größer vierfach koordiniertem Magnesium vor. KZ_{Mg} = 4: tetraedrisches Mg in $EtMgBr(OEt_2)_2$ (Abb. 17.13a), $PhMgBr(THF)_2$ (Abb. 17.13a), $[EtMgBr(NEt_3)]_2$ (Abb. 17.13b), $MgMe_2$ (tmeda) mit tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (Abb. 17.13a), $[MgEt_2(OEt_2)]_2$ (Abb. 17.13b), $Mg(SiMe_3)_2$(DME) mit DME = $MeOCH_2CH_2OMe$ (Abb. 17.13b), $[MgEt_2(OEt_2)]_2$ (Abb. 17.13b), $[MgR_2]_x$ mit R = Me, Et, Ph usw. (Abb. 17.13c). KZ_{Mg} < 4: trigonal-planares Mg in $(Me_3Si)_2CHMgCl(OEt_2)$ (Abb. 17.13d), $[Me_3SiMgBr]_2$ (Abb. 17.13e), $[Me_3SiMgI]_2$ (Abb. 17.13e); lineares Mg in $MgTsi_2$ mit Tsi = $C(SiMe_3)_3$ (Abb. 17.13f). KZ_{Mg} > 4: fünfzähliges (≈ trigonal-pyramidales) Mg in $MeMgBr(THF)_3$ (Abb. 17.13g), $Me_3SiMgBr$(pmdta) mit pmdta = $Me_2NCH_2CHN(Me)CH_2CH_2NMe_2$ (Abb. 17.13g), Mg(Anthracen)$(THF)_3$ (Abb. 17.13h), sechszähliges (oktaedrisches) Mg in $Mg(GeMe_3)_2(DME)_2$ (Abb. 17.13i), achtzähliges Mg in $MgEt_2$(18-Krone-6) (Abb. 17.13k), zehnzähliges Mg in »Magnesocen« $MgCp_2$ mit Cp = C_5H_5 (Abb. 17.13l) (»Sandwich-Struktur« mit D_{5d}-Symmetrie). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Bildung der Verbindung $PhMg_4X$ (X = F, Cl) aus Mg-Dampf und PhX, die möglicherweise Mg-Cluster enthält.

In Lösung stehen die monomeren Grignard-Verbindungen RMgX mit ihren Dimeren $[RXMg]_2$, ihren Dismutationsprodukten MgR_2 und MgX_2 sowie ihren Dissoziationsprodukten RMg^+ und $RMgX_2^-$ im Gleichgewicht (Donormoleküle nachfolgend übersichtlichkeitshalber weggelassen):

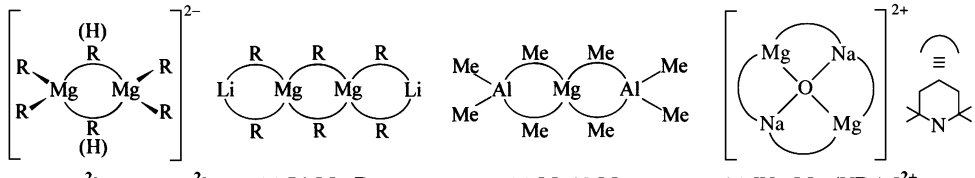
$$MgR_2 + MgX_2 \overset{(1)}{\rightleftharpoons} 2\,RMgX \overset{(2)}{\rightleftharpoons} RMg\begin{matrix}X\\ \diagup\ \diagdown\\ X\end{matrix}MgR \overset{(3)}{\rightleftharpoons} RMg^+ + RMgX_2^-. \quad (17.1)$$

Die Gleichgewichtslage hängt hierbei von der Art der Magnesiumbindungspartner (R, X, Donor), vom Lösungsmittel, der RMgX-Konzentration und der Temperatur ab. So liegt das Dismutationsgleichgewicht (17.1, 1) (»Schlenk-Gleichgewicht«) bei Normalbedingungen in Diethylether praktisch vollständig, in Tetrahydrofuran noch deutlich auf der RMgX-Seite. Als Folge des Schlenk-Gleichgewichts verhalten sich Lösungen von RMgX sowie äquimolekulare Mischungen von MgR_2 und MgX_2 gleichartig. Das Dimerisierungsgleichgewicht (17.1, 2) (Hinreaktion = Assoziation; Rückreaktion = homolytische Dissoziation) liegt andererseits in Diethylether im Falle X = F und Cl über einen weiten Konzentrationsbereich auf der rechten Seite, im Falle X = Br und I bei nicht zu hoher Konzentration auf der linken Seite. Die heterolytische Dis-

soziation (17.1, 3) schließlich erfolgt nur in sehr geringem Ausmaß, ist aber für die elektrische Leitfähigkeit etherischer RMgX-Lösungen sowie für die Bildung von Organylradikalen sowohl an der Kathode als auch der Anode verantwortlich ($RMg^+ + e^- \longrightarrow R^* + Mg$; $RMgX_2^- \longrightarrow R^* + MgX_2 + e^-$). Die Radikale R* dimerisieren an den Elektroden oder reagieren mit letzteren – wie im Falle von Pb-Elektroden – unter Bildung von Metallorganylen (z. B. PbR_4). Auch die Magnesiumdiorganyle können in Anwesenheit geeigneter Liganden, die wie 15-Krone-5 (S. 1524) mit RMg^+ stabile Komplexe bilden, gemäß $2\,MgR_2 \rightleftharpoons RMg^+ + MgR_3^-$ elektrolytisch dissoziieren (Bildung von $RMg(15\text{-Krone-5})^+$; bezüglich MgR_3^- s. unten; 18-Krone-6 führt zu Komplexen wie in Abb. 17.13k).

Reaktivität. Grignardverbindungen sind insgesamt weniger reaktiv als Lithiumorganyle (S. 1489), setzen sich aber wie diese mit Elementhalogeniden, -alkoxiden, -sulfiden EX_n vielfach unter X/Organyl-Substitution zu Elementorganylen um ($EX_n + n\,RMgX \longrightarrow ER_n + n\,MgX_2$, z. B. $AsCl_3 \longrightarrow AsMe_3$, $SiCl_4 \longrightarrow SiMe_4$, $\frac{1}{8}S_8 \longrightarrow RSMgX$) und lassen sich ferner an Mehrfachbindungssysteme addieren ($A{=}B + RMgX \longrightarrow R{-}A{-}B{-}MgX \longrightarrow R{-}A{-}B{-}H +$ Mg(OH)X nach der Hydrolyse), z. B.: $O_2 \longrightarrow ROOH, ROH$; $R_2C{=}O \longrightarrow R_3COH$; $CO_2 \longrightarrow RCO_2H$; $RC{\equiv}N \longrightarrow R_2C{=}NH, R_2C{=}O$).

Organische Verbindungen von Metallen der I.–III. Hauptgruppe vermögen sich unter Bildung von Addukten (»at-Komplexen«) an MgR_2 anzulagern. So entstehen mit »Lithiumorganylen« LiR (R z. B. Me, Ph, aber auch H) als »Alkalimetallorganylen« M^IR »Magnesate« der Zusammensetzung $LiMgR_3$ und Li_2MgR_4 (z. B. $LiMgPh_3$, Li_2MgMe_4), welche die mit Al_2R_6 und AlR_4^- isoelektronischen Ionen $Mg_2R_6^{2-}$ (Abb. 17.14m) und MgR_4^{2-} mit jeweils tetraedrisch von R koordiniertem Magnesium enthalten. Allerdings liegen die Anionen nur bei Komplexierung der Li^+-Kationen mit starken Chelatliganden in freier, ansonsten in lithiumgebundener Form (Abb. 17.14n) vor (Li^+ trägt in letzterem Falle zusätzliche Donormoleküle; die Struktur des aus LiMe und $MgMe_2$ neben Li_2MgMe_4 erhältlichen Addukts Li_3MgMe_5 leitet sich vom tetraedrisch gebauten Li_4Me_4 (S. 1490) durch Ersatz einer Li-Tetraederecke gegen MgMe ab). Im Falle sperriger Gruppen R erfolgt nur eine einfache LiR-Addition an MgR_2, und die gebildeten Anionen MgR_3^- verbleiben gegebenenfalls monomer (trigonal-planar von R koordiiertes Mg; vgl. AlR_3). Als Beispiele für Addukte von MgR_2 mit »Erdalkalimetallorganylen« $M^{II}R_2$ wurden weiter oben solche von MgR_2 mit »Magnesiumdiorganylen« MgR_2 besprochen. Die vorliegenden polymeren Produkte $(MgR_2)_x$ (Abb. 17.13c) mit kettenförmigem Bau lassen sich ähnlich wie $LiMgR_3$ und Li_2MgR_4 mit starken Chelatliganden heterolytisch in ligandenkomplexierte kationische und anionische magnesiumhaltige Kettenbruchstücke aufspalten (s. oben). Mit »Aluminiumtrimethyl« $AlMe_3$ als »Erdmetallorganyl« $M^{III}R_3$ reagiert $MgMe_2$ nicht als Me^--Akzeptor, sondern als Me^--Donator und bildet ein dem Magnesiumalanat $Mg(AlH_4)_2$ entsprechendes »Alanat« $Mg(AlMe_4)_2$ (Abb. 17.14o), in welchem sowohl Al wie Mg tetraedrisch von Methyl koordiniert vorliegt. In entsprechender Weise lassen sich halogenierte »Alanate« $Mg(AlCl_3R)_2$ und $Mg(AlCl_2R_2)_2$ synthetisieren (vgl. Magnesium-Batterie). An organische Verbindungen von Metallen der IV.–VI. Hauptgruppe lagern sich Magnesiumorganyle anders als die reaktiven Lithiumorganyle nicht mehr unter »at-Komplexbildung« an (z. B. keine Bildung von $SbMe_4^-$).



(m) $[MgR_3]_2^{2-}$, $[MgR_2H]_2^{2-}$ (n) $Li_2Mg_2R_6$ (o) $MgAl_2Me_6$ (p) $[Na_2Mg_2(NR_2)_4]^{2+}$

Abb. 17.14

Derivate. Unter den Derivaten RMgX der Magnesiumdiorganyle MgR_2 kennt man außer den als Grignard-Verbindungen bezeichneten Halogeniden RMgHal (X = Halogen) auch Hydride RMgH (X = H; gewinnbar in THF aus MgR_2 und MgH_2 als dimere THF-Addukte (THF)RMg(μ-H)$_2$MgR(THF) mit H-Brücken), Alkoxide RMgOR (X = OR; gewinnbar aus MgR_2 und ROH; in Donorabwesenheit vielfach Kuban-Struktur $(RMgOR)_4$ mit abwechselnd Mg und O in Würfelecken; vgl. S. 1342) oder Amide $RMgNR_2$ (X = NR_2; gewinnbar aus MgR_2 und R_2NH) bzw. Phosphanide $RMgPR_2$ (X = PR_2). Erwähnt sei die Bildung des hexameren Magnesiumphosphandiids ($MgPR_6$*) durch Deprotonierung von R*PH_2 (PR* = PSi*t*Bu$_3$-Gruppen und Mg-Atome besetzen abwechselnd die Ecken eines hexagonalen Prismas) sowie das Kation $[Na_2Mg_2(NR_2)_4]_2^+$ (Abb. 17.14p ohne O_2^-) mit zentralem achtgliedrigem Ring, das als »inverser Kronenether« z. B. O_2^-Anionen unter Bildung von (Abb. 17.14p) komplexieren kann (bzgl. Kronenether vgl. Abb. 17.13k).

Verwendung. Etherische Grignardverbindungen werden in der anorganischen und organischen Chemie zur Herstellung von elementorganischen und zur Reduktion von ungesättigten Verbindungen (R_2C=O, RC≡N usw.) sowie in der analytischen Chemie zur Bestimmung von aktivem Verbindungs-Wasserstoff (Methode nach »Zerewitinow«) genutzt.

3 Das Calcium, Strontium, Barium und Radium

3.1 Die Elemente Calcium, Strontium, Barium, Radium

Geschichtliches. Das Calcium wurde erstmals 1808 von J. J. Berzelius und M. M. Pontin nach der »Amalgam-Methode« gewonnen (vgl. Darstellung von Radium). Der Name leitet sich ab von dem lateinischen Wort calx (Genitiv: calcis) für den Kalk ($CaCO_3$, CaO, $Ca(OH)_2$). – A. Crawford zeigte 1790, dass ein bei Strontian in Schottland gefundenes, dem Witherit ($BaCO_3$) entsprechendes Mineral ($SrCO_3$) ein neues, metallisches Element enthielt, dem H. Davy den Namen Strontium gab. Die unterschiedliche Zusammensetzung von Calcit, Strontianit und Witherit MCO_3 wies T. C. Hope 1791 durch charakteristische Flammenfärbungen der Verbindungen nach: orangerot (M = Ca), hellrot (Sr), gelbgrün (Ba). Unreines elementares Strontium erhielt wahrscheinlich erstmals H. Davy 1809 nach der »Amalgam-Methode« (s. unten). A. Matthiessen und R. W. Bunsen gewannen reines Strontium 1855 durch Elektrolyse von geschmolzenem $SrCl_2/NH_4Cl$. – C. W. Schade vermutete ab 1774 ein neues metallisches Element im Mineral Schwerspat (Baryt $BaSO_4$), dem Davy den Namen Barium gab[5]. Unreines elementares Barium stellte wohl erstmals H. Davy 1809 nach der »Amalgam-Methode« (s. unten) dar. In reiner Form erzeugten A. Matthiessen und R. W. Bunsen das Element 1855 durch Elektrolyse von geschmolzenem $BaCl_2/NH_4Cl$. – Metallisches Radium wurde erstmals 1910 von Marie Curie und André Louis Debierne gewonnen. Entdeckt wurde das Element 12 Jahre vorher (1898) in der Pechblende von dem Ehepaar Marie und Pierre Curie. Seinen Namen erhielt es von der ausgesandten Strahlung: radius (lat.) = Lichtstrahl.

Physiologisches. Analog Magnesium ist Calcium Ca^{2+} für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell (der Mensch enthält ca. 15 g Ca^{2+} pro kg; Ca-reich sind inbesondere Knochen, Gehäuse, Schalen). Es wird bei Menschen und Tieren für die Bildung von Stützsubstanzen (Steuerung u. a. durch Schilddrüsenhormone) und Zellwänden, sowie für die Zellteilung, Muskelkontraktion, Blutgerinnung, Nervenleitung und bei Pflanzen für deren Wachstum benötigt. Der Mensch scheidet täglich 50–300 mg Calcium aus und sollte mindestens die gleiche Menge pro Tag aufnehmen. Calciumüberschuss führt beim Menschen (wie Iodmangel) zur Kropfbildung. Strontium Sr^{2+} ist für den Menschen, der ca. 4 mg pro kg enthält, weder essentiell, noch toxisch und verhält sich im Organismus analog Calcium. Demgemäß wird das langlebige radioaktive Nuklid $^{90}_{38}Sr$ (s. oben), gebildet bei der Urankernspaltung (S. 2283), in den Knochen inkorporiert und ist daher ein gefährliches Folgeprodukt von Atombomben- und Reaktorexplosionen. Barium Ba^{2+} ist für den Menschen, der ca. 0.3 mg pro kg enthält, nicht essentiell, aber toxisch (MAK-Wert = 0.5 mg Staub m^{-3} und verursacht Muskelkrämpfe sowie Herzstörungen (Gegenmittel: Na_2SO_4, das unlösliches $BaSO_4$ ergibt). Demgemäß sind alle in Wasser oder

in der verdünnten Salzsäure des Magens lösliche Bariumsalze giftig (z. B. tödliche Dosis 0.1 g $BaCl_2$ je kg Körpergewicht), und das für Röntgenaufnahmen des Darmkanals dienende unlösliche $BaSO_4$ muss deshalb völlig frei von löslichem $BaCl_2$ oder $BaCO_3$ sein. $BaCO_3$ dient z. B. zum Vertilgen von Ratten und Mäusen.

3.1.1 Vorkommen

Das Calcium gehört zu den 5 häufigsten Elementen und ist am Aufbau der Erdrinde als dritthäufigstes Metall (nach Al und Fe) mit 3.4 % beteiligt, und zwar findet es sich in der Natur in kationischer Form als Carbonat, Sulfat, Silicat, Phosphat und Fluorid, d. h. Salzen, welche in Wasser schwer- oder unlöslich sind (die entsprechenden Alkalisalze sind löslich, worauf das im Vergleich zu den Alkalimetallen ganz andersartige Vorkommen des Calciums und seine geologische Bedeutung (Bildung von Gebirgen) zurückzuführen ist). Calciumcarbonate machen etwa 7 % der Erdkruste aus und bedecken als fossile Überreste früherer Meereslebewesen weite Teile der Erdoberfläche als Sedimentgestein. Darüber hinaus enthält auch das Meerwasser große Mengen an Calcium in Form von Ca_2^+-Ionen (0.4 g pro Liter). Das Carbonat kommt hauptsächlich als »Calcit« (»Kalkspat«) $CaCO_3$ u. a. in Form von Kalkstein (z. B. weite Teile der Nordalpen), Marmor, Kreide, Muschelkalk sowie in riesigen Mengen als »Dolomit« $CaMg(CO_3)_2$ (z. B. Teile der Südalpen), seltener als »Aragonit« $CaCO_3$ (z. B. Bahamas), sehr selten als »Vaterit« $CaCO_3$ vor (Näheres S. 1468). Das Sulfat bildet als »Gips« $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (wasserfrei: »Anhydrit« $CaSO_4$) gewaltige Lager (vgl. S. 1471). Silicate des Calciums gehören zur überwiegenden Masse der Silicatgesteine (S. 1101). Phosphate finden sich als »Apatit« $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$ und als »Phosphorit« $Ca_3(PO_4)_2$ (S. 847), das Fluorid kommt als »Flussspat« (»Fluorit«) CaF_2 (S. 1459) vor.

Das Strontium und das Barium gehören zu den weniger häufigen Elementen (vgl. S. 83). Die hauptsächlichsten Mineralien sind »Cölestin«[5] $SrSO_4$ und »Strontianit« $SrCO_3$ sowie »Baryt«[5] (»Schwerspat«) $BaSO_4$ und »Witherit«[5] $BaCO_3$. Das Radium ist als radioaktives Zerfallsprodukt des Uranisotops $^{238}_{92}U$ (S. 2234) insbesondere in der Pechblende UO_2 (S. 2313) enthalten. Aber auch in diesem Mineral ist der Radiumgehalt nur sehr gering (0.34 g je 1000 kg Uran), da im radioaktiven Gleichgewicht erst auf 2.78 Millionen Uranatome 1 Radiumatom entfällt (S. 2248).

Isotope (vgl. Anh. III). Die Tab. 17.1 gibt Massenzahlen und Häufigkeiten der natürlich vorkommenden Isotope des Calciums (6 Nuklide), Strontiums (4) und Bariums (7) zusammen mit wichtigeren künstlich hergestellten Isotopen dieser Elemente sowie Anwendungen der Nuklide in der NMR-Spektroskopie, Tracer-Technik und Medizin wieder. Das Nuklid $^{87}_{38}Sr$, gebildet durch β-Zerfall von natürlich vorkommendem $^{83}_{37}Rb$, findet sich in einigen Mineralien in 99 %-iger Reinheit und wird zur geologischen Altersbestimmung herangezogen. Alle bisher bekannten 25 Isotope des Radiums (Massenzahlen 206–230; je 2 Kernisomere der Massenzahlen 213 und 216) sind radioaktiv und teils α-, teils β^--Strahler. Natürlich treten die Nuklide $^{223}_{88}Ra$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 11.43$ Tage), $^{224}_{88}Ra$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 3.64$ Tage), $^{226}_{88}Ra$ (α-Strahler, $\tau_{1/2} = 1602$ Jahre; längstlebiges Ra-Isotop; als Tracer und in der Medizin genutzt) und $^{228}_{88}Ra$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5.77$ Jahre) auf.

3.1.2 Darstellung

Die Darstellung der Erdalkalimetalle erfolgt sowohl auf chemischem Wege (vor allem Be, Ca, Sr, Ba) als auch auf elektrochemischem Wege (vor allem Mg, Ra). Metallisches Calcium wird

[5] Coelestus (lat.) = himmelblau (manche Abarten des Coelestin sind durch Beimengungen hellblau gefärbt); barys (griech.) = schwer; Witherit nach W. Withering, dem Entdecker des Minerals in der Natur.

Tab. 17.1 Natürliche und einige künstliche Isotope des Calciums, Strontiums, Bariums.[a]

$_{20}$Ca	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	*Verw.*	$_{38}$Sr	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	*Verw.*	$_{56}$Ba	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	*Verw.*
^{40}Ca	96.941	stabil	–	^{82}Sr	künstl.	25 d (K)	*Tracer*	^{130}Ba	0.106	stabil	–
^{42}Ca	0.647	stabil	–	^{84}Sr	0.56	stabil	–	^{132}Ba	0.101	stabil	–
^{43}Ca	0.135	stabil	*NMR*	^{85}Sr	künstl.	64 d (K)	*Tracer*	^{133}Ba	künstl.	7.2 a (K)	*Tracer*
^{44}Ca	2.086	stabil	–				*Medizin*	^{134}Ba	2.417	stabil	–
^{45}Ca	künstl.	165 d (β^-)	*Tracer*	^{86}Sr	9.86	stabil	–	^{135}Ba	6.592	stabil	*NMR*
^{46}Ca	0.004	stabil	–	^{87}Sr	7.00	stabil	*NMR*	^{135m}Ba	künstl.	28.7 h	*Tracer*
^{47}Ca	künstl.	4.53 d (β^-)	*Tracer*	^{88}Sr	82.58	stabil	–	^{136}Ba	7.854	stabil	–
^{48}Ca	0.187	stabil	–	^{90}Sr	künstl.	28.1 a (β^-)	*Tracer*	^{137}Ba	11.32	stabil	*NMR*
							Medizin	^{138}Ba	71.70	stabil	–
								^{140}Ba	künstl.	12.80 d (β^-)	*Tracer*

a K = Elektroneneinfang; β^- = β-Strahler; m = metastabil; d = Tage; a = Jahre; h = Stunden.

technisch praktisch ausschließlich auf ersterem Wege durch Reduktion von Calciumoxid CaO mit Aluminium im Vakuum bei 1200 °C gewonnen (»aluminothermische Methode«):

$$4\,CaO + 2\,Al \longrightarrow 3\,Ca + CaAl_2O_4\,.$$

Die Reduktion von CaO mit Wasserstoff gelingt nicht, während sie mit Kohlenstoff zu Calciumcarbid CaC_2 führt (s. dort). Möglich ist demgegenüber eine Reduktion von Calciumdichlorid mit Natrium. Die elektrochemische Darstellung von Calcium (Elektrolyse einer Schmelze von $CaCl_2$ in Gegenwart von schmelzpunktserniedrigendem CaF_2 und KCl bei 700 °C an Kohleanoden und Eisenkathoden) spielt technisch keine Rolle mehr.

Die Darstellung von Strontium und Barium erfolgt wie beim Calcium hauptsächlich aluminothermisch durch Reduktion der Oxide mit Aluminium bei hohen Temperaturen im Vakuum ($3\,MO + 2\,Al \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,M$) und im Falle von Strontium in kleinerem Maßstab auch durch Elektrolyse einer Schmelze von $SrCl_2$ in Anwesenheit von schmelzpunktserniedrigendem KCl (die elektrochemische Erzeugung von Barium bereitet – wegen der Löslichkeit von Ba im Elektrolyten $BaCl_2$ – Schwierigkeiten).

Die Aufarbeitung der Pechblende UO_2 und anderer Uranerze (z. B. des Carnotits $K_2(UO_2)_2[V_2O_8]\cdot 3\,H_2O$ auf Radium erfolgt in der Weise, dass man Radium nach Zusatz von Bariumsalz gemeinsam mit dem Barium als schwerlösliches Sulfat ausfällt (s. unten) und anschließend die beiden Elemente durch fraktionierende Kristallisation der Bromide bzw. Chromate voneinander trennt. Das metallische Radium lässt sich dann aus den Lösungen reiner Salze elektrolytisch an einer Quecksilberkathode als Amalgam abscheiden und hinterbleibt beim Erhitzen des Amalgams auf 400–700 °C in einer Wasserstoffatmosphäre (»Amalgam-Methode«). Chemisch kann es wie Ca, Sr, Ba durch Reduktion des Oxids mit Aluminium bei 1200 °C im Vakuum gewonnen werden (s. oben).

3.1.3 Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Erdalkaligruppe sind Metalle (Leichtmetalle), doch ist beim Beryllium, wie aus dem hohen Schmelz- und Siedepunkt und der großen Sublimationsenthalpie (verglichen mit den entsprechenden Daten der höheren Elementhomologen) hervorgeht, noch ein erheblicher kovalenter Anteil am Aufbau des Metalls wirksam. Die im Vergleich zu den im Periodensystem links benachbarten Alkalimetallen (s. dort) kleineren Ionenradien und doppelt so großen Ionenladungen der Erdalkalimetalle bedingen ganz allgemein höhere Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Sublimationsenthalpien, Härten (vgl. Tafel III).

Das Calcium ist ein silberweißes (im höchstreinen Zustande hellgoldgelbes), glänzendes, an der Luft jedoch schnell anlaufendes Metall (Smp. 839 °C, Sdp. 1482 °C), welches so weich wie Blei ist, die Dichte 1.54 g cm^{-3} besitzt und sowohl in einer hexagonal- als auch in einer

kubisch-dichtesten Packung kristallisiert. Reines Strontium (Dichte = 2.6 g cm^{-3}, hellgoldgelbglänzend, falls höchstrein, ansonsten silberweiß) schmilzt bei 768 °C, siedet bei 1380 °C, kristallisiert in hexagonal-dichtester Packung und ähnelt im übrigen vollkommen dem Calcium. Barium (kubisch-raumzentriert) ist normalerweise ein silberweißes, in höchstreinem Zustande jedoch goldgelbes Metall und weich wie Blei. Es schmilzt bei 710 °C, siedet bei 1537 °C und besitzt die Dichte 3.65 g cm^{-3}. Radium (kubisch-raumzentriert) stellt ein weißglänzendes, bei ca. 700 °C schmelzendes und bei ca. 1140 °C siedendes Metall (Dichte = 5.50 g cm^{-3}) dar.

3.1.4 Chemische Eigenschaften, Verwendung

Die Abstufung der chemischen Eigenschaften der Erdalkalimetalle ist dadurch gegeben, dass vom Beryllium zum Radium hin das Normalpotential in Übereinstimmung mit den abnehmenden Ionisierungspotentialen negativer wird (vgl. Tafel III), entsprechend einer Zunahme des elektropositiven (unedlen) Charakters und damit der Affinität zu elektronegativen Elementen. So nimmt z. B. die Beständigkeit der Metalle gegenüber Luft und Wasser vom Beryllium zum Radium hin ab, und in gleicher Richtung steigt auch die Neigung zur Vereinigung mit Stickstoff. Dass Beryllium und Magnesium so außerordentlich langsam mit Wasser reagieren, wird allerdings auch dadurch mitbedingt, dass ihre dabei sich bildenden Hydroxide viel schwerer löslich sind als die des Calciums, Strontiums, Bariums und Radiums, wodurch der Angriff des Wassers erschwert wird.

Das Calcium wird bei gewöhnlicher Temperatur von Sauerstoff, Chlor, Brom und Iod nur langsam angegriffen. Beim Erhitzen mit diesen Elementen erfolgt lebhafte Reaktion. Beim Verbrennen an der Luft entstehen sowohl Oxid wie Nitrid:

$$Ca + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CaO + 635.5\,kJ; \quad 3\,Ca + N_2 \longrightarrow Ca_3N_2 + 432.1\,kJ.$$

Da Calcium den Sauerstoff sehr fest bindet, kann es als kräftiges Reduktionsmittel zur Reduktion beständiger Oxide wie Cr_2O_3 dienen. Mit Wasser reagiert Calcium bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen lebhafter unter Wasserstoffentwicklung. In flüssigem Ammoniak löst sich Calcium mit tief blauschwarzer Farbe als Ammoniakat $Ca(NH_3)_6$, das als goldglänzender Festkörper isolierbar ist und sich beim Erwärmen unter H_2-Entwicklung zu Calciumamid $Ca(NH_2)_2$ zersetzt.

Die Elemente Strontium, Barium und Radium setzen sich wie Calcium mit Halogenen, Sauerstoff bzw. Stickstoff zu Halogeniden, Oxiden und Nitriden um (s. unten). Auch lösen sie sich in Wasser unter H_2-Entwicklung und in Ammoniak unter Bildung tiefblauschwarzer Ammoniakate $M(NH_3)_n$ auf.

Verwendung. Calcium (Weltjahresproduktion: Kilotonnenmaßstab) dient als Reduktionsmittel zur Herstellung von Metallen wie Cr, Zr, Th, U, Lanthanoiden aus ihren Halogeniden, ferner als Raffinationsmittel in der Metallurgie (z. B. Entfernung von Sauerstoff, Schwefel, Phosphor aus Eisen, von Bismut aus Blei) sowie Reinigungsmittel von Gasen (z. B. Entfernung von Stickstoff aus Argon). Wichtig ist auch die Herstellung von Calciumhydrid (als Wasserstoffquelle) aus Calcium und Wasserstoff. In geringem Umfang verwendet man Ca als Legierungsbestandteil (z. B. Verstärkung von Aluminiumlagern). Strontium und Barium finden in Form von Verbindungen (insbesondere MCO_3, MSO_4; Förderländer u. a. Spanien, England, Kanada, Mexico), metallisches Barium (Weltjahreproduktion: wenige Tonnen) zudem in geringem Maße z. B. als Gettermaterial bei der Röhrenherstellung Verwendung. Von der Radioaktivität des Radiums macht man in der Medizin Gebrauch.

3.1.5 Erdalkalimetalle in Verbindungen

Alle Elemente der zweiten Hauptgruppe sind in ihren Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern zweiwertig mit der Oxidationsstufe +II. Zwar existieren auch Halogenide des

Calciums, Strontiums und Bariums von der Formel MX (»Subhalogenide«), in denen die Erdalkalimetalle einwertig zu sein scheinen. Jedoch handelt es sich hier formal um Mischungen von normalem Halogenid MX_2 und freiem Metall: $M^0M^{II}X_2$. Da im MX-Kristall nur zweiwertige Metallionen nachweisbar sind, kann man den Sachverhalt auch durch die Formulierung $M^{2+}(X^-)(e^-)$ zum Ausdruck bringen.

Die schwereren Erdalkalimetallkationen bevorzugen Koordinationszahlen im Bereich sechs bis neun. Sechszählig sind sie etwa in $CaCl_2/SrCl_2/CaO/SrO/BaO$ (jeweils oktaedrisches M^{2+}), siebenzählig in SrI_2, achtzählig in $CaF_2/SrF_2/BaF_2$ (jeweils kubisches M^{2+}) und $CaO_2 \cdot 8\,H_2O$ (kubisch-antiprismatisches $Ca(H_2O)_8^{2+}$), neunzählig in $SrBr_2/BaCl_2$ (jeweils dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches M^{2+}) und $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches $Ca(H_2O)_9^{2+}$). Man kennt jedoch auch Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen mit $KZ_{M^{2+}}$ kleiner sechs (z. B. eins in gasförmigem MO, zwei in gasförmigen Diahalogeniden $CaCl_2/SrBr_2$ (linear) sowie $CaF_2/SrF_2/BaF_2$ (gewinkelt)) und größer neun (z. B. zehn in MCp_2^* mit $Cp^* = C_5Me_5$).

In ihren Verbindungen mit deutlich elektronegativeren Bindungspartnern liegen Calcium, Strontium, Barium, Radium als Kationen Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+} vor. Verbindungen mit Erdalkalimetall-Anionen sind unbekannt.

3.2 Anorganische Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums

3.2.1 Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle

Darstellung. In der Technik gewinnt man Calciumdihydrid CaH_2 durch Überleiten von Wasserstoff über kompaktes Calcium bei 400 °C:

$$Ca + H_2 \longrightarrow CaH_2 + 184\,kJ.$$

In analoger Weise, aber bei niedrigeren Temperaturen (ab 215 bzw. 120 °C) bilden sich Strontiumdihydrid SrH_2, Bariumdihydrid BaH_2 und Radiumdihydrid RaH_2 aus den Elementen, während die Synthese von Magnesiumdihydrid MgH_2 und Berylliumdihydrid BeH_2 durch Wasserstoffaufnahme von kompaktem Magnesium (S. 1444) erst bei viel höheren Temperaturen (ab 500 °C/200 bar) und die von Beryllium (S. 14341219) überhaupt nicht erfolgt. Feinteilige, z. B. durch Abdampfen von NH_3 aus einer Lösung von Ca, Sr, Ba in flüssigem Ammoniak gewonnene Erdalkalimetalle nehmen Wasserstoff bereits bei 0 °C auf.

Mit den entsprechenden Erdalkalimetalldihalogeniden reagieren die Dihydride beim Schmelzen gemäß $MH_2 + MX_2 \longrightarrow 2\,MHX$ unter Bildung fester Erdalkalimetallhalogenidhydride MHX (M = Mg, Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I), die auch aus M und MX_2 in einer Wasserstoffatmosphäre bei 900 °C entstehen.

Eigenschaften. Calciumdihydrid ($\Delta H_f = -184\,kJ\,mol^{-1}$) kommt als weiße, kristalline, nicht unzersetzt schmelzende Masse in den Handel ($p_{H_2} = 1$ atm bei 1000 °C), die mit Wasser heftig unter Wasserstoffentwicklung reagiert:

$$CaH_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 2\,H_2 + 228\,kJ.$$

1 kg des Hydrids entwickelt dabei etwa 1 m^3 Wasserstoffgas. Mit Stickstoff bildet CaH_2 oberhalb 500 °C das Nitrid Ca_3N_2, mit Ammoniak das Amid $Ca(NH_2)_2$, mit Kohlendioxid bei erhöhter Temperatur das Formiat $Ca(HCO_2)_2$ und mit zahlreichen Metalloxiden die zugehörigen Metalle (vgl. »Hydrimet-Verfahren« S. 323).

Analoges gilt für Strontium- und Bariumdihydrid ($\Delta H_f = -177$ bzw. $-172\,kJ\,mol^{-1}$; $p_{H_2} =$ 1 atm bei ca. 1000 °C). Anders als die Dihydride schmelzen alle neun bekannten Erdalkalimetallhalogenidhydride MHX vor ihrer Zersetzung (z. B. CaHCl/SrHCl/BaHCl: Smp. = 700/840/850 °C).

Strukturen. Der Wasserstoff ist in den Dihydriden MH_2 und den Halogenidhydriden MHX (M = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I) heterovalent als Hydrid-Ion H^- gebunden: $H^-M^{2+}H^-$ bzw. $H^-M^{2+}X^-$ (Näheres zum Ionencharakter vgl. S. 307). Bei Normalbedingungen (α-Formen) haben die Dihydride $PbCl_2$-Raumstruktur (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisches M^{2+} mit der Koordinationszahl 9; $KZ_H = 4$ bzw. 5), bei erhöhter Temperatur (β-Formen) CaF_2-Raumstruktur (kubisches M^{2+} mit KZ = 8; $KZ_H = 4$; vgl. S. 133). Den Halogenidhydriden kommt die PbFCl-Schichtenstruktur zu (s. dort).

Verwendung. CaH_2 dient als wirksames Trockenmittel für Gase und organische Lösungsmittel, zur Wasserstofferzeugung an entlegenen Orten (z. B. für meteorologische Ballons), zur Desoxidation in der Metallurgie, zur Herstellung von Metallen wie Ti, Zr, V, Nb, Th, U aus ihren Oxiden (vgl. Hydrimet-Verfahren, S. 323).

3.2.2 Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle

Überblick. Einige Kenndaten der »Erdalkalimetalldihalogenide« MX_2, von denen nachfolgend CaF_2, $CaCl_2$ und $BaCl_2$ näher besprochen werden, sind in Tab. 17.2 auf der nächsten Seite wiedergegeben.

Ihr ist bezüglich der Strukturen der kristallisierten Dihalogenide zu entnehmen, dass die Koordinationszahlen von M^{2+} mit wachsender Ordnungszahl von M, d. h. mit wachsendem Radius der Erdalkalimetall-Dikationen ($r_{M^{2+}}$ für sechszähliges $Be^{2+}/Mg^{2+}/Ca^{2+}/Sr^{2+}/Ba^{2+}/Ra^{2+}$ = 0.41/0.86/1.14/1.32/1.49/1.62 Å) ansteigen, während sie beim Übergang zu den schwereren Halogeniden (r_{X^-} für $F^-/Cl^-/Br^-/I^-$ = 1.19/1.67/1.82/2.06 Å) meist gleich bleiben, in einigen Fällen aber auch kleiner ($CaF_2 \rightarrow CaCl_2$, $SrF_2 \rightarrow SrCl_2$, $SrBr_2 \rightarrow SrI_2$) oder größer werden ($SrCl_2 \rightarrow SrBr_2$, $BaF_2 \rightarrow BaCl_2$). Bis auf die Berylliumhalogenide (Kettenstrukturen) und Magnesiumhalogenide ohne MgF_2 (Schichtstrukturen) kommen den Dihalogeniden Raumstrukturen zu. Die gasförmigen Dihalogenide sind monomer (im Falle von BeF_2 existieren auch Dimere, s. dort) und teils linear, teils gewinkelt gebaut (vgl. Tab. 17.2 und S. 354). Aus wässerigen MX_2-Lösungen kristallisieren unter Normalbedingungen Hydrate $MX_2 \cdot n\,H_2O$ mit n = sechs (MgX_2, CaX_2, SrX_2, BaI_2; X = Cl, Br, I), vier (BeX_2; X = Cl, Br, I), zwei (BaX_2, RaX_2, X = Cl, Br) und null aus (wasserunlösliches MgF_2 bis RaF_2), die bei tieferen (höheren) Temperaturen H_2O-Moleküle aufnehmen (abgeben) können (S. 354, 234). Bezüglich ihrer Strukturen vgl. S. 1474. In Richtung vom Radium zum Beryllium hin werden die Erdalkalimetalldihalogenide zunehmend leichter hydrolytisch gespalten.

Calciumdifluorid CaF_2 (vgl. Tab. 17.2; Fluorit-Struktur) kommt in der Natur in beträchtlichen Mengen als »Flussspat« (»Fluorit«) vor, der in reiner Form farblos, durch Beimengungen aber häufig gelb, grün, blau oder violett gefärbt ist (vgl. S. 190, 2242) und am Licht »fluoresziert« (vgl. S. 112). Als sehr schwer löslicher Stoff fällt er stets beim Zusammengeben von Calcium- und Fluorid-Ionen aus: $Ca^{2+} + 2\,F^- \longrightarrow CaF_2$. Man erhält ihn durch bergmännischen Abbau natürlicher Lagerstätten (Förderländer hauptsächlich Mexico, aber auch Rußland, Spanien, Frankreich, Italien, England, China, Südafrika). Zur Reinigung wird CaF_2 nach Zerkleinerung durch mehrtägige Flotation von Beimengungen (u. a. $CaCO_3$, $BaSO_4$, SiO_2, PbS, ZnS) befreit. Der Flussspat ist dann – nach seiner Trocknung – fast rein.

Verwendung. CaF_2 (Weltjahresproduktion: 5 Megatonnenmaßstab) dient vor allem zur Darstellung von Flusssäure (S. 496), als Trübungsmittel in der Emaille-Industrie (S. 1131) und als Flussmittel bei metallurgischen Prozessen. Wegen seiner guten Dispersion und UV-Durchlässigkeit verwendet man es als Material für Prismen und Linsen in Spektrometern. Lanthanoid(II)-Ionen können in CaF_2 als stabilisierendem Gitter stabilisiert werden.

Calciumdichlorid $CaCl_2$ (vgl. Tab. 17.2 und bezüglich »$CaCl_2$-Struktur« S. 128). Darstellung. $CaCl_2$ wird technisch als Abfallprodukt bei der Sodafabrikation nach Solvay (S. 1252) erhalten

Tab. 17.2 Erdalkalimetallhalogenide (alle Salze farblos; alle Smp. in °C, alle ΔH_f-Werte in kJ mol^{-1})[a] [b]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
Be	BeF_2 Smp. 552° /Sdp. 1283° $\Delta H_f = -1014$ kJ SiO_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	$BeCl_2$ Smp. 415°/Sdp. 520° $\Delta H_f = -494$ kJ SiS_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	$BeBr_2$ Smp. 508°/Sblp. 490° $\Delta H_f = -332$ kJ SiS_2-Struktur, KZ = 4 (gasförmig: linear)	BeI_2 Smp. 480°/Sdp. 590° $\Delta H_f = -165$ kJ (gasförmig: linear)
Mg	MgF_2 Smp. 1263°/Sdp. 2239° $\Delta H_f = -1124$ kJ TiO_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	$MgCl_2$ Smp. 714°/Sdp. 1412° $\Delta H_f = -642$ kJ $CdCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	$MgBr_2$ Smp. 711° $\Delta H_f = -524$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	MgI_2 Smp. 634°, Zers. $\Delta H_f = -367$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)
Ca	CaF_2 Smp. 1418°/Sdp. > 2500° $\Delta H_f = -1216$ kJ CaF_2-Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	$CaCl_2$ Smp. 782°/Sdp. > 1600°b $\Delta H_f = -796$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	$CaBr_2$ Smp. 742°/Sdp. 812° $\Delta H_f = -683$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)	CaI_2 Smp. 779°/Sdp. 1100° $\Delta H_f = -537$ kJ CdI_2-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: linear)
Sr	SrF_2 Smp. 1477°/Sdp. 2489° $\Delta H_f = -1217$ kJ CaF2 -Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	$SrCl_2$ Smp. 873°/Sdp. 1250° $\Delta H_f = -829$ kJ $CaCl_2$-Struktur, KZ = 6 (gasförmig: gewinkelt)	$SrBr_2$ Smp. 657°, Zers. $\Delta H_f = -718$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: linear)	SrI_2 Smp. 538°, Zers. $\Delta H_f = -561$ kJ SrI_2-Struktur, KZ = 7 (gasförmig: linear)
Ba	BaF_2 Smp. 1368°/Sdp. 2137° $\Delta H_f = -1209$ kJ CaF2 -Struktur, KZ = 8 (gasförmig: gewinkelt)	$BaCl_2$ Smp. 963°/Sdp. 1560° $\Delta H_f = -859$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)	$BaBr_2$ Smp. 857°, Zers. $\Delta H_f = -758$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)	BaI_2 Smp. 711°, Zers. $\Delta H_f = -605$ kJ $PbCl_2$-Struktur, KZ = 9 (gasförmig: gewinkelt)

a Man kennt auch alle Radiumdihalogenide RaX_2 (z. B. RaF 2: Smp. 1327 °C, Sdp. 1927 °C, $\Delta H_f = -1206$ kJ mol^{-1}) und Erdalkalimetallhalogenidhydride HMX (M = Mg bis Ba; X = Cl, Br, I).

b Man kennt auch Erdalkalimetallmonohalogenide $MX \mathrel{\widehat{=}} M^0M^{II}X_2$ (M = Ca, Sr, Ba; X = Cl, Br, I; vgl. S. 1457). Wie Berechnungen zeigen, beträgt die Bildungsenthalpie hypothetischer Chloride MCl für M = Ca: −159, für M = Sr: −205 und für M = Ba: −209 kJ mol^{-1}, sodass sich für die Reaktionsenthalpie der Disproportionierungsreaktion $2\,MCl \longrightarrow M + MCl_2$ stark exotherme Werte von −382 bzw. −419 bzw. −449 kJ mol^{-1} ergeben.

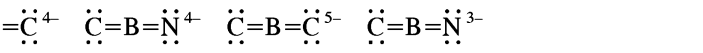
und kann zudem durch Umsetzung von Kalkmilch $Ca(OH)_2$ mit Ammoniumchlorid NH_4Cl oder durch Lösen von reinem Calciumcarbonat in Salzsäure gewonnen werden:

$$CaCO_3 + 2\,NaCl \longrightarrow CaCl_2 + Na_2CO_3,$$
$$Ca(OH)_2 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow CaCl_2 + 2\,NH_3 + 2\,H_2O,$$
$$CaCO_3 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Eigenschaften. Beim Eindunsten der wässerigen Lösung kristallisiert $CaCl_2$ als Hexahydrat $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$ in Form prismatischer Kristalle (Smp. 29.92 °C; vgl. S. 1471) aus, die bei 29/45/175 °C jeweils $2\,H_2O$ abgeben. Durch Erhitzen auf über 175 °C (technisch in Wirbelschichttrocknern oder Sprühtürmen) kann das Hydrat zum Unterschied vom leichteren Homologen $[Mg(H_2O)_6]Cl_2$ und vom rechten Gruppennachbar $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ zum wasserfreien Calciumchlorid $CaCl_2$ entwässert werden, einer weißen, außerordentlich hygroskopischen, bei 782 °C schmelzenden Masse. Die Temperatur darf bei dieser Entwässerung allerdings nicht zu rasch gesteigert werden, da sonst teilweise Hydrolyse unter Bildung von Chlorwasserstoff erfolgt.

Das wasserfreie Calciumchlorid löst sich in Wasser (Analoges gilt für Alkohol) unter starker Wärmeentwicklung (exotherme Bildung des gelösten Hexahydrats; Lösungsenthalpie: −82.98 kJ mol^{-1}), das Hexahydrat dagegen unter starker Abkühlung (endothermer Übergang des kristallisierten in den gelösten Zustand; Lösungsenthalpie: 14.40 kJ mol^{-1}). Bei der Bildung

von festem $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus festem $CaCl_2$ werden somit $-82.98 - 14.40 = -97.38\,kJ\,mol^{-1}$ frei. Auch andere Salze als $CaCl_2$ zeigen die Erscheinung der gegensätzlichen Lösungswärme im wasserfreien und wasserhaltigen Zustand; so löst sich Na_2SO_4 in Wasser unter Erwärmung, $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ dagegen unter Abkühlung (S. 1518). Geschmolzenes Calciumchlorid eignet sich als Reaktionsmedium und zugleich Reaktand. So bildet sich beim Auflösen von CaC_2 (S. 1466) $Ca_3Cl_2C_3$; auch entstehen durch Reaktionen von Calcium mit den Elementen Bor, Kohlenstoff und Stickstoff in geeigneter Kombination Verbindungen wie Ca_3Cl_2CBN, $Ca_5Cl_3(C_2)(BC_2)$ oder Ca_2ClBN_2, welche folgende, miteinander isoelektronische Ionen enthalten (jeweils 16 Valenzelektronen):



In Gegenwart von H_2 entsteht aus $CaCl_2$ und Ca farbloses »Calciumhydridchlorid« CaHCl (vgl. S. 1458), in Gegenwart von N_2 rotes bis violettes »Calciumnitridchlorid« Ca_2NCl ($3\,Ca + CaCl_2 + N_2 \longrightarrow 2\,Ca_2NCl$), dessen Farbe durch die Anwesenheit einer gewissen Menge freien Calciums bedingt wird (vgl. blaues Steinsalz, S. 193). Die Bildung eines rotvioletten Monochlorids CaCl durch Zusammenschmelzen von $CaCl_2$ und Ca ist noch fraglich (vgl. S. 1457).

Verwendung. Mischungen von Calciumchlorid-Hydrat (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) und Eis werden als Kältemischungen benutzt; man kann damit Temperaturen bis herab zu −55 °C erreichen. Auch wird es als Tau- und Frostschutzmittel gegen Straßenvereisung bei solchen Temperaturen eingesetzt, bei denen NaCl nicht mehr wirksam ist. Schließlich nutzt man es als Staubbindemittel im Straßen- und Bergbau, ferner als Zusatz zu Beton und Bohrschlämmen. Wasserfreies Calciumchlorid dient als Trockenmittel für Gase und in Exsiccatoren. Ammoniak kann nicht damit getrocknet werden, da es sich mit $CaCl_2$ unter Bildung eines Ammoniakats vereinigt.

Bariumchlorid $BaCl_2$ (vgl. Tab. 17.2) lässt sich technisch durch Auflösen von Bariumsulfid oder Bariumcarbonat in Salzsäure oder durch Umsetzen von Bariumsulfidlösungen mit Lösungen von Calcium- oder Magnesiumchlorid darstellen. Es kristallisiert aus der wässerigen Lösung als Dihydrat $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ aus. Beim Erhitzen geht es in das wasserfreie Bariumchlorid, eine weiße Masse vom Schmelzpunkt 963 °C und Siedepunkt 1560 °C, über, die zum Unterschied von $CaCl_2$ und $SrCl_2$ in Alkohol schwer löslich ist, sodass man es von letzteren Dichloriden durch Alkohol trennen kann. $BaCl_2$ (»$PbCl_2$-Struktur«) baut sich wie $BaBr_2$ und BaI_2 aus miteinander flächenverknüpften dreifach-überkappten trigonalen Prismen auf (vgl. Abb. 17.15).

3.2.3 Chalkogenverbindungen der Erdalkalimetalle

Überblick. Die Erdalkalimetalle M bilden Chalkogenide M_2Y (alle Kombinationen bekannt), von welchen sich Hydrogenchalkogenide $M(YH)_2$ ableiten. In ihnen kommen den Erdalkalimetallen und Chalkogenen die »normalen« Oxidationsstufen +II bzw. −II zu. Darüber hinaus kennt man »chalkogenreiche Verbindungen« $M_2Y_{>1}$ (Perchalkogenide im weiterem Sinne; Oxidationsstufe von M: +II; von Y: größer −II) und »erdalkalimetallreiche Oxide« $M_{>2}O$ (Suboxide; Oxidationsstufen von M kleiner +I, von O größer −II; bisher nur 1 Beispiel). Nachfolgend wird auf CaO und BaO (einschließlich $Ca(OH)_2$ und $Ba(OH)_2$) sowie CaS und BaS näher, auf die Perchalkogenide sowie Suboxide kurz eingegangen (bzgl. BeO/$Be(OH)_2$ bzw. MgO/$Mg(OH)_2$ vgl. S. 1436 bzw. S. 1447 , bzgl. SrO und $Sr(OH)_2$ siehe bei $SrCO_3$).

Strukturen. Den Monochalkogeniden MY kommen in einigen Fällen »ZnS-Struktur« mit 4 : 4-Koordination zu (Wurtzit: BeO, MgTe; Zinkblende: BeS, BeSe, BeTe), ansonsten »NaCl-Struktur« mit 6 : 6-Koordination. Bzgl. der Struktur der Per- und Subchalkogenide s. unten.

Calciumoxid CaO, Calciumdihydroxid $Ca(OH)_2$. Die Darstellung von »Ätzkalk« CaO erfolgt in der Technik in großen Mengen durch Erhitzen (»Calcinieren«) von Kalkstein $CaCO_3$ auf

900–1200 °C (»Kalkbrennen«; vgl. S. 1470):

$$178.4\,kJ + CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2\,.$$

Das dabei entstehende Produkt heißt »gebrannter Kalk« oder »Branntkalk«.

Das Brennen des Kalksteins erfolgte in ältesten Zeiten in »Meilern« mit Holz, Torf oder Kohle als Brennstoff, später in einfachen »Feldöfen« ohne Ummauerung. Heute geschieht es durch Verbrennen von Kohlenstoff in Mischungen aus gekörntem oder gemahlenem Kalk und Koks (gegebenenfalls zusätzliche Gas- oder Ölheizung) u. a. in einfachen oder modifzierten »Schachtöfen«, in »Wirbelschichtöfen«, in »Drehrohröfen«, in »Ringöfen« (liegender, gemauerter ringförmiger, von Hand beschickter und ausgetragener Brennkanal mit wanderndem Feuer von Kammer zu Kammer).

»Dolomitisches Gestein« (Calciummagnesium-carbonat) zersetzt sich in zwei Stufen: $MgCO_3$ bei 650–750 °C, $CaCO_3$ ab 900 °C (vgl. S. 1470). »Kalkmergel« (tonhaltiger Kalkstein) dürfen nicht bei zu hohen Temperaturen gebrannt werden, da sie sonst wegen der im Vergleich zum Calciumoxid (Smp. 2587 °C) leichteren Schmelzbarkeit der Calciumaluminiumeisensilicate (Smp. 1500–1600 °C) sintern und so ein nur noch schwer mit Wasser reagierendes Produkt ergeben (»totgebrannter Kalk«). Das aus »Marmor« (reinem Calciumcarbonat) entstehende CaO wird wegen seines hohen Schmelzpunktes auch bei starkem Erhitzen nicht totgebrannt, sondern fällt als lockeres, amorphes, weißes Pulver an.

Gebrannter Kalk hat die Eigenschaft, mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung und Bildung von Calciumdihydroxid (»gelöschter Kalk«) zu reagieren (»Kalklöschen«; das Wasser »verdampft« hierbei wie beim Löschen eines Brandes):

$$CaO + H_2O \longrightarrow Ca(OH)_2 + 65.19\,kJ.$$

Beim Einstreuen von gebranntem Kalk in Wasser (»Nasslöschen«) entsteht eine stark basisch wirkende wässerige Lösung von $Ca(OH)_2$ (»Kalkwasser«) – bei geringerer Wassermenge – eine wässerige $Ca(OH)_2$-Suspension (»Kalkmilch«), während Branntkalk beim Umsatz mit der doppelten äquivalenten Menge Wasser (»Trockenlöschen«) in Form eines weißen, staubigen, amorphen Pulvers $Ca(OH)_2 \cdot n\,H_2O$ (»Kalkhydrat«) anfällt.

Eigenschaften. Calciumhydroxid $Ca(OH)_2$ (farblose Festsubstanz, CdI_2-Struktur) eliminiert beim Erhitzen auf 450 °C in Umkehrung des Löschens Wasser unter Bildung von Calciumoxid CaO (farblose Festsubstanz; NaCl-Struktur; MAK-Wert 5 mg m^{-3}), das bei 2587 °C schmilzt. $Ca(OH)_2$ wirkt in Wasser, in welchem es mäßig löslich ist, basisch. Ganz allgemein wächst die Wasserlöslichkeit sowie Basizität von $M(OH)_2$ mit zunehmender Ordnungszahl des Erdalkalimetallions (die Löslichkeiten betragen für $Be(OH)_2/Mg(OH)_2/Ca(OH)_2/ Sr(OH)_2/Ba(OH)_2$ ca. 0.0003/0.003/1.3/8/38 g l^{-1}; die Dihydroxide wirken in gleicher Richtung sehr schwach/schwach/mittel/stark/sehr stark basisch). Mit Kohlenstoffdioxid der Luft setzt sich gelöster Kalk zu miteinander verwachsenen und verfilzten $CaCO_3$-Kristallen um: $Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O$ (»Abbinden von Kalk«; vgl. Mörtel, S. 1477).

Bei starkem Erhitzen mit einer Knallgasflamme strahlt CaO ein sehr helles weißes Licht aus (»Drummond'sches Kalklicht«; der britische Offizier Th. Drummond verbesserte 1826 hierdurch das Lichtsignal- und Scheinwerferwesen).

Verwendung. »Calciumoxid« und »-hydroxid« (Weltjahresproduktion zusammen: 100 Megatonnenmaßstab) dienen zur Herstellung von Baumaterialien (z. B. Mörtel, Zement; s. dort), Düngemitteln (z. B. Kalksalpeter $Ca(NO_3)_2$; s. dort) und Soda (s. dort). Darüber hinaus findet gebrannter Kalk CaO zur Gewinnung von Calciumcarbid ($CaO + 3\,C \longrightarrow CaC_2 + CO$: hieraus Kalkstickstoff: $CaC_2 + N_2 \longrightarrow CaCN_2 + C$; s. unten) und anderen Calciumverbindungen (z. B. Insektizid Calciumarsenat $Ca_3(AsO_4)_2$) Verwendung. Auch nutzt man es in der Metallurgie zur Entfernung von Phosphor, Schwefel und anderen Stoffen aus Metallschmelzen. »Kalkhydrat« $Ca(OH)_2 \cdot n\,H_2O$ findet andererseits Verwendung als weiße Anstrichfarbe für Zimmerwände

(»Kalken«), zur Herstellung des Füllstoffs Wollastonit $CaSiO_3$ (s. dort) bzw. des Oxidationsmittels Chlorkalk CaCl(OCl) (s. dort), als billige Base (z. B. Rauchgasentschwefelung, Freimachen von NH_3 aus Gaswasser, Ätzmittel in der Gerberei, Neutralisation schwefelsäurehaltiger Beizlaugen, Aufrechterhaltung des pH-Werts bei der biologischen Oxidation von Abwässern, Aciditätsverminderung von Milchrahm, Abtrennung von Oxal- bzw. Zitronensäure aus dem Zuckerrohrsaft) und als Fällungsmittel ($Mg(OH)_2$-Ausfällung aus Meerwasser beim Dow-Prozess der Mg-Gewinnung, Beseitigung der temporären Wasserhärte, Beseitigung von Trübungen in Trink- und Brauchwasser). Bei der Zellstoffherstellung dient Kalkhydrat zur Zurückgewinnung von NaOH durch Kaustifizierung anfallender Soda (vgl. S. 1512).

Calciumsulfid CaS (NaCl-Struktur wie CaO) entsteht beim Glühen von Calciumsulfat mit Koks: $CaSO_4 + 4\,C \longrightarrow CaS + 4\,CO$ (Weiterreaktion nach $CaS + 3\,CaSO_4 \longrightarrow 4\,CaO + 4\,SO_2$ möglich) und ist leicht hydrolysierbar. Es erlangt wie viele andere Sulfide (z. B. Strontium-, Barium-, Zink-, Cadmiumsulfid) durch Zusatz von Spuren eines Schwermetallsalzes und starkes Glühen in Gegenwart von Schmelzmitteln die Eigenschaft, nach Belichtung längere Zeit im Dunkeln nachzuleuchten oder bei Bestrahlung mit unsichtbaren Strahlen wie Röntgen-, Elektronen-, α- oder ultravioletten Strahlen sichtbares Licht auszusenden (»Leuchtstoffe«, »Luminophore«, »Phosphore«). Der Schwermetall-»Aktivator« darf nur in Spuren (10^{-2} %) vorhanden sein. Die Eigenschaft des Nachleuchtens wurde erstmals 1602 von dem Schuster Vincentinus Casciarolus in Bologna entdeckt, der aus Schwerspat und Mehl durch Glühen Bariumsulfid erhielt (»Bologneser Leuchtsteine«). Eine durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel hergestellte »Schwefelkalkbrühe« die Calciumpolysulfide enthält, dient zur Schädlingsbekämpfung.

Bariumoxid BaO (NaCl-Struktur) entsteht als lockeres, poröses, reaktionsfähiges Pulver (Smp. 1913 °C, Sdp. ~ 2000 °C) beim Glühen eines Gemisches von künstlich hergestelltem Bariumcarbonat und feiner Staubkohle oder Ruß ($BaCO_3 + C \longrightarrow BaO + 2\,CO$) und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Bariumperoxid BaO_2 (S. 603), das wie CaC_2 (S. 1466) aufgebaut ist und ein wirksames Oxidationsmittel darstellt. BaO-Kristalle mit einem kleinen Überschuß an Ba (~ 0.1 %) sind tiefrot (vgl. das blaue Steinsalz, S. 193). Mit Wasser vereinigt sich das als starkes Trockenmittel wirkende Bariumoxid unter starker Wärmeentwicklung zum Bariumdihydroxid $Ba(OH)_2$ (2 Modifikationen). Es löst sich in Wasser bedeutend leichter als Calcium- und Strontiumhydroxid. Aus der entstehenden, stark basisch reagierenden Lösung (»Barytwasser«) kristallisiert das Hydroxid als Hydrat $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$.

Bariumsulfid BaS (Smp. 1200 °C; NaCl-Struktur) wird aus feingemahlenem Bariumsulfat durch Reduktion mit Koks bei 1000–1200 °C im Drehrohrofen gewonnen ($BaSO_4 + 4\,C \longrightarrow BaS + 4\,CO$). Es ist das wichtigste Zwischenprodukt für die Herstellung anderer Bariumverbindungen (z. B. $BaCO_3$, Lithopone $ZnS/BaSO_4$). Man nutzt es auch als Quelle für Schwefelwasserstoff ($BaS + 2\,H_2O \longrightarrow Ba(OH)_2 + H_2S$).

Perchalkogenide. Bezüglich Einzelheiten der außer Monochalkogeniden MY von den schwereren Erdalkalimetallen Ca, Sr, Ba noch existierenden chalkogenreicheren Verbindungen, nämlich den »Peroxiden« MO_2 (auch von Mg bekannt), »Hyperoxiden« $M(O_2)_2 = MO_4$, »Ozoniden« $M(O_3)_2 = MO_6$, »Polysulfiden«, »-seleniden« bzw. »-telluriden« MY_n (Y = S, Se, Te) vgl. bei den Sauerstoff-, Schwefel-, Selen- und Telluranionen. Unter den Peroxiden kommt MgO_2 (gewinnbar aus Mg und O_2 in fl. NH_3) »FeS_2«-Struktur (S. 1960), CaO_2 (gewinnbar durch Erhitzen von $CaO_2 \cdot 8\,H_2O$), SrO_2 (gewinnbar aus Sr und O_2 unter Druck) bzw. BaO_2 (gewinnbar aus Ba und O_2 bei 500 °C; vgl. »Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren«, S. 554) jeweils »CaC_2-Struktur« zu (s. unten).

Suboxide. Durch Reaktion von Ba und BaO_2 in einer Kalium-Natrium-Schmelze bzw. durch Erwärmen von Na_2O in einer Natrium-Barium-Schmelze bildet sich – als einziges bisher bekannt gewordenes Erdalkalimetallsuboxid – die Verbindung $[Ba_2O]Na$. Sie enthält über Na-Atome ver-

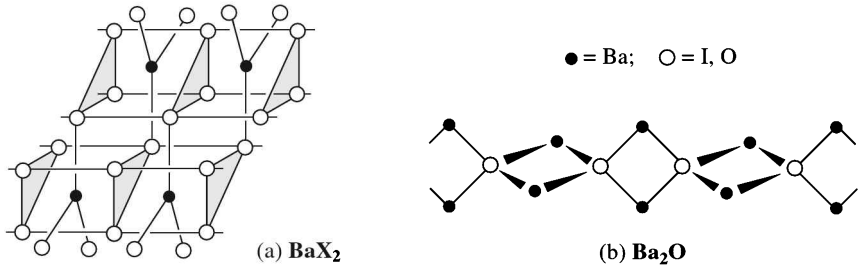


Abb. 17.15 Ausschnitte aus der Raumstruktur von BaX_2 (schematisch; X = Cl, Br, I) und der Kettenstruktur von Ba_2O

knüpfte Ketten aus *trans*-kantenverknüpften Ba_4O-Tetraedern (vgl. Abb. 17.15a), wobei Barium mit Sauerstoff ionisch, mit Barium sowie Natrium metallisch verknüpft ist $[Ba^{2+}]_2[Na^+][O^{2-}][e^-]_3$ (bisher ist es noch nicht gelungen, $[Ba_2O]Na$ von Na zu befreien; vgl. hierzu Erdalkalimetallsubnitride (s. unten), Alkalimetallsuboxide (S. 1515)). Ba_2O kommt hiernach eine »anti-Salzstruktur« (»inverse Salze«) zu, in welcher nicht Kationen die Lücken einer Anionenpackung, sondern Anionen die Lücken einer Kationenpackung besetzen. Die Abb. 17.15a und b veranschaulichen diesen Sachverhalt anhand der Struktur von BaI_2 (flächenverknüpfte BaI_9-Polyeder) und von Ba_2O (kantenverknüpfte OBa_4-Tetraeder).

3.2.4 Sonstige einfache Erdalkalimetallverbindungen

Die Erdalkalimetalle bilden außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe (»Halogene«, »Chalkogene«) auch mit den Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe (»Pentele«, »Tetrele«, »Triele«) eine Reihe von binären Verbindungen. Sie wurden im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits erwähnt (s. dort). Nachfolgend sei auf die Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen von Calcium, Strontium und Barium näher eingegangen.

Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle

Nitride. Analog Beryllium und Magnesium bilden auch die schweren Erdalkalimetalle Nitride der Zusammensetzung M_3N_2, die aus den Elementen bei erhöhten Temperaturen gewinnbar sind und mit Wasser unter Freisetzen von Ammoniak reagieren: $M_3N_2 + 6\,H_2O \longrightarrow 3\,M(OH)_2 + 2\,NH_3$. Bezüglich einiger Kenndaten von M_3N_2 (vgl. Tab. 17.3).

Pernitride. Unter den stickstoffreicheren Erdalkalimetallnitriden sind die durch Reaktion von Erdalkalimetalldihalogeniden und Alkalimetallaziden erhältlichen »Diazide« $M(N_3)_2 = MN_6$ zu nennen (Tab. 17.3), die beim Erhitzen unter N_2-Abgabe in die oben erwähnten Nitride M_3N_2 übergehen (im Falle von $Ba(N_3)_2$ über Ba_3N_4). Durch Reaktion der weiter unten beschriebenen Nitride M_2N (M = Sr, Ba) mit molekularem Stickstoff bei erhöhter Temperatur unter Druck erhält man zudem »Diazenide« MN_2 (vgl. Tab. 17.3). Letztere Pernitride enthalten $N{=}N^{2-}$-Ionen (vgl. S. 747), die zusammen mit den M_2^+-Ionen ähnlich wie C_2^{2-} und M^{2+} in den Carbiden MC_2 gepackt vorliegen (s. unten). SrN_2 entsteht hierbei auf dem Wege über Sr_4N_3 und SrN (s. unten).

Subnitride. Man kennt eine Reihe metallreicher Erdalkalimetallnitride, welche stickstoffzentrierte Oktaeder aus Erdalkalimetallatomen bzw. Inseln, Ketten, Schichten oder dreidimensionale Verbände aus ecken-, kanten- sowie flächenverknüpften stickstoffzentrierten M_6N-Oktaedern – und gegebenenfalls zusätzliche Metallatome – enthalten. Hierbei sind die Erdalkalimetallatome zu einer Raumstruktur verknüpft, wobei die Erdalkalimetallatome mit Stickstoff ionisch, mit den Erdalkalimetall- oder zusätzlichen Metallatomen (die ihrerseits anionische Cluster bilden können) metallisch verknüpft (»inverse Salze«, vgl. das beim Suboxid $[Ba_2O]Na$ Besprochene; die

Tab. 17.3 Erdalkalimetallnitride (in Klammern Strukturen[a])

	Subnitride		Nitride	Pernitride	Azide
Be	–	–	Be_3N_2, farblos Smp. 2200 °C, ΔH_f −588 kJ (anti-Mn_2O_3)	–	$Be(N_3)_2$ Farblose Krist. (explosiv)
Mg	–	–	Mg_3N_2 Grüngelb, ΔH_f −461 kJ (anti-Mn_2O_3)	–	$Mg(N_3)_2$ Farblose Krist. (explosiv)
Ca	–	Ca_2N D'grün-glänzend	Ca_3N_2 (α-Form) Rotbraun, ΔH_f −431 kJ (anti-$CdCl_2$)	–[b] (anti-Mn_2O_3)	$Ca(N_3)_2$ Farblose Krist. (zersetzlich)
Sr	–	Sr_2N D'blau-glänzend (anti-$CdCl_2$)	Sr_3N_2 Dunkle Krist. Smp. ~ 1180 °C	SrN_2[b] Braune Krist. Zers. > 300 °C	$Sr(N_3)_2$ Farblose Krist. (zersetzlich)
Ba	Ba_3N[c] Dunkle Krist. (anti-ZrI_3)	Ba_2N Dunkel-glänzend (anti-$CdCl_2$)	Ba_3N_2 D'purpurrote Krist. ΔH_f −363 kJ	BaN_2[b] D'braune Krist. Zers. > 200 °C	$Ba(N_3)_2$ Farblose Krist. Zers. 120 °C

a Raumstruktur: *anti*-Mn_2O_3 ($KZ_M = 4$; $KZ_N = 6$); Schichtstruktur: anti-$CdCl_2$ ($KZ_M = 6$; $KZ_N = 3$); Kettenstruktur: ZrI_3 ($KZ_M = 6$; $KZ_N = 2$).

b Man kennt auch $Sr_4N_3 \mathrel{\widehat{=}} 5\,Sr_2N \cdot 2\,SrN_2$ (dunkelgrün glänzend, Zers. > 300 °C) sowie $SrN \mathrel{\widehat{=}} Sr_2N \cdot SrN_2$ (schwarzgrau, Zers. > 300 °C), darüber hinaus Ca_4N_3 und Ba_3N_4 (Zers. > 200 °C).

c Man kennt auch $[Ba_{14}CaN_6]Na_x$ ($x = 7,8,14,17,21,22$), $[Ba_3N]Na_x$ ($x = 1,5$), $[Ca_3N]Au$, $[M_6N]A$ (M/A = Ca/Ag_{16}, Sr/Ga_5, Ba/Na_{15}, Ba/Ga_5), $[M_4N]A$ (M/A = Ca/In_2, Sr/In_2), $[Ca_{\sim 19}N_7]A$ (A = Ag_8, Ga_8, In_8).

freien Elektronen bedingen den Metallglanz und die elektrische Leitfähigkeit der Verbindungen). Man gewinnt die – in Tab. 17.3 aufgeführten – Subnitride der Zusammensetzung M_2N durch Erhitzen von M_3N_2 ($2\,M_3N_2 \longrightarrow 3\,M_2N + \frac{1}{2}\,N_2$) und solche der Zusammensetzung $[Ba_3N]Na_x$ ($x = 0,1,5$), $[Ba_6N]Na_{15}$, $[Ba_{14}CaN_6]Na_x$ ($x = 7,8,14,17,21,22$) sowie $[M_nN]A_m$ ($n = 3,4,6$; A = Ag, Au, In, Ga) durch Reaktion von in Na- oder Na/K-Schmelzen gelösten Erdalkalimetallen mit Stickstoff in Ab- oder Anwesenheit anderer Metalle.

Im Subnitrid $[Ba_6N]Na_{16}$ werden »isolierte« Ba_6N-Oktaeder, die durch Na-Atome verknüpft sind, aufgefunden (analog gebaut: $[Ba_6N]Ag_{16}$). Auch liegen in $[M_6N][Ga_5]$ (M = Sr, Ba) Oktaederkationen $[M_6N]^{9+}$ neben trigonal-pyramidalen Anionen $[Ga_5]^{7-}$ vor (vgl. S. 1384), wobei als einfaches Bindungsmodell die Formel $[M_6N^{9+}][Ga_5^{7-}][e^-]_2$ resultiert (die ionischen Inseln M_6N^{9+} und Ga_5^{7-} bilden gemeinsam das Motiv der NaCl-Struktur).

Die Subnitride $[Ba_{14}CaN_6]Na_x$ ($x = 7,8,14,17,21,22$) enthalten »Inseln« von Polyedern, welche gemäß Abb. 17.16 aus sechs flächenverknüpften Ba_5CaN-Oktaedern bestehen, wobei das Ca-Atom allen Oktaedern gemeinsam ist (eine Substitution von Ca gegen Sr ist möglich). $[Ba_{14}CaN_6] = [Ba_8Ba_6CaN_6]$ stellt einen anti-Typ der Übergangsmetallcluster $[M_6X_8X_6]$ dar (M z. B. Mo, W; X = Halogen; vgl. S. 1875) mit dem Unterschied, dass ersterer Cluster zentriert vorliegt. In entsprechender Weise bilden die in $[Ca_{19}N_7][Ag_4]_2$ bzw. $[Ga_{18.5}N_7][E_4]_2$ (E = Ga, In) mit E_4-Tetraedern vorliegenden Cluster $[Ca_{19}N_6] = [Ca_{12}Ca_6CaN_6]$ metallatomzentrierte anti-Typen der Übergangsmetallcluster $[M_6X_{12}X_6]$ (vgl. S. 1875). Wie aus Abb. 17.16 weiter hervorgeht, ist in der $[Ba_{14}CaN_6]$-Einheit ein zentrales Ca^{2+}-Ion in »normaler« Weise von $6\,N^{3-}$-Ionen oktaedrisch umgeben, wobei jedes N^{3-}-Ion seinerseits in »inverser« Weise wiederum von $Ca^{2+} + 5\,Ba^{2+}$-Ionen koordiniert wird (die Ba^{2+}-Ionen überkappen hierbei 6 Flächen eines Würfels aus 8 Ba^{2+}-Ionen). Der Ba^{2+}-entkappte Teil $[Ba^{2+}]_8[Ca^{2+}][N^{3-}]_6$ des Clusters $[Ba^{2+}]_{14}[Ca^{2+}][N^{3-}]_6[e^-]_{12}$ ist elektroneutral (die zwischen den $Ba_{14}CaN_6$-Clustern eingelagerten Na-Atome liefern weitere freie Metallelektronen). Die Subnitride $[Ba_3N]Na_x$ ($x = 0,1,5$) enthalten »Ketten« flächenverknüpfter, stickstoffzentrierter Ba_6N-Oktaeder (»ZrI_3-Struktur«, vgl. S. 1814), die Subnitride $[M_4N][In_2]$ (M = Ca, Sr) »Schichten« kantenverknüpfter, stickstoff-

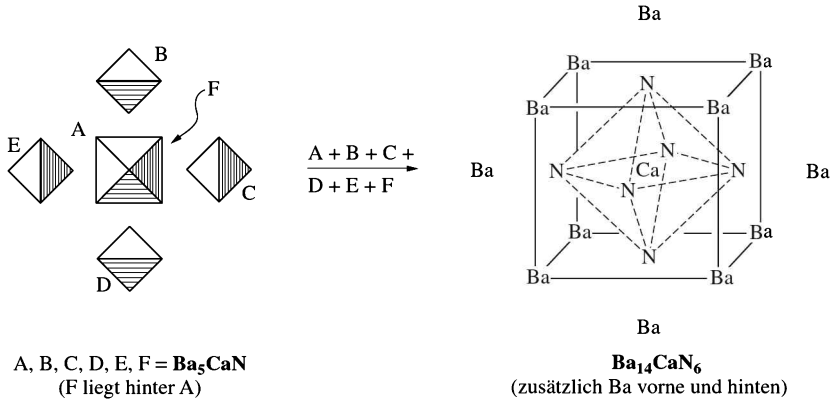


Abb. 17.16 Struktur von $Ba_{14}CaN_6$ (in der linken Abb. ist in der Mitte nur das vor, nicht das hinter der Zeichenebene liegende Oktaeder wiedergegeben).

zentrierter M_6N-Oktaeder (»SnF_4-Struktur«) neben Zickzackketten aus In-Atomen unbekannter Ladung und das Subnitrid $[Ca_3N]Au$ ein »Raumnetz« eckenverknüpfter, stickstoffzentrierter Ca_6N-Oktaeder (»ReO_3-Struktur«) mit Au^--Ionen in kuboktaedrischen Lücken. Die Phasen M_2N (M = Ca, Sr, Ba) weisen eine anti-$CdCl_2$-Schichtstruktur auf. In ihnen liegen gemäß der Formulierung $[M^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ überschüssige Elektronen der Erdalkalimetalle im Kristall vor, wodurch sich der graphitische Glanz und das Halbleiterverhalten der Nitride erklärt. Die Erdalkalimetallatome bilden in M_2N mit der Schichtfolge $\cdots$ M/M/N/M/M/N $\cdots$ wie in den oben besprochenen Nitriden ionische Bindungen zum Stickstoff ($KZ_N = 6$) und zugleich metallische Bindungen innerhalb der Metalldoppelschichten aus. Durch Einwirkung molekularen Stickstoffs auf Sr_2N bei geeigneten Temperaturen unter Druck lassen sich Nitride der Zusammensetzung Sr_4N_3 (9 bar, 650 °C, 6 h) und SrN (400 bar, 650 °C, 72 h) erhalten, in welchen zunächst jede übernächste, dann jede Metalldoppelschicht mit Diazenid-Gruppen $N{=}N^{2-}$ besetzt vorliegen (molekularer Stickstoff nimmt hier die freien Elektronen unter Bildung von N_2^{2-}-Ionen auf). Schließlich werden auch die vorliegenden N^{3-}-Ionen in N_2^{2-}-Ionen umgewandelt (Bildung von SrN_2 (5500 bar, 650 °C, 72 h); analog lässt sich Ba_2N in BaN_2 überführen).

Kohlenstoffverbindungen der Erdalkalimetalle

Calciumcarbid CaC_2 (»Carbid«, »Calciumacetylenid«). Darstellung. CaC_2, das von Friedrich Wöhler entdeckt wurde, wird technisch in riesigen Mengen aus hochreinem Calciumoxid und Koks in einem elektrischen Widerstandsofen (»Carbidofen«) mit Söderberg-Hohlelektroden bei 2000–2200 °C hergestellt:

$$465.2\,kJ + CaO + 3\,C \rightleftharpoons CaC_2 + CO\,.$$

Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion. Unterhalb von 1600 °C wirkt Kohlenoxid auf Calciumcarbid oxidierend unter exothermer Bildung von gebranntem Kalk und Kohle ein, oberhalb von 1600 °C beginnt bei Atmosphärendruck die endotherme Reduktion von CaO zu Carbid durch Kohle (Phosphat im Kalk wird hierbei gemäß $Ca_3(PO_4)_2 + 8\,C \longrightarrow Ca_3P_2 + 8\,CO$ in das Phosphid Ca_3P_2 übergeführt, das für den unangenehmen Geruch das aus CaC_2 und H_2O neben geruchlosem Acetylen C_2H_2 erzeugten Phosphans PH_3 verantwortlich ist). Bei extrem hohen Temperaturen reagieren Kalk und Carbid miteinander unter Bildung von Calcium und Kohlenoxid ($CaC_2 + 2\,CaO \longrightarrow 3\,Ca + 2\,CO$).

Eigenschaften. CaC_2 ist in reinem Zustande farblos und transparent (Dichte = $2.2\,g\,cm^{-3}$; Smp. 2300 °C; Zers. 2500 °C). Technisches CaC_2 ist demgegenüber grauschwarz und enthält meist

1–2 % Kohlenstoff und 15–20 % Calciumoxid. Calciumcarbid, das ein starkes Reduktionsmittel ist, kristallisiert mit ionischer NaCl-Struktur (Na^+ durch Ca^{2+}, Cl^- durch C_2^{2-} ersetzt), stellt also ein Calciumacetylenid dar, das gemäß diesem salzartigen Aufbau durch Wasser unter Bildung von Acetylen zersetzt wird. Die Acetylenid-Ionen $:C{\equiv}C:^-$ (vgl. S. 1021) sind alle in Richtung einer Zellachse angeordnet, die dementsprechend länger als die beiden anderen ist (Übergang der kubischen in eine tetragonale Symmetrie).

Verwendung. Calciumcarbid (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient teils zur Gewinnung von Acetylen (für organische Synthesen und zu Schweißzwecken), teils zur Herstellung von Kalkstickstoff (s. unten). Darüber hinaus nutzt man CaC_2 zur Entschwefelung und Desoxidation von Roheisen und Stahl.

Kalkstickstoff. Bringt man feingemahlenes Calciumcarbid bei 1000 °C mit Stickstoff zur Umsetzung, so entsteht in stark exothermer Reaktion neben Kohlenstoff Calciumcyanamid $CaCN_2$, das man als »Kalkstickstoff« bezeichnet:

$$CaC_2 + N_2 \rightleftharpoons CaCN_2 + C + 296\,kJ.$$

Die Stickstoffaufnahme (»Azotierung«) setzt bei etwa 900 °C ein und erfolgt bei 1100 °C mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit. Erhitzt man aber die ganze Carbidmasse auf eine so hohe Temperatur, so kommt man infolge der großen Reaktionsenthalpie in Temperaturgebiete, in denen sich die exotherme Gleichgewichtsreaktion umkehrt. Diese Schwierigkeit wird beim »Frank-Caro-Verfahren« in der Weise überwunden, dass man nur einen Teil der Carbidmasse auf die Reaktionstemperatur erhitzt und den übrigen Teil durch die Reaktionsenthalpie zur Umsetzung bringt. Beim »Polzenius-Krauss-Verfahren« wird die Reaktion dadurch gemäßigt, dass man durch Zusatz von Calciumchlorid oder Calciumfluorid die Azotiertemperatur auf etwa 700 °C herabsetzt und die Reaktionswärme durch Kühlung mit kalter Luft abführt.

Eigenschaften. Der technische Kalkstickstoff erscheint infolge beigemengten Kohlenstoffs grau bis schwarz, während reines Calciumcyanamid $CaCN_2$ farblos ist (Smp. 1340 °C; MAK-Wert 1 mg Staub m^{-3}). Kalkstickstoff geht unter Druck mit überhitztem Wasserdampf oder im Boden unter der Einwirkung von Wasser und Bakterien in Ammoniak über:

$$CaCN_2 + 3\,H_2O \rightleftharpoons CaCO_3 + 2\,NH_3 + 91.3\,kJ.$$

Die Umkehrung dieser Reaktion ergibt kohlenstofffreies Calciumcyanamid (»weißer Kalkstickstoff«).

Verwendung. Kalkstickstoff (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) dient als Stickstoffdüngemittel (langsame Hydrolyse unter NH_3-Freisetzung; s. oben), wird aber in dieser Hinsicht heute weitestgehend von Harnstoff verdrängt (S. 762). Auch die frühere Nutzung als Ammoniakquelle ist heute im Vergleich zur Ammoniaksynthese aus den Elementen (s. dort) unwirtschaftlich. Kalkstickstoff findet darüber hinaus als Unkrautvertilgungs- sowie Baumwollentlaubungsmittel Verwendung und wird zur Herstellung von Cyanamid H_2NCN, Thioharnstoff $CS(NH_2)_2$, Dicyandiamid und Melaminkunststoffen eingesetzt (s. dort).

3.2.5 Erdalkalimetall-Salze von Oxosäuren

Die schweren Erdalkalimetalle bilden wie Beryllium und Magnesium viele Salze von Oxosäuren (z. B. Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Salpeter-, Phosphor-, Schwefel-, Schweflige-, Perchlorsäure), denen zum Teil technische Bedeutung zukommt. Einige dieser Säuren seien nachfolgend eingehender behandelt.

Die Erdalkalimetallsalze sind in Wasser viel schwerer löslich als entsprechende Alkalimetallsalze, wie ein Vergleich der Tab. 17.4 und der Tab. 17.5 lehrt, welche Löslichkeiten einiger Salze bei Raumtemperatur wiedergeben. Unter den Erdalakalimetallsalzen (Tab. 17.4) sind die

Nitrate in Wasser löslich, die Sulfate und Carbonate unlöslich. Die Löslichkeiten der Erdalkalimetallhydroxide nehmen mit wachsender Ordnungszahl von M zu (wachsende Basizität der Hydroxide), die der Sulfate ab (sinkende Tendenz zur Bildung von M^{2+}-Hydraten), während sie im Falle der Fluoride und Carbonate Minima bei CaF_2 bzw. $SrCO_3$ (besonders stabile Kristallgitter) durchlaufen. Entsprechend der in Richtung $Be^{2+} \longrightarrow Ra^{2+}$ abnehmenden Tendenz zur Bildung von Hydraten treten die Salze MSO_4 sowie $M(NO_3)_2$ (M = Ca, Sr, Ba) in der Natur zum Unterschied von $CaSO_4$ und $Ca(NO_3)_2$ stets wasserfrei auf. Die Thermostabilität der Salze steigt in der Regel mit wachsender Ordnungszahl des Erdalkalimetalls, also mit abnehmender Deformation der Oxosäureanionen seitens der Ionen M^{2+}. Als Beispiele sind in der Abb. 17.17 die CO_2-Gleichgewichtsdrücke thermisch gemäß $MCO_3 \rightleftharpoons MO + CO_2$ zerfallenden Erdalkalimetallcarbonate in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen.

Tab. 17.4 Löslichkeiten (g l^{-1} H_2O) einiger Erdalkalimetallsalze bei Raumtemperatur.

	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}
Be^{2+}	lösl.	0.0003	unlösl.	425
Mg^{2+}	0.076	0.009	0.11	260
Ca^{2+}	0.016	1.85	0.014	2.41
Sr^{2+}	0.11	4.1	0.011	0.113
Ba^{2+}	1.2	56	0.02	0.002
Ra^{2+}	lösl.	lösl.	> 0.02	0.000 02

Tab. 17.5 Löslichkeiten (g l^{-1} H_2O) einiger Alkalimetallsalze bei Raumtemperatur.

	F^-	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}
Li^+	1.3	110	12.8	–	260
Na^+	42.2	190	220	100	210
K^+	923	440	530	270	110
Rb^+	1306	560	700	360	340
Cs^+	–	–	720	420	650
Fr^+	–	–	–	–	–

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ wird technisch durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kalkstein gewonnen:

$$CaCO_3 + 2\,HNO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2$$

und kommt unter dem Namen »Kalksalpeter« (»Norge-Salpeter«) als Düngemittel (Zusatz von NH_4NO_3) oder als Zuschlag für Spannbeton in den Handel. Aus wässeriger Lösung kristallisiert Calciumnitrat in Form monokliner Prismen der Zusammensetzung $Ca(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ aus, die oberhalb von 40 °C in ihrem Kristallwasser schmelzen (vgl. S. 1518) und beim Erhitzen auf über 100 °C in die wasserfreie Verbindung (Smp. 561 °C) übergehen, die in Alkohol leicht löslich ist. Als »Mauersalpeter« bildet sich $Ca(NO_3)_2$ häufig als Produkt der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe bei Gegenwart von Kalk, z. B. als Ausblühung an Stallwänden (Kalk des Mauerwerks + Ammoniak aus Stallmist + Luftsauerstoff unter Mitwirkung von Bakterien).

Calciumcarbonat $CaCO_3$ und Calciumhydrogencarbonat $Ca(HCO_3)_2$.

Vorkommen. $CaCO_3$ kommt in der Natur in drei kristallisierten Modifikationen vor: als trigonal-rhomboedrisch kristallisierter »Calcit« (»Kalkspat«) – oft in gutausgebildeten Kristallen von erheblicher Größe[6] –, als orthorhombisch kristallisierter »Aragonit«[7] und als hexagonaler »Vaterit« (Carbonate zweiwertiger Kationen kristallisieren hexagonal bei einem Kationenradius von 0.78–1.00 Å und rhombisch bei einem Kationenradius von 1.00–1.43 Å; da der Ca^{2+}-Radius mit

[6] Besonders rein ist der auf Island vorkommende Kalkspat. Er heißt auch »Doppelspat«, weil er besonders eindrucksvoll das allen Kristallen mit bestimmten Symmetrieeigenschaften eigentümliche Phänomen der »Doppelbrechung« zeigt. Hierunter versteht man die Erscheinung, dass ein einfallender Lichtstrahl in zwei polarisierte, d. h. mit ihren Schwingungsebenen senkrecht aufeinanderstehende Lichtstrahlen (»ordentlicher« und »außerordentlicher« Strahl) zerlegt wird, welche verschieden stark gebrochen werden, sodass eine durch einen solchen Kristall betrachtete Schrift oder Zeichnung doppelt erscheint. Man benutzt den isländischen Doppelspat zur Herstellung von Prismen (»Nicols«) für die Umwandlung von unpolarisiertem in polarisiertes Licht; benannt nach dem engl. Physiker W. Nicol (1768–1851).

[7] Benannt nach dem französischen Physiker François Arago (1786–1853), der 1811 als erster am Quarz das optische Drehungsvermögen entdeckte.

0.99 Å gerade dazwischen liegt, kommt $CaCO_3$ in beiden Kristallformen vor). Die beständige Form ist der Calcit.

Aus mehr oder weniger feinen Calcitkristallen bestehen auch die gewöhnlichen Erscheinungsformen des Calciumcarbonats in der Natur: Kalkstein, Kreide, Muschelkalk und Marmor. »Kalkstein« ist ein hauptsächlich durch Ton verunreinigtes, feinkristallines Calciumcarbonat; bei stärkeren Tongehalten wird er als Kalkmergel (75–90 % $CaCO_3$), Mergel (40–75 % $CaCO_3$) oder Tonmergel (10–40 % $CaCO_3$) bezeichnet. »Kreide« ist eine erdige, weiche, in der »Kreidezeit« aus Schalentrümmern von Einzellern gebildete weiße, abfärbende Form (»Tafelkreide« besteht aus Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, s. unten), »Muschelkalk« eine vorwiegend aus Schalenresten urweltlicher Schnecken und Muscheln bestehende Form des Calciumcarbonats, »Marmor« ein sehr reines, grobkristallines Calciumcarbonat. Perlen bestehen aus Aragonit.

Gewinnung. $CaCO_3$ wird meist aus natürlichen Lagerstätten im Tagebau – im Falle hochwertiger Kalksteine auch unter Tage – gewonnen. In geringer Menge erzeugt man weißes, feinteiliges Calciumcarbonat für Spezialanwendungen (s. unten) auch synthetisch durch Einleiten von Kohlendioxid in Kalkmilch, d. h. Umsetzung von Ca^{2+}- mit CO_3^{2-}-Ionen, wobei $CaCO_3$ ausfällt:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + H_2O \text{ bzw. } Ca^{2} + \; + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3\,.$$

Der Niederschlag ist zunächst amorph und geht dann in Berührung mit der Lösung langsam in die kristalline Form des Calcits über.

Löslichkeit von Kalk. In kohlesäurehaltigem Wasser ist Calciumcarbonat beträchtlich löslich, da sich dabei das ziemlich leicht lösliche »Calciumhydrogencarbonat« (»Calciumbicarbonat«) $Ca(HCO_3)_2$ bildet:

$$CaCO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons Ca(HCO_3)_2\,.$$

Beim Kochen oder Eindunsten der Lösung verschiebt sich das Gleichgewicht infolge des Entweichens von Kohlendioxid wieder nach links, sodass Calciumcarbonat ausfällt (unterhalb 29 °C als Calcit, oberhalb 29 °C als Aragonit; in Anwesenheit von Basen wie NH_3 als Vaterit). Hierauf beruht die gefährliche Abscheidung von »Kesselstein« beim Erhitzen von calciumbicarbonathaltigem Wasser in Dampfkesseln[8] und die Bildung von »Tropfsteinen« in Tropfsteinhöhlen (»Stalaktiten«: von der Höhlendecke abwärts wachsend, »Stalagmiten«: vom Höhlenboden aufwärts wachsend)[9] beim Verdunsten von hartem Wasser in Kalkgebirgen[10].

Fast jedes Fluss- und Quellwasser enthält mehr oder weniger große Mengen an Calciumsalzen (und Magnesiumsalzen), hauptsächlich Calciumhydrogencarbonat und Calciumsulfat. Ein an Calciumsalzen reiches Wasser heißt »hartes Wasser« zum Unterschied von calciumsalzfreiem oder -armem Wasser, das man als »weiches Wasser« bezeichnet. Die Bezeichnungen »hart« und »weich« rühren von dem Gefühl her, das das betreffende Wasser beim Waschen mit Seife vermittelt. Als Alkalisalze schwacher organischer Fettsäuren hydrolysieren die Seifen leicht unter Bildung von Alkalilauge, die das Wasser schlüpfrig (»weich«) macht, in »hartem« Wasser fallen die fettsauren Alkalisalze als schwerlösliche »Kalkseifen« aus, sodass es nicht zur Bildung von Alkalilauge kommt. Gemessen wird die »Wasserhärte« in mmol Erdalkali-Ionen pro Liter

---

[8] $CaCO_3$ ist zum Unterschied von der Kesselwand ein schlechter Wärmeleiter, sodass a) die Wärmeübertragung gehemmt wird (erhöhter Brennstoffverbrauch) und b) die Kesselwand an einer mit Kesselstein bedeckten Stelle heißer ist als an einer unbedeckten. Springt der Kesselstein ab, so entwickelt sich bei der Berührung des Wassers mit dem so freigelegten, hocherhitzten Metall plötzlich Wasserdampf, was zu »Kesselsteinexplosionen« führen kann.

[9] stalaktos (griech.) = tropfend; stalagma (griech.) = Tropfen.

[10] Durch Verwitterung von calciumsilicathaltigem Gestein wird im Meerwasser fast ebensoviel CO_2 unter Bildung von löslichem $Ca(HCO_3)_2$ gebunden als Riffkorallen CO_2 durch Abscheiden von Kalk $CaCO_3$ freisetzen. Um der in Anwesenheit von CO_2 leicht erfolgenden Auflösung von Riffkalk entgegenzuwirken, wird gebildetes CO_2 von den Riffkorallen in ihren Zooxanthelen durch Photosynthese gebunden.

Wasser oder in »Härtegraden«, unter denen man in Deutschland[11] die Anzahl Milligramm CaO je 100 cm^3 Wasser versteht[12]. Beim Kochen von hartem Wasser fällt das Calciumhydrogencarbonat als Calciumcarbonat aus (s. oben), wodurch ein Teil der Härte – die »vorübergehende« oder »temporäre Härte« – verschwindet. Die zurückbleibende, auf den Gehalt an Calciumsulfat zurückführende Härte heißt »bleibende« oder »permanente Härte«. Vorübergehende und bleibende Härte ergeben zusammen die »Gesamthärte«. Ein sehr weiches Wasser (1 Härtegrad) weist z. B. die in einer kalkfreien Landschaft im Thüringer Wald gelegene und über einen Kanal mit Wasser versorgte Stadt Gotha auf; dagegen ist das Leitungswasser der in einer Muschelkalklandschaft liegenden Stadt Würzburg sehr hart (37 Härtegrade). Einen mittleren Härtegrad (15.7) besitzt das Wasser der Stadt München. Bezüglich der Enthärtung des Wassers vgl. S. 587.

Thermostabilität von Kalk. Beim Erhitzen zersetzt sich Calciumcarbonat unter Bildung von Calciumoxid und Kohlendioxid:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2 .$$

Die Reaktion dient zur Darstellung von gebranntem Kalk (S. 1461) und von Kohlendioxid (S. 1031). Gemäß dem Massenwirkungsgesetz entspricht jeder Temperatur ein ganz bestimmter Gleichgewichtsdruck p_{CO_2} (Abb. 17.17). Bei 900 °C erreicht dieser Gleichgewichtsdruck den Wert 1 Atmosphäre = 1.013 bar. Deshalb muss man beim Kalkbrennen (S. 1461) mindestens auf 900 °C erhitzen, falls man nicht mit Unterdruck arbeitet. Ist der äußere Kohlendioxiddruck höher als der Gleichgewichtsdruck, so zersetzt sich Calciumcarbonat nicht; unter diesen Bedingungen gelingt es, seinen Schmelzpunkt zu ermitteln (1289 °C). In analoger Weise zersetzen sich die übrigen Erdalkalimetallcarbonate beim Erhitzen unter CO_2-Abgabe (Abb. 17.17).

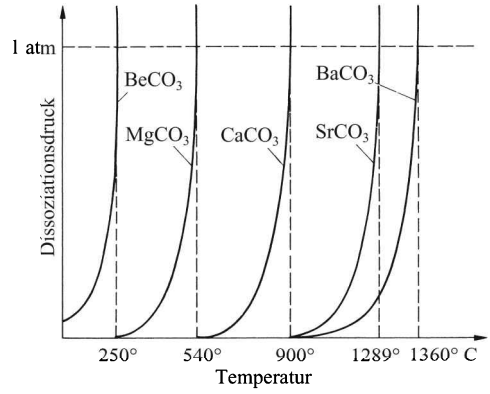


Abb. 17.17 Dissoziationsdrücke p_{CO_2} der Erdalkalicarbonate (p_{CO_2} erreicht den Wert 1.013 bar im Falle der Carbonate mit den kleinen Beryllium- und Magnesium-Ionen (stärkere Deformation der Carbonate) bei niedrigeren Temperaturen, im Falle der Carbonate mit den größeren Strontium- und Barium-Ionen (geringere Deformation des Carbonats) bei höheren Temperaturen; Entsprechendes gilt für die Nitrate und Sulfate.

[11] In England, Frankreich und USA hat man andere Härtegrade (1° deutsche Härte = 0.798° engl. Härte = 0.560° franz. Härte = 0.056° (0.056 ppm $CaCO_3$) amerik. Härte). In der Praxis gilt ein Wasser mit < 7° deutscher Härte (< 1.3 mmol Ca^{2+} + Mg^{2+}/Liter H_2O) als weich, mit 7–14° (1.3–2.5 mmol l^{-1}) als mittelhart, mit 14–21° (2.5–3.8 mmol l^{-1}) als hart und mit > 21° (> 3.8 mmol l^{-1}) als sehr hart.

[12] Das in Form von Magnesiumsalzen enthaltene MgO wird dabei auch in CaO umgerechnet (durch Multiplikation mit dem aus den rel. Molekülmassen von MgO und CaO hervorgehenden Faktor 1.391). 1 mmol Ca^{2+}/Liter entspricht 5.608 deutschen Härtegraden.

Verwendung. »Kalkstein« $CaCO_3$ (Weltjahresproduktion 1000 Megatonnenmaßstab) ist wie Dolomit $CaMg(CO_3)_2$ ein wichtiges Produkt der Bauindustrie: als geschnittener oder behauener Werkstoff, als Schotter im Straßen- und Gleisbau, als Rohstoff zur Herstellung von Steinen für Mauerwerke bzw. von gebranntem Kalk für Mörtel und Zement. $CaCO_3$ wird auch in der Metallurgie genutzt (Fluss-, Entschwefelungs-, Sinterhilfs-, Schlackenbildungsmittel). Große Mengen $CaCO_3$ dienen darüber hinaus zur Herstellung von Soda (S. 1521), Düngemittel (Kalkammonsalpeter $NH_4NO_3/CaCO_3$, Kalksalpeter $Ca(NO_3)_2$; S. 762), von Gläsern (s. dort) und zur Rauchgasentschwefelung (S. 638). Der durch CO_2-Einleiten in Kalkmilch erzeugte feine, weiße, pulverförmige »Calcit« findet Anwendung als Füllstoff in der Papier-, Gummi-, Kunststoff-, Farbstoffindustrie, als Antiacidium in Pharmaka, als Schleifmittel in Zahnpasten, als Calciumspender in Diätnahrung, als Zusatz in Kaugummi, Kosmetika.

Calciumsulfat $CaSO_4$ findet sich in der Natur vorwiegend als »Gips« (»Gipsstein«) $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und »Anhydrit« $CaSO_4$, selten als »Bassanit« $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$. Abarten des Gipses sind das wie Glimmer leicht in Blättchen spaltbare »Marienglas« (»Frauenglas«) und der wie weißer Marmor aussehende, sich aber wegen seiner schlechten Wärmeleitfähigkeit nicht wie dieser kalt anfühlende »Alabaster«.

Die Gewinnung von Calciumsulfat erfolgt in der Technik durch Abbau natürlicher Lager von »Naturgips« sowie (weniger häufig) »Naturanhydrit«. Darüber hinaus fallen große Mengen an »Chemiegips« und »Chemieanhydrit« als Nebenprodukte der »Phosphorsäure- und Fluorwasserstoffherstellung« (S. 909, 496) sowie bei der Rauchgasentschwefelung (S. 638) an.

Die wasserärmeren Gipssorten werden in der Technik hauptsächlich durch Dehydratation von Gips gewonnen. Und zwar spaltet $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ beim Erhitzen auf 120–130 °C einen Teil seines Kristallwassers ab (»Brennen« von Gips) und geht in das »Halbhydrat« $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ (»gebrannter Gips«) über, das seinerseits bei noch höheren Temperaturen das restliche Wasser unter Bildung von »Anhydrit« $CaSO_4$ (»wasserfreier Gips«) abgibt.

$$\underset{\text{»Gips«}}{CaSO_4 \cdot 2\,H_2O} \underset{\Delta H \pm 86\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{\overset{\mp 1\frac{1}{2}\,H_2O(g)}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{»Halbhydrat«}}{CaSO_4 \cdot \tfrac{1}{2}\,H_2O} \underset{\Delta H \pm 13\,\mathrm{kJ\,mol^{-1}}}{\overset{\mp \frac{1}{2}\,H_2O(g)}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{»Anhydrit«}}{CaSO_4.} \qquad (17.2)$$

Als Pulver mit Wasser zu einem Brei verrührt, erhärtet der gebrannte und wasserfreie Gips unter Hydratation zu einer festen, aus feinfaserigen, miteinander verfilzten Gipskriställchen bestehenden Masse (»abgebundener Gips«). Auf dieser Eigenschaft beruht die Verwendung solcher Gipssorten u. a. im Baugewerbe, der Keramikindustrie, der Bildhauerei (vgl. S. 1477).

In der Technik entwässert man den feingemahlenen Gips in nasser Atmosphäre in Autoklaven bei 80–180 °C zum hauptsächlich aus Halbhydrat bestehenden grobkristallinen »Formengips« (»Modellgips«) und in trockener Atmosphäre in Drehrohröfen bei 120–180 °C zum feinkristallinen »Stuckgips«, der noch etwas wasserärmer als das Halbhydrat ist, da er bereits bis zu 20 % Anhydrit enthält. Beide Produkte binden rasch (in 10–20 Minuten) ab. Bei 180–200 °C entweicht aus dem Stuckgips der Rest des Wassers; der so gebildete »wasserfreie Stuckgips« (vgl. Anhydrit III, unten) bindet so schnell mit Wasser ab, dass er praktisch nicht verwendet wird. Bei weiter wachsenden Brenntemperaturen bis 800 °C büßt der wasserfreie Stuckgips seine Abbindefähigkeit wieder mehr und mehr ein (Bildung von »Hochbrandgips«; vgl. Anhydrit II, unten). Beim Brennen von Gips in Drehrohröfen bei 800–1000 °C entsteht schließlich eine Form des Calciumsulfats (»Estrichgips«; vgl. Anhydrit I, unten), welche noch ca. 10 % gebrannten Kalk CaO enthält ($CaSO_4 \longrightarrow CaO + SO_3$). Als Folge hiervon ist Estrichgips, der in feinpulveriger Form mit Wasser langsam (in Tagen) zu einem zementharten Produkt abbindet, wasserfest, während der Stuckgips unter Wasser langsam wieder erweicht (Näheres vgl. S. 1477).

Eigenschaften. Gips $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ ist in Anwesenheit von Wasser unterhalb 42 °C, Anhydrit $CaSO_4$ oberhalb 42 °C thermodynamisch stabil. Ersterer kristallisiert aus einer wässerigen Lö-

sung demgemäß bei niedrigerer, letzterer bei höherer Temperatur aus. Unter Wasserabgabe geht Gips oberhalb 42 °C zunächst extrem langsam, dann mit steigenden Temperaturen zunehmend rascher auf dem Wege über das – im gesamten Temperaturbereich metastabile – Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ in Anhydrit $CaSO_4$ über (vgl. Gleichung (17.2); $CaSO_4$ existiert in 3 Formen; s. unten), das ab ca. 800 °C gemäß (17.3) in Calciumoxid und – seinerseits bei noch höheren Temperaturen in Schwefeldioxid und Sauerstoff zerfallendes – Schwefeltrioxid übergeht:

$$CaSO_4 \rightleftharpoons CaO + SO_3 \rightleftharpoons CaO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2 . \qquad (17.3)$$

Alkali- und Erdalkalisulfate bilden mit Calciumsulfat Doppel- und Tripelsalze, z. B. $CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$ (»Syngenit«; Nachweisreaktion für Calciumsulfat), $2\,CaSO_4 \cdot MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 2\,H_2O$ (»Polyhalit«; in Salzlagerstätten).

Die Spaltbarkeit von $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$-Kristallen (monoklin; Dichte $= 2.31\,g\,cm^{-3}$) ist darauf zurückzuführen, dass in Gips $CaSO_4$-Doppelschichten (in jeder Schicht liegen Ca^{2+}- und SO_4^{2-}-Ionen abwechselnd nebeneinander) durch verhältnismäßig schwache Wasserstoffbrücken zwischen den in Zwischenschichten doppelschichtig angeordneten Wasser-Molekülen und den Sulfat-Ionen zusammengehalten werden (jedes H_2O-Molekül ist zudem über schwache $Ca \leftarrow OH_2$-Koordinationsbindungen mit einer $CaSO_4$-Doppelschicht verknüpft). Bei Erwärmung wird ein großer Teil des Wassers unter Bildung des Halbhydrats $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (rhomboedrisch; Dichte $= 2.62$–$2.76\,g\,cm^{-3}$) ausgetrieben (vgl. Gl. (17.3)). Die Abgabe des restlichen Wassers erfolgt bei Temperaturen bis ca. 300 °C zunächst unter Erhalt des Ionengitters der Hydrate und Bildung einer metastabilen Anhydrit-Phase (hexagonaler »Anhydrit-III«; »löslicher Anhydrit«; Dichte $= 2.580\,g\,cm^{-3}$), dann ab ca. 300 °C unter Bildung der im Bereich 42–1180 °C thermodynamisch stabilen Anhydrit-Phase (orthorhombischer »Anhydrit-II«, »unlöslicher Anhydrit«; »erbrannter Anhydrit«, »Naturanhydrit«; Dichte $= 2.93$–$2.97\,g\,cm^{-3}$) und schließlich ab 1180 °C unter Bildung von – unterhalb 1180 °C labilem – Hochtemperatur-Anhydrit (kubischer »Anhydrit-I«).

Verwendung. Ebenso wie Kalk ist Gips (Weltjahresproduktion: 100 Megatonnenmaßstab) eines der ältesten mineralischen Bau- und Mörtelstoffe und dient zur Herstellung von Gipsmörteln und Gipsbauteilen (vgl. S. 1477), sowie als Zusatz zu Zementen (»Verzögerer«, vgl. S. 1477). Auch findet Gips als Füllstoff oder als weiße Malerfarbe Anwendung und wird als Formengips für Abdrücke, als Estrichgips für Bodenbeläge bzw. als Alabaster für Bildhauerzwecke genutzt.

Die Gewinnung von Schwefeldioxid zur Schwefelsäureproduktion durch thermische Spaltung von Gips nach (17.3) ist wegen der erforderlichen hohen Temperatur von über 1200 °C unwirtschaftlich. Setzt man aber dem Gips Koks und tonige Zuschläge zu, erfolgt die Spaltung bei wesentlich niedrigerer Temperatur, da dann unter gleichzeitiger CO-Bildung das CaO als Calciumaluminat und -silicat abgefangen wird. Wählt man dabei das Mischungsverhältnis von Gips und Tonmaterial so, dass die Zusammensetzung des beim Brennen im Drehrohrofen entstehenden festen Produkts der Zusammensetzung von Portlandzement (S. 1477) entspricht, so deckt die Zementgewinnung die Kosten der thermischen Zerlegung des Calciumsulfats. Das gewonnene SO_2 wird nach dem Kontaktverfahren (S. 654) in Schwefelsäure verwandelt. Das Verfahren (»Müller-Kühne-Verfahren«) wird in Ländern mit erheblichem Anfall an »Chemiegips« in bescheidenem Umfange großtechnisch zur Schwefelsäure- und Zementerzeugung durchgeführt, da es in eleganter Weise den sonst äußerst problematischen Chemiegips beseitigt.

Calciumhydrogensulfit $Ca(HSO_3)_2$ wird in Form seiner 45 %-igen wässerigen Lösung (gewinnbar durch Einleiten von SO_2 in eine wässerige $CaSO_3$-Lösung) technisch in großem Maßstab zur Befreiung der Holzzellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen genutzt (→ »Sulfitzellulose«). Die Lösung eignet sich des weiteren als Desinfektionsmittel für Ställe, zum Bleichen der Schwämme, zur Konservierung usw.

Strontiumcarbonat, -sulfat und -nitrat. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Strontiumverbindungen dient der natürlich vorkommende »Strontianit« $SrCO_3$. Er wird durch Abbau natürlicher Lagerstätten sowie darüber hinaus aus dem ebenfalls in der Natur vorkommenden »Cölestin« $SrSO_4$ durch Verschmelzen mit Soda gewonnen: $SrSO_4 + Na_2CO_3 \longrightarrow SrCO_3 + Na_2SO_4$.

Beim Erhitzen spaltet das Carbonat bei 1289 °C CO_2 ab (vgl. Abb. 17.17) und geht in das »Strontiumoxid« SrO (Smp. 2665 °C) über. Bei der Behandlung mit Wasser entsteht aus diesem unter starker Wärmeentwicklung das »Strontiumhydroxid« $Sr(OH)_2$, das zu den mittelstarken Basen gehört. Durch Auflösen des Strontiumcarbonats in Salpetersäure erhält man das »Strontiumnitrat« $Sr(NO_3)_2$ (Smp. 570 °C). Es löst sich zum Unterschied vom Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$ nicht in Alkohol-Ether, wovon man zur Trennung von Calcium und Strontium Gebrauch macht. Man verwendet $SrCO_3$ (Weltjahresproduktion Zig-Kilotonnenmaßstab) zur Herstellung von Farbfernseh-Bildschirmen sowie zur Erzeugung ferritischer Magnetwerkstoffe, Strontiumsalze allgemein für bengalische Feuer, dem sie eine prächtig karminrote Farbe verleihen (»Rotfeuer«).

Bariumsulfat $BaSO_4$. Die Gewinnung von $BaSO_4$ erfolgt in der Technik zu 90 % durch Abbau natürlicher Vorkommen (Schwerspat, Baryt) und nur untergeordnet künstlich durch Versetzen einer wässerigen Lösung von Bariumsulfid mit Natriumsulfat, wobei $BaSO_4$ als schwerlöslicher Niederschlag ausfällt:

$$BaS + Na_2SO_4 + H_2O \longrightarrow BaSO_4 + NaOH + NaSH \text{ bzw. } Ba^{2} + + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4.$$

Eigenschaften. Das weiße, vergleichsweise schwere Bariumsulfat (Smp. 1580 °C, Dichte = 4.50 g cm^{-3}) ist in Wasser praktisch unlöslich und chemisch sehr beständig.

Verwendung. $BaSO_4$ (Weltjahresproduktion: 5 Megatonnenmaßstab) dient als Anstrichfarbe (»Permanentweiß«, »Blanc fixe«)[13] und als Füllmaterial für Papier, Farben, Lacke, Gummi, Kunststoffe. Da die für Anstrichzwecke erforderliche feinste Verteilung durch noch so feines Mahlen des natürlichen Schwerspats nur unvollkommen zu erzielen ist, verwendet man synthetisches $BaSO_4$ mit 20–30 % Wasser (bei völliger Entwässerung verliert $BaSO_4$ seine Deckkraft als Mineralfarbe wieder).

Größere Deckkraft als das Permanentweiß besitzt eine andere bariumsulfathaltige weiße Anstrichfarbe, die Lithopone. Sie wird durch Umsetzung von Bariumsulfid- und Zinksulfatlösungen und Glühen der so erhaltenen Rohlithopone bei 850 °C (Teilchenvergrößerung) gewonnen:

$$BaS + ZnSO_4 \longrightarrow BaSO_4 + ZnS$$

und besteht aus Zinksulfid und Bariumsulfat. Lithopone besitzt annähernd die Deckkraft von Bleiweiß und hat vor diesem den Vorzug, durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff nicht nachzudunkeln. Allerdings ist der Verbrauch an Lithopone als Weißpigment (S. 1131) durch das Vordringen von Titanweiß TiO_2 (S. 1800) zurückgegangen und beträgt noch ca. 10% des TiO_2-Absatzes. Man verwendet sie heute noch für Speziallacke, Tapetendruckfarben, in der Kunststoff- und Gummiindustrie.

Bariumcarbonat $BaCO_3$. Die Gewinnung von $BaCO_3$ erfolgt in der Technik durch Abbau natürlicher Vorkommen (Witherit) sowie künstlich durch Versetzen einer Bariumsulfid-Lösung mit Kohlendioxid oder Soda, wobei $BaCO_3$ als unlöslicher Niederschlag ausfällt ($Ba^{2+} + CO_3^{2-} \longrightarrow BaCO_3$):

$$BaS + CO_2 + H_2O \xrightarrow[-\,H_2S]{} BaCO_3 \xleftarrow[-\,NaOH,\,NaHS]{} BaS + Na_2CO_3 + H_2O.$$

[13] permanere (lat.) = bestehenbleiben; blanc fixe (franz.) = beständiges Weiß.

Eigenschaften. $BaCO_3$ zerfällt bei Normaldruck erst bei 1360 °C in Bariumoxid und Kohlendioxid (Abb. 17.17): $BaCO_3 \rightleftharpoons BaO + CO_2$. Will man daher aus dem Carbonat das Oxid gewinnen, so setzt man zweckmäßig Koks zu, welcher sich mit CO_2 unter Bildung von CO umsetzt ($CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO$) und so eine Zersetzung bei niedrigerer Temperatur ermöglicht.

Verwendung. $BaCO_3$ (Jahresweltproduktion: Zig-Kilotonnenmaßstab) dient zur Herstellung von Tonziegeln, keramischen Produkten, Spezialgläsern (z. B. Bariumferrit, -titanat; s. dort). Man nutzt es auch in der Erdölindustrie, in fotografischen Papieren und zur Gewinnung anderer Bariumverbindungen.

Bariumnitrat $Ba(NO_3)_2$ wird technisch durch Lösen von Bariumsulfid oder Bariumcarbonat in Salpetersäure gewonnen und findet hauptsächlich Verwendung in der Feuerwerkerei für »Grünfeuer« und in der Sprengtechnik.

3.2.6 Erdalkalimetallkomplexe

Die Komplexbildungstendenz des zweiwertigen Calciums, Strontiums, Bariums, Radiums ist schwächer ausgeprägt als die des Berylliums oder Magnesiums. Dementsprechend bilden Be^{2+} und Mg^{2+} wesentlich beständigere Komplexe mit dem einzähnigen Liganden »Wasser« als Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}. Als Folge hiervon lassen sich etwa BeX_2 und MgX_2 (X = Cl, Br, I) anders als die analogen Halogenide der schwereren Homologen nicht ohne Hydrolyse entwässern. Auch nimmt die maximale Anzahl n von H_2O-Molekülen in den bei Raumtemperatur vorliegenden Hydraten $MX_2 \cdot n\,H_2O$ der Erdalkalimetall-Salze MX_2 – sieht man von Be-Salzen ab (KZ_{Be} stets vier) – mit wachsender Ordnungszahl der Erdalkalimetalle ab (z. B. $(Mg,Ca,Sr)Cl_2 \cdot 6\,H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ und $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, $SrSO_4$).

Die Strukturen der festen Hydrate von Erdalkalimetall- wie auch von anderen Metallkationen sind dadurch charakterisiert, dass die H_2O-Moleküle über Sauerstoffkoordinationsbindungen an ein oder zwei Salz-Kationen und über Wasserstoffbrücken an Salz-Anionen geknüpft sein können. Nur einem Metallion zugeordnet sind etwa die H_2O-Moleküle in den Halogeniden $BeX_2 \cdot 4\,H_2O$ und $MgX_2 \cdot 6\,H_2O$ (X = Cl, Br, I), welche die Kationen $Be(H_2O)_4^{2+}$ (Abb. 17.18 auf der nächsten Seite a) bzw. $Mg(H_2O)_6^{2+}$ (Abb. 17.18 auf der nächsten Seite b) enthalten, während in $CaX_2 \cdot 6\,H_2O$, $SrX_2 \cdot 6\,H_2O$ sowie $BaI_2 \cdot 6\,H_2O$ Ketten $[M(H_2O)_6^{2+}]_x$ (Abb. 17.18 auf der nächsten Seite c) aus dreifach-überkappt-trigonalen prismatischen $M(H_2O)_9$-Einheiten mit gemeinsamen trigonalen Flächen und in $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ sowie $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$ Schichten (Abb. 17.18 auf der nächsten Seite d) aus kubisch-antiprismatischen $MCl_4(H_2O)_4$-Einheiten mit gemeinsamen Kanten vorliegen; in letzteren Fällen sind die H_2O-Moleküle somit zum Teil bzw. ausschließlich zwei Metallionen zugeordnet.

Wie das Beispiel $SrCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (Abb. 17.18 auf der nächsten Seite d) lehrt, werden in Salzhydraten, in denen die Koordinationszahl von M^{n+} größer als die Anzahl von Wassermolekülen ist, die Metall-Kationen sowohl durch H_2O als auch durch die Salzanionen verbrückt (vgl. hierzu auch Gips, $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$, S. 1471). Ist andererseits die Koordinationszahl von M^{n+} kleiner als die Wassermolekülzahl, so erlangen nicht nur die Salz-Kationen, sondern auch die Salz-Anionen eine Hydrathülle. Beispielsweise liegen in dem unterhalb +6.4 °C beständigem Hydrat $MgCl_2 \cdot 12\,H_2O$ oktaedrische $Mg(H_2O)_6^{2+}$- und verzerrt-oktaedrische $Cl(H_2O)_6^-$-Einheiten vor, die über jeweils vier gemeinsame Ecken zu Schichten verknüpft sind. Jeweils 2 H_2O-Moleküle in diagonalen Positionen der Oktaeder sind nur einmal an Mg bzw. Cl gebunden, während die 4 übrigen H_2O-Moleküle als Brücken fungieren; und zwar hat jede $Mg(H_2O)_6$-Einheit vier Cl- und jede $Cl(H_2O)_6$-Einheit zwei Mg- und zwei Cl-Nachbarn (vgl. hierzu auch $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$).

Anders als einzähnige können mehrzähnige Liganden auch mit den schwereren Erdalkalimetall-Kationen zu sehr stabilen »Chelat-Komplexen« (vgl. S. 1567) zusammentreten. Für das Komplexbildungsvermögen spielen hierbei sterische Faktoren (z. B. günstige Lage der Donor-

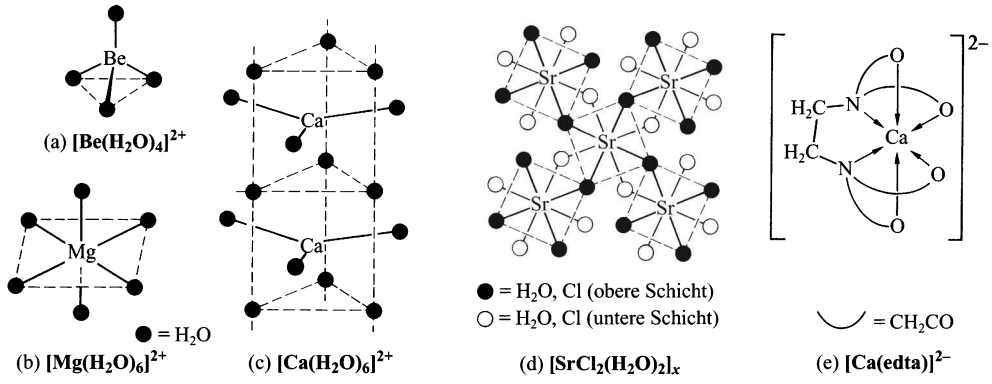


Abb. 17.18 Strukturen von $[Be(H_2O)_4]^{2+}$ (a), $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ (b), $[Ca(H_2O)_6^{2+}]_x$ (c), $[SrCl_2(H_2O)_2]_x$ (analog $[BaCl_2(H_2O)_2]_x$) (d), $[Ca(edta)]^{2-}$ (e).

atome in vielzähnigen Makrocyclen, S. 1568) eine so entscheidende Rolle, dass gegebenenfalls Komplexe mit großem Erdalkalimetall-Ion stabiler werden als solche mit kleinerem.

Erwähnenswert sind in diesem Zusammenhang Komplexe mit »Ethylendiamintetraacetat« ($EDTA^{4-}$), deren Bildung zu komplexometrischen Titrationsbestimmungen von Calcium, Strontium, Barium, Radium herangezogen werden (vgl. S. 1568) und Komplexe von Calcium mit »Polyphosphaten«, deren Bildung eine Rolle bei der Wasserenthärtung spielen. Von großer Bedeutung sind schließlich Komplexe des Calciums mit »Proteinen« und »Enzymen«, welche in lebenden Organismen biologische Funktionen z. B. im Zusammenhang mit der Knochen- und Zahnbildung, der Stabilisierung des Herzschlags, der Blutgerinnung, der Enzymaktivierung, des Ca^{2+}-Transports zukommen (vgl. hierzu auch die Probleme mit radioaktivem Strontium und die Giftigkeit von Barium, vgl. »Phsyiologisches«, S. 1454).

3.3 Organische Verbindungen der Erdalkalimetalle

Darstellung. Die organischen Verbindungen des Calciums, Strontiums, Bariums und Radiums sind weit weniger eingehend untersucht als die der leichteren Homologen Magnesium und Beryllium. Die Darstellung der Erdalkalimetalldiorganyle MR_2 sowie der Organylerdalkalimetallhalogenide RMX (R z. B. Me, Et, *i*Pr, *t*Bu, Ph, $CH_2CH{=}CH_2$, CH_2Ph, $C_5H_5 = Cp$, $C_5Me_5 = Cp^*$; X = Cl, Br, I) kann analog der Gewinnung von MgR_2 und RMgX durch Umsetzen der Erdalkalimetalle mit Quecksilberdiorganylen HgR_2 (»Transmetallierung«) bzw. Organylhalogeniden RX (»Direktverfahren«) erfolgen:

$$M + HgR_2 \xrightarrow[\text{metallierung}]{\text{Trans-}} MR_2 + Hg; \quad M + RX \xrightarrow[\text{verfahren}]{\text{Direkt-}} RMgX.$$

Eigenschaften. σ-Metallorganyle. Innerhalb der Klasse organischer Verbindungen von Metallen der II. Haupt- und Nebengruppe (Erdalkali- und Zinkgruppe) wächst die MC-Bindungspolarität in nachstehender Reihenfolge (= mit abnehmender Elektronegativität von M):

$$HgR_2 < CdR_2 < ZnR_2 < BeR_2 < MgR_2 < CaR_2 < SrR_2 < BaR_2 < RaR_2.$$

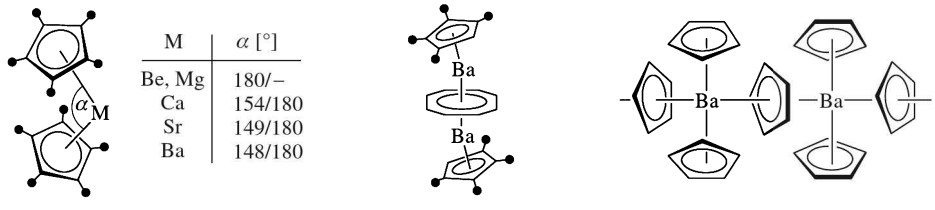
Demgemäß erhöht sich die Polymerisationstendenz der Verbindungen in gleicher Richtung: die Anfangsglieder der Reihe (HgR_2 bis ZnR_2; S. 1780, 1762) liegen im Kristall in Form monomerer, nur durch van-der-Waals-Bindungen verknüpfter Einheiten vor, während die Mittelglieder (BeR_2; MgR_2; S. 1439, 1450) in fester Phase über kovalente MCM-Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen zu zweidimensionalen polymeren Ketten zusammentreten und die Endglieder (CaR_2 bis RaR_2) eine dreidimensionale Raumstruktur mit vorherrschend heterovalentem Charakter

der Metall-Kohlenstoff-Bindungen ausbilden. Letztere Metallorganyle (farblos) stellen folglich nicht schmelzbare (ab 400 °C thermolysierende), in unpolaren Medien unlösliche Verbindungen dar. Durch Donatoren lassen sich allerdings letztere Spezies depolymerisieren. So ist etwa $CaDsi_2(Dioxan)_2$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) oder $Ca(SnMe_3)_2(THF)_4$ monomer (R−Ca−R linear). Auch verhindern raumerfüllende Reste R die Polymerisation wie die monomere Struktur von $CaTsi_2$ (Tsi = $C(SiMe_3)_3$) lehrt (R−Ca−R 149.7°; vgl. hierzu Erdalkalimetalldihalogenide, S. 1459).

In der oben wiedergegebenen Verbindungsreihenfolge nimmt die Reaktivität hinsichtlich heterolytischer Reaktionen zu, hinsichtlich homolytischer Reaktionen ab. Infolgedessen ist das Reihenanfangsglied HgR_2 wasserunempfindlich, luftstabil und ein guter Lieferant für Organylradikale (z. B. in Transmetallierungsreaktionen, s. oben), während die Metalldiorganyle ab ZnR_2 wegen ihrer wachsenden Hydrolyse- und Luftinstabilität zunehmend schwerer handhabbar werden. Die Reihenendglieder CaR_2 bis RaR_2 reagieren mit Wasser und Luft bereits explosionsartig und stellen ausgesprochene Lieferanten für Organylanionen dar, sodass sie selbst organische Ether unter Deprotonierung zersetzen und Polymerisationsreaktionen auslösen können (beschränkte Verwendung in der Industrie als Polymerisationsstarter). Unter den zur Diskussion stehenden Metallorganylen haben deshalb die in der Mitte obiger Reihe stehenden Magnesiumorganyle (in Form von Grignard-Verbindungen RMgX) eine herausragende Bedeutung, weil sie leichte Handhabbarkeit und gute Löslichkeit in organischen Solvenzien mit bereits hoher Verbindungsreaktivität in sich vereinen.

Etwas weniger reaktiv als die Diorganyle MR_2 und in Medien mit Donorcharakter löslich sind die Organylhalogenide RMX der schwereren Erdalkalimetalle. Sie kristallisieren aus der Lösung mit zusätzlichen metallgebundenen Donormolekülen aus, die sich bei erhöhter Temperatur vielfach ohne Zersetzung von RMX abspalten lassen (eindeutig charakterisiert bisher nur MesCaI · 4 THF).

π-Metallorganyle. Die Dicylopentadienide $MCp_2 = M(C_5H_5)_2$ (M = Ca, Sr, Ba; farblose, oberhalb 250 °C sublimierende Feststoffe, gewinnbar aus M und CpH bei hohen Temperaturen) sind in fester Phase polymer, wobei überwiegend ionische Bindungen zwischen M und Cp vorliegen. In $CaCp_2$ ist jedes Ca^{2+}-Ion von vier planaren Cp^--Ionen umgeben, von denen zwei Ionen pentahapto- (η^5-), und zwei Ionen trihapto- (η^3-) sowie monohapto- (η^1-) gebunden sind. In Bis(pentamethylcyclopentadieniden) $MCp_2^* = M(C_5Me_5)_2$ (Abb. 17.19a) wird jedes M^{2+}-Ion von zwei pentahapto (η^5-) gebundenen Resten koordiniert, wobei die Cp*-Ebenen nicht wie in BeCp* oder $MgCp_2^*$ (s. dort) parallel, sondern gewinkelt zueinander angeordnet sind (α nicht 180°, sondern 154° (Ca), 149° (Sr), 148° (Ba)). Auch in $M(C_5iPr_5)_2$ (Abb. 17.19aa) sind beide C_5iPr_5-Ringe pentahapto- (η^5-) mit M verknüpft, aber – als Folge der raumerfüllenden Ringsubstituenten – parallel zueinander angeordnet (α = 180°). Ein Beispiel für ein Tripeldecker-Sandwichkomplex ist die durch Reaktion von $[Cp'Ba(THF)_2]_2$ und Na_2cot in THF/Hexan erhältliche Verbindung $Ba_2(cot)Cp'_2$ (cot = Cyclooctatetraen; $Cp' = C_5HiPr_4$), ein Beispiel für einen Metallatkomplex das durch Reaktion von $BaCp_2$ mit NaCp in Anwesenheit von Ph_4PCl und THF entstehende Salz $Ph_4P^+BaCp_3^-$, dessen Anion im Sinne von (Abb. 17.19c) polymer gebaut



M	α [°]
Be, Mg	180/–
Ca	154/180
Sr	149/180
Ba	148/180

(a) $M(C_5Me_5)$ / $M(C_5iPr_5)$ (b) $Ba_2(cot)(C_5HiPr_4)$ (c) $[Ba(C_5H_5)_3^-]_x$

Abb. 17.19

ist (bisher kennt man nur wenige organische Hauptgruppenmetall-Tripeldeckerkomplexe bzw. organische Hauptgruppenmetallate; weitere Beispiele bilden etwa $Tl_2Cp_3^-$, $Sn_2Cp_3^{*+}$, MgR_3^-).

3.4 Mörtel

Geschichtliches. Die Verwendung von Kalk als Baustein und – nach dessen Brennen und Löschen – als Kalkmörtel war schon den ältesten Kulturvölkern bekannt. Sie ermöglichte dem Menschen die Herstellung dauernder fester Wohnsitze, einer Grundlage aller Kultur. Das Brennen von Gips zu Gipsmörtel und dessen Verwendung bei der Errichtung von Mauerwerken und zur Anfertigung von Abgüssen sind seit der Antike bekannt. Auch dienten Alabasterscheiben in der Antike als Fensterscheiben. Die Bedeutung des Brennens von Kalksteinen zusammen mit Tonen zur Gewinnung eines hydraulischen Mörtels (Zement) wurde erstmals im Jahre 1756 vom englischen Ingenieur John Smeaton (1724–1792) bei Experimenten im Zusammenhang mit dem Bau des Eddystone-Leuchtturms erkannt. Die Technologie der Portlandzementherstellung wurde mit dem Brennen des Kalk/Ton-Gemischs bei zunehmend höheren Temperaturen (zunächst im Jahre 1800 bei Sintertemperatur, dann im Jahre 1854 bei 1450–1600 °C) und durch die Einführung des Drehrohrofens (im Jahre 1899) verbessert.

Mörtel sind Bindemittel (»Bindebaustoffe«, »Mauerspeis«), welche – mit Wasser angerührt – nach gewisser Zeit steinartig erhärten und zur Verkittung der Steine eines Bauwerkes oder zum Verputz von Mauerteilen dienen. Je nach der Widerstandsfähigkeit der erhärteten Mörtel gegen den Angriff von Wasser unterscheidet man »Luftmörtel« (»Luftbindemittel«, z. B. Kalk und Gips), welche vom Wasser angegriffen werden und somit nur an Luft härten, sowie »Wassermörtel« (»hydraulische Bindemittel«, z. B. Zement und hydraulischer Kalk), welche dem Angriff von Wasser widerstehen und deshalb auch im Wasser härten. Die zum Aufbau der Mauerwerke genutzten und durch Bindemittel verkitteten Steine sind teils natürlichen Ursprungs (z. B. Kalk-, Dolomit-, Sand-, Granitsteine) und werden teils künstlich hergestellt (z. B. Ziegel, Kalksandsteine, Gasbetonsteine, Blähtonblöcke), Bindemittel und Steine zählen zu den Baustoffen, wie darüber hinaus auch »Glas-«, »Dämm-« sowie »Isolierstoffe«.

3.4.1 Luftmörtel

Der bekannteste Luftmörtel ist der »Kalkmörtel« . Er besteht aus einem steifen, wässerigen Brei von gelöschtem Kalk (»Mörtelbildner« ; zur Herstellung vgl. S. 1461) und Sand (»Magerungsmittel«). Die Erhärtung dieses Breis beruht darauf, dass zunächst das überschüssige Wasser austritt (»Abbinden«), worauf dann allmählich das Calciumhydroxid unter der Einwirkung des Kohlendioxids der Luft in Calciumcarbonat übergeht (»Erhärten«), das als kristalline Masse Sand und Bausteine verkittet:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \longrightarrow CaCO_3 + H_2O\,. \qquad (17.4)$$

Da bei diesem Erhärtungsvorgang Wasser frei wird, werden neue Wohnungen feucht, wenn sie zu früh bezogen werden; denn das ausgeatmete Kohlendioxid wirkt nach (17.4) ein. Zur Vermeidung des Feuchtwerdens stellt man offene Koksfeuer auf, die einerseits das zur Erhärtung erforderliche Kohlendioxid liefern, andererseits das entstehende Wasser zur Verdunstung bringen. Der natürliche Vorgang der Erhärtung, der von außen nach innen fortschreitet, dauert bei dickem Mauerwerk jahrzehnte- bis jahrhundertelang; hieraus erklärt sich die außerordentliche Festigkeit alter Bauten.

Verwendung. Die Verwendung von Kalkmörtel zur Verkittung von Bausteinen wurde bereits erwähnt. Aus Kalkmörtel lassen sich darüber hinaus »Bausteine« herstellen. Zur Erzeugung von Kalksandsteinen werden Mischungen von gebranntem Kalk und Sand abgelöscht (Mengenverhältnis $CaO/Sand/H_2O$ ca. 1 : 13 : 0.7), auf Pressen in Ziegelform gebracht und dann in einem Autoklaven 8–10 Stunden bei 180 °C und 7–9 bar gehärtet. Hierbei bilden sich Calciumsilicat-Hydrate wie Tobermorit oder Konolit, welche die Sandkörner verkitten. Zur Gewinnung von

Gasbetonsteinen (z. B. »Ytong«) verfährt man entsprechend, setzt jedoch Aluminium zu, das aus Wasser H_2 freimacht ($2\,Al + 3\,H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2$), wodurch Kalk/Sand-Schäume und nach deren Brennen »Leichtbausteine« entstehen.

Ein anderer wichtiger Luftmörtel ist der »Gipsmörtel«, z. B. in Form von »Formengips«, »Stuckgips«, »Putzgips«, Nieder- sowie »Hochbrandgips«, und »Estrichgips«. Da er beim Erhärten im Unterschied zum Kalkmörtel nicht »schwindet«, sondern sogar um etwa 1 % »wächst«, wird er meist in reinem Zustand, d. h. ohne Sand verwendet. Diese Volumenvermehrung macht etwa Formengips zur Herstellung von Gipsabgüssen und Gipsverbänden geeignet, da so die feinsten Vertiefungen der Vorlagen ausgefüllt werden und die Verbände stets stramm anliegen. Der in Wasser frei suspendierte (»angemaischte«), aus Halbhydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ oder Anhydrit $CaSO_4$ bestehende Gipsmörtel erhärtet zudem wesentlich rascher (in Minuten bis Tagen) als der Kalkmörtel. Der natürliche Vorgang der Erhärtung besteht im Einzelnen darin, dass das Calciumsulfat der äußersten Schichten der Halbhydrat- oder Anhydritkörner in Lösung geht, worauf sich Gipskriställchen aus der an $CaSO_4$ übersättigten Lösung an den Körnern abscheiden (»Induktionsperiode«). Die Keime wachsen durch weitere Umwandlung der Körner in Gips zu langen, sehr feinen Nadeln, die sich zu einem Gefüge verfilzen, das nach Trocknung hart und fest ist.

Verwendung. Die Versteifungseigenschaften von Gipsmörtel hängen wesentlich von dessen Herstellungsart ab (vgl. S. 1471). Auch werden sie durch zugesetzte Härtungsbeschleuniger (»Anreger«) und Härtungsverzögerer geprägt. Erstere (z. B. Alkalisulfate, Schwermetallsulfate, Kalkhydrat) setzt man etwa natürlichem oder künstlichem Anhydrit-II zu, der nur langsam abbindet, letztere (z. B. Hochbrandgips) dem rasch abbindenden Anhydrit-III. Im einzelnen verwendet man folgende Gipssorten: »Formengips« (α-Halbhydrat; gewinnbar aus Gips bei 80–180 °C in nasser Atmosphäre; bindet rasch zu einem festen Produkt ab) für Abgüsse in der Medizin, der Dentaltechnik, der Ziegel- und Keramikindustrie, der Metallgießerei; »Stuckgips« (β-Halbhydrat; aus Gips bei 120–180 °C in trockener Atmosphäre; bindet mittelrasch zu einem mittelfesten Produkt ab) für die Herstellung von Gipsbauteilen (s. unten); »Niederbrandgips« (Anhydrit-III; gewinnbar aus Gips bei 300 °C; bindet sehr rasch zu einem wenig festen Produkt ab) als Trockenmittel für Drucke und Ölfarben (Sikkativ; von lat. siccus = trocken); »Hochbrandgips« (Anhydrit-II; gewinnbar aus Gips bei 300–800 °C; bindet in Anwesenheit von Anregern langsam zu einem sehr festen Produkt ab) als Füllstoff und zur Herstellung von Kunstmarmor; »Putzgips« (Mischung aus Stuck- und Hochbrandgips) zum Verputz von Mauerwerken und als Spachtel für Löcher und Fugen; »Estrichgips« (gewinnbar aus Gips bei 800–1000 °C; CaO-haltig; bindet langsam zu einem sehr festen, wasserbeständigen Produkt ab) für Bodenbeläge.

Die aus Stuckgips erhältlichen Gipsplatten (»Karton«-, »Wandbau-« oder »Deckenplatten«) zeichnen sich durch geringe Wärmeleitfähigkeit, schnelle Aufnahme und Abgabefähigkeit für Wasserdampf, gute Raumbeständigkeit, leichte Raumanpassungsfähigkeit sowie feuerhemmende Wirkung aus und eignen sich deshalb hervorragend für den nichttragenden Innenausbau trockener Räume (Erstellung von Trenn- und Montagewänden; wärmedämmende Wand- und Deckenbekleidungen). Bei Verstärkung mit Zellstofffasern (»Faserplatten«) oder Rohr- bzw. Drahtgeflecht (»Rabitzwände«; erfunden 1878 vom Berliner Maurer Karl Rabitz) erlangen sie zudem hohe Festigkeit.

3.4.2 Wassermörtel

Der gewöhnliche Kalkmörtel erhärtet als Luftmörtel nur an der Luft, nicht aber unter Wasser. Will man zu einem wasserbeständigen (»hydraulischen«) Kalkmörtel kommen, so muss man den Kalkstein nicht für sich allein, sondern vermischt mit Ton (= eisenhaltige Aluminiumsilicate) brennen. Das so erhaltene Produkt heißt »Zement« (von lat. caementum = Mörtel, Bruchstein) und besteht zum überwiegenden Teil aus wechselnden Mengen basischer Verbindungen des Cal-

ciumoxids CaO mit Siliciumdioxid SiO_2, Aluminiumtrioxid Al_2O_3 sowie Eisentrioxid Fe_2O_3 in Form von »Tricalciumsilicat« Ca_3SiO_5 (»Alit«; aufgebaut aus Ca^{2+}-, SiO_4^{4-}- und O^{2-}-Ionen; stabil im Bereich 1250–2070 °C; metastabil bei Normalbedingungen), »Dicalciumsilicat« Ca_2SiO_4 (»Belit«; aufgebaut aus Ca^{2+}- und SiO_4^{4-}-Ionen), »Tricalciumaluminat« $Ca_3Al_2O_6$ (»Aluminatphase«; aufgebaut aus Ca^{2+}- und $Al_6O_{18}^{18-}$-Ionen; vgl. S. 1359) und »Dicalciumaluminatferrit« Ca_2AlFeO_5 (»Ferritphase«).

Normaler Kalk-Ton-Zement. Der wichtigste Kalk-Ton-Zement ist der »Portlandzement«[14]. Er besteht aus 58–66 % CaO, 18–26 % SiO_2, 4–12 % Al_2O_3, 2–5 % Fe_2O_3 und enthält hauptsächlich Ca_3SiO_5 und Ca_2SiO_4 (Molverhältnis ca. 2 : 1), darüber hinaus ca. 10 Gew.-% $Ca_3Al_2O_6$ und 1 Gew.-% Ca_2AlFeO_5. Beimengungen von Na_2O, K_2O, MgO und P_2O_5 wirken sich nachteilig auf das Abbinden des Portlandzements aus; ihre Anteile sollten daher klein bleiben. Eisenarmer Portlandzement wird auch als »Weißzement« bezeichnet. Zur Herstellung von Portlandzement brennt man die naß oder trocken möglichst fein vermahlenen Rohstoffe (Kalksteinmergel bzw. Gemenge von Kalkstein oder Kreide mit Ton) in Drehrohröfen bei 1450 °C[14]. Der nach Abkühlung erhaltene gesinterte »Zementklinker« wird – nach Versetzen mit 2–5 % Gips oder Anhydrit – zu einem feinen Pulver vermahlen, das (in Säcke verpackt) in den Handel kommt. Zur Bereitung von »Portlandzement« (»Zementleim«, »Zementpaste«) vermischt man das Zementpulver mit Sand und Wasser (»Anmachen«). Seine Verfestigung erfolgt zunächst unter Wärmeabgabe sehr rasch (in 1–3 Stunden) durch Wasser- und Sulfataufnahme seitens des Tricalciumaluminats (Abbinden) und schreitet dann unter weiterer Wärmeabgabe langsam fort (Erhärten). Hierbei werden die Calciumsilicate unter Abscheidung von Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ mehr oder minder weitgehend hydrolytisch zu Calciumsilicaten der ungefähren Zusammensetzung $3\,CaO \cdot 2\,SiO_2 \cdot n\,H_2O$ (»Tobermoritphasen«) zersetzt, deren Kristalle unter Bildung eines harten Stoffs fest miteinander verwachsen (Ca_3SiO_5 reagiert in Tagen, Ca_2SiO_4 in Monaten ab). Später geht das Kalkhydrat – soweit es sich nicht bereits mit überschüssigem Calciumaluminat oder -aluminatferrit verbunden hat (Bildung von $Ca_4Al_2O_7 \cdot n\,H_2O$, $Ca_4Fe_2O_7 \cdot n\,H_2O$) – zusätzlich unter Aufnahme von CO_2 aus der Luft in $CaCO_3$ über.

Unter den Zementphasen bindet »Tricalciumaluminat« $Ca_3Al_2O_6$ besonders rasch (in Minuten) bei geringfügigem Schwinden unter hoher Wärmeentwicklung zu Aluminat-Hydrat wie $Ca_3Al_2O_6 \cdot 6\,H_2O$ oder $Ca_3Al_2O_5 \cdot n\,H_2O$ ab, was unerwünscht ist. Das zugesetzte »Calciumsulfat« $CaSO_4$ verhindert in willkommener Weise die Aluminathydrolyse durch noch raschere Reaktion mit dem Aluminat unter Bildung einer schützenden Schicht äußerst feiner »Ettringit«-Kriställchen $Ca_3Al_2O_6 \cdot 3\,CaSO_4 \cdot 32\,H_2O$ auf der Oberfläche der Aluminatpartikel. Die kleinen Ettringitkristalle wandeln sich langsam in größere um und füllen nach 1–3 Stunden die Räume zwischen den Zementteilchen voll aus, was eine Verfestigung der Ansatzmasse zur Folge hat. Der gebildete Ettringit (»Trisulfat«) reagiert dann während der Zementhärtung mit noch vorhandenem Tricalciumaluminat weiter zum »Monosulfat« $Ca_3Al_2O_6 \cdot CaSO_4 \cdot 12\,H_2O$. »Tricalciumsilicat« Ca_3SiO_5 und »Dicalciumsilicat« Ca_2SiO_4 binden in erwünschter Weise zu Produkten hoher Festigkeit ab (s. unten). Da ersteres Silicat viel rascher als letzteres hydrolysiert (s. oben) sorgt man durch Anwesenheit hoher Kalkanteile vor dem Zementbrennen dafür, dass möglichst viel Ca_3SiO_5 entsteht. Allerdings führt »Calciumoxid« CaO, das nach der Zementherstellung in größerer Menge ungebunden vorliegt, zum zementzerstörenden »Kalktreiben«, das darauf beruht, dass CaO während des Zementabbindens langsam unter Volumenvergrößerung in Kalkhydrat $Ca(OH)_2$ übergeht. Bei der Zementherstellung ist deshalb eine genaue »Einstellung des

[14] Umweltprobleme. Die Gewinnung von Portlandzement ist mit Staubemissionen verbunden, deren Ausmaß durch Einsatz geeigneter Filter klein gehalten wird (erlaubter Staubgrenzwert in Deutschland: 50 mg/Kubikmeter Abluft). Der Schwefeldioxidausstoß ist verschwindend klein, da SO_2 (aus Brennstoffen) beim Brennprozess als Sulfat in den Zementklinker eingebaut wird. Eine Verminderung des Stickoxidausstoßes wird angestrebt. Schwermetalle werden bis auf Quecksilber und Thallium (spurenweise in den Staubemissionen) ähnlich wie SO_2 in den Zementklinker eingebaut.

Kalkgehaltes« von Bedeutung. »Calciumaluminatferrit« Ca_2AlFeO_5 erhärtet anders als Tricalciumaluminat $Ca_3Al_2O_6$ nur langsam. Seine Hydrolyseprodukte sind zum Unterschied von denen des Aluminats gegen Sulfat (z. B. aus der Luft bei hohen SO_2-Gehalten) widerstandsfähig.

Verwendung. Portlandzement (Weltjahresproduktion einschließlich verwandter Zemente: 1000 Megatonnenmaßstab; große Öfen produzieren über 6000 Tonnen Zement pro Tag) dient im Gemisch mit Sand als »hydraulischer Mörtel« (»Wassermörtel«) zur Errichtung von Wasserbauten (Zumischen von 1–2 Teilen Sand) sowie Luftbauten (Zumischen von 3–5 Teilen Sand) und als Bindemittel zwischen Ziegeln und anderen Bausteinen für Mauerwerke. Durch Zumischen von Kies, Schotter oder Blähprodukten zum Portlandzementmörtel erhält man Beton. Ein besonders stabiler Baustoff ist hierbei der durch Einbetten von Eisengittern oder Drahtgeflechten in Beton gewinnbare »Stahlbeton«, da Beton am Eisen fest haftet und es infolge seines hohen pH-Wertes vor dem Verrosten bewahrt. Auch der durch Erhärtung eines Gemischs aus Zement und Asbest erhältliche Asbestzement (»Eternit«, »Fulgurit«) ist widerstandsfähig, wird aber wegen der Giftigkeit von Asbest (S. 1105) heute nicht mehr für Bauzwecke genutzt.

Andere Kalk-Ton-Zemente. Durch gemeinsames Feinmahlen von Portlandzement und schnell gekühlter Hochofenschlacke (Calciumaluminiumeisensilicat mit deutlichen Eisengehalten), die in Anwesenheit von Kalk hydraulische Eigenschaften erlangt und deshalb als »latenthydraulisches« Produkt bezeichnet wird, erhält man »Hüttenzemente«, und zwar bei einem Anteil von höchstens 30 Gew.-% den »Eisenportlandzement« und einem Anteil von 30–85 Gew.-% den »Hochofenzement« (der Portlandzement wirkt als »Anreger« für die Hochofenschlacke). Insbesondere Hochofenzement gibt beim Abbinden vergleichsweise wenig Hydratationswärme ab, was für den Bau sehr großer Betonbauwerke (z. B. Talsperren) von Vorteil sein kann. Auch weisen Hüttenzemente eine etwas verbesserte chemische Stabilität auf (z. B. gegen SO_4^{2-}; s. oben). Mischungen von Portlandzement mit stark kieselsäurehaltigen Stoffen (»Puzzolanen«; abgeleitet vom Fundort Pozzuoli bei Neapel) bezeichnet man als »Puzzolanzemente« (z. B. »Trasszement« mit 20–40 Gew.-% Trass[15]; »Vulkanzement« mit 17–33 % Lavamehl; »Flugaschezement« mit 15–30 % Flugasche aus Kohlekraftwerken). Sie binden zu äußerst harten und chemisch resistenten Produkten ab, erhärten aber sehr langsam. Beim Brennen von tonhaltigen Kalksteinen entstehen nach »Carbonat-Härtung« des gewonnenen Brandkalks »hydraulische Kalke« (früher: »Zementkalk«, »Romankalk«; bei geringen/mittleren/höheren Tonanteilen: »Wasserkalk«, »hydraulischer Kalk«, »hochhydraulischer Kalk«), die ähnlich wie Portlandzement aufgebaut sind, aber wenig oder kein Tricalciumsilicat Ca_3SiO_5 enthalten. Man nutzt sie ebenfalls in der Baustoffindustrie.

Kalk-Tonerde-Zement. Wesentlich reicher an Aluminiumoxid und dafür ärmer an Siliciumdioxid als der Portlandzement ist der »Tonerdezement« ($> 38\%$ Al_2O_3, $< 6\%$ SiO_2; Bestandteile hauptsächlich $CaAl_2O_4$, $Ca_2Al_2SiO_7$, $Ca_6Al_8FeSiO_{21}$). Man gewinnt ihn durch Schmelzen oder Sintern einer Mischung von Bauxit und Kalkstein in Drehrohr- oder elektrischen Öfen bei 1500 °C. Er bindet sehr rasch unter Bildung eines sehr festen Produkts ab, das gegen Säuren und Meerwasser hervorragend widerstandsfähig, aber gegen Alkalien weniger stabil als Portlandzement ist. Da seine Anfangsgfestigkeit mit der Zeit verloren geht, darf er in Deutschland nicht für tragende Konstruktionen verwendet werden.

Eine Reihe von Bindemitteln, die wie »Sorelzement« (S. 1448), »Phosphatzement« (Zahnzement), »Marmorzement« als Zement bezeichnet werden, gehören streng genommen nicht zu dieser Stoffklasse, da sie entweder nicht hydraulisch erhärten oder nicht die für Zement geforderten Mindestfestigkeiten erreichen.

[15] Unter »Trass« versteht man in der Bauindustrie einen gemahlenen, sauren »Kieseltuff« vulkanischen Ursprungs (Fundorte z. B. Seitentäler des Mittelrheins, Nördlingen in Bayern, Italien, Griechenland).

Literatur zu Kapitel XVII

Das Beryllium

[1] **Das Element Beryllium**

F. E. Darwin, J. H. Buddery: »Beryllium«, Butterworths, London 1960: D. A. Everest: »The Chemistry of Beryllium, Elsevier, Amsterdam 1964; Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 531–590; Compr. Coord. Chem. I/II: Group IIA Metals« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): »Beryllium and Beryllium Compounds«, **A 4** (1985) 11–33; Gmelin; »Beryllium«, Syst.-Nr. **26**, bisher 4 Bände; L. B. Tepper, H. L. Hardy, R. I. Chamberlain: »Toxicity of Beryllium Compounds«, Elsevier, Amsterdam 1961; O. Kumberger, H. Schmidbaur: »Warum ist Beryllium so toxisch?« Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 310–316. Vgl. [2–5].

[2] **Wasserstoffverbindungen des Berylliums**

E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80.

[3] **Halogenverbindungen des Berylliums**

N. A. Bell: »Beryllium Halides and Pseudohalides«, Adv. Inorg. Radiochem. **14** (1972) 255–332.

[4] **Chalkogenverbindungen des Berylliums**

H. Schmidbaur: »Recent contributions to the aqueous coordination chemistry of beryllium«, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 223–242; L. Alderighi, P. Gans, S. Midollini, A. Vacca: »Aqueous Solution Chemistry of Beryllium«, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 109–172

[5] **Organische Verbindungen des Berylliums**

J. P. Oliver: »Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds«, Adv. Organomet. Chem. **15** (1977) 235–271; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Beryllium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Be-Verbindungen«, **13/2** (1973/74); Gmelin: »Organoberyllium Compounds«, Syst.-Nr. **26**; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; R. Ferna/ndez, E. Carmona: »Recent Developments in the Chemistry of Beryllocenes«, Eur. J. Inor. Chem. (2005) 3197–3206.

Das Magnesium

[6] **Das Element Magnesium**

R. D. Goodenough, V. A. Stenger: »Magnesium, Calcium, Strontium, and Radium«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 591–664; Compr. Coord. Chem. I/II: »Group IIA Metals« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): »Magnesium«, »Magnesium Alloys«, »Magnesium Compounds«, **A 15** (1990) 559–580, 581–593, 595–630; Gmelin: »Magnesium«, Syst.-Nr. **27**; W. E. C. Wacker: »Magnesium and Man«, Harvard University Press, London 1980; P. Harrison: »Metalloproteins«, Verlag Chemie, Weinheim 1985. Vgl. auch Anm. 12, 15.

[7] **Wasserstoffverbindungen des Magnesiums**

E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80; B. Bogdanović, A. Ritter, B. Spliethoff: »Aktive MgH_2-Mg-Systeme als reversible chemische Energiespeicher«, Angew. Chem. **102** (1990) 239–250; Int. Ed. **29** (1990) 223.

[8] **Organische Verbindungen des Magnesiums**

Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl. Teubner, Wiesbaden 2005; B. Bogdanović: »Katalytische Synthese von Organolithium und -magnesium-Verbindungen – Anwendung in der organischen Synthese und als Wasserstoffspeicher«, Angew. Chem. **97** (1985) 253–264; Int. Ed. **24** (1985) 262; P. R. Markies, O. S., Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek: »X-Ray Structural Analyses of Organomagnesium compounds«, Adv. Organomet. Chem. **32** (1991) 147–226; R. D. Riecke: »Preparation of Highly Reactive Metal Powders and their Use in Organic and Organometallic Synthesis«, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 301–306; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Magnesium« (vgl. Vorwort); E. Weiß: »Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen«, Angew.

Chem. **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **32** (1993) 1504; A. Fürstner: »Chemie von und mit hochaktivierten Metallen«, Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; H. M. Walborsky: »Wie entsteht eine Grignard-Verbindung?« Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 108–116; Houben-Weyl: »Magnesium«, **13/2** (1973/1974); H. G. Richey (Hrsg.): »Grignard Reagents: New Developments«, Wiley, New York 2000; R. E. Mulrey: »s-Block metal inverse crowns: synthetic and structural synergisms in mixed alkali-magnesium (or zinc) amide chemistry«, Chem. Commun. (2000) 1049–1065.

Das Calcium, Strontium, Barium und Radium

[9] **Die Elemente Calcium, Strontium, Barium und Radium**

R. D. Goodenouph, V. A. Stenger: »Magnesium, Calcium, Strontium and Radium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 591–664; Compr. Coord. Chem. I/II: »Group IIA Metals« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): »Calcium and Calcium Alloys«, »Calcium Antagonists«, »Calcium Carbide«, »Calcium Chloride«, »Calciumsulfate«, **A 4** (1985) 515–584; »Strontium and Strontium Compounds« **A 25** (1994); »Barium and Barium Compounds«, **A 3** (1985) 325–341; Gmelin: »Calcium«, Syst.-Nr. **28**; »Strontium«, Syst.-Nr. **29**; »Barium«, Syst.-Nr. **30**; »Radium«, Syst.-Nr. **31**; M. Hargittai: »The Molecular Geometry of Gase-Phase Metal Halides«, Coord. Chem. Rev. **91** (1988) 35–88. Vgl. auch Anm. 32, 33.

[10] **Wasserstoffverbindungen der Erdalkalimetalle**

E. Amberger, E. Wiberg: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, S. 43–80.

[11] **Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle**

M. Hargittai: »The Molecular Geometry of Gase-Phase Metal Halides«, Coord. Chem. Rev. **91** (1988) 35–88.

[12] **Sonstige einfache Erdalkalimetallverbindungen**

C. Röhr: »Von Oxiden zu Nitriden: Neues aus der Strukturchemie der Alkali/Erdalkali-Sub-Verbindungen«, Angew. Chem. **108** (1996) 1289–1291; Int. Ed. **35** (1996) 1199; A. Simon: »Alkali and Alkaline Earth Metal Suboxides and Subnitrides« in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of the Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 246–266; D. H.x Gregory: »Nitride Chemistry of the s-block elements«, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 301–346.

[13] **Organische Verbindungen der Erdalkalimetalle**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Calcium«, »Strontium«, »Barium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Calcium, Strontium, Barium«, **13/12** (1973/74); Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie« 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; M. Westerhausen: »Synthesis, properties and reactivity of alkaline earth metal bis[bis(trialkylsilyl)amides]«, Coord. Chem. Rev. **176** (1998) 135–156; J. S. Alexander, K. Ruhlandt-Senge: »Not Just Heavy ‚Grignards': Recent Advances in the Organometallic Chemistry of the Alkaline Earth Metals Ca, Sr, Ba«, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 2761–2774.

[14] **Mörtel**

R. S. Boynton: »Chemistry and Technology of Lime and Limestone«, Wiley, New York 1980; Ullmann (5. Aufl.): »Lime and Limestone«, **A 15** (1990) 317–345; »Cement and Concrete Cements, Chemically Resistant«, **A 5** (1986) 489–544; F. Wirsching: »Gips – Naturrohstoff und Reststoff technischer Prozesse«, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 137–144; F. Keil: »Zement«, Springer-Verlag, New York 1971; L. Müller: »Portlandzement«, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 19–24.

Kapitel XVIII

Die Gruppe der Alkalimetalle

Die Gruppe der Alkalimetalle[1] (1. Gruppe bzw. I. Hauptgruppe des Periodensystems) besteht aus den Elementen Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Cäsium (Cs) und Francium (Fr). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Li) und auf S. 1496 (Na, K, Rb, Cs, Fr) behandelt. Am Aufbau der Erdrinde einschließlich der Luft- und Wasserhülle sind die Alkalimetalle mit $2 \cdot 10^{-3}$ (Li), 2.7 (Na), 2.4 (K), $9 \cdot 10^{-3}$ (Rb), $3 \cdot 10^{-4}$ (Cs) und $1.3 \cdot 10^{-21}$ (Fr) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Gewichtsverhältnis Li : Na : K : Rb : Cs : Fr von rund 7 : 9000 : 8000 : 30 : 1 : 10^{-17}. Bezüglich des geringen Vorkommens von Lithium vgl. S. 2278.

1 Das Lithium

1.1 Das Element Lithium

Geschichtliches. Das Lithium wurde 1817 von J. A. Arfvedson, einem Schüler von J. J. Berzelius, erstmals im Petalit, kurz darauf auch im Spodumen und Lepidolith entdeckt. Die Darstellung des freien Metalls gelang in geringen Mengen erstmals 1818 H. Davy durch Elektrolyse von geschmolzenem Li_2CO_3, in größerem Ausmaße erst 37 Jahre später (1855) R. W. Bunsen und A. Matthiessen durch Elektrolyse einer LiCl-Schmelze.–Von seiner Entdeckung in Gesteinen hat das Metall seinen Namen erhalten: lithos (griech.) = Stein (die Homologen Na und K wurden zuerst in pflanzlichem Material erkannt[1]).

Physiologisches. Lithium ist für den Menschen, der rund 0.03 mg kg^{-1} enthält, nicht essentiell, aber toxisch und führt in hohen Dosen zu Übelkeit, Sehstörungen, Nierenschäden, Koma, Herzstillstand. Einige Lithiumsalze wirken antidepressiv und dienen zur Therapie manisch Depressiver.

Vorkommen

Das Lithium ist in gebundenem Zustande als Begleiter des Natriums und Kaliums in zahlreichen silicatischen Gesteinen (S. 1114f) weit verbreitet, kommt aber stets nur in geringen Konzentrationen vor. Unter den Lithiummineralien seien erwähnt: die Phosphate »Amblygonit« $(Li,Na)Al(F,OH)[PO_4]$ und »Triphylin« $Li(Fe^{II},Mn^{II})[PO_4]$, die Silicate »Spodumen« (»Triphan«) $LiAl[SiO_3]_2$ (S. 1114), »Lepidolith«[2] (»Lithionglimmer«) $(K,Li)\{Al_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]\}$ (S. 1121, 1327) und »Petalit« (»Kastor«)[3] $LiAl[Si_2O_5]_2$ (S. 1118) sowie das Fluorid »Kryolithionit« $Li_3Na_3[AlF_6]_2$ (S. 1118, 1327). Lithium findet sich darüber hinaus als Li^+ in Salzseen.

---

[1] Das Wort Alkali leitet sich ab vom arabischen Wort al kalja für die aus der Asche von See- und Strandpflanzen ausgelaugte Soda (Na_2CO_3). Der gleiche Name wurde auch für die in der Asche von Landpflanzen vorkommende Pottasche (K_2CO_3) gebraucht, da man beide Substanzen damals für identisch hielt. M. H. Klaproth unterschied sie 1796 als Natron und Kali, wonach dann die Elemente Natrium und Kalium benannt wurden.

[2] Von lepidus (lat.) = niedlich: lithos (griech.) = Stein.

[3] Das Gegenstück Pollux ist ein Cäsiumaluminiumsilicat $CsAl[SiO_3]_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (S. 1497).

Isotope (vgl. Ang. III). Natürliches Lithium besteht aus den Isotopen $^{6}_{3}Li$ (7.5 %) und $^{7}_{3}Li$ (92.5 %). Beide Nuklide werden in der NMR-Spektroskopie genutzt. Da $^{6}_{3}Li$ für kerntechnische Zwecke vielfach aus natürlichem Lithium abgetrennt wird, enthalten käufliche Lithiumsalze zum Teil 40 % weniger $^{6}_{3}Li$ als es dem normalen Isotopenverhältnis entspräche.

Darstellung

Das metallische Lithium kann wegen seines stark negativen Potentials ($E^\circ = -3.045\,V$) nur schmelzelektrolytisch, normalerweise aus Lithiumchlorid, erhalten werden (Anode: Graphit; Kathode: Stahl; Zellspannung: 6.0–6.5 V). Gewöhnlich wird der Schmelzpunkt des LiCl-Elektrolyten (610 °C) durch Zusatz von Kaliumchlorid herabgesetzt. Das geschmolzene Lithium sammelt sich an der Elektrolytoberfläche an. Auch eine Elektrolyse von LiCl in Pyridin oder Aceton ist möglich.

Eigenschaften

Das silberweiße, weiche, an feuchter Luft unter Bildung von Oxid und Nitrid schnell anlaufende Metall ist mit einer Dichte von 0.534 g cm^{-3} nach dem festen Wasserstoff (Dichte 0.0763 g cm^{-3} bei −260 °C) das leichteste aller festen Elemente. Der Schmelzpunkt liegt bei 180.54 °C, der Siedepunkt relativ hoch bei 1347 °C, sodass das Lithium den größten Flüssigkeitsbereich unter allen Alkalimetallen besitzt. Der Dampf besteht aus Li-Atomen mit etwa 1 % Li_2-Molekülen: $110.6\,kJ + Li_2(g) \rightleftarrows 2\,Li(g)$.

Lithium stellt ein chemisch äußerst reaktionsfähiges Element dar und verbindet sich – abgesehen von den Edelgasen – mit allen Hauptgruppenelementen sowie auch einer Reihe von Nebengruppenelementen meist unter starker Wärmeentwicklung. So verbrennt es in Sauerstoff bei 100 °C mit intensiv rotem Licht zu Lithiumoxid Li_2O ($\Delta H_f = -599.1\,kJ\,mol^{-1}$) und setzt sich mit Wasserstoff in der Wärme zu Lithiumhydrid LiH um ($\Delta H_f = -91.23\,kJ\,mol^{-1}$). Mit molekularem Stickstoff vereinigt es sich zum Unterschied von den anderen Alkalimetallen langsam schon bei 25 °C, besonders lebhaft bei dunkler Rotglut unter Bildung von Lithiumnitrid Li_3N. Mit Kohlenstoff bildet es Lithiumcarbid (Lithiumacetylenid) Li_2C_2, mit Schwefel Lithiumsulfid Li_2S, mit Phosphor Lithiumphosphid Li_3P. Wie Natrium und Kalium reagiert auch Lithium, allerdings weniger lebhaft, mit Wasser (Entwicklung von 1.6 m^3 H_2 je kg Li), wobei die freigesetzte Wärme nicht zum Schmelzen des Metalls ausreicht. Bezüglich der Reaktion mit Ammoniak vgl. S. 756, 1527.

Verwendung, Legierungen, Lithiumbatterien

Lithium (Weltjahresproduktion: 10 Kilotonnenmaßstab) wird in der Metallurgie zur Raffination von Metallschmelzen (Entschwefelung, Desoxidation, Entkohlung) benutzt. Vielseitige Anwendung findet es im Laboratorium und in der Technik zur Gewinnung lithiumorganischer Verbindungen (z. B. LiMe, LiPh, Li*t*Bu) für Synthesen in der organischen und metallorganischen Chemie. Von den beiden natürlichen Lithiumisotopen (s. oben) hat $^{6}_{3}Li$ große Bedeutung für die Darstellung von Tritium $^{3}_{1}H$ gewonnen, insbesondere im Hinblick auf den Fusionsreaktor (S. 2284).

Als Legierungsbestandteil in sehr kleinen Mengen (einige hundertstel %) verleiht Lithium dem Grundmetall große Härte und Beständigkeit (Verwendung z. B. im »Bahnmetall« oder »Skleronmetall«).

Wegen seines hohen Reduktionsvermögens kann Lithium in Lithiumbatterien als Anode zur Stromerzeugung eingesetzt werden, und zwar sowohl in Primär- als auch in Sekundärbatterien (vgl. hierzu S. 260). Hierbei muss naturgemäß anstelle eines (lithiuminstabilen) protischen ein (lithiumstabiler) aprotischer Elektrolyt eingesetzt werden (z. B. $SOCl_2$, SO_2 (fl.), flüssige oder

feste polymere organische Donorlösungsmittel) mit Leitsalzen wie $LiClO_4$ oder $LiPF_6$. Allerdings reagiert Lithium auch mit den aprotischen Elektrolyten, doch bildet es mit diesen eine elektronisch isolierende Deckschicht, die nur noch für die sehr kleinen Li^+-Ionen permeabel ist und den weiteren Zutritt des Elektrolyten unterbindet (»Passivierung« des Lithiums hinsichtlich des Elektrolyten, Wirkung des Films als »Lithium-Sieb«; Na bildet keine korrosionstabilen, Mg bzw. Al nur ionendurchlässige Filme). In Lithium-Primärbatterien verwendet man als Kathode z. B. MnO_2 (Arbeitsspannung 2.9 V), $(CF)_n$ (2.6 V), Bi_2O_3 (1.6 V), FeS_2 (1.5 V), $Pb_2Bi_2O_5$ (1.5 V) oder CuO (1.5 V). Die Batterien zeichnen sich durch hohe Energiedichte bei hohem Energiegehalt sowie durch relativ konstante Entladungsspannung aus. Die vergleichsweise hohe Zellspannung, die geringe Selbstentladung und die Einsatzmöglichkeit innerhalb eines weiten Temperaturbereichs ($< -40\,°C$ bis zu hohen Temperaturen) machen sie nutzbar für Knopfzellen in Uhren sowie Taschenlampen, für Rundzellen in Kameras, Mikroprozessoren, Speichereinheiten sowie Herzschrittmachern. Lithium-Sekundärbatterien (wiederaufladbare Batterien) nutzen als negative Aktivmassen Einlagerungsverbindungen von Li z. B. in Graphit (LiC_6), Aluminium (LiAl), Zinn ($Li_{22}Sn_5$) und als positive Aktivmassen Oxide wie CoO_2, NiO_2, MnO_2 (Elektrolyte wie oben; die Li-Primärbatterien lassen sich nicht in Sekundärbatterien umfunktionieren, da die beim Entladen gebildeten Li^+-Ionen im Zuge des Ladens als nadelförmiges (dentritisches) Li abgeschieden werden, wodurch der Zellenbetrieb aus vielen Gründen gestört wird). Man verwendet derzeit vorwiegend die durch die Redox-Reaktion

$$Li_xC_n + Li_{1-x}CoO_2 \underset{\text{Laden}}{\overset{\text{Entladen}}{\rightleftharpoons}} C_n + LiCoO_2$$

charakterisierte Graphit/$LiCoO_2$-Zelle (Elektrolyt z. B. 1,3-Dioxolan-2-on/$LiPF_6$; vgl. S. 260). Bis zu 9 Zellen werden in kleinen Batterien vornehmlich für den Betrieb von Laptops, Mobiltelefonen usw., über 100 Zellen in großen Batterien für den Betrieb von Kraftfahrzeugen genutzt. Insgesamt werden derzeit jährlich mehr als 1 Billion sekundärer Li-Batterien produziert.

Lithium in Verbindungen

Lithium betätigt, da es nur 1 Außenelektron besitzt, in seinen Verbindungen mit elektronegativeren (also praktisch allen) Bindungspartnern die Oxidationsstufe +I (z. B. LiH, LiF, Li_2O, Li_3N, Li_4C).

Die wichtigsten Koordinationszahlen des Lithiums sind vier (tetraedrisches Li in $Li(H_2O)_4^+$, $Li(NH_3)_4^+$, $LiPh_4^{3-}$) und sechs (oktaedrisches Li in LiH, LiCl, Li_2O, $LiClO_4 \cdot 3\,H_2O$ mit $Li(H_2O)_6^+$-Einheiten). Man kennt aber auch Verbindungen des Lithiums mit den Koordinationszahlen eins (in gasförmigem Li_2, LiCl, $LiCH(SiMe_3)_2$), zwei (gewinkelte LiX_2-Einheit in gasförmigem $(LiF)_2$, in polymerem $[LiCH(SiMe_3)_2]_x$, lineare LiC_2-Einheit in $[Li(THF)_4]^+[Li(Trisyl)_2]^-$ mit Trisyl = $C(SiMe_3)_3$), drei (trigonal-pyramidale LiF_3-Einheit in gasförmigem $(LiF)_3$, trigonal-planare LiO_3-Einheit in $[LiOR(OEt_2)]_2$ mit R = 2,6,4-$C_6H_2^tBu_2Me$), fünf (quadratisch-pyramidale LiO_4N-Einheit in LiNCS (12-Krone-4), trigonal-bipyramidale LiO_5-Einheit in $LiC_2O_4H(H_2O)$), sieben (LiN_2C_5-Einheit in LiC_5H_5 (tmeda) mit tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$), acht (verzerrt-antikubische Einheit LiO_8 in $Li(12\text{-Krone-}4)_2^+$). Insgesamt kennt man über 20 Koordinationsgeometrien des Lithiums mit den Koordinationszahlen 1–12 (vgl. hierzu auch S. 1524).

Bindungen, Ionen. In der Alkalimetallgruppe ist das »Kation« Li^+ das am stärksten polarisierende Ion. Demgemäß sind nur die Bindungen mit deutlich elektronegativeren Partnern X wie H, F bis I, O bis Se, N, C heterovalent (prozentualer Ionencharakter der Bindungen > 50 % Näheres vgl. S. 158). Auch ist die Hydratationsenthalpie von Li^+ sehr groß ($-521\,kJ\,mol^{-1}$). Die Bildung von »Anionen« Li^- in kondensierter Phase wurde bisher nicht beobachtet (vgl. S. 1505).

Schrägbeziehung Lithium/Magnesium. Das Ladung : Radius-Verhältnis von Li^+ (1 : 0.60 = 1.7) ist sowohl mit dem von Mg^{2+} (2 : 0.65 = 3.1) wie mit dem von Na^+ (1 : 0.95 = 1.0) ver-

gleichbar. Daher ist die Schrägbeziehung Li/Mg nicht so stark ausgeprägt wie in den Fällen Be/Al (S. 1433) und B/Si (S. 1228). Immerhin ist auch hier das Lithium in manchen Eigenschaften dem zweiten Glied der nächsthöheren (II.) Elementgruppe (Magnesium) ähnlicher als dem der gleichen Gruppe (Natrium). Einige Beispiele mögen dies zeigen:

(i) Lithium bildet beim Verbrennen an der Luft wie Magnesium ein normales Oxid (Li_2O bzw. MgO), während Natrium hierbei in ein Peroxid (Na_2O_2) übergeht.

(ii) Lithiumcarbonat Li_2CO_3 ist zum Unterschied vom homologen Natriumcarbonat Na_2CO_3 und in Analogie zum Magnesiumcarbonat $MgCO_3$ thermisch relativ leicht unter CO_2-Abgabe in das Oxid überführbar. Entsprechende Unterschiede in den thermischen Stabilitäten bestehen auch bei anderen Verbindungen z. B. den Nitraten, Hydroxiden und Hydrogensulfiden.

(iii) Lithium bildet beim Erwärmen mit Stickstoff wie Magnesium ein stabiles Nitrid (Li_3N bzw. Mg_3N_2) und kann daher wie dieses zur Entfernung von Stickstoff aus anderen Gasen verwendet werden, während das Nitrid von Natrium (Na_3N) vergleichsweise instabil ist.

(iv) Die Löslichkeiten der Lithiumsalze weichen oft merklich von denen der Natriumsalze ab und gleichen mehr denen der Magnesiumsalze. So sind z. B. Li_2CO_3 und Li_3PO_4 zum Unterschied von Na_2CO_3 und Na_3PO_4 und in Analogie zu $MgCO_3$ und $Mg_3(PO_4)_2$ in Wasser schwer löslich. LiF kann wie MgF_2 und zum Unterschied von NaF durch ammoniakalische Ammoniumfluorid-Lösung gefällt werden. LiCl, LiBr und insbesondere LiI lösen sich wie die entsprechenden Magnesiumhalogenide und zum Unterschied von den Natriumverbindungen in sauerstoff- und stickstoffhaltigen organischen Lösungsmitteln. $LiClO_4$ ist wie $Mg(ClO_4)_2$ und ungleich $NaClO_4$ bemerkenswert löslich in organischen Solventien wie Alkohol, Aceton oder Essigester und wegen der starken Hydratisierungsneigung des Kations analog $Mg(ClO_4)_2$ und ungleich $NaClO_4$ als Trockenmittel verwendbar. LiOH ist wie $Mg(OH)_2$ wesentlich schwerer löslich als NaOH. LiC_2H_5 löst sich wie $Mg(C_2H_5)_2$ und ungleich NaC_2H_5 in Benzol und Ligroin.

1.2 Anorganische Verbindungen des Lithiums

Wasserstoffverbindungen des Lithiums

Beim Erhitzen von Lithium mit Wasserstoff bildet sich bei 600–700 °C farbloses, festes Lithiumhydrid LiH ($\Delta H_f = -91.23\,kJ\,mol^{-1}$). Ihm kommt im Sinne eines ionischen Kristallbaus NaCl-Struktur zu; auch leitet es in geschmolzenem Zustande (Smp. 686.5 °C; H_2-Dissoziationsdruck beim Smp. 27 mbar; vgl. S. 317, 1507) unter elektrolytischer Zerlegung in Lithium (an der Kathode) und Wasserstoff (an der Anode) den elektrischen Strom. Allerdings weist die Tatsache, dass LiH geringfügig in Ether und einigen anderen organischen Medien löslich ist, auf einen gewissen kovalenten Charakter der LiH-Bindungen (Näheres S. 307).

Mit Wasser entwickelt Lithiumhydrid pro kg 2.8 m^3 H_2 (zum Vergleich: je kg CaH_2 werden 1 m^3 H_2 freigesetzt). Die Verbindung besitzt stark hydrierende Wirkung und reagiert in fein gepulvertem Zustande in etherischer Lösung mit zahlreichen Halogeniden EX_n (z. B. $BeCl_2$, $MgBr_2$, BF_3, $AlCl_3$, $GaCl_3$, $SiCl_4$) unter Bildung von Hydriden EH_n oder Doppelhydriden $LiEH_4$ (s. dort):

$$n\,LiH + EX_n \longrightarrow n\,LiX + EH_n; \quad 4\,LiH + EX_3 \longrightarrow 3\,LiX + LiEH_4.$$

Die Doppelhydride Lithiumboranat $LiBH_4$ und -alanat $LiAlH_4$ haben in der organischen Chemie besondere Bedeutung als selektive Hydrierungsmittel und werden auch in der anorganischen Chemie sehr häufig für Hydrierungen genutzt (vgl. S. 1248, 1342).

Halogenverbindungen des Lithiums

Die Darstellung von Lithiumfluorid, -chlorid, -bromid und -iodid LiX erfolgt in der Technik in einfacher Weise durch Einwirkung der entsprechenden Halogenwasserstoffe auf wässerige

Lösungen von Lithiumhydroxid oder Lithiumcarbonat:

$$LiOH + HX \longrightarrow LiX + H_2O; \quad Li_2CO_3 + 2\,HX \longrightarrow 2\,LiX + H_2O + CO_2.$$

Hierbei fällt LiF als unlöslicher Niederschlag aus, während LiCl, LiBr, LiI nach Eindampfen der Lösungen als Hydrate $LiX \cdot n\,H_2O$ verbleiben (X = Cl/Br/I, $n = 1,3,5/1,2,3,5/\frac{1}{2},1,2,3$), die sich im HX-Strom zu Halogeniden LiX entwässern lassen (in Abwesenheit von HX erfolgt in geringfügigem Ausmaß Hydrolyse, sodass LiX geringe Mengen von LiOH enthält)[4] .

Eigenschaften. Die Lithiumhalogenide bilden farblose, kubische Kristalle mit NaCl-Strukturen (bezüglich der Schmelzpunkte, Siedepunkte, Dichten, Bindungsenthalpien vgl. Tab. 18.3; LiI verfärbt sich an Luft wegen der Oxidation von I^- zu I_2). Sie verdampfen unter Bildung von $(LiX)_n$ ($n = 1,2,3,4$; bei nicht allzu hohen Temperaturen liegen bevorzugt Dimere $(LiX)_2$ mit viergliederigem LiXLiX-Ring vor) und lösen sich in der Reihenfolge LiF < LiCl < LiBr, LiI zunehmend leichter in Wasser (1.3/409/616/600 g pro kg H_2O) sowie in organischen Donormedien (LiI deutlich löslicher als LiBr). Die Tatsache, dass sich LiCl zum Unterschied von NaCl und KCl in Ethylalkohol löst, kann man zur Abtrennung von LiCl von letzteren Chloriden nutzen.

Verwendung. »Lithiumfluorid« LiF, das in großen Einkristallen bis zu 7 cm Durchmesser gewinnbar ist, übertrifft Flussspat CaF_2 an Lichtdurchlässigkeit im infraroten Bereich und findet daher als Prismenmaterial in IR-Spektrometern Verwendung. Es wird ferner keramischen Materialien, Gläsern, Emaille, Glasuren und dem Al_2O_3-Elektrolyten (Al-Gewinnung) zur Schmelzpunktserniedrigung zugesetzt. Da der H_2O-Dampfdruck über konzentrierten wässerigen Lösungen von »Lithiumchlorid,« »-bromid« und »-iodid« äußerst klein ist, nutzt man LiCl und LiBr als Raumentfeuchter. LiBr und LiI finden zudem als Dehydrobromierungs- und -iodierungsmittel in der organischen Chemie und Pharmazie zur Umwandlung von Organylhalogeniden in Olefine Verwendung.

Chalkogenverbindungen des Lithiums

Lithiumoxide.

Darstellung, Eigenschaften . Beim Verbrennen von Lithium entsteht farbloses Lithiumoxid Li_2O als feste, bei 1570 °C schmelzende Substanz (anti-CaF_2-Struktur; $\Delta H_f = -599.1\,kJ\,mol^{-1}$). Reines Li_2O gewinnt man mit Vorteil durch thermische Zersetzung von farblosem Lithiumperoxid Li_2O_2 ($\Delta H_f = -633\,kJ\,mol^{-1}$) bei 195 °C. Letzteres ist durch Entwässern des aus Lithiumhydroxid (s. unten) und Wasserstoffperoxid gebildeten Produkts erhältlich, wobei farbloses Lithiumhydroxid LiOH (Smp. 471 °C; $\Delta H_f = 484\,kJ\,mol^{-1}$) technisch durch Umsetzung von Lithiumcarbonat und Calciumhydroxid gewonnen wird:

$$Li_2CO_3 \xrightarrow[-\,CaCO_3]{+\,Ca(OH)_2} 2\,LiOH \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,2\,H_2O_2} 2\,LiOOH \xrightarrow[-\,H_2O_2]{\Delta} Li_2O_2 \xrightarrow[-\,\frac{1}{2}\,O_2]{195\,^\circ C} Li_2O.$$

Man kennt auch ein »Lithiumhyperoxid« LiO_2 (existent nur in einer Tieftemperaturmatrix bei 15 K) und ein Ammoniakat $Li(NH_3)_4^+O_3$ des »Lithiumozonids« LiO_3.

---

[4] In wässeriger Lösung liegt das Lithium ionisch gebauter Li-Verbindungen wie LiOH oder LiX stark hydratisiert vor. Man muss bei dieser Hydratation hier wie in anderen Fällen zwischen einer inneren und einer äußeren Hydrathülle unterscheiden. Die innere Hydrathülle von Li^+ umfasst ein $[Li(H_2O)_4]^+$-Ion, bei dem die 4 H_2O-Moleküle über ihre O-Atome mit dem Li^+-Ion koordiniert sind (Ausbildung einer Neonschale). Die äußere Hydrathülle kommt dadurch zustande, dass über H-Brücken weitere H_2O-Moleküle angelagert werden. So findet man etwa in 1-molarer Lösung ein $[Li(H_2O)_{12}]^+$-Ion; doch kann dieses Hydrat seinerseits über H-Brücken noch weitere H_2O-Moleküle anlagern, sodass der Ionenradius des Li^+-Ions (0.73 Å bei KZ = 4) im hydratisierten Zustande auf fast das Sechsfache (3.40 Å) ansteigt und damit größer als der Ionenradius sowohl des unhydratisierten (1.88 Å bei KZ = 8) wie des hydratisierten Cs^+-Ions (2.28 Å) ist. Die Hydratationsenthalpie ist groß ($-521\,kJ\,mol^{-1}$) und übertrifft die aller schwereren – d. h. größeren und damit weniger stark polarisierenden – Alkalimetall-Ionen (S. 593).

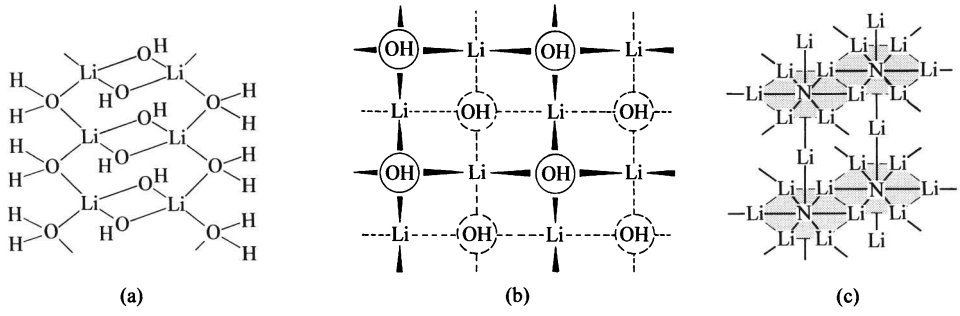


Abb. 18.1 Strukturen von $LiOH \cdot H_2O$ (a), LiOH (b) und Li_3N (c).

Beim Eindampfen wässeriger Lösungen des Hydroxids LiOH, das auch beim Auflösen von Li_2O in Wasser entsteht (Löslichkeit: 188 g LiOH pro kg H_2O), kristallisiert $LiOH \cdot H_2O$ aus, das sich beim Erhitzen unter vermindertem Druck entwässern lässt[4]. Festes »Lithiumhydroxid-Monohydrat« baut sich gemäß Abb. 18.1a aus übereinander gestapelten $(LiOH)_2$-Einheiten mit viergliederigem LiOLiO-Ring auf, die durch H_2O-Brücken auf beiden Ringseiten miteinander verknüpft sind (jedes Li^+-Kation ist tetraedrisch von zwei OH- und zwei H_2O-Gruppen koordiniert). Wasserfreies Lithiumhydroxid bildet andererseits gemäß Abb. 18.1b eine Schichtstruktur aus kantenverknüpften $Li(OH)_4$-Tetraedern (jedes O-Atom ist von einem H-Atom auf einer Seite sowie vier Li-Atomen auf der anderen Seite koordiniert; keine H-Brücken zwischen den Schichten).

Verwendung. LiOH dient zur Herstellung stark wasserabweisender Schmierfette (z. B. auf Lithiumstearatbasis; Wirkungsbereich −20 bis 150 °C) sowie zur CO_2-Absorption in geschlossenen Räumen (z. B. Raumkapseln).

Lithiumsulfide, -selenide, -telluride. Die schweren Lithiumchalkogenide Li_2Y(anti-CaF_2-Strukturen), lassen sich u. a. aus den Elementen, das Sulfid auch aus Lithium und Schwefelwasserstoff gewinnen (vgl. S. 621, 701, 701). Sie werden von Wasser hydrolytisch zersetzt. Bezüglich der Polysulfide, -selenide und -telluride vgl. S. 621, 701.

Sonstige einfache Lithiumverbindungen

Lithium bildet außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe (»Halogene«, »Chalkogene«) auch mit den Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe (»Pentele«, »Tetrele«, »Triele«) eine Reihe binärer Verbindungen. Sie sind im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits erwähnt (s. dort). Nachfolgend sei nun auf die Stickstoff- und Kohlenstoffverbindungen des Lithiums näher eingegangen.

Das aus Lithiummetall und Stickstoff oberhalb 100 °C gewinnbare rote, kristalline Lithiumnitrid Li_3N (Smp. 813 °C; $\Delta H_f = -155\,kJ\,mol^{-1}$) wird von Wasser wie Berylliumnitrid Be_3N_2 leicht hydrolysiert ($Li_3N + 3\,H_2O \longrightarrow 3\,LiOH + NH_3$) und vermag sich an der Luft zu entzünden. In Li_3N bilden die Li-Atome gemäß Abb. 18.1c hexagonale Schichten (vgl. Graphit) mit N-zentrierten Li_6-Ringen. Die N-Atome sind von 8 Li-Atomen (6 Li-Atome innerhalb, je ein Li-Atom oberhalb und unterhalb der Schicht) hexagonal-bipyramidal koordiniert (vgl. das auf S. 1464 über »inverse Salze« Gesagte). Die Li-Atome besitzen innerhalb der Schichten jeweils 3 N-Nachbarn (trigonal-planare Anordnung, $d_{LiN} = 2.11$ Å), die Li-Atome zwischen den Schichten 2 N-Nachbarn (digonale Anordnung, $d_{LiN} = 1.94$ Å). Farbloses Lithiumcarbid LiC (= »Lithiumacetylenid« Li_2C_2; $\Delta H_f = -56\,kJ\,mol^{-1}$), das aus den Elementen bei 1000 °C oder aus Lithium und Acetylen in flüssigem Ammoniak erhältlich ist, ergibt bei der Hydrolyse wie Calciumcarbid Acetylen HC≡CH. Außer Li_2C_2 (Abkömmling von C_2H_2) kennt man noch einige weitere

Lithiumcarbide wie Li_4C (Derivat von CH_4), Li_6C_2 (Derivat von $H_3C{-}CH_3$), Li_4C_2 (Derivat von $H_2C{=}CH_2$), Li_8C_3 (Derivat von $H_3C{-}CH_2{-}CH_3$), Li_6C_3 (Derivat von $H_2C{=}CH{-}CH_3$), Li_4C_3 (Derivat von $H_2C{=}C{=}CH_2$ bzw. $HC{\equiv}C{-}CH_3$). Sie entstehen (einschließlich Li_2C_2) durch gemeinsame Kondensation von Li-Dampf mit Perchlorkohlenwasserstoffen wie CCl_4, C_2Cl_6. Li_4C_3 bildet sich darüber hinaus auch aus Li- und C-Atomen bei 800 °C sowie durch Einwirkung von LiBu auf $HC{\equiv}C{-}CH_3$. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch das aus Lithium und Graphit zugängliche »Carbid« LiC_6 (S. 1021).

Lithiumsalze von Oxosäuren

Unter den weiteren Verbindungen des Lithiums ist das technisch besonders wichtige Lithiumcarbonat Li_2CO_3 (farblose, monokline Kristalle vom Smp. 723 °C) hervorzuheben, das zum Unterschied von den Carbonaten der übrigen Alkalimetalle in Wasser schwerlöslich ist (bei 0 °C 15.4, bei 25 °C 12.8, bei 100 °C 7.3 g Li_2CO_3 pro Liter Wasser) und daher aus Lithiumsalzlösungen durch Zugabe von Carbonat leicht ausgefällt werden kann. Zu seiner Gewinnung setzt man demgemäß lithiumhaltige Salzsolen oder Wasserextrakte, die durch Behandlung lithiumhaltiger Erze mit H_2SO_4 bei 250 °C gewonnen wurden, mit Soda Na_2CO_3 um. Das Carbonat bildet das Ausgangsprodukt für die Darstellung der meisten anderen Lithiumsalze. Man verwendet Li_2CO_3 in großer Menge zur Schmelzpunktserniedrigung bei der Darstellung von Aluminium durch Schmelzelektrolyse (s. dort) und als Flussmittel in der Glas-, Email- und Keramikindustrie (Li-haltige Gläser sind wegen ihres geringen Ausdehnungskoeffizienten feuerfest). Hochreines Li_2CO_3 dient in der Psychiatrie zur Behandlung der manisch-depressiven Krankheit.

Ein anderes schwerlösliches Lithiumsalz ist das farblose Lithiumphosphat Li_3PO_4, dessen Bildung zum Nachweis von Lithium verwendet werden kann. Lithiumnitrat $LiNO_3$ (gewinnbar aus Li_2CO_3 und HNO_3; für scharlachrote Leuchtraketen und Feuerwerke) bildet farblose, trigonale, wasserlösliche (557 g pro Liter H_2O) Kristalle vom Smp. 264 °C, Lithiumperchlorat $LiClO_4$ farblose orthorhombische Kristalle vom Smp. 236 °C, die sich nicht nur in Wasser, sondern auch in Ethylalkohol und Diethylether lösen.

1.3 Organische Verbindungen des Lithiums

i **Geschichtliches.** Lithiumorganyle erhielt W. Schlenk 1917 erstmals durch Transmetallierung. Eine eingehendere Untersuchung ihrer Reaktivität erfolgte ab 1930 durch K. Ziegler in Deutschland und H. Gilman in USA. Das heute übliche Direktverfahren der Gewinnung von LiR wurde von H. Gilman entdeckt.

Darstellung. Die in der präparativen metallorganischen Chemie geschätzten Lithiumorganyle LiR werden in Analogie zu den Grignardverbindungen (S. 1450) durch Einwirkung von Organylhalogeniden RX (insbesondere RCl) auf Lithium (besonders reaktiv bei 0.5–1%-igem Na-Gehalt) in Kohlenwasserstoffen oder – seltener – Diethylether unter Schutzgas wie N_2 oder Ar synthetisiert (»Direktverfahren«), oder – zu ihrer Reindarstellung – auch in Analogie zu den Magnesiumdiorganylen durch Umsetzung von Lithium mit Quecksilberdiorganylen (»Transmetallierung«):

$$2\,Li \xrightarrow[\text{Direktverfahren}]{+\,RX;\,-\,LiX} LiR; \quad 2\,Li \xrightarrow[\text{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\,-\,Hg} 2\,LiR.$$

Ferner lassen sich Lithiumorganyle LiR′ (meist käufliches LiBu) gemäß $LiR' + RY \longrightarrow LiR + R'Y$ in andere Lithiumorganyle LiR umwandeln (man setzt für LiR′ vielfach käufliches LiBu ein). Diese Methode nutzt man zur Lithiierung protonenaktiver CH-Verbindungen (Y = H; »Metallierung«) sowie zur Erzeugung von Lithiumorganylen aus Organylhalogeniden (Y = I, Br, selten Cl, nie F; »Metall-Halogen-Austausch«, wichtig für die Darstellung von Lithiumarylen) bzw. aus Metallorganylen (Y = Metall; »Ummetallierung«, wichtig für die Darstellung von Lithiumvinylen):

$$HC\lessgtr \xrightarrow[\text{Metallierung}]{+\ LiBu;\ -\ BuH} LiC\lessgtr; \quad BrR \xrightarrow[\text{Metall-Halogen-Austausch}]{+\ LiBu;\ -\ BuBr} LiR;$$

$$SnR_4(\text{u. a.}) \xrightarrow[\text{Ummetallierung}]{+\ 4\,LiBu;\ -\ SnBu_4} 4\,LiR.$$

Die drei letzten Verfahren erfolgen anders als die Direktsynthese und Transmetallierung unter Konfigurationserhalt der zu lithiierenden Kohlenstoffatome. Schließlich kann die Alkylkette R durch Addition von LiR an Alkene und Alkine verlängert werden, z. B. LiBu + PhC≡CPh ⟶ *cis*-LiCPh=CPh−Bu (»Carbolithiierung«). Im Handel erhältlich sind Lösungen u. a. von LiMe in Diethylether, von Li*n*Bu, Li*s*Bu sowie Li*t*Bu in Pentan, Hexan, Cyclohexan bzw. von LiPh in Hexan/Diethylether.

Eigenschaften. Die Lithiumorganyle sind im Allgemeinen flüssig oder niedrigschmelzend, lösen sich in Kohlenwasserstoffen sowie anderen nichtpolaren Flüssigkeiten, bilden polymere Moleküle $(LiR)_n$ (n insbesondere 2, 4, 6, ∞) und lassen sich in einigen Fällen im Vakuum sublimieren (z. B. LiEt, Li*t*Bu bei ca. 70 °C/1 mbar). Besonders thermostabil sind LiMe (Zersetzung erst oberhalb 200 °C) und LiPh; beide Verbindungen zersetzen sich wegen ihres polymeren Baus (s. unten) aber vor ihrer Sublimation im Hochvakuum. Lithiumalkyle mit β-Wasserstoff zerfallen leichter (um 100 °C) unter Dehydrolithiierung z. B.:

$$LiCH_2{-}CH_3 \longrightarrow LiH + CH_2{=}CH_2$$

Im Vergleich zu den Grignardverbindungen sind die Lithiumorganyle wesentlich reaktiver, weshalb sie sich an der Luft von selbst entzünden. Wegen ihrer hohen Oxidationsempfindlichkeit enthalten sie meist geringe Mengen an Lithiumalkoholaten ($2\,LiR + O_2 \longrightarrow 2\,LiOR$), sodass eine Bestimmung des Gehalts einer Lösung an LiR nicht direkt durch Säure-Base-Titration erfolgen kann, sondern nur indirekt u. a. auf folgendem Wege: Bestimmung des Gesamtbasegehalts und dann – nach Desaktivierung von LiR gemäß $LiR + BrCH_2CH_2Br \longrightarrow RBr + LiBr + C_2H_4$ – des Gehalts an LiOR-Base. Bezüglich weiterer Reaktionen s. weiter unten.

Strukturen. Die LiC-Bindungen sind deutlich heterovalent (großer prozentualer Ionencharakter der Bindungen); die Lithiumorganyle enthalten somit – extrem formuliert – Organylanionen[5]. Demgemäß lassen sich die Strukturen von Li^+R^- ähnlich wie die anderer polarer Lithiumverbindungen Li^+X^- (X außer R z. B. auch Halogen, OR, NR_2) folgendermaßen interpretieren: Die – in der Gasphase bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls in monomerem Zustande existierenden – Ionenpaare Li^+X^- (Koordinationszahl $KZ_{Li} = 1$; vgl. z. B. gasförmige Lithiumhalogenide) assoziieren in kondensierter Phase unter Bildung von »Ringmolekülen« $(LiX)_n$ ($KZ_{Li} = 2$; $n = 2, 3$, selten 4; vgl. Abb. 18.2a, b, c) oder »Kettenmolekülen« $(LiX)_\infty$ ($KZ_{Li} = 2$; Abb. 18.2e), wobei sich die »Dimeren« $(LiX)_2$ ihrerseits zu kleineren »Doppelstapeln« ($KZ_{Li} = 3$; Abb. 18.2f), größeren »Stapeln« ($KZ_{Li} = 4$; Abb. 18.2g) oder »Leitern« ($KZ_{Li} = 3$; Abb. 18.2d) und die Stapel ihrerseits zu dreidimensionalen Gebilden mit »Natriumchlorid-Struktur« ($KZ_{Li} = 6$) zusammenlagern können, während die »Trimeren« $(LiX)_3$ in der Regel nur »Doppelstapel« ($KZ_{Li} = 3$; Abb. 18.2h) bilden. Man zählt die Lithiumorganyle wegen ihres in Abb. 18.2 (X = R) wiedergegebenen komplexen Baus aus Untereinheiten, die durch »nichtkovalente« Bindungen zusammengehalten werden, zu den »Supramolekülen« (die Bindestriche in Abb. 18.2 stehen für heterovalente Bindungen).

---

[5] Salzcharakter von LiR. Die Differenz ΔEN der Elektronegativitäten von Li und C ist mit 1.53 größer als die von Li und H (1.23), sodass feste Lithiumorganyle ähnlich wie Lithiumhydrid zu den »Salzen« zu zählen sind (je saurer der den Organylen LiR zugrundeliegende Kohlenwasserstoff RH reagiert (S. 1027), desto polarer, d. h. ionogener sind die LiC-Bindungen). Dass Lithiumorganyle keine typischen Salzeigenschaften wie hohen Schmelzpunkt oder Unlöslichkeit in unpolaren Medien aufweisen, beruht darauf, dass sie – bedingt durch die Organylgruppen – in der Regel nicht wie LiH dreidimensionale Strukturen ausbilden, sondern im Kristall in Form kleiner abgeschlossener molekularer Einheiten vorliegen. Da diese auch in der Schmelze erhalten bleiben, leiten geschmolzene Lithiumorganyle – anders als geschmolzene Salze wie LiH (Zerfall in Li^+ und H^-) – den elektrischen Strom nicht. Frühere Ansichten, wonach LiC-Bindungen als »dominant kovalent« betrachtet wurden, widersprechen neueren Erkenntnissen.

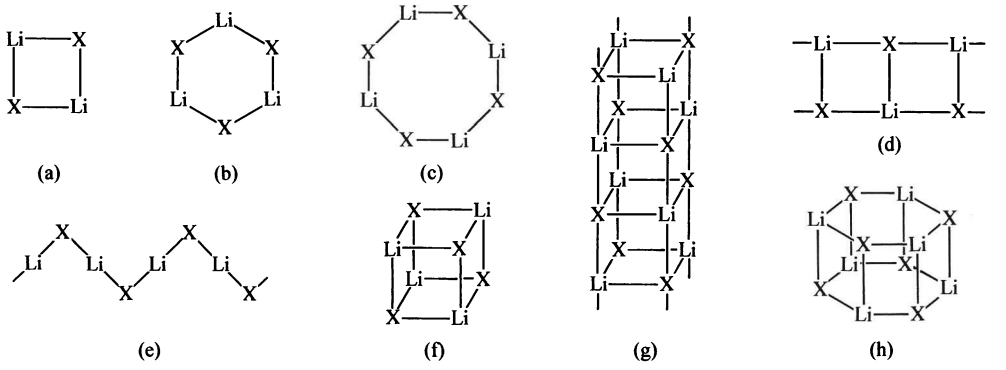


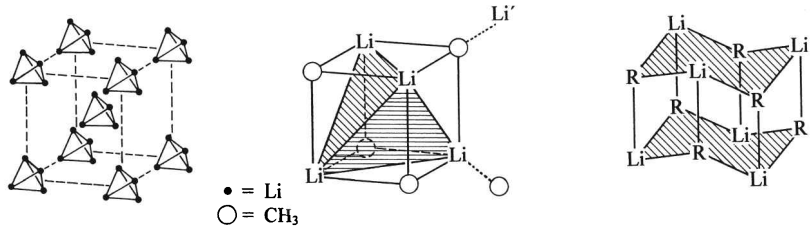
Abb. 18.2

Die höhergliederigen Ringe, die Ketten sowie die Leitern (bisher nur im Falle von Amiden $LiNR_2$ aufgefunden) sind in der Regel weniger stabil als die viergliederigen Ringe und die Stapel, können sich aber unter besonderen sterischen Verhältnissen ausbilden. Die Koordination des Lithiums in $(LiX)_n$ mit Donatoren führt immer zur zusätzlichen Stabilisierung viergliederiger Ringe und daraus hervorgehender Doppelstapel. Dreidimensionale Stapel mit NaCl-Struktur bilden sich nur im Falle kleiner Gruppen X wie Wasserstoff und Halogen, die keine zusätzlichen Reste tragen.

Im Kristall sind donorfreie Lithiumorganyle (»Organyllithium-Verbindungen«) $(LiR)_n$ bei Vorliegen α-unverzweigter Alkylgruppen des Typs $R = CH_3$, CH_2R' tetramer ($n = 1, 2$) oder hexamer ($n > 2$), bei Vorliegen α-verzweigter Alkylgruppen des Typs $R = CHR'_2$ meist hexamer, bei Vorliegen doppelt verzweigter Alkylgruppen des Typs $R = CR'_3$ tetra- oder dimer und bei Vorliegen nicht allzu sperriger Alkenyl-, Alkinyl- oder Arylgruppen z. B. des Typs $R = R'HC{-}CH{=}CHR'$, $C{\equiv}CR'$, C_5H_5, C_6H_5 polymer, ansonsten oligomer.

Tetramere Einheiten. In »Lithiummethyl« $(LiMe)_4$ besetzen die Li-Atome die Ecken eines Tetraeders, dessen Flächenmitten durch Methylgruppen überkappt sind; somit liegen (verzerrte) Würfel = Doppelstapel des Typs (Abb. 18.2f) mit T_d-Molekülsymmetrie als Kristallbausteine vor, deren Ecken abwechselnd mit Li-Atomen und CH_3-Gruppen besetzt sind (vgl. Abb. 18.3b). Die $(LiMe)_4$-Einheiten bilden im Kristallverband eine kubisch-raumzentrierte Packung (vgl. Abb. 18.3a), wobei die Li-Atome ihre Koordinationszahl 3 noch dadurch erhöhen, dass sie jeweils mit einer Methylgruppe einer benachbarten $(LiCH_3)_4$-Einheit zusätzliche, als »agostisch« (s. dort) bezeichnete Bindungsbeziehungen eingehen (vgl. rechte Seite der Abb. 18.3b). Damit kommt dem Methylkohlenstoffatom im kristallinen Lithiummethyl die Koordinationszahl 7 zu: er ist einfach-überkappt-oktaedrisch von 3 H- und 4 Li-Atomen umgeben (Li entsprechend von 4 C- und 3 H-Atomen). In Lithiummethyl-Kristallen (bei 1.5 K) betragen die Abstände LiC/CLi′/LiLi = 2.256/2.356/2.591 Å (Radius von sechszähligem Li^+ = 0.73 Å), die Winkel LiCLi/CLiC = 70.1/106.7°. Tetrameren Bau besitzen im Kristall etwa auch $(LiEt)_4$, $(Li\textit{t}Bu)_4$ oder $LiTip_4$ (Tip = 2,4,6-*i*PrC_6H_2), wobei allerdings die Bindungen zwischen den $(LiR)_4$-Einheiten aufgrund der größeren Raumerfüllung von R schwächer sind. Im Unterschied zu dem in Kohlenwasserstoffen nur wenig löslichen und flüchtigen $(LiMe)_4$ lassen sich letztere Lithiumorganyle infolgedessen in unpolaren Medien lösen, $(LiEt)_4$ sowie $(Li\textit{t}Bu)_4$ zudem im Vakuum sublimieren.

Hexamere Einheiten. In vielen Lithiumorganylen, z. B. $(LiPr)_6$, $(Li\textit{i}Pr)_6$, $(Li\textit{n}Bu)_6$, $(Li\textit{s}Bu)_6$, $(Li\textit{c}Hex)_6$, $(LiMsi)_6$ (Msi = CH_2SiMe_3) besetzen die Li-Atome die Ecken eines (verzerrten) Oktaeders, wobei 6 der 8 Oktaederflächen überkappt sind (D_{3d}-Molekülsymmetrie; 2 gegenüberliegende Flächen bleiben frei). $(LiR)_6$ lässt sich demgemäß als Doppelstapel (vgl. Abb. 18.2h)



(a) $[(LiMe)_4]_x$ (b) $(LiMe)_4$ (c) $(LiR)_6$

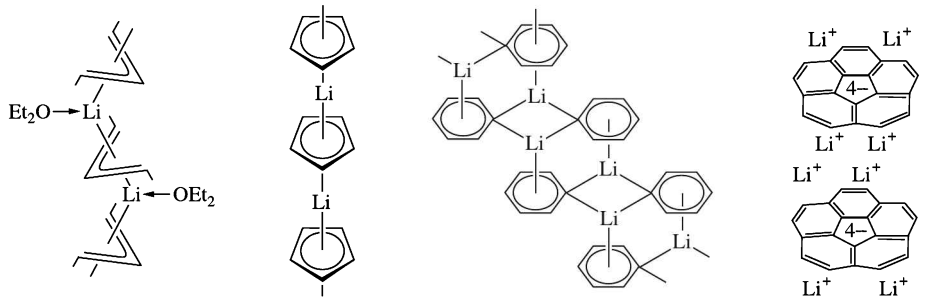
Abb. 18.3 Strukturen von kristallinem LiMe sowie von tetra- und hexameren LiR-Einheiten (der Übersichtlichkeit halber wurden im LiMe-Kristallausschnitt die Methylgruppen über den Li_3-Dreiecksflächen weggelassen).

aus zwei sesselkonformierten $(LiR)_3$-Ringen beschreiben (vgl. Abb. 18.3c), wobei sich durch die Faltung der planaren Ringe in Abb. 18.2h der Gewinn an elektrostatischer Bindungsenergie erhöht. Offensichtlich bilden Lithiumorganyle LiR bevorzugt Hexamere, welche in Tetramere übergehen, wenn die Reste R weniger oder umgekehrt sehr raumerfüllend sind: in ersteren Fällen besteht die Möglichkeit zur Ausbildung zwischenmolekularer Bindungsbeziehungen, die – wohl räumlich bedingt – im Falle tetramerer Einheiten energetisch günstiger als im Falle hexamerer Einheiten sind, in letzteren Fällen erzwingen die größeren Gruppen R – wiederum räumlich bedingt – den kleineren Oligomerisierungsgrad der LiR-Einheiten.

Dimere und trimere Einheiten werden von LiR nur unter besonderen Bedingungen gebildet. So unterbleibt im Falle von $(LiTsi)_2$ oder $(LiDmp)_2$ (Tsi = $C(SiMe_2)_3$, Dmp = $2,6\text{-}C_6H_3(Mes)_2$) die Stapelung zu tetrameren Einheiten aus Platzgründen, im Falle von $[Li\text{-}o\text{-}C_6H_3(NMe_2]_3$ zu hexameren Einheiten wegen der orthoständigen NMe_2-Gruppen, welche durch intramolekulare Ausbildung von Li ⟶ N-Bindungen die Li-Koordinationszahl von 2 auf 4 erhöhen (in entsprechender Weise wird die Li-Koordinationszahl in $(LiTsi)_2$ und $(LiDmp)_2$ durch intramolekulare Li−C-Bindungen von 2 auf 4 erhöht.

Polymere Einheiten. Polymerer Bau vom Typ (Abb. 18.2e) weist im Kristall das donorfreie Lithiumorganyl $[LiDsi]_x$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) auf. Somit sind Verbindungen $LiCH_{3-n}(SiMe_3)_n$ je nach Anzahl n der $SiMe_3$-Gruppen unterschiedlich strukturiert, nämlich im Falle n = 0/1/2/3 tetramer/hexamer/polymer/dimer. Auch die in Kohlenwasserstoffen hergestellten Lithiumorganyle LiR mit ungesättigten Resten R besitzen – wie oben angedeutet – in der Regel polymere Strukturen. So liegen in Kristallen des Etherats des Lithiumvinyls $[Li(PhHC{=}CH{=}CHPh)]_x$ (Abb. 18.4 c) sowie des donorfreien Lithiumcyclopentadienyls $[LiC_5H_5]_x$ (Abb. 18.4 b; Entsprechendes gilt für LiC_5Me_5) Ketten mit intermolekularen LiR ··LiR-Beziehungen vor, wobei Li-Atome in ersterer Verbindung eine Zickzack-, in letzterer Verbindung eine lineare Kette bilden und in beiden Fällen an das π-System R (einmal η^3- einmal η^5-) geknüpft sind. In $[LiPh]_x$ sind gemäß Abb. 18.4c LiPh-Dimere $(LiPh)_2$ über intermolekulare Bindungsbeziehungen zu leiterartigen Polymeren verknüpft. Schließlich stellt auch Lithiumgraphit LiC_6 (S. 1015) ein polymeres ungesättigtes »Lithiumorganyl« dar. Einen Ausschnitt aus LiC_6 bietet die Sandwichverbindung $Li_8C_{20}H_{10}$, in welcher 8 Li-Atome in der in Abb. 18.4d wiedergegebenen Weise über zwei Corannulene verknüft vorliegen.

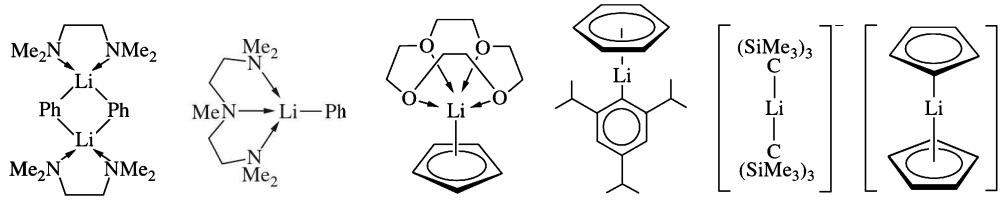
In kristallinen donorhaltigen Lithiumorganylen ist der Aggregationsgrad von LiR kleiner als in den donorfreien Spezies: die Donoren ersetzen die zur Erhöhung der Li-Koordinationszahl ausgebildeten zusätzlichen Li ··C- durch Li←D-Beziehungen. Allgemein bevorzugen MX-Spezies mit nicht allzu sperrigen Resten X eine »Heterokuban-Anordnung« $(MX)_4$ (Abb. 18.2f). Sie wird dementsprechend auch im Falle einiger Addukte LiR · D mit Donoren wie Diethylether Et_2O oder Tetrahydrofuran THF, welche die vierte Koordinationsstelle von Li im $(LiR)_4$-Kuban einnehmen, angetroffen, z. B. $(LiMe)_4 \cdot 4$ THF, $LiPh_4 \cdot 4\ OEt_2$, $(LiC{\equiv}C\mathit{t}Bu)_4 \cdot 4$ THF, (in



(a) $[LiC_3H_3Ph_2(OEt_2)]_x$ (b) $[LiC_5H_5]_x$ (c) $[LiPh]_x$ (d) $Li_8[C_{20}H_{10}]_2$

Abb. 18.4 Strukturen von polymerem $LiC_3H_3Ph_2$ (als Etherat), LiC_5H_5 und LiPh sowie von $Li_8[C_{20}H_{10}]_2$.

$(LiC{\equiv}CtBu)_{12} \cdot 4\,THF$ liegen Stapel vom Typ (Abb. 18.2g) vor, wobei die Li-Atome der Basisflächen noch durch THF koordiniert sind; bzgl. weiterer Heterokubane vgl. auch z. B. $(RBeOR)_4$, $(RAlNR)_4$, $(TlOR)_4$). Addukte $LiR \cdot 2\,D$ in welchen die Donoren zwei Koordinationsstellen in LiR besetzen, sind im Sinne von (Abb. 18.2a) dimer und weisen zwei LiC-Kontakte, Addukte $LiR \cdot 3\,D$ sind monomer und weisen somit nur einen LiC-Kontakt auf, wogegen Addukte $LiR \cdot 4\,D$ im Sinne der Formulierung $LiD_4^+R^-$ ohne LiC-Kontakte vorliegen (die Bildung donorreicherer Spezies ist durch den Einsatz mehrzähniger Liganden bevorzugt). Als Beispiele seien genannt: $(LiPh)_2 \cdot 2\,TMEDA$ (Abb. 18.5i) (analog: $(LiC{\equiv}CPh)_2 \cdot 2\,TMEDA$), $LiPh \cdot PMDTA$ (Abb. 18.5k) (analog: $LiDsi \cdot PMDTA$), $LiC_5H_5 \cdot 12$-Krone-6 (Abb. 18.5l), $LiTip \cdot C_6H_6$ (Abb. 18.5m), $Li(12\text{-Krone-4})^+C(SiMe_3)(SiMe_2F)(SiMetBu_2)^-$. Das Organylanion R^- kann ebenfalls unter Bildung von »Lithiaten« LiR_2^- an LiR addiert werden, wie die Beispiele $LiTsi_2^-$ mit den sperrigen Tsi-Resten bzw. $LiCp_2^-$ (»Lithocen«, gelbbraun, isoelektronisch mit $MgCp_2$, BCp_2^+) mit den π-Elektronen-liefernden C_5H_5-Resten lehren (in THF liegen Gleichgewichte vor, z. B. $2\,LiC_5H_5 \cdot n\,Et_2O \rightleftarrows Li(Et_2O)_m^+ + Li(C_5H_5)_2^-$).



(i) **$(LiPh \cdot tmeda)_2$** (k) **$LiPh \cdot pmdta$** (l) **LiCp•Krone** (m) **$LiTip \cdot C_6H_6$** (n) **$LiTsi_2^-$** (o) **$Li(C_5H_5)_2^-$**

Abb. 18.5

Die Lösungen von LiR in »Kohlenwasserstoffen« (Pentan, Hexan, Cyclohexan, Benzol, Toluol usw.) enthalten – falls R nicht sperrig ist – hexamere Einheiten (z. B. R = Me, Et, Pr, Bu usw.), ansonsten zusätzlich (z. B. R = *i*Pr) oder ausschließlich (z. B. R = *s*Bu, *t*Bu) tetramere Einheiten bzw. – bei sehr sperrigem R – dimere Einheiten (R z. B. Mentyl). Somit lösen sich Lithiumorganyle in Kohlenwasserstoffen unter Erhalt oder Erhöhung des Aggregationsgrades (z. B. tetrameres ⟶ tetrameres Li*t*Bu; tetrameres ⟶ hexameres LiEt). Allerdings stellen die $(LiR)_n$-Oligomeren in unpolaren Medien keine starren Moleküle dar, sondern sie unterliegen raschen inter- und intramolekularen Austauschreaktionen von LiR-Einheiten. Polymere Lithiumorganyle wie $[(LiMe)_4]_x$ und $[LiPh]_x$ sind in Kohlenwasserstoffen unlöslich. In »Diethylether« (Et_2O) lösen sich die Lithiumorganyle andererseits unter Erniedrigung des Aggregationsgrades. Noch stärker depolymerisierend wirkt vielfach »Tetrahydrofuran« (THF). Festes $(LiMe)_4M_x$ verwandelt sich in $(LiMe)_4 \cdot 4\,Et_2O$ bzw. $(LiMe)_4 \cdot 4\,THF$ (in TMEDA

löst sich LiMe monomer), $(LiBu)_6$ in $(LiBu)_4 \cdot 4\,Et_2O$ bzw. $(LiBu)_4 \cdot 4\,THF/(LiBu)_2 \cdot 4\,THF$, $(Lis Bu)_n$ in $(Lis Bu)_4 \cdot 4\,Et_2O$ bzw. $(Lis Bu)_2 \cdot 4\,THF/Lis Bu \cdot 3\,THF$, $(Lit Bu)_4$ in $(Lit Bu)_2 \cdot 4\,Et_2O$ bzw. $Lit Bu \cdot 3\,THF$, $LLiPhM_x$ in $(LiPh)_4 \cdot 4\,Et_2O$ bzw. $(LiPh)_2 \cdot 4\,THF/LiPh \cdot 3\,THF$, LiC_3H_5 bzw. $LiCH_2Ph$ in $LiC_3H_5 \cdot 3\,THF$ bzw. $LiCH_2Ph \cdot 3\,THF$. Zusatz von 12-Krone-4 zu LiBu bzw. von $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2$ zu Lis Bu oder LiPh in THF führt zur Bildung monomerer Lithiumorganyle $LiR \cdot 3\,D$.

In die Gasphase treten die Lithiumorganyle im Vakuum teils unter Erhöhung, teils unter Erhalt, teils unter Erniedrigung des Aggregationsgrades (z. B. tetrameres ⟶ hexameres LiEt; tetrameres ⟶ tetrameres Lit Bu, polymeres ⟶ monomeres $LiCH(SiMe_3)_2$).

Reaktivität. Ein charakteristisches Merkmal der Lithiumorganyle ist ihr Lewis-saures und -basisches Verhalten. Ihre Wirkung als Elektronenakzeptoren kommt in dem bereits besprochenen Bestreben der Verbindungen, sich mit Donatoren wie Ethern oder Aminen zu »Addukten« $(LiR \cdot D)_4$, $(LiR \cdot 2\,D)_2$ und $LiR \cdot 3\,D$ zu vereinigen, zum Ausdruck. Wie im Falle der Grignardverbindungen (S. 1450) können derartige Donatoren auch Organylanionen R^- sein, wie die Bildung der »at-Komplexe« $Li(THF)_4^+Li[C(SiMe_3)_3]_2^-$, $3\,Na(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)^+LiPh_4^{3-}$ und $LiCp_2^-$ lehren, die das digonal-gebaute Anion $Li[C(SiMe_3)_3]_2^-$ (isovalenzelektronisch mit $Mg[C(SiMe_3)_3]_2$), das tetraedrisch gebaute Trianion $LiPh_3^{3-}$ (isovalenzelektronisch mit $AlPh_4^-$) und das Sandwich-Ion (Abb. 18.5o) enthalten (bisher unbekanntes $Li_2Ph_6^{4-}$ wäre isovalenzelektronisch mit Al_2Ph_6).

Die Wirkung der Lithiumorganyle als Elektronendonatoren zeigt sich andererseits in ihrer Tendenz, wasserstoffhaltige Verbindungen zu deprotonieren. Das Gleichgewicht derartiger »Metallierungen«

$$LiR + R'H \rightleftharpoons RH + LiR'$$

liegt umso weitgehender auf der rechten Seite, je weniger sauer RH und je saurer RH′ ist. Da im Falle der Kohlenwasserstoffe die Acidität in Richtung $Me_3CH < Me_2CH_2 < MeCH_3$, $BuH < CH_4 < C_6H_6 < C_2H_4 < PhCH_3 < Ph_2CH_2 < Ph_3CH < C_2H_2 < C_3H_6 < HCN < HC(NO_3)_3 < HC(CN)_3$ wächst, lässt sich folglich Benzol durch LiBu lithiieren (vgl. Darstellung)[6]. Die vergleichsweise kleine Geschwindigkeit des Protonenaustauschs lässt sich hierbei durch Donoren (THF, besser $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) erhöhen, welche die Organylanionen durch Depolymerisation von $(LiR)_n$ »freilegen«. Wegen der Acidität des α-Wasserstoffatoms von Ethern lassen sich Lithiumorganyle, die von den betreffenden Ethern depolymerisiert werden, nicht in derartigen Medien unter Normalbedingungen halten. Einigermaßen handhabbar ist LiMe in THF, da es in diesem Medium tetramer verbleibt und nur langsam gemäß LiMe + THF ⟶ CH_4 + α-LiC_4H_7O (⟶ $HO{-}CH{=}CH_2$) abreagiert. Entsprechendes gilt für Et_2O, während $MeOCH_2CH_2OMe$ von LiMe bereits bei −50 °C langsam angegriffen wird. LiPh zersetzt bei Raumtemperatur in Et_2O langsam, lässt sich aber im Gemisch mit Alkanen aufbewahren. Lit Bu greift demgegenüber $Et_2O/THF/MeOCH_2CH_2OMe$ bei −50/−100/−150 °C an[7].

Der Lewis-basische Charakter der Lithiumorganyle zeigt sich ferner in der (durch Donoren katalysierbaren) Addition von LiR an Metallorganyle unter »at-Komplexbildung« (z. B.

---

[6] Analoge Gleichgewichtsverhältnisse gelten für den »Lithium-Halogen-Austausch«: LiR + R′Hal ⇌ RHal + LiR′, der zudem für Hal = Br und I in der Regel selbst bei tiefen Temperaturen (−78 °C) rasch erfolgt. Ist er wie beim Vorliegen sperriger Gruppen R und R′ gehemmt, treten radikalische Nebenreaktionen (LiR + R′Hal ⟶ LiHal + R· + R′· ⟶ Folgeprodukte) in den Vordergrund. Langsamer als die Austauschreaktionen wickeln sich normalerweise nucleophile, zur CC-Knüpfung führende Substitutionen (»Wurtz-Reaktionen«) ab. Umsetzungen des Typs LiR + R′Hal ⟶ LiHal + RR′ lassen sich infolgedessen nur ausgehend von der thermodynamisch stabilen Gleichgewichtsseite des Lithium-Halogen-Austausches verifizieren.

[7] Die im Falle von Dihalogeniden gemäß $R'CHCl_2$ + LiR ⟶ $R'CCl_2Li$ + RH bzw. R'_2CX_2 + LiR ⟶ R'_2CXLi + RX (X = Br, I) in Ether erhältlichen Carbenoide $R'CCl_2Li$ bzw. R'_2CXLi (vgl. hierzu das oben und in Anm.[6] Besprochene) können unter LiX-Eliminierung in Carbene R′CCl bzw. R'_2C übergehen und mit geeigneten Reaktanden weiterreagieren. Nicht immer ist hier das Auftreten freier Carbene belegt; die Folgereaktionen gehen häufig auf die zwischenzeitlich gebildeten Carbenoide zurück. Das oberhalb −100 °C zersetzliche Carbenoid $LiCHCl_2 \cdot 3\,Py$ (Py = Pyridin) ließ sich isolieren; es weist die erwartete Struktur $Py_3LiCHCl_2$ mit tetraedrisch koordiniertem Li und C auf.

$MgR_2 \longrightarrow MgR_3^- \longrightarrow MgR_4^{2-}$; $BR_3 \longrightarrow BR_4^-$; $AlR_3 \longrightarrow AlR_4^-$, $SbR_3 \longrightarrow SbR_4^-$) oder an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen unter »Carbolithiierung« (z. B. $>C=C< \longrightarrow >CR-CLi<$, $-C\equiv N \longrightarrow -CR=NLi$; $>C=O \longrightarrow >CR-OLi$; $L_nM-C\equiv O \longrightarrow L_nM-CR=OLi$). Auch bei der Einwirkung von LiR auf Elementhalogenide EX_n kommt es primär zur Bildung von at-Komplexen $LiEX_nR$, die aber in der Regel unter Halogenid-Eliminierung zerfallen, sodass insgesamt gemäß

$$n\,LiR + EX_n \longrightarrow ER_n + n\,LiX$$

eine »X/R-Substitution« erfolgt (Bildung von Metall- und Nichtmetallorganylen wie MgR_2, BR_3, AlR_3, R_nSiCl_{4-n}, R_nSnCl_{4-n}, PR_3, PR_5 usw.).

Derivate. Unter den Derivaten der Lithiumorganyle seien deren Hauptgruppenhomologe, die Lithiumsilyle $LiSiR_3$ und -germyle $LiGeR_3$ genannt, denen vielfach ähnliche – aber nicht gleiche – Eigenschaften wie ersteren zukommen. Zum Beispiel ist $LiSiMe_3$ anders als tetrameres $LiCMe_3$ hexamer gebaut (vgl. auch Alkalimetallsilyle auf S. 1529). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang sperrig substituierte Dilithiumsilylene und -germylene wie $Li_2Si(Si\mathit{i}Pr_3)_2 \cdot 4\,THF$ oder $Li_2Ge(SiMe\mathit{t}Bu)_2 \cdot 4\,THF$, deren Reaktionen mit Dihalogeniden R_2EX_2 zu Verbindungen $R_2E=Si<$ bzw. $R_2E=Ge<$ mit doppelt an Si oder Ge gebundenen Gruppen R_2E führen können. Des weiteren seien die in der anorganischen und organischen Synthese als starke Basen geschätzten Lithiumamide $LiNR_2$ und -imide $LiN=CR_2$ erwähnt. Man gewinnt sie durch Einwirkung von Lithiumhydrid oder Lithiumorganylen auf Amine R_2NH bzw. Imine $R_2C=NH$, die Lithiumimide zudem durch Addition von Lithiumorganylen an Nitrile $RC\equiv N$ ($>NH + LiR \longrightarrow >NLi + RH$; $RC\equiv N + LiR \longrightarrow R_2C=NLi$). Die donorfreien oder -haltigen Verbindungen (heterovalente LiN-Bindungen) existieren ähnlich wie Lithiumorganyle u. a. mit ringförmigen Strukturen (Strukturen des Typs (Abb 4.1a, b, c), falls R = sperriger Rest; z. B. $[LiN(SiMe_3)_2]_2$ (gasförmig), $[LiN(SiMe_3)_2]_3$ (kristallin), $[LiNPh_2 \cdot OEt_2]_2$, $[LiN=C^tBu_2 \cdot PO(NMe_2)_3]_2$, $[LiN(CH_2Ph)_2]_3$, $[LiN(-CMe_2CH_2CH_2CH_2CMe_2-)]_4$), Stapeln (Strukturen des Typs (Abb 4.1f, g), z. B. $[LiN=C\mathit{t}Bu_2]_6$, $[LiN=CPh_2 \cdot C_5H_5N]_4$) und Leitern (Strukturen des Typs (Abb 4.1d) falls R = kleiner Rest; z. B. $[LiN(CH_2)_4]_4 \cdot 2\,Me_2NCH_2CH_2NMe_2$, $[LiN(CH_2)_6]_6$, $[LiNPh_2]_\infty$, $[LiP(SiMe_3)_2]_x$). Außer Lithiumamiden $LiNR_2$ kennt man auch schwerere Lithiumpentelide $LiER_2$ (E außer N auch P, As, Sb, Bi), welche wie erstere für Synthesen genutzt werden. Des weiteren existieren Dilithiumpentelide Li_2ER, die einen oligomeren Bau aufweisen, falls R sehr raumerfüllend ist, und ansonsten wie Li_3E (vgl. S. 1516) polymer gebaut sind. Ähnliche Strukturverhältnisse wie in den Lithiumamiden und -imiden liegen auch den farblosen Lithiumalkoxiden LiOR und -enolaten $LiOCR'=CR_2$ (gewinnbar aus ROH sowie $O=CR'-CHR_2$ und LiR) zugrunde. Entsprechend existieren schwere Homologe LiYR (Y = S, Se, Te) von LiOR. Als weitere LiR-Derivate seien schließlich halogenidhaltige Lithiumorganyle erwähnt. Sie leiten sich von den $(LiR)_n$-Oligomeren durch teilweisen Ersatz von R^- gegen Hal^- ab. Beispielsweise besetzen in $(LiPh \cdot OEt_2)_3 \cdot LiBr$ die Li-Atome wie in $(LiMe)_4$ die Ecken eines Tetraeders, über deren Flächenmitten Phenylgruppen oder Brom angeordnet sind. Drei der vier Li-Atome sind zusätzlich mit Diethylether koordiniert.

Verwendung. Man nutzt Lithiumorganyle LiR (Weltjahresproduktion z. B. an LiBu: Kilotonnenmaßstab) als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation, als Dehydrohalogenierungsmittel für Organylhalogenide, zur Bildung von Phosphoranalkylenen für Wittig-Reaktionen, als Organylierungsreagenzien zur Herstellung von Elementorganylen aus Elementhalogeniden sowie von Ketonen und Ketiminen aus Carbonsäuren und Nitrilen, als Metallierungsmittel zur Gewinnung von Metallorganylen aus Kohlenwasserstoffen oder von Carbenen bzw. Carbenoiden aus halogenierten Kohlenwasserstoffen. Lithiumamide $LiNR_2$ (im Handel sind u. a. Lösungen von $LiN(SiMe_3)_2$, LiN^iPr_2, $LiN(-Me_2CCH_2CH_2CH_2CMe_2-)$ erhältlich) finden als starke, deprotonierungsaktive, sich aber langsam an ungesättigte Systeme addierende Basen in der or-

ganischen und anorganischen Synthese Verwendung (z. B. $\geq C-H \longrightarrow \geq C-Li \longrightarrow$ Folgeprodukte. Ferner nutzt man sie – wie auch Lithiumimide $LiN=CR_2$ – zur Herstellung anderer Elementamide und -imide.

2 Das Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium

2.1 Die Elemente Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Francium

Geschichtliches. Die Darstellung von elementarem Natrium und Kalium gelang erstmals 1807 H. Davy (1778–1829) durch Elektrolyse von geschmolzenem Natrium- bzw. Kaliumhydroxid (NaOH, KOH) in einer Platinschale (Kathode). Der Name Natrium (eingeführt von L. W. Gilbert) leitet sich vom ägyptischen Wort neter für Soda (Na_2CO_3) ab, woraus sich im Griechischen das Wort nitron, im Lateinischen das Wort nitrum und bei den arabischen Alchemisten das Wort natron entwickelte (vgl. Anm.[1]). Das Wort nitrum wurde später (Ende des 16. Jahrhunderts) von den Alchemisten auf den Salpeter ($NaNO_3$) übertragen, woraus sich das Wort Nitrogenium (= Salpeterbildner) und das Symbol N für den Stickstoff ergab. Auch der im Französischen und Englischen gebräuchliche Name sodium (eingeführt von H. Davy) für Natrium ist von der Soda (franz. soude, engl. soda) abgeleitet. Der im Französischen und Englischen gebräuchliche Name potassium (eingeführt von H. Davy) für Kalium (eingeführt von L. W. Gilbert) leitet sich von der Pottasche K_2CO_3 (franz. potasse, engl. potash) ab (vgl. Anm.[1]; zur Gewinnung von K_2CO_3 wurde früher Holzasche in einen Pott mit Wasser ausgelaugt). – Rubidium und Cäsium wurden in den Jahren 1860/61 durch R. W. Bunsen (1811–1899) und G. R. Kirchhoff (1824–1887) im Dürkheimer Mineralwasser entdeckt. Und zwar gelang Bunsen die Anreicherung Rb- und Cs-haltiger Verbindungsfraktionen auf Grund der mit Kirchhoff entwickelten »Spektralanalyse« (s. dort), indem er die wichtigsten, für die Namensgebung der Elemente genutzten Spektrallinien des Rubidiums (rubidus (lat.) = dunkelrot) und Cäsiums (caesius (lat.) = himmelblau) als Führer bei der chemischen Abtrennung benutzte und nach jeder durchgeführten Trennung denjenigen Teil, in dem sich die Linien am intensivsten zeigten, weiter untersuchte. In elementarem Zustand wurde Rubidium 1862 erstmals schon vom Entdecker Bunsen durch Schmelzelektrolyse des Chlorids, Cäsium 1882 erstmals von C. Setterberg durch Schmelzelektrolyse des Cyanids gewonnen, nachdem Bunsen vorher schon ein Cäsiumamalgam dargestellt hatte. – Das Element der Ordnungszahl 87 wurde 1939 von der französischen Forscherin M. Perey in Form des Nuklids der Masse 223 als kurzlebiges Abzweigungsprodukt der natürlich-radioaktiven Actinium-Zerfallsreihe entdeckt (direktes Mutterelement: $^{227}_{89}Ac$; vgl. S. 2235) und bekam 1947 zu Ehren ihres Vaterlandes den Namen Francium. Ein weiteres Nuklid dieses Elements von der Masse 221 kommt als kurzlebiges Glied der Neptunium-Zerfallsreihe vor (S. 2235). Die von dem amerikanischen Forscher Fred Allison im Jahre 1929 behauptete Entdeckung des Elements 87 (»Virginium« Vi; nach dem USA-Staat Virginia) in natürlichen Mineralien konnte bis jetzt nicht bestätigt werden. Gleiches gilt für das 1936 von dem rumänischen Forscher Horia Hulubei als »Moldavium« Ml (nach der rumänischen Landschaft Moldau) beschriebene Element 87.

Physiologisches. Natrium ist in der Form von Na^+ für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell. Der Mensch enthält ca. 1.5 g Na^+ pro kg; sein täglicher Bedaf beträgt ca. 1 g (tatsächliche Aufnahme meist 3–7 g). Ähnliches gilt für Tiere, während Pflanzen vergleichsweise wenig Na^+ aufweisen (»Pflanzenfresser« müssen daher Na^+ durch »Salzlecken« zusätzlich aufnehmen). Ein Drittel des in Form von Hydrogencarbonat und Phosphaten vorliegenden menschlichen Natriums (insgesamt ca. 100 g) ist in den Knochen gebunden; der Rest dient – gelöst in intra- und extrazellulären Flüssigkeiten – als Antagonist des Kaliums (s. unten) zur Einstellung des osmotischen Drucks, zur Bildung von Salzsäure im Magen, zur Aktivierung von Enzymen, zur Ausbildung von Membran-Potentialen (beispielsweise der Nervenleitung und Muskelerregung; vgl. »Natrium-Kalium-Pumpe«). Natriumverluste durch Flüssigkeitsabgabe (z. B. Schweiß) führen zu Durst, Appetitlosigkeit, Übelkeit, Muskelkrämpfen, Natriumüberzufuhr u. a. zu erhöhtem Blutdruck. – Auch das Kalium ist in Form von K^+ für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell. Der Mensch enthält ca. 2.2 g K^+ pro kg; sein täglicher Bedarf beträgt ca. 0.8 g (tatsächliche Aufnahme meist 2 – 4 g). Auch Tiere und Pflanzen enthalten viel Kalium (Pflanzen nehmen aus Böden bevorzugt K^+ vor Na^+ auf; »Salzkraut« besteht z. B. aus 20 Gew.-% Kalium und weist kein Natrium auf). Kalium – gelöst in intra- und extrazellulären Flüssigkeiten – hat als Antagonist des Natriums die gleichen Funktionen wie dieses (s. oben). Es ist zudem unentbehrlich für die Photosynthese sowie die Steigerung der Glykolyse, Lipolyse und Gewebsatmung. Kaliummangel führt beim Menschen zu Appetitverlust, Muskelschwächung, Herzrhythmusstörungen, Digitalisüberempfindlichkeit, bei Pflanzen zur Zuckeranreicherung und Cellulosebildungsverminderung. – Über die physiologische Wirkung des Rubidiums Rb^+ und Cäsiums Cs^+ auf den Menschen ist bisher wenig bekannt. Der Mensch enthält pro kg ca. 16 mg Rb^+ und praktisch kein Cs^+. Beide Elemente sind weder essentiell noch toxisch. Wie K^+ wird auch Rb^+ und Cs^+ von Pflanzen (z. B. Pilzen) vor Na^+ bevorzugt aus Böden aufgenommen. Das radioaktive, langlebige Nuklid $^{137}_{55}Cs$ (s. oben), gebildet durch Urankernspaltung, gelangt so über Pflanzen- und Tiernahrungsmittel in den Menschen (Cs^+ wird vom Magen-Darm-Trakt vollständig resorbiert); es ist daher wie $^{90}_{38}Sr$ für den Menschen ein gefährliches Folgeprodukt von Atombomben- und Reaktor-Explosionen (vgl. Tschernobyl).

2.1.1 Vorkommen

Der Gehalt der äußeren Erdregionen an Natrium und Kalium beträgt 2.7 bzw. 2.4 Gew.-%, sodass Natrium zu den 6 häufigsten, Kalium zu den 7 häufigsten Elementen der Erdoberfläche zählt. Rund 1000-mal geringer ist demgegenüber das Vorkommen an Lithium, Rubidium und Cäsium (0.002, 0.009, 0.0003 Gew.-%), während Francium nur in geringsten Spuren ($1.3 \cdot 10^{-21}$ Gew.-%) natürlich auftritt (vgl. Tafel II). Wegen ihres elektropositiven und daher höchst oxidablen Charakters finden sich die Alkalimetalle in der Natur nicht frei, sondern nur kationisch gebunden in Form von Salzen (u. a. Chloride, Sulfate, Nitrate, Carbonate, Silicate).

Die meistverbreiteten Mineralien des Natriums sind der »Natronfeldspat« (»Albit«) $Na[AlSi_3O_8]$ und der »Kalknatronfeldspat« (»Oligoklas«), ein Ca-reicher Albit (S. 1122). Weiterhin findet sich Natrium in mächtigen Salzlagern (s. unten) in Form von »Steinsalz« NaCl (S. 1508), »Chilesalpeter« $NaNO_3$ (S. 1519), »Soda« Na_2CO_3 (S. 1521), »Glaubersalz« Na_2SO_4 (S. 1518) und »Kryolith« $Na_3[AlF_6]$ (S. 1327, 1344). Weitverbreitete Mineralien des Kaliums sind der »Kalifeldspat« $K[AlSi_3O_8]$ sowie die Kaliglimmer »Muskovit« $KAl_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$ und »Phlogipit« $KMg_3(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$. In den »Kalisalzlagern« (s. unten) finden sich vor allem: Kaliumchlorid KCl als solches (= »Sylvin«) in Gemeinschaft mit NaCl (= »Sylvinit«) oder in Form von Doppelsalzen wie »Carnallit« $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ sowie »Kainit« $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$ und Kaliumsulfat K_2SO_4 in Form von Doppelsalzen wie »Glaserit« $K_3Na(SO_4)_2$, »Schönit« $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, »Leonit« $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot H_2O$, »Syngenit« $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, ferner »Polyhalit« $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ sowie »Langbeinit« $K_2Mg_2(SO_4)_3$. Nach Veraschung von Landpflanzen liegt Kalium in Form von Kaliumcarbonat (»Pottasche«) (vgl. Geschichtliches) vor, während See- und Strandpflanzen bei der Veraschung Natriumcarbonat (»Soda«; S. 1521) ergeben. Salze von Rubidium und Cäsium kommen in Begleitung der anderen Alkalimetallsalze in sehr geringen Konzentrationen vor. Verhältnismäßig viel Rubidium (bis über 1 %) enthält der im Kalifeldspat vorkommende »Lepidolith« (S. 1483). Als Cäsiummineral sei der sehr seltene »Pollux« $CsAl[SiO_3]_2 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$ erwähnt, der von C. F. Plattner zunächst für ein Kaliumaluminiumsilicat gehalten wurde (Studien um 1846 in Freiberg), weshalb sich ein analytischer Fehlbetrag

von 7 % ergab (Plattner führte dies zunächst wie Winkler im Falle der Analyse von Ge-haltigem Argyrodit auf ein unentdecktes Element zurück, S. 1158).

Mehr oder minder große Mengen an Alkalimetallen sind ferner in Form von Kationen M^+ im Meerwasser gelöst (vgl. Tafel II). Und zwar beträgt hierbei der Gehalt an Kalium nur etwa 1/30 des Natriumgehaltes, da der Erdboden Kalium silicatisch fester als Natrium bindet, sodass es nicht bis ins Meer gelangt. Auch in der Biosphäre findet man die Alkalimetalle (vorwiegend Natrium und Kalium).

Die Entstehung von Salzlagern, deren Alter auf 200–250 Millionen Jahre geschätzt wird, ist meist auf die Abschnürung und Eintrocknung vorzeitlicher Meeresteile zurückzuführen. Bei dieser Eindunstung schied sich das schwerer lösliche Natriumchlorid zuerst, das leichter lösliche Kaliumchlorid zuletzt ab, sodass die Steinsalzlager nach der völligen Eintrocknung von einer aus Kalisalzen bestehenden Schicht bedeckt waren. Meist wurde diese oberste Schicht später durch eindringende Regen- und Flusswässer wieder weggewaschen. Nur an einigen Stellen (z. B. bei Staßfurt) blieben die Kalisalzschichten durch Überlagerung von wasserundurchlässigem Ton vor dem Wasser geschützt; sie sind heute als Kalisalzlagerstätten von großer Bedeutung. Früher räumte man die Kalisalzschicht ab, um zu dem damals allein gesuchten Steinsalz zu gelangen; daher der Name »Abraumsalz« für diese Kalisalze. Heute sind umgekehrt die Kalisalze – namentlich für Düngezwecke – so wertvoll, dass man vielfach die Lager nur ihretwegen abbaut und das Steinsalz zur Ausfüllung der Lücken benutzt[8].

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Natrium besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{23}_{11}$Na, das zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen genutzt wird. Die künstlichen Nuklide $^{24}_{11}$Na (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 2.602$ Jahre) und $^{24}_{11}$Na (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 15.0$ Stunden) dienen als Tracer, $^{24}_{11}$Na wird zudem in der Medizin verwendet. Natürliches Kalium setzt sich aus den Isotopen $^{39}_{19}$K (93.2581 %; für NMR-Spektroskopie), $^{40}_{19}$K (0.0117 %; β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 1.28 \cdot 10^9$ Jahre) und $^{41}_{19}$K (6.7302 %; für NMR-Spektroskopie) zusammen. Vom radioaktiven Nuklid $^{40}_{19}$K macht man bei der Altersbestimmung K-haltiger Minerale Gebrauch (S. 2248). Das überdurchschnittlich große Vorkommen von $^{41}_{18}$Ar in der Erdatmosphäre ist auf die Bildung aus diesem K-Nuklid (Einfang eines Elektrons im Atomkern, S. 2233) zurückzuführen. Das künstliche Nuklid $^{42}_{19}$K (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 12.4$ Stunden) wird als Tracer und in der Medizin genutzt. Natürliches Rubidium besteht aus den Isotopen $^{85}_{37}$Rb (72.17 %; für NMR-Spektroskopie) und $^{87}_{37}$Rb (27.83 %; β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 5 \cdot 10^{11}$ Jahre; für NMR-Spektroskopie), natürliches Cäsium aus dem Nuklid $^{133}_{55}$Cs (100 %; für NMR-Spektroskopie). Die künstlich erzeugten Nuklide $^{83}_{37}$Rb (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 83$ Tage), $^{86}_{37}$Rb (β^--Strahler, Elektroneneinfang, β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 18.66$ Tage), $^{134}_{55}$Cs (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.046$ Jahre) und $^{137}_{55}$Cs (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 30.23$ Jahre) werden für

[8] Die norddeutschen Salzlager sind durch Eintrocknen eines großen, vom Ozean her mit Wassernachfluss versorgten Nebenmeeres entstanden, welches sich in der Urzeit vom Niederrhein bis an die Weichsel sowie im Untergrund der südlichen Ost- und Nordsee bis Mittelengland erstreckte. Bei dieser Eindunstung, deren Dauer auf rund 100 000 Jahre geschätzt wird, schieden sich die im Meerwasser gelösten Salze gemäß ihrer Konzentration und Löslichkeit bei den verschiedenen Temperaturen des Sommers und Winters aus. Zuerst fiel das im Wasser am schwersten lösliche Calciumcarbonat $CaCO_3$ aus, das daher unter den eigentlichen Salzlagern liegt (»Zechsteinkalk«). Über dem Calciumcarbonat wechseln sich in ziemlich regelmäßiger Folge 8–10 cm starke Schichten von Natriumchlorid (als »Steinsalz« NaCl) mit schwachen Schichten von Calciumsulfat (als »Gips« $CaSO_4 \cdot 2\,H_2O$ und »Anhydrit« $CaSO_4$) ab. Diese »Jahresringe« (beim älteren Straßfurter Steinsalz etwa 3000) sind darauf zurückzuführen, dass sich im Sommer vorwiegend das Calciumsulfat, im Winter vorwiegend das Natriumchlorid abschied. Auf das mit Calciumsulfat durchsetzte Steinsalz (»älteres Steinsalz«) folgte zunächst Steinsalz mit Schichten aus Polyhalit $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$ (»Polyhalitregion«), Steinsalz mit Schichten aus Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ (»Kieseritregion«) und Steinsalz mit Schichten aus Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (»Carnallitregion«). Nachdem das Binnenmeer eingetrocknet war, bedeckten Sand und tonige Massen (»Salzton«) die Salzablagerungen und schützten die zuletzt ausgeschiedenen und dementsprechend in Wasser besonders leicht löslichen Kaliumsalze vor späterer Wiederauflösung. Durch eine Senkung des Bodens folgte eine zweite (an einzelnen Stellen noch eine dritte und vierte) Überflutung und Salzfolge. Zuerst schied sich wieder Anhydrit in einer 40–80 m tiefen Schicht und auf diesem das »jüngere Steinsalz« ab, dessen Jahresringe oft kaum bemerkbar sind und das infolgedessen reiner als das ältere Steinsalz ist. Die elsässischen Kalisalzlager sind keine direkten Meeresausscheidungen, sondern durch Herauslösen von Kaliumsalzen aus ursprünglichen Lagerstätten, Weitertransport und Wiederausscheidung entstanden. Ihnen fehlen dementsprechend ganz die schwerlöslichen Sulfate.

Tracerexperimente verwendet. $^{137}_{55}Cs$ wird zusätzlich in der Medizin genutzt und dient wegen seiner großen Halbwertszeit und der guten Ausbeute bei der Uranspaltung zur Herstellung technischer γ-Strahlenquellen.

Alle bisher bekannte 30 Isotope des Franciums (Massenzahlen 201 bis 230; je 2 Kernisomere der Massenzahlen 206, 214, 218) sind radioaktiv und sehr kurzlebig (Halbwertszeiten von 10^{-7} Sekunden bis 21.8 Minuten), z. B.:

$$^{212}_{87}Fr \xrightarrow[20.0\,min]{\alpha} {}^{208}_{85}At; \quad ^{220}_{87}Fr \xrightarrow[27.4\,s]{\alpha} {}^{216}_{85}At; \quad ^{222}_{87}Fr \xrightarrow[14.4\,min]{\beta^-} {}^{222}_{88}Ra;$$

$$^{219}_{87}Fr \xrightarrow[21\,ms]{\alpha} {}^{215}_{85}At; \quad ^{221}_{87}Fr \xrightarrow[4.9\,min]{\alpha} {}^{217}_{85}At; \quad ^{223}_{87}Fr \xrightarrow[21.8\,min]{\beta^-} {}^{223}_{88}Ra.$$

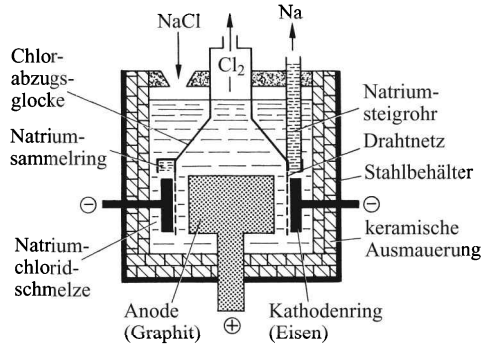
Sie zerfallen, wie angegeben, teils unter α-Strahlung zu Astat ($_{85}At$), teils unter β-Strahlung zu Radium ($_{88}Ra$).

2.1.2 Darstellung

Die Gewinnung der Alkalimetalle erfolgt auf elektrochemischem (Li, Na), chemischem (K, Rb, Cs) und radiochemischem Wege (Fr).

Da Natrium ein sehr unedles Metall ist, sind seine Verbindungen chemisch nur schwer zum Metall zu reduzieren. Daher wird es technisch wie einige andere stark elektropositive Metalle (vgl. Li, Mg, Al) auf elektrolytischem Wege dargestellt. Zur Elektrolyse darf dabei wegen der im Vergleich zum Na^+-Ion leichteren Entladbarkeit des H^+-Ions keine wässerige Lösung, sondern nur eine wasserfreie Schmelze angewandt werden. Als Schmelzelektrolyt diente früher Natriumhydroxid NaOH (»Castner-Verfahren«), das allerdings durch Elektrolyse von NaCl gewonnen wurde (S. 1512). Heute wird bevorzugt direkt Natriumchlorid NaCl eingesetzt, obwohl NaCl höher als NaOH schmilzt (808 °C/318 °C), womit die NaCl-Elektrolyse naturgemäß technisch größere Schwierigkeiten als die von NaOH besitzt; sie erfordert aber im Ganzen einen kleineren Aufwand an elektrischer Energie (18 kW h je kg Na).

Die Elektrolyse von geschmolzenem Natriumchlorid wird zweckmäßig in der »Downs-Zelle« (Abb. 18.6) durchgeführt. Sie besteht aus einem mit feuerfesten Steinen ausgemauerten Stahlbehälter, in dem von unten eine Anode aus Graphit eingeführt ist, welche ringförmig von einer Eisenkathode umgeben wird (Spannung ca. 7 V; Stromausbeute ca. 90 %). Zur Ableitung des bei der Elektrolyse anodisch gebildeten Chlors ist die Anode von einer Nickelglocke überdeckt, von der als Diaphragma ein ringförmiges Drahtnetz herabhängt. Das kathodisch gebildete Natrium steigt empor, sammelt sich in dem zu einer Rinne umgebogenen Rand der Glocke und wird von hier aus durch ein eisernes Steigrohr entnommen. Durch Zusatz von Calcium- oder Bariumchlorid wird der Schmelzpunkt des Natriumchlorids von 800 °C bis nahezu auf 600 °C erniedrigt.



Kathodenvorgang: $2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$

Anodenvorgang: $2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-$

Gesamtvorgang: $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$

Abb. 18.6 Downs-Zelle zur Schmelzelektrolyse von Natriumchlorid.

Tab. 18.1

	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Smp. [°C]	180.54	97.82	63.60	38.89	28.45	≈ 27
Sdp. [°C]	1347	881.3	753.8	668	678	≈ 680
d [g cm^{-3}]	0.534	0.971	0.862	1.532	1.873	?

Die dem Natrium entsprechende Darstellung von Kalium durch Elektrolyse geschmolzenen Kaliumchlorids KCl stößt u. a. auf Grund der hohen Löslichkeit von K in der Schmelze auf Schwierigkeiten und wird nicht mehr durchgeführt (auch Na verteilt sich in einer NaCl-Schmelze beim Smp. von 808 °C, scheidet sich aber aus geschmolzenen NaCl/$CaCl_2$-Mischungen bei niedrigeren Temperaturen ab). Heute gewinnt man das Alkalimetall ausschließlich durch Reduktion von KCl mit Natrium:

$$KCl + Na \rightleftharpoons K + NaCl.$$

Man dampft das flüchtigere Kalium bei 850 °C ab (Sdp. Na/K = 881/754 °C) und verschiebt dadurch das Gleichgewicht nach rechts. Die Reinigung des gebildeten Kaliums von mitverdampften Natriumspuren erfolgt durch fraktionierende Destillation.

Die reinen Metalle Rubidium und Cäsium werden zweckmäßig ebenfalls nicht durch Elektrolyse, sondern auf chemischem Wege durch Reduktion der Hydroxide mit Magnesium im Wasserstoffstrom bzw. mit Calcium im Vakuum oder besonders vorteilhaft durch Erhitzen der Dichromate mit Zirconium im Hochvakuum auf etwa 500 °C dargestellt: $Cs_2Cr_2O_7 + 2\,Zr \longrightarrow 2\,Cs + 2\,ZrO_2 + Cr_2O_3$, wobei die Alkalimetalle abdestillieren.

Da Francium nur in geringsten Spuren natürlich vorkommt (im radioaktiven Gleichgewicht entfällt auf 16 Billionen $^{235}_{92}U$-Atome nur 1 Atom $^{223}_{87}Fr$), ist man auf seine künstliche Gewinnung angewiesen. Sie kann z. B. durch Beschießen von Radium $^{226}_{88}Ra$ mit Reaktor-Neutronen erfolgen, wobei zwischenzeitlich Actinium $^{227}_{89}Ac$ entsteht, das mit einer Halbwertszeit von 21.772 Jahren unter α-Strahlung in $^{223}_{87}Fr$ übergeht (unter β^--Strahlung verwandelt es sich zugleich in Thorium $^{227}_{90}Th$, vgl. S. 2235):

$$^{226}_{88}Ra \xrightarrow{+\,n} {}^{227}_{88}Ra \xrightarrow[42.2\,min]{-\beta^-} {}^{227}_{89}Ac \xrightarrow[21.772\,a]{-\alpha} {}^{223}_{87}Fr.$$

Allerdings lassen sich wegen der kurzen Halbwertszeit von $^{223}_{87}Fr$ (81.8 Minuten) auch auf diesem Wege nur schwierig wägbare Mengen Francium synthetisieren.

2.1.3 Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Alkalimetallgruppe (kubisch-raumzentriert) sind weiche Metalle geringer Dichte (Na lässt sich wie weißer Phosphor schneiden und durch dünne Öffnungen zum Draht oder Band pressen); sie schmelzen niedrig und sieden bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen unter Bildung farbiger Dämpfe (gelber Na-Dampf, in der Durchsicht purpurfarben), wobei diese vorherrschend Metallatome, aber – im Unterschied zu den Erdalkalimetallen – zudem diatomare Moleküle enthalten (z. B. Na beim Sdp. 16 % Na_2). Letzteres rührt – vereinfacht gedeutet – daher, dass Alkalimetallatome anders als Erdalkalimetallatome (abgeschlossene äußere s-Atomorbitale) im Zuge ihrer Dimerisierung durch Überlappung der nicht abgeschlossenen äußeren s-Atomorbitale abgeschlossene σ-Molekülorbitale erhalten (vgl. die Dimerisierung von H-Atomen, S. 382 und bzgl. der Dimerisierungsenthalpien Tafel III). Kaliumatome K (rot) sowie Dikalium (blau) ließen sich ebenso wie Trikalium (K_3-Ring) und Tetrakalium (K_4-Schmetterling) in einer Krypton-Tieftemperaturmatrix isolieren (s. Tab. 18.1).

Die Alkalimetalle Na bis Cs sind untereinander in jedem Verhältnis mischbar (Li vereinigt sich mit Na nur oberhalb 380 °C, mit K, Rb und Cs nicht), wobei die ternäre Legierung mit

Tab. 18.2

	Li	Na	K	Rb	Cs
Flammenfärbung	rot	gelb	rotviolett	rot	blau
emittierte Haupt-	670.7844	589.5923	769.8979/766.4907	794.7600	459.3177
Wellenlängen [mm]	610.3642	588.9953	404.7201/404.4140	780.0227	455.5355

12 % Na, 47 % K und 41 % Cs den niedrigsten Smp. (−78 °C) aller metallischen Legierungen aufweist.

Da alle Metalle der I. Hauptgruppe pro Atom nur 1 Valenzelektron zum Elektronengas beisteuern, und daher nur schwache Kräfte den aus M^+-Ionen und Elektronen bestehenden Kristall zusammenhalten, zeichnen sich die Alkalimetalle im Vergleich zu den im Periodensystem rechts benachbarten, zweiwertigen Erdalkalimetallen (S. 1456) nicht nur durch größere Weichheit, niedrigere Schmelzpunkte, niedrigere Siedepunkte und kleinere Dichten, sondern auch durch niedrigere Sublimationsenthalpien und größere Atomradien aus (vgl. Tafel III). Die mit steigender Atommasse infolge des zunehmenden Ionenradius (vgl. Tafel III) abnehmende polarisierende Wirkung bedingt eine in gleicher Richtung sinkende Neigung der Alkali-Ionen zur Hydratation, was in den abnehmenden Hydratationsenthalpien zum Ausdruck kommt (Tafel III). Die besonders hohe Hydratationsenthalpie des Lithium-Ions, welche die Bildung positiver Lithium-Ionen in wässeriger Lösung begünstigt, ist im Verein mit der niedrigen 1. Ionisierungsenergie des Lithiums zugleich der Grund für seinen aus dem Rahmen fallenden hohen negativen Wert des Normalpotentials, der sich bei den anderen Alkalimetallen vom Cäsium zum Natrium hin verkleinert (Tafel III). Die mit steigender Atommasse abnehmende Neigung zur Bildung kovalenter Bindungen drückt sich in den fallenden Dissoziationsenergien für die zweiatomigen Gasmoleküle (Tafel III) und im relativ hohen Siedepunkt des Lithiums aus. Die in gleicher Richtung wachsende Tendenz zur Bildung ionogener Bindungen offenbart sich in den fallenden Elektronegativitätswerten und Ionisierungsenergie (Tafel III). Die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetalle nimmt vom Lithium bis zum Kalium hin zu, dann bis zum Cäsium hin wieder ab (Tafel III). Für Natrium ist das elektrische Leitvermögen bei 0 °C 23-mal größer als das des Quecksilbers und rund 3-mal kleiner als das des Silbers.

Alkalimetalle und Alkalimetallsalze ergeben charakteristische Flammenfärbungen, da das – vergleichsweise schwach gebundene – Außenelektron der Alkalimetallatome thermisch (z. B. in der Bunsenflamme) leicht in angeregte Zustände angehoben werden kann und dann beim Übergang in den Grundzustand Licht bestimmter Wellenlängen emittiert (Natrium z. B. eine gelbe Doppellinie) (s. Tab. 18.2).

Auch die Erdalkalimetalle färben die Bunsenflamme in charakteristischer Weise, und zwar Calcium ziegelrot (rote Linie bei 622.0 nm, grüne Linie bei 553.3 nm), Strontium karminrot (orangefarbene Linie bei 605.0, blaue Linie bei 460.7 nm), Barium gelbgrün (grüne Linien bei 524.2 und 513.7 nm), Radium karminrot. Verschiedene Elemente tragen ihren Namen nach der Färbung, die sie der Flamme erteilen und die bei ihrer Entdeckung als Wegweiser für die Isolierung diente; so z. B. die Metalle Rubidium (S. 1496), Cäsium (S. 1496), Indium (S. 1378) und Thallium (S. 1378).

Die Alkalimetalle besitzen zudem die Eigenschaft, unter dem Einfluss von ultraviolettem Licht Elektronen abzuspalten z. B.: $425.21\,kJ + K(g) \longrightarrow K^+(g) + e^-$, da die verhältnismäßig kleinen Ionisierungssenergien bereits von den Quanten des langwelligen ultravioletten Spektralgebietes zur Verfügung gestellt werden können (vgl. S. 108). Bei den anderen Metallen mit fester gebundenen Außenelektronen erfolgt die Abspaltung erst beim Bestrahlen mit energiereicherem Licht. Von der leichten Abspaltbarkeit des äußeren Elektrons machte man bei den »Alkaliphotozellen« Gebrauch, welche anfangs in der Tonfilm- und Fernsehtechnik Anwendung fanden.

Sie bestanden aus evakuierten Glasgefäßen mit zwei Elektroden, von denen die eine mit einer Schicht von Kalium- oder Cäsiummetall ($Cs \longrightarrow Cs^+ + e^-$) belegt war.

2.1.4 Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie im Falle der Erdalkalimetalle (S. 1457) nimmt auch im Falle der Alkalimetalle der elektropositive Charakter und damit die Reaktionsfähigkeit der Elemente u. a. gegen Brom, Iod, Sauerstoff, Wasser mit steigender Atommasse (also vom Lithium zum Cäsium hin) zu.

Das Natrium oxidiert sich demgemäß an feuchter Luft leichter (Bildung von NaOH) als Lithium (S. 1484), sodass die blanke Metalloberfläche eines frisch durchschnittenen Natriumstückes schnell anläuft und sich mit einer Hydroxidkruste bedeckt. Daher bewahrt man Na unter Petroleum (sauerstofffreiem) auf. Gegenüber trockenem Sauerstoff ist Natrium zum Unterschied davon sehr beständig und kann sogar in vollkommen wasserfreiem O_2 geschmolzen werden (Smp. 97.82 °C), ohne sich zu entzünden. Bei Anwesenheit von Spuren Feuchtigkeit verbrennt es dagegen beim Erwärmen an der Luft leicht mit intensiv gelber Flamme zu farblosem Natriumperoxid:

$$2\,Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2 + 504.9\,kJ.$$

Auch sonst ist das Natrium gegenüber elektronegativeren Partnern ein sehr reaktionsfähiges Element[9]. Leitet man z. B. über erwärmtes Natrium Chlor, so vereinigt es sich mit diesem unter blendender gelber Lichterscheinung (Emission der Natriumlinien, s. oben) zu Natriumchlorid: $2\,Na + Cl_2 \longrightarrow 2\,NaCl + 822.6\,kJ$. In entsprechender Weise tritt Reaktion mit den übrigen Halogenen zu NaX, mit Wasserstoff zu NaH, mit Schwefel zu Na_2S usw. ein.

Auf Wasser geworfen, schwimmt Natrium umher und geht unter Schmelzen und Wasserstoffentwicklung in Natriumhydroxid über (S. 594):

$$2\,Na + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,NaOH + H_2 + 285.5\,kJ.$$

Hindert man es dabei an der Bewegung, indem man es z. B. auf ein auf dem Wasser schwimmendes Filterpapier legt, so entzündet sich der freiwerdende Wasserstoff, da die Wärmeentwicklung dann lokalisiert ist.

In analoger Weise reagiert Natrium mit Alkoholen, z. B.: $2\,Na + 2\,MeOH \longrightarrow 2\,NaOMe + H_2$. In flüssigem Ammoniak löst sich Natrium ohne Wasserstoffentwicklung mit intensiv blauer Farbe (vgl. S. 1527). Beim Erhitzen zersetzt sich die Na/NH_3-Lösung unter Bildung von Natriumamid: $2\,Na + 2\,NH_3 \longrightarrow 2\,NaNH_2 + H_2 + 146\,kJ$. Die Reaktion ist umkehrbar. So kann eine Lösung von $NaNH_2$ in flüssigem Ammoniak in eine NH_3-Lösung von Natrium umgewandelt werden, indem man unter hohem Druck H_2 darauf einwirken lässt.

Das Kalium ist seinerseits chemisch reaktionsfähiger als Natrium. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft leicht mit intensiv violettem Licht zum Hyperoxid KO_2 (vgl. S. 1514) und zersetzt Wasser mit so großer Heftigkeit, dass die entstehende Wärme genügt, um den gebildeten Wasserstoff zu entzünden ($2\,K + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,KOH + H_2$). Während Natrium mit Brom nur oberflächlich und mit Iod selbst beim Smp. (97.82 °C) nicht reagiert, setzt sich Kalium mit diesen Halogenen unter heftiger Detonation um. Bezüglich der Bildung blauer Lösungen in flüssigem Ammoniak S. 1527 .

Die Elemente Rubidium und Cäsium sind ihrerseits wieder reaktionsfähiger als ihre leichteren Homologen und entzünden sich z. B. bei Sauerstoffzutritt ohne weiteres unter Bildung der

[9] Besonders reaktionsfähig sind Natriumsuspensionen, die bei starkem Rühren von Na in Kohlenwasserstoffen kurz oberhalb des Smp. von Na (97.82 °C) entstehen und im Handel erhältlich sind. Reaktionsfähige Na-Lösungen entstehen weiterhin durch Auflösen von Natrium in ungesättigten Kohlenwasserstoffen wie Naphthalin oder Tetraphenylethylen bei Gegenwart von Komplexbildnern wie Tetrahydrofuran (vgl. S. 1528). Auch die flüssigen Na-Amalgame (S. 1766) und Na/K-Legierungen (Eutektikum bei 77.2 % K, Smp. −12.3 °C) sowie Lösungen von Na in fl. NH_3 (S. 1527) übertreffen das feste Natrium erheblich an Reaktivität.

Hyperoxide RbO_2 und CsO_2 (vgl. S. 1514). Als Alkalimetall (»Eka-Cäsium«) schließt sich das Francium in seinen chemischen Eigenschaften an die übrigen Alkalimetalle an. So wird es beispielsweise wie diese analytisch weder in der Schwefelwasserstoff noch in der Schwefelammon- und Erdalkaligruppe (S. 627) gefällt und bildet analog dem Kalium, Rubidium und Cäsium u. a. schwerlösliche Niederschläge der Zusammensetzung $FrClO_4$ und Fr_2PtCl_6.

2.1.5 Verwendung, Natriumbatterien

Metallisches Natrium (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) findet ausgedehnte technische Verwendung zur Darstellung von Natriumperoxid Na_2O_2 (z. B. für Bleich- und Waschzwecke; S. 601), Natriumamid $NaNH_2$ (z. B. für Indigosynthese), Natriumcyanid NaCN (z. B. zur Silbergewinnung; S. 1055) und Natriumhydrid NaH (für $NaBH_4$-Herstellung) sowie für organische Synthesen (z. B. in der Farbenindustrie). In Technik und Laboratorium ist es als kräftiges Reduktionsmittel unentbehrlich (z. B. zur Herstellung stark elektropositiver Metalle wie Ti, Zr, Ta, Th, U aus ihren Oxiden oder Halogeniden). In der Beleuchtungstechnik benutzt man es bei den Natriumdampf-Entladungslampen, die ein gelbes Licht ausstrahlen). Die umfangreichste technische Anwendung findet verflüssigtes Natrium als Kühlmittel in Kernreaktoren (S. 2284).

Metallisches Kalium dient u. a. zur Herstellung von Kaliumhyperoxid KO_2 (in Atemmasken; S. 1514) und von flüssiger Kalium/Natrium-Legierung (als Reduktionsmittel; Kühlmittel in Kernreaktoren). Es wird aber hauptsächlich in Form von Verbindungen für Düngemittel genutzt (S. 1511). Bezüglich der Verwendung von Kalium oder Cäsium in Alkaliphotozellen vgl. S. 1501 .

Die hohe Reduktionskraft von Natrium wird in Natriumbatterien (vgl. S. 260) genutzt. Die »Natrium-Schwefel-Zelle« besteht gemäß Abb. 18.7 aus einem mit flüssigem Natrium (Smp. 98 °C) als Anodenmasse gefüllten, unten abgeschlossenen Keramikrohr aus β-Al_2O_3 ($= Na_2O \times 11\,Al_2O_3$), das als fester Elektrolyt den Na^+-Ionentransport ermöglicht; es taucht in flüssigen Schwefel, als Kathodenmasse, wobei der Schwefel zur Erhöhung der Leitfähigkeit in porösen Graphit eingebettet ist. Der Aufbau der Natrium-Nickelchlorid-Zelle gleicht dem der Natrium-Schwefel-Zelle, nur sind die Positionen der negativen (flüssiges Na) und positiven Aktivmassen ($NiCl_2$ dispergiert in flüssigem $NaAlCl_4$, Smp. 151 °C) hinsichtlich des Festelektrolyten (β-Al_2O_3) vertauscht. 50 bis 100 Natrium-Schwefel-Zellen bzw. 200–450 Natrium-Nickelchlorid-Zellen in luftdichten Edelstahlbehältern sind in einem wärmeisolierten Gehäuse zur sekundären »Natrium-Schwefel«- bzw. »Natrium-Nickelchlorid-Batterie (Akkumulator)« zusammengefasst.

Während der Batterieentladung gibt Na im Sinne in der Abb. 18.7 wiedergegebenen Redoxgleichungen Elektronen über den externen Stromkreis an den Schwefel bzw. an das Nickelchlorid ab, die auf der Seite der flüssigen Na-Elektrode gebildeten Na^+-Ionen wandern zugleich durch den festen β-Al_2O_3-Elektrolyten zu den auf der Seite der flüssigen Schwefel- bzw. Nickelchlorid-Elektrode entstehenden S_n^{2-}- bzw. Cl^--Ionen. Die Zellspannungen betragen 2.1 bzw. 2.6 V bei 350 °C (die hohe Betriebstemperatur gewährleistet einen raschen Durchtritt von Na^+ durch β-Al_2O_3 und den flüssigen Zustand von Na_2S_4 bzw. $NaAlCl_4$; hinsichtlich Elektro-

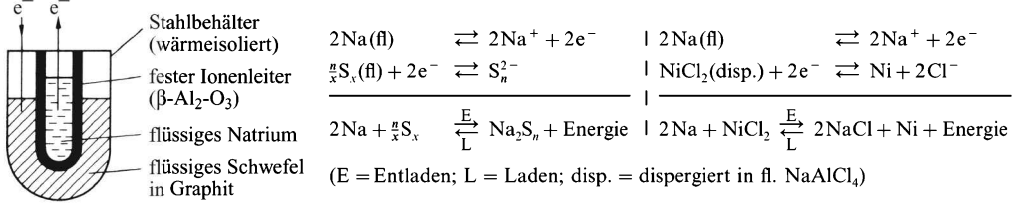


Abb. 18.7 Natrium-Schwefel-Zelle (schematisch; analog Natrium-Nickelchlorid-Zelle mit Na anstelle von S_8 und $NiCl_2$ anstelle von Na). Redox-Teil- und Gesamtreaktionen in beiden Zellen.

nen wirkt β-Al_2O_3 als Isolator). Zur Batterieaufladung polt man die Elektroden um, wodurch Na^+-Ionen auf der dem flüssigen Natrium zugewandten Seite des β-Al_2O_3--Elektrolyten in Natrium und S_n^{2-}-Ionen bzw. Ni auf der anderen Seite des β-Al_2O_3-Elektrolyten in Schwefel bzw. Nickelchlorid umgewandelt werden. Wegen der Leitfähigkeitsabnahme von Na_2S_n mit wachsendem n überführt man allerdings das Polysulfid nur bis zur Stufe $n \approx 10$, wegen der Schmelzpunktszunahme von Na_2S_n mit abnehmendem n entlädt man es nur bis zur Stufe $n \approx 5$. Die Natrium-Nickelchlorid--Batterie kann demgegenüber bedenkenlos (und reversibel) überentladen (nach Verbrauch von $NiCl_2$: $3\,Na + NaAlCl_4 \rightleftharpoons 4\,NaCl + Al$) und überladen werden (nach Verbrauch von NaCl: $Ni + 2\,NaAlCl_4 \rightleftharpoons 2\,Na + NiCl_2 + 2\,AlCl_3$).

Die Na/S- bzw. Na/$NiCl_2$-Batterie spendet etwa 3-mal mehr Energie pro Gewichtseinheit als ein Bleiakkumulator (vgl. hierzu sowie bezüglich weiterer Batteriekenndaten S. 260). Man nutzt die Na/S-Batterie aus Sicherheitsgründen nur in stationären Anlagen, während der hohe Sicherheitsstand des Na/$NiCl_2$-Akkumulators eine Verwendung als Autobatterie ermöglicht.

2.1.6 Alkalimetalle in Verbindungen

Oxidationsstufen. Alle Elemente der Alkaligruppen (1 Außenelektron) sind in ihren Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern einwertig mit der Oxidationsstufe +I. Wie hierbei aus den ersten Ionisierungsenergien (IE) der Alkalimetalle hervorgeht (für Li/Na/K/Rb/Cs/Fr = 5.32/5.14/4.34/4.18/3.89/4.15 eV) wird die einwertige Stufe M^+ (abgeschlossene Elektronenoktett-Außenschale) in Richtung Li, Na, K, Rb, Cs zunehmend leichter gebildet (die hohe IE für Fr hat relativistische Ursachen, S. 372). Aus den Normalpotentialen für die Redox-Vorgänge $M \longrightarrow M^+ + e^-$ (vgl. Tafel III) geht der Trend für die Elektronenabgabetendenz weniger gut hervor, da in die betreffenden Potentiale zudem die – vom M^+-Ionenradius abhängigen – Hydratationsenergien von M^+ eingehen (vgl. S. 593). Außer Verbindungen der Alkalimetalle mit der Oxidationsstufe +I treten in Ausnahmefällen auch solche mit Oxidationsstufe -I auf (M^- mit abgeschlossener s-Elektronen-Außenschale; Näheres s. unten).

Gemäß der zweiten und dritten Ionisierungsenergie (vgl. Tafel III), ist die – in einem Massenspektrometer durch Stoßionisation zu verwirklichende – weitergehende Oxidation der einwertigen Elektronenoktett-Kationen M^+ zu zwei – und dreiwertigen Alkalimetall-Kationen M^{2+} und M^{3+} stark endotherm und selbst im Falle von Cäsium (2. und 3. Ionisierungsenergie = 25.08 und 35.24 eV) energieaufwendiger als im Falle des isoelektronischen Xenons (1. und 2. Ionisierungsenergie = 13.13 und 21.20 eV). Demgemäß lassen sich Alkalimetalle chemisch nicht zu Verbindungen oxidieren, welche zwei- oder dreiwertige Alkalimetalle (Oxidationsstufen +II, +III) aufweisen (Fluoride MF_3, die durch Abschrecken von MF/F_2-Dämpfen auf tiefe Temperaturen entstehen, enthalten Ionen F_3^-; vgl. S. 493). Einige Befunde sprechen indes für eine intermediäre Bildung höheroxidierter Formen von K, Rb, Cs im Zuge der elektrochemischen Oxidation von $MAsF_6$ in flüssigem Schwefeldioxid bei Potentialen um +4.65 Volt.

Koordinationszahlen. Die Tendenz zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen wächst bei den Alkalimetallkationen mit dem Ionenradius, also in Richtung $Li^+ \longrightarrow Cs^+$. So beträgt etwa die Zahl nächster, mit M^+ koordinierter H_2O-Moleküle in mittelkonzentrierten wäßrigen Lösungen von LiCl/NaCl/KCl vier/sechs/größer sechs. Man kennt jedoch von allen Alkalimetallen Verbindungen mit kleiner, mittlerer und großer Koordinationszahl von M^+, z. B.: eins (in gasförmigem MF), zwei (gewinkelt in gasförmigem MF_2), drei (pyramidal in gasförmigem MF_3), vier (tetraedrisch in M_2O ohne Cs_2O), fünf (in $NaClO_4 \cdot 2\,MeCONMe_2$), sechs (oktaedrisch in $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$, $KF \cdot 4\,H_2O$ mit $M(H_2O)_6^+$-Einheiten sowie in MCl ohne CsCl; trigonal-prismatisch in $NaI \cdot 3\,HCONMe_2$), acht (kubisch in CsCl), größer acht (z. B. zehn im Komplex von K^+ mit Dibenzo-30-Krone-10).

Alkalimetall-Kationen M^+. In ihren Verbindungen mit elektronegativeren Bindungspartnern X liegen die Alkalimetalle M in der Regel als Kationen M^+ (abgeschlossene Edelgasschalen) vor.

Somit sind die betreffenden Verbindungen als Alkalimetallsalze M^+X^- zu beschreiben. Während die Lithiumsalze Li^+X^- wegen der stark polarisierenden Wirkung des kleinen Lithium-Ions Li^+ noch einen gewissen Grad von kovalentem Charakter besitzen, ist dies bei den Salzen M^+X^- des Natriums und insbesondere des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums nicht mehr der Fall. Die Radien der Alkalimetall-Kationen M^+ betragen bei sechsfacher Koordination mit Anionen: 0.90 (Li), 1.16 (Na), 1.52 (K) 1.66 (Rb), 1.81 (Cs), 1.94 (Fr) (vgl. Anhang IV).

Unter den Natriumsalzen, die fast alle wasserlöslich sind, sind naturgemäß jene wenigen Verbindungen analytisch wichtig, die sich aus wässeriger Lösung ausfällen lassen. Es handelt sich hier um Salze mit großem Anion, wie das Hexahydroxoantimonat $Na[Sb(OH)_6]$ oder das Zinkuranylacetat $Na[Zn(UO_2)_3(OAc)_9] \cdot 6\,H_2O$. Mit zunehmender Größe des Alkali-Ions wird die Zahl der schwerlöslichen Salze größer; erwähnt seien hierbei beim K, Rb, Cs und Fr die Perchlorate $M[ClO_4]$, die Hexanitrocobaltate $M_3[Co(NO_2)_6]$, die Hexachlorplatinate $M_2[PtCl_6]$ und die Tetraphenylborate $M[BPh_4]$, die in Form der Natriumsalze alle löslich sind. Sie eignen sich wegen ihrer hohen Molekülmasse gut zur quantitativen Bestimmung von K, Rb und Cs. Im ganzen gesehen ist aber Na den höheren Homologen K, Rb, Cs, Fr ähnlicher als etwa das im Periodensystem rechts benachbarte Mg seinen höheren Homologen Ca, Sr, Ba, Ra.

Alkalimetall-Anionen M^-. Beim Lösen der Alkalimetalle in Aminen (z. B. $H_2NCH_2CH_2NH_2$) oder Polyethern (z. B. $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) disproportionieren die Alkalimetalle in geringem Umfange unter Bildung farbloser solvatisierter Kationen M^+ und farbiger[10] solvatisierter Anionen M^- (Heliumschale; nicht im Falle von Lithium) sowie solvatisierter Elektronen e^- (nicht im Falle von Natrium)[11]:

$$2\,M \overset{\text{Solvens}}{\rightleftharpoons} M^+_{solv.} + M^-_{solv.}; \quad M \overset{\text{Solvens}}{\rightleftharpoons} M^+_{solv.} + e^-_{solv.}.$$

Die Löslichkeit der Alkalimetalle in den erwähnten und anderen Lösungsmitteln und damit die Konzentration der Alkalide M^- lässt sich durch Zusatz von Kronenethern und Cryptanden, welche sehr stabile Komplexe mit M^+ bilden (Näheres S. 1567), drastisch steigern; auch bilden sich – sofern man die Alkalimetalle und die Cryptanden im Molverhältnis 1 : 1 einsetzt – solvatisierte Elektronen e^- (vgl. hierzu die Verhältnisse von Lösungen der Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak S. 1527):

$$2\,M + Crypt \xrightarrow{\text{Solvens}} [M(Crypt)]^+ + M^-; \quad M + Crypt \xrightarrow{\text{Solvens}} [M(Crypt)]^+ + e^-_{solv.}.$$

Bezüglich der Spaltung $M^- \rightleftharpoons M^+ + 2\,e^-$ ist das Natrium-Anion unter den Alkaliden am stabilsten, das Kalium-Anion (nach Li^-) am instabilsten. Demgemäß liegen in cryptandhaltigen Kaliumlösungen bevorzugt $[K(Crypt)]^+$-Ionen und solvatisierte Elektronen vor. Allerdings lässt sich das Alkalid K^- in derartigen Lösungen unter geeigneten Bedingungen (z. B. Lösungen von

---

[10] Absorptionsmaxima in Lösungen der Alkalimetalle Li/Na/K/Rb/Cs in Ethylendiamin $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en): ?/640/830/890/1100 nm ≙ ?/15 600/11 200/9100 cm^{-1} (Na^- erscheint in Lösung blau). Die Absorption des Elektrons wird in en bei 1280 nm ≙ 7750 cm^{-1} beobachtet. Löslichkeiten von Li, Na, K – Cs in en ca. $10^{-1}/10^{-3}/10^{-2}$ mol l^{-1} bei 25 °C.

[11] Die Dissoziation von normalerweise nicht ionisch aufgebauten Elementen oder Verbindungen in Kationen und Anionen ist immer dann möglich, wenn die für die Ionenbildung aufzuwendende Energie kleiner ist als die bei der Ionensolvation freiwerdende Energie. Kleine Bindungsenergien sowie kleine Ionisierungsenergien bzw. große Elektronenaffinitäten der in Kationen und Anionen übergehenden Atome oder Atomgruppen sowie komplexbildende Eigenschaften des Solvens sind somit dissoziationsfördernd. Die Alkalimetalle weisen – abgesehen von nicht allzu starken Metall-Metall-Bindungen und relativ kleinen Ionisierungsenergien – vergleichsweise große Elektronenaffinitäten auf (um 50 kJ mol^{-1}; Bildung stabiler Heliumschalen; die Umwandlung von metallischem in salzartiges Natrium: Na Na ⟶ Na^+Na^- erfordert nur rund 60 kJ mol^{-1}). Demgegenüber erfordert die Vereinigung von Erdalkalimetallen mit Elektronen Energie, weshalb eine Dissoziation $3\,M \rightleftharpoons M^{2+} + 2\,M^-$ selbst in Cryptand-haltigen Lösungsmitteln unterbleibt. In analoger Weise dissoziieren Fluor und Wasserstoff wegen der hohen Ionisierungsenergie von Fluor bzw. der hohen Bindungsenergie von Wasserstoff in polaren Lösungsmitteln nicht in Ionen F^+/F^- bzw. H^+/H^-. Sehr hohe Elektronenaffinitäten haben die Elemente der I. Nebengruppe (Cu: 118.3; Ag: 125.7; Au: 222.7 kJ mol^{-1}), sodass die Bildung von Salzlösungen mit entsprechenden M^--Ionen möglich ist.

$[K(15\text{-Krone-}5)_2]K^-$ in Me_2O; bzgl. 15-Krone-5 vgl. S. 1524) spektroskopisch ebenfalls eindeutig nachweisen.

Kühlt man Lösungen von $[Na(Crypt\text{-}222)]^+ + Na^-_{solv.}$ in Me_2CHNH_2/Et_2O auf −78 °C ab, so fallen hellgoldgelbe, glänzende Kristallplättchen des Salzes $[Na(Crypt\text{-}222)]^+Na^-$ aus (Smp. 83 °C), die sich aus einer kubisch-dichtesten Packung von $[Na(Crypt\text{-}222)]^+$-Kationen aufbauen, deren oktaedrische Lücken durch Na^--Anionen besetzt sind (vgl. Abb. 18.8a; analog ist $[Na(Crypt\text{-}222)]^+I^-$ aufgebaut). In analoger Weise lassen sich Lösungen von Salzen $[M(Crypt)]^+M^-$ bzw. $[M'(Crypt)]^+M^-$ mit den stark reduzierend wirkenden Anionen K^-, Rb^- und Cs^- herstellen und unter geeigneten Bedingungen zum Kristallisieren bringen. Die geschätzten Radien der Alkalide M^- betragen: 2.3 (Li), 2.7 (Na), 3.3 (K), 3.4 (Rb), 3.5 (Cs), > 3.5 Å (Fr); tatsächlich sind sie wohl um einige zehntel Ångström kleiner.

Beim Abkühlen von Lösungen, die Crypt-222 und Kalium im Molverhältnis 1 : 1 bzw. 18-Krone-6 und Cs im Molverhältnis 2 : 1 enthalten, fallen Kristalle der als Elektride (vgl. [4]) bezeichneten Elektronensalze $[K(Crypt\text{-}222)]^+e^-$ und $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+e^-$ aus (vgl. Abb. 18.8c). In beiden Salzen sind die Elektronen in Hohlräumen der Packungen von $[K(Crypt\text{-}222)]^+$- bzw. $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+$-Kationen untergebracht und zwar in ersterem Salz (diamagnetisch, elektrisch gut leitend) jeweils zwei spingepaarte Elektronen in länglichen Hohlräumen, in letzterem Salz (paramagnetisch, elektrisch schlecht leitend) ungepaarte Einzelelektronen in kugeligen Hohlräumen (die Strukturen der Elektride ähneln den Strukturen von $[K(Crypt\text{-}222)]^+K^-$ mit K_2^{2-}-Einheiten und $[Cs(18\text{-Krone-}6)_2]^+Na^-$ mit Na^--Einheiten).

Enthält der Cryptand-Ligand ungesättigte organische Verbindungen, die wie α,α'-Bipyridyl (bipy) Elektronen leicht in antibindenden Molekülorbitalen unterbringen können, so bildet sich kein Elektrid. Beispielsweise hält sich das äußere Elektron des Natriums in dem durch Elektrooxidation aus $[Na(tris\text{-}bipy)]^+Br^-$ erhältlichen tiefblau-violetten, kristallinen Neutralkomplex [Na(tris-bipy)] (Abb. 18.8b; C_2-Molekülsymmetrie)
in einer Bipyridyl-Einheit des Liganden tris-bipy auf, die demzufolge etwas fester als die beiden anderen ungesättigten Gruppen an Na^+ gebunden ist (NaN-Abstände 2.59 bzw. 2.82 Å). Die betreffende Verbindung [Na(tris-bipy)] = [Na(Crypt)], die man zur Cryptatium-Familie zählt, muss hinsichtlich der »Entfernung« des äußeren Alkalimetallelektrons vom Kern zwischen die Alkalimetallatome und die Alkalimetallelektride eingereiht werden. Charakteristisch für die Struktur des Komplexes ist sein natriumanaloger kugelförmiger Bau und das Fehlen der – im Falle der Elektride zu beobachtenden – Hohlräume für freie Elektronen im Kristall. Man könnte das betreffende »Radikal-Kontaktionenpaar« deshalb als »expandiertes Alkalimetallatom« bezeichnen. Interessanterweise lässt sich [Na(tris-bipy)] durch Reduktion in das Monoanion (»expandiertes Alkalid«) und darüber hinaus in das Dianion überführen.

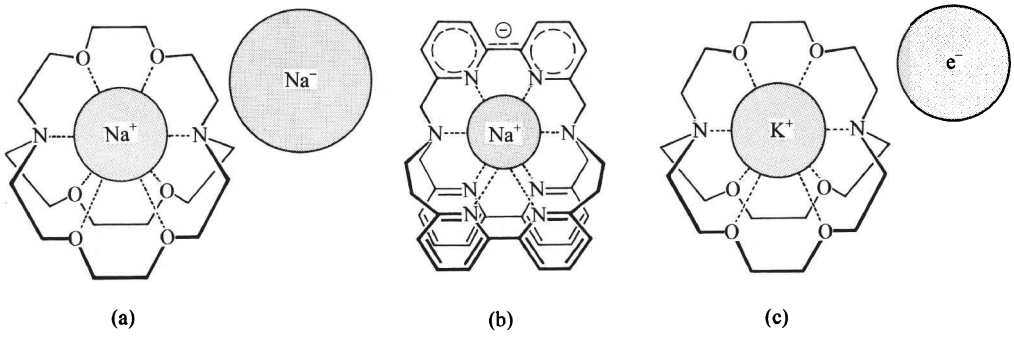


Abb. 18.8 Schematische Wiedergabe eines Alkalids (a); eines expandierten Alkalimetallatoms (»Cryptatium«, Radikal-Kontaktionenpaar) (b); eines Elektrids (Rydbergatom, Elektronensalz).

2.2 Anorganische Verbindungen des Natriums, Kaliums, Rubidiums, Cäsiums, Franciums

2.2.1 Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle

Darstellung. In der Technik wird Natriumhydrid NaH durch Überleiten von reinem (O_2- und H_2O-freiem) Wasserstoffgas über geschmolzenes Natrium bei 250–300 °C gewonnen:

$$Na + \frac{1}{2} H_2 \longrightarrow NaH + 57\,kJ.$$

In entsprechender Weise bilden sich Kalium, Rubidium- sowie Cäsiumhydrid MH aus den Elementen bei 350 °C und Lithiumhydrid LiH bei 600–700 °C (vgl. S. 311).

Während Lithium Wasserstoff selbst bei 440 °C – also weit oberhalb seines Schmelzpunktes (180.54 °C) – noch sehr langsam unter LiH-Bildung aufnimmt, vermag Natrium bereits bei 80 °C – also unterhalb seines Schmelzpunktes (97.82 °C) – mit H_2 zu reagieren. Allerdings kommt die Reaktion bei dieser Temperatur aufgrund der Bildung von NaH-Krusten auf dem Na-Metall bald zum Stillstand. Vollständiger lassen sich Natriumsuspensionen bei niedriger Temperatur in NaH überführen. Die H_2-Aufnahme von Kalium (Smp. 63.60 °C) erfolgt langsam ab 260 °C, die von Rubidium (Smp. 38.89 °C) und Cäsium (Smp. 28.45 °C) ab 300 °C. Hierbei setzt sich der Wasserstoff sowohl in der Gasphase mit dem vorliegenden Alkalimetalldampf (»homogene« MH-Bildung) als auch in der kondensierten Phase mit der Alkalimetallflüssigkeit (»heterogene« MH-Bildung) um.

Eigenschaften. Die Alkalimetallhydride NaH ($\Delta H_f = -57\,kJ\,mol^{-1}$), KH ($-56\,kJ\,mol^{-1}$), RbH ($-55\,kJ\,mol^{-1}$) und CsH ($-50\,kJ\,mol^{-1}$) stellen farblose Verbindungen dar, die – anders als LiH ($-91.23\,kJ\,mol^{-1}$; Smp. 686.5 °C; vgl. S. 1486) – bereits unterhalb ihres Smp. in Umkehrung ihrer Bildung aus den Elementen zerfallen (der Zersetzungsdruck 1 atm H_2 wird für LiH/NaH/KH/RbH/CsH bei 972/425/420/364/389 °C erreicht; der Smp. von NaH liegt wohl im Bereich 800–900 °C).

Den Verbindungen NaH bis CsH liegt wie LiH ein salzartiger Bau zugrunde (»NaCl-Strukturen«). Demgemäß lösen sie sich nicht in organischen Medien, jedoch in geschmolzenem Natriumhydroxid NaOH, das anders als Wasser (s. unten) nicht unter Wasserstoffentwicklung zersetzt wird. Auch nimmt die Dichte beim Übergang von den Alkalimetallen zu den Alkalimetallhydriden um 45 % (Li) bis 80 % (Cs), zu, weil die Alkalimetalle bei der Hydridbildung aus der kubisch-raumzentrierten Packung (Raumerfüllung 68 %) in die kompaktere kubisch-flächenzentrierte Packung (Raumerfüllung 74 %) übergehen, und das Volumen der Alkalimetall-Ionen wesentlich kleiner als das der Alkalimetall-Atome ist (vgl. Tafel III).

Mit trockenem Sauerstoff verbrennt NaH oberhalb 230 °C, während KH, RbH und CsH bereits bei Raumtemperatur mit O_2 zu den entsprechenden Oxiden reagieren, Wasser setzt sich mit den Hydriden heftig zu Alkalimetallhydroxiden um:

$$2\,MH + O_2 \longrightarrow M_2O + H_2O; MH + H_2O \longrightarrow MOH + H_2.$$

In analoger Weise bilden Halogene Alkalimetallhalogenide ($MH + Hal_2 \longrightarrow MHal + HHal$) und Ammoniak Alkalimetallamide ($MH + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + H_2$). Als starke Basen wirken die Hydride deprotonierend und addieren sich an Lewis-Säuren (z. B. $NaH + B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH(OMe)_3$), als starke Reduktionsmittel vermögen sie aus zahlreichen Metalloxiden die zugehörigen Metalle in Freiheit zu setzen (vgl. »Hydrimet-Verfahren«, S. 323).

Verwendung. Natriumhydrid NaH kommt als Dispersion in Paraffinöl oder mit NaOH brikettiert in den Handel und wird in der organischen Chemie vorwiegend als Base zu Claisen-Kondensationen, Aldol-Additionen, Alkylierungen, Acylierungen usw., in der anorganischen Chemie als Reduktionsmittel zur Herstellung von Hydriden (z. B. $BF_3 \longrightarrow B_2H_6 \longrightarrow NaBH_4$,

$B(OMe)_3 \longrightarrow NaBH(OMe)_3 \longrightarrow NaBH_4$, $AlBr_3 \longrightarrow NaAlH_4$), Metallen (z. B. $TiCl_4 \longrightarrow$ Ti; Entzunderung), niedrigwertigen Nichtmetallverbindungen (z. B. $SO_2 \longrightarrow Na_2S_2O_4$, $CO_2 \longrightarrow$ HCOONa) genutzt.

2.2.2 Halogenverbindungen der Alkalimetalle

Überblick. Einige Kenndaten der durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen HX in Wasser auf Alkalimetallhydroxide MOH bzw. -carbonate M_2CO_3 darstellbaren Alkalimetallhalogenide MX, von denen nachfolgend NaCl, KCl, KBr und KI eingehender behandelt werden, gibt die Tab. 18.3 wieder.

Ihr ist zu entnehmen, dass die kristallisierten Halogenide $(MX)_\infty$ bis auf CsCl, CsBr und CsI (»CsCl-Strukturen«) die »NaCl-Struktur« einnehmen. Die Schmelzpunkte der festen Alkalimetallhalogenide liegen im Bereich 469 °C (LiI) bis 995 °C (NaF). Sie nehmen in Richtung MF, MCl, MBr, MI ab und durchlaufen in Richtung LiX, NaX, KX, RbX, CsX Maxima bei NaF, NaCl, NaBr und NaI. Die flüssigen Halogenide $(MX)_\infty$ werden in zunehmendem Maße als Reaktionsmedien sowie als Wärmespeicher[12] genutzt, wobei der Schmelzpunkt der »Salzschmelzen« durch Mischen unterschiedlicher Alkalimetallhalogenide (MX und M′X′ sind sowohl in flüssiger wie fester Phase unbegrenzt miteinander mischbar) weiter herabgesetzt werden kann (vgl. z. B. Darstellung von Natrium durch Elektrolyse der Schmelze NaCl/CsCl oder Darstellung von SiH_4 in geschmolzenem LiCl/KCl; S. 1499, 1084). Die Siedepunkte flüssiger Alkalimetallhalogenide liegen gemäß Tab. 18.3 im Bereich 1180 °C (LiI) bis 1704 °C (NaF). Sie nehmen wie die Schmelzpunkte in Richtung MF, MCl, MBr, MI ab (Unregelmäßigkeiten bei CsCl, CsBr, CsI) und durchlaufen in Richtung LiX, NaX, KX, RbX, CsX Maxima bei NaF, KCl, KBr, KI. Die gasförmigen Halogenide $(MX)_n$ existieren in Form monomerer und dimerer Einheiten ($n = 1, 2$) und zum Teil zusätzlich in Form trimerer ($n = 3$; z. B. MF, MCl) oder gar tetramerer Cluster ($n = 4$; z. B. LiX, NaF). Aus wässerigen MX-Lösungen kristallisieren zum Teil unter allen Bedingungen wasserfreie Halogenide (LiF, NaF sowie KX, RbX, CsX mit X = Cl, Br, I), zum Teil bei niedrigen Temperaturen Hydrate aus (KF, RbF, CsF sowie LiX, NaX mit X = Cl, Br, I; Näheres S. 1523), die sich jedoch leicht entwässern lassen ($NaCl \cdot 2\,H_2O$ gibt z. B. bereits bei 0.15 °C alles H_2O ab). Die Wasserlöslichkeit der Halogenide ist bis auf LiF (1.3 g l^{-1}) und NaF (42.2 g l^{-1}) groß und beträgt bis über 1 kg pro Liter. Sie wächst in Richtung MF, MCl, MBr, MI sowie LiX, NaX, KX, RbX, CsX (in letzteren Fällen nehmen die Löslichkeiten in Richtung CsCl > CsBr > CsI ab).

Natriumchlorid NaCl (»Kochsalz«, »Steinsalz«, »Halit«).

Vorkommen. NaCl findet sich in mächtigen Lagern vor allem in der norddeutschen Tiefebene (z. B. Staßfurt), in Galizien (z. B. Wieliczka), im Salzkammergut, an der Golfküste der Pyrenäen-Halbinsel, in den USA und im Ural-Emba-Gebiet. Große Mengen an Natriumchlorid finden sich ferner im Meerwasser, das durchschnittlich 3 % NaCl enthält (in den Ozeanen sind etwa $3.6 \cdot 10^{16}$ Tonnen NaCl gelöst; das Vorkommen an festem Steinsalz beträgt 10^{15} Tonnen). Manche Binnenseen ohne Abfluss – wie das Tote Meer in Israel/Jordanien und der Great Salt Lake in den Vereinigten Staaten von Amerika (Salzgehalt $6 \cdot 10^{12}$-Tonnen) – stellen recht konzentrierte Kochsalzlösungen dar. Fast die Hälfte der gesamten NaCl-Weltproduktion entfällt auf Europa (USA: ~ 25 %, Asien: ~ 21 %, BRD: ~ 7 %). In Deutschland werden etwa 90 % als Steinsalz gefördert, der Rest aus Solen gewonnen.

[12] Eine in Wärmeaustauschern erfolgende Wärmeübertragung von Stoff zu Stoff kann unmittelbar ohne Wärmeaustauschflächen erfolgen (z. B. durch Dampfeinblasung, Heißluftheizung) oder mittelbar über Wärmeaustauschflächen (z. B. Kühl-, Heizschlangen). Wärmeaustauscher mit großer Wärmekapazität werden Wärmespeicher genannt. Als Speichermedien eignen sich insbesondere Salzschmelzen (s. oben) oder Stoffe mit verschiedenen Hydrationsstufen (S. 235; leicht schmelzende Salzhydrate sind etwa $CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$ (Smp. 27 °C), $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (32 °C), $Na_2HPO_4 \cdot 12\,H_2O$ (35 °C), $Na_2S_2O_3 \cdot 5\,H_2O$ (48 °C), $NaO_2CCH_3 \cdot 3\,H_2O$ (58 °C), $Ba(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ (78 °C)).

Tab. 18.3 Alkalimetallhalogenide (alle Salze farblos)[a].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide
Li	LiF Smp. 848°/Sdp. 1676 °C $\Delta H_f = -620\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.64\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	LiCl Smp. 610°/Sdp. 1360 °C $\Delta H_f = -409\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.068\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	LiBr Smp. 550°/Sdp. 1265 °C $\Delta H_f = -351\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.463\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	LiI Smp. 469°/Sdp. 1180 °C $\Delta H_f = -271\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $4.06\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6
Na	NaF Smp. 995°/Sdp. 1704 °C $\Delta H_f = -575\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.79\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	NaCl Smp. 801°/Sdp. 1413 °C $\Delta H_f = -411\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.16\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	NaBr Smp. 747°/Sdp. 1390 °C $\Delta H_f = -360\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.20\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	NaI Smp. 681°/Sdp. 1304 °C $\Delta H_f = -288\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.66\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6
K	KF Smp. 858°/Sdp. 1505 °C $\Delta H_f = -569\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.48\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	KCl Smp. 772°/Sdp. 1500 °C $\Delta H_f = -436\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $1.99\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	KBr Smp. 734°/Sdp. 1435 °C $\Delta H_f = -392\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.75\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	KI Smp. 677°/Sdp. 1330 °C $\Delta H_f = -328\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.12\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6
Rb	RbF Smp. 795°/Sdp. 1410 °C $\Delta H_f = -558\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.88\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	RbCl Smp. 718°/Sdp. 1390 °C $\Delta H_f = -435\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $2.76\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	RbBr Smp. 693°/Sdp. 1340 °C $\Delta H_f = -395\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.35\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	RbI Smp. 642°/Sdp. 1304 °C $\Delta H_f = -329\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.55\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6
Cs	CsF Smp. 703°/Sdp. 1251 °C $\Delta H_f = -555\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.586\,g\,cm^{-3}$ NaCl-Struktur; KZ = 6	CsCl Smp. 646°/Sdp. 1290 °C $\Delta H_f = -443\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $3.97\,g\,cm^{-3}$ CsCl-Struktur, KZ = 8	CsBr Smp. 636°/Sdp. 1300 °C $\Delta H_f = -406\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $4.43\,g\,cm^{-3}$ CsCl-Struktur; KZ = 8	CsI Smp. 626°/Sdp. 1280 °C $\Delta H_f = -347\,kJ\,mol^{-1}$ Dichte = $4.51\,g\,cm^{-3}$ CsCl-Struktur; KZ = 8

a Außer den wiedergegebenen einfachen Halogeniden MX kennt man noch einige halogenreichere Alkalimetallhalogenide mit »Polyhalogenidanionen« MXn (z. B. $RbBr_3$, $CsBr_3$, KI_3, RbI_3, CsI_3, Cs_2I_4, CsI_5, CsI_7, Cs_2I_8) sowie »gemischten Polyhalogenidanionen« (z. B. $MClF_2$, MClBrF, $MClF_4$, $MICl_3F$, $MBrF_6$), darüber hinaus Alkalimetallpseudohalogenide (z. B. »Azide« MN_3, »Cyanide« MCN). Näheres S. 508, 510.

Gewinnung. Kochsalz wird in der Hauptsache nach folgenden drei Methoden gewonnen und gegebenenfalls gereinigt:

(i) Durch bergmännischen Abbau von Steinsalz wird hauptsächlich das für technische Zwecke gebrauchte Natriumchlorid gewonnen. Der Abbau ist dabei nur für hochprozentiges Steinsalz, z. B. das »jüngere« (S. 1498) Steinsalzlager von Staßfurt (97.8 % NaCl) lohnend. Es lässt sich durch Flotation von spezifisch leichteren Beimengungen (Tone, Dolomit, Anhydrit, Granit) befreien und auf einen NaCl-Gehalt von 95 % bringen. Unreines Salz, wie z. B. das »ältere« (S. 1498) Staßfurter Steinsalz (90–95 % NaCl), wird nur zum Ausfüllen abgebauter Kalisalzstrecken verwendet. Das bergmännisch gewonnene Steinsalz kommt z. B. als »Gewerbesalz«, »Fabriksalz«, »Viehsalz« in den Handel.

(ii) »Speisesalz« (»Tafelsalz«, »Siedesalz«) wird hauptsächlich durch Aussolung (Eindampfen wässeriger Steinsalzlösungen) gewonnen. Zu diesem Zwecke löst man Steinsalz in natürlichen Solen bis zur Sättigung auf und dampft die Lösungen – gegebenenfalls nach Abtrennung der Ionen Mg^{2+} (Fällung mit $Ca(OH)_2$), Ca^{2+} (Fällung mit Na_2CO_3), SO_4^{2-} (Na_2SO_4 kristallisiert vor NaCl aus) – in großen, offenen, flachen Eisenpfannen (»Siederei«) oder heutzutage in geschlossenen Gefäßen ein, in denen die Siedetemperatur durch Vakuum herabgesetzt werden kann. Hält man die Sole während des Eindampfens unter guter Rührung in lebhafter Wallung, so erhält man »Feinsalz«; zur Erzeugung gröberen Salzes (»Mittelsalz«) lässt man die Sole bei 70–90 °C ruhig stehen; sehr langsames Eindunsten bei 50–70 °C führt zu ganz grobem Salz (»Grobsalz«). Der NaCl-Gehalt des so gewonnenen Salzes ist > 99.95 %.

(iii) Zur Gewinnung des Kochsalzes aus Meerwasser lässt man letzteres in warmen Ländern (z. B. an den Küsten des Mittelmeeres) in ausgedehnte flache Bassins (»Salzgärten«) eintreten, in welchen das Wasser durch die Sonnenwärme verdunstet (Verdampfungsperiode von 6 Monaten) und aus dem bei Überleiten von Bassin zu Bassin der Reihe nach die einzelnen Salze des Meerwassers auskristallisieren (in Spanien beträgt der Anteil von Meersalz an der Gesamtproduktion $\sim 80\,\%$, in Italien $\sim 66\,\%$, in Frankreich $\sim 50\,\%$). In Ländern mit kaltem Klima (z. B. am Weißen Meer) lässt man das Meerwasser in flachen Bassins teilweise gefrieren. Das Wasser scheidet sich dann als reines Eis ab, und die zurückbleibende konzentrierte Salzlösung wird eingedampft. In Japan wird das Meerwasser zudem durch Elektrodialyse aufkonzentriert. $1\,m^3$ Meerwasser liefert etwa 23 kg NaCl. Insgesamt wird etwa $\frac{1}{3}$ der Weltproduktion an NaCl aus Meerwasser gewonnen.

(iv) Chemisch reines Natriumchlorid kann nicht durch Umkristallisieren aus Wasser hergestellt werden, da Natriumchlorid in kochendem und in kaltem Wasser praktisch die gleiche Löslichkeit besitzt (s. unten). Man verfährt daher so, dass man in eine gesättigte Kochsalzlösung Chlorwasserstoff einleitet. Die dadurch bedingte Erhöhung der Chloridionen-Konzentration führt dann zur Überschreitung des Löslichkeitsproduktes von Natriumchlorid ($c_{Na^+} \times c_{Cl^-} = L_{NaCl}$), sodass letzteres ausfällt.

Eigenschaften. Natriumchlorid kristallisiert wasserfrei in farblosen, durchsichtigen Würfeln (Struktur: S. 133) der Dichte $2.164\,g\,cm^{-3}$, welche bei 801 °C schmelzen und bei 1413 °C unter Bildung eines aus $(NaCl)_n$-Molekülen bestehenden Dampfes sieden ($n = 1,2,3$; $\frac{1}{x}(NaCl)_x$ + 230 kJ ⟶ NaCl; $d_{NaCl} = 2.51\,Å$ gegenüber 2.82 Å im Kristall). Vgl. auch blaues Streusalz (S. 193, 2242).

Die NaCl-Kristalle enthalten häufig Mutterlauge eingeschlossen, welche beim Erhitzen mit knisterndem Geräusch dampfförmig entweicht, wobei die Kristalle zerspringen (»dekrepitieren«). Das beim Auflösen des Steinsalzes von Wieliczka in Wasser zu beobachtende Knistern (»Knistersalz von Wieliczka«) ist auf eingeschlossene komprimierte Gase (z. B. Methan) zurückzuführen, welche die Kristallrinde zersprengen, sobald diese infolge der Auflösung dünn genug geworden ist.

Chemisch reines Natriumchlorid zieht an der Luft kein Wasser an, ist also nicht »hygroskopisch« (Anm.[14]), S. 1518). Das Feuchtwerden von Kochsalz an feuchter Luft beruht auf Beimengungen von Magnesiumdichlorid (S. 1535). Die Löslichkeit von Natriumchlorid in Wasser ändert sich nur wenig mit der Temperatur und beträgt bei 0 °C 35.6, bei 100 °C 39.1 g NaCl je 100 g Wasser. Eine gesättigte Kochsalzlösung ist bei Zimmertemperatur 36 %-ig. Bei tieferen Temperaturen (−10 °C) scheidet sich das Natriumchlorid aus wässerigen Lösungen in Form eines Dihydrats $NaCl \cdot 2\,H_2O$ aus, welches bei +0.15 °C in das wasserfreie Salz übergeht.

Verwendung. Natriumchlorid ist technisch von großer Bedeutung, da es direkt oder indirekt (etwa als Soda) das Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller anderen Natriumverbindungen – z. B. Soda Na_2CO_3 (S. 1521), Ätznatron NaOH (s. unten), Glaubersalz Na_2SO_4 (S. 1518), Borax $Na_2B_4O_7$ (S. 1592), Wasserglas Na_2SiO_3 (S. 1126) – und zahlreicher wichtiger Stoffe – z. B. Salzsäure (S. 500), Chlor (S. 478) – ist. Weiterhin ist es für Speise- und Konservierungszwecke (»Einsalzen«, »Einpökeln«), zum »Aussalzen« organischer Farbstoffe und für viele andere industrielle und gewerbliche Zwecke unentbehrlich. »Eis-Kochsalz-Mischungen« dienen als Kältemischungen zur Erzeugung tiefer Temperaturen (bis −21 °C). Der Straßenverkehr hat dem Natriumchlorid als Streusalz zum Auftauen von Eis und Schnee ein großes Einsatzgebiet eröffnet, was allerdings zu einer verstärkten Korrosion von Fahrzeugen und Brücken und zur Gefährdung der Vegetation geführt hat. In Nordamerika zieht man für Streuzwecke das noch wirksamere Calciumchlorid vor. Große Steinsalz-Einkristalle dienen in der Optik für Linsen und Prismen, weil NaCl die langen Wellen des infraroten Strahlungsgebietes weniger stark absorbiert als Gläser.

Kaliumchlorid KCl.

Vorkommen. Unter den Kalisalz-Lagerstätten sind vor allem die Vorkommen bei Staßfurt, bei Hannover und im Werra-Fulda-Gebiet (jeweils BRD), im Elsaß (Frankreich), bei Solikamsk am Ural, in Saskatchewan (Kanada) und in New Mexico (USA) zu nennen, welche den größten Teil der jährlichen Weltproduktion an Kalisalzen (Zig-Megatonnenmaßstab, bezogen auf K_2O) decken. Darüber hinaus finden sich Kalisalze im Meerwasser sowie in Salzseen. Die für die Industrie wichtigsten Kalisalze, die alle KCl enthalten, sind: 1. der »Carnallit« $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ (benannt nach R. v. Carnall, einem Mitbegründer der Deutschen Geologischen Gesellschaft (1848)), 2. das »Hartsalz«, ein überwiegend aus Steinsalz NaCl, Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ und Sylvin KCl bestehendes Gemenge, 3. der »Sylvinit«, ein aus Steinsalz und Sylvin bestehendes Gemisch und 4. der Kainit $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$. Unbedeutender sind die KCl-freien Salze Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$, Glaserit $K_3Na(SO_4)_2$, Langbeinit $K_2Mg_2(SO_4)_3$ und Polyhalit $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2\,H_2O$.

Gewinnung. Als Ausgangsmaterial von Kaliumchlorid dienen meistens der Carnallit, selten Hartsalz und Sylvinit als Rohsalze. Sie werden durch Schachtabbau (in Deutschland), durch Aussolung (in Kanada, USA) bzw. aus Salzseen gewonnen.

Die Aufschließung der Kalisalzlager erfolgt durch bis zu mehr als 1200 m tiefe Schächte, und zwar ausschließlich durch Schießarbeit mit Sprengstoffen. Ein Teil des Salzes bleibt dabei stets als Pfeiler stehen; die bei der Salzgewinnung entstehenden Hohlräume werden mit »älterem Steinsalz« oder mit Fabrikrückständen ausgefüllt. Die kalireichen Rohsalze werden gleich nach Verlassen des Schachtes gemahlen und kommen direkt als »Düngesalz« (s. unten) in den Handel (etwa 95 % der Kalisalzförderung gehen in die Landwirtschaft). Die kaliärmeren Rohsalze werden vorher auf hochprozentige Kalisalze verarbeitet.

Aus reinem Carnallit $KMgCl_3 \cdot 6\,H_2O$ (= »$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6\,H_2O$«) lässt sich Kaliumchlorid leicht durch Behandeln mit Wasser gewinnen, da Carnallit in wässeriger Lösung in seine Bestandteile KCl und $MgCl_2$ zerfällt, von denen das Kaliumchlorid als schwerer lösliches Salz beim Eindampfen der Lösung zuerst auskristallisiert. Der in der Natur vorkommende Carnallit ist aber fast immer mit größeren Mengen Steinsalz NaCl, Anhydrit $CaSO_4$ und Kieserit $MgSO_4 \cdot H_2O$ sowie mit etwas Bromcarnallit $KMg(Cl,Br)_3 \cdot 6\,H_2O$ verunreinigt. Dadurch wird die Aufarbeitung auf Kaliumchlorid etwas komplizierter.

Neben der Gewinnung von KCl aus Rohsalzen durch derartige »Löseverfahren« (Nutzung unterschiedlicher Salzlöslichkeiten) wird KCl durch »Flotation« (Nutzung unterschiedlicher Salzbenetzbarkeiten), »elektrostatische Aufladung« (Nutzung unterschiedlicher Reibungsladung) und »Schweretrennung« (Nutzung unterschiedlicher Salzdichten) hergestellt. Bei Zugabe von gemahlenem Kalirohsalz zu einer mit NaCl sowie KCl gesättigten, mit sulfatierten aliphatischen Alkoholen versetzten und mit Luft durchspülten wässrigen Lösung sammelt sich oben 96 %-iges KCl an.

Eigenschaften. KCl (NaCl-Struktur) kristallisiert aus wässerigen Lösungen in Form von Würfeln, welche bei 772 °C schmelzen und bei 1500 °C unter Bildung eines $(KCl)_n$-Dampfes ($n = 1$, untergeordnet 2 und 3) sieden. Die Dampfdichte bei 2000 °C entspricht der einfachen Formel KCl. Hydrate sind von KCl nicht bekannt.

Verwendung. Kaliumchlorid dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung vieler Kaliumverbindungen (KOH, K_2CO_3 usw.); auch wird es in der Metallindustrie (als Härtesalz) sowie Emaille-Industrie (als Schwebemittel) und zur Seifenfabrikation sowie Weinsteinreinigung genutzt. Wegen seiner guten Durchlässigkeit für IR-Licht findet es zur Herstellung von Prismen und Küvettenmaterial Verwendung.

Am wichtigsten ist jedoch seine Nutzung als kalihaltiges Düngemittel (bezüglich stickstoff- und phosphorhaltiger Düngemittel vgl. S. 762, 913). Da Kaliumsalze zu den essentiellen Nährstoffen der Pflanzen gehören, aber die in jedem Ackerboden in reichlicher Menge vorhandenen

Kaliumsilicate von den Pflanzen nur schwer und schlecht ausnutzbar sind, muss man dem Boden bei intensiver Bewirtschaftung Kaliumsalze als Düngesalze zuführen. In Frage kommt hier vor allem das Kaliumchlorid KCl (als solches bzw. in Form von Carnallit $KMgCl_3 \cdot H_2O$ oder Kainit $KMgCl(SO_4) \cdot 3\,H_2O$; insgesamt über 90 %-iger Anteil an Kalidüngern), ferner Kaliumsulfat K_2SO_4 (als solches oder in Form von Schönit $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$) und Kaliumnitrat KNO_3. Man zieht die Sulfate den chlorhaltigen Salzen vor, wenn Pflanzen (z. B. Kartoffeln) gegen die Wirkung von Chloriden empfindlich sind. Besonders vorteilhaft ist die Kalidüngung bei Klee, Gras, Tabak, Kartoffeln und Rüben. Unter den kalihaltigen Mischdüngern seien erwähnt: »Kalkammonsalpeter« ($NH_4NO_3 + CaCO_3$), »Nitrophoska« ($KNO_3 + (NH_4)_2SO_4 + (NH_4)_2HPO_4$) und »Hakaphos« ($KNO_3 + (NH_4)_2HPO_4$ + Harnstoff). Weltjahresproduktion an Kalidünger (bezogen auf K_2O): Zig-Megatonnenmaßstab.

Kaliumbromid KBr und Kaliumiodid KI (vgl. Tab. 18.3) werden wegen ihres geringen natürlichen Vorkommens synthetisch, z. B. durch Halogenidierung von Pottasche mit Eisen(II, III)-halogenid Fe_3X_8 (X = Br, I) gemäß $4\,K_2CO_3 + Fe_3X_8 \longrightarrow 8\,KX + Fe_3O_4 + 4\,CO_2$ gewonnen, KBr darüber hinaus durch Bromierung von Pottasche ($3\,K_2CO_3 + 3\,Br_2 \longrightarrow 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,CO_2$; Abtrennung des weniger löslichen Bromats), KI auch durch Reduktion von Kaliumiodat. Beide Halogenide sind nur als wasserfreie Salze bekannt. Zum Unterschied von LiI und NaI und in Analogie zu RbI und CsI bildet KI durch Anlagerung von Iod zudem ein »Triodid«, KI_3 mit linearem I_3^--Ion (vgl. S. 493). KBr und KI werden in der Photographie verwendet (KBr z. B. zur Herstellung der AgBr-Emulsionen auf Platten und Filmen, als Verzögerer der Filmentwicklung) sowie – wegen ihrer Durchlässigkeit für IR-Licht – zur Herstellung von Linsen, Prismen sowie »Substanzpreßlingen« (für die IR-Spektrenaufnahme). KI dient auch zur Bereitung von KI-Stärkepapier (für die Iod-Stärke-Reaktion).

2.2.3 Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle

Überblick. Die Alkalimetalle M bilden mit Chalkogenen Y Chalkogenide der Zusammensetzung M_2Y (alle Kombinationen bekannt), von welchen sich Hydrogenchalkogenide MYH ableiten. In ihnen kommen den Alkalimetallen und Chalkogenen die »normalen« Oxidationsstufen +II und −II zu. Darüber hinaus kennt man »chalkogenreiche Verbindungen« $M_2Y_{>1}$ (Perchalkogenide; Oxidationsstufen von M: +I; von Y: größer −II) und »alkalimetallreiche Oxide« $M_{>2}O$ (Suboxide; Oxidationsstufen von M: kleiner +II; von O: −II). Bezüglich der Oxide vgl. Tab. 18.5.

Strukturen. Die Chalkogenide M_2Y kristallisieren bis auf die Cäsium-Verbindungen mit der »Antifluorit-(anti-CaF_2-)Struktur« (kubisch-dichteste Y^{2-}-Packung mit M^+ in allen tetraedrischen Lücken). Cs_2O besitzt »anti-$CdCl_2$-Struktur« (vgl. S. 136), und dem Sulfid Cs_2S liegt eine hexagonal-dichteste S^{2-}-Packung mit Cs^+ in allen oktaedrischen sowie der Hälfte der tetraedrischen Lücken zugrunde. Unter den Hydroxiden kristallisieren LiOH und NaOH mit Schichtstrukturen (LiOH: vgl. S. 1487; NaOH: verzerrte NaCl-Struktur analog TlI), KOH und RbOH mit Raumstrukturen (verzerrte NaCl-Struktur). Die Hydrogensulfide nehmen alle eine Raumstruktur ein (LiSH: Zinkblende-Struktur; NaSH, KSH, RbSH: verzerrte NaCl-Struktur; CsSH: CsCl-Struktur). Bezüglich der Struktur der Per- und Subhalogenide s. unten.

Nachfolgend werden die sauerstoffhaltigen Verbindungen (Alkalimetallhydroxide sowie Alkalimetalloxide mit normalem, erhöhtem und erniedrigtem Sauerstoffgehalt; vgl. Tab. 18.5 auf S. 1515) eingehender besprochen. Bezüglich der aus den Elementen sowie durch Deprotonierung von H_2Y mit Alkalimetallalkoholaten zugänglichen Sulfide, Selenide und Telluride vgl. S. 621, 701, 701.

Alkalimetallhydroxide MOH.

Darstellung. Früher erfolgte die Darstellung von Natriumhydroxid NaOH (»Ätznatron«) sowie von Kaliumhydroxid KOH (»Ätzkali«) durch »Kaustifizierung« von Soda Na_2CO_3 bzw.

Tab. 18.4

	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
Smp/Sdp [°C]	471/—	323/1390	406/1324	300/—	315/—
d [g cm^{-3}]	1.45	2.130	2.044	3.203	3.674
ΔH_f (kJ mol^{-1})	−484	−427	−426	−418	−417

Pottasche K_2CO_3 gemäß: $M_2CO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2\,MOH + CaCO_3$ (M = Na, K)[13]. Heute gewinnt man die Hydroxide technisch durch Elektrolyse einer wässerigen Natriumchlorid-Lösung (»Chloralkali-Elektrolyse«; S. 1499) bzw. Kaliumchlorid-Lösung. Das nach der Gesamtgleichung

$$\text{Energie} + MCl + H_2O \longrightarrow MOH + \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2$$

erfolgende Verfahren wurde bereits in Zusammenhang mit der Chlorgewinnung (S. 478) ausführlich behandelt. Das Rubidiumhydroxid RbOH und Cäsiumhydroxid CsOH lassen sich in analoger Weise durch Elektrolyse wässeriger MCl-Lösungen oder in Anlehnung an die Kaustifizierung der Soda und Pottasche[13] gewinnen. In letzterem Falle verwandelt man Rubidium- und Cäsiumsulfat durch Reaktion mit Bariumhydroxid gemäß $M_2SO_4 + Ba(OH)_2 \rightleftharpoons 2\,MOH + BaSO_4$ in leichtlösliches Alkalimetallhydroxid und schwerlösliches Bariumsulfat. Bezüglich der Darstellung von LiOH vgl. S. 1487 .

Eigenschaften. Die durch Eindampfen der Elektrolyse- und Reaktionslösungen in fester Form gewinnbaren Alkalimetallhydroxide (für Strukturen siehe oben) bilden weiße, strahlig-kristalline und stark hygroskopische Massen mit folgenden Kenndaten (s. Tab. 18.4).

Die Hydroxide lassen sich wegen ihrer leichten Schmelzbarkeit leicht in beliebige Formen gießen. Im Vakuum können sie um 400 °C unverändert sublimiert werden, wobei der Dampf im Falle von NaOH bzw. KOH hauptsächlich aus dimeren Molekülen $(MOH)_2$ besteht. Auch bei stärkstem Erhitzen geben sie kein Wasser unter Bildung von M_2O ab, was auf die große Affinität von M_2O zu H_2O zurückzuführen ist: $M_2O + H_2O \longrightarrow 2\,MOH$ + Energie (z. B. 437.9 kJ pro Mol NaOH). In Wasser lösen sich die Hydroxide in Richtung LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH zunehmend leichter (z. B. bei 25 °C 110/1090 g LiOH/NaOH pro Liter H_2O, bei 0/100 °C 420/3420 g NaOH pro Liter H_2O) und unter starker Wärmeentwicklung (z. B. 42.91 kJ pro Mol NaOH). An Luft zieht infolgedessen KOH begierig Wasser und Kohlendioxid an, worauf sich seine Verwendung als Trocken- und Adsorptionsmittel für CO_2 gründet. Die wässerigen Lösungen reagieren stark alkalisch und heißen im Falle von NaOH/KOH »Natronlauge«/»Kalilauge«. Aus Wasser kristallisieren Hydrate $LiOH \cdot H_2O$ (S. 1487), $NaOH \cdot n\,H_2O$ ($n = 1, 2, 3\frac{1}{2}, 4, 5, 7$), $KOH \cdot n\,H_2O$ ($n = 1, 2, 4$), $RbOH \cdot n\,H_2O$ ($n = 1, 2, 4$) und $CsOH \cdot H_2O$ aus.

Verwendung. Wegen ihrer stark basischen Wirkung findet die »Natronlauge« (Weltjahresproduktion: 40 Megatonnenmaßstab) in der Technik für zahlreiche Zwecke Verwendung; so in der Seifenfabrikation und Farbstoffindustrie, weiterhin zur Darstellung von Cellulose aus Holz und Stroh, zur Herstellung von Kunstseide, zum »Merzerisieren« von Baumwolle, zum Reinigen von Fett, Öl und Petroleum, zum Aufschluss von Bauxit, zur Gewinnung von Chemikalien (z. B. Natriumhypochlorit, -phosphat, -sulfid, -aluminat). »Kaliumhydroxid« dient in der Waschmittelfabrikation zur Herstellung weicher Seifen (»Schmierseifen«) und zur Herstellung von wasserenthärtenden Kaliumphosphaten (s. dort) für flüssige Waschmittel (Kaliumphosphate wie $K_2P_2O_7$

[13] Im Zuge der »Kaustifizierung« (= ätzend machen, vom griech. kaustikos = ätzend und vom lat. facere = machen) wurde das gebildete feste Calciumcarbonat von der flüssigen Natrium- bzw. Kalilauge durch »Gegenstromdekantation« abgetrennt. »Kaustifizierte Soda« und »kaustifizierte Pottasche« sind also zum Unterschied von »calcinierter Soda« (S. 1519) und »calcinierter Pottasche« (S. 1522) keine Carbonate, sondern Hydroxide.

sind in Wasser besser löslich als die entsprechenden Natriumverbindungen). KOH findet ferner zur Herstellung anderer Kalium-Verbindungen (K_2CO_3, $KMnO_4$, $KBrO_3$, KCN), von Farbstoffen und von Glas Verwendung und wird in Batterieflüssigkeiten, in der Fotographie und als Trocken- und Adsorptionsmittel für CO_2 genutzt. In den Handel kommt NaOH bzw. KOH gewöhnlich in Form von Stangen (»in bacillis«, vom lat. bacillum = Stäbchen), Schuppen (»in lamellis«, vom lat. lamella = Blättchen), Tafeln (»in tabulis«, vom lat. tabula = Tafel) oder Plätzchen (»in rotulis«, vom lat. rotula = Rädchen).

Alkalimetalloxide M_2O, -peroxide M_2O_2, -hyperoxide MO_2, -ozonide MO_3.

Darstellung. Sauerstoffverbindungen M_2O und $M_2O_{>1}$ der Alkalimetalle M lassen sich aus den Elementen gewinnen, wobei die Tendenz zur Bildung sauerstoffreicherer Verbindungen mit der Ordnungszahl von M wächst. So bildet Lithium mit »Sauerstoff« selbst bei O_2-Überschuss (Verbrennung) hauptsächlich das »Oxid« Li_2O, nur untergeordnet das »Peroxid« Li_2O_2 (zur Herstellung vgl. S. 1487; bzgl. dem instabilen »Hyperoxid« LiO_2 vgl. S. 1487), während Natrium von Sauerstoff nur in Anwesenheit einer stöchiometrischen O_2-Menge unter kontrollierten Temperaturbedingungen in das Oxid Na_2O, ansonsten (Verbrennung) in das Peroxid Na_2O_2 übergeführt wird, das seinerseits – anders als Li_2O_2 – bei erhöhtem O_2-Druck (150 bar) und erhöhter Temperatur (450 °C) noch weiteren Sauerstoff unter Bildung des Hyperoxids NaO_2 aufnimmt (vgl. S. 601):

$$2\,Na \xrightarrow[150\text{–}200\,^\circ C]{+\,\frac{1}{2}\,O_2} Na_2O \xrightarrow[300\text{–}400\,^\circ C]{+\,\frac{1}{2}\,O_2} Na_2O_2 \xrightarrow[450\,^\circ C]{+\,O_2(150\,bar)} 2\,NaO_2.$$

Die Oxidation von Kalium, Rubidium und Cäsium mit Sauerstoff lässt sich schließlich nicht mehr auf der Oxidstufe M_2O stoppen; sie führt unter kontrollierten Bedingungen zu den Peroxiden M_2O_2, ansonsten (Verbrennung) zu den Hyperoxiden MO_2. Die Darstellung von K_2O, Rb_2O sowie Cs_2O kann hier (wie auch die von Na_2O) durch Einwirkung der betreffenden Alkalimetalle auf die Alkalimetallper-Oxide oder von Alkalimetallen bzw. -aziden auf Alkalimetallnitrite und -nitrate erfolgen (die Oxide M_2O sind nicht durch Wasserentzug aus MOH, sondern allenfalls durch M-Einwirkung auf die Hydroxide zugänglich):

$$M_2O_2 \xrightarrow{+\,2\,M} 2\,M_2O; \quad 2\,MNO_3 \xrightarrow{+\,10\,M} 6\,M_2O + N_2; \quad MNO_3 + 5\,MN_3 \longrightarrow 3\,M_2O + 8\,N_2.$$

Die MN_3/MNO_n-Methode zur Darstellung von M_2O hat sich zum Teil wegen des explosiven Reaktionsverlaufs nicht zur Darstellung von M_2O durchgesetzt; doch erfolgt die betreffende M_2O-Bildung im geschlossenen System, in welchem sich ein erhöhter Stickstoffdruck aufbauen kann, in Gegenwart eines für die Umsetzung von M_2O vorgesehenen Metalloxids, das das Azid-/Nitratgemisch verdünnt, stets kontrolliert ab. Die Reaktion von Azid/Nitrat-/Metalloxid-Mischungen bietet einen besonders einfachen Zugang zu Alkalimetalloxometallen (z. B. M_2ZnO_2, $Na_2Zn_2O_3$, Na_4SiO_4, Na_4TiO_4, $LiTiO_2$, $LiTi_2O_4$, Na_5InO_4, Na_4CoO_4, M_2NiO_2).

Eine weitergehende Oxidation der Hyperoxide MO_2 (M = Na, K, Rb, Cs) zu »Ozoniden« ist nicht mehr mit Sauerstoff, sondern nur noch mit »Ozon« möglich:

$$MO_2 + O_3 \longrightarrow MO_3 + O_2.$$

Man leitet hierzu Ozon/Sauerstoff-Gemische unterhalb 0 °C über die gepulverten Hyperoxide (oder auch über die gepulverten Hydroxide: $3\,MOH + 2\,O_3 \longrightarrow 2\,MO_3 + MOH \cdot H_2O + \frac{1}{2}\,O_2$) und trennt die gewonnenen Ozonide von MO_2 (oder MOH) durch Extraktion mit flüssigem Ammoniak ab (gemäß $NMe_4^+O_2^- + K^+O_3^-$ (fl. NH_3) $\longrightarrow NMe_4^+O_3^- + K^+O_2^-$ ist auch $NMe_4^+O_3^-$ zugänglich).

Eigenschaften. Über Farben, Schmelzpunkte, Bildungsenthalpien und Kristallstrukturen der Alkalimetalloxide, -peroxide, -hyperoxide und -ozonide informiert die Tab. 18.5. Der Bau der den Salzen zugrundeliegenden Sauerstoffanionen wurde bereits auf S. 565 diskutiert. Die Oxide

Tab. 18.5 Alkalimetalloxide (Smp. [°C], ΔH_f [kJ mol^{-1}], Struktur in Klammern).

	Suboxide	Oxide	Peroxide[a]	Hyperoxide[b c]	Ozonide[c]
Li	–	Li_2O, farblos	Li_2O_2, farblos	LiO_2	–
		1570°/–599 kJ	< 200 °C Zers.	nur bei –15 K	
		(anti-CaF_2)	ΔH_f –633 kJ	ΔH_f = –272 kJ	
Na	–	Na_2O, farblos	Na_2O_2, hellgelb[d]	NaO_2, orangef.	NaO_3, rot
		1132°/–418 kJ	~ 675 °C Zers.	< 552° Zers./–260 kJ	Zers. < Raumtemp.
		(anti-CaF_2)	ΔH_f –513 kJ	(NaCl-Strukt.)	
K	–	K_2O, hellgelb	K_2O_2, gelb[d]	KO_2, orangef.	KO_3, d'rot
		> 740°/–363 kJ	~ 490 °C Zers.	509°/–285 kJ	Zers. Raumtemp.
		(anti-CaF_2)	ΔH_f –496 kJ	(CaC_2-Strukt.)	(CsCl-Strukt.)
Rb	Rb_9O_2	Rb_2O, hellgelb	Rb_2O_2, gelb[d]	RbO_2, orangef.	RbO_3, d'rot
	kupferfarben	> 567°/–331 kJ	~ 600 °C Zers.	432°/–288 kJ	Zers. Raumtemp.
	Smp. 40.2 °C	(anti-CaF_2)	ΔH_f –426 kJ	(CaC_2-Strukt.)	(CsCl-Strukt.)
Cs	$Cs_{11}O_3/Cs_3O$[a]	Cs_2O, orangef.	Cs_2O_2, gelb[d]	CsO_2, orangef.	CsO_3, d'rot
	violett/blaugrün	490°/–346 kJ	~ 590 °C Zers.	600°/–295 kJ	Zers. > 50 °C
	Smp. 52.5°/66°	(anti-$CdCl_2$)	ΔH_f –403 kJ	(CaC_2-Strukt.)	(CsCl-Strukt.)

a Man kennt auch $[Rb_9O_2]Rb_3$ (bronzefarben, Zers. –7.7 °C), $[Cs_{11}O_3]Cs_n$ (n = 1: rotviolett, Zers. 11.5 °C; n = 10: bronzefarben, Smp. 4.3 °C) sowie $[Cs_{11}O_3]Rb_n$ ($n = 1, 2, 7$).
b Man kennt auch Sesquioxide $M_2O_3 \mathrel{\widehat{=}} M_2O_2 \cdot 2\,MO_2$.
c Man kennt auch $NMe_4^+O_2^-$ und $NMe_4^+O_3^-$ (in fl. NH_3 löslich).
d Wegen kleiner MO_2-Verunreinigungen sind die Peroxide meist gelb (Na_2O_2) bis orangefarben (Cs_2O_2).

weisen eine hohe thermische Beständigkeit bis weit über 500 °C auf. Auch die Peroxide zerfallen – außer Li_2O_2 (Zers. um 200 °C) – erst um 600 °C unter Sauerstoffabgabe: $M_2O_2 \longrightarrow M_2O + \frac{1}{2}\,O_2$. Die thermische Stabilität der Hyperoxide und der – instabileren – Ozonide bezüglich einer O_2-Eliminierung ($2\,MO_2 \longrightarrow M_2O_2 + O_2$; $2\,MO_3 \longrightarrow 2\,MO_2 + O_2$) erhöht sich deutlich in Richtung LiO_n, NaO_n, KO_n, RbO_n, CsO_n (vgl. Tab. 18.5, NMe_4O_3 ist bis 70 °C metastabil). Durch Komplexierung mit 18-Krone-6 (S. 1557) lässt sich KO_3 stabilisieren und in eine CH_2Cl_2-, THF- bzw. CH_3CN-lösliche Form überführen. Von Sauerstoff werden die Oxide M_2O bei wachsendem Gewicht von M zunehmend leichter zu Peroxiden, die Peroxide M_2O_2 zunehmend leichter zu Hyperoxiden oxidiert (vgl. Darstellung). In Wasser disproportionieren die Hyperoxid- und Ozonid-Anionen ($2\,O_2^- + 2\,H_2O \longrightarrow O_2 + H_2O_2 + 2\,OH^-$; $4\,O_3^- + 2\,H_2O \longrightarrow 5\,O_2 + 4\,OH^-$), während Peroxid-Anionen unter Protonierung in HO_2^- sowie H_2O_2 übergehen (in alkalischer Lösung sind O_2^- und O_3^- kurze Zeit beständig; O_2H^- zersetzt sind langsam gemäß $2\,O_2H^- \longrightarrow 2\,OH^- + O_2$).

Verwendung. Bezüglich der Verwendung von Natriumperoxid Na_2O_2 vgl. S. 601. Kaliumhyperoxid KO_2 lässt sich wie Na_2O_2 in Atemgeräten als Sauerstoffquelle nutzen ($4\,KO_2 + 2\,CO_2 \longrightarrow 2\,K_2CO_3 + 3\,O_2$; $4\,KO_2 + 2\,H_2O + 4\,CO_2 \longrightarrow 4\,KHCO_3 + 3\,O_2$).

Alkalimetallsuboxide $M_{>2}O$.

Darstellung, Eigenschaften. Durch Abkühlen von Rubidium- bzw. Cäsiumschmelzen, die hellgelbes Rubidium- bzw. orangefarbenes Cäsiumoxid M_2O in unterschiedlich kleinen Mengen enthalten oder durch partielle Oxidation derartiger Schmelzen lassen sich die in Tab. 18.5 aufgeführten, extrem sauerstoff- und wasserempfindlichen Suboxide des Rubidiums bzw. Cäsiums gewinnen (»inverse Salze«). Bei der Oxidation verwandelt sich silberweißes Rb über gelbe, bronze- und kupferfarbene Oxide $Rb_{>6}O$, Rb_6O, $Rb_{4.5}O$ in hellgelbes Rb_2O, goldgelbes Cs über bronzefarbene, violette, blaugrüne und schwarze Oxide Cs_7O, Cs_4O, $Cs_{3.67}O$, $Cs_{3.22}O$, $Cs_{2.78}O$ in orangefarbenes Cs_2O.

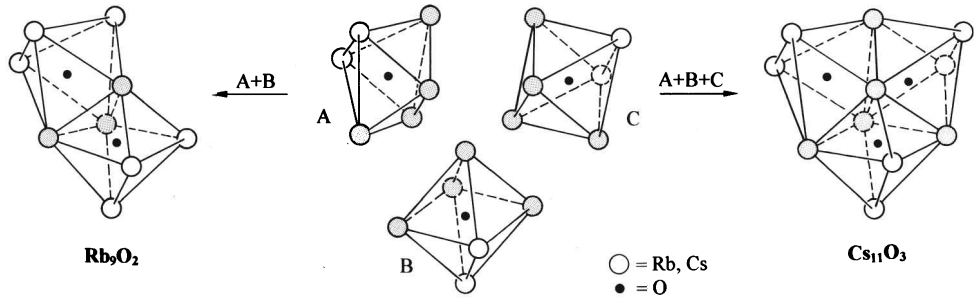


Abb. 18.9 Strukturen von Rb_9O_2 und $Cs_{11}O_3$.

Strukturen. In den Suboxiden Rb_9O_2 und $Cs_{11}O_3$ liegen Packungen aus Rb_9O_2- bzw. $Cs_{11}O_3$-Einheiten (Clustern) vor, wobei letztere gemäß Abb. 18.9 aus zwei flächenverknüpften Rb_6O- bzw. drei flächenverknüpften Cs_6O-Einheiten bestehen (in Abb. 18.9 sind die Atome der gemeinsamen Dreiecksflächen durch Schraffur hervorgehoben; vgl. hierzu die Erdalkalimetallsuboxide, S. 1462). Im Sinne der Formulierung $(Rb^+)_9(O^{2-})_2(e^-)_5$ bzw. $(Cs^+)_{11}(O^{2-})_3(e^-)_5$ liegen überschüssige Elektronen der Alkalimetalle in den Rb_9O_2- und $Cs_{11}O_3$-Kristallen vor und bedingen deren metallischen Glanz und Elektronenleitfähigkeit. Die Alkalimetalle bilden hiernach in Rb_2O_9 bzw. $Cs_{11}O_3$ elektrovalente Bindungen zum Sauerstoff ($KZ_O = 6$; RbO-/CsO-Abstand 2.70/2.75 Å) und zugleich metallische Bindungen zu Alkalimetallen aus (kürzester RbRb/CsCs-Abstand innerhalb der Cluster 3.54/3.67 Å, zwischen den Clustern 4.74/4.79 Å). In den Suboxiden Rb_6O, Cs_7O und Cs_4O sind im Sinne der Formulierungen $2\,Rb_6O \mathrel{\widehat{=}} [Rb_9O_2]Rb_3$, $3\,Cs_7O \mathrel{\widehat{=}} [Cs_{11}O_3]Cs_{10}$ und $3\,Cs_4O \mathrel{\widehat{=}} [Cs_{11}O_3]Cs$ Alkalimetallatome zwischen den Rb_9O_2- bzw. $Cs_{11}O_3$-Clustern eingelagert (es können in Cs-Suboxiden auch Rb-Atome eingelagert sein, vgl. Tab. 18.5). Cs_3O baut sich aus Ketten miteinander über gemeinsame Flächen verknüpfter Cs_6O-Oktaedern auf (jeder Oktaeder ist in Cs_3O über gegenüberliegende, in $Cs_{11}O_3$ über aneinanderstoßende Dreiecksflächen mit benachbarten Oktaedern verknüpft). Die Struktur von Cs_3O leitet damit zur anti-$CdCl_2$-Struktur von Cs_2O über, in welcher Cs_6O-Oktaeder über gemeinsame Kanten zu Schichten verknüpft sind.

2.2.4 Sonstige einfache Alkalimetallverbindungen

Die Alkalimetalle bilden außer mit den Elementen der VII. und VI. Hauptgruppe (»Halogene«, »Chalkogene«) auch mit Elementen der V., IV. und III. Hauptgruppe (»Pentele«, »Tetrele«, »Triele«) viele binäre Verbindungen, die im Zusammenhang mit den Penteliden, Tetreliden und Trieliden bereits besprochen wurden (s. dort). Eingegangen sei hier nun auf die Trialkalimetallpentelide M_3E (M = Li–Cs; E = N–Bi), welche »Alkalimetallsalze« der einfachen Pentelwasserstoffe EH_3 darstellen (vgl. hierzu Alkalimetallsalze der Chalkogenwasserstoffe EH_2 und Halogenwassertoffe EH; S. 701, 493) (s. Abb. 18.10).

Die Verbindungen lassen sich bis auf Na_3N und K_3N aus den Elementen synthetisieren (Rb_3N, Cs_3N, Rb_3P und Cs_3P sind noch unbekannt). Die Nitride Na_3N und K_3N gewinnt man dadurch,

Li_3N	Na_3N	K_3N	–	–	Li_3N-/*anti*-ReO_3-/ZrI_3-Struktur
Li_3P	Na_3P	K_3P	–	–	
Li_3As	Na_3As	K_3As	Rb_3As	Cs_3As	Na_3As-Struktur
Li_3Sb	Na_3Sb	K_3Sb	Rb_3Sb	Cs_3Sb	
Li_3Bi	Na_3Bi	K_3Bi	Rb_3Bi	Cs_3Bi	Li_3Bi-Struktur

Abb. 18.10

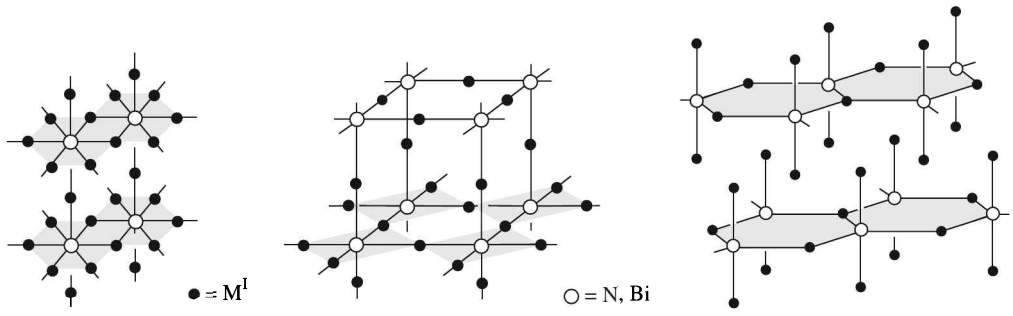


Abb. 18.11 Strukturen von Li_3N, Na_3N, Li_3Bi (● = MI; ○ = P_n).

dass man – in einer Vakuumkammer erzeugte – Alkalimetall- und Stickstoffatome im Verhältnis 1 : 3 an mit flüssigem Stickstoff gekühlten Flächen (beidseitig polierten Saphiren) abscheidet. Die Struktur des oberhalb 90 °C in Na und N_2 zerfallenden Nitrids Na_3N ist dem »anti-ReO_3-Struktur-Typ« zuzuordnen (dreidimensional eckenverknüpfte Na_6N-Oktaeder; N in Oktaedermitte). Sie ist damit verwandt mit der auf S. 1488 behandelten »Li_3N-Struktur«: gemäß Abb. 18.11a und b liegen in Li_3N Schichten kantenverknüpfter hexagonaler Li_8-Bipyramiden ($KZ_N = 8$), in Na_3N mit den größeren Na-Atomen Schichten eckenverknüpfter quadratischer Na_6N-Bipyramiden vor ($KZ_{Na} = 6$), wobei die Schichten über gemeinsame M-Atome der Pyramidenspitze zur dreidimensionalen Raumstruktur verknüpft sind (in beiden Verbindungen verlaufen somit ···M−N−M−N ···-Stränge senkrecht zu den Schichten). Die Struktur des bei −40 °C in eine andere Phase übergehenden und bei −10 °C in K und N_2 zerfallenden Nitrids K_3N ist dem anti-ZrI_3-Typ zuzuordnen (parallel angeordnete Ketten aus *trans*-flächenverknüpften K_6N-Oktaedern; N in Oktaedermitte) Der Na_3N- und K_3N-Bau überrascht durch seine geringe Raumerfüllung und stellt wohl nicht die thermodynamisch stabilste Strukturform der Nitride dar. Energetisch günstiger wäre u. a. die von vielen Nitriden M_3N bevorzugte »Na_3As-Struktur« oder die von einigen Nitriden M_3N eingenommene »Li_3Bi-Struktur« (vgl. Zusammenstellung). Erstere Struktur ist verwandt mit der »CaF_2-Struktur«: die kubischen Lücken einer kubisch-einfachen Packung von Na-Atomen sind jeweils zur Hälfte mit As und Na gefüllt ($KZ_{As} = 8 + 6$). Den auch als »anti-LaF_3-Struktur« beschreibbaren Bau von Li_3Bi gibt Abb. 18.11c wieder: übereinander liegende Schichten miteinander eckenverknüpfter trigonaler Li_5Bi-Bipyramiden ($KZ_{Bi} = 5 + 6$, einschließlich schwacher Kontakte von Bi-Atomen einer Schicht mit jeweils drei Li-Atomen von Pyramidenspitzen der darüber und darunter angeordneten Schicht; letztere sind an den Ecken eines trigonalen Prismas lokalisiert).

2.2.5 Alkalimetallsalze von Oxosäuren

Überblick. Man kennt von den Alkalimetallen – ähnlich wie von den Erdalkalimetallen – sehr viele Salze von Oxosäuren (z. B. Bor-, Kohlen-, Kiesel-, Salpeter-, Phosphor-, Schwefel-, Perchlorsäure). Unter ihnen sollen nachfolgend die technisch wichtigen Natrium- und Kaliumsalze der Schwefel-, Salpeter- und Kohlensäure eingehender besprochen werden.

Die Alkalimetallsalze, deren thermische Stabilität wie die der analogen Erdalkalimetallsalze mit wachsender Ordnungszahl des Metalls zunimmt, sind in Wasser insgesamt viel leichter löslich als entsprechende Erdalkalimetallsalze, wie ein Vergleich der Tab. 17.4 und 17.5 lehrt, welche Löslichkeiten der Fluoride, Hydroxide, Carbonate und Sulfate bei Raumtemperatur wiedergeben. Ersichtlicherweise wächst unter den aufgeführten Salzen die Löslichkeit mit der Ordnungszahl des Alkalimetalls (Unregelmäßigkeiten bei den Sulfaten). Auch sind die Hydrogencarbonate jeweils unlöslicher als die zugehörigen Carbonate.

Natriumsulfat Na_2SO_4.

Vorkommen. Na_2SO_4 kommt in der Natur sowohl in Form großer Lager (z. B. am Kaspischen Meer, in Kanada und in Nevada) als auch gelöst im Meerwasser und in Salzseen vor. Einige wichtige Minerale sind: »Thenardit« Na_2SO_4, »Glauberit« $Na_2Ca(SO_4)_2$, »Astrakanit« (»Blödit«) $Na_2Mg(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, »Glaserit« $K_3Na(SO_4)_2$ und »Vanthofit« $Na_6Mg(SO_4)_4$. Die Gewinnung von Na_2SO_4 durch Abbau natürlicher Vorkommen spielt in einigen Ländern wie Spanien, USA, Russland eine wichtige Rolle.

Zur Darstellung von Na_2SO_4 in der Technik geht man meist von Steinsalz NaCl aus und setzt dieses zwecks Gewinnung von Salzsäure (S. 500) mit Schwefelsäure bei 800 °C um, wobei Natriumsulfat als Nebenprodukt anfällt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 \longrightarrow Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

In Deutschland wurde dieses Verfahren der Na_2SO_4-Gewinnung immer mehr durch die Umsetzung von Natriumchlorid und Magnesiumsulfat (Kieserit) ersetzt:

$$2\,NaCl + MgSO_4 \rightleftharpoons Na_2SO_4 + MgCl_2.$$

Denn in den von der Kaliumchloridgewinnung aus Carnallit oder Hartsalz stammenden Löserückständen (S. 1511) finden sich Natriumchlorid und Magnesiumsulfat. Da das in der Reaktionslösung gebildete Natriumsulfat nur bei tiefen Temperaturen auskristallisiert, führte man den Prozess früher nur im Winter aus.

In großen Mengen fällt Na_2SO_4 nicht nur bei der HCl-Gewinnung, sondern auch bei einer Reihe anderer chemischer Prozesse als Nebenprodukt aus, bei denen im Verfahrensverlauf H_2SO_4 mit NaOH neutralisiert wird, so bei der Herstellung von Natriumdichromat, von Vitamin C, von Ameisensäure, von Resorcin, von Viskosefasern.

Der größte Teil des – durch Umkristallisieren gereinigten – Natriumsulfats geht in wasserfreier Form als »calciniertes Natriumsulfat« Na_2SO_4 in den Handel. In geringem Umfange wird es mit Schwefelsäure in »Natriumhydrogensulfat« $NaHSO_4$ verwandelt, das auch als Zwischenprodukt der $NaCl/H_2SO_4$-Umsetzung ausfällt.

Eigenschaften. Natriumsulfat kristallisiert aus wässeriger Lösung unterhalb von 32.384 °C wasserhaltig als Decahydrat $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ (»Glaubersalz«) in großen, farblosen, monoklinen Prismen, oberhalb von 32.384 °C wasserfrei (Smp. 884 °C) in Form rhombischer Kristalle (»Thenardit«) aus. Oberhalb von 32.384 °C ist also wasserfreies, unterhalb von 32.384 °C wasserhaltiges Natriumsulfat schwerer löslich. Da sich das Hydrat $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ unter Wärmeverbrauch, das wasserfreie Salz dagegen unter Wärmeentwicklung (Hydratbildung) in Wasser löst, nimmt unterhalb des Umwandlungspunktes die Löslichkeit des Natriumsulfats mit steigender Temperatur (rasch) zu, oberhalb dagegen (langsam) ab[14]. Glaubersalz neigt bei keimfreiem Abkühlen heißer gesättigter Lösungen zur Ausbildung übersättigter Lösungen, die bei Zimmertemperatur durch Zugabe eines Impfkristalls unter Wärmeabgabe zur Kristallisation gebracht werden können.

[14] Nach dem Massenwirkungsgesetz zeigt kristallwasserhaltiges Natriumsulfat bei jeder Temperatur einen ganz bestimmten Wasserdampfdruck p_{H_2O}, weil es sich um ein heterogenes System handelt und die Sättigungsdampfdrücke der festen Komponenten dieses Systems konstant sind (vgl. S. 233): $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10\,H_2O$. Bei Zimmertemperatur ist dieser Wasserdampfdruck größer als der normale Wasserdampf-Partialdruck der Luft. Daher gibt Glaubersalz an der Luft Wasser ab, es »verwittert«, wobei die vorher durchsichtigen und wasserhellen Kristalle weiß und kreideartig werden. Umgekehrt nimmt wasserfreies Natriumsulfat flüssiges oder gelöstes Wasser leicht unter Bildung des Decahydrates auf, weshalb es als Trockenmittel für Flüssigkeiten dienen kann. Beim Erwärmen von Glaubersalz steigt der Wasserdampfdruck des obigen Gleichgewichtssystems, bis er bei 32.384 °C den Wasserdampfdruck einer gesättigten Natriumsulfatlösung erreicht. Oberhalb von 32.384 °C bildet sich daher eine – an $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ gesättigte, in Bezug auf Na_2SO_4 übersättigte – Lösung von Natriumsulfat in Wasser: das Glaubersalz schmilzt im eigenen Kristallwasser unter Abscheidung von wasserfreiem Salz. Salze, die in Wasser sehr leicht löslich sind, zeigen einen durch die große Salzkonzentration der Lösung bedingten sehr geringen Wasserdampfdruck über der gesättigten Lösung. Ist dieser Wasserdampfdruck bei Zimmertemperatur geringer als der Partialdruck des Wasserdampfes in der Luft, so kondensiert sich das Wasser der Luft unter Bildung einer gesättigten Lösung: das Salz zerfließt, es ist hygroskopisch.

Verwendung. »Natriumsulfat« Na_2SO_4 (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab) wird in der Glas-, Waschmittel-, Textil-, Zellstoff- und hauptsächlich in der Papierindustrie verwendet (mit heißen alkalischen Na_2SO_4-Lösungen lassen sich die Ligninstoffe aus Holz herauslösen und so die für die Papierherstellung benötigten Cellulosefasern freilegen). Kleinere Mengen Na_2SO_4 dienen zur Herstellung von Farbstoffen, Tierfutter, Chemikalien (z. B. Na_2S) und werden in Färbereien sowie in der Galvanotechnik genutzt. »Natriumhydrogensulfat« findet als schwache Säure in Reinigungsmitteln Verwendung. Ferner dient es als Flussmittel.

Kaliumsulfat K_2SO_4. Zur Darstellung von K_2SO_4 in der Technik geht man von Kaliumchlorid KCl aus, welches mit Magnesiumsulfat (Kieserit) oder mit Schwefelsäure umgesetzt wird. Erstere Reaktion erfolgt in zwei Stufen in der Weise, dass man zunächst durch Umsetzung einer $MgSO_4$-Lösung (vgl. S. 1448) mit Kaliumchlorid $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (»Kalimagnesia«) gewinnt und dieses dann nach Abtrennung von der Lösung und Wiederauflösen in Wasser mit weiterem KCl umsetzt:

$$2\,MgSO_4 \xrightarrow[-\,MgCl_2]{+\,2\,KCl} K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \xrightleftharpoons{\pm 2\,KCl} 2\,K_2SO_4 + 2\,MgCl_2.$$

Eine Darstellung in einem Arbeitsgang ist nicht möglich, da sich dann das Magnesiumchlorid zu stark anreichert, und auf diese Weise das Gleichgewicht der umkehrbaren zweiten Reaktion zu weit nach links verschoben wird. Andererseits kann KCl auch in Öfen bei 700 °C mit Schwefelsäure bzw. einem Gemisch aus Schwefeldioxid, Luft und Wasser ($SO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$) behandelt werden (Verfahrenskopplung mit der HCl-Erzeugung):

$$2\,KCl + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2\,HCl.$$

Eigenschaften. Kaliumsulfat kristallisiert aus wässeriger Lösung wasserfrei in Form rhombischer Prismen, welche bei 1069 °C schmelzen und in Wasser mäßig löslich sind. Beim Lösen in verdünnter Schwefelsäure geht es in Kaliumhydrogensulfat $KHSO_4$ über, das in wasserfreiem Zustande bei 214 °C schmilzt und bei stärkerem Erhitzen unter Abspaltung von Wasser zunächst in Kaliumdisulfat $K_2S_2O_7$ und dann unter Abspaltung von SO_3 wieder in das normale Sulfat K_2SO_4 übergeht (vgl. S. 659):

$$K_2SO_4 \xrightarrow{+\,H_2SO_4} 2\,KHSO_4 \xrightarrow{-\,H_2O} K_2S_2O_7 \xrightarrow{-\,SO_3} K_2SO_4.$$

Verwendung. Sowohl Kalium- als auch Kaliummagnesiumsulfat kommen als Düngemittel in den Handel (vgl. S. 1511).

Natriumnitrat $NaNO_3$.

Vorkommen. Das Natriumnitrat ist das wichtigste in der Natur vorkommende Nitrat. Es findet sich vor allem in Chile und wird daher auch »Chilesalpeter« genannt. Kleinere Lagerstätten kommen in Ägypten, Kleinasien, Kolumbien und Kalifornien vor. Von technischer Bedeutung sind aber nur die chilenischen Vorkommen.

Darstellung. Der rohe Chilesalpeter (»Caliche«) ist meist stark durch Sand und Ton sowie durch andere Salze (vor allem Natriumchlorid, daneben etwas Natrium-, Magnesium- und Calciumsulfat, Kaliumperchlorat und kleine Mengen Calciumiodat) verunreinigt und stellt eine graue oder braune Gesteinsmasse dar. Man gewinnt aus diesem Material das Natriumnitrat durch Auslaugen mit heißem Wasser. Die hierbei entstehende Natriumnitratlösung wird zur Abtrennung des Tonschlamms und des ungelöst gebliebenen Natriumchlorids filtiert und dann in der Kälte zur Kristallisation gebracht. Das gewonnene Natriumnitrat ist 98 %-ig. Die Mutterlaugen enthalten das Iodat und dienen zur Iodgewinnung (S. 487).

In Deutschland wird das Natriumnitrat technisch vorwiegend durch Umsetzung von Soda mit Salpetersäure gewonnen:

$$Na_2CO_3 + 2\,HNO_3 \longrightarrow 2\,NaNO_3 + H_2O + CO_2,$$

indem man die nitrosen Endgase der Ammoniakoxidation (S. 830) in Sodalösung (oder Natronlauge) absorbiert und die dabei entstehende Lösung von Nitrit und Nitrat ($Na_2CO_3 + 2\,NO_2 \longrightarrow NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$) nach dem Ansäuern mit Salpetersäure an der Luft zu einer salpetersauren Nitratlösung oxidiert, welche mit Soda neutralisiert und in Vakuumverdampfern eingedampft wird.

Eigenschaften. Natriumnitrat kristallisiert aus wässeriger Lösung in Form farbloser, würfelähnlicher, mit Kalkspat $CaCO_3$ isomorpher Rhomboeder (»kubischer Salpeter«) aus, welche bei 308 °C schmelzen und sich ab 380 °C zersetzen beginnen ($2\,NaNO_3 \rightleftharpoons 2\,NaNO_2 + O_2$ oder bei 800 °C: $2\,NaNO_3 \rightleftharpoons Na_2O + N_2 + 2\,\frac{1}{2}\,O_2$).In Wasser löst es sich leicht; die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur stark zu.–Verwendung. Der größte Teil des Chilesalpeters diente früher zu Düngezwecken; ein anderer Teil wurde zur Herstellung von Salpetersäure (S. 830) und von Kalisalpeter (s. unten) benutzt. Heute besitzt das Natriumnitrat bei uns nur noch als Düngemittel eine begrenzte Bedeutung (S. 762).

Kaliumnitrat KNO_3. Zur Darstellung von KNO_3 (»Salpeter«) in der Technik geht man wie im Falle der K_2SO_4-Erzeugung von Kaliumchlorid aus, das mit Natriumnitrat unter Bildung des »Konvertsalpeters« umgesetzt wird (von lat. convertere = umwandeln; bei höherer/niedrigerer Temperatur kristallisiert $NaCl/KNO_3$ als solvenslösliche Komponente des »reziproken Salzpaars«[15] aus); darüber hinaus lässt man zur KNO_3-Gewinnung Salpetersäure auf KCl einwirken:

$$KCl + NaNO_3 \rightleftharpoons KNO_3 + NaCl,$$

$$2\,KCl + 2\,HNO_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,KNO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Eigenschaften. Kaliumnitrat kristallisiert aus wässerigen Lösungen wasserfrei in Form rhombischer, kühlend und bitter schmeckender Prismen aus, welche bei 334 °C schmelzen und bei höherem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe in Kaliumnitrit KNO_2 übergehen (S. 834).–Verwendung. KNO_3 findet u. a. als Düngemittel (S. 762, 1511) und als Bestandteil von »Schwarzpulver« (S. 835) Verwendung. Mischungen mit anderen Nitraten dienen als Heizbäder (z. B. 50 % $LiNO_3$/50 % KNO_3: Smp. 125 °C; 7 % $NaNO_3$/40 % $NaNO_2$/53 % KNO_3: Smp. 142 °C).

Natriumcarbonat Na_2CO_3.

Vorkommen. Die »Soda« Na_2CO_3 findet sich in der Natur als »Kristallsoda« $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ (Soda im engeren Sinn), »Thermonatrit« $Na_2CO_3 \cdot H_2O$, »Trona« $Na_3H\,(CO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, »Pirssonit« $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot H_2O$ und »Natrocalcit« $Na_2Ca(CO_3)_2 \cdot 5\,H_2O$. Gewaltige Mengen von Natriumcarbonat kommen vor allem in nordamerikanischen Seen vor, von denen der Mono-Lake (Kalifornien) 90 Millionen und der Owens-Lake (Kalifornien) 50 Millionen t Na_2CO_3 enthält. Noch bedeutender ist der Sodagehalt im Magadi-See (Ostafrika), der auf 200 Millionen t geschätzt wird.

Darstellung. Ein Großteil der Soda wird technisch nach dem so genannten »Ammoniaksoda-Verfahren« (»Solvay-Verfahren«; entwickelt 1860) aus Kochsalz hergestellt. In neuerer Zeit gewinnt daneben die – viel billigere – Förderung von Natursoda in Form von Trona steigende Bedeutung. Nur noch historisches Interesse besitzt das 1790 entwickelte »Leblanc-Verfahren« (Reduktion von $NaCl/H_2SO_4$ mit Kohle zu Na_2S; Umwandlung von Na_2S mit Kalk in Na_2CO_3: $2\,NaCl + CaCO_3 + H_2SO_4 + 2\,C \longrightarrow Na_2CO_3 + CaS + 2\,CO_2 + 2\,HCl$). Bis zum 19. Jahrhundert wurde Na_2CO_3 wie K_2CO_3 aus Pflanzenasche gewonnen.

[15] Unter reziproken Salzpaaren – von reciproco (lat.) = ich bewege hin und her – versteht man ganz allgemein zwei Salzpaare, die sich wechselseitig ineinander umwandeln können.

i **Geschichtliches.** Das erste Patent zur Fällung von $NaHCO_3$ aus NH_4HCO_3 und NaCl wurde 1838 von den Engländern H. G. Dyar und J. Hemming erworben. Unabhängig davon entwickelte der belgische Industrielle Ernest Solvay 1860 das auf dem gleichen Prinzip beruhende Verfahren einer Sodagewinnung, zu dessen Auswertung er 1863 eine Familiengesellschaft (»Solvay & Cie.«) gründete.

Das Solvay-Verfahren besteht im Prinzip darin, dass man Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3 und Kochsalz NaCl, die in wässeriger Lösung die Ionen NH_4^+, HCO_3^-, Na^+ und Cl^- ergeben, gemäß der Schwerlöslichkeit von $NaHCO_3$ (kleinstes Löslichkeitsprodukt) zu Natriumhydrogencarbonat $NaHCO_3$ und Ammoniumchlorid NH_4Cl umsetzt (»reziproke Salzpaare«)[15]:

$$\underset{\text{Salzpaar 1}}{NH_4^+HCO_3^-} + Na^+Cl^- \rightleftharpoons \underset{\text{Salzpaar 2}}{NH_4^+Cl^-} + Na^+HCO_3^-.$$

und das ausfallende Natriumhydrogencarbonat durch Glühen (»Calcinieren«) in Soda (»calcinierte Soda«) überführt (der Name »calcinierte Soda« rührt daher, dass man früher den sich unter H_2O-Abgabe vollziehenden Zerfall beim Verwittern von Kristallsoda rein äußerlich verglich mit dem unter CO_2-Abgabe erfolgenden Zerfall eines Calciumcarbonat-Brockens beim Brennen):

$$2\,NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2.$$

Im Einzelnen verläuft der Prozess so, dass man in eine gesättigte Kochsalzlösung zuerst unter Kühlung Ammoniak und dann bei 50 °C Kohlendioxid einleitet, wobei sich Ammoniak und Kohlensäure zu Ammoniumhydrogencarbonat umsetzen (18.1), das mit dem Natriumchlorid in oben angegebener Weise reagiert (18.2). Das beim Glühen des gebildeten Natriumhydrogencarbonats bei 170–180 °C in Drehtrommeln entstehende Kohlendioxid (18.3) wird immer wieder in den Prozeß zurückgeführt. Den Rest des erforderlichen Kohlendioxids erhält man durch Brennen von Kalkstein bei über 900 °C (18.4). Der hierbei entstehende gebrannte Kalk wird zur Rückgewinnung des Ammoniaks aus dem als Nebenprodukt anfallenden Ammoniumchlorid (18.2) benutzt (18.5). Insgesamt wird somit der Prozess wie folgt geführt:

$$2\,NH_3 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons 2\,NH_4HCO_3 \qquad (18.1)$$

$$2\,NH_4HCO_3 + 2\,NaCl \longrightarrow 2\,NaHCO_3 + 2\,NH_4Cl \qquad (18.2)$$

$$2\,NaHCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \qquad (18.3)$$

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \qquad (18.4)$$

$$2\,NH_4Cl + CaO \longrightarrow 2\,NH_3 + CaCl_2 + H_2O \qquad (18.5)$$

$$2\,NaCl + CaCO_3 \longrightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2. \qquad (18.6)$$

sodass letzten Endes lediglich Kochsalz und Kalkstein zu Soda und Calciumchlorid umgesetzt werden (18.6), ein Vorgang, der sich freiwillig (z. B. bei der Fällung von $CaCl_2$ mit Na_2CO_3 in wässeriger Lösung) nur in umgekehrter Richtung abspielt[16]. Ein Nachteil des Ammoniaksoda-Verfahrens ist der Umstand, dass das ganze Chlor des Natriumchlorids in Form des wertlosen Calciumchlorids verlorengeht.

Eigenschaften. In wasserfreiem Zustande (»calcinierte Soda«) stellt Natriumcarbonat ein weißes, bei 851 °C schmelzendes Pulver der Dichte 2.532 g cm^{-3} dar (MAK-Wert = 2 mg Staub/m^3). In Wasser löst es sich unter starker Erwärmung (Hydratbildung) und mit ausgesprochen alkalischer Reaktion (Basewirkung der starken Anionbase CO_3^{2-}): $CO_3^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$. Wegen dieser stark alkalischen Wirkung war die Soda früher die wichtigste alkalische Verbin-

[16] Theoretisch benötigt das Solvay-Verfahren pro 1000 kg Na_2CO_3 1104 kg NaCl und 943 kg $CaCO_3$ (praktisch: 1500–1550 kg NaCl und 1100–1250 kg $CaCO_3$). Die Sodaindustrie ist der größte Verbraucher an Kalk; ihr Bedarf übersteigt bei weitem den der Bauindustrie und Landwirtschaft zusammengenommen.

dung, bevor man die Natronlauge billig aus NaCl darzustellen lernte. Aus der Lösung kristallisiert unterhalb 32.5 °C das Decahydrat $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ (»Kristallsoda«), das wichtigste Hydrat der Soda, aus. Oberhalb von 32.5 °C geht das Decahydrat in ein Heptahydrat $Na_2CO_3 \cdot 7\,H_2O$, oberhalb von 35.4 °C das Heptahydrat in ein Monohydrat $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ und oberhalb von 107 °C das Monohydrat in die wasserfreie Verbindung Na_2CO_3 über. Die Kristallsoda $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ bildet große, wasserhelle Kristalle (Diche $= 1.45\,g\,cm^{-3}$), welche bei 32.5 °C in ihrem Kristallwasser schmelzen[14].

Leitet man in eine kaltgesättigte wässerige Sodalösung Kohlendioxid ein, so bildet sich in Umkehrung der – namentlich beim Erwärmen (CO_2-Druck bei 60 °C 25 mbar, bei 100 °C 310 mbar), in geringem Maße aber auch schon bei Zimmertemperatur in wässeriger Lösung vor sich gehenden – Zerfallsreaktion (18.3) schwerlösliches Natriumhydrogencarbonat (»Natriumbicarbonat«) $NaHCO_3$. Bei den entsprechenden Calciumverbindungen $CaCO_3$ und $Ca(HCO_3)_2$ liegen die Löslichkeitsverhältnisse gerade umgekehrt, sodass sich beim Einleiten von CO_2 in eine wäßerige $CaCO_3$-Suspension das $CaCO_3$ unter Bildung von $Ca(HCO_3)_2$ auflöst, S. 1468):

$$Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \rightleftharpoons 2\,NaHCO_3.$$

Das Natriumhydrogencarbonat stellt ein weißes Pulver dar, welches sich in Wasser zum Unterschied von Soda mit nur schwach alkalischer Reaktion ($HCO_3^- + HOH \rightleftharpoons HOH + CO_2 + OH^-$) löst. Kocht man eine mit Phenolphthalein versetzte, farblose $NaHCO_3$-Lösung, so färbt sie sich infolge Bildung von Soda (Verschiebung des Gleichgewichts nach links wegen Entweichens von CO_2) rot (Phenolphthalein spricht nur auf die starke Anionbase CO_3^{2-}, nicht auf die schwache Anionbase HCO_3^- an). $NaHCO_3$ bildet Mischkristalle mit Na_2CO_3, z. B.: $Na_2CO_3 \cdot 3\,NaHCO_3$, $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot H_2O$.

Verwendung. »Soda« (Jahresweltproduktion: 50 Megatonnenmaßstab) ist eines der wichtigsten Produkte der chemischen Großindustrie, das wahlweise statt NaOH verwendet wird. Größter Sodaverbraucher ist die Glasindustrie, die etwa 40–50 % der Weltproduktion aufnimmt; es folgen die chemische Industrie, die Seifen- und Waschmittelhersteller sowie die Zellstoff- und Papiererzeuger. Weitere wichtige Einsatzgebiete von Na_2CO_3 liegen in der Textilindustrie, bei der Wasserenthärtung, bei der Entfernung von S und P aus Eisen, der Herstellung von Chemikalien wie Natriumphosphaten, -silicaten, -chromat, -dichromat, -nitrat usw., der Rauchgasentschwefelung. »Natriumhydrogencarbonat« (Weltjahresproduktion: 100 Kilotonnenmaßstab) findet hauptsächlich als Backpulver (im Gemisch z. B. mit saurem Pyrophosphat; Auflockerung des Teiges durch das in der Hitze entwickelte CO_2-Gas), ferner zur Herstellung von Brausepulvern (im Gemisch z. B. mit Weinsäure oder Zitronensäure; Entwicklung von CO_2-Gas beim Auflösen in Wasser) und in der Medizin früher zum Abstumpfen von Magensäure (vgl. S. 500), d. h. zur Beseitigung des »Sodbrennens«, Verwendung (»Bullrichsalz«). Es wird ferner in der Kautschuk-, Chemikalien-, Pharmazie-, Textil-, Papier-, Lederindustrie angewandt und dient auch zur Herstellung von Feuerlöschpulvern (Abgabe von CO_2 in der Hitze) und als Tierfutter. »Sodawasser« enthält keine Soda, sondern stellt eine unter Druck gewonnene Lösung von CO_2 in Wasser dar; der Name rührt daher, dass früher das dazu benötigte CO_2 aus Soda gewonnen wurde.

Kaliumcarbonat K_2CO_3.

Darstellung. Die »Pottasche« K_2CO_3 (vgl. Geschichtliches auf Seite 1496) kann nicht nach einem dem Ammoniaksoda-Verfahren (s. oben) entsprechenden Verfahren aus Kaliumchlorid und Ammoniumhydrogencarbonat ($KCl + NH_4HCO_3 \rightleftharpoons KHCO_3 + NH_4Cl$) gewonnen werden, da das hierbei entstehende Kaliumhydrogencarbonat wesentlich leichter löslich als Natriumhydrogencarbonat ist und daher nicht wie dieses aus der Lösung der beiden reziproken Salzpaare unter dauernder Verschiebung des Gleichgewichts nach rechts ausfällt. Zur Pottaschegewinnung leitet man deshalb in eine elektrolytisch gewonnene, 50 %-ige Kalilauge Kohlendioxid ein (»Carbo-

nisierung von Kalilauge«):

$$2\,KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O.$$

In begrenztem Umfange dienen auch technische Abfallprodukte – z. B. Holzasche, veraschte Melassenschlempe und veraschter »Wollschweiß« von Schafen – zur Gewinnung von Pottasche. – Eigenschaften. Kaliumcarbonat bildet eine weiße, hygroskopische Masse, welche bei 901 °C schmilzt und in Wasser unter Bildung einer alkalisch reagierenden Lösung sehr leicht löslich ist. – Verwendung. Pottasche dient hauptsächlich zur Herstellung von Schmierseifen, von hochwertigen Gläsern (für Linsen, Farbfernseher, Lampen), von Porzellan, Textilien und Pigmenten.

2.2.6 Alkalimetallkomplexe, Alkalimetalle in der Biosphäre

Die Komplexbildungstendenz der einwertigen Alkalimetallkationen nimmt in Richtung Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+ hinsichtlich einzähniger Liganden L ab (vgl. die analogen Verhältnisse im Falle der zweiwertigen Erdalkalimetallkationen, S. 1474). Demgemäß kennt man von Lithium-Kationen eine weit größere Anzahl stabiler Komplexe ML_n^+ (n meist = 4; z. B. $Li(H_2O)_4^+$, $Li(NH_3)_4^+$, $Li(OPPh_3)_4^+$; vgl. bei Lithium) als von den übrigen Alkalimetallkationen. Auch lassen sich die Hydrate von LiX (X = Cl, Br, I) anders als die der übrigen Alkalimetallhalogenide nur unter besonderen Bedingungen ohne partielle Hydrolyse entwässern (möglich bei niedriger Temperatur im Vakuum oder bei hoher Temperatur in Anwesenheit von HX). Geeignete mehrzähnige Liganden können aber auch mit den schwereren Alkalimetallkationen zu erstaunlich stabilen »Chelatkomplexen« (S. 1555, 1567) zusammentreten. So lösen sich Natrium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumsalze entsprechend ihres ionischen Baus zwar in der Regel in Wasser und verwandten Medien, aber nicht in organischen Lösungsmitteln auf. Durch Komplexierung mit geeigneten Chelatliganden lassen sie sich jedoch in organische Phasen überführen. Beispielsweise vermag das salzartige Natriumsalicylat $NaOC_6H_4CHO$ 1 Molekül Salicylaldehyd HOC_6H_4CHO unter Bildung eines in organischen Medien löslichen Chelatkomplexes zu koordinieren (erstmals gewonnen von N. Sidgwick im Jahre 1925) (s. Abb. 18.12).

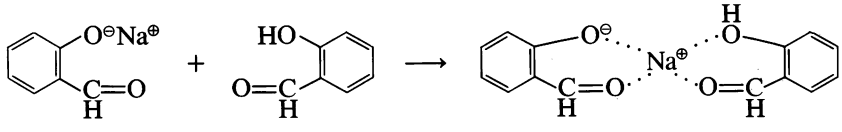


Abb. 18.12

Nachfolgend sollen Komplexe der Alkalimetallkationen mit Wasser, Ammoniak und Makrocyclen etwas eingehender besprochen werden:

Hydrate. Die Alkalimetallsalze MX (X z. B. Cl, $\frac{1}{2}SO_4$, $\frac{1}{3}PO_4$) kristallisieren aus wässeriger Lösung teils wasserfrei, teils wasserhaltig aus. Vielfach lassen sich in letzteren Fällen – je nach den Kristallisationsbedingungen (Temperatur, Konzentration) – sogar mehrere feste Hydrate $MX \cdot n\,H_2O$ eines bestimmten Salzes gewinnen, wobei sich die beobachteten Hydratationszahlen n allerdings von Salz zu Salz ändern können (z. B. $n = 1, 7, 10$ im Falle von $Na_2CO_3 \cdot n\,H_2O$; $n = 2,6$ im Falle von $K_2CO_3 \cdot n\,H_2O$; $n = 1, 7, 10$ im Falle von $Na_2SO_4 \cdot n\,H_2O$; $n = 0$ im Falle von $K_2SO_4 \cdot n\,H_2O$). Die maximale Anzahl n der koordinierten H_2O-Moleküle sinkt – sieht man von den Lithiumsalzen sowie einigen anderen Salzen ab – mit wachsender Ordnungszahl der Alkalimetalle (z. B. $KF \cdot 4\,H_2O$; $RbF \cdot 1\frac{1}{2}\,H_2O$ bzw. $LiCl \cdot 5\,H_2O$; $NaCl \cdot 2\,H_2O$; KCl bzw. $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$; $K_2CO_3 \cdot 6\,H_2O$; $Rb_2CO_3 \cdot 1\frac{1}{2}\,H_2O$).

Wie auf S. 1474 bereits angedeutet wurde, sind die Strukturen fester Hydrate dadurch charakterisiert, dass die Wassermoleküle über Sauerstoff an ein oder mehrere Salzkationen und über Wasserstoff an Salzanionen koordiniert vorliegen. Bei den Alkalimetallsalz-Hydraten

ist meistens der Fall einer Verbrückung zweier M^+-Zentren durch H_2O verwirklicht. So finden sich in der »Kristallsoda« $Na_2CO_3 \cdot 10\,H_2O$ Dimere $[Na(H_2O)_5^+]_2$ aus zwei kantenverknüpften $Na(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Abb. 18.13a), im »Glaubersalz« $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ sowie im »Kaliumfluorid-Tetrahydrat« $KF \cdot 4\,H_2O$ Ketten $[Na(H_2O)_4^+]_x$ aus doppelt kantenverknüpften $M(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Abb. 18.13a; im Glaubersalz sind $2\,H_2O$ an SO_4^{2-} gebunden), in »Lithiumsalz-Trihydraten« $LiX \cdot 3\,H_2O$ mit X z. B. Cl, Br, I, ClO_3, ClO_4, NO_3, BF_4, MnO_4 Ketten $[Li(H_2O)_3^+]_x$ aus doppelt flächenverknüpften $Li(H_2O)_6^+$-Oktaedern (Abb. 18.13c) und in $NaX \cdot 2\,H_2O$ mit X = Cl, Br Schichten aus oktaedrischen $NaX_2(H_2O)_4$-Einheiten mit gemeinsamen Kanten (Abb. 18.13d; ähnlich ist $KF \cdot 2\,H_2O$ gebaut). Die Tendenz zur Ausbildung eckenverknüpfter $M(H_2O)_6^{4+}$-Oktaeder (Abb. 18.13b) ist gering.

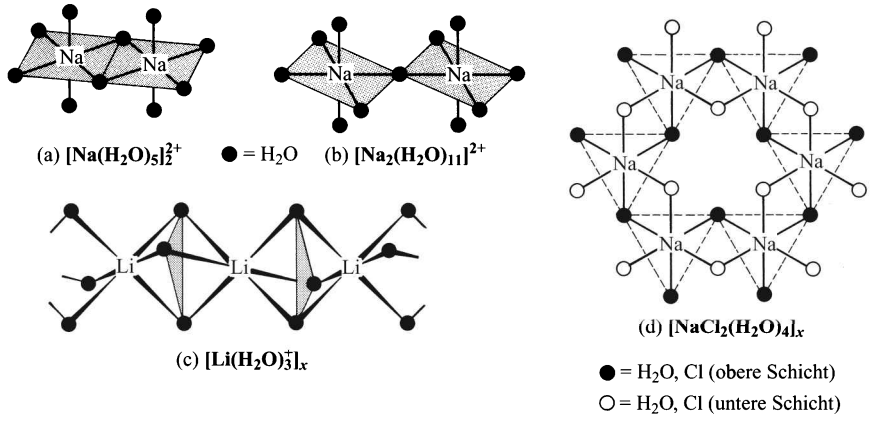


Abb. 18.13 Strukturen von $[Na(H_2O)_5^+]_2$ (a), $[Na_2(H_2O)_{11}^{2+}]$ (b), $[Li(H_2O)_3^+]_x$ (c), $[NaCl_2(H_2O)_4]_x$ (d).

Komplexe mit Makrocyclen. Besonders stabile Chelatkomplexe bilden die Alkalimetallkationen (Entsprechendes gilt für Erdalkalimetallkationen, vgl. S. 1474) mit vielzähnigen cyclischen Kronenethern und mehrcyclischen Cryptanden wie etwa »Benzo-15-Krone-5«, »18-Krone-6«, »Dibenzo-30-Krone-10«, »Crypt-222« (vgl. Abb. 18.15 sowie S. 1557), wie C. J. Pedersen im Jahre 1967 erkannte[17]. Dementsprechend lösen sich Natrium- oder Kaliumsalze wie MF, MCl, MCN, MSCN unter M^+-Komplexbildung glatt in organischen Lösungsmitteln auf, wenn diese 18-Krone-6 oder Crypt-222 enthalten. Hierbei stellen die sphärisch gebauten Alkalimetall-Cryptand-Komplexe (z. B. Abb. 18.15c) gewissermaßen »übergroße und -schwere Alkalimetallkationen«dar (Radius von Crypt-222 ca. 5 Å), die aufgrund ihrer geringen Oberflächenladungsdichte nur außerordentlich schwache Wechselbeziehungen mit Anionen oder Lösungsmittelmolekülen eingehen.

Die Addukte aus Alkalimetallkationen (bzw. anderen Kationen) und vielzähnigen monocyclischen Donatoren nehmen – je nach der relativen Größe des Kations und des Donatoreninnenraums – unterschiedliche Komplexstrukturen ein. So kann das Kation vom Makrocyclus umgeben (Abb. 18.14a), teilweise eingehüllt (Abb. 18.14b) oder tennisballnahtartig eingeschlossen

[17] Man teilt die zur Koordinierung von Kationen genutzten vielzähnigen Makrocyclen in monocyclische Coronanden (z. B. mit O-, S-, NR-, PR-, AsR-, CHO-Ringgliedern als Donatoren; enthält der Ring nur O-Donatoren, so spricht man von »Kronenethern«) und mehrcyclische Cryptanden (Ringdonatoren wie oben; Brückenkopfatome meist N). Die ebenfalls zur Kationkomplexierung genutzten vielzähnigen Kettenmoleküle nennt man Podanden. Sie sind formal Produkte einer Ringöffnung in Coronanden (»einarmige Podanden«) und Cryptanden (»mehrarmige Podanden«; die »Podandenarme« gehen von einem Brückenkopfatom oder -atomring wie N oder C_6 aus; vielarmige Podanden wie etwa das Benzolderivat $C_6(CH_2SCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3)_6$ bezeichnet man auch als »Octopus«- bzw. »Tintenfisch-Moleküle«). Die Komplexstabilitätskonstanten liegen im Falle von Podanden/Coronanden/Cryptanden im Bereich 10^2–10^4/10^4–10^6/10^6–10^8 (jeweils bezogen auf den für das Kation passenden Coronanden bzw. Cryptanden).

(Abb. 18.14c) sein; auch liegt der Macrocyclus vielfach einseitig (Abb. 18.14d) oder doppelseitig auf dem Kation (sehr große cyclische Donatoren vermögen zudem gleich zwei Kationen zu umschließen).



Abb. 18.14

Die Komplexstabilität hängt wesentlich von der richtigen Größe des »Lochs« im Kronenether oder Cryptanden für die Alkalimetallkationen ab. So sind etwa K^+-Komplexe mit 18-Krone-6-$(CH_2CH_2O)_6$ (vgl. Abb. 18.15b) besonders stabil, weil das Kaliumkation ($r = 1.52$ Å für KZ = 6) unter den Alkalimetallen am besten in den Kronenetherinnenraum ($r = 1.3$ bis 1.6 Å) paßt. In analoger Weise bilden das Lithiumkation ($r = 0.73$ Å für KZ = 4) mit 12-Krone-4 $(CH_2CH_2O)_4$ ($r = 0.6$–0.75 Å), das Natriumkation ($r = 1.14$ Å für KZ = 5) mit 15-Krone-5 $(CH_2CH_2O)_5$ ($r = 0.85$–1.1 Å) und das Rubidium- sowie Cäsiumkation ($r = 1.70/1.84$ Å für KZ = 7) mit 21-Krone-7 $(CH_2CH_2O)_7$ ($r = 1.7$–2.15 Å) starke Komplexe (vgl. die stabilen Porphinkomplexe des zu Li^+ im Verhältnis der Schrägbeziehung stehenden Mg^{2+}; S. 1485). Während 18-Krone-6 das K^+-Ion gemäß (Abb. 18.15a) umgibt (hexagonal-planare Koordination mit O-Atomen; $KZ_K = 6$), wird das kleinere Na^+-Ion in $[Na(H_2O)(18\text{-Krone-6})]^+$ gemäß (Abb. 18.15b) vom Kronenether teilweise eingehüllt ($KZ_{Na} = 7$), während die größeren Rb^+- und Cs^+-Ionen in $[M(SCN)(18\text{-Krone-6})]_2$ gemäß (Abb. 18.15d) außerhalb von 18-Krone-6 angeordnet sind (die M(SCN)(18-Krone-6)-Einheiten bilden Dimere mit je zwei brückenständigen SCN-Gruppen; $KZ_M = 8$). In analoger Weise liegt Na^+ im Komplex $[Na(H_2O)(\text{Benzo-15-Krone-5})]^+$ außerhalb des Kronenethers (vgl. Abb. 18.15a; pentagonal-pyramidale Na-Koordination; $KZ_{Na} = 6$). Das in den Innenraum von Benzo-15-Krone-5 schlechter passende K^+-Ion koordiniert gemäß (Abb. 18.15e) sogar 2 Kronenethermoleküle: $[K(\text{Benzo-15-Krone-5})_2]^+$. Einen sehr stabilen Komplex bildet ferner das Rb^+-Ion mit Crypt-222 (vgl. Abb. 18.15c) und das K^+-Ion mit Dibenzo-30-Krone-10 (Abb. 18.15e). In beiden Fällen sind die Kationen vom Makrocyclus eingehüllt (in letzterem Falle gemäß Abb. 18.15c), wobei Rb^+ achtfach von N und O (trigonal-prismatisch mit überkappten Dreiecksflächen), K^+ zehnfach von O koordiniert ist ($KZ_{Rb} = 8$; $KZ_K = 10$). Das H^+-Ion ist in $[H(Adz)]^+$ (Abb. 18.15f) durch den Cryptanden Adamanzon Adz so stark gebunden, dass selbst Salze $[H(Adz)]^+Na^-$ mit »inversem Natriumhydrid« (= »Hydrogennatrid«) ($Na^+H^- \longrightarrow Na^-H^+$) isolierbar werden (gewinnbar der blauen Verbindung etwa nach $AdzH^+HOCH_2CO_2^- + 3\,Na \longrightarrow AdzH^+Na^- + NaOCH_2CO_2Na + \frac{1}{2}\,H_2$).

Man verwendet Komplexe mit Kronenethern und Cryptanden in zunehmendem Maße für Lösungsmittelextraktionen, Phasentransferkatalysen, Stabilisierung ungewöhnlicher Oxidationsstufen (vgl. Bildung von $Na(18\text{-Krone-6})^+\,Na^-$; S. 1505), Beeinflussung des Ablaufs chemischer Reaktionen (Steigerung der Nucleophilität von Anionen durch Komplexierung der Kationen, Begünstigung von Eliminierungen, »Freilegen« von Carbanionen und anderen basischen Anionen).

Natrium und Kalium in der Biosphäre. Von großer Bedeutung sind ferner Komplexe der Na^+- und K^+-Ionen mit »Proteinen« und »Enzymen«, welche in lebenden Organismen biologische Funktionen z. B. im Zusammenhang mit dem Kationen-Transport durch Zellmembranen, mit der Stabilisierung von Strukturen biologisch wirksamer Substanzen sowie mit der Aktivierung von Enzymen haben. Hierbei können Alkalimetallkronenether und -Cryptand-Komplexe als Modell für das Studium der betreffenden biochemischen Prozesse dienen. Besonders geeignet sind hierfür naturgemäß Alkalimetall- (und auch Erdalkalimetall-) Komplexe mit Poly-

peptiden als vielzähnigen Makrocyclen. Beispielsweise bildet das aus Streptomyces fulvissimus isolierbare, farblose, bei 187 °C schmelzende Cyclodepsipeptid-Antibiotikum »Valinomycin« (Abb. 18.15d, außen) mit K^+-Ionen einen stabilen Komplex (Abb. 18.15d, innen), in welchem der Valinomycinring das Kalium so umgibt, dass das Kation oktaedrisch von sechs Carbonyl-Sauerstoffatomen koordiniert wird. Valinomycin vermag als »Ionophor«[18] zu wirken und bindet ähnlich den Zellmembran-durchspannenden Proteinen (»Kalium-Natrium-ATP-asen«) in menschlichen und tierischen Zellen, welche K^+- und Na^+-Ionen in Gegenrichtung transportieren (»Kalium-Natrium-Pumpe«)[19] K^+-Ionen bei Raumtemperatur wesentlich stärker (rund 10^4-mal), bei 0 °C etwas stärker (2-mal) als Na^+-Ionen.

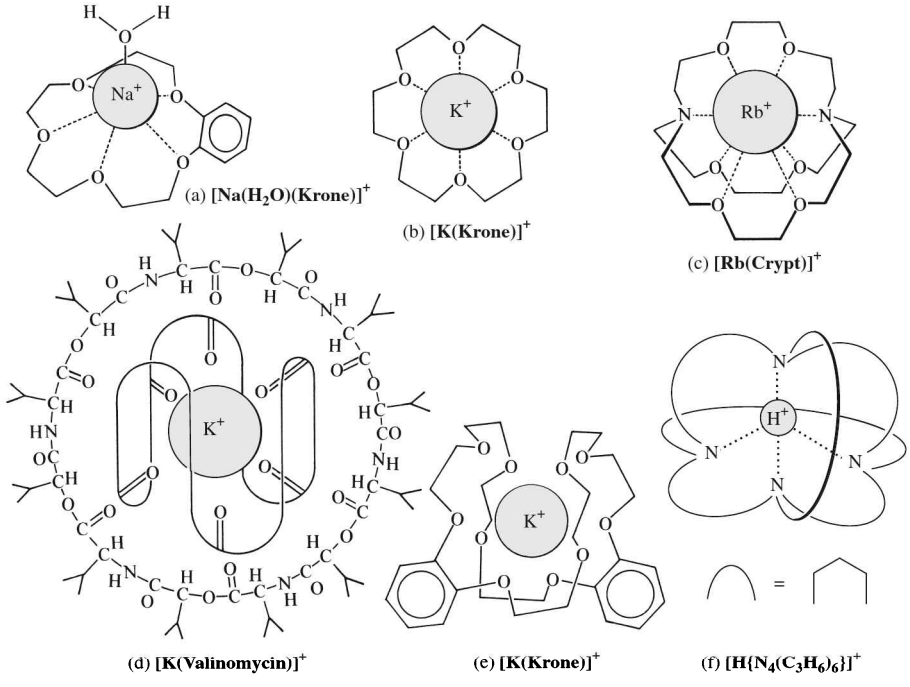


Abb. 18.15 Alkalimetallkomplexe mit Makrocyclen: a) $[Na(H_2O)(Benzo\text{-}15\text{-}Krone\text{-}5)]^+$; b) $[K(18\text{-}Krone\text{-}6)]^+$, c) $[Rb(Crypt\text{-}222)]^+$; d) außen: Konstitution von Valinomycin; innen: $[K(Valinomycin)]^+$ (das Cyclopeptid ist durch eine Linie angedeutet); e) $[K(Dibenzo\text{-}30\text{-}Krone\text{-}10)]^+$; f) Adamanzanium $[H(Adz)]^+$.

[18] Als »Ionophore« (vom griech. pherein bzw. phorein = tragen; Ionophore = Ionenträger) bezeichnet man Makrocyclen, welche den Ionentransport durch sonst für Ionen undurchlässige biologische Membranen besorgen. Zu den natürlich vorkommenden Ionophoren zählen Makrolide, Peptid-Antibiotica (z. B. Valinomycin, Nonactin, Enniatine), Polyether-Antibiotica (z. B. Lasalocid, Monensin, Nigericin, Salinomycin) und Siderochrome. Das gegen Tuberkulose-Erreger und als Phosphorylierungs-Entkoppler wirkende Valinomycin bildet einen 36gliedrigen Ring (vgl. Abb. 18.15d, außen), der aus kondensierten Molekülen L- und D-Valin $H_2N{-}{}^*CH\mathit{i}Pr{-}COOH$ (6 Moleküle) sowie D-α-Hydroxyisovaleriansäure $HO{-}{}^*CH\mathit{i}Pr{-}COOH$ und L-Milchsäure $HO{-}{}^*CHMe{-}COOH$ (jeweils 3 Moleküle = insgesamt 12-Moleküle) besteht.

[19] Die durch den Energielieferanten Adenosintriphosphat ATP (S. 924) betriebene »Kalium-Natrium-Pumpe« (bestehend aus 2 größeren α- und 2 kleineren β-Untereinheiten) bewirkt unter hydrolytischer Spaltung von ATP in ADP (Mg^{2+} als Aktivator; Verbrauch von ca. $\frac{1}{3}$ des zellulären Energieumsatzes) den Transport von 3 Na^+-Ionen aus und 2 K^+-Ionen in das Zellinnere. Das K^+- und Na^+-Potential an den Zellmembranen bildet seinerseits die energetische Voraussetzung für den aktiven Transport von Nährstoffen durch die Membranen und für die Reizung von Muskel- und Nervenzellen (vgl. Lehrbücher der Biochemie). Die Nervenleitung ist hierbei mit einer Öffnung von Ionenkanälen in der Zellmembran einer Nervenzelle und einem K^+-/Na^+-Ionenausgleich verbunden, wobei die plötzliche Änderung des Membranpotentials zur Öffnung der Ionenkanäle der benachbarten Nervenzelle führt usf. Die Ionenpumpen stellen jeweils nach der Zellreizung wieder rasch den Normalzustand her.

Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak (vgl. [4]). In flüssigem Ammoniak lösen sich nicht nur eine Reihe von Alkalimetallsalzen MX, sondern – unter starker Volumenvergrößerung des flüssigen Ammoniaks – auch die Alkalimetalle M unter Bildung von »Ammoniakaten« sowohl der »Alkalimetallkationen« M^+ wie der zugehörigen »Anionen« X^- im Falle von MX bzw. e^- im Falle von M (vgl. S. 756)[20] . Die Löslichkeit von M in fl. NH_3 ist erstaunlich hoch und beträgt im Falle von Lithium/Natrium/Kalium/Rubidium/Cäsium pro Mol Ammoniak bei −50 °C 0.27/0.19/0.20/∼ 0.3/0.43 mol (in analoger Weise lösen sich Calcium, Strontium, Barium, Radium, Europium und Ytterbium in flüssigem NH_3). Die Alkalimetalllösungen sind im verdünnten Zustande blau, im konzentrierten metallisch-bronzefarben; sie leiten den elektrischen Strom mehr oder minder gut und weisen in Abhängigkeit von der Konzentration starken bis verschwindenden Paramagnetismus auf.

Physikalische Eigenschaften. In sehr »verdünnten Ammoniak-Lösungen« verhalten sich die aus den Alkalimetallen gebildeten Kationen $M(NH_3)_n^+$ (Abb. 18.16a) und »Anionen« $e(NH_3)_m^-$ (Abb. 18.16b) wie freie Ionen. Die Elektronen e^- bedingen hierbei aufgrund ihrer beachtlichen Radien (3.00–3.40 Å) die vergleichsweise geringe Dichte der NH_3-Lösungen, aufgrund ihrer Anregbarkeit durch Licht im Wellenlängenbereich um 1500 nm (sehr breite Absorptionsbande) die leuchtend blaue Lösungsfarbe, aufgrund ihrer hohen Beweglichkeit die große elektrische Leitfähigkeit der Lösungen (größer als die wässeriger Salzlösungen) und aufgrund des Elektronenspins den Paramagnetismus der Lösungen. Mit wachsender »Lösungskonzentrierung« treten die freien Ionen unter Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit der Lösungen zunächst zu Ionenpaaren (Abb. 18.16c) zusammen, welche ihrerseits ein weiteres solvatisiertes Elektron unter Bildung des Anions (Abb. 18.16d) oder ein weiteres Ionenpaar unter Bildung des Dimeren (Abb. 18.16e) aufnehmen können (die Paarung der Elektronenspins führt in letzteren Fällen zu einer Abnahme des Paramagnetismus).

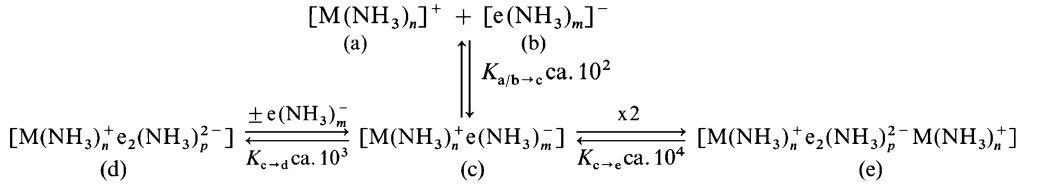


Abb. 18.16

Sehr »konzentrierte Ammoniaklösungen« der Alkalimetalle verhalten sich schließlich wie flüssige Metalle. Demgemäß steigt die elektrische Leitfähigkeit und der Paramagnetismus im Bereich sehr hoher Alkalimetallkonzentrationen wieder an. Aus konzentrierten Lösungen von Lithium in flüssigem Ammoniak lässt sich bei tiefen Temperaturen $Li(NH_3)_4$ auskristallisieren (kubisch-innenzentrierte Packung der $Li(NH_3)_4$-Einheiten mit tetraedrischem Li). Das feste Ammoniakat weist gemäß der Formulierung $Li(NH_3)_4(e^-)$ freie Elektronen im Kristall auf, welche den metallischen Glanz und die elektrische Leitfähigkeit der Verbindung bedingen. Es lassen sich auch Hexaammoniakate $M(NH_3)_6$ mit M = Ca, Sr, Ba, Eu, Yb isolieren (oktaedrisches M).

[20] Die blauen bis bronzefarbenen, stark reduzierend wirkenden Lösungen von Alkalimetallen in fl. NH_3 wurden erstmals von H. Davy im Jahre 1807 beobachtet und von T. Weyl im Jahre 1863 »wiederentdeckt«. In geringerem Ausmaße vermögen auch organische Amine, Hexamethylphosphorsäuretriamid $PO(NMe_2)_3$ und selbst extrem reines Wasser Alkalimetalle ohne Wasserstoffentwicklung unter Blaufärbung zu lösen. Die schwereren Alkalimetalle lösen sich zudem geringfügig in Ethern wie Tetrahydrofuran THF oder Ethylenglykoldimethylether $MeOCH_2CH_2OMe$, besser in Kronenethern (vgl. Bildung von $Na(18\text{-Krone-6})^+Na^-$, S. 1505). In Anwesenheit von Aromaten wie Biphenyl, Naphthalin, Anthracen nimmt THF vergleichsweise viel Alkalimetall unter Bildung negativ geladener Aromaten (z. B. grünes Naphthalenid $C_{10}H_8^-$, vgl. S. 1528) auf, die ihrerseits zur Reduktion anorganischer und organischer Verbindungen genutzt werden (z. B. $SiCl_4 \longrightarrow Si$; $MCl_n \longrightarrow M(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_3$ mit MCl_n u. a. VCl_3, $CrCl_3$, $MoCl_5$, WCl_6 in Anwesenheit von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$).

Chemische Eigenschaften. In reinem flüssigen Ammoniak schreitet die Zersetzung der Alkalimetalllösungen in Abwesenheit von Wasser und Sauerstoff nur äußerst langsam voran. Eine Reihe von Übergangsmetallen (z. B. Fe^{2+}) katalysiert jedoch die summarisch nach $M + NH_3 \longrightarrow MNH_2 + \frac{1}{2} H_2$ erfolgende Zerfallsreaktion. – Besonders charakteristisch für Alkalimetall-Ammoniak-Lösungen ist ihre hohe Reduktionskraft. Demgemäß lassen sich mit ihrer Hilfe Komplexe mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen gewinnen (z. B. $Ni(CN)_4^{2-} \longrightarrow Ni(CN)_4^{4-}$; $Pt(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow Pt(NH_3)_4$), π-Bindungen reduzieren (z. B. $O_2 \longrightarrow O_2^- \longrightarrow O_2^{2-}$; $RCH{=}CH_2 \longrightarrow RHC{-}CH_2^{2-}$; $RN{=}O \longrightarrow RN{-}O^{2-}$, Naphthalin $C_{10}H_8 \longrightarrow C_{10}H_8^-$) und σ-Bindungen spalten (z. B. $GeH_4 + e^- \longrightarrow GeH_3^- + \frac{1}{2} H_2$; $R_3SnX + 2\,e^- \longrightarrow R_3Sn + X^- + e^- \longrightarrow R_3Sn^- + X^-$).

Lösungen von Alkalimetallen in Zeolithen. Ähnlich wie in Ammoniak existieren in dehydratisierten Alkalimetallzeolithen »Insel-Anionen« M^- (z. B. Na^-) bzw. »Clusterkationen« M_4^{3+} (z. B. Na_4^{3+}, K_4^{3+}) bzw. M_4^{2+} (z. B. Cs_4^{2+}).

2.3 Organische Verbindungen der Alkalimetalle

Darstellung. Die organischen Verbindungen der schwereren Alkalimetalle spielen eine weit geringere Rolle als die des Lithiums (S. 1489). Ihre Darstellung kann analog der des Lithiums durch Reaktion der fein dispergierten Metalle mit Organylhalogeniden RX (»Direktverfahren«) bzw. mit Quecksilberdiorganylen (»Transmetallierung«) in gesättigten Kohlenwasserstoffen erfolgen:

$$2\,M \xrightarrow[\text{Direktverfahren}]{+\,RX;\ -MX} MR; \quad 2\,M \xrightarrow[\text{Transmetallierung}]{+\,HgR_2;\ -Hg} 2\,MR.$$

Darüber hinaus lassen sich protonenaktive Kohlenwasserstoffe RH wie Cyclopentadien C_5H_6, aromatische Kohlenwasserstoffe ArH wie Naphthalin $C_{10}H_8$ sowie einige ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Cäsium addiert sich sogar an Ethylen) in geeigneten Reaktionsmedien (z. B. Tetrahydrofuran, Dimethylethylenglykol im Falle von ArH) unter Metall/Wasserstoffaustausch (»Direktmetallierung«) bzw. unter Anlagerung der Alkalimetalle (»Metalladdition«) in alkalimetallorganische Verbindungen verwandeln:

$$HR \xrightarrow[\text{Direktmetall.}]{+\,M;\ -\frac{1}{2} H_2} MR; \quad ArH \xrightarrow[\text{Metalladd.}]{+\,M} M^+ArH^- \xrightarrow[\text{Metalladd.}]{+\,M} 2\,M^+ArH^{2-}.$$

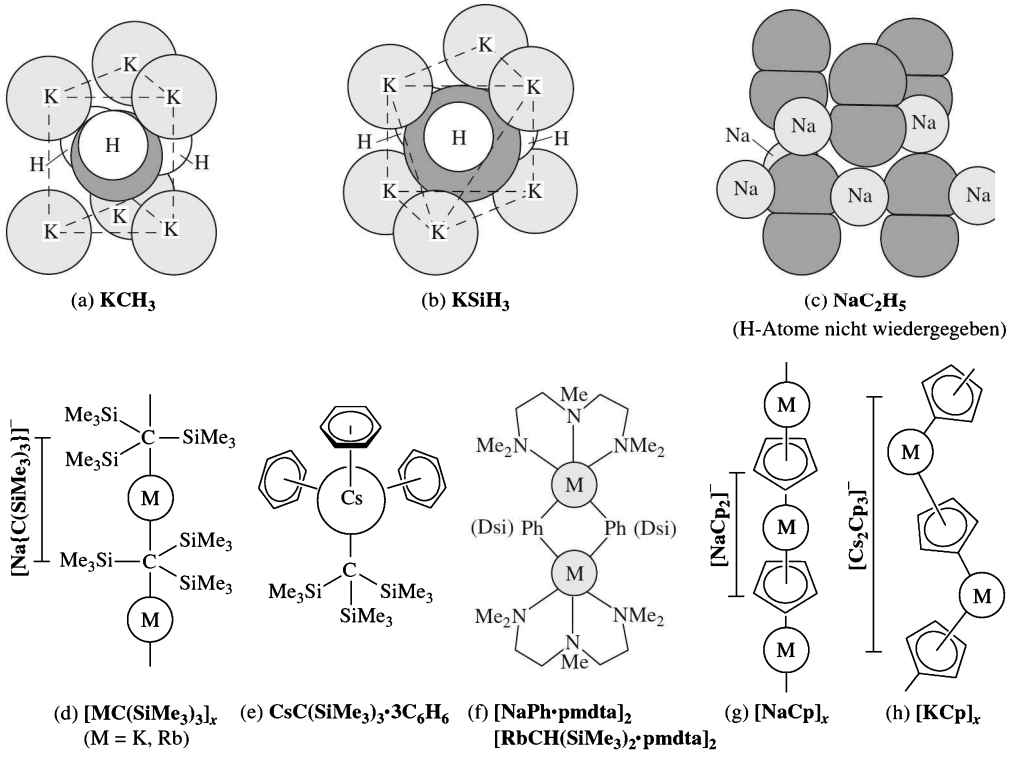
Schließlich erhält man Alkalimetallorganyle in doppelten Umsetzungen durch Zusammengeben etherischer Lösungen von Lithiumorganylen und Alkalimetall-tert-butylaten (»Metallaustausch«), z. B. $LiCH_3 + MO\mathit{t}Bu \longrightarrow LiO\mathit{t}Bu + MCH_3$ (unlöslich im Falle M = Na, K, Rb, Cs).

Eigenschaften. Aufgrund ihres salzartigen Baus (s. unten) stellen die organischen Verbindungen der schwereren Alkalimetalle nicht unzersetzt schmelzende, in Kohlenwasserstoffen meist unlösliche, extrem reaktive Feststoffe dar, die sich an der Luft von selbst entzünden und praktisch alle wasserstoffhaltigen Lösungsmittel (selbst Kohlenwasserstoffe) mehr oder minder rasch deprotonieren (man beobachtet sogar Eigendeprotonierung, z. B. $2\,NaC_2H_5 \longrightarrow Na_2C_2H_4 + C_2H_6$). Sie lassen sich insgesamt weit schlechter als die weniger reaktiven Lithiumorganyle handhaben. Etwas leichter handhabbar sind allenfalls die Alkalimetallderivate von protonenaktiveren Kohlenwasserstoffen wie Acetylen C_2H_2, Triphenylmethan Ph_3CH, Cyclopentadien C_5H_6, ferner die Alkalimetalladdukte an aromatische und andere ungesättigte Verbindungen wie Naphthalin $C_{10}H_8$, Phenanthren $C_{14}H_{10}$, Diphenyl $C_6H_5{-}C_6H_5$, Tetraphenylethylen $Ph_2C{=}CPh_2$, Diphenylacetylen $PhC{\equiv}CPh$, die in der Regel mesomeriestabilisierte Organylanionen enthalten. Auch wirken sie weniger stark deprotonierend und sind demgemäß in Kohlenwasserstoffen oder Ethern wie Tetrahydrofuran haltbar.

Strukturen. Die MC-Bindungen der organischen Verbindungen von schwereren Alkalimetallen sind dominant heterovalent, weshalb den betreffenden Metallorganylen M^+R^- – wie übrigens auch den verwandten Metallsilylen $M^+SiR_3^-$ und -germylen $M^+GeR_3^-$ – vielfach eine dreidimensionale Salzstruktur zukommt. So kristallisieren etwa die Organyl-Verbindungen »Methylkalium«, »-rubidium« und »-cäsium« MCH_3 mit der »Nickelarsenid-Struktur« (M^+ oktaedrisch von CH_3^- und CH_3^- trigonal-prismatisch von M^+ umgeben) und die entsprechenden Silyle $MSiH_3$ und Germyle $MGeH_3$ mit der »Natriumchlorid-Struktur« (M^+ bzw. EH_3^- oktaedrisch von EH_3^- bzw. M^+ koordiniert; $CsGeH_3$ besitzt TlI-Struktur). Die mit NH_3, PH_3 und AsH_3 sowie H_3O^+, H_3S^+ und H_3Se^+ isovalenzelektronischen Anionen CH_3^-, SiH_3^-, GeH_3^- sind wie erstere Gruppen pyramidal gebaut (Winkel HCH/HSiH/HGeH = 108.6/ ≈ 94/ ≈ 92.5°; zum Vergleich Winkel HNH/HPH/HAsH = 106.8/93.5/92.0°). Der Grund für die unterschiedliche Koordination der CH_3-Gruppen einerseits und SiH_3-/GeH_3-Gruppen andererseits mit sechs Alkalimetallkationen (trigonal-prismatisch bzw. oktaedrisch) rührt offensichtlich von der ausgeprägten trigonalen Gestalt der kleinen Methylgruppen und der mehr kugelförmigen Gestalt der großen Silyl- und Germylgruppen: erstere erlaubt eine dichtere Ionenpackung bei einer Struktur vom NiAs-Typ (vgl. Abb. 18.17a), letztere eine elektrostatisch ausgewogenere Ionenpackung bei einer Struktur vom NaCl-Typ (vgl. Abb. 18.17b). Die Struktur von »Methylnatrium« $NaCH_3$ weist sowohl Strukturelemente von »Methyllithium« $LiCH_3$ als auch solche der besprochenen schwereren Alkalimetallmethyle auf: die Hälfte der Na^+- und CH_3^--Ionen bilden – zu parallelen Ketten aufgereihte – Tetramere $(NaCH_3)_4$, die andere Hälfte der Ionen liegt zwischen den in zwei Raumrichtungen orientierten Kettenscharen. »Ethylnatrium« NaC_2H_5 bevorzugt andererseits eine Struktur aus Doppelschichten, wobei sich die Außenseiten aus parallel nebeneinander angeordneten, senkrecht stehenden Ethylgruppen aufbauen, deren ins Innere gerichtete CH_2-Gruppen jeweils von vier Na^+-Ionen trigonal-pyramidal koordiniert sind (Abb. 18.17c). »Natrium-« bzw. »Kaliumhydrogenacetylenid« MC_2H bilden analog NaC_2H_5 Doppelschichten (quadratische anstatt der trigonalen C_2-Packung in NaC_2H_5; jedes C-Atom ist quadratisch-pyramidal von 5 M^+-Ionen umgeben).

»Tris(trimethylsilyl)methylkalium« $KC(SiMe_3)_3$ und »-rubidium« $RbC(SiMe_3)_3$ (Trisylalkalimetalle ≙ MTsi) kristallieren aus Benzol lösungsmittelfrei in Form linearer parallel zueinander angeordneten Ketten, in denen sich M^+ und planare $C(SiMe_3)_3^-$-Ionen abwechseln (Abb. 18.17d) und agostische Kräfte zwischen den Ketten wirksam sind. Hiernach erniedrigt sich mit wachsender Raumerfüllung von R in $[MR]_x$ die Dimensionalität der polymeren Alkalimetallorganyle ($[KCH_3]_x$/$[NaC_2H_5]_x$ bzw. $[MC_2H]_x$/$[KC(SiMe_3)_3]_x$: 3-/2-/1-dimensional). Durch Addition von Donoren an das Alkalimetallion von MR lassen sich die Polymeren weiter in »0-dimensionale« Oligomere aufspalten. So kristallisiert »Tris(trimethylsilyl)-methylcäsium« $CsC(SiMe_3)_3$ aus Benzol lösungsmittelhaltig in Form von Benzoladdukten der Monomeren aus (Abb. 18.17e). Auch liegen die pmdta-Addukte NaPh(pmdta) und $RbCH(SiMe_3)_2$(pmdta) von »Phenylnatrium« und Disilylrubidium $RbCH(SiMe_3)_2$ analog LiPh(tmeda) (vgl. Abb 18.5i) in Form von Dimeren vor (pmdta = $(Me_2NCH_2CH_2)_2NMe$; $KZ_{Na} = 5$ anstelle $KZ_{Li} = 4$ in der Lithiumverbindung; vgl. Abb. 18.17f). Als Donoren können auch die Organylanionen wirken. So wurde mit $[NaTsi_2]^-$ (Tsi = $C(SiMe_3)_3$) erstmals ein »Dialkylnatrat« – isoelektronisch mit $MgTsi_2$ (S. 1452) – gewonnen (vgl. den markierten Ausschnitt in Abb. 18.17d).

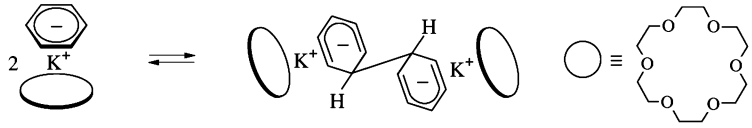
Unter den Cyclopentadienyl-Verbindungen bildet »Natriumcyclopentadienid« $[NaCp]_x$ lineare, »Kaliumcyclopentadienid« $[KCp]_x$ zickzack-gewinkelte, nebeneinander angeordnete Ketten, in welchen sich M^+- und $C_5H_5^-$-Ionen abwechseln und agostische Kräfte zwischen den Ketten wirken. $[RbCp]_x$ und $[CsCp]_x$ sind wohl analog $[KCp]_x$ gebaut. Durch Addition von Cp^- lassen sich die Ketten aufspalten, z. B. unter Bildung des »Natrocens« (»Sodocens«) $NaCp_2^-$ bzw. des Tripeldecker-Anions $Cs_2Cp_3^-$ (vgl. markierte Ausschnitte in Abb. 18.17g und h; die $Cs_2Cp_3^-$-Ionen sind über zwischenmolekulare Wechselwirkungen zu Schichten verknüpft). Erwähnt sei auch das Tetrahydrofuranaddukt $(THF)_3KC_5(CH_2Ph)_5$ des monomeren »Kaliumpentabenzylcy-



(a) KCH_3 (b) $KSiH_3$ (c) NaC_2H_5 (H-Atome nicht wiedergegeben)

(d) $[MC(SiMe_3)_3]_x$ (M = K, Rb) (e) $CsC(SiMe_3)_3 \cdot 3C_6H_6$ (f) $[NaPh \cdot pmdta]_2$ $[RbCH(SiMe_3)_2 \cdot pmdta]_2$ (g) $[NaCp]_x$ (h) $[KCp]_x$

Abb. 18.17 Strukturen (Kalotten- und Valenzstrichmodelle) von Alkalimetallorganylen: a) Methylkalium. – b) Silylkalium. – c) Ethylnatrium. – d) Trisylkalium und -rubidium sowie Ditrisylnatrat. – e) Tribenzoladdukte von Trisylcäsium. – f) Donoraddukte von Phenylnatrium und Disilylrubidium. – g) Cyclopentadienylnatrium sowie Dicyclopentadienylnatrat. – h) Cyclopentadienylkalium und Tricyclopentadienyldicäsat.



(a) $[K(C_6H_6)(Krone)]$ (b) $[K(C_6H_6)(Krone)]_2$

Abb. 18.18

clopentadienids« $KC_5(CH_2Ph)_5$ ($KZ_K = 8$; K ist pentahapto- (η^5-) an den Cyclopentadienylring geknüpft).

In analoger Weise wie in den Alkalimetallcyclopentadieniden sind offensichtlich die M^+-Ionen in den aus Alkalimetallen und Aromaten zugänglichen Alkalimetallaromaten gebunden. So werden in Gegenwart von 18-Krone-6 Benzol oder Toluol durch Kalium zu Radikalanionen reduziert, die in verdünnter Lösung als paramagnetische Monomere (Abb. 18.18a) vorliegen, beim Konzentrieren der Lösung reversibel dimerisieren und als tiefrote diamagnetische Salze auskristallisieren. In analoger Weise lässt sich Naphthalin mit Alkalimetallen in Ethern wie THF oder DME in Salze $M^+C_{10}H_8^-$ mit dem moosgrünen Naphthalin-Radikalanion verwandeln. In Anwesenheit mehrzähniger Donoren kann Naphthalin auch in das Dianion überführt werden (in kristallinem $[Li(tmeda)^+]_2C_{10}H_8^{2-}$ überkappen die Lithiumatome unterschiedliche Naphthalinringe auf entgegengesetzten Seiten). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang zudem der Alkalimetallgraphit (S. 1015).

Die Übertragung von Elektronen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ist häufig mit strukturellen Änderungen letzterer verbunden. So geht etwa das wannenförmige, nicht-aromatische Cyclooctatetraen C_8H_8 (acht π-Elektronen) bei der Beladung mit Elektronen über das Radikalanion $C_8H_8^-$ (planarer Bau) in das planare, aromatische Dianion $C_8H_8^{2-}$ mit zehn π-Elektronen über ($n = 2$ in der für aromatische Systeme geltenden Abzählformel $4n+2$). Auch dimerisiert Diphenylacetylen PhC≡CPh nach Aufnahme eines Elektrons zu »Dialkalimetalltetraphenylbutadiendiid« $PhC{=}CPh{-}CPh{=}CPh^{2-}$ (das Dianion wird – meist als Lithiumsalz – zur Synthese von fünfgliederigen Heterocyclen mit einem Heteroatom wie B, Ge, Sn, As, Sb, Se genutzt).

Derivate. Unter den Derivaten der Alkalimetallorganyle seien in erster Linie die aus Alkalimetallen und Alkoholen gewinnbaren Alkalimetallalkoxide MOR genannt, denen etwa im Falle von $MOCMe_3$ (und $MOSiMe_3$ (M = K, Rb, Cs) eine Kubanstruktur zukommt mit tetrameren Moleküleinheiten (M und O abwechselnd in den Ecken eines Würfels; vgl. S. 1490), während $NaOCMe_3$ Hexa- und Nonamere bildet (Na und O im ersteren Fall abwechselnd in den Ecken eines hexagonalen Prismas, vgl. S. 1490). Die durch Einwirkung von Alkalimetallen auf Kohlenmonoxid erhältlichen »Alkalimetallcarbonyle« $(MCO)_n$ sind sowohl dimer ($n = 2$; Salze von Acetylendiol $HO{-}C{\equiv}C{-}OH$) als auch hexamer ($n = 6$; Salze von Hexahydroxybenzol $C_6(OH)_6$). Ähnliche Strukturen wie den Alkoxiden kommen auch den Alkalimetallamiden und -imiden MNR_2 und $MN{=}CR_2$ zu (z. B. Kubanstruktur im Falle von $[CsNHSiMe_3]_4$ und $[LiNa_3\{N{=}C(NMe_2)_2\}_4 \cdot 3\,OP(NMe_2)_3]$: Cs bzw. Li/Na und N abwechselnd in den Würfelecken; jedes Na ist zusätzlich mit $OP(NMe_2)_3$ koordiniert). Na ist zusätzlich mit $OP(NMe_2)_3$ koordiniert. Auch existieren nicht nur von ROH, R_2NH, RNH_2, sondern darüber hinaus von den Homologen RYH, R_2ZH, RZH_2 (Y = Chalkogen; Z = Pentel) Alkalimetall- (und Dialkalimetall-) Salze (vgl. Derivate der Lithiumorganyle, S. 1495). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang das Phosphanid $[Na_4]^{2+}[P(SiFTip_2)(SiiPr_3)^-]_2$ (Tip = 2,4,6-iPr$_3$C$_6$H$_2$), welches einen planaren Ring aus vier Na-Atomen enthält, und das Dikation $[Na_2Mg_2(NiPr_2)_4]^{2+}$ mit achtgliederigem Ring NaNMgNNaNMgN, der als »inverser Kronenether« zwei H^--Ionen im Zentrum zu binden vermag.

Verwendung. Die in organischen Medien gelösten Alkalimetall-Aromaten dienen ähnlich wie die Alkalimetalle in fl. NH_3 als starke Reduktionsmittel sowohl in der anorganischen als auch organischen Chemie. Ferner lassen sich ungesättigte Kohlenwasserstoffe auf dem Wege einer Addition von Alkalimetallen und Protolyse der gebildeten Alkalimetallorganyle reduzieren (vgl. z. B. »Birch-Reduktion« in der organischen Chemie). Eine gewisse Bedeutung hat der Einsatz von LiBu/KOtBu-Mischungen als Base gefunden (»Lochmann-Schlosser-Superbase«). Mit ihr lässt sich etwa Propen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ glatt in »Allylkalium« $K^+[H_2C{-}CH{-}CH_2]^-$ umwandeln (LiBu alleine addiert sich an die Doppelbindung; die Metallierung erfolgt regioselektiv).

Literatur zu Kapitel XVIII

Das Lithium

[1] **Das Element Lithium**

W. A. Hart, O. F. Beumel, jr.: »Lithium and its Compounds«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 331–367; Compr. Coord. Chem. I/II: »Alkali Metals« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl): »Lithium and Lithium Compounds«, **A15** (1990) 393–414; R. Bauer: »Lithium wie es nicht im Lehrbuch steht«, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 167–173; U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley: »Coordination Chemistry of Lithium Ion: <beginquote/>A Crystal and Molecular Structure Review«, Chem. Rev. **91** (1991) 137–164; G. Eichinger, G. Semrau: »Lithiumbatterien I – Chemische Grundlagen«, »Lithiumbatterien II – Entladereaktionen und komplette Zellen«, Chemie in unserer Zeit **24**

(1990) 32–36, 90–96; M. J. Lehn: »Supramolekulare Chemie – Moleküle, Übermoleküle und molekulare Funktionseinheiten«, Angew. Chem. **100** (1988) 91–116; Int. Ed. **27** (1988) 89; F. Vögtle; E. Weber u. a. (Hrsg.): »Host Guest Complex Chemistry I, II, III«, Topics Curr. Chem. **98** (1981), **101** (1982), **121** (1984); Gmelin: »Lithium«, Syst. Nr. **20**; A. Downard, T. Chivers: »Application of the Laddering Principle. A Two Stage Approach to Describe Lithium Heterocarboxylates«, Eur. J. Inorg. Chem. (2001) 2193–2201; J. Deberitz, G. Boche: »Lithium und seine Verbindungen«, Chemie in unserer Zeit **37** (2003) 258–267. Vgl. [2].

[2] **Organische Verbindungen des Lithiums**

– Allgemein. J. L. Wardell: »Alkalimetals«, Comprehensive Organomet. Chem. **1** (1982) 43–120; Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Alkali Metals« (vgl. Vorwort); »The Chemistry of Organolithium Compounds«, Pergamon Press, Oxford 1974; A. Forstner: »Chemie von und mit hochaktivierten Metallen«, Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; F. Bickelhaupt: »Travelling the organometallic road: a Wittig Studentjourney from lithium to magnesium and beyond«, Chem. Soc. Rev. **28** (1999) 17–24. – Strukturen. E. Weiß: »Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen«, Angew. Chem, **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **12** (1993) 1501; J. P. Oliver: »Structures of Main Group Organometallic Compounds Containing Electron-Deficient Bridge Bonds«, Adv. Organomet. Chem. **15** (1977) 235–271; W. N. Setzer, P. v. R. Schleyer: »X-Ray Structural Analyses of Organolithium Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 353–451; D. B. Collins: »Is N,N′,N″,N‴-tetramethylethylene-diamine a good Ligand for Lithium?« Acc. Chem. Res. **25** (1992) 448–454. – Derivate. K. Gregory, P. v. R. Schleyer, R. Snaith: »Structures of Organonitrogen-Lithium Compounds: Recent Patterns and Perspectives in Organolithium Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 48–142; M. Driess: »Molecular Clusters of Dimetallated Primary Phosphanes and Arsanes«, Adv. Inorg. Chem. **50** (2000) 236–285; »Multiple Shell Clusters of Alkali Rich Phosphanides and Arsanides«, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 1017–1025; M. Braun: »1-Alkenyllithium-Reagentien mit einem Heteroatomsubstituenten in der α-Position: Carbanion und Carbenoide zur CC-Verknüpfung«, Angew. Chem. **110** (1998) 444–465; Int. Ed. **37** (1998) 430.

[3] **Das Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium und Francium**

T. P. Whaley: »Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium«, Comprehensive Inorg. Chem. **1** (1973) 369–529; F. M. Perel: »Rubidium and Cesium«, Pergamon Press, London 1965; Ullmann (5. Aufl.) »Sodium and Sodium alloys«, »Sodium Compounds« ($NaNH_2$, Na_2CO_3, NaCl, NaOH, Na_2SO_4), **A24** (1993); »Potassium and Potassium alloys«, »Potassium Compounds« (KCl, K_2SO_4), **A22** (1993); »Rubidium and Rubidium Compounds« **A23** (1993); »Cesium and Cesium Compounds« **A6** (1986) 153–156; Gmelin: »Sodium«, Syst.-Nr. **21**; »Potassium«, Syst.-Nr. **22**; »Rubidium«, Syst.-Nr. **24**; »Caesium«, Syst.-Nr. **25**; »Francium«, Syst.-Nr. **25a**; Compr. Coord. Chem. I/II: »Alkali Metals« (vgl. Vorwort). Vgl. auch [4–9].

[4] **Elektride**

J. L. Dye: »Verbindungen mit Alkalimetall-Anionen«, Angew. Chem. **91** (1979) 613–625; Int. Ed. **18** (1979) 587; M. C. R. Symons: »Solution of Metals: Solvated Electrons«, Chem. Soc. Rev. **5** (1976) 337–358; J. L. Dye: »Electrides, Negatively Charged Metal Ions, and Related Phenomena«, Prog. Inorg. Chem. **32** (1984) 327–441; J. L. Dye: »Electrides: Ionic Salts with Electrons as Anions«, Science **247** (1990) 663–668; J. L. Dye: »Macrocyclic Chemistry in Reducing Enviroments: From Concentrated Metal Solutions to Crystalline Electrides«, Pure Appl. Chem. **61** (1989) 1555–1562.

[5] **Wasserstoffverbindungen der Alkalimetalle**

E. Wiberg, E. Amberger: »Hydrides«, Elsevier, Amsterdam 1971, 13–42.

[6] **Chalkogenverbindungen der Alkalimetalle**

N.-G. Vannerberg: »Peroxides, Hyperoxides and Ozonides of Groups Ia, IIa und IIb«, Prog. Inorg. Chem. **4** (1962) 125–297; I. I. Vol: »Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals«, Plenum Press, New York 1966; A. Simon: »Group 1 and 2 suboxides and subnitrides – metals with atomic size holes and tunnels«, Coord. Chem. Rev. **163** (1997) 253–270.

[7] **Sonstige einfache Alkalimetallverbindungen**

D. H. Gregory: »Nitride Chemistry of the s-Block elements«, Coord. Chem. Rev. **215** (2001) 301–346.

[8] **Alkalimetallkomplexe, Alkalimetalle in der Biosphäre**

P. N. Kapoor, R. C. Mehrotra: »Coordination Compounds of Alkali and Alkaline Earth Metals with Covalent Characteristics«, Coord. Chem. Rev. **14** (1974) 1–27; D. Midgley: »Alkali Metal Complexes in Aqueous Solution«, Chem. Soc. Rev. **4** (1975) 549–568; N. S. Poonia, A. V. Bajaj: »Coordination Chemistry of Alkali and Alkali Earth Cations«, Chem. Rev. **79** (1979) 389–445; »Comprehensive Coordination Chemistry of Alkali and Alkaline Earth Cations with Macrocyclic Multidentates: Latest Position«, Coord. Chem. Rev. **87** (1988) 55–213; M.-R. Truter: »Structures of Organic Complexes with Alkali Metal Ions«, Struct. Bonding **16** (1973) 71–111; W. Wimon, W. E. Morf, P. Ch. Meier: »Specificity for Alkali and Alkaline Earth Cations of Synthetic and Natural Organic Complexing Agents in Membranes«, Struct. Bonding **16** (1973) 113–160; C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff: »Makrocyclische Polyether und ihre Komplexe«, Angew. Chem. **84** (1972) 16–26; Int. Ed. 11 (1972) 16; F. Montanari, D. Landini, F. Rolla: »Phase-transfer Catalysed Reactions«, Topics Curr. Chem. **101** (1982) 149–201; P. D. Beer: »Transition Metal and Organic Redox-Active Macrocycles Designed to Electrochemically Recognize Charged and Neutral Guest Species«, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 79–157; Y. Takeda: »The Solvent Extraction of Metal Ions by Crown Compounds« Topics Curr. Chem. **121** (1984) 1–38; M. Takagi, K. Ueno: »Crown Compounds as Alkali and Alkaline Earth Metal Ion Selective Chromogenic Reagents«, Topics Curr. Chem. **121** (1984) 39–61.

[9] **Organische Verbindungen der Alkalimetalle**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Alkali Metals« (vgl. Vorwort); Houben Weyl: »Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium« **13/1** (1970); M. Schlosser: »Struktur und Reaktivität polarer Organometalle«, Springer, Berlin 1973; C. Schade, P. v. R. Schleyer: »Sodium, Potassium. Rubidium, and Cesium: X-Ray Structural Analyses of their Organic Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 169–278; Ullmann (5. Aufl.): »Sodium Compounds, Organic«, **A 24** (1993) 341–343; E. Weiß: »Strukturen alkalimetallorganischer und verwandter Verbindungen«, Angew. Chem. **105** (1993) 1565–1587; Int. Ed. **32** (1993) 1501; A. Fürstner: »Chemie von und mit hochaktiven Metallen«, Angew. Chem. **105** (1993) 171–197; Int. Ed. **32** (1993) 164; D. P. Hanusa: »Ligand Influences on Structures and Reactivity in Organoalkaline-Earth Chemistry«, Chem. Rev. **93** (1993) 1023–1036; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Wiesbaden 2005; J. D. Smith: »Organometallic Compounds of the Heavier Alkali Metals«, Adv. Organomet. Cem. **43** (1998) 267–348; M. Driess: »Multiple-Shell Clusters of Alkali-Rich Phosphanides and Arsanides«, Acc. Chem. Res. **32** (1999) 1017–1025.

Teil C
Nebengruppenelemente

Periodensystem der Nebengruppenelemente

	III	IV	V	VI	VII	VIII bzw. 0			I	II	
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
4	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	4
5	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 97.907	44 Ru 101.07	45 Rh 102.906	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	5
6	57 La 138.906	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.84	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.217	78 Pt 195.08	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	6
7	89 Ac 227.028	104 Rf 267	105 Db 268	106 Sg 271	107 Bh 272	108 Hs 278	109 Mt 276	110 Ds 282	111 Rg 280	112 Cn 286	7
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	III	IV	V	VI	VII	VIII bzw. 0			I	II	

»Das unterscheidet die naturwissenschaftlichen Entdeckungen von den künstlerischen Schöpfungen, dass erstere im Erkennen zwar verborgener, seit Urbeginn der Welt bereits erschaffener Naturgesetze bestehen, letztere aber in der Neuschaffung individueller, in der Schöpfung noch offen gelassener Werke.
Hätten z. B. Männer wie Galvani, Hertz, Keppler, Newton oder Röntgen nicht gelebt, so gäbe es heute trotzdem – natürlich unter anderer Bezeichnung – die galvanischen Erscheinungen, die Hertz'schen Wellen, die Kepler'schen Gesetze, die Newton'schen Axiome und die Röntgenstrahlen; wären aber Männer wie Beethoven, Dante, Goethe, Schubert, Wagner oder Schönberg nicht geboren, so gäbe es unwiderruflich keine Neunte, keine Göttliche, keinen Faust, keine Unvollendete, keinen Ring und keinen Moses und Aron.«

EGON WIBERG

Kapitel XIX

Nebengruppenelemente (Äußere Übergangsmetalle)

Teil I: S. 78, Teil II: S. 327, Teil IV: S. 2227.

1 Periodensystem (Teil III) der Nebengruppenelemente

Entsprechend dem auf S. 81 Besprochenen zählt man die 68 Elemente mit den Ordnungszahlen 21–30 (Sc bis Zn), 39–48 (Y bis Cd), 57–80 (La bis Hg) und 89–112 (Ac bis Cn), die ausschließlich Metalle darstellen, zu den Nebengruppenelementen bzw. Übergangsmetallen. Bei ihnen erfolgt, wie ebenfalls bereits erläutert wurde (S. 96), ein Ausbau der zweitäußersten Elektronenschalen mit zehn d-Elektronen von 8 auf 18 (»äußere« Übergangsmetalle; »d-Block-Elemente«) bzw. der drittäußersten Elektronenschalen mit vierzehn f-Elektronen von 18 auf 32 Elektronen (»innere« Übergangsmetalle; »f-Block-Elemente«). Im folgenden wollen wir uns etwas näher mit den 40 äußeren Übergangsmetallen (Übergangsmetalle bzw. Nebengruppenelemente im engeren Sinne) befassen, und zwar mit ihren Elektronenkonfigurationen, mit ihrer Einordnung in das Periodensystem sowie mit Trends einiger ihrer Eigenschaften. Die 28 inneren Übergangsmetalle (»Lanthanoide«, »Actinoide«) werden auf S. 2227 behandelt.

1.1 Elektronenkonfiguration der Nebengruppenelemente

Wie auf S. 97 erläutert wurde, bauen nach den Elementen 1–18 (1.–3. Periode) die zwei auf das Edelgas »Argon« folgenden Elemente »Kalium« (Ordnungszahl 19) und »Calcium« (Ordnungszahl 20) ihre beiden neu hinzukommenden Elektronen in der 4. Elektronenschale als s-Elektronen ein, obwohl die vorhergehende 3. Schale mit ihren 8 Elektronen (zwei s- und sechs p-Elektronen) noch nicht gesättigt ist, sondern gemäß der für $n = 3$ geltenden maximalen Elektronenzahl $2 \cdot n^2 = 18$ insgesamt noch weitere zehn d-Elektronen aufnehmen kann (vgl. hierzu Abb. 5.3). Entsprechendes gilt für die zwei neu hinzukommenden Elektronen im Falle der auf die Edelgase »Krypton«, »Xenon« und »Radon« folgenden beiden Elemente. Erst nach Erreichen der s-Zweierschale (»Heliumschale«) in der 4., 5., 6. und 7. Periode erfolgt dann die noch ausstehende weitere Auffüllung der 3., 4., 5. und 6. Schale mit d-Elektronen sowie auch f-Elektronen.

In der 4. Periode füllen demgemäß die auf Kalium und Calcium folgenden 10 Übergangsmetalle (»1. Übergangsreihe«, »3d-Metalle«) »Scandium« (Ordnungszahl 21) bis »Zink« (Ordnungszahl 30) die Elektronenzahl acht der 3. Schale mit 10 d-Elektronen auf die Maximalzahl 18 auf. Vgl. hierzu Tab. 19.1, in welcher die neu hinzugekommenen Elektronen in der Spalte »Schalenaufbau« durch fetteren Druck hervorgehoben sind (bezüglich einer Erläuterung der Spalte »Elektronenkonfiguration« vgl. S. 102). Anschließend vervollständigt sich die 4. Schale

Tab. 19.1 Aufbau der Elektronenhülle der Nebengruppenelementatome (Gasphase) im Grundzustand (über die Elektronenanordnungen der in der Tabelle ausgelassenen Elemente (punktierte Linien) und ihre Einordnung in das Periodensystem wird auf S. 2228 berichtet; die Elektronenanordnung der Elemente 104–112 ist bisher experimentell nicht gesichert).

	Elemente E			Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau						
	Nr.	E	Name	Symbol	Term	1 s	2 sp	3 spd	4 spdf	5 spdf	6 spd	7 s
4. Periode (1. Übergangsreihe)	21	Sc	Scandium	[Ar] $3d^1\,4s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	8 + 1	2			
	22	Ti	Titan	[Ar] $3d^2\,4s^2$	$^3F_2$	2	8	8 + 2	2			
	23	V	Vanadium	[Ar] $3d^3\,4s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	8 + 3	2			
	24	Cr	Chrom	[Ar] $3d^5\,4s^1$	$^7S_3$	2	8	8 + 5	1			
	25	Mn	Mangan	[Ar] $3d^5\,4s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	8 + 5	2			
	26	Fe	Eisen	[Ar] $3d^6\,4s^2$	$^5D_4$	2	8	8 + 6	2			
	27	Co	Cobalt	[Ar] $3d^7\,4s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	8 + 7	2			
	28	Ni	Nickel	[Ar] $3d^8\,4s^2$	$^3F_4$	2	8	8 + 8	2			
	29	Cu	Kupfer	[Ar] $3d^{10}\,4s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	8 + 10	1			
	30	Zn	Zink	[Ar] $3d^{10}\,4s^2$	$^1S_0$	2	8	8 + 10	2			
5. Periode (2. Übergangsreihe)	39	Y	Yttrium	[Kr] $4d^1\,5s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	8 + 1	2		
	40	Zr	Zirconium	[Kr] $4d^2\,5s^2$	$^3F_2$	2	8	18	8 + 2	2		
	41	Nb	Niobium	[Kr] $4d^4\,5s^1$	$^6D_{1/2}$	2	8	18	8 + 4	1		
	42	Mo	Molybdän	[Kr] $4d^5\,5s^1$	$^7S_3$	2	8	18	8 + 5	1		
	43	Tc	Technetium	[Kr] $4d^5\,5s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	8 + 5	2		
	44	Ru	Ruthenium	[Kr] $4d^7\,5s^1$	$^5F_5$	2	8	18	8 + 7	1		
	45	Rh	Rhodium	[Kr] $4d^8\,5s^1$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	8 + 8	1		
	46	Pd	Palladium	[Kr] $4d^{10}$	$^1S_0$	2	8	18	8 + 10			
	47	Ag	Silber	[Kr] $4d^{10}\,5s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	8 + 10	1		
	48	Cd	Cadmium	[Kr] $4d^{10}\,5s^2$	$^1S_0$	2	8	18	8 + 10	2		
6. Periode (3. Übergangsreihe)	57	La	Lanthan	[Xe] $5d^1\,6s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	18	8 + 1	2	
	72	Hf	Hafnium	[Xe] $4f^{14}\,5d^2\,6s^2$	$^3F_2$	2	8	18	32	8 + 2	2	
	73	Ta	Tantal	[Xe] $4f^{14}\,5d^3\,6s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	18	32	8 + 3	2	
	74	W	Wolfram	[Xe] $4f^{14}\,5d^4\,6s^2$	$^5D_0$	2	8	18	32	8 + 4	2	
	75	Re	Rhenium	[Xe] $4f^{14}\,5d^5\,6s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	32	8 + 5	2	
	76	Os	Osmium	[Xe] $4f^{14}\,5d^6\,6s^2$	$^5D_4$	2	8	18	32	8 + 6	2	
	77	Ir	Iridium	[Xe] $4f^{14}\,5d^7\,6s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	32	8 + 7	2	
	78	Pt	Platin	[Xe] $4f^{14}\,5d^9\,6s^1$	$^3D_3$	2	8	18	32	8 + 9	1	
	79	Au	Gold	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^1$	$^2S_{1/2}$	2	8	18	32	8 + 10	1	
	80	Hg	Quecksilber	[Xe] $4f^{14}\,5d^{10}\,6s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	8 + 10	2	
7. Periode (4. Übergangsreihe)	89	Ac	Actinium	[Rn] $6d^1\,7s^2$	$^2D_{3/2}$	2	8	18	32	18	8 + 1	2
	104	Rf	Rutherfordium	[Rn] $5f^{14}\,6d^2\,7s^2$	$^3F_2$	2	8	18	32	32	8 + 2	2
	105	Db	Dubnium	[Rn] $5f^{14}\,6d^3\,7s^2$	$^4F_{3/2}$	2	8	18	32	32	8 + 3	2
	106	Sg	Seaborgium	[Rn] $5f^{14}\,6d^4\,7s^2$	$^5D_0$	2	8	18	32	32	8 + 4	2
	107	Bh	Bohrium	[Rn] $5f^{14}\,6d^5\,7s^2$	$^6S_{5/2}$	2	8	18	32	32	8 + 5	2
	108	Hs	Hassium	[Rn] $5f^{14}\,6d^6\,7s^2$	$^5D_4$	2	8	18	32	32	8 + 6	2
	109	Mt	Meitnerium	[Rn] $5f^{14}\,6d^7\,7s^2$	$^4F_{9/2}$	2	8	18	32	32	8 + 7	2
	110	Ds	Darmstadtium	[Rn] $5f^{14}\,6d^8\,7s^2$	$^3F_4$	2	8	18	32	32	8 + 8	2
	111	Rg	Röntgenium	[Rn] $5f^{14}\,6d^9\,7s^2$	$^2D_{5/2}$	2	8	18	32	32	8 + 9	2
	112	Cn	Copernicium	[Rn] $5f^{14}\,6d^{10}\,7s^2$	$^1S_0$	2	8	18	32	32	8 + 10	2

durch die 6 Hauptgruppenelemente 31 (Gallium) bis 36 (Krypton) mit sechs p-Elektronen von der Zahl 2 auf die nächststabile Zahl 8 (»Kryptonschale«).

Die Besetzung der für die d-Elektronen zur Verfügung stehenden fünf d-Orbitale der 3. Schale erfolgt gemäß der 1. Hund'schen Regel (S. 102) zunächst einzeln mit Elektronen des gleichen Spins. Dann beginnt die paarige Einordnung der Elektronen. Hierbei kommt – im Sinne des auf S. 102 Erörterten – der »halb-« sowie »vollbesetzten« d-Unterschale (d^5 sowie d^{10}-Konfiguration) eine etwas erhöhte Stabilität zu. Dies äußert sich u. a. darin, dass beim »Chrom« (Ordnungszahl 24) und beim »Kupfer« (Ordnungszahl 29) je eines der beiden s-Elektronen der äußersten Schale in die zweitäußerste Schale als d-Elektron überwechselt, wodurch sich eine halb- bzw. vollbesetzte d-Unterschale ergibt (vgl. Tab 19.1).

In analoger Weise wie in der 4. Periode füllen in der 5. Periode die auf die Hauptgruppenelemente »Rubidium« (Ordnungszahl 37) und »Strontium« (Ordnungszahl 38) folgenden 10 Übergangsmetalle (»2. Übergangsreihe«, »4d-Metalle«) »Yttrium« (Ordnungszahl 39) bis

»Cadmium« (Ordnungszahl 48) die Elektronenzahl 8 der 4. Schale mit zehn d-Elektronen auf die nächststabile Anordnung von 18 Elektronen auf (Tab 19.1), während die dann folgenden 6 Hauptgruppenelemente 49 (Indium) bis 54 (Xenon) mit sechs p-Elektronen die mit Rubidium und Strontium begonnene 5. Schale von der Elektronenzahl 2 zur Zahl 8 (»Xenonschale«) ergänzen. Auch in der 4. Schale zeigt sich die Tendenz zur Ausbildung einer »halb-« und »vollbesetzten« d-Unterschale. Sie führt gemäß Tab 19.1 zur Übernahme eines der beiden Außenelektronen in die zweitäußerste Schale bei den Elementen »Molybdän« (Ordnungszahl 42) und »Silber« (Ordnungszahl 47) und zur Übernahme beider Außenelektronen beim Element »Palladium« (Ordnungszahl 46). Dass allerdings auch andere Faktoren die Stabilität einer Elektronenkonfiguration bestimmen, folgt aus der jeweils nur einfachen Besetzung der äußersten Schale auch in den Fällen der Elemente »Niobium« (Ordnungszahl 41), »Ruthenium« (Ordnungszahl 44) und »Rhodium« (Ordnungszahl 45).

Mit dem in der 6. Periode auf die Hauptgruppenelemente »Cäsium« (Ordnungszahl 55) und »Barium« (Ordnungszahl 56) folgenden »Lanthan« (Ordnungszahl 57) beginnt die Auffüllung der noch unvollständigen 5. Schale mit einem d-Elektron. Dieser Ausbau wird zunächst durch die nachfolgenden 14 Lanthanoide (S. 2288) »Cer« (Ordnungszahl 58) bis »Lutetium« (Ordnungszahl 71) unterbrochen (punktierte Linie der Tab 19.1), welche die noch ungesättigte 4. Schale von 18 Elektronen auf die maximal mögliche Zahl von $2 \cdot 4^2 = 32$ ergänzen. Er setzt sich dann bei den 9 Elementen (zusammen mit Lanthan: »3. Übergangsreihe«, »5d-Metalle«) »Hafnium« (Ordnungszahl 72) bis »Quecksilber« (Ordnungszahl 80) mit neun d-Elektronen bis zur Gesamtelektronenzahl 18 fort, woran sich die Auffüllung der mit Cäsium und Barium begonnenen 6. Schale von der Elektronenzahl 2 auf die Zahl 8 (»Radonschale«) durch sechs p-Elektronen der 6 Hauptgruppenelemente 81 (Thallium) bis 86 (Radon) anschließt. Die Tendenz zum Übertritt von s-Außenelektronen in die d-Unterschale ist bei den Elementen der 6. Periode aufgrund der relativistischen s-Orbitalkontraktion (S. 372) weniger ausgeprägt. Nur beim Element »Platin« (Ordnungszahl 78) sowie »Gold« (Ordnungszahl 79) wird der Wechsel eines Elektrons beobachtet (Tab 19.1).

Der nach den Hauptgruppenelementen »Francium« (Ordnungszahl 87) und »Radium« (Ordnungszahl 88) mit dem Element »Actinium« (Ordnungszahl 89) in der 7. Periode mit einem d-Elektron beginnende Ausbau der 6. Schale wird in analoger Weise wie in der 6. Periode durch die nachfolgenden 14 Actinoide (S. 2312) »Thorium« (Ordnungszahl 90) bis »Lawrencium« (Ordnungszahl 103) unterbrochen (punktierte Linie in Tab 19.1), bei denen die Auffüllung der noch nicht gesättigten 5. Schale von der Zahl 18 auf die nächststabile Anordnung mit 32 Elektronen erfolgt. Die nun folgenden Elemente 104 (Rutherfordium) bis 112 (Copernicium), die in den letzten Jahren alle künstlich erzeugt werden konnten (vgl. S. 2349), setzen den mit dem Actinium begonnenen Ausbau der 6. Schale bis zur Elektronenzahl 18 fort (zusammen mit Actinium: »4. Übergangsreihe«, »6 d-Metalle«), woran sich mit den 6 Hauptgruppenelementen 113 (Nihonium) bis 118 (Oganesson) die Auffüllung der mit Francium und Radium begonnenen 7. Schale von 2 auf 8 Elektronen (»Eka-Radonschale«) anschließt.

Zusammenfassend ist zu bemerken, dass der energetische Unterschied zwischen den d-Elektronen in der zweitäußersten Schale $(n-1)$ und den s-Elektronen in der äußersten Schale (n) nicht allzu groß ist, sodass bereits kleine Änderungen in der Elektronenabschirmung (s. dort) zum Schalenwechsel eines Elektrons führen können. Ganz allgemein sinkt der Energiegehalt der Elektronen pro Elektron mit wachsender positiver Ladung eines Atoms, wobei die Größe des stabilisierenden Effekts, die wesentlich von der Art der Haupt- und Unterschale abhängt, welche das Elektron besetzt, in der Reihenfolge $n\mathrm{s} < (n-1)\mathrm{d}$ anwächst. Als Folge hiervon halten sich die Außenelektronen in positiv geladenen Nebengruppenelement-Ionen – anders als im Falle ungeladener Atome der Nebengruppen – nicht mehr teils in s- und d-Zuständen, sondern ausschließlich in den nunmehr energieärmsten d-Orbitalen auf, sodass sich etwa für zwei- und dreiwertige Ionen folgende Außenelektronenkonfigurationen ergeben:

	Sc/Y/La	Ti/Zr/Hf	V/Nb/Ta	Cr/Mo/W	Mn/Tc/Re	Fe/Ru/Os	Co/Rh/Ir	Ni/Pd/Pt	Cu/Ag/Au	Zn/Cd/Hg
M^{2+}	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
M^{3+}	d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9

1.2 Einordnung der Nebengruppenelemente in das Periodensystem

Wie bereits auf S. 82 angedeutet wurde, weisen die »langen« Perioden (4., 5., 6. und 7. Periode) im Vergleich zu den beiden vorangehenden »kurzen« Perioden (2. und 3. Periode) eine doppelte Periodizität auf. Denn in der nachfolgenden Zusammenstellung der Elemente können bei den langen Perioden die Elementgruppen sowohl in der linken Hälfte (Edelgase bis Edelmetalle) wie in der rechten Hälfte (Edelmetalle bis Edelgase) unter die entsprechenden Gruppen der darüberstehenden beiden Achterperioden eingeordnet werden (s. Abb. 19.1).

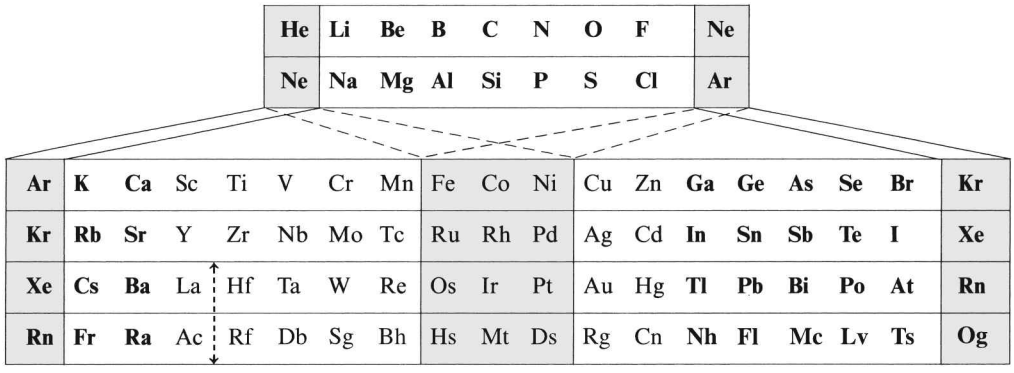


Abb. 19.1

Die durch fetteren Druck hervorgehobenen Elemente der kurzen und langen Perioden (»Hauptgruppen«; Auffüllung der äußersten Elektronenhauptschalen) zeigen dabei untereinander eine besonders nahe chemische Verwandtschaft, während die durch normalen Druck wiedergegebenen Elemente (»Nebengruppen«; Auffüllung der zweitäußersten Elektronenhauptschalen) den zugehörigen Gruppen der beiden Achterperioden weniger eng verwandt sind (der gestrichelte Pfeil bringt die an dieser Stelle ausgelassenen je 14 Lanthanoide und Actinoide zum Ausdruck).

Diese Beziehungen der Haupt- und Nebengruppen zueinander können in zweierlei Weise – durch das Lang- und das Kurzperiodensystem – zum Ausdruck gebracht werden.

Beim »Langperiodensystem« setzt man, wie auf S. 81 bereits besprochen wurde, die besonders eng verwandten Elemente einfach übereinander und lässt bei den beiden kurzen Achterperioden, bei denen die Übergangselemente der langen Perioden fehlen, einen entsprechenden Raum frei. In den durch arabische Nummern 1 bis 18 bezeichneten Elementgruppen dieses Systems nehmen die Übergangsmetalle die Spalten 3 bis 12 ein, wobei die links stehenden, sich an die Alkali- und Erdalkalimetalle anschließenden Metalle auch als »frühe Übergangsmetalle«, die rechts stehenden, den Elementen der Bor- und Kohlenstoffgruppe vorausgehenden Metalle als »späte Übergangsmetalle« bezeichnet werden. Die Zugehörigkeit der Übergangs- zu den Hauptgruppen kann im Langperiodensystem durch römische Gruppennummern 0 bis VIII angedeutet werden, wobei man die doppelte Periodizität der langen Perioden durch Beifügen der Buchstaben a und b bzw. A und B zum Ausdruck bringt (vgl. S. 82). Die so entstehende Anordnung (Tafel I, vorderer Buchdeckel) ist zwar recht übersichtlich, lässt aber die Zusammenhänge zwischen Haupt- und Nebengruppen nicht deutlich erkennen.

Das unten wiedergegebene »Kurzperiodensystem« bringt diese Zusammenhänge durch Unterteilung der langen Perioden in zwei kurze Perioden zum Ausdruck und unterscheidet die Elemente der Haupt- und Nebengruppen voneinander durch verschiedenes Einrücken. Die so entstehende Anordnung ist zweckmäßiger, aber zugleich weniger übersichtlich als die erstere und täuscht zudem eine engere Verwandtschaft zwischen Haupt- und Nebengruppen vor, als sie in der Tat vorliegt.

Am besten vereinigt man die Übersichtlichkeit des Lang- und die Zweckmäßigkeit des Kurzperiodensystems durch eine Kombination beider Systeme, indem man im Langperiodensystem die Übergangsmetalle wie beim gekürzten Periodensystem (S. 79) nur durch eine gestrichelte senkrechte Linie andeutet und sie als »Nebensystem« unterhalb des »Hauptsystems« in der durch das Kurzperiodensystem zum Ausdruck gebrachten Einteilung anordnet (vgl. Tafel VI, hinterer Buchdeckel, s. Abb. 19.2).

Man kann die zehn Nebengruppen (3.–12. Gruppe des Periodensystems) der Reihe nach als »Scandiumgruppe« (Sc, Y, La, Ac), »Titangruppe« (Ti, Zr, Hf), »Vanadiumgruppe« (V, Nb, Ta), »Chromgruppe« (Cr, Mo, W), »Mangangruppe« (Mn, Te, Re), »Eisengruppe« (Fe, Ru, Os), »Cobaltgruppe« (Co, Rh, Ir), »Nickelgruppe« (Ni, Pd, Pt), »Kupfergruppe« (Cu, Ag, Au) und »Zinkgruppe« (Zn, Cd, Hg) bezeichnen. Abweichend hiervon versteht man unter der »Eisengruppe« auch die in der 8.–10. Gruppe (VIII. Nebengruppe) nebeneinander angeordneten Ele-

	0	I						II	
1		1 **H**						2 **He**	1
	0 A B	I A B	II A B	III A B	IV A B	V A B	VI A B	VII A B	VIII A B	
2	2 **He**	3 **Li**	4 **Be**	5 **B**	6 **C**	7 **N**	8 **O**	9 **F**	10 **Ne**	2
3	10 **Ne**	11 **Na**	12 **Mg**	13 **Al**	14 **Si**	15 **P**	16 **S**	17 **Cl**	18 **Ar**	3
4	18 **Ar** 26 27 28 Fe Co Ni	19 **K** 29 Cu	20 **Ca** 30 Zn	21 Sc 31 **Ga**	22 Ti 32 **Ge**	23 V 33 **As**	24 Cr 34 **Se**	25 Mn 35 **Br**	26 27 28 Fe Co Ni 36 **Kr**	4
5	36 **Kr** 44 45 46 Ru Rh Pd	37 **Rb** 47 Ag	38 **Sr** 48 Cd	39 Y 49 **In**	40 Zr 50 **Sn**	41 Nb 51 **Sb**	42 Mo 52 **Te**	43 Tc 53 **I**	44 45 46 Ru Rh Pd 54 **Xe**	5
6	54 **Xe** 76 77 78 Os Ir Pt	55 **Cs** 79 Au	56 **Ba** 80 Hg	57 La 81 **Tl**	72 Hf 82 **Pb**	73 Ta 83 **Bi**	74 W 84 **Po**	75 Re 85 **At**	76 77 78 Os Ir Pt 86 **Rn**	6
7	86 **Rn** 108 109 110 Hs Mt Os	87 **Fr** 111 Rg	88 **Ra** 112 Cn	89 Ac 113 **Nh**	104 Rf 114 **Fl**	105 Db 115 **Mc**	106 Sg 116 **Lv**	107 Bh 117 **Ts**	108 109 110 Hs Mt Os 118 **Og**	7
	0 A B	I A B	II A B	III A B	IV A B	V A B	VI A B	VII A B	VIII A B	

Abb. 19.2

mente Fe, Co, Ni, welche sich chemisch zum Teil ähnlicher als die drei untereinander stehenden Elemente Fe, Ru, Os der 8. Gruppe sind, und unterscheidet sie von den verbleibenden, der »Platingruppe« zugehörigen Elementen Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt. In analoger Weise könnte man in der 4.–6. Gruppe die drei leichten Elemente Ti, V, Cr einer »Titangruppe«, die sechs schweren Elemente Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W einer »Wolframgruppe« zuordnen.

2 Trends einiger Eigenschaften der Nebengruppenelemente (Tafel IV)

Da sich die in Tab 19.1 enthaltenen Übergangsmetalle nur im Bau der zweitäußersten Hauptschale voneinander unterscheiden, und die zweitäußerste Schale von geringerem Einfluss auf die Eigenschaften eines Atoms ist als die äußerste Schale, sind die Eigenschaften der Nebengruppenelemente einer Periode naturgemäß nicht so charakteristisch voneinander verschieden wie die der Hauptgruppenelemente einer Periode. Das erkennt man schon daran, dass hier nicht wie dort Metalle, Halbmetalle und Nichtmetalle, sondern nur Metalle vorkommen und dass viele Elemente entsprechend der Anwesenheit von 2 Elektronen in der äußersten Schale zweiwertig aufzutreten imstande sind (z. B. Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} und Zn^{2+} in der 4. Periode). Immerhin beobachtet man auch bei den Übergangsmetallen eine gewisse – wenn auch gegenüber den Hauptgruppenelementen abgeschwächte – Periodizität, da auch die über das stabile s^2p^6-Oktett hinaus vorhandenen d-Elektronen der zweitäußersten Schale zur chemischen Bindung herangezogen werden können und damit einen Einfluss auf die Eigenschaften der Übergangsmetalle ausüben.

Einige Eigenschaften der äußeren Übergangsmetalle sind in Tafel IV zusammengestellt. Nachfolgend soll zunächst auf die Wertigkeit der Übergangsmetalle eingegangen werden. Anschließende Abschnitte befassen sich dann mit Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem sowie mit Periodizitäten im Nebensystem. Bezüglich der Entdeckung der Übergangsmetalle sowie ihrer Verbreitung in der Erdhülle (Atmosphäre, Hydrosphäre, Biosphäre, Erdkruste) und ihrer Toxizität vgl. Tafel II und V sowie S. 82f.

Wertigkeit

Die Maximalwertigkeit der Nebengruppenelemente entspricht wie die der Hauptgruppenelemente in vielen Fällen der Gruppennummer, die den Elementen im kombinierten Periodensystem zukommt (vgl. Periodensystem der Nebengruppenelemente auf S. 1535 und Tafel VI).

So treten die in den einzelnen Übergangsperioden des Langperiodensystems an erster Stelle stehenden Elemente (Sc, Y, La, Ac) maximal dreiwertig, die an zweiter Stelle stehenden (Ti, Zr, Hf) maximal vierwertig, die jeweils nachfolgenden Elemente maximal fünfwertig (V, Nb, Ta), sechswertig (Cr, Mo, W), siebenwertig (Mn, Tc, Re) bzw. achtwertig (Fe, Ru, Os; beim Fe ist bisher nur die maximale Wertigkeit sechs erreicht worden) auf. Dementsprechend lassen sich die ersten sechs Elemente einer jeden Übergangsperiode den Elementen der III. bis VIII. Hauptgruppe zuordnen, welche die gleichen Höchstwertigkeiten aufweisen.

Bei den folgenden Elementen der VIII., I. und II. Nebengruppe nimmt die Fähigkeit zur Abgabe der in der zweitäußersten Schale neu aufgenommenen Elektronen fortschreitend ab. So sind z. B. die an letzter Stelle der Übergangsperioden des Langperiodensystems stehenden Elemente (Zn, Cd, Hg) maximal nur noch zweiwertig, da die zweitäußerste Schale eine stabile Anordnung von $8 + 10 = 18$ Elektronen enthält (vgl. Tab 19.1), welche Edelgascharakter besitzt und sich chemisch nur schwer angreifen lässt (Schalen mit 2, 8, 18 und 32 Elektronen sind besonders stabil, vgl. S. 96). Diese Elemente stehen daher den Elementen der II. Hauptgruppe nahe. Die an zweitletzter Stelle einer jeden Übergangsperiode stehenden Elemente (Cu, Ag, Au) erstreben

Tab. 19.2 [a]

Wertigkeit	III Sc/Y/La	IV Ti/Zr/Hf	V V/Nb/Ta	VI Cr/Mo/W	VII Mn/Tc/Re	VIII bzw. 0 Fe/Ru/Os	Co/Rh/Ir	Ni/Pd/Pt	I Cu/Ag/Au	II Zn/Cd/Hg
max.	3/3/3	4/4/4	5/5/5	6/6/6	7/7/7	6/8/8	5/6/6 (7)[a]	4/4/6	4/5/5	2/2/2 (4)[a]
min.	0/0/0	−2/−2/−2	−3/−3/−3	−4/−4/−4	−3/−3/−3	−2/−2/−2	−3/−3/−3	−1/0/−2	0/0/−1	0/0/0

a Nach Berechnungen sollten IrF_7, IrF_6^+ und HgF_4 existieren.

in ihrem einwertigen Zustand, der dem der Elemente in der I. Hauptgruppe entspricht, ebenfalls diese beständige Achtzehnerschale, indem bei Valenzbetätigung nur eines Elektrons der äußersten Schale das zweite Elektron für den Bau dieser Achtzehnerschale zur Verfügung steht. Immerhin können die Elemente der I. Nebengruppe – anders als die der I. Hauptgruppe – aber insgesamt auch zwei oder drei sowie in Einzelfällen sogar vier oder fünf Valenzelektronen abgeben und damit außer ein- auch zwei- bis fünfwertig auftreten (vgl. S. 1692, 1712, 1727 sowie relativistische Effekte, S. 371, 1728). Die Maximalwertigkeiten der an siebter und achter Stelle (viert- und drittletzter Stelle) jeder Übergangsperiode stehenden Elemente (Co, Rh, Ir bzw. Ni, Pd, Pt) bilden einen Übergang von der hohen Wertigkeit der vorausgehenden (Fe, Ru, Os) zur niedrigen Wertigkeit der nachfolgenden Elemente (Cu, Ag, Au), s. Tab. 19.2.

Zwischen der Maximalwertigkeit eines Übergangsmetalls und seiner Minimalwertigkeit (vgl. obige Zusammenstellung) existieren Zwischenwertigkeiten. So kann etwa das zweiwertige »Mangan« Mn^{2+} die in der 3. Hauptschale neben dem s^2p^6-Oktett noch vorhandenen fünf d-Elektronen stufenweise zur chemischen Bindung heranziehen bzw. stufenweise durch Verbindungsbildung bis auf zehn d-Elektronen (abgeschlossene d-Schale) ergänzen und auf diese Weise außer zwei- auch drei-, vier-, fünf-, sechs- und siebenwertig bzw. ein-, null-, minus ein-, minus zwei- und minus dreiwertig sein. Somit existieren bei Mangan elf Oxidationsstufen. In analoger Weise konnten bei »Chrom«, »Molybdän«, »Wolfram«, »Technetium«, »Rhenium«, »Ruthenium« und »Osmium« elf, bei »Rhodium«, »Iridium« und »Platin« zehn der elf möglichen Oxidationsstufen (d^0 bis d^{10}) verwirklicht werden. In der stufenweisen Abgabe oder Aufnahme von Elektronen (Oxidationsstufenwechsel um jeweils eine Einheit) unterscheiden sich die Übergangselemente von den entsprechenden Hauptgruppenelementen wie Chlor (1-, 3-, 5-, 7-wertig), Schwefel (2-, 4-, 6-wertig) oder Phosphor (3-, 5-wertig), bei denen die äußeren Elektronen – abgesehen von ganz wenigen Ausnahmen – nur paarweise abgegeben werden, sodass sich die verschiedenen Oxidationsstufen um je zwei Einheiten voneinander unterscheiden. Demgemäß bilden z. B. die Hauptgruppenelemente bevorzugt farblose, diamagnetische Ionen (gerade Elektronenzahlen), die Nebengruppenelemente dagegen vielfach farbige, paramagnetische Ionen (ungerade Elektronenzahlen). Der Gang der Oxidationsstufenspannweite der Übergangsmetalle (vgl. obige Zusammenstellung) erklärt sich durch die Erhöhung der Kernanziehungskräfte auf die d-Elektronen innerhalb einer Periode von links nach rechts (»zunehmende Kernladung«) und innerhalb einer Gruppe von unten nach oben (»abnehmender Atomradius«). Als Folge hiervon wird die oxidative Abspaltung von d-Elektronen in gleicher Richtung erschwert. Demgemäß lässt sich die maximal mögliche Oxidationsstufe der Übergangsmetalle (oxidative Abspaltung aller d-Elektronen) in der ersten Übergangsreihe noch bis zum Mangan, in der zweiten und dritten Übergangsreihe noch bis zum Ruthenium und Osmium, jedoch nicht darüber hinaus verwirklichen: bis zu den betreffenden Nebengruppenelementen (Mn, Ru, Os) nimmt die Oxidationsstufenspannweite zu, danach wieder ab, um bei den »späten« Übergangsmetallen Zn, Cd, Hg nur noch zwei Einheiten zu betragen. Auch erhöht sich innerhalb der Eisen-, Cobalt-, Nickel- und Kupfergruppe die maximal erreichbare Oxidationsstufe von oben nach unten (vgl. relativistische Effekte). Die leichte oxidative Abspaltbarkeit von d-Elektronen der »frühen« Übergangsmetalle hat darüber hinaus zur Folge, dass von Sc, Y, La, Zr, Hf bisher keine wahren ein- und zweiwertigen, von Ti keine einwertigen Komplexe isoliert werden konn-

ten, da die betreffenden Oxidationsstufen außerordentlich disproportionierungsinstabil sind (vgl. S. 1787, 1796).

Analogien und Diskrepanzen zwischen Haupt- und Nebensystem

Allgemeines. Wie sich im Periodensystem der Hauptgruppenelemente in der Richtung nach links unten hin die Metalle, nach rechts oben hin die Nichtmetalle konzentrieren, nimmt im Periodensystem der Nebengruppenelemente (vgl. S. 1535 sowie Tafel VI), das ausschließlich aus Metallen besteht, in gleichen Richtungen wenigstens der metallische Charakter dieser Elemente insofern zu bzw. ab, als die Metalle nach links unten hin zunehmend Basebildner (z. B. AgOH, AuOH, $Hg(OH)_2$), nach rechts oben hin zunehmend Säurebildner (z. B. H_2CrO_4, $HMnO_4$, $HTcO_4$ sind. An die Stelle der Edelgase treten im Nebensystem die Edelmetalle. Die Elektronegativitäten (vgl. Tafel IV) steigen im kombinierten System für Neben- wie Hauptgruppen – von einigen Ausnahmen abgesehen – von links unten nach rechts oben hin an[1]. In ihren Verbindungen erstreben die Nebengruppen- wie die Hauptgruppenelemente, durch Elektronenabgabe (oder auch -aufnahme) die Elektronenkonfiguration der VIII. Gruppe (Edelgase bzw. Edelmetalle) zu erlangen. So ist z. B. Cu^+ mit Ni, Cd^{2+} mit Pd und Ac^{3+} mit Rn isoelektronisch.

Insgesamt sind die Eigenschaftsanalogien zwischen Haupt- und Nebensystem aber nicht sehr ausgeprägt und beschränken sich häufig nur auf die gleiche Formelzusammensetzung. So entspricht zwar – wie oben angedeutet wurde – die maximale Wertigkeit der Haupt- und Nebengruppenelemente vielfach übereinstimmend ihrer Gruppennummer. Doch vermögen die Metalle der I. Nebengruppe auch höher als einwertig aufzutreten. Auch unterscheiden sich die einzelnen Wertigkeiten bei den Nebengruppenelementen in der Regel um eine Einheit, bei den Hauptgruppenelementen aber um zwei Einheiten. Schließlich wächst der edle Charakter der Übergangselemente in der I. und II. sowie V., VI., VII. und VIII. Gruppe des Nebensystems entgegen den Verhältnissen bei den Hauptgruppenelementen von oben nach unten (Verschiebung der Normalpotentiale zu positiveren Werten; z. B. Au edler als Cu; Hg edler als Zn; vgl. relativistische Effekte, S. 372), während in den Nebengruppen III und IV, die sich unmittelbar an die Hauptgruppen I und II anschließen, die Verhältnisse gerade umgekehrt – also analog wie bei den Hauptgruppenelementen – liegen (Verschiebung der Normalpotentiale zu negativeren Werten: z. B. La unedler als Sc; Hf unedler als Ti; vgl. hierzu Anhang VI).

Die Beständigkeit der höheren Oxidationsstufen bzw. die Unbeständigkeit der niedrigeren Oxidationsstufen nimmt in den einzelnen Nebengruppen (Ausnahme: II. Gruppe) – anders als in den entsprechenden Hauptgruppen – mit wachsender Atommasse des Gruppenelements einheitlich zu (vgl. Anhang IV und relativistische Effekte, S. 372), z. B.: $Au^{3+}/W^{VI}/Re^{VII}/Os^{VIII}$ stabiler als $Cu^{3+}/Cr^{VI}/Mn^{VII}/Fe^{VIII}$ (unbekannt) (Hauptgruppen: $Tl^{3+}/Pb^{IV}/Bi^{V}$ instabiler als $Al^{3+}/Si^{IV}/P^{V}$), dagegen $Au^+/W^{3+}/Re^{2+}$ instabiler als $Cu^+/Cr^{3+}/Mn^{2+}$ (Hauptgruppen: $Tl^+/Pb^{2+}/Bi^{3+}$ stabiler als $Al^+/Si^{2+}/P^{III}$). Innerhalb der Nebenperioden erniedrigt sich die Beständigkeit der Maximalwertigkeit wie in den entsprechenden Hauptperioden, sodass etwa die Oxidationskraft in der Reihenfolge V^V, Cr^{VI}, Mn^{VII}, Fe^{VIII} (nicht gewinnbar) und Co^{IV}, Ni^{IV}, Cu^{IV} steigt (vgl. Anhang VI).

Spezielles. Die Eigenschaftsähnlichkeiten zwischen den Elementen einer gegebenen Neben- und entsprechenden Hauptgruppe wachsen von der I. bis zur III. Gruppe stark an und sinken von da mit zunehmender Auffüllung der d-Schale der Nebengruppenelemente bis zur VIII. Gruppe wieder stark ab. Vergleichsweise große Ähnlichkeit besteht insbesondere bei den mittleren Gruppen zwischen dem 1. Glied der Neben- und dem 2. Glied der entsprechenden Hauptgruppe, also z. B. bei den Elementpaaren Sc/Al, Ti/Si, V/P. Gemäß dem Gesagten sind in der I. Neben- und Hauptgruppe die Elemente Cu, Ag, Au mit K, Rb, Cs kaum zu vergleichen (siehe Tafeln III + IV); die

[1] Die Elektronegativitätsabnahme zwischen den Nebengruppenelementen Zn/Y bzw. Cd/La bzw. Hg/Ac geht auf die an der Stelle des Pfeils im Nebensystem (Tafel VI) ausgelassenen Hauptgruppenelemente Ga bis Sr, In bis Ba bzw. Tl bis Ra zurück, bei denen sich an den Stellen Kr/Rb, Xe/Cs bzw. Rn/Fr die Zahl elektronenbesetzter Schalen erhöht, was eine drastische Elektronegativitätsabnahme zur Folge hat.

Analogien beschränken sich hier auf die gleiche Formelzusammensetzung von Verbindungen der Metalle im einwertigen Zustand. So sind die Elemente der Kupfergruppe hoch schmelzende und siedende, edle und deshalb gediegen vorkommende und als Münzmetalle verwendbare Schwermetalle (kleine Atomradien), die Alkalimetalle niedrig schmelzende und siedende, unedle und deshalb nicht gediegen vorkommende Leichtmetalle (große Atomradien). Die Ionen der Kupfergruppe (mehrere Wertigkeitsstufen) sind klein und bilden aufgrund ihrer polarisierenden Wirkung Bindungen mit beachtlichen Kovalenzanteilen aus (höhere Metallelektronegativitäten). Letzteres drückt sich in der Wasserunlöslichkeit vieler Verbindungen und dem hohen Komplexbildungsvermögen aus. Die Alkalimetallionen (nur einwertig) sind andererseits groß und bilden aufgrund ihrer wenig polarisierenden Wirkung Bindungen mit deutlichen Heterovalenzanteilen aus (kleinere Metallelektronegativitäten), was sich in der Wasserlöslichkeit der meisten Verbindungen sowie in der geringeren Komplexbildungstendenz zeigt.

Die Unterschiede in der II. Neben- und Hauptgruppe (Zn, Cd, Hg und Ca, Sr, Ba) sind wegen der ausschließlichen Zweiwertigkeit beider Metallgruppen nicht ganz so ausgeprägt wie in der I. Gruppe, aber gleichwohl noch beträchtlich (Tafeln III + IV). So sind die Elemente der Zinkgruppe – verglichen mit den Erdalkalimetallen – leichter sublimierbar, edler und dichter. Auch haben die kleineren und deshalb polarisierender wirkenden zweiwertigen Ionen der Zinkgruppenelemente eine größere Tendenz zur Bildung wasserunlöslicher Verbindungen bzw. zur Komplexbildung als die zweiwertigen Erdalkalimetalle. Während der edle Charakter beim Übergang von der Kupfer- zur Zinkgruppe sinkt, wächst er umgekehrt beim Übergang von der Alkali- zur Erdalkaligruppe (vgl. Anhang VI).

Die Elemente der III. bzw. IV. Neben- und Hauptgruppe (Sc, Y, La, Ac und Ga, In, Tl bzw. Ti, Zr, Hf und Ge, Sn, Pb) ähneln sich in ihren Eigenschaften (Smp., Sdp., Dichte, Elektronegativität, Gang des edlen Charakters, Zunahme der Basizität der Trihydroxide $M(OH)_3$ bzw. Abnahme der Acidität der Dioxide MO_2 mit wachsender Masse von M, Wasserunlöslichkeit der Oxide usw.; vgl. Tafeln III + IV) stärker, sodass man die Elemente Sc, Y, La bzw. Ti, Zr, Hf schon als Homologe der Hauptgruppenelemente B, Al bzw. C, Si betrachtet hat. Dabei schließen sich die Elemente der Scandium- bzw. Titangruppe (hoch schmelzende und siedende, hauptsächlich drei- bzw. vierwertig auftretende Schwermetalle) in ihrem Verhalten eng an die links im Periodensystem angrenzenden zweiwertigen Erdalkali- und einwertigen Alkalimetalle an. Beispielsweise nimmt die Löslichkeit der Sulfate $M^{III}_2(SO_4)_3$ von Elementen der Scandiumgruppe wie die der Erdalkalimetallsulfate $M^{II}SO_4$ mit steigender Atommasse des Metalls ab. Auch stellen die Elemente der Scandium- und Titangruppe wie die der vorausgehenden Gruppen starke Reduktionsmittel dar, wobei sich allerdings der unedle Charakter der Elemente wegen Ausbildung einer passivierenden Oxidschicht nicht immer auswirkt (vgl. z. B. Aluminium), sodass insbesondere die Metalle der Titangruppe bei Raumtemperatur nicht sehr reaktiv sind. Eine Eigenschaft, worin sich die IV. Neben- und Hauptgruppen drastisch unterscheiden, besteht etwa im verschiedenen Gang der Stabilitäten von Zwei- und Vierwertigkeit (s. oben).

Die abnehmende Verwandtschaft von Neben- und Hauptgruppenelementen mit steigenden Gruppennummern ab der III. Gruppe hat zur Folge, dass sich die Analogien der Elemente in der V., VI., VII. Neben- und Hauptgruppe in der Hauptsache auf die maximale Fünf-, Sechs- und Siebenwertigkeit sowie den Säurecharakter dieser Wertigkeitsstufen beziehen. Bezüglich der Eigenschaften der Vanadium-, Chrom- und Mangangruppe (hoch schmelzende und siedende Schwermetalle) sowie der Pentele, der Chalkogene und Halogene vgl. Tafeln III + IV.

Am krassesten ist die Unähnlichkeit in der VIII. Neben- und Hauptgruppe, wo die Metalle der Eisen-, Cobalt- und Nickelgruppe (Fe, Ru, Os; Co, Rh, Ir; Ni, Pd, Pt; hoch schmelzende und siedende Schwermetalle) mit den Edelgasen Kr, Xe, Rn außer der Reaktionsträgheit der Elemente der 2. und 3. Übergangsperiode (»Platinmetalle«) nichts mehr gemeinsam haben. Ausgeprägt ist bei diesen Nebengruppen zum Unterschied von den entsprechenden Hauptgruppen insbesondere die hohe, auch im Falle der Elemente der vorstehenden Nebengruppen V, VI und VII zu beobachtende Komplexbildungstendenz.

Periodizitäten innerhalb des Nebensystems

Die zur gleichen Nebengruppe gehörenden, also in vertikaler Richtung angeordneten Übergangsmetalle sind wie die senkrecht untereinander stehenden Hauptgruppenelemente in ihren Eigenschaften verwandt. Eine gute Übereinstimmung weisen hierbei alle Elemente der III. Nebengruppe (Sc, Y, La, Ac), eine schlechte Übereinstimmung alle Elemente der I. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) auf, während sich im Falle der Elemente anderer Nebengruppen jeweils zwei besonders ähnlich sind, und zwar in der IV.–VIII. Nebengruppe das zweite und dritte Glied (Zr/Hf, Nb/Ta, Mo/W, Tc/Re, Ru/Os, Rh/Ir, Pd/Pt), in der II. Nebengruppe das erste und zweite Glied (Zn/Cd):

Dies hängt damit zusammen, dass sich – anders als im Falle der Elemente Ti bis Zn der 1. Übergangsreihe und Zr bis Cd der 2. Übergangsreihe – vor die Elemente Hf bis Hg der 3. Übergangsreihe zwischen La und Hf noch die 14 Lanthanoide einschieben, was eine zusätzliche Verkleinerung der Atome Hf bis Hg bedingt (vgl. »Lanthanoid-Kontraktion« sowie relativistische Effekte S. 371, 1729, 1768, 2295).

Als Folge hiervon sind etwa die Atom- und Ionenradien der Elementpaare Zr/Hf und Nb/Ta und damit deren chemische Eigenschaften (vgl. Tafel III) so ähnlich, dass ihre Trennung große Schwierigkeiten bereitet. Mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente Hf bis Hg nimmt der Einfluss der Lanthanoid-Kontraktion auf die Ionen- (nicht dagegen Atom-) Radien mehr und mehr ab (vgl. Anhang IV). Damit sind die Elementpaare Ag/Au und Cd/Hg in Ionenform viel leichter als die Paare Zr/Hf und Nb/Ta zu trennen; auch tritt hierdurch in der II. Nebengruppe die Ähnlichkeit von Cd mit dem leichteren Homologen der 1. Übergangsreihe (Zn) stärker hervor. So ist etwa $Cd(OH)_2$ wie $Zn(OH)_2$ deutlich basisch, während $Hg(OH)_2$ eine extrem schwache Base darstellt; auch sind die Chloride von Zn und Cd im wesentlichen ionisch aufgebaut, die von Hg dagegen kovalent; ferner lösen sich Zn und Cd in nicht-oxidierenden Säuren unter H_2-Entwicklung, während Hg gegenüber letzteren inert ist. Zn^{2+}- und Cd^{2+}-Komplexe ähneln vielfach den Mg^{2+}-Komplexen und unterscheiden sich hierin von den Hg^{2+}-Komplexen, die zudem im allgemeinen um Größenordnungen stabiler sind.

Beim Fortschreiten von Element zu Element einer Nebenperiode, also beim Gang in horizontaler Richtung des Nebensystems ändern sich die Elementeigenschaften, wie der Tafel IV entnommen werden kann, in der Regel nicht gleichsinnig. So durchlaufen die Metallatomradien der Elemente Sc bis Zn, Y bis Cd und La bis Hg (vgl. Abb. 19.3) ein Minimum in der VIII. Nebengruppe bei Fe, Ru, Os, was darauf zurückzuführen ist, dass sie innerhalb der drei Übergangsreihen die Elemente mit den höchsten Maximalwertigkeiten darstellen (s. oben) und infolgedessen auch besonders viele Elektronen zum Elektronengas der betreffenden Metalle beisteuern.

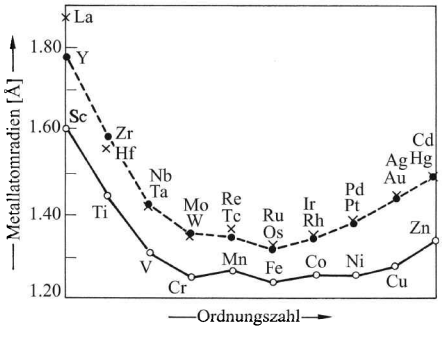


Abb. 19.3 Metallatomradien der Übergangsmetalle (Koordinationszahl 12).

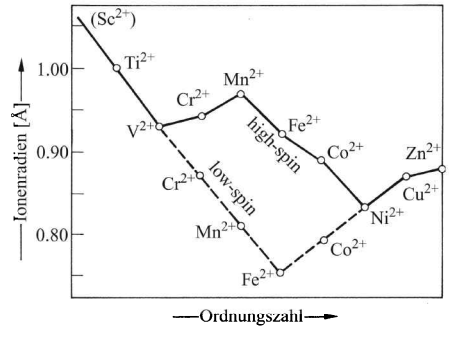


Abb. 19.4 Ionenradien zweiwertiger Metalle der 1. Übergangsreihe (ber. für Koordinationszahl 12).

Die durch die hohe Elektronengaskonzentration bedingten starken Bindungen zwischen den Metallatomen (große »Anziehung« zwischen Metallionen und Elektronengas) haben nicht nur Minima der Metallatomradien, sondern – korrespondierend hiermit – auch Maxima der Dichten (Ni, Ru, Ir), Schmelzpunkte (V, Mo, W) und Siedepunkte (V, Nb, Mo) sowie Sublimationsenthalpien (V, Nb, W) zur Folge, wobei die Lage der betreffenden Maxima innerhalb der Übergangsreihen nicht ausschließlich von der Stärke der Metall-Metall-Bindungen, sondern auch von der räumlichen Anordnung der Metallatome abhängt und demgemäß unterschiedlich sein kann.

Ähnlich wie der Gang der Atomradien weist auch der Verlauf der Ionenradien Extremalstellen auf. So durchlaufen gemäß Abb. 19.4 die Radien der zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsreihe Minima bei V^{2+} und Ni^{2+} (ausgezogene Linie; high-spin-Fall) bzw. bei Fe^{2+} (unterbrochene Linie; low-spin-Fall). Die Ursache hierfür lässt sich im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie deuten und soll an späterer Stelle (S. 1592) ausführlich besprochen werden. Hier sei nur erwähnt, dass sich für den Radienverlauf der dreiwertigen Ionen der 1. und höheren Übergangsreihen ein der Abb. 19.4 entsprechendes Bild ergibt, wobei die Minima bei den mit V^{2+}, Ni^{2+} sowie Fe^{2+} isoelektronischen Ionen Cr^{3+}, Cu^{3+} (high-spin) und Co^{3+} (low-spin) bzw. den Homologen dieser Ionen liegen (z. B. Rh^{3+} oder Ir^{3+}, low-spin; vgl. Anhang IV).

Den Minima der Ionenradien entsprechen Maxima der (vom Ionenradius abhängigen) Hydratationsenthalpien der zwei- und dreiwertigen Nebengruppenelemente (vgl. Tafel IV sowie S. 1605). Analoges gilt für die Gitterenergien der Halogenide MX_2 und MX_3 (S. 1605).

Entsprechend der größeren Elementähnlichkeiten variieren die Ionisierungsenergien der Übergangsmetalle in den drei Übergangsreihen (vgl. Tafel IV) zum Unterschied von jenen der Elemente in den Hauptreihen (vgl. S. 339) relativ wenig. Die Maxima der ersten Ionisierungsenergien liegen jeweils bei den letzten Elementen Zink (9.393 eV), Cadmium (8.992 eV) und Quecksilber (10.44 eV), welche abgeschlossene d-Unterschalen aufweisen (Tab 19.1), bei den übrigen Elementen zwischen 6.5–7.9 eV (1. Übergangsreihe), 6.4–8.3 eV (2. Reihe) und 5.6–9.2 eV (3. Reihe). Eine ausgeprägte Periodizität weisen jedoch die zweiten Ionisierungsenergien auf (Abb. 19.5 und Tafel IV). Energiemaxima kommen den einwertigen Elementen Cr^+ sowie Cu^+ und ihren Homologen, Energieminima den einwertigen Elementen Ca^+, Mn^+ sowie Zn^+ und ihren Homologen zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass $Cr^+/Mo^+/W^+$ bzw. $Cu^+/Ag^+/Au^+$ eine halb- bzw. vollbesetzte d-Außenschale aufweisen, wogegen $Ca^+/Sr^+/Ba^+$ bzw. $Mn^+/Tc^+/Re^+$ bzw. Zn^+ zusätzlich zur nicht-, halb- bzw. vollbesetzten d-Außenschale ein überzähliges Elektron besitzen. Die Werte der übrigen Ionen M^+ liegen zwischen diesen Extremalwerten,

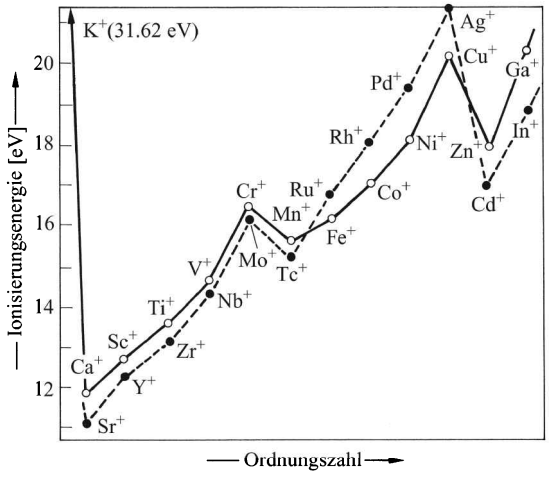


Abb. 19.5 Zweite Ionisierungsenergien von Metallen der 1. und 2. Nebengruppe (einschließlich Ca^+, Ga^+, Sr^+, In^+).

wobei die Ionisierungsenergien innerhalb der Übergangsperioden von links nach rechts aufgrund der wachsenden Kernladung im Mittel steigen.

Einen periodischen Verlauf weisen weiterhin die magnetischen Momente μ_{mag} der Übergangsmetalle auf, die im Falle der Elemente Sc bis Zn bei den d^5-konfigurierten Ionen Mn^{2+} bzw. Fe^{3+} (jeweils high-spin) ein Maximum durchlaufen, wie der Tab. 19.3 zu entnehmen ist, in der Bereiche magnetischer Momente von Metallen der 1. Übergangsreihe wiedergegeben sind (bzgl. magnetischer Grundbegriffe vgl. S. 1658). Die Vorausberechnung derartiger Momente ist recht kompliziert und gelingt nur in einfach gelagerten Fällen, da sich das magnetische Gesamtmoment eines Atoms, Moleküls oder Ions in verwickelter Weise aus magnetischen Einzelspin- und Einzelbahnmomenten zusammensetzt (vgl. S. 1663 und Lehrbücher der physikalischen Chemie). Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei den paramagnetischen Ionen der 1. Übergangsperiode, da hier das Bahnmoment vernachlässigt werden kann, sodass sich das magnetische Moment (in Bohr'schen Magnetonen, BM) aus den Spinmomenten gemäß der einfachen Beziehung $\mu_{mag} = 2\sqrt{S(S)+1}$ errechnen lässt (S = Gesamtspin-Quantenzahl = Summe der Spinquantenzahlen $s = \frac{1}{2}$ der ungepaarten Elektronen; vgl. S. 103). Stellt n die Anzahl ungepaarter Elektronen eines Übergangsions dar, so folgt mit $S = n \times s = n/2$ für die »Spin-only-Werte« (»Nur-Spin-Werte«): $\mu_{mag} = 2\sqrt{n(n)+2}$ (vgl. Tab. 19.3). Da das magnetische Moment im Wesentlichen von der Zahl ungepaarter Elektronen und nur untergeordnet von der Zahl der Kernprotonen bestimmt wird, haben Ionen mit verschiedener Kernladung, aber gleicher Elektronenzahl gleiche magnetische Momente (»Kossel'scher Verschiebungssatz«). Einige diesem Verschiebungssatz entsprechende Ionen sind in der Tab. 19.3 wiedergegeben[2].

Im Folgenden werden die 40 äußeren Übergangsmetalle des Nebensystems der Reihe nach von der I. bis zur VIII. Nebengruppe hin einschließlich ihrer Verbindungen abgehandelt. Zuvor ist aber noch ein Kapitel über Grundlagen der Komplexchemie sowie ein Kapitel über einige Grundlagen der Festkörperchemie eingefügt.

---

[2] Ein Vergleich experimentell bestimmter magnetischer Momente mit den für verschiedene Strukturmöglichkeiten berechneten Momenten kann u. a. zur Bestimmung der Wertigkeit von Übergangselementen in ihren Verbindungen genutzt werden. So folgt im Falle von »Kupfer«, »Silber« und »Gold« aus dem Fehlen eines magnetischen Moments (»Diamagnetismus«) nach Abzug des geringen Paramagnetismus des Elektronengases, dass die Metalle aus einwertigen Metallionen aufgebaut sind, dass also jedes Metallatom nur ein Elektron zum Elektronengas beisteuert. Lägen zwei- oder dreiwertige Ionen vor, so müssten die Metalle gemäß Tab. 19.3 paramagnetisch sein. Löst man andererseits »Palladium« – das an sich paramagnetisch ist – in diamagnetischem Kupfer als Grundmetall auf, so wird der Diamagnetismus des Kupfers verstärkt. Pd löst sich also »diamagnetisch« auf und liegt in der Kupferlegierung – entsprechend der Hume-Rothery-Regel (S. 1655) – als nullwertiger Bestandteil vor, da es nur dann eine abgeschlossene und damit diamagnetische Außenschale besitzt. Beim Einbau von Palladium in Kupfer wird also die – den Paramagnetismus des reinen Palladiums bedingende – teilweise Dissoziation des metallischen Palladiums gemäß: Pd (diamagnetisch) Pd^+ (paramagnetisch) + e^- (paramagnetisch) infolge der hohen Elektronengaskonzentration des metallischen Kupfers im Sinne des unteren Pfeils zurückgedrängt. In analoger Weise ergibt sich die Zweiwertigkeit des »Silbers« in den durch Oxidation von Ag(I)-Verbindungen mit Peroxodisulfat bei Gegenwart von Komplexbildnern entstehenden Salzen (S. 1714) eindeutig daraus, dass das Verbindungssilber wie das homologe zweiwertige Kupfer ein magnetisches Moment von 1.7 BM aufweist, während das Ag^+- wie das Cu^+-Ion diamagnetisch ist (Tab. 19.3). Auch folgt aus $\mu_{mag} = 1.7$ BM für rotes $M^I_3CrO_8$ (S. 1855), dass das »Chrom« in der Verbindung entsprechend der Formulierung $Cr^V(O_2)_4^{3-}$ fünfwertig ist. Bezüglich des Magnetismus von »Übergangsmetallkomplexen« und der Unterteilung in »low spin«- und »high spin«-Komplexe vgl. S. 1663 und S. 1598.

Tab. 19.3 Berechnete und gefundene magnetische Momente μ_{mag} von Metallionen der 1. Übergangsreihe (high-spin) mit $n = 0$ bis 5 ungepaarten Elektronen.

Ionen	**Elektronenkonfiguration** high-spin		**n**	**Mag. Moment** $\mu^{ber.}_{mag.}$	$\mu^{gef.}_{mag.}$
Ca^{II} Sc^{III} Ti^{IV} V^{V} Cr^{VI} Mn^{VII}	$3d^0$		0	0	0
Sc^{II} **Ti^{III}** V^{IV} Cr^{V} Mn^{VI}	$3d^1$	↑	1	1.73	1.6–1.8
Ti^{II} **V^{III}** Cr^{IV} Mn^{V}	$3d^2$	↑ ↑	2	2.83	2.7–3.1
V^{II} **Cr^{III}** Mn^{IV}	$3d^3$	↑ ↑ ↑	3	3.87	3.7–4.0
Cr^{II} **Mn^{III}**	$3d^4$	↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.7–5.0
Mn^{II} **Fe^{III}**	$3d^5$	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5	5.92	5.6–6.1
Fe^{II} **Co^{III}**	$3d^6$	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	4	4.90	4.3–5.7
Co^{II} **Ni^{III}**	$3d^7$	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	3	3.87	4.3–5.2
Ni^{II} **Cu^{III}**	$3d^8$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	2	2.83	2.8–3.9
Cu^{II}	$3d^9$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	1	1.73	1.7–2.2
Cu^{I} **Zn^{II}**	$3d^{10}$	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	0	0	0

Kapitel XX

Grundlagen der Komplexchemie

i **Geschichtliches.** Die erstmalige, um das Jahr 1600 erfolgte Erzeugung eines Komplexes (blaues $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ aus NH_4Cl, $Ca(OH)_2$ und Messing in Wasser) ist dem deutschen Physiker und Alchemisten Andreas Libavius (1540–1615) zuzuschreiben, wie der Tab. 20.1 entnommen werden kann, welche einige frühzeitig entdeckte, teils nach dem Entdecker (linke Tab.), teils nach der Farbe (rechte Tab.) benannte Komplexe wiedergibt. Alfred Werner (1866–1919, Nobelpreis 1913) fand im Jahre 1893 – nach einer nächtlichen Eingebung, wie er berichtet – erstmals eine »richtige«, bis heute gültige Deutung aller damals im Zusammenhang mit Komplexen aufgefundenen experimentellen Beobachtungen wie z. B. der Zahl der existierenden geometrischen und Spiegelbildisomeren oder der Zahl der in wässrigem Medium vorliegenden freien Ionen (z. B. 4, 3, 2, 0 im Falle von $[CoCl_n(NH_3)_{6-n}]Cl_{3-n}$ mit $n = 0, 1, 2, 3$). Und zwar postulierte A. Werner in seiner mit der klassischen Valenz- und Strukturlehre brechenden Theorie Hauptvalenzen, welche die Bildung der Verbindungen erster Ordnung (z. B. $CoCl_3$ aus Cobalt und Chlor) entsprechend der Wertigkeit (heute Oxidationsstufe) der beteiligten Atome verursachen, sowie Nebenvalenzen, die bei der Bildung der Verbindungen höherer Ordnung (z. B. $CoCl_3 \cdot n\,NH_3$ aus $CoCl_3$ und NH_3) zusätzlich wirksam werden und – entsprechend der Koordinationszahl des Zentralmetalls – die Existenz komplexer Ionen mit oktaedrischer, tetraedrischer oder quadratisch-planarer Ligandenanordnung bedingen (nach der Vor-Werner'schen Lehre wurde $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ etwa durch die Formel $Cl_2Co{-}NH_3{-}NH_3{-}NH_3{-}NH_3{-}Cl$ wiedergegeben). Die von A. Werner entwickelten Vorstellungen fanden ab 1921 durch röntgenstrukturanalytische Klärung vieler kristalliner Komplexe ihre endgültige Bestätigung. In jüngerer Zeit erfuhr das Werner'sche Konzept der Koordinationsverbindungen (»klassische Komplexe«) insbesondere mit der Entdeckung von π- und σ-Komplexen sowie Metallclustern (»nicht-klassische Komplexe«) eine wesentliche Erweiterung (vgl. S. 1553, 1559).

Unter »Komplexen« (»Koordinationsverbindungen«)[1] – einem bei Übergangsmetallen (Nebengruppenelementen) häufig anzutreffenden Verbindungstyp – versteht man Moleküle oder Ionen ZL_n, in denen an ein ungeladenes oder geladenes Zentralatom Z (»Komplexzentrum« bzw. »Koordinationszentrum«) entsprechend seiner »Koordinationszahl« (»Zähligkeit«) n mehrere ungeladene oder geladene, ein- oder mehratomige Gruppen L (»Liganden«), die häufig auch als solche existenzfähig sind, angelagert sind (»Ligandenhülle«, »Koordinationssphäre«, vgl. S. 163). Einige Beispiele sind in Tab. 20.1 aufgelistet. Man spricht hierbei von homoleptischen Komplexen, falls alle Liganden gleichartig sind, anderenfalls von heteroleptischen Komplexen. Die »Komplexbildung« lässt sich im Sinne des auf S. 168 bzw. S. 625 Besprochenen als Lewis-Säure-Base-Reaktion der Lewis-sauren Komplexzentren Z und der Lewis-basischen Liganden (»Donatoren«) :L beschreiben, wobei die sich ausbildenden, für die Komplexeigenschaften (z. B. Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten) bedeutungsvollen »Komplexbindungen« Z:L teils mehr elektrovalenter, teils mehr kovalenter Natur sind.

Ein in neuerer Zeit zunehmend an Bedeutung gewinnender Forschungszweig der »Komplexchemie«, d. h. der Lehre von Synthese, Struktur und Reaktivität der Koordinationsverbindungen, stellt die »Bioanorganische Chemie« dar, welche sich mit der Wirkungsweise (Funktion) der an organische Stoffe der Lebewesen gebundenen anorganischen Elemente befasst (vgl. z. B. Nitrogenase für die Stickstofffixierung (S. 1967), Chlorophyll für die Photosynthese (S. 1449),

[1] complexus (lat.) = Umarmung; coordinare (lat.) = zuordnen.

Tab. 20.1 Entdecker und Farben einiger im 18. und 19. Jahrhundert dargestellter Komplexe.

Komplexe	Entdecker	Jahr	Entdeckung
$[Cu(NH_3)_4]Cl_2$	Libavius	≈1600	Komplex
$K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$	Diesbach	1704	Fe-Komplex
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Tassaert	1798	Co-Komplex
$[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$	Vauquelin	1813	Pd-Komplex
$K[PtCl_3(C_2H_4)]^-$	Zeise	1827	π–Komplex
$[PtCl_2(NH_3)_2]$-*cis*	Peyrone	1844	*cis-trans*
-*trans*	Reiset	1844	Isomerie
$[Cr_2(ac)_4(H_2O)_2]$	Peligot	1844	M≣M-Bindg.

Komplexe[a]	Farbe	Präfix[b]
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	goldbraun	Luteo-
$[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$	rot	Roseo-
$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$	purpur	Purpureo-
$[Co(NH_3)_5(NO_2)]^{2+}$	orange	Xantho-
$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$	*cis*: violett	Violeo-
	trans: grün	Praseo-
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$	*cis*: gelb	Flavo-
	trans: braun	Croceo-

a Viele Cobalt-Komplexe wurden durch F. A. Genth und O. W. Gibbs dargestellt.
b Veraltet.

Cytochrome und andere Eisenkomplexe für Redoxprozesse (S. 1966), Adenosintriphosphat als Energiespeicher (S. 1450), *cis*-Platin zur Tumorbekämpfung (S. 2049)). Bzgl. der »Metallorganischen Chemie« vgl. S. 1061.

Nachfolgende Kapitel befassen sich mit Strukturen, Stabilität, Bindungsmodellen (S. 1587) sowie Reaktionsmechanismen (S. 1624) der Koordinationsverbindungen.

1 Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe

1.1 Die Komplexbestandteile

1.1.1 Komplexliganden

Die Zahl der Liganden, die mit den Übergangsmetallen Komplexe zu bilden vermögen, ist außergewöhnlich groß. Einige wichtige Liganden sind, geordnet nach dem komplexbildenden Ligandenatom (»Ligator«), zusammen mit ihren Symbolen, Namen und Formeln in Tab. 20.2 zusammengestellt (vgl. Abb. 20.5). Die Einteilung der Liganden erfolgt mit Vorteil nach der Zahl ihrer komplexbildenen Atome, mit denen sie sich an ein Zentrum anzulagern vermögen (»Zähnigkeit« der Liganden, einzähnige Liganden und mehrzähnige Chelatliganden), und nach der Art und Weise wie diese Anlagerung (»Koordination«) erfolgt.

Einzähnige Liganden

Ligandentypen. Als einzähnige Liganden können sowohl einatomige Ionen wie Hydrid, Halogenid, Chalkogenid, Nitrid fungieren als auch mehratomige Ionen und Moleküle, die – in aller Regel – ein Donoratom der sechsten bis vierten Hauptgruppe enthalten, z. B. Neutral- oder Aniono-Liganden wie H_2O, SH^-, NH^{2-}, NH_2^-, NH_3, PH_3, CH_3^- und deren organische Derivate, Pseudohalogenide wie CN^-, N_3^-, OCN^-, SCN^-, Säurederivate wie Dimethylsulfoxid $Me_2S{=}O$, Dimethylformamid $Me_2NCH{=}O$, Phosphan- und Arsanchalkogenide $X_3E{=}Y$ (E = P, As; Y = O, S; X = Cl, OR, NR_2, Me, Ph; vgl. Tab. 20.2).

Ligandenkoordination. Einzähnige Liganden wie Cl^-, H_2O, OH^-, NH^{2-} bilden mit Metallzentren über (mehr oder weniger polare) 2-Elektronen-2-Zentrenbindungen nicht ausschließlich »einkernige« Komplexe ML_n, in welchen die Neutral- oder Aniono-Liganden jeweils einem Zentralatom oder -ion zugeordnet sind, sondern sie können durch Betätigung zweier Elektronenpaare auch zwei Zentralatome unter Bildung eines »zweikernigen« Komplexes miteinander

Tab. 20.2 Auswahl einiger wichtiger Komplexliganden. Es wird empfohlen (vgl. Kap. VIII) anionische Liganden durch Anhängen des Buchstabens »o« an den Anionennamen zu benennen, also: »Fluorido« statt Fluoro, »Oxido« statt Oxo, »Cyanido« statt Cyano. Bezüglich der Komplexe vgl. Abb. 20.1a–f, Abb. 20.2g–n, Abb. 20.3o–v und Abb. 20.5.

Donor-atom	**Liganden** (X = Hal, OR, NR_2, R) Symbol	Namen in Komplexen
H	H_2	Dihydrogen
	H^-	Hydrido
	BH_4^-	Tetrahydroborato
Hal	F^-	Fluoro
	Cl^-	Chloro
	Br^-	Bromo
	I^-	Iodo
O	O_2	Dioxygen } (a–c)
	O_2^-	Hyperoxo } (a–c)
	O_2^{2-}	Peroxo } (a–c)
	O^{2-}	Oxo (a–h)
	OH^-	Hydroxo
	OMe^-	Methoxo
	OPh^-	Phenoxo
	H_2O	Aqua, aq
	Et_2O	Diethylether
	THF	Tetrahydrofuran ----- O→
	OCN^-	Cyanato-O, Cyanato
	ONC^-	Fulminato-O
	glyme	Glycoldimethylether[a]
	m-C-n	Kronenether[a]
	DMSO	Dimethylsulfoxid, Me_2SO→
	X_3PO	Phosphanoxide
	DMF	Dimethylformamid, Me_2NCHO→
	$RCOO^-$	Carboxylato[a] (ac = Acetato)
	$acac^-$	Acetylacetonato[a]
	ox^{2-}	Oxalato[a]
	sal^-	Salicylato[a]
	IO_6^{5-}	Orthoperiodato
	SO_3^{2-}	Sulfito-O
	SO_4^{2-}	Sulfato
	$CF_3SO_3^-$	Triflato
	NO_2^-	Nitrito-O
	NO_3^-	Nitrato
S	S^{2-}	Thio, Sulfido
	S_2^{2-}	Disulfido
	SH^-	Mercapto (Sulfanido)
	H_2S	Sulfan
	$S_2C_2R_2$	1,2-Dithiolene[a]
	SCN^-	Thiocyanato-S
	X_3PS	Phosphansulfide
	SO_3^{2-}	Sulfito-S
	$S_2O_3^{2-}$	Thiosulfato-S
N	N_2	Dinitrogen (a–c)
	N_3^-	Azido
	N^{3-}	Nitrido (l)
	N_2R^-	Diazenido
	NR^{2-}	Imido (i, k)
	NR_2^-	Amido
	NH_3	Ammin
	en	Ethylendiamin[a]
	dien	Diethylentriamin[a]
	trien	Triethylentetramin[a]
	tn	Propylendiamin[a]
	tren	Tris(2-aminoethylamin)[a]
	dmg^{2-}	Dimethylglyoximato[a]
	NO	Nitrosyl
	NC^-	Cyano-N, Isocyano
	NCO^-	Cyanato-N, Isocyanato

Donor-atom	**Liganden** (X = Hal, OR, NR_2, R) Symbol	Namen in Komplexen
N Forts.	NCS^-	Thiocyanato-N, Isothiocyanato
	NCR	Nitril, Cyanid
	py	Pyridin ---------- N→
	bipy	2,2′-Bipyridyl[a]
	phen	1,10-Phenanthrolin[a]
	terpy	Terpyridyl[a]
	por	Porphinato, Porphyrinato[a]
	pc	Phthalocyanato[a]
	NO_2^-	Nitrito-N
N/O	gly^-	Glycinato[a]
	salen	Bis(salicylat)ethylenbis(imin)[a]
	nta^{3-}	Nitrilotriacetat[a]
	$edta^{4-}$	Ethylendiamintetraacetat[a]
	C lmn	Kryptanden[a]
P	P^{3-}	Phosphido
	PR^{2-}	Phosphandiido
	PR_2^-	Phosphanido
	PX_3	Phosphane
	diphos	Diphosphane[a]
	diop	chirale Diphosphane (vgl. allg. Text)
	dipamp	chirale Diphosphane (vgl. allg. Text)
As	AsX_3	Arsane
	diars	o-Phenylendiarsan[a]
	triars	Diethylentriarsan[a]
C	Me	Methyl, CH_3
	Et	Ethyl, C_2H_5
	Pr	Propyl, C_3H_7
	Bu	Butyl, C_4H_9
	Cy	Cyclohexyl, C_6H_{11}
	Vi	Vinyl, C_2H_3
	Ph	Phenyl, C_6H_5
	Bz	Benzyl, $PhCH_2$
	Mes	Mesityl, $Me_3C_6H_2$
	CO	Carbonyl
	CS	Thiocarbonyl
	CN^-	Cyano-C, Cyano
	CNR	Isonitril, Isocyanid
	CNO^-	Fulminato-C
	CR_2	Alkyliden (m)
	CR	Alkylidin (n)
	π-C_2H_4	Ethylen (o)
	π-C_2H_2	Acetylen (p)
	π-C_3H_5	Allyl (q)
	π-C_4H_6	Butadien (r)
	π-Cp	Cyclopentadienyl, C_5H_5 (s)
	π-C_6H_6	Benzol (t)
	π-C_6H_8	Cyclohexadien
	π-$C_7H_7^+$	Cycloheptatrienylium
	π-C_7H_8	Cycloheptatrien (u)
	π-C_7H_{10}	Cycloheptadien
	π-cot	Cyclooctatetraen, C_8H_8 (v)
	π-C_8H_{10}	1,3,5-Cyclooctatrien
	π-cod	1,5-Cyclooctadien, C_8H_{12}
Si, Ge Sn	ER_3	Silyl, Germyl, Stannyl
	ER_2	Silylen, Germylen, Stannylen

verbrücken. In analoger Weise lassen sich mehrere Komplexzentren über Brücken zu »mehrkernigen« (»oligonuklearen«) Komplexen vereinigen (Bildung von Komplexen unterschiedlicher Nuklearität). So vermag ein Oxo-Ligand O^{2-} zwei Metallkationen gewinkelt (Abb. 20.1a) oder digonal (Abb. 20.1b), drei Metallkationen trigonal-pyramidal (Abb. 20.1d) oder trigonal-planar (Abb. 20.1e), vier Metallkationen tetraedrisch (Abb. 20.1f) oder – in Ausnahmefällen – quadratisch planar, sechs Metallkationen oktaedrisch und acht Metallkationen kubisch zu koordinieren; auch beobachtet man Verbindungen zweier Metallkationen über zwei Oxo-Ionen (Abb. 20.1c).[2]

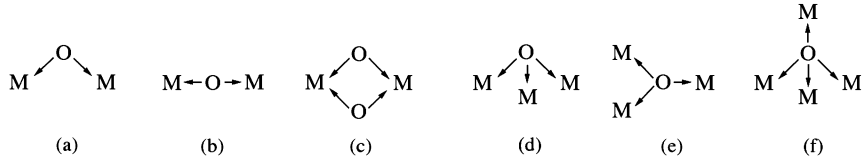


Abb. 20.1

Beispiele für oxoverbrückte Komplexe sind etwa: $O_3CrOCrO_3^{2-}$ (Abb. 20.1a), $Cl_5RuORuCl_5^{4-}$ (Abb. 20.1b), $(H_2O)_2OMo(O)_2MoO(H_2O)_2^{2+}$ (Abb. 20.1c), $O\{MoO(H_2O)_3\}_3^{4+}$ (Abb. 20.1d), $O(HgCl)_3^{+}$ (Abb. 20.1e), $OBe_4(NO_3)_6$ (Abb. 20.1f), $OCu_4\{B_{20}O_{32}(OH)_8\}^{2-}$ (quadratisch-planare Koordination), $O(MoO_3)_6^{2-}$ (oktaedrische Koordination), Na_2O (kubische Koordination). Man vergleiche hierzu auch das auf S. 1354 über Isopolyoxo-Ionen Besprochene. Entsprechend O^{2-} können etwa NR^{2-}, N^{3-}, CR_2^{2-}, CR^{3-} mehrere Metallzentren verbrücken. Oligonukleare Komplexe stellen im Sinne des Übergangs:

mononukleare Komplexe $\rightleftharpoons$ oligonukleare Komplexe $\rightleftharpoons$ polynukleare Komplexe.

Zwischenglieder auf dem Wege von niedermolekularen Komplexen ML_n zu hochmolekularen Verbindungen (Salzen) MX_n dar (bzgl. des Übergangs: Metallkomplexe $\rightleftharpoons$ Metallcluster $\rightleftharpoons$ Metalle vgl. S. 1439). Verbindungen MX_n wie Li_2O, CuO (s. dort) kann man hiernach als »polynukleare Komplexe« beschreiben.

Liganden vermögen durch »π-Hinbindungen« im Sinne von M⇇L (vgl. S. 1591) auch mehr als zwei Elektronen für eine Koordinationsbindung zur Verfügung zu stellen (Ausbildung von Mehrfachbindungen), z. B. die Liganden O^{2-} und NR^{2-} vier oder sechs Elektronen (Abb. 20.2g–k; Bildung von Oxo- und Imino-Komplexen), der Ligand CR_2^{2-} vier Elektronen (Abb. 20.2m; Bildung von Alkyliden- bzw. Carben-Komplexen), die Liganden N^{3-} und CR^{3-} sechs Elektronen (Abb. 20.2l, n; Bildung von Nitrido- und Alkylidin- bzw. Carbin-Komplexen). Entsprechendes gilt für die Gruppenhomologen dieser Liganden (S^{2-}, Se^{2-}, PR^{2-}, AsR^{2-}, SiR_2^{2-}, GeR_2^{2-}, P^{3-}, As^{3-}, SiR^{3-} usw.)[2].

Umgekehrt vermögen eine Reihe von Liganden mit elektronenleeren π^*-Orbitalen (z. B. CO, CN^-, CNR) oder d-Orbitalen (z. B. PR_3, AsR_3, SR_2) Mehrfachbindungen durch »π-Rückbindungen« im Sinne von M $\rightleftharpoons$ L auszubilden.

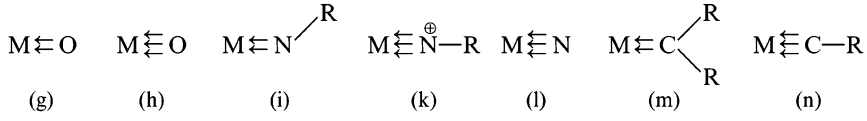


Abb. 20.2

[2] In den Formeln sind die gemäß M + :L ⟶ M←L zustande kommenden »Koordinationsbindungen« in vereinfachender Weise durch Pfeile symbolisiert, deren wahre Bedeutung in späteren Unterkapiteln erhellt wird. Vgl. hierzu auch »Hapto-Symbol« η^n, S. 2174, 2400.

Als Beispiele für Komplexe mit Metall-Ligand-Mehrfachbindungen seien etwa genannt: Cl_4TiO^{2-}, Cl_3VO, Cl_4MO (M = Mo, W, Re, Os), MO_4^{n-} (M z. B. V, Cr, Mn, Re, Ru, Os), $Cl_3VNSiMe_3$, $(Me_2N)_3TaNtBu$, porCrN, Cl_4MoN^-, Cl_5WNiPr^-, F_5ReNCl, O_3OsN^-, $Cp_2MeTaCH_2$, $(CO)_5WCMe(OPh)$, Cp_2WCHPh, $(CO)_4BrCrCPh$, $(tBuO)_3WCPh$, $Ni(CO)_4$, $Fe(CN)_6^{3-}$, $Ni(PF_3)_4$.

Die Koordination der Lewis-basischen Liganden an die Lewis-sauren Metallzentren kann außer über nicht-bindende (*n*-) Elektronenpaare (Bildung von »n-Komplexen« mit elektrovalenten bis kovalenten Komplexbindungen) auch über bindende π-Elektronenpaare erfolgen, falls die Liganden wie Sauerstoff O_2 (S. 385), Ketone R_2CO, Schwefelkohlenstoff CS_2, Schwefeldioxid SO_2 usw. über π-Bindungen verfügen (Bildung von »π-Komplexen« mit kovalenten Komplexbindungen). Entsprechendes gilt für praktisch alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe wie etwa den 2-Elektronendonator Ethylen (Abb. 20.3o), den 2- (bzw. auch 4-) Elektronendonator Acetylen (Abb. 20.3p), die 4-Elektronendonatoren Allyl-Anion und Butadien (Abb. 20.3q, r), die 6-Elektronendonatoren Cyclopentadienyl-Anion, Benzol und Heptatrien (Abb. 20.3s, t, u) sowie den 8- (meist jedoch nur 4-) Elektronendonator Cyclooctatetraen (Abb. 20.3v) (für Verbindungsbeispiele vgl. S. 2173f)[2].

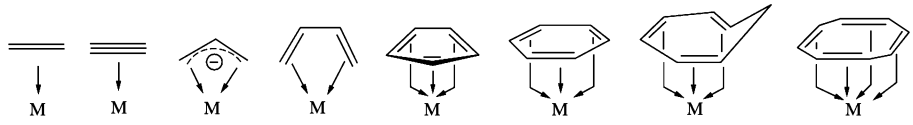


Abb. 20.3

Außer über *n*- und π-Elektronenpaare werden Liganden darüber hinaus auch über σ-Elektronenpaare an Metallzentren unter Ausbildung von 2-Elektronen-3-Zentrenbindungen koordiniert (Bildung von σ-Komplexen mit Einfachbindungen kovalenter Moleküle X–Y; vgl. hierzu Bindungsverhältnisse in Borwasserstoffen, S. 1236). So vermag sich molekularer Wasserstoff – wie in Abb. 20.4w veranschaulicht (vgl. S. 2072) – »side-on« an Metalle unter Bildung von Dihydrogen-Komplexen anzulagern (Verbindungsbeispiele: $[(Cy_3P)_2(CO)_3W(H_2)]$, $[(Ph_3P)_3(H)_2Ru(H_2)]$, $[(Cy_3P)(H)_2Ir(H_2)_2]$). Ebenso gehen σ-Elektronenpaare bestimmter CH-Gruppen eines mit einem Übergangsmetall verknüpften organischen Liganden mit dem betreffenden Metall gemäß Formelbild (Abb. 20.4x) zusätzliche Bindungsbeziehungen ein, die nach einem Vorschlag von M. L. H. Green als agostisch[3] bezeichnet werden (vgl. S. 2169). Analoges gilt für andere Element-Wasserstoff-Gruppen (z. B. SiH, NH) in Übergangsmetallkomplexen (vgl. S. 2173). Des weiteren beobachtet man Beziehungen vom Typ (Abb. 20.4y) zwischen Übergangsmetallkomplexen L_nMH und ML_n (z. B. $(CO)_5CrHCr(CO)_5^-$), wobei die MHM- wie die BHB-Dreizentrenbindungen (S. 1235) gewinkelt sind. Auch vermag Wasserstoff mehrere Metallzentren zu verbrücken, z. B. 3 Rh-Atome in $[(\pi\text{-cod})RhH]_4$ (π-cod)Rh und H abwechselnd in den Ecken eines Würfels) oder 6 Co-Atome in $[(CO)_{15}Co_6H]^-$ (H inmitten eines Co_6-Oktaeders).

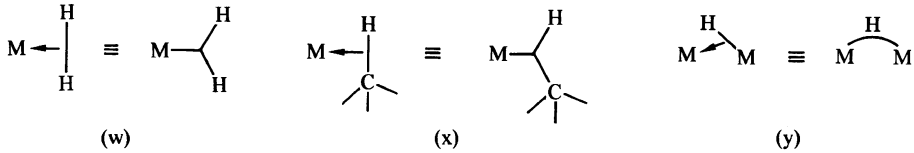


Abb. 20.4

[3] agostos (griech.) = einhaken, umranken; chelae (lat.) bzw. chele (griech.) = Krebsschere.

Schließlich kennt man Verknüpfungen zweier Komplexzentren über zwei, drei oder gar vier Wasserstoffbrücken (z. B. $(CO)_4Re(H)_2Re(CO)_4$, $Cp^*Ir(H_3)IrCp^*$ mit Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl, $(PR_3)_2H_2Re(H)_4ReH_2(PR_3)_2$)[4].

Mehrzähnige Liganden: Chelatliganden

Ligandentypen (vgl. Tab. 20.2 und Abb. 20.5). Viele bekannte Donatoren wirken als zweizähnige Liganden und lagern sich gleichzeitig mit zwei Ligatoren an Komplexzentren unter Bildung von »Chelatkomplexen« mit *n*-gliederigen »Chelatringen« an[3]. Unter letzteren sind fünfgliederige Chelatringe besonders stabil. Zu ihrem Aufbau verwendet man häufig Liganden mit YCCY-Gerüst, z. B. $Y-CH_2-CH_2-Y$, $Y-CR=CR-Y$, $Y-CH_2-CO-Y$, $Y-CO-CO-Y$, $Y=CR-CR=Y$ (Y u. a. OR, NR_2, PR_2, O, S, NR; vergleiche Abb. 20.5 erste und zweite Reihe). Rein anorganische, mit Metallionen unter Bildung fünfgliederiger Ringe reagierende Chelatliganden stellen etwa $^-S-S-S-S^-$, $S=N-S-S^-$ oder $S=N-S-NH^-$ dar (vgl. S. 678). Ähnlich den fünfgliederigen Ringen weisen die sechsgliederigen Chelatringe, die etwa mit Propylendiamin pn, Acetylacetonat acac oder Salicylat sal, d. h. Liganden mit YCCCY-Gerüst entstehen (Abb. 20.5), nur geringe Ringspannung auf und zeigen deshalb eine hohe Bildungstendenz. Doch finden sich auch viele Komplexe mit Chelatringen anderer Größe. Beispielsweise entstehen mit Disauerstoff O_2, Peroxid O_2^{2-}, Ethylen $H_2C=CH_2$, Acetylen $HC\equiv CH$ und vielen entsprechenden Liganden dreigliederige Chelatringe (vgl. Abb. 20.3o, p) mit Anionen von Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n (z. B. ClO_3^-, ClO_4^-, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$, NO_3^-, HPO_3^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, BO_3^{3-}), mit Anionen von Carbonsäuren RCOOH und Dithiocarbonsäuren RCSSH oder mit Methanderivaten wie $CH_2(PR_2)_2$ viergliederige Chelatringe (vgl. Abb. 20.5: XCO_2^-, diphos).

Zweizähnige Liganden mit YCCY-Gerüst wie glyme, en, diphos, pn (vgl. Abb. 20.5) weisen eine hohe Flexibilität auf, während Liganden wie diars oder phen (vgl. Abb. 20.5) mit starr in ein Atomgerüst eingebundenen Donoratomen unflexibel sind, was Konsequenzen hinsichtlich Stabilität und Struktur haben kann (vgl. S. 1568). Analoges trifft – mehr oder weniger ausgeprägt – für alle höherzähnigen Liganden zu. So sind unter den drei- und vierzähnigen Liganden zwar dien, triars und trien (Abb. 20.5) noch einigermaßen flexibel und stereochemisch weniger anspruchsvoll, wogegen komplexgebundene Liganden wie terpy, salen oder Makrocylen des Typs por und pc (vgl. Abb. 20.5) als sehr starre Donatoren das Komplexzentrum in eine Ebene mit den drei oder vier Donoratomen zwingen und Tripod-Liganden (vgl. Abb. 20.5) trigonalpyramidale Anordnungen bevorzugen. Fünf-, sechs-, sieben- und achtzähnige Liganden stellen etwa der Kronenether 18-C-6, das Komplexion $edta^{4-}$ sowie die Kryptanden C221 und C222 (vgl. Geschichtliches) dar (vgl. Abb. 20.5).

Die mehrzähnigen Donatoren haben als Komplexliganden vielfach praktische Bedeutung in Labor, Technik und Natur. So dient etwa salen (Abb. 20.5) zur Synthese sauerstoffübertragender Komplexe. Mehrzähnige chirale Diphosphane wie »dipamp« $PhRP^*-CH_2CH_2-P^*RPh$ ($R = o\text{-}MeOC_6H_4$) und »diop« $Ph_2P-CH_2-C^*H-C^*H-CH_2-PPh_2$ ($\sqcap = -OCMe_2O-$) finden als Liganden in Metallkomplexen Verwendung, mit denen der stereospezifische Verlauf einer Synthese katalysiert werden soll. Kronenether und Kryptanden (Abb. 20.5), die u. a. mit Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen M^{n+} stabile Chelatkomplexe bilden, können zum Auflösen von Salzen MX oder MX_2 (X = Halogen, Pseudohalogen usw.) in organischen Medien genutzt werden (vgl. S. 1524). In analoger Weise dienen Komplexone wie nta^{3-} (Abb. 20.5, Anm. i) oder $edta^{4-}$ (Abb. 20.5), die mit einer Reihe von Metall-Ionen stabile Komplexe bilden, zur analytischen Bestimmung dieser Ionen durch Titration (S. 1568). Abkömmlinge des Porphins (Abb. 20.5) fungieren im Blutfarbstoff, Cytochromen, Blattgrün bzw. Vitamin B_{12} als Liganden für Eisen-, Magnesium- bzw. Cobalt-Ionen (s. dort). Ebenso wird in der Natur von den Organismen das Komplexbildungsvermögen der α-Aminosäuren (vgl. Abb. 20.5 (gly) und S. 1058) und daraus hervorgehender Oligo- und Polypeptide (Eiweißstoffe), der Nucleobasen und Nucleotide (S. 1058), der Zucker und Polysaccharide (S. 1051), der Polycarbonsäuren usw. genutzt. So

spielen etwa Komplexe von Alkalimetall-Ionen mit Phosphorproteinen als vielzähnigen Liganden eine wichtige Rolle beim Transport dieser Kationen durch Membranen (»Natrium-Pumpe«, S. 1050).

Ligandenkoordination. Für die Koordination der Chelatliganden an Metallzentren gilt im Wesentlichen das auf S. 1553 im Zusammenhang mit der Koordination einzähniger Liganden Besprochene.

1.1.2 Komplexzentren

Eine charakteristische Eigenschaft der Komplexzentren stellt die – mit dem betreffenden Übergangsmetall und seiner Oxidationsstufe gegebene – Anzahl x von Elektronen in der d-Valenzschale (»Elektronenkonfiguration«) dar. Sie wird durch das Symbol d^x zum Ausdruck gebracht, wobei die fünf d-Orbitale in normalen Fällen (»high-spin« Komplexe) bis zur Schalenhalbbesetzung zunächst einzeln, dann doppelt, in speziellen Fällen (»low-spin« Komplexe) bereits vor Schalenhalbbesetzung doppelt mit Elektronen gefüllt werden (für Einzelheiten vgl. S. 1591). Die Elektronenkonfiguration bestimmt ihrerseits das auf den S. 1594 und S. 1609 näher besprochene magnetische und optische Verhalten der Komplexe, da die Größe des Paramagnetismus einer Koordinationsverbindung mit der Anzahl ungepaarter Verbindungselektronen zusammenhängt, und die Lichtabsorption (Farbe) von Komplexen u. a. auf einer Anregung von d-Elektronen in energiereichere d-Zustände beruht.

Eine Einteilung der Komplexzentren erfolgt zweckmäßigerweise nach der Zahl von Metallatomen, welche das Komplexzentrum bilden (»einatomige Metallzentren«, »mehratomige Metallclusterzentren«).

Einatomige Metallzentren

Bei den meisten Übergangselementen ist die Fähigkeit zur Ausbildung vieler Oxidationsstufen sehr ausgeprägt (vgl. Oxidationsstufenspannweite, S. 1542); auch kommen den Elementen in ihren einzelnen Oxidationsstufen in der Regel mehrere Koordinationszahlen zu. Infolgedessen ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Komplexbildung.

Oxidationsstufen. Der auf S. 239 eingeführte, sehr nützliche und vielseitig anwendbare Begriff der Oxidationsstufe ist ableitungsgemäß nur ein fiktiver. Tatsächlich lässt sich die Frage nach der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums häufig nur mit einer gewissen Willkür beantworten. Gut definiert ist sie im Allgemeinen bei großem Elektronegativitätsunterschied von Komplexzentrum und Liganden, also etwa bei Komplexen wie MO_n^{m-}, MF_n, MCl_n. In anderen Fällen legt man die Oxidationsstufe der Liganden und damit auch die der Komplexzentren einfach fest (z. B. $-$I für H oder $\pm$0 für CO; hierdurch erhält Rhenium im Hydrid ReH_9^{2-} die Oxidationsstufe +VII (!) und im Carbonylmetallat $[Re(CO)_4]^{3-}$ die Oxidationsstufe $-$III (!)). Erschwert wird die Festlegung der Oxidationsstufe eines Komplexzentrums insbesondere dann, wenn sich zwischen diesem und seinen Liganden zusätzliche »π-Hinbindungen« bzw. »π-Rückbindungen« ausbilden (S. 1553, 1590), was gegebenenfalls zu einer mehr oder weniger vollständigen Reduktion bzw. Oxidation des Zentralmetalls führt.

Beispielsweise können Imino-Liganden NR in Komplexen $[L_nMNR]$ in Form von Imiden NR^{2-} als 6-Elektronendonatoren bzw. in Form von Nitrenen NR als 4-Elektronendonatoren wirken (vgl. Abb. 20.2k und i), wobei die Oxidationsstufe von M in ersteren Fällen um 2 Einheiten positiver ist (»Imidokomplexe«; lineare MNR-Gruppe) als in letzteren Fällen (»Nitrenkomplexe«; gewinkelte MNR-Gruppe). Analoges gilt für CR_2- und CR-Liganden, welche Komplexe mit höher oxidierten Zentren (»Alkyliden«- oder »Alkylidinkomplexe« mit CR_2^{2-} oder CR^{3-}-Liganden) oder solche mit um 2 oder 3 Einheiten weniger oxidierten Zentren bilden können (»Carben-« oder »Carbinkomplexe« mit neutralen CR_2- oder CR-Liganden). Auch lassen sich Nitrosyl-Komplexe mit linearen bzw. gewinkelten MNO-Gruppen so beschreiben, als wären sie

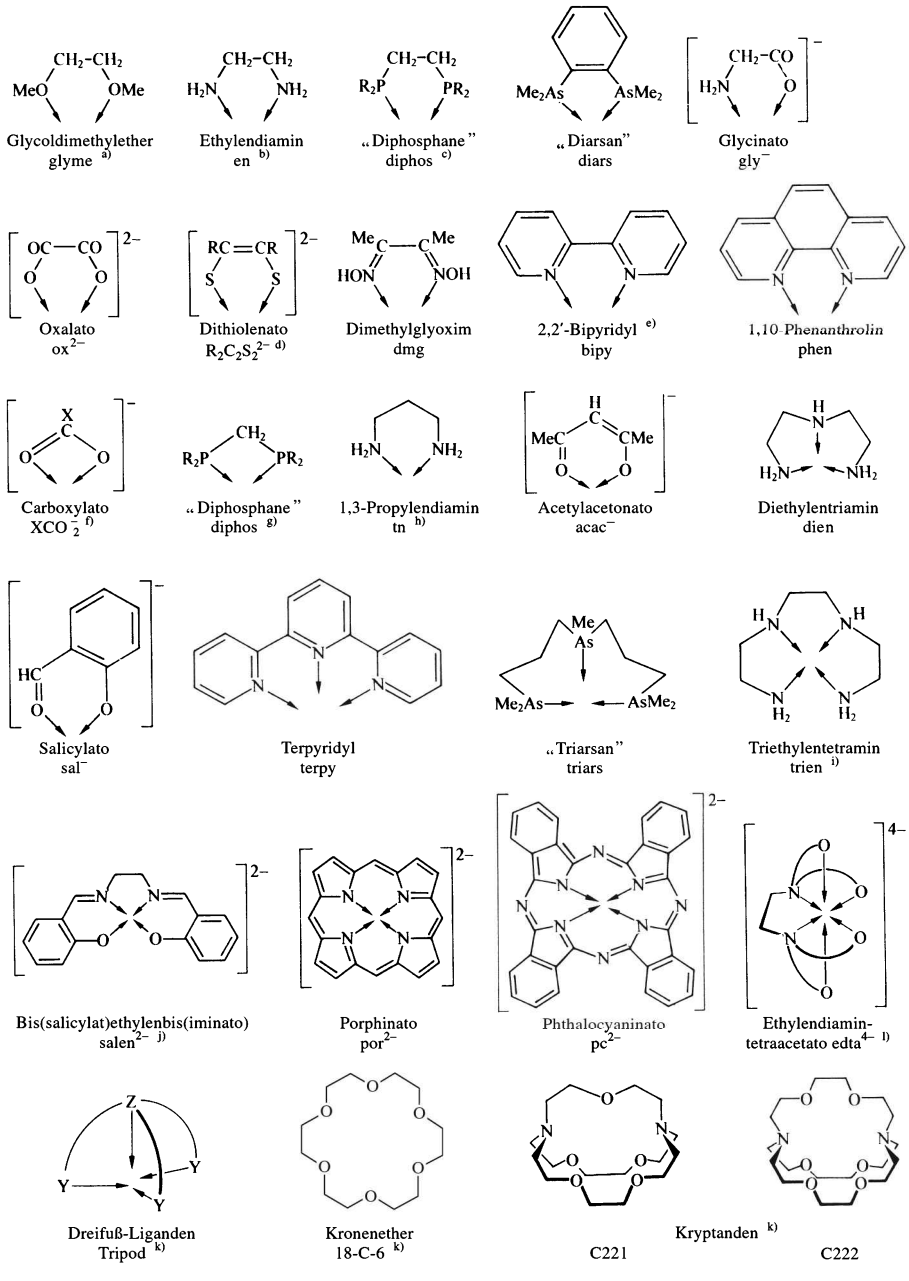


Abb. 20.5 Mehrzähnige Komplexliganden. a) glyme = DME (Dimethoxyethan); diglyme, triglyme = $MeO(CH_2CH_2O)_nMe$ (n = 2, 3). – b) tmeda, tmen = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$. – c) dmpe (R = Me), depe (Et), dppe (Ph). – d) Salze der Vinylendithiole HS—CR=CR—SH mit R zum Beispiel H, Ph, CN, CF_3. Eingesetzt auch in Form von Dithiodiketonen S=CR—CR=S (»Dithiolene«). – e) Auch 2,2'-Dipyridyl (dipy). – f) Formiato (X = H), Acetato ac^- (Me), Carbonato (O^-), Carbamato (NR_2) sowie Thio-Analoga $XCSO^-$, XCS_2^-. – g) dmpm (R = Me), depm (Et), dppm (Ph). – h) Trimethylendiamin. – i) tren = $N(CH_2CH_2NH_2)_3$; $nta^{3-} = N(CH_2CO{-}_2)_3$; $np^3 = N(CH_2CH_2PPh_2)$; $pp^3 = P(CH_2CH_2PPh_2)_3$. – j) Salen gehört zur Klasse der »Azomethine« (»SchiffBasen«) $R_2C{=}NR'$, unter denen insbesondere die aus mehrzähnigen Aldehyden (z. B. sal) und Aminen (z. B. en, dien, trien; vgl. Abb. 20.5) gewinnbaren Spezies als Komplexliganden vielfach Verwendung finden. – k) Man bezeichnet die ringförmigen, aus $-CH_2-CH_2-O^-$ oder verwandten Baueinheiten zusammengesetzten Kronenether durch den Wortstamm Krone oder das Symbol C, dem man die Zahl der Ringatome voraus-, die Zahl der Sauerstoffatome nachstellt. Die Kryptanden bestehen häufig aus zwei N-Atomen, die über drei Henkel des Typus $(-CH_2-CH_2-O-)_nCH_2-CH_2-$ miteinander verbunden sind. Man symbolisiert sie durch den Buchstaben C, dem man die Anzahl von O-Atomen im ersten, zweiten und dritten Henkel in Form von drei Zahlen anfügt. – l) ∩ = $-CH_2-CO-$.

aus Mn^+ bzw. aus $M^{(n-2)+}$ und den 4- bzw. 2-Elektronendonatoren NO^- bzw. NO^+ aufgebaut. Unterschiedliche Formulierungen sind darüber hinaus für Komplexe mit π-Liganden möglich (z. B.: $M(C_5H_5)_2 = M^{2+} + 2\,C_5H_5^-$ oder $M + 2\,C_5H_5$).

Andererseits könnte der »Dithiolenkomplex« $Re(S_2C_2R_2)_3$ formal die Bestandteile Re(0) und S=CR−CR=S (1,2-Dithioketon) oder – nach Elektronenrückkoordinierung seitens Rhenium – Re(VI) und $^-$S−CR=CR−S$^-$ (Ethylen-1,2-dithiolat) enthalten. Tatsächlich liegt ein Zwischenzustand in Komplexen mit dem »tückischen« Liganden SCRCRS vor. In analoger Weise lassen sich α,α'-Bi-pyridinkomplexe unterschiedlich beschreiben, nämlich als Komplexe von M^{n+}, $M^{(n+1)+}$ oder $M^{(n+2)+}$ mit bipy$^+$, bipy oder bipy$^-$. Da Metallzentren keine hohen negativen Ladungen vertragen, wandern wohl auch in hochgeladenen Carbonylmetallaten wie $[Re(CO)_4]^{3-}$ Ladungseinheiten zu den Carbonyl-Liganden, sodass derartige Komplexe keine Metallzentren besonders niedriger Oxidationsstufe enthalten.

Die Stabilität der Oxidationsstufen von Übergangsmetallzentren in Komplexen wird durch die Liganden wesentlich beeinflusst. So setzt etwa die Wirkung von Liganden wie O^{2-}, NR^{2-}, N^{3-} usw. als 4- oder 6-Elektronendonatoren (Ausbildung von π-Hinbindungen; Abb. 20.2g–l) elektronenleere d-Zustände geeigneter Symmetrie, d. h. eine kleine Zahl von d-Valenzelektronen und damit in der Regel höher oxidierte Komplexzentren voraus. In der Tat weisen die Übergangsmetalle in der überwiegenden Zahl von Oxo-, Imino- und Nitrido-Komplexen d^0-, d^1- oder d^2-Elektronenkonfigurationen auf. Umgekehrt bedingen π-Rückbindungen eine hohe Zahl von d-Valenzelektronen, d. h. Übergangsmetallzentren in niedrigen Oxidationsstufen.

Zu ähnlichen Folgerungen hinsichtlich der durch Liganden beeinflussten Stabilität von Oxidationsstufen der Komplexzentren führen auch Lewis-Säure-Base-Betrachtungen: Die Weichheit (Härte) des Lewis-aciden Zentrums von Übergangsmetallkomplexen wächst mit fallender (steigender) Oxidationsstufe und zunehmender (abnehmender) d-Valenzelektronenzahl (vgl. HSAB-Prinzip, S. 275). Demgemäß werden innerhalb einer Periode von links nach rechts Nebengruppenelemente der gleichen Oxidationsstufe (z. B. Sc(III), Ti(III), V(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ni(III), Cu(III)) weicher, Nebengruppenelemente mit gleicher d-Valenzelektronenzahl (z. B. Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(VI), Mn(VII)) härter. Innerhalb einer Elementgruppe nimmt die Weichheit (Härte) der Metalle gleicher Oxidationsstufe von oben nach unten zu (ab). Übergangselemente in hoher Oxidationsstufe (wenig d-Valenzelektronen) bilden als harte Lewis-Säuren mit harten Lewis-Basen wie F^- oder O^{2-} Komplexe (z. B. MF_n, MO_n^{m-}), während d-Valenzelektronen-reiche Übergangsmetalle (niedrige Oxidationsstufen) als weiche Lewis-Säuren umgekehrt mit weichen Lewis-Basen wie CO, CN^-, PR_3, Alkenen, Alkinen zu Komplexen zusammentreten (z. B. $M(CO)_n^{m-}$). Die Koordination von Übergangsmetallen mittlerer d-Valenzelektronenzahl wird weniger durch die Ligandenweichheit und -härte bestimmt.

Koordinationszahlen. In Übergangsmetallkomplexen ML_n weisen die Zentren in bisher bekannten Fällen Koordinationszahlen (Zähligkeiten) n von zwei bis zwölf auf. Bezieht man gasförmige und metallorganische n-Komplexe mit in die Betrachtung ein, so lässt sich auch die Koordinationszahl 1 beobachten (z. B. gasförmiges CuX, X = Halogen; M (Mesityl)?), M = Cu, Ag), berücksichtigt man andererseits metallorganische π-Komplexe, so findet man zudem Koordinationszahlen im Bereich 13–16. Die Zuordnung der Zahl von Koordinationsstellen π-gebundener Liganden bereitet allerdings insofern gewisse Schwierigkeiten, als jeder Ligator gezählt werden kann (z. B. 2, 3, 4, 5, 6 Ligatoren im Falle von Ethylen, Allyl, Butadien, Cyclopentadienyl, Benzol) oder nur jedes für die Komplexbindung genutzte Elektronenpaar (z. B. 1, 2, 3 Elektronenpaare im Falle von Ethylen, Butadien, Benzol). Schließlich kann man π-Liganden wie das Allyl-Anion, das Benzol, das Cyclooctatetraen auch als 4-, 6-, 8-Elektronendonator klassifizieren und diese Liganden ähnlich wie andere Mehrelektronendonatoren (z. B. NH^-, N^{3-}) einfach zählen.

Koordinationszahlen < 4 (»niedrige Koordinationszahlen«) beobachtet man bei den Übergangsmetallen vergleichsweise selten. In der Regel bilden sich Komplexe mit zwei- oder drei-

zähligem Zentralmetall nur bei deren Koordination mit sehr sperrigen Liganden. Von einigen d^{10}-konfigurierten Metallen (insbesondere Ag^+, Au^+, Hg^{2+}) sind – als Folge relativistischer Effekte (S. 372) – allerdings auch Komplexe ML_2 mit »kleinen« Liganden L wie Cl^-, CN^-, NH_3 bekannt. Die »mittleren Koordinationszahlen« 4–6 sind demgegenüber sehr häufig anzutreffen (die meisten Komplexe haben die Zusammensetzung ML_6). Koordinationszahlen > 6 (»hohe und höchste Koordinationszahlen«) werden wiederum seltener und nur unter besonderen Bedingungen aufgefunden. Beispielsweise beobachtet man die Achtfachkoordination bevorzugt bei drei- bis fünfwertigen Übergangsmetallen der zweiten und dritten Übergangsperiode in der II. bis VI. Nebengruppe, die Neunfachkoordination bei dreiwertigen Lanthanoiden und Actinoiden (vgl. Tab. 20.5 und Tab. 36.5).

Das Auftreten hoher und höchster Koordinationszahlen in Komplexen aus Metallzentren und Nichtmetallliganden ist an einige Voraussetzungen gebunden (bzgl. der Komplexe mit Metallliganden vgl. S. 1731, 1741): (i) Die Größe des Komplexzentrums M und der Liganden L muss eine Aneinanderlagerung der Komplexbestandteile zu ML_n räumlich erlauben (bezüglich des Zusammenhangs der Koordinationszahlen mit den Radienverhältnissen der Komplexpartner vgl. S. 138). Hiernach treten hohe und höchste Koordinationszahlen insbesondere bei den schweren und nicht zu hoch geladenen Übergangsmetallen auf (der Radius von Übergangsmetallen nimmt mit steigender Periode zu, mit wachsender Oxidationsstufe ab). Die Liganden müssen zugleich möglichst klein (z. B. F^-, H_2O, NCS^-, CN^-, CNR) oder kompakt sein. Aus letzterem Grunde stabilisieren mehrzähnige Liganden hohe Koordinationszahlen besser als einzähnige (höher als neunzählige Komplexzentren wurden bisher nur in Komplexen mit mehrzähnigen Liganden beobachtet). – (ii) Die Anziehungskräfte Metall/Ligand müssen stärker sein als die Abstoßungskräfte Ligand/Ligand. Hohe und höchste Koordinationszahlen sind hiernach unvereinbar mit Komplexzentren zu kleiner Oxidationsstufe (tatsächlich beobachtet man insbesondere bei d^{10}-Konfiguration niedrigwertiger Metalle Zwei- und Dreifachkoordination, vgl. Tab. 20.5). – (iii) Mit der Anlagerung der *n* Liganden L an ein Komplexzentrum müssen dessen Ladungen gerade ausgeglichen werden (Elektroneutralitätsprinzip). Demgemäß dürfen Liganden L in Komplexen ML_n nicht zu hoch geladen und nicht sehr polarisierbar sein, falls ein großes *n* erwünscht ist. Oxoliganden O^{2-} neutralisieren positiv-geladene Komplexzentren etwa so erheblich, dass in der Regel nur Komplexe des Typs MO_4^{m-} mit vierzähligem Zentralmetall gebildet werden. Auch ist die Koordinationszahl eines Zentralmetalls bestimmter Oxidationsstufe im Allgemeinen kleiner hinsichtlich Chlorid Cl^- als hinsichtlich Fluorid F^-, da erstere Ionen polarisierbarer sind.

Mehratomige Metallzentren: Metallcluster

Zu den Metallclusterverbindungen zählt man alle Moleküle mit Metall-Metall-Bindungen (vgl. hierzu Cluster, S. 161). Derartige Cluster sind dem Chemiker bereits seit der Mitte des 19. Jahrhunderts bekannt (z. B. in Form von Hg(I)-Verbindungen wie ClHg−HgCl; S. 1771); ihre wahre Natur erkannte er aber erst nahezu hundert Jahre später. Die bei fast jedem Metall (allen Übergangsmetallen) in niederen bis mittleren Oxidationsstufen anzutreffenden, in jüngster Zeit intensiv bearbeiteten und bereits in großer Anzahl bekannten Metallcluster M_pL_n stellen Komplexe mit mehratomigen »Metallclusterzentren« dar und einer »Ligandenhülle« aus *n* ungeladenen oder geladenen, ein- oder mehrzähnigen Donatoren. Clusterzentren können sowohl aus gleichartigen als auch ungleichartigen Metallatomen zusammengesetzt sein. Auch kann die Ligandenhülle in Ausnahmefällen oder unter besonderen Bedingungen (in der Gasphase, Tieftemperaturmatrix) ganz fehlen (»nackte Metallcluster«, »Clustermetalle«), doch ist sie in der Regel zur Stabilisierung der Metallcluster notwendig (»ligandenstabilisierte Metallcluster«, »Metallcluster« im engeren Sinn).

Die Verbindungsklasse der Übergangsmetallcluster reicht von den Metallhalogeniden und -chalkogeniden mit meist ein- bis dreiwertigen Metallzentren (M insbesondere schwere Me-

talle der 4.–10. Gruppe (IV.–VIII. Nebengruppe); Cluster vom »Halogenid-Typ«) bis zu den Komplexen mit Carbonyl-, π-Donator-, Phosphanliganden usw., deren Metallzentren meist einwertig oder niedrigwertiger sind (M insbesondere Metalle der VII., VIII. und I. Nebengruppe; Cluster vom »Carbonyl-Typ«). Den Metallatomen der Clusterverbindungen kommen hierbei häufig gebrochene Oxidationsstufen zu, z. B. dem Niobium in $[Nb_6Cl_{12}]^{2+}$ die Oxidationsstufe +2.33, dem Rhodium in $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ die Oxidationsstufe −0.43. Dies unterstreicht den formalen Charakter dieser Zahlen für Clustermetallatome in besonderem Maße. Die Zahl der Cluster-Valenzelektronen lässt sich insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren nicht eindeutig festlegen; auch sind die Beziehungen zwischen Valenzelektronenzahl und Struktur der Clusterzentren vielfach noch unklar. So enthält z. B. $R_3PAuAuPR_3$ gewinkelt-koordinierte, ClHgHgCl linear-koordinierte Metallatome, obwohl die Metallzentren beider Komplexe, Au_2 und Hg_2^{2+}, isoelektronisch sind (jeweils 11 Valenzelektronen pro Atom, also 22 Elektronen pro Zentrum). Die Koordinationszahlen der Clusterzentren sind in der Regel hoch, wie den weiter unten aufgeführten Verbindungsbeispielen entnommen werden kann (bezüglich der räumlichen Anordnung der Liganden um das Clusterzentrum vgl. S. 1581, S. 2115).

Die Einteilung der Metallcluster kann nach den aus Atomabständen und theoretischen Überlegungen gefolgerten Ordnungen für Metall-Metall-Bindungen in den Clusterzentren oder nach der Struktur der Clusterzentren erfolgen.

Bindungen in Clusterzentren. Die Verknüpfung zweier Metallzentren erfolgt in Clustern wie in $(CO)_5Mn{-}Mn(CO)_5$, $ClHg{-}HgCl$, $Ph_3PAu{-}AuPPh_3$ durch eine Einfachbindung oder in Clustern wie in $(RO)_4Mo{=}Mo(OR)_4$, $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$, $Cl_4Re{\equiv}ReCl_4^{2-}$, $Ar'Cr{\equiv}CrAr'$ ($Ar' = 2,6\text{-}Dip_2C_6H_3$) durch eine Mehrfachbindung, wobei in letzterem Falle Zwei-, Drei-, Vier- und Fünffachbindungen – sowie auch Bindungen mit gebrochenen Ordnungen – aufgefunden werden (in nackten Metallclustern M_2 wie Cr_2, Mo_2, die in der Gasphase vorliegen, treten zudem Bindungsordnungen > 5 auf; vgl. hierzu S. 2081). Cluster-Zentren mit einfach verknüpften Metallatomen kennt man von jedem Übergangsmetall; solche mit mehrfach verknüpften Metallatomen werden von Elementen der Vanadium-, Chrom-, Mangan-, Eisen- und Cobaltgruppe (5.–9. Gruppe des Langperiodensystems) gebildet, wobei man Doppel-, Dreifach- bzw. Vierfachbindungen bei d^2-/d^6-, d^3-/d^5- bzw. d^4-Elektronenkonfiguration dieser Übergangsmetalle findet (vgl. S. 2083).

Die Koordination der M_2-Cluster erfolgt zum Teil ausschließlich durch endständige Liganden wie in $ClHg{-}HgCl$, $(OC)_5Mn{-}Mn(CO)_5$, $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$, $Cl_4Re{\equiv}ReCl_4^{2-}$, in der Regel jedoch durch endständige und zugleich brückenständige Liganden (z. B. verbrücken zwei der acht RO-Gruppen in $(RO)_4Mo{=}Mo(OR)_4$ die beiden Mo-Atome, vgl. S. 1892). Seltener als in zweiatomigen Clusterzentren beobachtet man Metall-Metall-Mehrfachbindungen in mehratomigen Clusterzentren. Als Beispiel sei Re_3Cl_9 genannt, in welchem die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks angeordneten Rheniumatome doppelt miteinander verbunden sind (S. 1922). Die in drei- und höheratomigen Clusterverbänden vorliegenden Metallatome sind meist durch Bindungen der Ordnung 1 oder < 1 miteinander verknüpft.

Bau der Clusterzentren. Clusterzentren mit mehr als zwei Metallatomen lassen sich vielfach als kleine bis sehr kleine Ausschnitte aus der Struktur von Metallen deuten, deren Atome dichtest gepackt sind. Darüber hinaus liegt ihnen in einer Reihe von Fällen ein ikosaedrisches Bauprinzip zugrunde. Schließlich beobachtet man auch Zentren, die weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt sind. In der Regel sind hierbei Cluster mit sieben oder mehr an den Ecken eines Käfigs angeordneten Metallatomen mit einem Metallatom zentriert.

Dichteste Metallatompackungen. In dichtest gepackten Metallatomstrukturen bilden die Atome trigonal gepackte Schichten (vgl. Abb. 20.6a), die in der Folge ABCABC... (kubisch-dichteste Packung) oder ABABAB... (hexagonal-dichteste Packung) so übereinander angeordnet sind, dass die Kugeln einer Schicht in den Mulden der anderen Schicht liegen (s. S. 124).

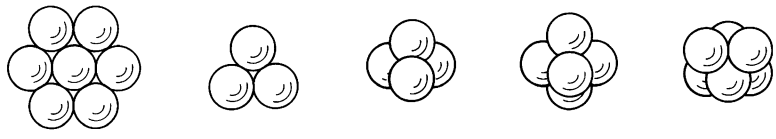


Abb. 20.6 Trigonale Packungen von 3, 4, 5, 6 bzw. 7 Metallatomen.

Drei-, vier-, fünf- bzw. sechsatomige Zentren M_3, M_4, M_5 bzw. M_6, wie sie etwa in den Metallcarbonylen $[Os_3(CO)_{12}]$, $[Ir_4(CO)_{12}]$, $[Os_5(CO)_{16}]$, $[Rh_6(CO)_{16}]$ (S. 2108), den Goldkomplexen $[Au_3(PR_3)_3]$, $[Au_4(PPh_3)_4I_2]$, $[Au_6(PR_3)_6]^{2+}$ (S. 1741) und den Metallhalogeniden $[M_6X_{12}]^{2+}$ (M = Nb, Ta; S. 1837), $Sc_6@XNCl_{12}^{3-}$ (S. 1790) sowie $[M_6X_8]^{4+}$ (M = Mo, W; S. 1849, S. 1874) angetroffen werden, sind demzufolge trigonal-planar (Abb. 20.6b), tetraedrisch (Abb. 20.6c), trigonal-bipyramidal (Abb. 20.6d) bzw. oktaedrisch (Abb. 20.6e) gebaut (in Abb. 20.6e liegen zwei trigonal angeordnete M_3-Schichten dichtest übereinander; drei derartige M_3-Schichten mit der Folge ABC enthält das Zentrum von $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$). Quadratisch-planar strukturierte M_4-Zentren sind selten, da Metallzentren in der Regel den »kompakteren« tetraedrischen Bau mit trigonal gepackten Flächen anstreben (z. B. liegen in $[Mo_4Cl_8(PR_3)_4]$ die Mo-Atome an den Ecken eines Vierecks und sind abwechselnd durch ein- und dreifache MoMo-Bindungen verknüpft).

Ausschnitte aus Metallen mit kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung stellen auch die in den Abb. 20.7a und b veranschaulichten M_{13}-Cluster mit zentriert-kuboktaedrischer (Abb. 20.7a) oder -antikuboktaedrischer (Abb. 20.7b) Metallatompackung dar. Sie bestehen jeweils aus drei übereinander liegenden, dichtest-gepackten Schichten, wobei die obere und untere dreiatomige Schicht den in Abb. 20.6b, die mittlere siebenatomige Schicht den in Abb. 20.6a wiedergegebenen Bau hat, und die beiden dreiatomigen Schichten – wie bei kubisch- bzw. hexagonal-dichtester Packung gefordert – gegeneinander um 60° verdreht bzw. nicht verdreht sind (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_3B_7C_3$ und $A_3B_7A_3$). Als Beispiele seien etwa die Carbonylmetallate $[Rh_{13}(CO)_{24}]^{5-}$ und $[Ni_{12}(CO)_{21}]^{4-}$ (beide Komplexe teilweise protoniert) mit zentrierter (Rh) bzw. nicht-zentrierter (Ni) antikuboktaedrischer Metallatompackung genannt (der Nickelcluster bildet eine Ausnahme von der Regel, wonach Metallcluster mit mehr als sieben Atomen ein Metallzentrum aufweisen).

In kuboktaedrischen M_{13}-Zentren ist ein zentrales Metallatom von einer Schale aus 12 Metallatomen lückenlos umgeben. In entsprechender Weise lassen sich M_{13}-Einheiten ihrerseits mit einer zweiten Schale aus 42 Metallatomen lückenlos bedecken, wobei der M_{13}-Kuboktaeder (Abb. 20.7a) in den größeren M_{55}-Kuboktaeder übergeht (vgl. Abb. 20.7c; Folge und Atomzahl der Schichten: $A_6B_{12}C_{19}A_{12}B_6$). Für die Ummantelung des M_{55}-Clusters mit einer dritten Schale werden weitere 92 Metallatome benötigt. Ganz allgemein erfordert der Aufbau der *n*-ten Schale eines derartigen Clusters $10n^2 + 2$ Metallatome (12, 42, 92, 162, 252 für $n = 1, 2, 3, 4, 5$), sodass also ein-, zwei-, drei-, vier- oder fünfschalige Zentren (»full-shell-cluster«) aus 13, 55, 147, 309, 561 Metallatomen bestehen (»magische Zahlen« dichtester Metallatompackungen). Beispiele: $[Rh_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$, $[Rh_{55}(PtBu_3)_{12}Cl_{20}]$, $[Pt_{55}(AstBu_3)_{12}Cl_{26}]$, $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6]$, $[Pt_{309}phen^*_{36}O_m]$ (*m* um 30; phen* = phen$(C_6H_4SO_3Na)_2$) und $[Pd_{561}phen_{38\pm2}O_m]$ (*m* um 200; Sauerstoff in letzteren Verbindungen wohl in Form von Dioxygen O_2 gebunden).

Eine weitere Vergrößerung der ligandenstabilisierten Clusterzentren über fünfschalige Metallcluster hinaus (Durchmesser des Pd_{561}-Clusters um 2.5 nm) führt – gepaart mit wachsendem metallischen Verbindungscharakter – über kleine bis große Kolloide mit Metallatomen in dichtester Packung (Durchmesser 10 bis über 1000 nm; S. 181) schließlich zum Metall selbst (»ligandenstabilisiert« z. B. in Form des eloxierten Aluminiums, S. 1334):

Metallkomplexe $\rightleftharpoons$ Metallcluster $\rightleftharpoons$ Metalle (vgl. Nuklearität, S. 1553).

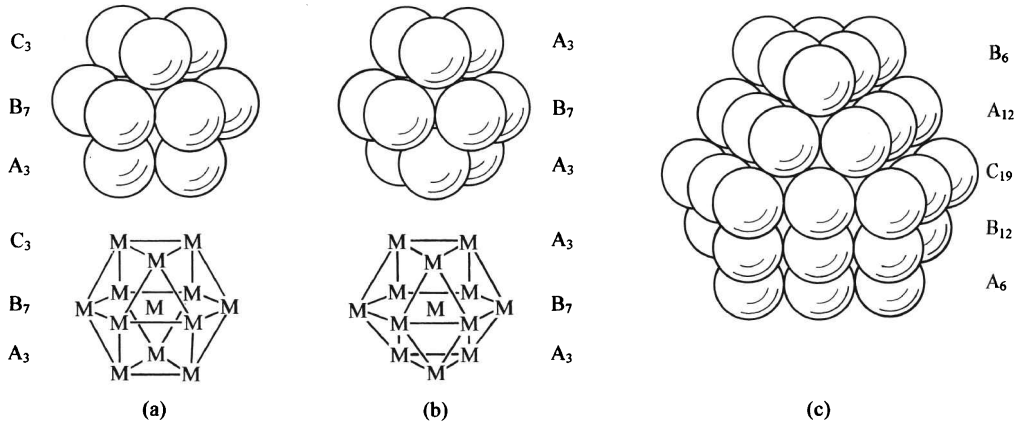


Abb. 20.7 Kuboktaedrische Packung von 13 (a) und 55 (c) Metallatomen sowie antikuboktaedrische Packung von 13 Metallatomen (b).

Allerdings fehlen für den Übergang vom Metallcluster zum Metall bisher noch viele Zwischenglieder. Bezüglich eines Goldkolloids $Au_x(PPh_2R)_y$ ($R = C_6H_4SO_3Na$) mit einem vergleichsweise engen Bereich des Kolloiddurchmessers um 18 nm vgl. S. 1741.

Der energetische Unterschied zwischen Clusterzentren mit einer magischen bzw. einer anderen Zahl von Metallatomen ist nicht allzu groß und nimmt zudem mit wachsender Zahl von Metallatomschalen ab. Als Folge hiervon sind auch Cluster mit Zentren aus 14 bis 54 dichtest gepackten Atomen ohne weiteres zugänglich. Beispiele: $[Rh_{22}(CO)_{37}]^{4-}$ (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_6B_7A_6C_3$), $[Pt_{26}(CO)_{32}]^{2-}$ ($A_7B_{12}A_7$), $[Pt_{38}(CO)_{44}]^{2-}$ ($A_7B_{12}C_{12}A_7$).

Ikosaedrische Metallatompackungen. Neben den erwähnten dichtest gepackten kubo- bzw. antikubooktaedrischen M_{13}-Clusterzentren (Abb. 20.7a und b) enthalten Clusterkomplexe vielfach auch weniger dicht gepackte innenzentriert-ikosaedrisch gebaute Zentren (vgl. Abb. 20.8a). Der Unterschied der zentrierten kuboktaedrischen und ikosaedrischen Struktur besteht dabei nur in der Geometrie der mittleren Metallatomschicht. Und zwar liegt das zentrale Metallatom in ersterem Fall (Abb. 20.7a) in der Mitte eines planaren M_6-Rings, in letzterem Fall (Abb. 20.8a) in der

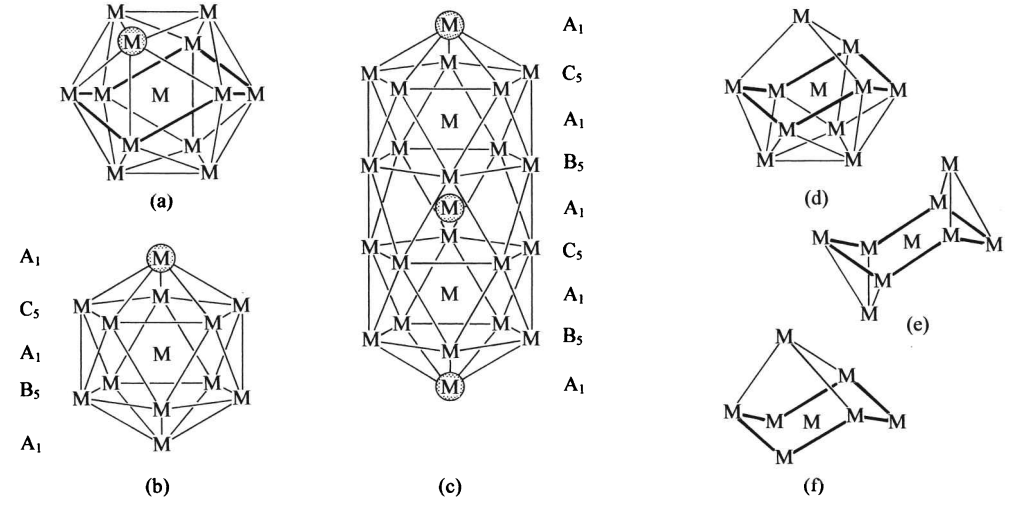


Abb. 20.8 Ikosaeder-, Doppelikosaeder- und Ikosaederfragment-Packungen von Metallatomen.

Mitte eines sesselkonformierten M_6-Rings. Während aber die Metallatome an der Oberfläche eines Kuboktaeders sowohl an den Ecken von Quadraten als auch Dreiecken lokalisiert sind (vgl. Abb. 20.7a) liegen die Atome an der Ikosaederoberfläche ausschließlich an energetisch günstigeren Dreieckspositionen, was wohl u. a. die energetisch ungünstigere, weniger dichte ikosaedrische Atompackung ermöglicht (vgl. hierzu auch Polyborane, S. 1250). Beispiele für Metallcluster mit zentrierten Ikosaederclusterzentren bieten etwa die Goldkomplexe $[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2]^{3+}$ und $[Au_{13}(Ph_2PCH_2PPh_2)_6]^{5+}$.

Vielfach bestehen Metallcluster auch aus Ikosaederfragmenten oder Ikosaederüberclustern (vgl. die entsprechenden Verhältnisse bei kubo- und antikubooktaedrisch gepackten Zentren, oben). Die Verkleinerung ikosaedrischer M_{13}-Cluster erfolgt hierbei wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Metallatom-Eliminierung. Mögliche Ikosaederausschnitte (»Ikosaederfragment-Cluster«) sind in den Abb. 20.8d, e und f für M_{11}-, M_9- und M_8-Verbände veranschaulicht (der charakteristische sesselkonformierte und zentrierte M_6-Ring ist jeweils durch Fettdruck hervorgehoben). Beispiele: $[Au_{11}(PR_3)_7X_3]$, $[Au_{11}(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_5]^{3+}$, $[Au_9(PR_3)_8]^{3+}$, $[Au_8(Ph_2PCH_2PPh_2)_3]^{2+}$.

Die Vergrößerung ikosaedrischer M_{13}-Clusterzentren erfolgt nicht wie bei den kuboktaedrischen Zentren durch Schalenerweiterung, sondern durch Verknüpfung der M_{13}-Ikosaeder über gemeinsame Metallatome. In Abb. 20.8c ist z. B. das Ergebnis einer Verknüpfung zweier M_{13}-Ikosaeder wiedergegeben (das gemeinsame Metallatom ist schraffiert; dreht man das Ikosaeder Abb. 20.8a in der Weise, dass das schraffierte Metallatom nach oben wandert, so resultiert das Ikosaeder Abb. 20.8b). Ersichtlicherweise ändern sich die Koordinationsverhältnisse der Metallatome als Folge der Ikosaederverdoppelung nur unwesentlich. So baut sich etwa das Doppel- wie das Einfachikosaeder aus Schichten mit abwechselnd einem und fünf Metallatomen auf (Folge und Atomzahl der Schichten: $A_1B_5A_1C_5A_1B_5A_1C_5A_1$). Im Falle des Komplexes $[Au_{13}Ag_{12}(PPh_3)Cl_6]^{m+}$ ist hierbei die 1., 4., 6., 9. Schicht mit Ag-Atomen, die 2., 3., 5., 7., 8. Schicht mit Au-Atomen belegt.

Zentrierte Metallatomikosaeder lassen sich nicht nur zu zwei-, sondern auch zu drei-, vier-, fünf-, sechsteiligen »Superclustern« usw. über gemeinsame Metallatome zusammenfügen, in welchen die einzelnen Ikosaederteile an den Ecken eines Dreiecks, eines Tetraeders, einer trigonalen Bipyramide, eines Ditetraeders mit gemeinsamer Kante angeordnet sind und die aus 25, 36, 46, 56, 67 Metallatomen bestehen (»magische Zahlen« zentriert-ikosaedrischer Atompackungen in Superclustern). Beispiele: $[Ag_{19}Au_{18}(PTol_3)_{12}Br_{11}]^{2+}$ und $[Ag_{20}Au_{18}(PTol_3)_{12}Cl_{14}]$ (M_{36}-Zentren mit einem oder zwei überkappenden Ag-Atomen), $[Ag_{24}Au_{22}(PPh_3)_{12}Cl_{10}]$.

Andere Metallatompackungen. Weder dichtest noch ikosaedrisch gepackt sind die Zentren etwa in folgenden Metallclustern: $[Au_6(Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2)_4]^{2+}$ (Au_4-Tetraeder mit zwei überkappten Kanten), $[Au_6(PPh_3)_6]^{2+}$ (zwei M_4-Tetraeder mit gemeinsamer Kante), $[Rh_7(CO)_{16}]^{3-}$ (Rh_6-Oktaeder mit überkappter Rh_3-Fläche), $[Au_9(PPh_3)_8]^{+}$ (Au_8-Würfel mit einem Au-Atom im Zentrum), $[Rh_{12}(CO)_{30}]^{2-}$ (eckenverknüpfte Rh_6-Oktaeder), $[Rh_{14}(CO)_{25}]^{4-}/[Rh_{15}(CO)_{27}]^{3-}$ (Rh_{13}-Antikuboktaeder mit überkappten Rh_4-Flächen).

Neben den zentrierten oder nicht-zentrierten Metallclustern mit begrenzter Ausdehnung der Clusterzentren kennt man auch solche mit unendlicher Ausdehnung. Genannt seien etwa als Beispiele für eindimensionale Metalle $^1_\infty[Pt(CN)_4^{2-}]$ (Ketten von Pt-Atomen; S. 2048) und $^1_\infty[Mo_6Se_6^{2-}]$ (Bänder von Mo_6-Oktaedern mit gemeinsamen Flächen; S. 1874), sowie als Beispiel für ein zweidimensionales Metall $^2_\infty[Ag_2F]$ (Doppelschichten von Ag-Atomen; Anti-CdI_2-Struktur, vgl. S. 1713).

1.2 Die Komplexstabilität

Unter der Komplexstabilität versteht man u. a. die thermodynamische Stabilität (Stabilität in engerem Sinne) bzw. die kinetische Stabilität (Labilität) von ML_n in der Gas- oder wässrigen Phase hinsichtlich eines Zerfalls in die geladenen oder ungeladenen Komplexbestandteile M und

L oder auch die Stabilität bzw. Labilität von ML_n hinsichtlich einer Redoxreaktion des Komplexzentrums (z. B. Redoxdisproportionierung). Nachfolgend werden nun thermodynamische Aspekte der Komplexstabilität besprochen (für kinetische Aspekte vgl. S. 1622); auch werden die Betrachtungen auf wässrige Lösungen beschränkt. In derartigen Lösungen liegen die zwei- und dreiwertigen Übergangsmetalle sowie die einwertigen Metalle der Kupfergruppe bei Abwesenheit anderer koordinationsfähiger Liganden in der Regel als Aqua-Komplexe (»Hydrate«) $[M(H_2O)_p]^{m+}$ vor. Die Koordinationszahl p hängt hierbei vom Metall sowie dessen Oxidationsstufe ab: im Falle des niedrig geladenen Ions Ag^+ beträgt sie 4, im Falle der zwei- und dreiwertigen Metalle der 1. Übergangsreihe 6 und im Falle der großen dreiwertigen Lanthanoid- und Actinoid-Ionen 9.

Die zwei- und dreiwertigen hydratisierten Komplexzentren polarisieren die Bindungselektronen der komplexierten Wassermoleküle, was eine Aciditätserhöhung der H_2O-Liganden zur Folge hat (z. B. $M(H_2O)_6^{3+} \rightleftharpoons M(H_2O)_5OH^{2+} + H^+$; $pK_S = 1.26 \cdot 10^{-4}$ (M = Cr), $6.3 \cdot 10^{-3}$ (Fe)). Die Bindungspolarisierung ist insbesondere bei höherwertigen hydratisierten Metallionen so groß, dass derartige Spezies wie etwa $[Zr(H_2O)_6]^{4+}$ nur noch in stark saurem Milieu vorliegen oder überhaupt nicht zugänglich sind. Anstelle von ihnen beobachtet man H_2O-haltige oder -freie Komplexionen mit Hydroxo- und/oder Oxo-Liganden (z. B. $Ti(OH)_2^{2+}(aq)$, $VO_2(H_2O)_4^+$, $CrO_3(OH)^-$, MnO_4^-).

1.2.1 Komplexbildungs- und Dissoziationskonstanten

Zahlenmäßig wird die Beständigkeit eines hydratisierten Komplexes ML_n durch die Gleichgewichtskonstante K der Substitution von Wassermolekülen hydratisierter Metallionen $M(H_2O)_p^{m+} = M_{aq}^{m+}$ durch hydratisierte Liganden L zum Ausdruck gebracht (20.1) (n ist häufig gleich p):

$$[M(H_2O)_p]^{m+} + n\,L \rightleftharpoons [ML_n]^{m+} + p\,H_2O. \tag{20.1}$$

Formuliert im Sinne von (20.2a) heißt die betreffende Konstante »Komplexbildungskonstante«, (»Komplex-Stabilitätskonstante«, »Assoziationskonstante«) K_B bzw. β_n, formuliert im Sinne von (20.2b) »Dissoziationskonstante« K_D des Komplexes ($K_D = 1/K_B$). Statt der Konstanten K werden häufig auch die zugehörigen pK-Werte ($pK = -\log K$) angegeben ($pK_D = -pK_B$):

$$\text{(a) } K_B = \beta_n = \frac{[ML_n^{m+}]}{[M_{aq}^{m+}][L]^n}; \quad \text{(b) } K_D = \frac{[M_{aq}^{m+}][L]^n}{[ML_n^{m+}]} \tag{20.2}$$

Die Beziehungen (20.2) gelten – streng genommen – nur für unendliche Verdünnung. Anderenfalls ist mit Aktivitäten $a = yc$ (y = Aktivitätskoeffizient; vgl. S. 217) zu rechnen. In der Praxis bestimmt man die so genannten »stöchiometrischen Stabilitätskonstanten« bei konstanter hoher Ionenstärke (Zusatz von ca. 3 Molen $NaClO_4$ als inertem Elektrolyten pro Liter Wasser), wodurch die Aktivitätskoeffizienten praktisch unabhängig von der Reaktandenkonzentration werden.

Je größer K_B ist, desto größer ist auch die thermodynamische Beständigkeit eines betrachteten Komplexes in Wasser. Beständige (»starke«) Komplexe ML_n^{m+} haben naturgemäß ganz andere Eigenschaften (z. B. Farbe, Leitfähigkeit, chemische Reakvitität) als die Komponenten M_{aq}^{m+} und L; bei unbeständigen (»schwachen«) Komplexen ist dies nur bedingt der Fall. K_B-Werte einiger Komplexionen sind in Tab. 20.3 zusammengestellt.

Man bezeichnet die Konstante K_B bzw. β_n auch als »Gesamtbildungskonstante« (»Gesamtstabilitätskonstante«) und unterscheidet sie von den »Stufenbildungskonstanten« $K_1, K_2 \ldots K_i \ldots K_n$, welche für die stufenweise Überführung von M_{aq}^{m+} über hydratisierte Komplexe ML^{m+}, ML_2^{m+}... ML_i^{m+} in ML_n^{m+} gelten: $K_1 = [ML^{m+}]/[M_{aq}^{m+}][L]$, $K_2 = [ML_2^{m+}]/[ML_m^+][L] \ldots$, $K_i = [ML_i^{m+}]/$

Tab. 20.3 Stabilitätskonstanten K_B einiger Komplexe in Wasser bei Raumtemperatur.

Komplex	log K_B	Komplex	log K_B	Komplex	log K_B	Komplex	log K_B
Halogenokomplexe		Cyanokomplexe		Amminkomplexe		EDTA-Kompl. (Forts.)[a]	
$CoCl_4^{2-}$	− 6.6	$Pb(CN)_4^{2-}$	10.3	$Co(NH_3)_4^{2+}$	5.5	V^{2+}	12.7
$CuCl_4^{2-}$	− 3.6	$Cd(CN)_4^{2-}$	19	$Ag(NH_3)_2^{+}$	7.1	Cr^{2+}	13.6
$FeCl_4^{2-}$	− 0.7	$Zn(CN)_4^{2-}$	20	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	7.1	Mn^{2+}	13.95
$CuCl^{+}$	0	$Ag(CN)_2^{-}$	21	$Ni(NH_3)_6^{2+}$	8.7	Fe^{2+}	14.3
$FeCl^{2+}$	1.4	$Cu(CN)_2^{-}$	22	$Zn(NH_3)_4^{2+}$	9.6	Co^{2+}	16.49
$CrCl_2^{2+}$	2	$Cu(CN)_3^{2-}$	27	$Cu(NH_3)_2^{+}$	10.8	Cd^{2+}	16.62
$CuCl_2^{-}$	4.7	$Cu(CN)_4^{3-}$	28	$Cu(NH_3)_6^{2+}$	13.3	Zn^{2+}	16.68
$AgCl_2^{-}$	5.4	$Ni(CN)_5^{3-}$	30	$Hg(NH_3)_4^{2+}$	19.3	Sn^{2+}	18.3
$AuCl_2^{-}$	5.5	$Ni(CN)_4^{2-}$	31	$Co(NH_3)_6^{3+}$	35.1	Pb^{2+}	18.3
$CuBr_2^{-}$	6	$Fe(CN)_6^{4-}$	37	Oxalatokomplexe		Ni^{2+}	18.67
CdI_4^{2-}	6.3	$Hg(CN)_4^{2-}$	39	$Mnox_3^{4-}$	2.4	Cu^{2+}	18.86
$AuBr_2^{-}$	8	$Fe(CN)_6^{3-}$	44	$Feox_3^{4-}$	6.7	Hg^{2+}	21.8
CuI_2^{-}	8.9	$Pd(CN)_4^{2-}$	> 44	$Inox_2^{-}$	8.6	Pd^{2+}	25.5
FeF_5^{2-}	15.4	Thiocyanatokomplexe		$Znox_3^{4-}$	9	La^{3+}	15.5
$HgCl_4^{2-}$	16	$Ag(SCN)_2^{-}$	7.9	$Alox_3^{3-}$	16.3	Ce^{3+}	16.07
$PtCl_4^{2-}$	16	$Fe(SCN)_6^{3-}$	9.1	$Feox_3^{3-}$	19.2	Al^{3+}	16.7
$PtBr_4^{2-}$	18	$Au(SCN)_2^{-}$	13	EDTA-Komplexe[a]		Y^{3+}	18.11
$AuCl_4^{-}$	19	$Zn(SCN)_4^{2-}$	16.7	Li^{+}–Cs^{+}	2.8–0.2	Ti^{3+}	21.5
$HgBr_4^{2-}$	21.7	$Cd(SCN)_4^{2-}$	18.3	Ba^{2+}	7.73	Sc^{3+}	23
AlF_6^{3-}	23.7	$Au(SCN)_4^{-}$	37	Sr^{2+}	8.60	Cr^{3+}	23.4
$AuBr_4^{-}$	25	$Hg(SCN)_4^{2-}$	41.5	Mg^{2+}	8.65	Fe^{3+}	25.1
HgI_4^{2-}	29.9	Thiosulfatokomplexe		Be^{2+}	9.27	V^{3+}	25.9
		$Cd(S_2O_3)_4^{6-}$	7.4	Ca^{2+}	10.7	Co^{3+}	41.5
		$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	13.6			Th^{4+}	23.25
						Zr^{4+}	28.1

a) $\log K_B' = \log K_B + \log \beta_H$ mit $\log \beta_H$ = 21.1 (pH = 0), 17.1 (1), 13.4 (2) 10.6 (3), 8.4 (4), 6.5 (5), 4.7 (6), 3.3 (7), 2.3 (8), 1.3 (9), 0.5 (10), 0.1 (11).

$[ML_{i-1}^{m+}][L]\ldots$, $K_n = [ML_n^{m+}]/[ML_{n-1}^{m+}][L]$. Die Gesamtbildungskonstante ergibt sich dann, wie leicht abzuleiten ist, als Produkt der Stufenbildungskonstanten: $K_B = \beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \ldots K_i \cdot \ldots K_n$.

Die Werte der Stufenbildungskonstanten nehmen häufig in Richtung K_1, $K_2 \ldots K_i \ldots K_n$ ab (Verhältnisse $K_i/K_{i+1} > 1$). Beispielsweise findet man für den Prozess

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4\,NH_3 \rightleftharpoons [Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O \qquad (20.3)$$

folgende Konstanten: $K_B = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 = 447 \times 126 \times 27.5 \times 8.51 = 1.3 \cdot 10^7$. Der Ersatz des fünften und sechsten Wassermoleküls durch Ammoniak erfolgt hier bereits mit kleinem bzw. verschwindendem Ausmaß ($K_5 = 0.48$, $K_6 = 0.02$), sodass beim Lösen von $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$ in Wasser umgekehrt unter Austausch von NH_3 gegen H_2O das Komplexion $[Cd(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ entsteht. In anderen Fällen lassen sich aber vielfach alle H_2O- durch NH_3-Moleküle (oder durch andere Liganden) substituieren (z. B. $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6\,NH_3 \longrightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6\,H_2O$).

Die Abnahme der K_i-Werte mit zunehmendem i hängt zum Teil mit der wachsenden sterischen und elektrostatischen Ligandenabstoßung im Zuge der sukzessiven Substitution von Wasser durch sperrigere oder negativ geladene Liganden ab. Zum Teil hat die K_i-Abnahme aber auch rein statistische Ursachen und beruht darauf, dass das als Stufenbildungskonstante K_i interpretierbare Verhältnis der Hin- und Rückgeschwindigkeit (S. 212) für Reaktionen des Typus $ML_i^{m+} + L = ML_{i+1}^{m+}$ ($i = 0$ bis n) mit wachsendem i selbst dann abnehmen muss, wenn die ML-Bindungsenergie unabhängig von i ist, weil die Wahrscheinlichkeit (und damit die Geschwindigkeit) der Ligandenaddition an ML_i (Hinreaktion) nicht von i abhängt, während die Wahrscheinlichkeit der Ligandendissoziation (Rückreaktion) mit der Zahl i der Liganden im Komplex ansteigt. In Ausnahmefällen (z. B. abrupter Wechsel der Metall-d-Elektronenkonfiguration beim Übergang von ML_i nach ML_{i+1} von high- nach low-spin) beobachtet man auch

Verhältnisse $K_i/K_{i+1} < 1$. Auch ein Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge des H_2O/L-Austauschs kann zu Unregelmäßigkeiten in der K_i-Abfolge führen.

Die Komplexbildungskonstante K_B (Entsprechendes gilt für eine Stufenbildungskonstante K_i) hängt gemäß Gleichung (20.4a) mit der freien Enthalpie ΔG_B der Komplexbildungsreaktion (20.1) zusammen (S. 215), für die ihrerseits die Gibbs-Helmholtz'sche Gleichung (20.1b) Gültigkeit hat (S. 55):

$$\text{(a) } \Delta G_B = -2.303 \cdot RT \log K_B; \quad \text{(b) } \Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B. \tag{20.4}$$

Hiernach bestimmen sowohl die Reaktionsenthalpie ΔH_B als auch die Reaktionsentropie ΔS_B bzw. die gebundene Reaktionswärme $T\Delta S_B$ die Komplexstabilität.

Die Enthalpie ΔH_B der Reaktion (20.1) bringt den Unterschied der bei der Komplexierung von M^{m+} mit p Wassermolekülen bzw. n Liganden L freigesetzten Bindungsenergie zum Ausdruck. ΔH_B ist negativ (positiv), falls die Liganden stärker (schwächer) als Wassermoleküle mit den Metallzentren M^{m+} verknüpft sind (die Hydratationsenergien belaufen sich bei ein-, zwei- bzw. dreiwertigen Metallen auf ca. 500, 2000 bzw. 4500 kJ mol^{-1}; vgl. S. 593). Die dreiwertigen Elemente der Scandiumgruppe (3. Gruppe des Langperiodensystems) koordinieren Wasser ähnlich wie die schweren zweiwertigen Erdalkali- und einwertigen Alkalimetalle (2. und 1. Gruppe) stärker als viele andere einzählige Liganden, da sie harte Säuren darstellen; ihre Neigung zur Komplexbildung ist vergleichsweise gering (selbst mehrzähnige und deshalb koordinationsfreudigere Liganden (s. unten) bilden mit den betreffenden Ionen schwächere Komplexe als mit gleichgeladenen Ionen höherer Gruppen, vgl. Tab. 20.3). Ab der 4. Gruppe (Titangruppe) weisen Übergangsmetalle wachsende Komplexbildungstendenz hinsichtlich einzähniger Liganden auf. Allerdings kennt man auch bei letzteren Elementen sehr schwache Komplexe. Beispielsweise bringen die kleinen Stabilitätskonstanten von 10^{-6} für $CoCl_4^{2-}$ oder $10^{-3.6}$ für $CuCl_4^{2-}$ die geringe Tendenz der Ionen Co_{aq}^{2+} und Cu_{aq}^{2+} zum Tausch ihrer Wassermoleküle gegen Chlorid-Ionen zum Ausdruck. Ursache hierfür sind weniger besonders schwache Metall/Chlorid-, sondern starke Metall/Wasser-Bindungen. Tatsächlich bilden sich die betreffenden Tetrachloride aus den Dichloriden und Chlorid in Solvenzien geringerer Lewis-Basizität hinsichtlich Co^{2+} und Cu^{2+} (z. B. Acetonitril, Essigsäure) in hohem Ausmaß.

Wegen der Zusammenhänge (20.4) lassen sich allerdings aus Werten der Komplexbildungskonstanten K_B – anders als aus solchen der Bildungsenthalpien ΔH_B – nicht zwangsläufig Folgerungen hinsichtlich der Tendenz zum H_2O/Ligand-Austausch ziehen. Der Befund, dass die dreiwertigen Metalle der Scandiumgruppe, Lanthanoide und Actinoide als harte Lewis-Säuren bevorzugt Komplexe mit harten Donoren bilden (wachsende Komplexstabilität in Richtung $MI_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MF_n^{m-}$; Tab. 20.3), während die Ionen Pd^{2+}, Pt^{2+}, Cu^+, Ag^+, Au^+, Cd^{2+}, Hg^{2+} als weiche Lewis-Säuren weiche Basen bevorzugen (wachsende Komplexstabilität in Richtung $MF_n^{m-} < MCl_n^{m-} < MBr_n^{m-} < MI_n^{m-}$; Tab. 20.3) weist in diesen Fällen darauf, dass K_B wesentlich durch ΔH_B mitbestimmt ist. Entsprechendes gilt für die Erhöhung bzw. Erniedrigung der Stabilitätskonstanten von Komplexen ML_n^{m+} mit O- und N-haltigen Liganden in folgender Reihe der Komplexzentren $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (»Irving-Williams-Reihe«; vgl. Tab. 20.3 sowie S. 1605).

Die Entropie ΔS_B der Umsetzung (20.1) ist ein Maß für die Änderung der molekularen Bewegungsfreiheit (Unordnung) des Reaktionssystems. Nimmt die Unordnung zu (ab), so ist ΔS_B positiv (negativ) und das Gleichgewicht der Reaktion (20.1) verschiebt sich nach rechts (links), entsprechend einer Erhöhung (Erniedrigung) der Stabilität des Komplexes ML_n^{m+} (nach der Gl. (20.4) bedingt ein positiver ΔS_B-Wert einen negativeren bzw. weniger positiven ΔG_B-Wert bzw. einen größeren K_B-Wert und umgekehrt). Beispielweise besagen die Werte $\Delta H_B = -58.6\,\text{kJ mol}^{-1}$ und $\Delta S_B = -59.0\,\text{J K}^{-1}\,\text{mol}^{-1}$ der Komplexbildung (20.3), dass beim Austausch von $4\,H_2O$ in $Cd(H_2O)_6^{2+}$ durch $4\,NH_3$ zwar die Komplexbindungsstärke wächst (Überführung schwächerer $M-OH_2$- in stärkere $M-NH_3$-Bindungen), die Bewegungsfreiheit des Systems aber abnimmt (etwa durch Überführung freier in gebundene NH_3-Moleküle). Auch die Bildung

anderer Komplexe ML_n^{m+} mit ungeladenen Liganden L ist vielfach mit negativen Reaktionsentropien verbunden. Positive Reaktionsentropien beobachtet man andererseits häufig bei der Bildung von Komplexen mit geladenen und deshalb stark hydratisierten Liganden als Folge der »Freisetzung« von Wassermolekülen, die an M^{m+} und L^- gebunden waren.

Starke negative (positive) Reaktionsentropien können im Prinzip dazu führen, dass Komplexbildungsreaktionen (20.1) nicht ablaufen (ablaufen), obwohl der Wasser/Ligand-Austausch bindungsenergetisch bevorzugt (nicht bevorzugt) ist. Instruktiv ist in diesem Zusammenhang die Bildung der Cyanokomplexe $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ und $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$. Spektroskopische Studien sowie Bestimmungen der Bindungsabstände sprechen in beiden Komplexfällen in Übereinstimmung mit den aufgefundenen Komplexbildungsenthalpien von -359 und $-293\,kJ\,mol^{-1}$ für stärkere Fe–CN-Bindungen im Eisen(II)-Komplex. Tatsächlich ist jedoch die Stabilitätskonstante von $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (10^{37}) kleiner als die von $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (10^{44}), und zwar als Folge der beachtlich stärkeren Hydratisierung des höher geladenen Eisen(II)-Komplexes, die zum Verlust von mehr Entropie führt (vgl. S. 1570).

Neben den Ladungen einzelner Partner einer Komplexbildungsreaktion spielt, wie nachfolgend gezeigt wird, die Ligandenzähnigkeit eine wesentliche Rolle für die Reaktionsentropie.

1.2.2 Der Chelat-Effekt

Allgemeines. Beim Vergleich der Komplexbildungskonstanten der Reaktionen (20.5) und (20.6) fällt auf, dass ein Ersatz des einzähnigen Liganden Methylamin $CH_3–NH_2$ durch den zweizähnigen Liganden Ethylendiamin $H_2N–CH_2–CH_2–NH_2$ (en) zu einer beachtlichen Erhöhung von K_B um 4 Zehnerpotenzen führt:

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 4\,NH_2Me \rightleftharpoons [Cd(NH_2Me)_4(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O, \tag{20.5}$$

$$[Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2\,en \rightleftharpoons [Cd(en)_2(H_2O)_2]^{2+} + 4\,H_2O. \tag{20.6}$$

Der K_B-Wert der Bildung von $[Ni(en)_3]^{2+}$ ist sogar 10^{10}-mal größer als der der Bildung von $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Dieser als Chelat-Effekt bezeichnete Sachverhalt gilt allgemein: Komplexe mit mehrzähnigen Liganden (Chelatliganden) sind beständiger als Komplexe mit vergleichbaren einzähnigen Liganden.

Der Chelat-Effekt ist im Wesentlichen Entropie-bestimmt, sofern den Donoratomen (Ligatoren) in den ein- und mehrzähnigen Liganden gleiche Lewis-Basizität hinsichtlich des betrachteten Metallions zukommt. Letzteres trifft z. B. für die Reaktionen (20.5) und (20.6) zu, für die sich aufgrund der komplexchemischen Ähnlichkeit von 2 Liganden NH_2Me mit en praktisch gleiche Enthalpiewerte ergeben (ΔH_B (20.5) $= -57.3\,kJ\,mol^{-1}$; ΔH_B (20.6) $= -56.5\,kJ\,mol^{-1}$). Drastisch unterscheiden sich demgegenüber bei T = 298 K die Reaktionsentropien (ΔS_B (20.5) $= -67.3\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$; ΔS_B in (20.6) $= +14.1\,J\,K^{-1}\,mol^{-1}$ und die daraus hervorgehenden gebundenen Reaktionswärmen ($T\Delta S_B$ in (20.5) $= -20.1\,kJ\,mol^{-1}$; $T\Delta S_B$ in (20.6) $= +4.2\,kJ\,mol^{-1}$), was gemäß (20.4b) große Differenzen der freien Reaktionsenthalpien (ΔG_B (20.5) $= -37.2\,kJ\,mol^{-1}$; ΔG_B in (20.6) $= -60.7\,kJ\,mol^{-1}$) und der mit diesen gemäß (20.4a) zusammenhängenden Komplexbildungskonstanten (K_B (20.5) $= 3.3 \cdot 10^6$; K_B in (20.6) $= 4.0 \cdot 10^{10}$ bedingt.

Zur Erklärung des Chelat-Effekts bestehen zwei Möglichkeiten: (i) Thermodynamisch gesehen, beruht er darauf, dass die Zahl der auf der Edukt- bzw. Produktseite beteiligten Reaktanden (Komplexionen, Wasser, Liganden) bei Chelatbildungsreaktionen zunimmt (z. B. von 3 auf 5 im Falle der Umsetzung (20.6)), während die Zahl bei Umsetzungen ohne Chelatbildung im allgemeinen gleich bleibt. Der in der Vermehrung der Reaktionspartner zum Ausdruck kommende Gewinn an Bewegungsfreiheit (Entropie) des Systems (vgl. S. 53) führt für den Chelat-Komplex zu einer negativeren (weniger positiven) freien Bildungsenthalpie $\Delta G_B = \Delta H_B - T\Delta S_B$ als für den Normalkomplex (jeweils gleiches ΔH_B), was gemäß $K_B = \exp(-\Delta G_B/RT)$ eine größere Stabilitätskonstante K_B zur Folge hat. – (ii) Kinetisch gesehen lässt sich der Chelat-Effekt nach

G. Schwarzenbach (1952) wie folgt erklären: Bei gleicher Konzentration eines einzähnigen Liganden L bzw. eines zweizähnigen Liganden L^L ist die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) für die Besetzung der ersten Koordinationsstelle eines Metallions (Bildung von M←L bzw. von M←L^L) näherungsweise gleich groß. Die Wahrscheinlichkeit (Geschwindigkeit) der Besetzung der zweiten Koordinationsstelle (Bildung von ML_2 bzw. M←L^L) ist aber für L^L höher als für L, weil die effektive Konzentration des Zweitdonators am Komplexzentrum in Falle von L^L wegen seiner chemischen Verknüpfung mit dem Erstdonator in der Regel viel höher ist als im Falle von L.

Die Größe des Chelat-Effekts wird u. a. durch den Biss (S. 1572), die Beweglichkeit, die Ladung, die Zähnigkeit und den räumlichen Bau der Liganden bestimmt:

Zweizähnige Liganden. Der Chelat-Effekt ist bei der Bildung fünfgliederiger Chelatringe besonders ausgeprägt. Weniger begünstigt ist die Bildung sechsgliederiger, noch weniger begünstigt die Bildung siebengliederiger Chelatringe usw. Demgemäß nehmen etwa die Komplexbildungskonstanten im Falle der Reaktionen $Cu_{aq}^{2+} + L^{\wedge}L^{2-} \rightleftharpoons [Cu(L^{\wedge}L)]_{aq}$ ab, wenn der zweizähnige Ligand $L^{\wedge}L^{2-}$ = Oxalat $^{-}O-CO-CO-O^{-}$ ($K_B = 10^{6.1}$) durch $^{-}O-CO-CH_2-CO-O^{-}$ ($K_B = 10^{5.7}$) oder gar $^{-}O-CO-CH_2-CH_2-CO-O^{-}$ ($K_B = 10^{3.3}$) ersetzt wird. Die Abnahme der Komplexstabilität mit wachsender Gliederzahl des Chelatliganden lässt sich im Sinne der kinetischen Deutung des Chelat-Effekts durch die abnehmende effektive Konzentration des Zweitdonators am Zentrum des Komplexes M←L^L mit wachsendem Abstand (»Biss«) der Donoratome in L^L erklären. Im Sinne der thermodynamischen Deutung des Chelat-Effekts beruht die betreffende Stabilitätsabnahme auf einer Verminderung des Entropiegewinns bei der Komplexbildung: mit zunehmender Gliederzahl der Chelatliganden geben letztere bei ihrer Koordination in wachsendem Maße Bewegungsfreiheit auf. Demgemäß bilden sich auch mit »unbeweglicheren Chelatliganden« (zum Beispiel $R_2P-CH=CH-PR_2$, phen) stabilere Komplexe als mit »beweglicheren« zum Beispiel ($R_2P-CH_2-CH_2-PR_2$, dipy) und mit »ungeladenen« Chelatliganden (z. B. en) stabilere Komplexe als mit »geladenen« und deshalb stärker solvatisierten (z. B. ox^{2-}). Dass die Bildung viergliederiger Chelatringe im Allgemeinen ungünstiger ist als die Bildung fünfgliederiger Ringe, geht auf die größere Spannung ersterer Ringe zurück.

Mehrzähnige Liganden. Zunehmend ausgeprägt ist der Chelat-Effekt bei der Bildung von Komplexen mit vergleichbaren Liganden »wachsender Zähnigkeit« (z. B. en, dien, trien). Besonders starke Komplexe bildet etwa der sechszähnige Ligand $edta^{4-}$, den man zur quantitativen Titration von Metallionen nutzt (vgl. Komplexometrie, unten). Vier- und höherzähnige »ringförmige Liganden« (z. B. por, pc; Abb. 20.5) bilden ihrerseits stabilere Komplexe als vergleichbare offenkettige Liganden (»makrocyclischer Effekt«). Eine wichtige Voraussetzung für einen starken Chelat- bzw. makrocyclischen Effekt ist eine »komplexgerechte« räumliche Lage der Donoratome in den mehrzähnigen Liganden. So bilden etwa Kronenether $(-CH_2CH_2O-)_n$ selbst mit den schweren Alkalimetallen, die keine ausgesprochene Komplexbildungstendenz aufweisen, so stabile Komplexe, dass in Anwesenheit derartiger Liganden Alkalimetallsalze MX in unpolaren organischen Medien aufgelöst und Alkalimetalle M_x in »Salze« $M^{+}M^{-}$ überführt werden können (S. 1505). Besonders stabile Komplexe bilden sich hierbei dann, wenn wie im Falle von 12-Krone-4/Li^{+} 15-Krone-5/Na^{+}, 18-Krone-6/K^{+} die Alkalimetallionen M^{+} genau in den Hohlraum im Zentrum des Kronenethers hineinpassen (vgl. S. 1524). Der makrocyclische Effekt hat andererseits auch zur Folge, dass die Bildungstendenz von Makrocyclen in Anwesenheit von »Metallionen passender Ausdehnung« größer als in Abwesenheit derartiger Ionen ist (»Templat-Effekt«; von engl. template = Schablone). Beispielsweise liefert die Synthese von Kronenethern in Anwesenheit von Alkalimetallionen höhere Ausbeuten.

Komplexometrie. Die Bildung »starker« Metallkomplexe nach Zugabe geeigneter Liganden zu wässrigen Salzlösungen (z. B. von CN^{-} zu Hg^{2+}-, Ag^{+}-, Ni^{2+}-haltigen Lösungen) wird zur maßanalytischen Bestimmung von Kationen genutzt (»Komplexometrie«, »Komplexbildungsti-

tration«; vgl. S. 232, 1474). Wegen ihrer hohen Komplexbildungstendenz bevorzugt man vielzähnige Chelatliganden (»Chelatometrie«), unter denen die von G. Schwarzenbach eingeführten Komplexone – u. a. Nitridotriessigsäure $N(CH_2COOH)_3$ (H_3nta; Komplexon I) und insbesondere Ethylendiamintetraessigsäure $(HOOCCH_2)_2N{-}CH_2CH_2{-}N(CH_2COOH)_2$ (H_4edta; Komplexon II) bzw. ihr Dinatriumsalz Na_2H_2edta (Komplexon III, Titriplex III, Idranal III, Chelaplex) – große Bedeutung erlangt haben.

Das Verfahren der von G. Schwarzenbach um 1945 entwickelten Chelatometrie sei anhand der komplexometrischen Titration mit Komplexon III näher erläutert (Säurekonstanten von H_4edta: $pK_S = 1.99$; 2.67; 6.16; 10.26). Versetzt man neutrale bis alkalische wässrige Lösungen von Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} usw. mit Na_2H_2edta, so bilden sich im Zuge des stark pH-abhängigen Gleichgewichts

$$M_{aq}^{m+} + H_2edta^{2-} \rightleftharpoons M(edta)^{(m-4)+} + 2\,H^+ \qquad (20.7)$$

mehr oder weniger »starke«, farblose bis fast farblose, wasserlösliche, zum Teil hydratisierte Komplexe $M(edta)^{(m-4)+}$, in welchen die Metallkationen unabhängig von ihrer ein- bis vierfachen Ladung mit jeweils einem Chelatmolekül – meist oktaedrisch – koordiniert sind, (vgl. Abb. 20.5 sowie Tab. 20.5) (große Kationen koordinieren zusätzlich bis zu vier H_2O-Moleküle (KZ von M^{m+}: 6–10). Zum Teil wirkt Komplexon III nur als fünf- oder vierzähniger Ligand). Die effektiven, bei bestimmtem pH-Wert für (20.7) gültigen Stabilitätskonstanten K'_B (»Konditionalkonstanten«) ergeben sich hierbei nach $K'_B = K_B \cdot \beta_H$ ($\log K'_B = \log K_B + \log \beta_H$) aus Stabilitätskonstanten K_B (vgl. Tab. 20.3) und pH-abhängigen Wasserstoffkoeffizienten β_H (vgl. Tab. 20.3, Anm. a). Voraussetzung für die Durchführbarkeit einer komplexometrischen Metallionen-Titration ist ein K'_B-Wert $> 10^7$ und die Abwesenheit weiterer Kationen mit K'_B-Werten $> 10^3$. Zur Bestimmung des Titrationsendpunktes verwendet man organische Farbindikatoren (Eriochromschwarz T, Murexid, Calconcarbonsäure usw.), die mit dem zu titrierenden Kation farbige und nicht zu stabile Chelatkomplexe bilden und demgemäß gegen Titrationsende unter Farbwechsel von $edta^{4-}$ verdrängt werden können[4].

1.2.3 Redoxstabilität

Ursachen der Redoxinstabilität bestimmter Oxidationsstufen von Übergangsmetallen (bzw. anderer Elemente) in wässriger Lösung können Reduktions- und Oxidationsreaktionen der Komplexe mit Wasser oder Redoxdisproportionierungen der Koordinationsverbindungen sein.

Nach dem auf S. 253 Besprochenen erfolgt eine Reduktion des Wassers ($2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2 + 2\,OH^-$) durch Elemente oder Verbindungen, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 negativer als 0, –0.414 bzw. –0.828 sind. Gemäß nachfolgender Zusammenstellung einiger Normalpotentiale der Elemente Sc bis Zn in saurer Lösung (s. Tab. 20.4) müssen sich aus der 1. Übergangsreihe alle Metalle mit Ausnahme von Kupfer in Säuren unter Wasserstoffentwicklung lösen, falls kinetische Hemmungen ausgeschlossen werden, und zwar Sc, Ti, V, Cr unter Bildung der dreiwertigen Stufe (Sc^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+} sind in Wasser nicht haltbar), Fe, Co, Ni, Zn unter Bildung der zweiwertigen Stufe. In der 2. und 3. Übergangsreihe vermögen nur die Metalle der

[4] Die Komplexstabilität nimmt mit der Wertigkeit des Metalls zu. Alkalimetalle bilden nur schwache Komplexe mit $edta^{4-}$ (Tab. 20.3) und stören deshalb die komplexometrische Titration nicht. Drei- und vierwertige Ionen lassen sich wegen der hohen Stabilität der entsprechenden edta-Komplexe bereits im sauren Milieu titrieren. Im Falle der Mg^{2+}-Titration mit Eriochromschwarz T muss der pH-Wert > 8.5 sein, damit $K'_B > 10^7$ wird (wegen der Unlöslichkeit von $Mg(OH)_2$ im alkalischen Milieu muss der pH-Wert zudem < 13 sein; zur Verhinderung von Hydroxidniederschlägen arbeitet man vielfach in Anwesenheit von NH_3 als »Hilfskomplexbildner«). Da nicht nur $edta^{4-}$, sondern auch Eriochromschwarz T mit Ionen wie Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Al^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+} stärkere Komplexe bildet als $edta^{4-}$ mit Mg^{2+}, stören selbst Spuren dieser Ionen die Mg^{2+}-Bestimmung, falls sie nicht durch Liganden wie CN^- oder Triethanolamin »maskiert« werden.

Tab. 20.4

$E°$[V] für pH = 0	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
$M \rightleftharpoons M^{2+} + 2e^-$	< -2.5	−1.628	−1.186	−0.913	−1.180	−0.440	−0.277	−0.257	+0.340	−0.763
$M^{2+} \rightleftharpoons M^{3+} + e^-$	< -0.5	−0.369	−0.256	−0.408	+1.51	+0.771	+1.808	?	+1.8	–

III.–VI. Nebengruppe mit Wasser zu reagieren. Mit der Oxidationsstufe n eines Metalls nehmen in der Regel die Normalpotentiale der Systeme M/Mn^+ weniger negative (positivere) Werte an (Anhang VI). Negative Oxidationsstufen der Übergangsmetalle stellen hiernach in Wasser nicht haltbare Reduktionsmittel dar.

Eine Oxidation des Wassers ($2H_2O \rightleftharpoons 4H^+ + O_2 + 4e^-$) erfolgt andererseits durch Systeme, deren Normalpotentiale bei pH = 0, 7 bzw. 14 positiver als +1.229, +0.815 bzw. 0.401 V sind (S. 253). Dies trifft im sauren Milieu etwa für das – in Wasser unbeständige – Ion Au^+ zu (Au/Au^+: $E° = +1.69$ V; Au/Au^{3+}: $E° = +1.50$ V). Entsprechendes gilt für den Übergang einiger hoher Oxidationsstufen in niedrigere (z. B. Co^{3+}/Co^{2+}: $E° = +1.808$ V; Ag^{2+}/Ag^+: $E° = +1.980$ V; MnO_4^-/Mn^{2+}: $E° = +1.51$ V). Insgesamt sinkt die Oxidationskraft vergleichbarer Oxidationsstufen bei frühen (späten) Übergangsmetallen des Langperiodensystems innerhalb der Gruppen von oben nach unten (von unten nach oben). Die Oxidationskraft der verschiedenen Oxidationsstufen erniedrigt sich zudem mit zunehmendem pH-Wert der Lösung; Metallate MO_n^{m-} mit M in hoher Oxidationsstufe werden deshalb mit Vorteil im stark alkalischen Milieu synthetisiert.

Eine Redoxdisproportionierung eines Metallkations ist dann möglich, wenn das Potential einer Komplexreduktion positiver (weniger negativ) ist als das Potential einer bestimmten Komplexoxidation (vgl. S. 250). Eine spontane Disproportionierung beobachtet man z. B. im Falle der Ionen Cu^+ und Au^+, die sich in dieser Hinsicht von Ag^+ (disproportionierungsstabil) unterscheiden (Cu^+/Cu: $E° = +0.521$ V; Cu^+/Cu^{2+}: $E° = +0.159$ V; Ag^+/Ag: $E° = +0.800$; Ag^+/Ag^{2+}: $E° = +1.980$ V; Au^+/Au: $E° = +1.69$ V; Au^+/Au^{3+}: $E° = +1.40$ V). Disproportionierungsinstabil sind in saurer Lösung des weiteren Mn^{3+} ($\longrightarrow Mn^{2+}/MnO_2$), MnO_4^{2-} ($\longrightarrow MnO_2/MnO_4^-$), CrO_4^{3-} ($\longrightarrow Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$).

Mit der Komplexbildung (Austausch von koordiniertem Wasser gegen andere Liganden) ändern sich die Redoxstabilitäten von Übergangsmetallen wesentlich. Beispielsweise erhöht sich die Reduktionskraft (erniedrigt sich die Oxidationskraft) des Systems $Fe_{aq}^{2+}/Fe_{aq}^{3+}$ ($E° = +0.771$ V) nach Überführung in $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ ($E° = +0.361$ V) u. a. als Folge des (Entropie-bestimmten) Bestrebens zur Bildung niedrig geladener Reaktanden der Redoxsysteme (vgl. S. 1566). Die Koordination der Übergangsmetallionen mit geeigneten Liganden lässt sich zur Stabilisierung von in Wasser instabilen Oxidationsstufen nutzen, etwa von Cu^+ (z. B. in Form von $[Cu(CN)_4]^{3-}$), Cu^{3+} (z. B. in Form von Peptidkomplexen in der Natur), Ag^{2+} (z. B. in Form von $Ag(py)_4^{2+}$), Au^+ (z. B. in Form von $Au(CN)_2^-$), Au^{3+} (z. B. in Form von $AuCl_4^-$). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang auch die Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen durch Komplexliganden wie CO, CN^-, bipy und hoher Oxidationsstufen durch IO_6^{5-}, Makrocyclen.

1.3 Der räumliche Bau der Komplexe

Allgemeines. Die Konfiguration (Stereochemie; S. 1582) von Koordinationsverbindungen (Komplexen) ML_n, d. h., die räumliche Anordnung der Liganden L um ein Metallzentrum M hängt bei gegebener Koordinationszahl (Zähligkeit) n von vielen Faktoren wie der d-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls, den elektronischen und sterischen Ligandenabstoßungen, der Zähnigkeit der Liganden ab. Vielfach lässt sich jedoch die Stereochemie der Metallkomplexe ML_n mit gleichen oder unterschiedlichen ein- oder mehrzähnigen Liganden – ähnlich wie jene der Nichtmetallverbindungen (S. 150, 343) – im Sinne des VSEPR-Modells unter der vereinfachenden Annahme näherungsweise vorausbestimmen, dass (i) die s^2p^6-Rumpf-

Tab. 20.5 Räumlicher Bau von Komplexen ML_n der Übergangsmetalle (vgl. Tab. 10.3 auf Seite 350 und Tab. 36.5 auf Seite 2324).

Komplexe		Beispiele
Typ	Geometrie	(g = gasförmig, v bzw. b = verzerrte bzw. berechnete Struktur)
ML_2	linear	MCl_2^- (M = Cu, Ag, Au), $M(CN)_2^-$/$M(PtBu_3)_2^+$ (M = Ag, Au), $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(S_2O_3)_3^{3-}$, $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $M[N(SiMe_3)_2]_2$ (M = Co, Cd), LnX_2 (b)
	gewinkelt	LnH_2 (b), (Eu,Yb)Tsi_2, YH_2^+ (b), ScF_2 (b), ScH_2 (b), (Ti,Zr,Hf)O_2 (b), (Nb,Ta)O_2^+ (b), (Mo,W)O_2^{2+} (b), (Sc,Y,La)$(OH_2,NH_3)_2^{3+}$ (b)
ML_3	trigonal-planar	$Cu(SPMe_3)_3^+$, $Ag(PR_3)_2I$, $Au(PPh_3)_2Cl$, HgI_3^-, $M(PPh_3)_3$ (M = Pd, Pt), $M[N(SiMe_3)_2]_3$ (M = Ti, V, Cr, Fe), $LnHal_3$ (g), ZrH_3^+ (b)
	pyramidal	ScH_3 (b), LaH_3 (b), $Ti(H,CH_3)_3^+$ (b), ZrH_3^+, (b), $TaMe_3^+$ (b), (Cr,Mo,W)O_3 (b), (Sc,Y,La)$(OH_2,NH_3)_3^{3+}$ (b), (La,Sm)Dsi_3
ML_4	tetraedrisch	$TiCl_4$, VCl_4^-, $MnCl_4^{2-}$, $FeCl_4^{1-/2-}$, $CoCl_4^{2-}$, $CuBr_4^{2-}$, $ZnCl_4^{2-}$, CrO_4^{2-}, MnO_4^-, FeO_4^{2-}, OsO_4, $VOCl_3$, CrO_2Cl_2, OsO_3N^-, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Zn(CN)_4^{2-}$, $M(PR_3)_4$ (M = Ni, Pd, Pt, Cu^+), $Ni(CO)_4$, $NiCl_2(PPh_3)_2$, TaH_4^+ (b), $Ti(CH_3)_4$ (b)
	quadr.-pyramidal	NbH_4^+ (b), TaH_4^+ (b)
	quadratisch-planar	MCl_4^{2-}/$M(NH_3)_4^{2+}$ (M = Pd, Pt), $CuCl_4^{2-}$, AgF_4^-, $AuBr_4^-$, $Co(CN)_4^{2-}$, $Co(SR)_4^-$, $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt), $NiCl_2(PMe_3)_2$, $RhCl_2(PR_3)_2$
ML_5	trigonal-bipyramidal	VCl_5^-, $Fe(N_3)_5^{2-}$, CuX_5^{3-} (X = Cl, Br), $CdCl_5^{3-}$, $HgCl_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$, $Mn(CO)_5^-$, $Fe(CO)_5$, $M(PF_3)_5$ (M = Fe, Ru, Os), $Co(CNMe)_5^+$, (V,Nb,Ta)Hal_5, HfH_5^- (b)
	quadratisch-pyramidal	$Nb(NMe_2)_5$, $CrPh_5^{2-}$, $MnCl_5^{2-}$, $Fe(CNBu)_5$, $Co(CNPh)_5^+$, $Co(CN)_5^{2-}$, $Ni(OAsMe_3)_5^{2+}$, $Ni(CN)_5^{3-}$, $Pt(ECl_3)_5^{3-}$ (E = Ge, Sn), $Ti(H,Me)_5^-$ (b), (Ta,Nb)$(H,Me)_5$ (b), $TaMe_5$, $MoMe_5$ (b), WH_5^+ (?)
ML_6	oktaedrisch (≙ trigonal-antiprismatisch)	$Ti(H_2O)_6^{3-}$, $ZrCl_6^{2-}$, $V(H_2O)_6^{2+}$, $M(CO)_6^-$ (M = V, Nb, Ta), $Cr(NH_3)_6^{3+}$, $MoCl_6^{3-}$, ML_6 (M = Cr, Mo, W; L = CO, PF_3), $Cr(CN)_6^{3-}$, $Mn(H_2O)_6^{2+}$, $ReCl_6^{2-}$, $Re(CN)_6^{5-}$, $Fe(H_2O)_6^{2+}$, $FeCl_6^{3-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $Ru(NH_3)_6^{2+}$, $Co(NH_3)_6^{2+}$, CoF_6^{3-}, $Co(CN)_6^{3-}$, $Rh(H_2O)_6^{3+}$, $IrCl_6^{3-}$, $Ni(NH_3)_6^{2+}$, NiF_6^{2-}, $Cu(NH_3)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_6^{2+}$, d^o-MX_6 (X = Hal, OR, NR_2)
	trigonal-prismatisch	$M(Y{-}CR{=}CR{-}Y)_3$ (M = Mo,Re,V; Y = S, Se; R = H, CF_3, Ph) $Cd(acac)_3^-$, $(Sc,Ti,V,Cr,Mn)H_6^{3-/2-/-/0/+}$ (b), $ZrMe_6^{2-}$, (V,Nb,Ta)Me_6^-) (b), $CrMe_6$ (b), (Ta,Re)Me_6, (Nb,Mo,W)Me_6 (v), (Zn/Os)Me_6 (v, b)
ML_7	pentagonal-bipyramidal	ZrF_7^{3-}, LnF_7^{3-} (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb), $ReOF_6^-$, $V(CN)_7^{4-}$, $V(CN)_6(NO)^{4-}$, $Mo(CN)_7^{5-}$, $Re(CN)_7^{4-}$, $UO_2F_5^{3-}$, $UO_2(H_2O)_5^{2+}$, ReF_7, HfF_7^{3-}
	überkappt-oktaedrisch	MoF_7^-, WF_7^-, $Mo(CNMe)_7^{2+}$,$MoCl_4(PR_3)_3$, $W(CNMe)_7^{2+}$, $VCl(OPMe_3)_6^{3+}$, $WBr_3(CO)_4^-$, (Mo,W)Me_7^-, (Mo,W)H_7^- (b)
	überkappt-trigonal-prismatisch	NbF_7^{2-}, MF_7^- (M = Nb, Ta), $Mo(CNBu)_7^{2+}$, $MoX(CNBu)_6^+$ (X = Cl, Br), [WF_6-(2-Fluorpyridin)], (Tc,Re)H_7 (b)
ML_8	kubisch	MF_8^{3-} (M = Pa, U, Np)[a], $U(NCS)_8^{4-}$, $U(bipy)_4$, OsH_8 (b), (Tc,Ru,Rn)H_8^- (b)
	quadratisch-antiprismatisch	$Sr(H_2O)_8^{2+}$, ZrF_8^{4-b}, TaF_8^{3-}, $Mo(CN)_8^{4-b}$, $W(CN)_8^{4-}$, $W(CN)_8^{3-}$, $U(NCS)_8^{4-}$, $Zr(acac)_4$, OsF_8 (b), (Ta,W,Re)F_8^{2-}, $ReMe_8^{2-}$
	dodekaedrisch	ZrF_8^{4-b}, $Mo(CN)_8^{4-b}$, $Mo(CN)_4(CNMe)_4$, $MoH_4(PR_3)_4$, $M(NCS)_4(H_2O)_4^-$ (M = Nd, Eu), $Cr(O_2)_4^{3-}$, $Mo(O_2)_4^{2-}$, $Ti(NO_3)_4$, $Mn(NO_3)_4^{2+}$, $Fe(NO_3)_4^-$
ML_9	KAP[c]	$[LaCl(H_2O)_7]_2^{4+}$, $[Th(O{=}CCF_3{=}CH{=}CMe{=}O)_4(H_2O)]$
	3fach überkappt-trig.-prismatisch	$M(H_2O)_9^{3+}$ (M = Y, Pr, Sm, Ho, Yb), MH_9^{2-} (M = Tc, Re), ReH_7D_2 (D z. B. H_2O, PR_3), IrH_9 (b), (Ru,Os)H_9^- (b), (Tc,Re)H_9^{2-} (b)
ML_{10}	2KAP[d]	$M(NO_3)_5^{2-}$ (M = Ce, Er, Ho), $M(CO_3)_5^{6-}$ (M = Th, Ce)
ML_{11}	oktadekaedrisch	$La(NO_3)_3(H_2O)_5$, $Th(NO_3)_4(H_2O)_3$
ML_{12}	ikosaedrisch	$M(NO_3)_6^{3-}$ (M = Ce, La, Th), $Zr(BH_4)_4$

a Mit Na^+-Gegenion; es liegt CaF_2-Struktur vor, wobei Na $\frac{3}{8}$, M $\frac{1}{8}$ der kubischen Lücken einer einfach kubischen Fluorid-Packung besetzt.
b In Abhängigkeit vom Gegenion quadratisch-antiprismatisch oder dodekaedrisch.
c KAP = überkappt quadratisch-antiprismatisch.
d 2 KAP = zweifach überkappt quadratisch-antiprismatisch.

außenelektronen der Metallatome d^n-M ($n = 0$–10) eine sphärische Verteilung aufweisen und somit keinen Einfluss auf die Anordnung der Liganden von M ausüben (vgl. Ausnahmen bei zwei- und dreizähligen Atomen d^0-M) und dass (ii) die wirksamen Abstoßungskräfte zwischen allen Metall-Ligand-Bindungen und allen Liganden dann so behandelt werden können, als würden sie von einem Punkt der einzelnen Bindungen, den »effektiven Bindungszentren«, ausgehen. Dies führt bei Komplexen Ma_n mit gleichen einzähnigen Liganden L = a dazu, dass sich die effektiven Bindungszentren (und natürlich auch die Liganden a) auf einer Kugelschale mit M als Mittelpunkt möglichst weit voneinander entfernen (der Radius der Kugelschale ist durch die Anziehung Metall/Ligand und Abstoßung Ligand/Ligand gegeben).

Bei Komplexen mit unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähnigen Liganden haben die effektiven Bindungszentren naturgemäß verschiedene Abstände (»effektive Bindungslängen«) zum Metallzentrum. Und zwar verringern sich die effektiven Bindungslängen für Liganden hinsichtlich eines bestimmten Zentrums in der Reihe: ungeladene Liganden (OR_2, NR_3, PR_3 usw.) > geladene Liganden (Hal^-, OR^- usw.) bzw. $F^- > Cl^-, Br^- > R^- > O^{2-} > S^{2-}, Se^{2-}$ bzw. $F^- > OR^- > NR_2^- > CR_3^-$ (R = organischer Rest). In gleicher Reihenfolge wächst dann die Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen. Die effektiven Bindungslängen für nicht-bindende Elektronen in Komplexen $(:)_mML_n$, d. h. die stereochemische Wirkung ungebundener Valenzelektronen hängt von M, L, *m* und *n* ab (s. unten). In der Regel sind nichtbindende s,p-Elektronen stereochemisch beachtlich wirksam und stärker abstoßend als Bindungselektronen (S. 150, 343). Nicht-bindenden d-Elektronen kommt mäßige stereochemische Wirksamkeit (vgl. Komplexe mit vier- bis sechszähligem Zentralatom, unten) bzw. keine derartige Wirkung zu (gilt streng bei Komplexzentren, deren fünf d-Orbitale mit keinem, je einem bzw. je zwei Elektronen besetzt sind, also bei Vorliegen von d^0-, high-spin-d^5-, d^{10}-Elektronenkonfiguration). Nicht-bindende f-Elektronen sind stereochemisch unwirksam.

Das Verhältnis R(a/b) zweier effektiver Bindungslängen (»effektives Bindungslängenverhältnis«) ist ein – von Komplex zu Komplex übertragbares – inverses Maß für die relative gegenseitige Abstoßung der Metall-Ligand-Bindungen a und b. Ist R(a/b) > 1 (< 1), so ist die Abstoßung von a kleiner als von b (größer als von b). Vergleicht man somit die effektive Bindungslänge eines Liganden a mit der eines in oben wiedergegebenen Reihen rechts (links) stehenden Liganden b, so ergeben sich R(a/b)-Werte > 1 (< 1). Beispielsweise findet man für $R(L_{ungeladen}/L_{geladen})$ häufig Werte um 1.2 und dementsprechend für $R(L_{geladen}/L_{ungeladen})$ Werte um 0.8; für Komplexe $[MCl_3(CH_3)]^-$ mit M = Al, Ga, In beträgt $R(Cl/CH_3)$ ca. 1.4, für $X_3M{=}O$ mit M = P, N, S^+ ergibt sich R(X/O) zu ca. 1.5 (X = F), 1.2 (Br), 1.1 (Phenyl). Nicht von Komplex zu Komplex übertragbar sind die Werte R(:/L) bzw. R(L/:), da die effektiven Bindungslängen für nicht-bindende Elektronen E in Komplexen $(:)_mML_n$ in stärkerem Maße vom Zentralatom (d. h. von Haupt- und Nebenquantenzahl der mit freien Elektronen besetzten Orbitale), den Liganden L und auch der Koordinationszahl *n* abhängen.

Nachfolgend werden mögliche ideale Konfigurationen von Komplexen ML_n mit zwei- bis zwölfzähligen Metallzentren besprochen (vgl. Tab. 20.5 sowie Tab. 36.5 auf Seite 2324). Bedingt durch Einflüsse nicht-bindender d-Elektronen, durch eine nicht sphärische Verteilung der Rumpfelektronen sowie durch die Koordination der Metallzentren mit unterschiedlichen ein- und/oder mehrzähnigen Liganden weichen die realen Konfigurationen von den idealen Komplexgeometrien mehr oder weniger ab (Abstands- und/oder Winkelverzerrungen der Koordinationspolyeder; vgl. hierzu auch S. 150, 343). Insbesondere mehrzähnige Liganden mit kleinem Abstand (»Spannweite«, »Biss«) der Donoratome (»Ligatoren«) können erhebliche Abweichungen von der Idealgeometrie bedingen (die Abweichungen wachsen mit zunehmendem Biss, d. h. abnehmendem Verhältnis der Spannweite der effektiven Bindungslängen der Ligaturen L zum ML-Abstand). Führt hierbei die Koordination zu dreigliederigen oder anellierten dreigliederigen Chelatringen, so lassen sich die mehrzähnigen Liganden andererseits vereinfachenderweise wie einzähnige behandeln. In Komplexen wie $CrO(O_2)_2L$ (zwei dreigliederige CrO_2-Chelatringe) bzw. $Mn(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)$ (fünf anellierte dreigliederige MnC_2-Chelatringe) besitzt dann das Me-

tallatom nicht die Koordinationszahl sechs bzw. acht, sondern die Koordinationszahl vier (tetraedrische Umgebung).

In den nachfolgend vorgestellten Liganden-Konfigurationen des Typus $MA_xB_yC_z\ldots$ für Komplexe ML_n bedeuten A, B, C ... Ligandenplätze in Koordinationspolyedern (gleiche Buchstaben weisen auf äquivalente Plätze); in ML_n steht L für gleichartige sowie ungleichartige Liganden oder Ligandenarme (L = a, b, c ..., L/L = a^a, a^b ... usw.). Bezüglich der Liganden-Koordination für Nichtmetallkomplexe EL_n vgl. S. 343f.

Komplexe mit zwei- bzw. dreizähligem Zentralmetall haben linearen, gewinkelten, trigonal-planaren bzw. pyramidalen Bau (Abb. 20.9a und b):

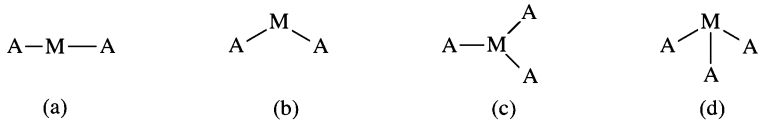


Abb. 20.9 Lineare (a), gewinkelte (b), trigonal planare (c) bzw. -pyramidale (d) Metallkoordination.

Diese Komplextypen sind nicht sehr verbreitet, da Übergangsmetalle die Ausbildung höherer Koordinationszahlen anstreben. Demgemäß enthalten selbst Komplexe mit der Summenformel ML_2 und ML_3 vielfach keine zwei- oder dreizähligen Metalle, sondern – als Folge einer Polymerisation von ML_2 und ML_3 über L-Brücken (Bildung oligonuklearer Komplexe) – höherzählige Zentren M. Auch vermögen »echte« Komplexe ML_2 und ML_3 in der Regel noch zusätzliche Liganden L zu koordinieren. In der Gasphase sind die Metallzentren der Komplexe ML_2 und ML_3 – falls sich letztere beim Verdampfen nicht zersetzen – naturgemäß zwei- und dreizählig.

Die lineare und trigonal-planare Koordination (vgl. Tab. 20.5) wird in einigen Fällen bei Ni(0), Pd(0), Pt(0), Cu(I), Ag(I), Au(I), Zn(II), Cd(II) und Hg(II) – also Übergangsmetallen mit d^{10}-Elektronenkonfiguration – beobachtet. Sperrige Liganden fördern bei diesen Metallen naturgemäß die »niedrige« Koordination und machen diese bei Ni(0), Zn(II) und Cd(II) erst möglich. Zum Beispiel bilden unter den Übergangsmetallen Ni(0), Pd(0) und Pt(0) tetraedrische Phosphankomplexe $M(PMe_3)_4$. Ein Ersatz der weniger sperrigen Trimethyl- durch sperrigere Triphenyl- oder extrem sperrige Tri-tert-butylphosphan-Liganden führt zur Bildung von trigonal-planar- bzw. linear-gebauten Komplexen ($M(PPh_3)_3$ bzw. $M(PtBu_3)_2$. Sehr sperrige Amid- bzw. Alkyl-Liganden NR_2^- bzw. CHR_2^- (R z. B. $SiMe_3$) führen in Ausnahmefällen auch bei anderen Übergangsmetallen zu niedrigen Koordinationszahlen (Tab. 20.5). Gewinkelte und pyramidale Koordination wird aus den auf S. 353 näher erläuterten Gründen gegebenenfalls bei Komplexen Ml_n mit vergleichsweise heteropolaren ML-Bindungen gefunden (vgl. Tab. 20.5).

Komplexe mit vierzähligem Zentralmetall haben in der Regel tetraedrischen oder quadratisch-planaren Bau (Abb. 20.10a und b):

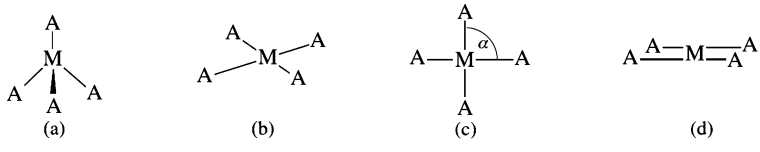


Abb. 20.10 Tetraedrische (a, c) sowie quadratisch-planare (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen die 4 Liganden gleichwertige tetraedrische, in letzterer Struktur gleichwertige quadratisch-planare Eckplätze ein (∢AMA = 109.5° im Tetraeder, 90° im Quadrat). Blickt man hierbei in Richtung M auf eine AA-Kante des Tetraeders oder Quadrats mit dem Zentrum in der Papierebene und projiziert diese sowie die darunter liegende AA-Kante auf

die Papierebene, so resultieren die Formelbilder Abb. 20.10 (c) und (d). Gemäß dieser Darstellung stehen die Liganden im Falle des Tetraeders auf Lücke, im Falle des Quadrats auf Deckung. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen der Energieinhalt der quadratisch-planaren Koordination deutlich höher als der der tetraedrischen Koordination (jeweils dieselben Liganden). Auch sind tetraedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche quadratisch-planare Übergangsstufen führen (Gang von α in Abb. 20.10c: $90° \rightleftharpoons 0°$).

Günstige Bedingungen für die tetraedrische Koordination (Tab. 20.5) sind große und/oder hoch geladene Liganden sowie kleine und/oder d^{10}-konfigurierte Metallzentren. Tetraedrisch koordiniert sind demgemäß Übergangsmetalle u. a. in Halogeno- und Oxometallaten MX_4^{n-} (X = Cl, Br, O) und deren Derivaten, in vielen Zn(II)- und Cd(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden sowie in Co/Rh/Ir(−I)-, Ni/Pd/Pt(0)-, Cu/Ag/Au(I)-Komplexen mit Liganden wie CO, CN^-, PR_3, Cl^-/PR_3, Br^-/PR_3 (vgl. Tab. 20.5). Auch Co(0,I,II), Ni(I,II) und Cu(II) sind gelegentlich tetraedrisch koordiniert. Tetraedrische Komplexe des Typs Ma_4 mit vier gleichen Liganden sind in der Regel regulär gebaut. Als Folge geringer Einflüsse nicht-bindender d-Elektronen beobachtet man in wenigen Fällen eine in Richtung der quadratisch-planaren Koordination winkelverzerrte Geometrie (vgl. Formelbild Abb. 20.10c, $\alpha < 90°$ z. B. RuO_4^-, $NiCl_4^{2-}$). Stärkere Wirkungen der d-Elektronen bedingen letztendlich einen quadratisch-planaren Bau von Ma_4- und Mb_4-Komplexen (vgl. weiter unten). Komplexe mit unterschiedlichen Liganden wie Ma_3b oder Ma_2b_2 weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen selbst in den Fällen, in welchen entsprechende Ma_4-Komplexe regulär-tetraedrisch wären, naturgemäß verzerrt-tetraedrischen Bau auf (vgl. hierzu S. 348).

Hinsichtlich der tetraedrischen (aber auch hinsichtlich der trigonal-bipyramidalen, quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen) Koordination ist die quadratische Koordination in der Regel energetisch benachteiligt. Man beobachtet sie insbesondere in den Fällen, in welchen geeignete Liganden eine quadratisch-planare Komplexgeometrie bedingen (z. B. Porphin, Phtalocyanin, S. 1557) oder fördern (z. B. 1,2-Dithiolenate $^-S-CR=CR-S^-$) bzw. in welchen die Metallzentren eine geeignete Elektronenkonfiguration aufweisen (bevorzugt low-spin-d^8-Zentren Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III)). Beispiele letzteren Typs sind etwa *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$ (»*cis*-Platin«; Antitumormittel), $RhCl(PR_3)_3$ (»Wilkinsons Katalysator«, vgl. S. 2012), $IrCl(CO)(PPh_3)_2$ (»Vaskas Verbindung«, vgl. S. 2013), NiL_2 mit L = Anion von Diacetyldioxim HON=CMe−CMe=NOH (»Tschugaeff Reagens« zum Nachweis von Ni^{2+}, S. 2030) und viele andere Verbindungen (vgl. Tab. 20.5). Aus Berechnungen nach dem VSEPR-Modell folgt hierbei, dass bereits geringe Elektronendichten beiderseits des Ma_4-Quadrats genügen, um – als Folge einer stereochemischen Wirksamkeit von d-Elektronen – die quadratisch-planare Koordination hinsichtlich der tetraedrischen zu stabilisieren. Derartige Elektronendichten werden offensichtlich insbesondere bei low-spin-d^8-Konfiguration wirksam (bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit vgl. S. 1601). Die Tendenz zur Umwandlung tetraedrischer in quadratische d^8-Komplexe ML_4 sinkt insgesamt mit wachsender sterischer und elektrostatischer Abstoßung der Liganden sowie in der Reihe Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) (Entsprechendes gilt für die Cobalt- und Kupfergruppe). Ni(II) weist bereits vergleichbares Bestreben zur Bildung tetraedrischer und quadratisch planarer Komplexe auf, sodass elektrostatische und sterische Effekte die Komplexkonfiguration in besonderem Maße beeinflussen. Zum Beispiel hat $Ni(CN)_4^-$ quadratisch-planare, $NiCl_4^{2-}$ tetraedrische Struktur; auch ist *trans*-$NiCl_2(PMe_3)_2$ quadratisch-planar und *trans*-$NiCl_2(PPh_3)_2$ verzerrt-tetraedrisch gebaut, während *trans*-$NiCl_2(PPh_2R)_2$ (R = CH_2Ph) sowohl in einer quadratisch-planaren als auch tetraedrischen Form im Gleichgewicht existiert (S. 452). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass CuX_4^{2-} in $(NH_4)_2CuCl_4$ quadratisch-planar, in Cs_2CuBr_4 (größerer Halogenid-Ligand) tetraedrisch gebaut ist.

Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall haben trigonal-bipyramidalen oder quadratisch-pyramidalen Bau (Abb. 20.11a und b):

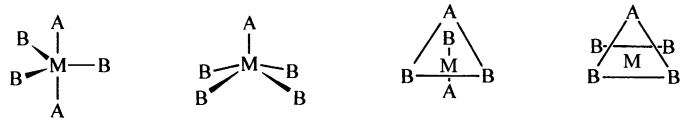


Abb. 20.11 Trigonal-bipyramidale (a, c) sowie quadratisch-pyramidale (b, d) Metallkoordination.

In ersterer Struktur nehmen zwei Liganden axiale Plätze (A), drei Liganden äquatoriale Plätze (B) einer trigonalen Bipyramide ein ($\sphericalangle$AMB = 90°, $\sphericalangle$BMB = 120°; $r_{MA} \geq r_{MB}$), in letzterer Struktur sind Liganden axial (A) und in der Basis der quadratischen Pyramide (B) lokalisiert ($\sphericalangle$AMB $\approx$ 100°; $r_{MA} \leq r_{MB}$). Ein »symmetrischer« Bau mit fünf äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen ist im Falle der Fünffachkoordination Ma_5 – anders als bei der Vier- und Sechsfachkoordination Ma_4 und Ma_6 – nicht verifizierbar. Tatsächlich stellen aber Komplexe Ma_5 in der Regel nicht-starre, fluktuierende Moleküle dar (vgl. S. 893), sodass die fünf Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind (vgl. hierzu die Berry sowie Turnstile Rotation, S. 199).

Blickt man von oben auf das vordere AB_2-Dreieck der trigonalen Bipyramide oder quadratischen Pyramide, deren Zentrum in der Papierebene lokalisiert sei, so liegen zwei Ligandenplätze (AB in ersterem, BB in letzterem Falle) hinter der Papierebene. Die Projektion der betreffenden AB_2-Dreiecke und der AB- bzw. BB-Kante auf die Papierebene führt zu den Abb. 20.11c und d. Ihnen ist zu entnehmen, dass die Liganden in beiden Anordnungen auf Lücke stehen, was auf einen vergleichbaren Energieinhalt beider Koordinationen weist (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die trigonal-bipyramidale Anordung von fünf gleichen Liganden in Komplexen Ma_5 geringfügig stabiler als die quadratisch-pyramidale). Beachtlich instabiler und bisher nicht beobachtet ist die pentagonal-planare Koordination eines Metallzentrums.

Die Fünffachkoordination (Tab. 20.5) ist seltener als die Vier- und Sechsfachkoordination (Analoges gilt für die Koordination von Metallen mit drei oder sieben, d. h. einer ungeraden Anzahl von Liganden). Selbst bei Komplexen mit der Summenformel ML_5 ist die Fünffachkoordination als Folge des Bestrebens zum Übergang in die Vier- und Sechsfachkoordination vielfach nicht realisiert. Der betreffende Übergang wird durch Dissoziation oder Assoziation der Komplexe erzielt ($ML_5 \longrightarrow ML_4 + L$, $2\,ML_5 \longrightarrow ML_4 + ML_6$, $n\,ML_5 \longrightarrow (ML_5)_n$). So liegen etwa im Falle von Cs_3CoCl_5 bzw. $(NH_4)_3ZnCl_5$ Mischkristalle aus Cs_2CoCl_4 bzw. $(NH_4)_2ZnCl_4$ und CsCl bzw. NH_4Cl vor. Auch ist $CoCl_2$(dien) in kondensierter Phase wie folgt gebaut: $[Co(dien)_2]^{2+}[CoCl_4]^{2-}$. Schließlich haben die festen Pentahalogenide MCl_5 (M = Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U), $M'F_5$ (M′ = Nb, Ta, Mo, W, Ru, Os, Rh, Ir, Pt), $M''F_5$ (M″ = Tc, Re, Bi, U) dimere (M), tetramere (M′) bzw. polymere (M″) Strukturen mit oktaedrisch-koordinierten Zentren (monomer sind viele Pentahalogenide in der Gasphase).

Tatsächlich ist aber die Fünffachkoordination hinsichtlich der Vier- und Sechsfachkoordination energetisch nur wenig benachteiligt und findet sich bei den Übergangsmetallen (insbesondere der 1. Übergangsreihe) häufiger als früher angenommen wurde (Tab. 20.5). Darüber hinaus verlaufen Substitutionen an tetraedrischen Zentren (S. 1625) vielfach auf assoziativem, Substitutionen an oktaedrischen Zentren (S. 1628) bevorzugt auf dissoziativem Wege über Komplexe mit fünfzähligen Zentren, wobei in beiden Fällen häufig sehr rasche Reaktionen beobachtet werden (kleine Aktivierungsenergien der Substitution).

Bei Komplexen Ma_5 mit fünf gleichen Liganden beobachtet man in der Praxis teils die trigonal-bipyramidale, teils die quadratisch pyramidale Konfiguration (vgl. Tab. 20.5). Allerdings weisen kristalline Ma_5-Komplexe meist keine ideale Geometrie auf: als Folge von Packungseffekten wird die trigonal-bipyramidale Struktur mehr oder weniger in Richtung der quadratisch-pyramidalen Konfiguration verzerrt und umgekehrt (gegenionabhängig können Komplexe Ma_5 sogar in beiden Strukturen existieren). Neben Winkelverzerrungen beobachtet

man in Komplexen Ma_5 als Folge von Einflüssen nicht-bindender d-Elektronen in einigen Fällen zudem Abstandsverzerrungen: die axialen Bindungen sind dann bei trigonal-bipyramidaler Koordination nicht länger, sondern kürzer, bei quadratisch-planarer Koordination nicht kürzer, sondern länger als die verbleibenden Bindungen. In derartigen Komplexen Ma_5 werden gewissermaßen lineare bzw. quadratisch-planare Einheiten Ma_2 bzw. Ma_4 zusätzlich von drei bzw. einem Liganden schwach koordiniert. Beispiele ersteren Falles sind etwa $CuCl_5^{3-}$, $CuBr_5^{3-}$, $HgCl_5^{3-}$, Beispiele letzteren Falles $MnCl_5^{2-}$, $Co(CN)_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$[5].

In Komplexen Ma_nb_{5-n} ($n = 1$–4) mit unterschiedlichen Liganden a und b nehmen nach dem VSEPR-Modell die Donoren geringerer effektiver Bindungslänge axiale Positionen in der trigonalen Bipyramide ein, während in der quadratischen Pyramide ein derartiger Donor axial, zwei Donoren aber in der Basis an entgegengesetzten Ecken sitzen. Mit abnehmendem effektivem Bindungslängenverhältnis R(a/b) ist dabei zunächst die trigonal-bipyramidale, dann die quadratisch-pyramidale und schließlich (falls ein Ligand ein freies s,p-Elektronenpaar darstellt) wieder die trigonal-bipyramidale Anordnung am stabilsten. Dementsprechend haben Metallkomplexe Ma_4b, Ma_3b_2, Ma_2b_3 und Mab_4 mit einfach-geladenen Li- ganden a und ungeladenen Liganden b in der Regel trigonal-bipyramidale Koordination mit axial gebundenen Liganden b (z. B. $Mo(OR)_4(NHMe_2)$ (R = 1-Adamantyl), $VCl_3(NMe_2)_2$, $CoCl_3(PEt_3)_2$, $NiBr_2(PMe_3)_3$, $NiBr(PMe_3)_4^+$; axiale Liganden unterstrichen; in letzteren Beispielen sind ein bis drei PR_3-Liganden äquatorial angeordnet). Man beobachtet aber auch quadratisch-pyramidalen Bau wie etwa im Falle von $RuCl_2(PPh_3)_3$ (Chlorid in der Basis). Metallkomplexe Mab_4 mit mehrfach geladenen Liganden a (kurze effektive Bindungslänge) und einfach geladenen Liganden b sind anderseits in der Regel quadratisch-pyramidal mit axialem a gebaut (z. B. $MOCl_4^-$ mit M = Cr, Mo, Re, $MNCl_4^-$ mit M = Mo, Re, Ru, Os).

Komplexe mit sechszähligem Zentralmetall haben in der Regel oktaedrischen oder trigonal-prismatischen Bau (Abb. 20.12a und b):

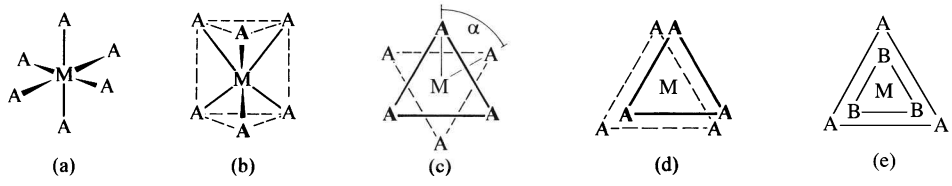


Abb. 20.12 Oktaedrische (a, c), trigonal-prismatische (b, d) sowie verzerrt-trigonal-prismatische = spitzengekappt-trigonal-pyramidale (e) Metallkoordination.

In ersteren Strukturen nehmen die 6 Liganden gleichwertige oktaedrische, in letzteren Strukturen gleichwertige trigonal-prismatische Eckplätze (A) ein ($\sphericalangle$AMA = 90°). Blickt man senkrecht auf ein AAA-Dreieck im Oktaeder oder trigonalen Prisma und projiziert dieses sowie das darunter lokalisierte AAA-Dreieck auf die Papierebene, so resultieren die Abb. 20.12c und d, wonach die Liganden im Falle des Oktaeders auf Lücke, im Falle des trigonalen Prismas auf Deckung stehen. In Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell ist infolgedessen die oktaedrische Koordination energieärmer als die trigonal-prismatische; auch sind oktaedrische Komplexe vergleichsweise starr, da Pseudorotationen über energiereiche trigonal-prismatische Übergangsstufen führen (Gang von α in Abb. 20.12c: 60° $\rightleftharpoons$ 0°).

[5] Die schwache Koordination gewisser Liganden auf einer oder beiden »offenen« Seiten der quadratisch-planaren Komplexe kann mit einem kleinen Energiegewinn verbunden sein. Demgemäß bilden quadratisch-planar-gebaute Komplexe häufig zudem gestreckt-quadratisch-pyramidale bzw. gestreckt-oktaedrisch-gebaute Komplexe: z. B. $PdBr(PR_3)_3^+ + Br^- \longrightarrow PdBr_2(PR_3)_3$ (Bromid axial und in der Basis); $Cu(NH_3)_4^{2+} + 2\,H_2O \longrightarrow Cu(NH_3)_4(H_2O)_2^{2+}$ (beide H_2O-Moleküle axial). In analoger Weise leiten sich von linearen Komplexen gestauchte trigonal- bzw. quadratisch-bipyramidale Komplexe ab.

Die – selten anzutreffende – trigonal-prismatische Koordination (Abb. 20.12d) lässt sich nicht nur durch Vergrößerung des Winkels α verändern (Übergang in die – häufig anzutreffende – trigonal-antiprismatische Koordination, Abb. 20.12c), sondern auch durch Verkleinerung einer A_3-Dreiecksfläche hinsichtlich der gegenüberliegenden A_3-Dreiecksfläche (Übergang in eine – nur bei Vorliegen geeigneter Liganden (s. unten) anzutreffende – »verzerrte trigonal-prismatische = spitzengekappte trigonal-pyramidale Metallatom-Koordination«, Abb. 20.12e). In ersteren (letzteren) Fällen erniedrigt sich die D_{3h}-Symmetrie des trigonalen Prismas nach D_{3d} (nach C_{3v}). Beachtlich instabiler als die oktaedrische Koordination und selten wie die trigonal-prismatische Koordination ist auch die pentagonal-pyramidale Koordination eines Metallzentrums. Somit spielen die trigonal-/quadratisch-/pentagonal-pyramidale Metallatom-Koordinationen eine sehr große/mittlere/sehr kleine Rolle.

Die oktaedrische Koordination (Tab. 20.5) spielt bei allen Elementen bis auf den Wasserstoff und die leichten Hauptgruppenelemente eine mehr oder weniger große Rolle. Sie ist die am meisten beobachtete Konfiguration der Übergangsmetallkomplexe (vgl. Tab. 20.5). Oktaedrische Komplexe des Typs Ma_6 mit sechs gleichen einzähnigen Liganden sind vielfach regulär gebaut. In einer Reihe von Fällen wie etwa Cr(II)-, Mn(III)- oder Cu(II)-Komplexen findet man als Folge von d-Elektroneneinflüssen aber auch verzerrte oktaedrische Geometrien. Die Verzerrungen betreffen hierbei – anders als im Falle der tetraedrischen Koordination – nicht die Bindungswinkel, sondern – wie im Falle der Komplexe mit fünfzähligem Zentrum – die Bindungsabstände: eine Achse des Ma_6-Oktaeders ist, verglichen mit den beiden anderen Oktaederachsen, verlängert oder verkürzt, sodass also sechs a-Liganden in Ma_6 die Ecken einer gestreckten oder gestauchten quadratischen Bipyramide mit M im Mittelpunkt einnehmen (z. B. gestreckt: $Cu(NH_3)_6^{2+}$; sowohl gestreckt wie gestaucht: $Cu(NO_2)_6^{4-}$; fluktuierend: $Cu(py')_6^{2+}$ mit py′ = Pyridinoxid; bezüglich einer Erklärungsmöglichkeit des d-Elektroneneinflusses vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1592).

Komplexe mit unterschiedlichen einzähnigen Liganden wie Ma_5b oder Ma_4b_2 weisen als Folge ungleicher Abstoßungskräfte der Metall-Ligand-Bindungen in Übereinstimmung mit Berechnungen nach dem VSEPR-Modell einen winkelverzerrt-oktaedrischen Bau auf. Ist dabei in Ma_5b-Komplexen die Abstoßung der Mb-Bindung wie im Fall von $OsNCl_5^{2-}$ oder VOF_5^{2-} größer (wie im Falle von $FeCl_5(H_2O)^{2+}$ oder $RhCl_5(H_2O)^{2+}$ kleiner) als die der Ma-Bindungen, dann ist der Winkel aMb $> 90°$ ($< 90°$) und die axiale Ma-Bindung länger (kürzer) als die übrigen Ma-Bindungen. Ist andererseits bei Ma_4b_2-Komplexen die Abstoßungskraft der Ma-Bindungen nicht sehr verschieden von der der vergleichbaren Mb-Bindungen (sehr viel kleiner als die der Mb-Bindungen), so berechnet sich ein ähnlicher Energiegehalt für die *cis*- und *trans*-Konfiguration (ein geringerer Energiegehalt für die *trans*-Konfiguration). Beispiele für letzteren Fall sind etwa die Komplexe $VO_2X_4^{2-}$, $MoO_2(CN)_4^{3-}$ und $ReO_2(CN)_4^{3-}$ mit *trans*-konfigurierten MO_2-Gruppen. Verzerrt oktaedrischen Bau findet man naturgemäß auch bei Komplexen Ma_4b_2, deren Metallzentrum bereits bei entsprechenden Komplexen Ma_6 mit gleichen Liganden aufgrund von d-Elektroneneinflüssen verzerrt koordiniert sind (vgl. oben und Anm.[5]).

Verzerrungen des Ligandenoktaeders haben schließlich auch mehrzähnige Liganden zur Folge. Z. B. werden oktaedrische Komplexe $M(a^\wedge a)_3$ und $M(a^\wedge b)_3$ mit drei gleichen zweizähnigen Liganden im Sinne des VSEPR-Konzepts in Richtung trigonal-prismatischen Koordination verzerrt. Und zwar wächst die Verzerrung mit abnehmendem »Biss« der Donoratome. In gleicher Richtung verkleinert sich dann der Winkel α (vgl. Abb. 20.12c). Als Beispiele seien genannt: $Mo(acac)_3$ ($\alpha = 58°$), $Co(en)_3^{3+}$ (54°), $Cr(ox)_3^{3-}$ (48°), $Co(NO_3)_3$ (40°) ($\alpha = 60$ bzw. 0° bei oktaedrischem bzw. trigonal-prismatischem Komplexbau). In Ausnahmefällen beobachtet man sogar reguläre trigonal-prismatische Koordination wie im Falle von Verbindungen $M(a^\wedge a)_3^{n-}$ mit $a^\wedge a = {}^-S{-}CR{=}CR{-}S^-$ (vgl. Tab. 20.5, sowie die NiAs-Struktur, S. 136, 2032). Auch Komplexe ML_n mit nicht allzu elektronegativen Liganden L wie etwa die Methylgruppe CH_3 weisen eine trigonal-prismatische Struktur auf, wobei in Abhängigkeit von der Art und Oxidationsstufe des Metallzentrums neben einer regulären auch eine irreguläre (verzerrte) trigonal-prismatische (spitzengekappte trigonal-pyramidale) Koordination (Abb. 20.12d) beob-

achtet wird. Letztere Sachverhalte folgen weniger aus dem VSEPR-Modell als vielmehr aus dem – mit sd^5-Hybridorbitalen operierenden – VB-Modell (S. 1588).

In anderer Weise als Komplexe $M(a^{\wedge}a)_3$ sind oktaedrische Komplexe $M(a^{\wedge}a)_2b_2$ mit zwei *cis*- oder *trans*-ständigen einzähnigen Liganden b und zwei zweizähnigen Liganden $a^{\wedge}a$ verzerrt (*cis*-Konfiguration ist bei kleinem, *trans*-Konfiguration bei großem »Biss« der zweizähnigen Liganden bevorzugt, z. B. *cis*-$Co(NO_3)_2(OPMe_3)_2$, *cis*-$MoO_2(acac)_2$, *cis*-$Pt(en)_2Cl_2$, *trans*-$Mn(acac)_2(H_2O)_2$, *trans*-$Ni(en)_2(H_2O)_2^{2+}$). Besonderes Interesse beanspruchen in diesem Zusammenhang Komplexe des Typs $M(a^{\wedge}a)_2bc$. Derartige Verbindungen weisen eine verzerrt pentagonal-pyramidale Koordination der Metallatome auf, falls sich die einzähnigen Liganden wesentlich in ihren effektiven Bindungslängen unterscheiden und den zweizähnigen Liganden zugleich ein sehr kleiner »Biss« zukommt. Als Beispiele seien die peroxogruppenhaltigen Komplexe $CrO(O_2)_2py$ und $VO(O_2)_2(NH_3)^-$ genannt, in welchen der Oxo-Sauerstoff eine axiale Position der pentagonalen Pyramide einnimmt. Betrachtet man in letzteren Fällen die zweizähnigen Peroxogruppen vereinfachenderweise als einzähnige Liganden, so geht die pentagonal-pyramidale in eine tetraedrische Koordination über.

Komplexe mit siebenzähligem Zentralmetall leiten sich von den oktaedrischen Komplexen (Abb. 20.12a) durch Einbau eines weiteren Liganden in der Oktaederbasis bzw. durch Liganden-Angliederung über einer Dreiecksfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Abb. 20.12b) durch Liganden-Angliederung über einer Viereckfläche ab. Es resultiert die in Abb. 20.13a, b und c wiedergegebene pentagonal-bipyramidale, überkappt-oktaedrische oder überkappt-trigonal-prismatische Konfiguration mit zwei bzw. drei unterschiedlichen Ligandenplätzen A/B bzw. A/B/C.

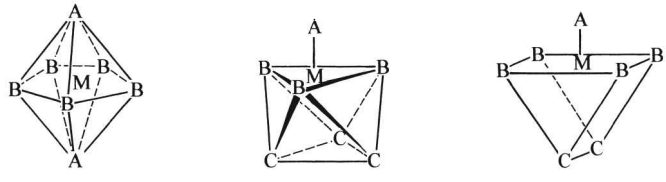


Abb. 20.13 Pentagonal-bipyramidale (a), überkappt-oktaedrische (b) sowie überkappt-trigonal-prismatische (c) Metallkoordination.

In den drei Strukturen liegen fünf, drei bzw. vier äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Fünf-, Drei- bzw. Vierecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle in der Ebenenmitte ($\sphericalangle AMB = 90°$, $d_{MA} < d_{MB}$), in beiden letzteren Fällen wenig unterhalb dieser Ebene angeordnet ($\sphericalangle$ AMB um 75°, $\sphericalangle$ AMC um 135°, $d_{MA}, d_{MC} > d_{MB}$). Oberhalb des Ligandenfünf-, -drei- bzw. -vierecks befindet sich jeweils ein axialer Ligandenplatz (A), unterhalb ein axialer Ligandenplatz (A) bzw. ein Ligandentriplett (C) oder -dublett (C).

Wie im Falle der Fünffachkoordination Ma_5 (s. oben) ist auch bei der Siebenfachkoordination Ma_7 kein »symmetrischer« Bau mit äquivalenten Metall-Ligand-Bindungen möglich. Wiederum stellen aber Komplexe Ma_7 keine starren, sondern fluktuierende Teilchen dar, sodass die sieben Liganden a wegen ihres raschen Platzwechsels im zeitlichen Mittel gleichartig an das Zentralmetall geknüpft sind. Die gegenseitige Umwandlung der drei – energetisch vergleichbaren – Ma_7-Strukturen erfolgt auf dem Wege: pentagonale Bipyramide $\rightleftharpoons$ überkapptes Oktaeder $\rightleftharpoons$ überkapptes trigonales Prisma (nach VSEPR-Modellrechnungen ist die überkappt oktaedrische Anordnung von sieben gleichen Liganden in Komplexen Ma_7 vergleichbar stabil wie die überkappt-trigonal-prismatische und geringfügig stabiler als die pentagonal-bipyramidale).

Die Siebenfachkoordination mit gleichen einzähnigen Liganden ist selten und auf einige wenige Fluoro-, Aqua-, Cyano- und Isonitrilkomplexe von Übergangsmetallen beschränkt (vgl.

Tab. 20.5). Als Folge des ähnlichen Energiegehalts der in Abb. 20.13a–c wiedergegebenen Konfigurationen kommt den Verbindungen allerdings keine ideale, sondern eine reale, mehr oder weniger zwischen den drei idealen Strukturen liegende Geometrie zu. In Komplexen Ma_nb_{7-n} ($n = 1$–6) mit unterschiedlichen einzähnigen Liganden a und b nehmen Donoren geringer effektiver Bindungslänge in Übereinstimmung mit VSEPR-Modellrechnungen axiale Positionen A ein (z. B. pentagonale Bipyramide: $V(CN)_6(NO)^{4-}$, $ReOF_6^-$, $UO_2(H_2O)_5^{2+}$, $UO_2F_5^{3-}$; überkapptes Oktaeder: $UCl(OPMe_3)_6^{3+}$; überkapptes trigonales Prisma: $MoCl(CNBu)_6^+$; vgl. Tab. 20.5) Zahlreicher als Komplexe ML_7 mit einzähnigen Liganden sind solche, die neben einzähnigen auch mehrzähnige Liganden enthalten.

Komplexe mit achtzähligem Zentralmetall haben kubischen, quadratisch-antiprismatischen bzw. dodekaedrischen Bau (Abb. 20.14a, b und c).

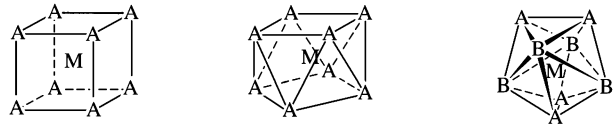


Abb. 20.14 Kubische (a), quadratisch-antiprismatische (b) sowie dodekaedrische (c) Metallkoordination.

In den ersten beiden Strukturen nehmen die 8 Liganden gleichwertige kubische bzw. quadratisch-antiprismatische Eckplätze ein, in letzterer Struktur besetzen jeweils 4 Liganden die Eckplätze A bzw. B zweier ineinander gestellter Tetraeder, von denen ein Tetraeder (A_4) gestreckt, das andere (B_4) gestaucht ist. Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die dodekaedrische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke) geringfügig instabiler, die kubische Konfiguration (Liganden stehen auf Deckung) wesentlich instabiler als die quadratisch-antiprismatische Konfiguration (Liganden stehen auf Lücke).

Die Komplexe Ma_8 stellen ähnlich wie die Komplexe Ma_5 und Ma_7 fluktuierende Gebilde dar, wobei der intramolekulare Ligandenaustausch im Zuge einer gegenseitigen Umwandlung der drei Strukturen ineinander erfolgt (durch Drehen einer Basisfläche im Kubus gegen die andere Basisfläche; durch Einebnen des A_2B_2-Daches in Abb. 20.14c und des unteren A_2B_2-Gegenvierecks).

Eine Achtfachkoordination (Tab. 20.5) mit einzähnigen Liganden ist häufiger als eine Siebenfachkoordination: Sie wird bevorzugt im Falle großer 3- bis 5fach geladener Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe (einschließlich Lanthanoide, Actinoide) und dritten bis sechsten Nebengruppe mit kleinen Liganden wie F^-, H_2O, NCS^- gebildet (vgl. Tab. 20.5). In der Praxis sind Komplexe Ma_8 in Lösung oder fester Phase häufig quadratisch-antiprismatisch, seltener dodekaedrisch gebaut; für Komplexe Ma_4b_4 gilt das Umgekehrte (vgl. Tab. 20.5). Komplexe mit der energetisch ungünstigeren kubischen Ligandenkonfiguration existieren andererseits nur dann, falls sich eine energetisch günstige Kristallstruktur ausbilden kann (vgl. Tab. 20.5 sowie auch CaF_2- sowie CsCl-Struktur). Als Folge von Packungseffekten sind die Strukturen der Abb. 20.14b und c naturgemäß mehr oder weniger verzerrt. Gegenionabhängig können Komplexe Ma_8 in einigen Fällen sowohl in der quadratisch-antiprismatischen wie dodekaedrischen Struktur existieren (z. B. $Mo(CN)_8^{4-}$, ZrF_8^{4-}; vgl. Tab. 20.5). Zahlreicher als Komplexe ML_8 mit einzähnigen Liganden sind solche, die zusätzlich zu einzähnigen (oder ausschließlich) mehrzähnige Liganden enthalten. Haben hierbei die Donoratome zweizähniger Liganden wie im Falle von O_2^{2-}, NO_3^-, $RCSS^-$ einen kleinen Abstand voneinander, so bilden sich bevorzugt Komplexe $M(a^\wedge a)_4$ mit dodekaedrischem Bau (Tab. 20.5). Betrachtet man im letzteren Falle die zweizähnigen Liganden vereinfachenderweise als einzähnige ($a^\wedge a = b$), so geht die dodekaedrische $M(a^\wedge a)_4$- in eine tetraedrische Mb_4-Konfiguration über.

Komplexe mit neunzähligem Zentralmetall leiten sich hinsichtlich ihrer Ligandenanordung von den quadratisch-antiprismatischen Komplexen (Abb. 20.14b) durch Ligandenangliederung über einer Basisfläche und von den trigonal-prismatischen Komplexen (Abb. 20.12b) durch Angliederung eines Liganden über jeder Viereckfläche ab. Es resultieren die in Abb. 20.15a,b wiedergegebenen überkappt-quadratisch-antiprismatischen bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen Konfigurationen mit drei bzw. zwei differierenden Ligandenplätzen A/B/C bzw. A/B.

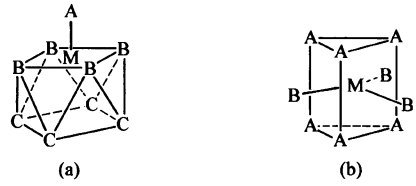


Abb. 20.15 Überkappt-quadratisch-antiprismatische (a) sowie dreifach überkappt-trigonal-prismatische (b) Metallkoordination.

In den beiden Strukturen liegen vier bzw. drei äquatoriale Ligandenplätze (B) in einer Ebene an den Ecken eines gleichseitigen Vier- bzw. Dreiecks. Das Metallzentrum ist in ersterem Falle unterhalb dieser Ebene, in letzterem Falle in der Ebenenmitte angeordnet. Oberhalb des Ligandenvier- bzw. -dreiecks befindet sich ein axialer Ligand bzw. ein Ligandentriplett (A), unterhalb ein Ligandenquartett (C) bzw. ein Ligandentriplett (A). Nach VSEPR-Modellrechnungen ist die (fluktuierende) dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination geringfügig stabiler als die (ebenfalls fluktuierende) überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination.

Die Neunfachkoordination (Tab. 20.5) ist seltener als die Achtfachkoordination (vgl. entsprechende Verhältnisse beim Übergang von der häufigeren Zwei-, Vier- bzw. Sechsfachkoordination zur weniger häufigen Drei-, Fünf- bzw. Siebenfachkoordination). Koordinationsverbindungen mit neun einzähnigen Liganden sind bisher im Wesentlichen auf einige Hydrate dreiwertiger Lanthanoide und Hydride des Technetiums und Rheniums beschränkt (Tab. 20.5). Sie haben in der Regel dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Struktur. Ein Ausnahmefall stellt etwa ein über Chlorid verbrückter Chlorokomplex $[LaC(H_2O)_7]_2^{4+}$ dar, der zwei überkappt-quadratisch-antiprismatische $LaCl_2(H_2O)_7$-Einheiten enthält. Etwas zahlreicher als Komplexe mit einzähnigen sind solche mit mehrzähnigen Liganden (z. B. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch: $M(NO_3)_3(OSMe_2)_3 = M(a^\wedge a)_3b_3$ mit M = Eu, Lu, Yb; überkappt-quadratisch-antiprismatisch): $Th(acac')_4(H_2O) = M(a^\wedge a)_4b$.

Komplexe mit zehn- , elf- oder zwölfzähligem Zentralmetall. In den wichtigsten der möglichen Konfigurationen von Komplexen ML_{10}, ML_{11} oder ML_{12} nehmen Liganden die Eckplätze eines zweifach überkappten quadratischen Antiprismas, eines Oktadekaeders bzw. eines Ikosaeders ein (vgl. Abb. 20.16a, b und c).

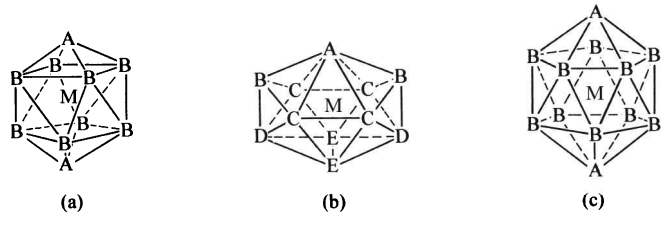


Abb. 20.16 Zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatische (a), oktadekaedrische (b) sowie ikosaedrische (c) Metallkoordination.

In allen drei Fällen existieren – sieht man von einigen Doppeloxiden wie Perowskit (S. 1801) ab – keine Metallkomplexe mit ausschließlich einzähnigen Liganden. Für Beispiele von Verbindungen mit zweizähnigen (NO_3^-, CO_3^{2-}) und dreizähnigen Liganden (BH_4^-) vgl. Tab. 20.5. In letzteren Fällen liegen allerdings nicht mehr »ideale« Geometrien vor. Zum Beispiel führen zweizähnige Liganden mit kleinem Biss zur Verzerrung des Ikosaeders in Richtung Kub- oder Antikuboktaeder (vgl. hierzu Abb. 20.7a, b und Abb. 20.8a). Betrachtet man in Komplexen $M(a\hat{}a)_5$ und $M(a\hat{}a)_6$ die zweizähnigen Liganden vereinfachenderweise als einzähnige ($a\hat{}a = b$), so gehen die in Abb. 20.16a und b wiedergegebenen Strukturen in trigonal-bipyramidale Mb_5- und oktaedrische Mb_6-Konfigurationen über. Komplexe mit mehr als zwölfzähligem Zentralmetall findet man bei metallorganischen Verbindungen.

Zähligkeit der Zentren von Metallclustern M_pL_n. Entsprechend der großen Ausdehnung der Zentren M_p in Clustern M_pL_n ist deren Zähligkeit n meist hoch (vgl. S. 1561f). Die Zahl und Anordnung der Liganden in der Clustersphäre wird – insbesondere bei vielatomigen Clusterzentren – wesentlich durch die Größe und Gestalt des – als großes Metallatom zu betrachtenden – Zentrums M_p sowie den Raumanspruch der n Liganden L bestimmt, wobei eine Minimierung der abstoßenden Kräfte zwischen den Liganden für die Konfiguration der Clustersphäre maßgebend ist. Beispielsweise besetzen die 12 CO-Gruppen in den Komplexen $Fe_3(CO)_{12}$ und $Co_4(CO)_{12}$ – wie bei Komplexen mit zwölfzähligem Zentrum zu erwarten ist (s. oben) – die Ecken eines Ikosaeders (vgl. Abb. 20.16c sowie Abb. 20.8a). Andererseits nehmen die CO-Liganden in den Komplexen $Os_3(CO)_{12}$ oder $Ir_4(CO)_{12}$ die Ecken eines Kuboktaeders ein (vgl. Abb. 20.7a), weil die größeren Komplexzentren Os_3 oder Ir_4 besser in den (verglichen mit einem Ikosaederinnenraum) etwas größeren Innenraum eines Kuboktaeders passen. Als Folge der unterschiedlichen Ligandenanordnung treten in ersteren Metallcarbonylen neben end- auch brückenständige CO-Gruppen auf, während letztere Komplexe ausschließlich endständige CO-Gruppen aufweisen (vgl. S. 2108).

1.4 Die Isomerie der Komplexe

Enthält eine Koordinationsverbindung verschiedenartige Liganden, so beobachtet man das Auftreten von Konstitutions- bzw. von Stereoisomeren (vgl. S. 357 und S. 357).

1.4.1 Konstitutionsisomerie der Komplexe

Die Konstitutionsisomerie äußert sich bei den anorganischen Komplexen häufig darin, dass einzelne Liganden gegenseitig ihre Plätze vertauschen. So kann beispielsweise ein Säurerest einmal ionogen und einmal koordinativ gebunden sein (Ionisations-Isomerie):

$$[\overset{+III}{Co}(SO_4)(NH_3)_5]Br/[\overset{+III}{Co}Br(NH_3)_5]SO_4, \quad [\overset{+IV}{Pt}Cl_2(NH_3)_4]Br_2/[\overset{+IV}{Pt}Br_2(NH_3)_4]Cl_2.$$

In gleicher Weise tritt – als Spezialfall der Ionisations-Isomerie – häufig die Aquagruppe einmal komplex gebunden und einmal als Kristallwasser auf (Hydrat-Isomerie):

$$[\overset{+III}{Cr}(H_2O)_6]Cl_3/[\overset{+III}{Cr}Cl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O, \quad [\overset{+III}{Co}Cl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2/[\overset{+III}{Co}Cl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O.$$

Die unterschiedliche Bindung der Säurereste und des Wassers zeigt sich etwa in den Farbunterschieden der Isomeren (z. B. rotes $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$, violettes $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$; violettes $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, grünes $[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$; vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1592). Auch fällt aus einer wässrigen Lösung von $[Co(SO_4)(NH_3)_5]Br$ auf Zusatz von Ag^+-Ionen gelbes AgBr, auf Zusatz von Ba^{2+}-Ionen aber kein farbloses $BaSO_4$, während bei $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ umgekehrt unlösliches $BaSO_4$, aber kein AgBr gebildet wird. In analoger Weise lässt sich das Hydratwasser in $[CoCl_2(NH_3)_4]Cl \cdot H_2O$, aber nicht das Koordinationswasser in $[CoCl(NH_3)_4(H_2O)]Cl_2$ durch Trocknungsmittel entfernen.

Zum Typus der auf Platzvertauschung von Liganden beruhenden Isomerie zählt schließlich noch die Koordinations-Isomerie. Sie tritt bei Salzen auf, die aus zwei komplexen Ionen bestehen:

$$[\overset{+II}{Cu}(NH_3)_4][\overset{+II}{PtCl_4}]/[\overset{+II}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+II}{CuCl_4}], \quad [\overset{+II}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+IV}{PtCl_6}]/[\overset{+IV}{PtCl_2}(NH_3)_4][\overset{+II}{PtCl_4}].$$

Einen weiteren Fall von Konstitutions-Isomerie bei Komplexen stellt die Bindungs-Isomerie dar, die dann beobachtet wird, wenn Liganden in isomeren Formen gebunden werden können, wie etwa die NO_2-Gruppe über den Stickstoff (»Nitro-Gruppe«) oder den Sauerstoff (»Nitrito-Gruppe«) bzw. die SCN-Gruppe über den Stickstoff (»Isothiocyanato-Gruppe«) oder den Schwefel (»Thiocyanato-Gruppe«):

$$[\overset{+III}{Co}(NO_2)(NH_3)_5]Cl_2/[\overset{+III}{Co}(ONO)(NH_3)_5]Cl_2, \quad [\overset{+III}{Rh}(NCS)(NH_3)_5]Cl_2/[\overset{+III}{Rh}(SCN)(NH_3)_5]Cl_2.$$

Liganden-Isomerie liegt im Falle von Komplexen ML_n mit Liganden unterschiedlicher Konstitution vor (z. B. L = *o*-, *m*-, oder *p*-Methylanilin $CH_3C_6H_4NH_2$).

Schließlich kann – in Erweiterung des Isomeriebegriffs – die Konstitutions-Isomerie darauf beruhen, dass Komplexe bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Molekülgröße besitzen (Polymerisations-Isomerie):

$$[\overset{+II}{PtCl_2}(NH_3)_2]/[\overset{+II}{Pt}(NH_3)_4][\overset{+II}{PtCl_4}], \quad [\overset{+III}{Co}(NO_2)_3(NH_3)_3]/[\overset{+III}{Co}(NH_3)_6][\overset{+III}{Co}(NO_2)_6].$$

1.4.2 Stereoisomerie der Komplexe

i **Geschichtliches.** Das Auftreten einer bestimmten Anzahl von Diastereomeren nutzte Alfred Werner bereits um 1910 – also noch vor Entdeckung der Strukturanalyse durch Röntgenbeugung – zur Konfigurationszuordnung von Komplexen. Beispielsweise folgerte er 1907 aus der Beobachtung von 2 (und nicht mehr) diastereomeren Komplexen der Zusammensetzung Ma_4b_2 und Ma_3b_3 oktaedrischen Komplexbau (hexagonal-planare bzw. trigonal-prismatische Konfiguration müsste 3 Diastereomere liefern). Komplexe des Typs $M(a\hat{}a)_2b_2$ konnte er 1911 in 3 Stereoisomere (2 Diastereomere, 1 Enantiomerenpaar), Komplexe des Typs $M(a\hat{}a)_3$ 1912 in 2 Stereoisomere (1 Enantiomerenpaar) spalten. Die Befunde wiesen wiederum auf oktaedrischen Bau (bei hexagonal-planaren bzw. trigonal-prismatischen Komplexen erwartet man für $M(a\hat{}a)_2b_2$ 2 bzw. 5, für $M(a\hat{}a)_3$ kein bzw. 2 Stereoisomere).

Unter den Metallkomplexen ML_n (M = Zentralmetall; L = mit M koordinierte Liganden oder Ligandenarme a, b, c, d ...) bilden solche mit vier- oder höherzähligen Zentren ($n \geq 4$) Stereoisomere, d. h. Diastereomere (S. 450) und/oder Enantiomere (S. 444). Die Komplex-Diastereomerie beruht nun entweder (i) auf einer unterschiedlichen Ligandenanordnung bei gegebener Komplexgeometrie (z. B. *cis*- oder *trans*-Anordnung bei quadratisch-planaren bzw. oktaedrischen Komplexen; vgl. S. 451 sowie Anm.[6])), (ii) auf einer unterschiedlichen Komplexgeometrie (z. B. quadratisch-planare und tetraedrische Komplexgeometrie; vgl. S. 451) und/oder (iii) auf einer unterschiedlichen Konfiguration eines Teils von chiralen Zentren bei Komplexen mit mehreren Asymmetrie-Zentren (vgl. S. 448). Ursachen für Komplex-Enantiomerie sind andererseits (i) die Chiralität des Zentralmetalls als Folge seiner Koordination mit Liganden (konfigurationsbedingte Chiralität, vgl. S. 443), (ii) die Chiralität der Liganden (durch vicinale Effekte bedingte Chiralität; vgl. S. 1586) und/oder (iii) die Chiralität des Systems Metall/Ligand als Folge konformationsisomerer Chelatringe (konformationsbedingte Chiralität; vgl. S. 1585).[7]

---

[6] Unter Bindungslängenisomeren versteht man Moleküle, die sich nur in der Länge einer oder mehrerer Bindungen unterscheiden. Diese Isomerie wird bei Komplexen ML_n beobachtet, deren high- und low-spin Zustände energetisch vergleichbar und durch eine deutliche Aktivierungsbarriere E_a voneinander getrennt sind (Beispiel: FeL_2Cl_2 mit L = $Ph_2P{-}CH{=}CH{-}PPh_2$: d_{FeP} in der high-spin Form 0.28 Å größer als in der low-spin Form). Da E_a meist klein ist, werden beide Komplexformen in der Regel erst bei sehr tiefen Temperaturen isomerisierungsstabil. In kristalliner Form lässt sich low-spin $[FeL_6]^{2+}$ (als BF_4^--Salz) durch grünes Licht in raumtemperaturstabiles high-spin $[FeL_6]^{2+}$ umwandeln (L = 1-Propyltetrazol; Rückumwandlung mit rotem Licht möglich).

[7] Bezüglich der Klammerausdrücke vgl. Nomenklatur, Anh. VIII.

Komplexe mit vierzähligem Zentralmetall sind tetraedrisch oder quadratisch-planar konfiguriert (S. 1573), wobei im Sinne des auf S. 444 und S. 451 Besprochenen bei tetraedrischen Metallkomplexen nur Spiegelbild-Isomerie – und diese auch nur bei Verbindungen der Zusammensetzung Mabcd bzw. $M(a^{\wedge}b)_2$ – beobachtet wird, bei quadratisch-planaren Metallkomplexen nur geometrische Isomerie (mögliche Zusammensetzungen: Ma_2b_2, Ma_2bc, Mabcd).

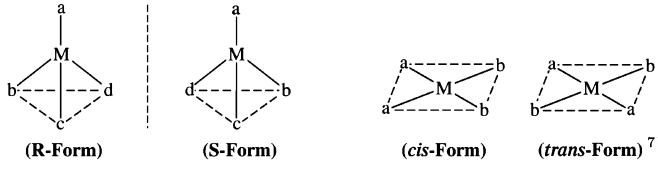


Abb. 20.17

Alle quadratisch-planaren Komplexe mit einem chiralen Liganden sowie quadratisch-planare Komplexe $M(*a^{\wedge}*a)bc$ mit einem zweizähnigen Liganden $*a^{\wedge}*a$ in der optisch-inaktiven meso-Form (z. B. $[Pt(H_2N{-}{}^{*}CHPh{-}{}^{*}CHPh{-}NH_2)(H_2N{-}CMe_2CH_2{-}NH_2)]$ bilden dagegen optische Antipoden. In der Praxis konnten tetraedrische Komplexe Mabcd mit vier einzähnigen σ-Donoren a, b, c, d wegen der Racemisierungslabilität der betreffenden Enantiomeren allerdings bisher nicht in optische Antipoden gespalten werden. Kinetisch stabile Enantiomere erhält man aber entweder nach Ersatz der vier einzähnigen durch zwei unsymmetrische zweizähnige Liganden $a^{\wedge}b$ wie Benzoylacetonat $O{=}CPh{-}CH{=}CMe{-}O^-$ oder nach Ersatz von einem σ- durch einen π-Donator wie Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ oder Benzol C_6H_6. Beispiele sind etwa: $M(O{-}CPh{-}CH{-}CMe{-}O)_2$ (M = Be, B^+, Zn, Cu), $[M(CO)(NO)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$ (M = Mo, Mn^+), $[FeCl(CO)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$, $[CoI(CF_3)(PR_3)(\pi\text{-}C_5H_5)]$, $[RuCl(CH_3)(PR_3)(\pi\text{-}C_6H_6)]$. Bei quadratisch-planaren Komplexen wurde demgegenüber auch für einzähnige σ-Donoren jede geometrische Isomeriemöglichkeit verwirklicht (*cis-trans*-Isomere bei Komplexen Ma_2b_2 und Ma_2bc, drei Diastereomere bei Komplexen Mabcd; Beispiele: $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$, $[Pt(NO_2)(NH_3)(NH_2OH)(py)]$; vgl. S. 451).

Komplexe mit vierfach-koordiniertem Zentralatom, welche sowohl in der tetraedrischen als auch geometrisch isomeren quadratisch-planaren Form existieren (»Allogon-Isomere«; vgl. S. 452) und auch für Komplexe mit vier gleichen Liganden denkbar sind, stellen die seltene Ausnahme dar und wurden z. B. bei Co(II) und insbesondere Ni(II) realisiert (vgl. S. 2035).

Komplexe mit fünfzähligem Zentralmetall sind trigonal-bipyramidal bzw. quadratisch-pyramidal gebaut (S. 1574). Für beide Konfigurationen sind bei Koordination des Zentrums mit unterschiedlichen Liganden Diastereomere und Enantiomere zu erwarten. So existieren zwei geometrisch-isomere Formen für Komplexe der Zusammensetzung Ma_4b mit b in axialer oder Basis-Position und drei geometrisch-isomere Formen für Komplexe Ma_3b_2 (s. Abb. 20.18).

Sind im Falle der quadratischen Pyramide die b-Liganden unterschiedlich (Komplexe des Typs Ma_3bc), so wird die α-*cis*-Form chiral, sodass einschließlich der beiden Enantiomeren 4 Stereoisomere existieren. Bei weiterer Erhöhung der Ligandenvielfältigkeit wächst die Isomerenzahl und beträgt bei trigonal-bipyramidalen Komplexen Mabcde 20 (10 Enantiomeren-

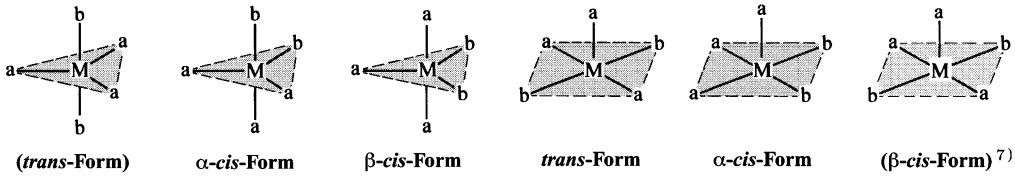


Abb. 20.18

Tab. 20.6

	Ma_4b_2	Ma_3b_3	Ma_4bc	Ma_3b_2c	$Ma_2b_2c_2$	Ma_3bcd	Ma_2b_2cd	Ma_2bcde	Mabcdef
Diastereomere	2	2	2	3	5	4	6	9	15
Enantiomerenpaare	–	–	–	–	1	1	2	6	15
Isomere insgesamt	2	2	2	3	6	5	8	15	30

paare), bei quadratisch-pyramidalen Komplexen Mabcde 30 (15 Enantiomerenpaare). Da sowohl die trigonal-bipyramidale als auch quadratisch-pyramidale Konfiguration in der Regel fluktuierend (nicht starr) ist, konnten bisher keine isomeren Komplexe mit fünf einzähnigen σ-Donoren gewonnen werden, denn es entsteht durch Pseudorotation jeweils rasch das stabilste Isomere. Umlagerungsstabilere quadratisch-pyramidale Komplexe erhält man jedoch nach Ersatz des axial gebundenen σ-durch einen π-Donator wie Cyclopentadienyl $C_5H_5^-$. Dementsprechend ließen sich quadratisch-pyramidal gebaute Verbindungen des Typs Mab_2cd (M = Mo, W; a = axial-symmetrisch gebundenes π-$C_5H_5^-$; b = CO, c/d = I/PR_3 oder unsymmetrischer zweizähniger Ligand) in geometrische und Spiegelbild-Isomere auftrennen. In wenigen Fällen konnten darüber hinaus beide Komplexgeometrien und damit Allogon-Isomere verwirklicht werden. Zum Beispiel ist Antimon in $SbPh_5 \cdot \frac{1}{2} C_6H_{12}$ trigonal-bipyramidal und in $SbPh_5$ quadratisch-pyramidal von Phenylgruppen umgeben; auch enthält $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5] \cdot 1.5H_2O$ im Kristall neben trigonal-bipyramidalenzudem quadratisch-pyramidale Anionen $Ni(CN)_5^{3-}$.

Komplexe mit sechszähligem Zentralmetall sind meist oktaedrisch und nur ausnahmsweise trigonal-prismatisch gebaut (S. 1576). Wegen ihrer geringen Anzahl wurden trigonal-prismatische Komplexe hinsichtlich ihrer Stereochemie bisher nicht eingehender untersucht. Andererseits spielten oktaedrische Koordinationsverbindungen für die Entwicklung der Stereochemie eine besonders wichtige Rolle. Man beobachtet bei letzteren Komplexen sowohl geometrische als auch Spiegelbild-Isomerie. Allerdings ließen sich oktaedrisch gebaute Verbindungen in vielen Fällen wegen eines raschen gegenseitigen Austauschs der Liganden auf dissoziativem Wege nicht in Diastereomere und Enantiomere trennen (oktaedrische sind wie tetraedrische Komplexe vergleichsweise pseudorotationsstabil). Isomerisierungsstabile und deshalb in Diastereomere und Enantiomere spaltbare oktaedrische Komplexe bilden insbesondere Co(III) (besonders eingehend untersucht), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Ru(III), Pt(IV).

Die Isomerisierungsstabilität wächst häufig auch mit der Zähnigkeit der Liganden (vgl. Chelat-Effekt, S. 1567).

Einzähnige Liganden. Die Zahl möglicher diastereomerer und enantiomerer oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen Liganden hängt von der Zahl der Ligandensorten und von der Zahl der Liganden einer bestimmten Sorte ab, wie sich nachfolgender Zusammenstellung entnehmen lässt (s. Tab. 20.6). Hiernach bilden oktaedrische Komplexe der Zusammsetzung Ma_4b_2 und Ma_3b_3 (2 Ligandensorten) kein Enantiomerenpaar, sondern jeweils nur 2 Diastereomere mit *cis*- oder *trans*-Anordnung (Ma_4b_2) bzw. *fac*- oder *mer*-Anordnung der zwei bzw. drei b-Liganden (s. Abb. 20.19).

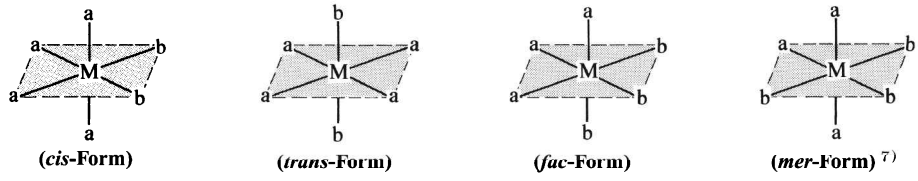


Abb. 20.19

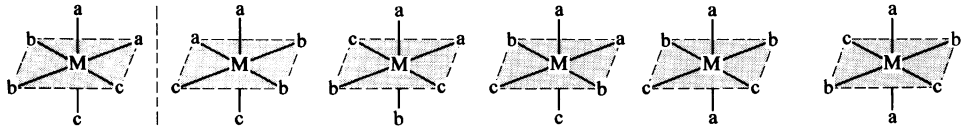


Abb. 20.20

Als Beispiele für Komplexe des Typs Ma_4b_2 und Ma_3b_3 seien das *cis*- und *trans*-Tetrammindichlorocobalt(II)-Kation $[CoCl_2(NH_3)_4]^+$ (blauviolette und grüne Form) sowie das *fac*- und *mer*-Triammintrichloroplatin(IV)-Kation $[PtCl_3(NH_3)_3]^+$ genannt. Ähnlich wie Ma_4b_2 und Ma_3b_3 bilden auch Komplexe Ma_4bc (3 Ligandensorten) je ein Diastereomeres mit *cis*- und *trans*-Stellung der Liganden b, c und Komplexe Ma_3b_2c ein Diastereomeres mit *fac*- und zwei Diastereomere mit *mer*-Stellung der drei a-Liganden (in letzterem Falle stehen die beiden b-Liganden *cis*- oder *trans* zueinander).

Komplexe des Typs $Ma_2b_2c_2$ existieren andererseits in fünf diastereomeren Formen mit *cis/cis/cis*-, *cis/cis/trans*-, *cis/trans/cis*-, *trans/cis/cis*- sowie *trans/trans/trans*-Stellung der Liganden $a_2/b_2/c_2$; der Komplex mit all-*cis*-Konfiguration ist zudem chiral und bildet ein Enantiomerenpaar (s. Abb. 20.20).

Während somit im Falle von tetraedrischen Komplexen ML_4 optische Antipoden erst bei einer Metallkoordination mit 4 unterschiedlichen einzähnigen Liganden a, b, c, d auftreten, genügen bei oktaedrischen Komplexen für Enantiomerie bereits 3 Ligandensorten a, b, c in Paaren. Eine (zumindest teilweise) Antipodenspaltung der all-*cis*-Form eines Komplexes vom Typ $Ma_2b_2c_2$ gelang im Falle von Diammindichlorodinitroplatin(IV) $[PtCl_2(NO_2)_2(NH_3)_2]$ am chiralen Quarz (vgl. Enantiomerenspaltung, S. 449). Enantiomerie beobachtet man auch bei oktaedrischen Komplexen mit 4, 5 und 6 Ligandensorten (z. B. $[PtCl_3(NO_2)(NH_3)(py)]$, $[IrBrCl(PPh_3)_2(CO)(CH_3)]$, $[PtBrICl(NO_2)(NH_3)(py)]$), wobei die Zahl der Enantiomerenpaare mit der Ligandenvielfalt wächst und bei Komplexen Mabcdef fünfzehn beträgt (vgl. obige Zusammenstellung).

Zweizähnige Liganden können nur *cis*-, aber keine *trans*-Positionen des Oktaeders einnehmen. Demgemäß verringert sich die Diastereomerenzahl vielfach beim Übergang oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen Liganden zu entsprechenden Komplexen mit zweizähnigen Liganden: z. B. 5 Diastereomere im Falle von $Ma_2b_2c_2$ (s. oben), kein Diastereomeres im Falle von $M(a^\wedge a)(b^\wedge b)(c^\wedge c)$. Andererseits kann sich in gleicher Richtung die Enantiomerenzahl erhöhen: z. B. bilden Komplexe Ma_6 keine Stereoisomeren und Komplexe Ma_4b_2 2 Diastereomere, aber keine Enantiomeren, während bei Komplexen des Typs $M(a^\wedge a)_3$ und $M(a^\wedge a)_2b_2$ (Ersatz von jeweils zwei ein- durch einen symmetrisch zweizähnigen Liganden) jeweils ein Enantiomerenpaar existiert (im Falle von $M(a^\wedge a)_2b_2$ ist nur das *cis*-, nicht das *trans*-Isomere chiral) (s. Abb. 20.21).

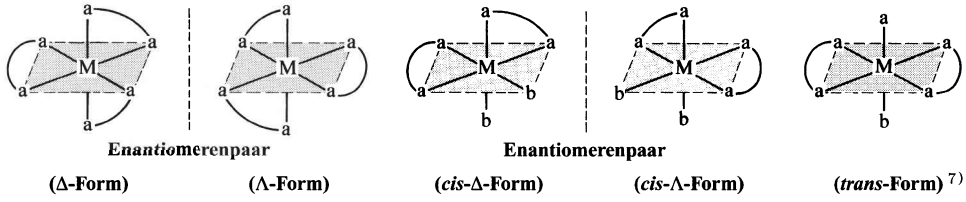


Abb. 20.21

Beispiele für Komplexe des Typs $M(a^{\wedge}a)_3$ und $M(a^{\wedge}a)_2b_2$ sind etwa das Δ- und Λ-Tris(ethylendiamin)cobalt(III)-Kation $[Co(en)_3]^{3+}$ und das *cis*-Δ-, *cis*-Λ- sowie *trans*-Dichlorobis(ethylendiamin)cobalt(III)-Kation $[Co(en)_2Cl_2]^{2+}$ mit Ethylendiamin $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}NH_2$ (en) als zweizähnigem Liganden. Acetylacetonat $O{=}CMe{=}CH{=}CMe{=}O^-$(acac), ein häufig benutzter zweizähniger Ligand, lagert sich in vielen Fällen *n*-mal an *n*-fach geladene Metallionen unter Bildung von Komplexen des Typs $M(acac)_n$ (z. B. $Be(acac)_2$, $Al(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Zr(acac)_4$) an; sie sind ungeladen und daher flüchtig (»acac verleiht den Metallen Flügel«). Von Interesse ist weiterhin Dimethylglyoximat $HON{=}CMe{-}CMe{=}NO^-$ (dmg), das als Paar in oktaedrischen Komplexen $[M(dmg)_2a_2]$ eine *trans*-Position bevorzugt (Bildung nur eines Isomeren), da nur dann eine günstige räumliche Gegebenheit für starke Wasserstoffbrücken besteht (vgl. S. 2030). Ein rein anorganischer Komplex des Typs $M(a^{\wedge}a)_3$ ist $\{Co[(HO)_2Co(NH_3)_4]_3\}^{6+}$ (»Werner-Komplex«; OH-Gruppen verbinden die Ligand-Cobaltatome mit dem Cobalt-Komplexzentrum).

Haben die zweizähnigen Liganden nicht wie en, acac oder Oxalat, $^-O{-}CO{-}CO{-}O^-$ (ox) gleiche, sondern wie Glycinat $H_2N{-}CH_2{-}COO^-$ (gly) oder Propylendiamin $H_2N{-}CH_2{-}{*}CHMe{-}NH_2$ (pn) unterschiedliche Ligandenarme, so wächst naturgemäß die Zahl möglicher Stereoisomerer. So existieren bei Komplexen des Typs $M(a^{\wedge}b)_3$ (z. B. $Cr(gly)_3$) insgesamt 4 Stereoisomere, nämlich zwei chirale, d. h. in optische Antipoden spaltbare Diastereomere mit *fac*- und *mer*-Stellung der a- bzw. b-Ligandenarme. Ist der unsymmetrische Ligand wie pn zusätzlich chiral, so erhöht sich die Zahl möglicher Stereoisomerer weiter, da sowohl (+)- als auch (−)-pn an das Metallzentrum gebunden sein kann. Auch existiert der Chelatring beider Konfigurationen seinerseits in zwei – durch Ringinversion ineinander überführbaren – Konformationen (Entsprechendes gilt natürlich auch für achiral zweizähnige Liganden wie en in $[Co(en)(NH_3)_4]^{3+}$ [8] (s. Abb. 20.22).

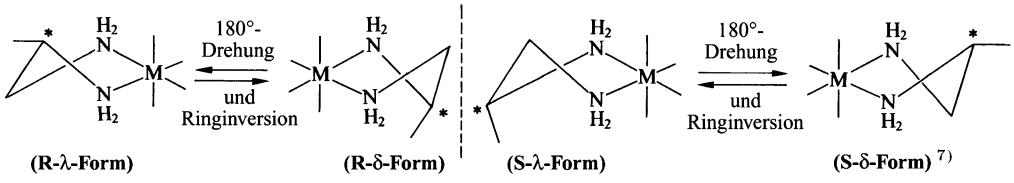


Abb. 20.22

Allerdings bevorzugt der Ringsubstituent Methyl im erwähnten Fall eine äquatoriale Position, sodass pn ausschließlich in der R-λ- bzw S-δ-Form vorliegt. Ersichtlicherweise sind also vicinale und konformative Effekte vielfach nicht unabhängig voneinander, da chirale Zentren mehrzähniger Liganden wegen der Substitution des Asymmetrie-Zentrums mit (vier) unterschiedlichen Resten raumbeanspruchend sind und deshalb bestimmte Chelatkonformationen »sterisch erzwingen«, andere Konformationen aber »sperren«.

Vielzähnige Liganden wie dien, trien oder $edta^{4-}$ bilden mit vielen Metallen stabile, in Diastereomere und Enantiomere trennbare Komplexe (vgl. Chelateffekt, S. 1567). Beispielsweise existieren für $[CoCl_2(trien)]^+$ (allgemeiner: $M(a^{\wedge}b^{\wedge}b^{\wedge}a)c_2$) zwei chirale Diastereomere mit *cis*- und ein achirales Diastereomeres mit *trans*-Konfiguration der Chlorid-Liganden (s. Abb. 20.23). Außer diesen, auf konfigurationsbedingte Effekte zurückgehenden Isomeren existieren aber zusätzlich Isomere aufgrund der Chiralität der mittleren N-Atome im komplexgebundenen trien (vicinale

[8] Beide $Co(en)(NH_3)_4^{3+}$-Konformere sind energiegleich und lassen sich wegen der kleinen Ringinversionsbarriere nur als Racemat isolieren. Von Verbindungen wie $M(en)_2a_2$ mit 2 gleichen zweizähnigen Liganden existieren andererseits 3 Stereoisomere mit *trans*-ständigen en-Gruppen, nämlich ein Enantiomerenpaar mit δδ- und λλ- und ein dazu Diastereomeres (*meso*-Form) anderen Energieinhalts mit δλ ≡ λδ-Konformation der Chelatringe (liegt in Kristallen meist vor).

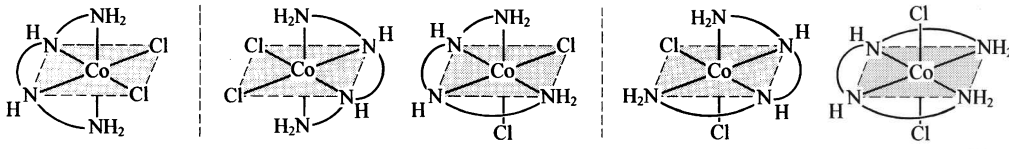


Abb. 20.23

Effekte) und der Konformation der fünfgliederigen Chelatringe (konformationsbedingte Effekte; in der α-*cis*-Form ist allerdings die Konfiguration der N-Atome und die Konformation der Chelatringe – strukturbedingt – vorgegeben).

Der Ligand $edta^{4-}$ bildet andererseits 1 : 1-Komplexe des Typs $M(edta)^{n-4}$, in welchem die 6 Arme des Liganden das Metallion M^{n+} meist oktaedrisch koordinieren. Auch erlaubt der Bau des Liganden hier nur die Bildung eines Enantiomerenpaares, das in vielen Fällen in die Antipoden gespalten wurde (vgl. Abb. 20.24 und auch Abb. 20.5).

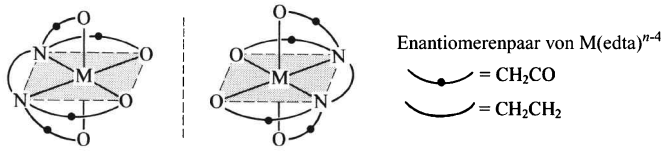


Abb. 20.24

Komplexe ML_n mit höher als sechszähligem Zentralmetall, für die sowohl Allogon-Isomere (gleiches *n*, gleiche Liganden) als auch geometrische und Spiegelbildisomere (gleiches *n*, unterschiedliche Liganden) denkbar sind, wurden bisher nicht eingehender hinsichtlich ihres Isomerieverhaltens untersucht.

2 Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe

Die chemische Bindung, Teil III (Teil I: 121; Teil II: 359.)

Der Bindungszustand der Übergangsmetallkomplexe ML_n sowie daraus folgende Eigenschaften wie Komplexstabilität und -zusammensetzung, Koordinationsgeometrie, magnetisches und optisches Verhalten der Verbindungen lassen sich u. a. durch die »Valenzstruktur-Theorie« (»VB-Theorie«) sowie durch die »Ligandenfeld-Theorie« (»LF-Theorie«) erklären. Im Rahmen ersterer Theorie werden die Liganden L und das Metallzentrum M eines Komplexes durch kovalente ML-Bindungen miteinander verknüpft und die polaren Bindungsanteile in zweiter Näherung berücksichtigt, während letztere Methode von Komplexen mit rein elektrovalenten (elektrostatischen) Bindungskräften M und L ausgeht und erst in zweiter Näherung die kovalenten Bindungsanteile einführt. Durch die Ligandenfeld-Theorie ist eine mehr quantitative Beschreibung der Komplexverbindungen möglich geworden. Sie löst daher heute in diesem Bereich die – zunächst (bis 1950) ausschließlich genutzte – Valenzstruktur-Theorie, die mehr qualitativen Charakter besitzt, weitgehend ab. Noch besser lassen sich der Bindungszustand und die Eigenschaften von Komplexen durch die »Molekülorbital-Theorie« (»MO-Theorie«) erklären, welche die wesentlichen Merkmale der Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie in sich vereint.

VB- und LF-Theorie erweitern und vertiefen die »Werner'sche Theorie« der Komplexe, welche im Rahmen postulierter Haupt- und Nebenvalenzen bereits einige Komplexeigenschaften wie Isomerie oder Leitfähigkeit richtig zu deuten gestattete (S. 1550), aber über die Natur der Nebenvalenzen keine Aussage machte und demzufolge Eigenschaften wie Zusammensetzung, Struktur, Stabilität, magnetisches und optisches Verhalten der Komplexe nicht vorauszusagen vermochte. VB- und LF-Theorie erweitern auch insofern das »VSEPR-Modell« des Komplexbaus (S. 1570), als sie Erklärungen für Strukturen liefern, die – wie die quadratisch-planare Ligandenanordnung – nach dem VSEPR-Modell unerwartet sind. Andererseits vermag aber das VSEPR-Modell in vielen Fällen (insbesondere bei Komplexen mit unterschiedlichen und/oder mehrzähnigen Liganden) Strukturen vorherzusagen, in welchen eine Strukturdeutung mithilfe der VB- oder LF-Theorie nicht oder nur schwer möglich ist.

2.1 Valenzstruktur-Theorie der Komplexe

Nach der von W. Heitler und F. London im Jahre 1927 entwickelten und insbesondere durch J. C. Slater und L. Pauling ausgebauten Valenzstruktur-Theorie (Valence-Bond-Theorie, »VB-Theorie«, »Elektronenpaar-Theorie«) beruht die chemische Bindung zwischen dem Metallzentrum und einem Liganden eines Komplexes ML_n ähnlich wie die zwischen zwei Nichtmetallatomen einer Molekülverbindung (S. 142) darauf, dass sich die Bindungspartner gemeinsam in ein Elektronenpaar teilen. Nur stammt das Elektronenpaar nicht – wie bei den Nichtmetallverbindungen – hälftig von beiden, sondern im Sinne der Formulierung M←L vollständig von einem Bindungspartner. Dieses Bindungsmodell, wonach Komplexe Produkte Lewis-sauer wirkender Metallatome oder -ionen M und Lewis-basisch wirkender Liganden :L mit kovalenten (koordinativen, dativen) ML-Bindungen darstellen, wurde stillschweigend vielen Ausführungen im vorstehenden Kapitel zugrunde gelegt (vgl. z. B. Formeln auf S. 1573f).

Die Modellvorstellungen eines kovalenten Komplexbaus ermöglichen in vielen Fällen die Vorhersage der Komplexzusammensetzung und -stabilität (vgl. Abschnitt 2.1.1); auch bewähren sie sich bei der Deutung der Struktur und des magnetischen Komplexverhaltens (vgl. Abschnitt 2.1.2), jedoch nicht bei der Deutung der Farbe von Komplexen. Sie seien nachfolgend – obwohl ihnen heute mehr historisches Interesse zukommt – skizziert.

2.1.1 Zusammensetzung und Stabilität von Komplexen

Die Komplexbildungstendenz der Übergangsmetalle hängt ähnlich wie die Tendenz der Nichtmetalle zur Verbindungsbildung in entscheidender Weise mit dem Bestreben dieser Elemente zusammen, durch die Vereinigung mit Bindungspartnern Edelgas-Elektronenschalen zu erlangen (»Edelgasregel«). Dies ist in besonderem Maße bei den CO-, NO-, CN-, Phosphan-, Arsan-, Isonitril- und vergleichbaren Komplexen sowie bei den metallorganischen π-Komplexen der Regelfall, wie der Tab. 20.7 entnommen werden kann, welche Beispiele für die Erlangung von Edelgasschalen für Metalle der 1., 2. und 3. Übergangsreihe durch Komplexbildung enthält.

Man kann den Inhalt der Tab. 20.7 auch durch die so genannte »18-Elektronenregel« zum Ausdruck bringen, wonach die vor einem Edelgas stehenden Übergangselemente (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren Buchdeckel) bestrebt sind, durch Aufnahme von Elektronen bei der Komplexbildung die abgeschlossene äußere 18er-Gruppierung (Oktadezett $d^{10}s^2p^6$) dieses Edelgases zu erlangen. Diese von N. V. Sidgwick (1923) für die Übergangselemente aufgestellte »18-Elektronen-Regel« entspricht ganz der von G. N. Lewis (1916) für die Hauptgruppenelemente ausgesprochenen »8-Elektronenregel« (S. 121), wonach die vor (nach) einem Edelgas stehenden Hauptgruppenelemente (vgl. Langperiodensystem im vorderen inneren Buchdeckel) die Tendenz besitzen, durch Aufnahme (Abgabe) von Elektronen bei der Verbindungsbildung die abgeschlossene äußere 8er-Gruppierung (Oktett s^2p^6) dieses Edelgases zu erreichen.

Tab. 20.7 Komplexe von Metallen der 1., 2. und 3. Übergangsreihe: Bildung einer Krypton-, Xenon-, Radonschale mit 36, 54 bzw. 86 Elektronen bzw. 18 Außenelektronen für ligandenkoordinierte Metallatome oder -ionen (z. B. $[Fe(CN)_6]^{4-}$: 24 Elektronen von Fe^{2+} + 12 Elektronen von 6 CN^- = 36 Elektronen bzw. 6 Valenzelektronen von Fe^{2+} + 12 Elektronen von 6 CN^- = 18 Elektronen).

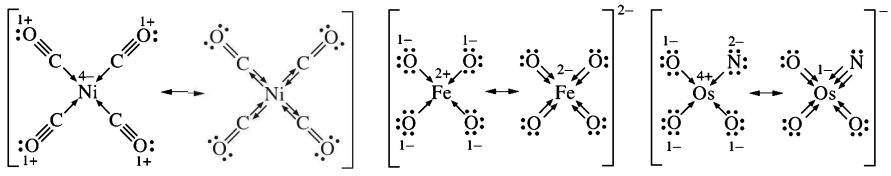
28 + 8 = 36 Elektronen	26 + 10 = 36 Elektronen	24 + 12 = 36 Elektronen	22 + 14 = 36 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	8 + 10 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen
$[Mn^{-III}(CO)(NO)_3]$	$[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}$	$[V^{-I}(CO)_6]^{5-}$	$[V^{-I}(CO)_4(\pi\text{-Ar})]^+$
$[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$	$[Mn^{-I}(CO)_5]^-$	$[Cr^0(CO)_6]$	$[Cr^{II}H_2(CO)_5]$
$[Fe^{-II}(PF_3)_4]^{2-}$	$[Mn^{-I}(PF_3)_5]^-$	$[Cr^0(\pi\text{-}C_6H_6)_2]$	$[Cr^{II}H(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)]$
$[Fe^{-II}(CO)_2(NO)_2]$	$[Fe^0(CO)_5]$	$[Cr^0(dipy)_3]$	$[Cr^{II}(CO)_2(diars)_2X]^+$
$[Co^{-I}(CO)_4]^-$	$[Fe^0(PF_3)_5]$	$[Mn^I(CO)_6]^+$	20 + 16 = 36 Elektronen
$[Co^{-I}(PF_3)_4]^-$	$[Fe^0(CO)_4(NH_3)]$	$[Mn^I(CN)_6]^{5-}$	2 + 16 = 18 Elektronen
$[Co^{-I}(CO)_3(NO)]$	$[Fe^0(CO)_4(\pi\text{-}C_2H_4)]$	$[Mn^I(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[Ti^{II}(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$
$[Ni^0(CO)_4]$	$[Fe^0(CO)_3(PR_3)_2]$	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	$[Cr^{IV}O_4]^{4-}$
$[Ni^0(PF_3)_4]$	$[Fe^0(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]^-$	$[Fe^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	$[Mn^VO_4]^{3-}$
$[Ni^0(CN)_3(NO)]^{2-}$	$[Co^I(CNR)_5]^+$	$[Fe^{II}(CN)_5(NO)]^{2-}$	$[Fe^{VI}O_4]^{2-}$
$[Ni^0(CN)_4]^{4-}$	$[Co^IH(CO)_4]$	$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$	
$[Ni^0(CNR)_4]$	$[Co^I(CO)_2(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$	
$[Cu^I(CN)_4]^{3-}$	$[Co^IH(N_2)(PR_3)_3]$	$[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	
$[Zn^{II}Cl_4]^{2-}$	$[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$	$[Ni^{IV}F_6]^{2-}$	
46 + 8 = 54 Elektronen	42 + 12 = 54 Elektronen	40 + 14 = 54Elektronen	36 + 18 = 54 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen	0 + 18 = 18 Elektronen
$[Ru^{-II}(CO)_4]^{2-}$	$[Nb^{-I}(CO)_6]^-$	$[Nb^I(CO)_4(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[Nb^V(\pi\text{-}C_5H_5)_2Br_3]$
$[Rh^{-I}(CO)_4]^-$	$[Mo^0(CO)_6]$	$[Mo^{II}(CNR)_7]^{2+}$	$[Mo^{VI}(\pi\text{-}C_5H_5)_2H_3]^+$
$[Rh^{-I}(PF_3)_4]^-$	$[Mo^0(PF_3)_6]$	$[Mo^{II}H(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[Mo^{VI}O_3N]^{3-}$
$[Rh^{-I}(PF_3)_3(NO)]$	$[Mo^0(\pi\text{-}C_6H_6)_2]$	$[Mo^{II}(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)Cl]$	$[Tc^{VII}H_9]^{2-}$
$[Pd^0(PF_3)_4]$	$[Mo^0(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)]^-$	$[Mo^{II}(CO)_4Br_2]_2$	
44 + 10 = 54 Elektronen	$[Te^IH(CO)_5]$	38 + 16 = 54 Elektronen	
8 + 10 = 18 Elektronen	$[Ru^{II}(NH_3)_6]^{2+}$	2 + 16 = 18 Elektronen	
$[Mo^{-II}(CO)_5]^{2-}$	$[Ru^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	$[Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$	
$[Tc^{-I}(CO)_5]^-$	$[Ru^{II}(dipy)_2]^{2+}$	$[Mo^{IV}(CN)_4(CNR)_4]$	
$[Ru^0(CO)_5]$	$[Ru^{II}(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$	$[Mo^{II}H_4(PR_3)_4]$	
$[Ru^0(PF_3)_5]$	$[Rh^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	$[Mo^{IV}H(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	
$[Ru^0(CO)_3(PR_3)_2]$	$[Rh^{III}(\pi\text{-}C_6H_6)_2]^{3+}$	$[Ru^{VI}O_4]^{2-}$	
$[Rh^IH_5]^{4-}$	$[Rh^{III}Cl_3(PR_3)_3]$		
$[Pd^{II}(diars)_2Cl]^+$	$[Pd^{IV}Cl_6]^{2-}$		
78 + 8 = 86 Elektronen	74 + 12 = 86 Elektronen	72 + 14 = 86Elektronen	68 + 18+ = 86 Elektronen
10 + 8 = 18 Elektronen	6 + 12 = 18 Elektronen	4 + 14 = 18 Elektronen	0 + 18 = 18 Elektronen
$[Os^{-II}(CO)_4]^{2-}$	$[Ta^{-I}(CO)_6]^-$	$[Ta^I(CO)_4(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[Ta^VH_3(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$
$[Os^{-II}(PF_3)_4]^{2-}$	$[W^0(CO)_6]$	$[W^{II}(CNR)_7]^{2+}$	$[Ta^VCl_3(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$
$[Ir^{-I}(CO)_4]^-$	$[W^0(\pi\text{-}C_6H_6)_2]$	$[W^{II}H(CO)_3(\pi\text{-}C_5H_5)]$	$[W^{VI}H_3(\pi\text{-}C_5H_5)_2]^+$
$[Ir^{-I}(PF_3)_4]^-$	$[Re^I(CO)_6]^+$	$[W^{II}(CO)_4Br_2]_2$	$[Re^{VII}H_9]^{2-}$
$[Pt^0(PF_3)_4]$	$[Re^I(CN)_6]^{5-}$	$[Re^{III}H(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	$[Re^{VII}O_3N]^{2-}$
76 + 10 = 86 Elektronen	$[Re^I(\pi\text{-}C_6H_6)_2]$	$[Re^{III}(CN)_7]^{4-}$	$[Os^{VIII}O_3N]^-$
8 + 10 = 18 Elektronen	$[Os^{II}(CN)_6]^{4-}$	$[Os^{IV}H_4(PR_3)_3]$	
$[W^{-II}(CO)_5]^{2-}$	$[Os^{II}(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	70 + 16 = 86 Elektronen	
$[Re^{-I}(CO)_5]^-$	$[Os^{II}(N_2)(NH_3)_5]^{2+}$	2 + 16 = 18 Elektronen	
$[Os^0(CO)_5]$	$[Ir^{III}Cl_6]^{3-}$	$[W^{IV}(CN)_8]^{4-}$	
$[Os^0(PF_3)_5]$	$[Ir^{III}(\pi\text{-}C_6H_6)_2]^{3+}$	$[W^{IV}H_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2]$	
$[Ir^IH(CO)(PR_3)_3]$	$[Pt^{IV}(NH_3)_6]^{4+}$	$[Re^V(CN)_8]^{3-}$	
$[Ir^I(O_2)Cl(PR_3)_2(CO)]$	$[Pt^{IV}(CN)_6]^{2-}$	$[Re^VH_2(\pi\text{-}C_5H_5)_2]^+$	
$[Pt^{II}(SnCl_3)_5]^{3-}$	$[Pt^{IV}Cl_6]^{2-}$	$[Os^{VI}O_4]^{2-}$	

Neben den zahlreichen Beispielen für Komplexe mit »edelgasartigen« Metallzentren gibt es allerdings auch viele Komplexe, bei denen für das Zentralmetall die nächsthöhere Edelgasschale unter- oder überschritten wird. Der Grund für diese Ausnahmen kann u. a. daher rühren, dass das Komplexzentrum als solches eine ungerade Elektronenzahl aufweist oder dass das Zentralmetall – sterisch bedingt – nicht ausreichend viele Liganden binden kann bzw. – elektrostatisch bedingt – mehr Liganden als notwendig addiert.

Vielfach kann man beobachten, dass Komplexe, deren mit Liganden koordinierte Zentren im Vergleich mit einem Edelgas ein Plus oder Minus von Elektronen aufweisen, chemisch reaktionsfreudiger als die zugehörigen »Edelgaskomplexe« sind und als Reduktions- bzw. Oxidationsmittel oder als Lewisbasen bzw. -säuren wirken (vgl. hierzu auch Redoxadditionen und -eliminierungen, S. 1642). So wirkt der oktaedrische Komplex $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ (17 Außenelektronen für ligandenkoordiniertes Fe^{III}) als Oxidationsmittel, da er sich das zur Kryptonschale noch fehlende Elektron zu beschaffen und in den oktaedrischen Komplex $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ (18 Außenelektronen) überzugehen sucht ($[Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$; $E^\circ = +0.36\,V$). Umgekehrt besitzt der dem beständigen oktaedrischen Komplex $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ (18 Außenelektronen) entsprechende Komplex $[Co^{II}(CN)_6]^{4-}$ (19 Außenelektronen) eine so starke Tendenz zur Abspaltung des überschüssigen Elektrons ($E^\circ = -0.83\,V$), dass beim Versuch seiner Darstellung aus Co^{2+} und CN^- in wässriger Lösung statt seiner der Komplex $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ unter H_2-Entwicklung ($2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$) entsteht. Ähnliches gilt für den Komplex $[Cu^{II}(CN)_4]^{2-}$ (17 Außenelektronen), der sich bei seiner Darstellung aus Cu^{2+} und CN^- in wässriger Lösung spontan in den tetraedrischen Komplex $[Cu^{I}(CN)_4]^{3-}$ (18 Außenelektronen) umwandelt, indem er CN^--Ionen zu freiem Dicyan oxidiert ($2\,CN^- \longrightarrow (CN)_2 + 2\,e^-$). Auch ein größeres Elektronendefizit lässt sich leicht mit Elektronen ausfüllen, wie die Reduktionsmöglichkeit des Komplexes $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ (16 Außenelektronen) zum Komplex $[Ni^{0}(CN)_4]^{4-}$ (18 Außenelektronen), sowie die Akzeptormöglichkeit von $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ für eine Cyanidgruppe (Bildung von $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$; 18 Außenelektronen) zeigt. Eine andere Möglichkeit des Ausgleichs eines Elektronendefizits wählt der Komplex $[Mn^{0}(CO)_5]$ (17 Außenelektronen), der sich das zur Edelgasschale fehlende Elektron durch Dimerisierung unter Ausbildung einer kovalenten MnMn-Einfachbindung erwirbt: $[(CO)_5Mn{-}Mn(CO)_5]$ (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex $[Co^{II}(CN)_5]^{3-}$, der dimer in Form von $[(CN)_5CoCo(CN)_5]^{6-}$ existiert). Im Falle des Komplexes $[V^{0}(CO)_6]$ (17 Außenelektronen) unterbleibt eine entsprechende Dimerisierung aus sterischen Gründen (Entsprechendes gilt für den isoelektronischen Komplex $[Fe^{III} + (CN)_6]^{3-}$).

Pro addiertem Ligand mit freiem Elektronenpaar wird einem Zentralatom oder -ion bei Ausbildung einer kovalenten Bindung eine negative Formalladung zugeführt, was insbesondere bei hochkoordinierten Metallatomen oder -ionen in niedriger Oxidationsstufe zu einer nach der Elektroneutralitätsregel (S. 145) ungünstigen Anhäufung negativer Formalladungen auf dem Metallzentrum führen kann. Diese Ladungsanhäufung kann im Sinne des auf S. 170 Besprochenen durch induktiven sowie mesomeren Ladungsausgleich verringert werden.

So erfährt der Komplex $[Ni^{0}(CO)_4]$ (18 Außenelektronen), in welchem Ni^0 die Formalladung 4– zukommt, dadurch eine Stabilisierung, dass das Nickel aus dem Vorrat seiner freien 3d-Elektronenpaare (vgl. Tab. 20.8) an die C-Atome der CO-Moleküle gemäß Mesomerieformel (Abb. 20.25a) Elektronenpaare rückkoordiniert (»π-Rückbindung«, »Rückgabebindung«, »back donation«). Ganz allgemein sind aus dem genannten Grunde zur Komplexbildung mit Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen (null und darunter) nur solche Liganden geeignet, die Elektronenpaare seitens des Zentralatoms aufzunehmen vermögen. Derartige »π-Akzeptor-Liganden« sind Liganden mit umstrukturierbaren Mehrfachbindungen wie Cyanid $C{\equiv}N^-$, Kohlenoxid $C{\equiv}O$, Fulminat $C{\equiv}NO^-$, Isonitril $C{\equiv}NR$, Acetylenid $C{\equiv}C^{2-}$, Nitrosyl $N{\equiv}O^+$ (Bildung von $d_\pi p_\pi$-Bindungen) oder Liganden mit Schalenerweiterungsmöglichkeit wie PF_3, PR_3, $AsCl_3$, AsR_3 (Bildung von $d_\pi d_\pi$-Bindungen). Dagegen findet man keine Komplexbildung von Übergangsmetallen in niedriger Oxidationsstufe mit Liganden wie H_2O, R_2O, NH_3, NR_3, bei denen diese Voraussetzung zur Komplexstabilisierung durch mesomeren Ladungsaus-



(a) $Ni(CO)_4$ (b) $[FeO_4]^{2-}$ (c) $[OsO_3N]^-$

Abb. 20.25

gleich mangels verfügbarer d-Orbitale am Ligator fehlen. Wohl aber vermögen solche Liganden mit Metallkationen – insbesondere höherwertigen – stabile Komplexe zu bilden, da hier naturgemäß infolge der positiven Ladung des Zentralions kleinere negative Formalladungen des letzteren im Gesamtkomplex auftreten, die sich zudem durch induktiven Ladungsausgleich auffangen lassen.

In Umkehrung der vom Metallzentrum ausgehenden Rückkoordinierung von Elektronenpaaren erfolgt, falls positive Formalladungen am Zentralmetall zu beseitigen sind, eine zusätzliche Elektronenpaar-Koordinierung vom Liganden aus, der dann als »Donator-Ligand« wirkt. So erreicht etwa das d^2-Zentrum im Ferrat-Ion $[Fe^{VI}O_4]^{2-}$ (Abb. 20.25b) (ebenso z. B. $Ru^{VI}O_4^{2-}$, $Os^{VI}O_4^{2-}$) und das d^0-Zentrum im Nitridoosmat-Ion $[Os^{VIII}O_3N]^-$ (Abb. 20.25c) (ebenso z. B. $Mo^{VI}O_3N^{3-}$, $Re^{VII}O_3N^{2-}$) durch Ausbildung solcher »π-Hinbindungen« Edelgasstruktur.

2.1.2 Struktur und magnetisches Verhalten von Komplexen

Nach den auf der Valenzstruktur-Theorie fußenden Vorstellungen von Linus Pauling (»Pauling'sche Theorie der Komplexe«) müssen zwei Arten von d-Elektronenkonfigurationen der Zentralmetalle in Übergangsmetallkomplexen berücksichtigt werden, deren Ursache durch die später (S. 1592) zu behandelnde Ligandenfeld-Theorie gedeutet wird: (i) Die Einzelelektronen in den d-Orbitalen des Zentralatoms rücken paarweise zusammen (vgl. Abb. 20.26, untere Reihe). Hierdurch werden innere d-Orbitale frei, die – nach Hybridisierung mit unbesetzten s-Orbitalen der nächsthöheren Schale (vgl. S. 401) – die Ligandenelektronen aufnehmen; zugleich erniedrigt sich der durch die Anzahl ungepaarter Elektronen gegebene Paramagnetismus (vgl. S. 1658) auf einen möglichst kleinen Wert. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen des erwähnten Typs als low-spin-Komplexe (früher auch: »magnetisch-anomale«, »inner-orbital«, »Durchdringungs-Komplexe«). – (ii) Es erfolgt keine Elektronenpaarbildung (kein Zusammenrücken von Elektronen) in den d-Orbitalen (vgl. Abb. 20.26, obere Reihe), sodass der normale Paramagnetismus der Metallzentren erhalten bleibt und gegebenenfalls äußere d-Orbitale für eine Hybridisierung und Aufnahme von Ligandenelektronen genutzt werden müssen. Man bezeichnet Koordinationsverbindungen dieses Typs als high-spin-Komplexe (früher auch: »magnetisch-normale«, »outer-orbital«, »Anlagerungs-Komplexe«).

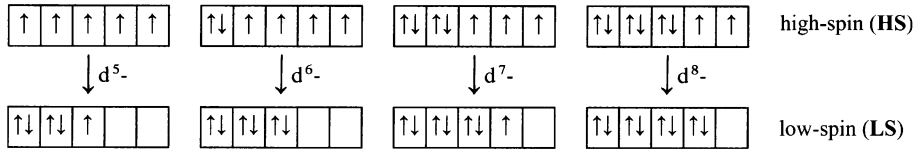


Abb. 20.26 Besetzung der fünf-d-Orbitale mit fünf bis acht Elektronen im high- bzw. low-spin Fall, z. B.: HS: $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$, $[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co^{III}F_6]^{3-}$, $[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$, $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$. – LS: $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Fe^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe^0(CO)_5]$, $[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$, $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$.

Bei gegebener Anzahl von Liganden und bekannter Oxidationsstufe des Zentralmetalls lassen sich bei Berücksichtigung der Regeln (i) und (ii) sowie der Edelgasregel Struktur und Magnetismus betrachteter Komplexe voraussagen und miteinander korrelieren.

So erwartet man nach der Pauling'schen Komplextheorie und der Regel, dass Zentralmetalle durch Ligandenkoordination Edelgasschalen exakt oder wenigstens angenähert erreichen, für Fe^{2+} (sechs d-Elektronen), Fe^{3+} (fünf d-Elektronen) und Co^{3+} (sechs d-Elektronen) eine Sechsfachkoordination ($6+12=18$ bzw. $5+12=17$ Außenelektronen) und zudem sowohl im low- als auch high-spin-Fall gleichen (nämlich oktaedrischen) Komplexbau. Im low-spin Fall liegt hierbei d^2sp^3-Hybridisierung vor (inner orbital Komplexe), und Fe^{II} sowie Co^{III} besitzen dann null, Fe^{III} ein ungepaartes Elektron, entsprechend einem Paramagnetismus von 0 bzw. ca. 2 Bohr'schen Magnetonen, während sich im high-spin-Fall sp^3d^2-Hybridisierung ergibt (outer orbital Komplexe) und Fe^{II} sowie Co^{III} vier, Fe^{III} fünf ungepaarte Elektronen aufweisen, entsprechend einem Paramagnetismus von ca. 5 bzw. 6 Bohr'schen Magnetonen (vgl. hierzu die low-spin Komplexe $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ und die high-spin-Komplexe $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$, $[Co^{III}F_6]^{3-}$ in Tab. 20.8).

Für vierfach koordiniertes, »ungesättigtes« Ni^{2+} ($8+8=16$ Außenelektronen) erwartet man andererseits nach der Pauling'schen Theorie diamagnetische, quadratisch-planare low-spin-Komplexe (dsp^2-Hybridisierung) und paramagnetische, tetraedrische high-spin-Komplexe (sp^3-Hybridisierung). Paulings »magnetisches Kriterium der Bindungsart« ließ sich wiederum experimentell bestätigen (vgl. $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ und $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$ in Tab. 20.8; man kennt Ni^{II}-Komplexe, die sowohl in der quadratisch-planaren als auch in der tetraedrischen Form existieren; vgl. S. 452). Vierzählige, »gesättigte« Ni^0-Komplexe ($10+8=18$ Außenelektronen) sind nach Pauling in Übereinstimmung mit dem Experiment ähnlich wie vierzählige Cu^+-Komplexe ($10+8=18$ Außenelektronen) nur tetraedrisch strukturiert (vgl. $[Ni^0(CO)_4]$ und $[Cu^I(CN)_4]^{3-}$ in Tab. 20.8). Auch sollte sechszähliges, »übersättigtes« Ni^{2+} ($8+12=20$ Außenelektronen) bei oktaedrischer Ligandenanordung ausschließlich high-spin Komplexe bilden (sp^3d^2-Hybridisierung, vgl. $[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ in Tab. 20.8), da im low-spin-Fall die Zahl freier d-Orbitale nicht für eine d^2sp^3-Hybridisierung ausreicht. Letzteres ist in der Tat die Regel (die »Lifschitz'schen Salze« $Ni^{II}en_2X_2$ liegen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen entweder als gelbe bis rote (diamagnetische) quadratisch-planare Komplexe $[Ni^{II}en_2]^{2+}2\,X^-$ oder als grüne bis blaue (paramagnetische) oktaedrische Komplexe $[Ni^{II}en_2X_2]$ vor). Möglich ist bei low-spin Ni^{II}-Komplexen allerdings eine zu fünfzähligem, »gesättigtem« Ni^{2+} ($8+10=18$ Außenelektronen) führende dsp^3-Hybridisierung (trigonal-bipyramidale oder quadratisch-pyramidale Ligandenanordnung). Letztere wird etwa für $[Ni(CN)_5]^{3-}$ und auch im Falle von low-spin-Komplexen mit Fe^0 ($8+10=18$ Außenelektronen) aufgefunden (vgl. $[Fe(CO)_5]$ in Tab. 20.8; low-spin $[Ni^{II}(CN)_6]^{4-}$ existiert erwartungsgemäß nicht).

Aus ähnlichen Gründen wie bei sechsfach koordiniertem Ni^{2+} (s. oben) können auch für sechsfach koordiniertes Co^{2+} ($7+12=19$ Außenelektronen) nur oktaedrische high-spin-Komplexe existieren (vgl. $[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ in Tab. 20.8). Tatsächlich sind aber auch einige oktaedrische low-spin-Komplexe wie $[Co(NO_2)_6]^{4-}$ bekannt. Hierin zeigt sich eine von mehreren Schwächen der Pauling'schen Komplextheorie, da die von Pauling angebotene Erklärung einer – aus energetischen Gründen nicht sinnvollen – Überführung eines d-Elektrons in eine höhere Schale (vgl. Tab. 20.8) unbefriedigend ist. Entsprechendes gilt für die quadratisch-planar gebauten Komplexe von vierfach koordiniertem Cu^{2+} ($9+8=17$ Außenelektronen; vgl. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ in Tab. 20.8), für die nach dem Valence Bond Formalismus tetraedrische Struktur (sp^3-Hybridisierung) zu erwarten wäre.

2.2 Ligandenfeld-Theorie der Komplexe

Die von H. Bethe sowie J. H. van Vleck um 1930 für Übergangsmetallsalze entwickelte Kristallfeld-Theorie (»CF-Theorie«), welche durch die Arbeiten von F. E. Ilse und H. Hartmann (ab

Tab. 20.8 Elektronenkonfiguration von M in Komplexen ML_n und räumlicher Bau von ML_n[a]

Komplexe ML_n^{p+}	Elektronenanordnung von M																		Bau von ML_n	Magnetismus von M[f]		
	3p			3d					4s		4p				4d					Art	$\mu_B^{gef.}$	$\mu_B^{ber.}$
Fe^{2+}				↑↓	↑	↑	↑	↑												para	5.2	4.90
Fe^{3+}				↑	↑	↑	↑	↑												para	5.9	5.92
$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$				↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						oktaedrisch	para	5.0	4.90
$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								oktaedrisch	dia	0.0	0.00
$[Fe^{III}F_6]^{3-}$ [b]				↑	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						oktaedrisch	para	5.9	5.92
$[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ [c]				↑↓	↑↓	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								oktaedrisch	para	2.3	1.73
$[Fe^{0}(CO)_5]$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								trigonal-bipyramidal	dia	0.0	0.00
Co^{2+}				↑↓	↑↓	↑	↑	↑												para	4.4	3.87
Co^{3+}				↑↓	↑	↑	↑	↑												para	5.2	4.90
$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$				↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						oktaedrisch	para	5.0	3.87
$[Co^{II}(NO_2)_6]^{4-}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑							oktaedrisch	para	1.9	1.73
$[Co^{III}F_6]^{3-}$ [d]				↑↓	↑	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						oktaedrisch	para	5.3	4.90
$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ [e]				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								oktaedrisch	dia	0.0	0.00
Ni^{2+}				↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑												para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(H_2O)_6]^{2+}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓						oktaedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								tetraedrisch	para	3.2	2.83
$[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									quadratisch	dia	0.0	0.00
$[Ni^{0}(CO)_4]$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								tetraedrisch	dia	0.0	0.00
Cu^{+}				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓													dia	0.0	0.00
Cu^{2+}				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑													para	1.8	1.73
$[Cu^{I}(CN)_4]^{3-}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓								tetraedrisch	dia	0.0	0.00
$[Cu^{II}(NH_3)_4]^{2+}$				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑								quadratisch	para	1.9	1.73
Kryptonschale				↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓									dia	0.0	0.00

a Jedes Orbital ist durch ein Kästchen dargestellt. Grau unterlegte Kästchen stellen die zur Komplexbildung herangezogenen Hybridorbitale dar. Die in den Kästchen eingetragenen Pfeile symbolisieren die in den Orbitalen enthaltenen Elektronen.

b Analog: $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$.

c Analog: $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$.

d Analog: $[Co(H_2O)_3F_3]$.

e Analog: $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

f Vgl. Kapitel über Magnetismus, S. 1658.

1951) als Ligandenfeld-Theorie (»LF-Theorie«) Eingang zur bindungstheoretischen Behandlung der Übergangsmetall-Komplexe gefunden hat, betrachtet zwecks Deutung der Eigenschaften der Koordinationsverbindungen ML_n in erster Näherung ausschließlich die elektrischen Wirkungen der als Punktladung behandelten Liganden L auf den Energiezustand der äußeren d-Orbitale des Komplexzentrums M (Einelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) bzw. auf die Energieaufspaltung der – auf S. 102 behandelten – Elektronenterme von M (Mehrelektronennäherung der Kristallfeld-Theorie) und dann nachträglich in zweiter Näherung kovalente Bindungsanteile z. B. durch die Racah-Parameter B und C (Ligandenfeld-Theorie). Diese Wirkung ist ganz verschieden, je nachdem ob es sich um ein oktaedrisches, tetraedrisches, quadratisches, trigonal-bipyramidales oder anderes Ligandenfeld handelt. Nachfolgend werden zunächst das magnetische Verhalten (Unterkapitel 2.2.1), die Struktur und Stabilität (2.2.2) sowie die Lichtabsorptionseigenschaften (2.2.3) der Koordinationsverbindungen ML_n im Rahmen der Einelektronen-Kristallfeld-Theorie besprochen und dann anschließend das optische Verhalten von ML_n im Rahmen der Mehrelektronen-Kristallfeld- sowie -Ligandenfeld-Theorie (2.2.3).

Die »Kristallfeld-Theorie« betrachtete ursprünglich den Einfluss des durch benachbarte (nächste, übernächste, überübernächste) Anionen verursachten »Kristallfelds« auf die äußeren d-Elektronen eines herausgegriffenen Übergangsmetallkations und wurde später auf Übergangsmetallkomplexe übertragen. Da letztere praktisch ausschließlich im Mittelpunkt der sich anschließenden Unterkapitel stehen, wird in diesen auch dann von Ligandenfeldern (und nicht Kristallfeldern) sowie – nicht ganz korrekt – von »Ligandenfeld-Theorie« gesprochen, wenn die Deutung von Komplexeigenschaften über die Kristallfeld-Theorie erfolgt.

2.2.1 Energieaufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld. Magnetisches Verhalten der Komplexe

Allgemeines

Da nach der Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) der chemische Zusammenhalt eines positiv geladenen Metallzentrums M^{m+} mit seinen n negativ geladenen oder polarisierten Liganden L – ähnlich wie der Zusammenhalt der Kationen und Anionen eines Salzes – auf elektrostatischen (elektrovalenten) Ionen/Ionen- oder Ionen/Dipol-Beziehungen beruht, ergibt sich die im Zuge der Komplexbildung $M^{m+} + n\,L \longrightarrow M_n^{m+}$ insgesamt nach außen abgeführte potentielle Energie E_p – wie die der Salzbildung (S. 131) – als Summe zweier Energieanteile, nämlich dem auf elektrostatischer Anziehung zwischen M^{m+} und den n Liganden beruhenden gewinnbaren Energieanteil E_p' und dem auf elektrostatischer Abstoßung zwischen den Liganden untereinander (ε) sowie zwischen der Elektronenhülle von M^{m+} und den n Liganden beruhenden (ε') aufzuwendenden Energieanteil $E_p'' = \varepsilon' + \varepsilon$ (vgl. Abb. 20.27); die Ligandenfeld-Theorie berücksichtigt zudem durch kovalente ML-Beziehungen erhältliche Energieanteile).

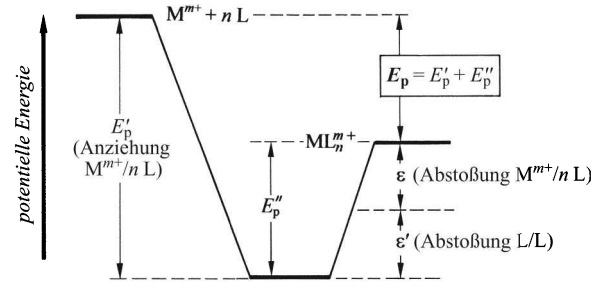


Abb. 20.27 Energie E_p sowie Energieanteile E_p' und $E_p'' = \varepsilon' + \varepsilon$ der Bildung von Komplexen ML_n^{m+} aus positiv geladenen Metallzentren M^{m+} und n negativ geladenen oder polarisierten Liganden am Punkte minimaler Energie E_p (vgl. Abb. 6.8 und bezüglich des ML_n^{m+}-Energieniveaus die Abb. 20.30–20.34).

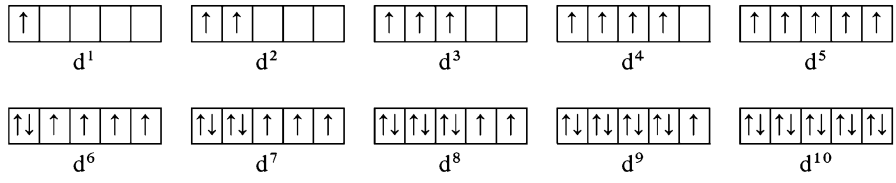


Abb. 20.28

Die Ligandenfeld-Theorie (exakter: Kristallfeld-Theorie) befasst sich nun ausschließlich mit dem Energieanteil ε der Abstoßung zwischen der Elektronenhülle von M^{m+} und den n Liganden am Punkte minimaler Energie E_p (vgl. Abb. 6.8) und untersucht die Wirkung der Liganden, die – in grober Vereinfachung – als punktförmige Ladungen behandelt werden, auf die äußeren d-Elektronen der Übergangsmetallkomplexzentren (die Ligandenwirkung auf Elektronen der inneren Schalen der Übergangsmetalle ist vernachlässigbar klein, die Wirkung auf äußere f-Elektronen mindestens 100-mal kleiner als die auf äußere d-Elektronen).

Da die fünf d-Orbitale ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) eines unkomplexierten, also ligandenfreien Zentralatoms energiegleich (»entartet«) sind, werden sie nach dem Prinzip der größten Multiplizität (1. Hund'sche Regel, S. 102) zunächst einzeln mit Elektronen gleichen Spins, dann – unter Aufwendung der Spinpaarungsenergie (S. 1598) – doppelt mit Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt (s. Abb. 20.28).

Das Einbringen des betreffenden Zentralatoms oder -ions in ein (hypothetisches) kugelsymmetrisches Ligandenfeld führt zu einer gleich großen Erhöhung der Energie jedes der fünf d-Orbitale um den Betrag ε/n. Damit bleiben die d-Zustände nach wie vor entartet. Letzteres ist jedoch bei Einwirkung eines nicht-kugelsymmetrischen (z. B. oktaedrischen, tetraedrischen, quadratischen) Ligandenfeldes keineswegs der Fall: die mehr oder weniger große abstoßende Wirkung des Ligandenfeldes auf Elektronen der Komplexzentren in unterschiedlichen d-Orbitalen führt hier dazu, dass einige der fünf Metall-d-Orbitale entsprechend der vorgegebenen Ligandenfeldsymmetrie energetisch stärker, andere energetisch weniger stark angehoben werden. Für die Energieaufspaltung der d-Orbitale gilt hier der Energieschwerpunkt-Satz (Satz von der »Erhaltung der Summe der Orbitalenergien«), wonach die mittlere Energie der fünf d-Orbitale im nicht-sphärischen Ligandenfeld gleich der (entarteten) Energie dieser Orbitale in einem sphärischen Ligandenfeld gleicher Stärke ist (vgl. z. B. Abb. 29.3).

Oktaedrisches Ligandenfeld

Art der d-Orbitalenergieaufspaltung. Nähern sich sechs negativ geladene (oder polarisierte) Liganden in Richtung der drei Raumkoordinaten x, y und z einem Zentralatom mit d-Orbitalen, so ist die von dem Liganden auf die d-Elektronen ausgeübte Abstoßungskraft wegen der räumlich verschiedenen Anordnung der fünf d-Orbitale (vgl. S. 365) verschieden. Da die Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} ihre größte Elektronendichte längs der x-, y- und z-Achse haben, werden die zugehörigen Elektronen durch die Liganden stärker abgestoßen und damit energiereicher als die Elektronen der Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz}, deren größte Elektronendichte zwischen den Koordinatenachsen liegt und die daher von den Liganden weiter entfernt sind. Es kommt mit anderen Worten zur Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände in zwei Gruppen von d-Orbitalen, von denen die energiereichere Gruppe die (entarteten) Orbitale $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2} (e_g-Zustände[9]), die energieärmere die (entarteten) Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} (t_{2g}-Zustände[9] umfasst (Abb. 20.29). Die Energieaufspaltung zwischen beiden Gruppen beträgt $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ Energieeinheiten[9], wobei

[9] Die Bezeichnungen e_g, t_{2g} bzw. e, t_2 (in der älteren Literatur auch d_γ und d_ε) stammen aus der Gruppentheorie. Die Indizes o, q, t, c weisen darauf hin, dass es sich um eine Aufspaltung im oktaedrischen, quadratischen, tetraedrischen, kubischen Ligandenfeld handelt.

der Energiezuwachs der energiereicheren Zustände gegenüber dem Ausgangszustand (sphärisches Ligandenfeld) $\frac{3}{5}\Delta_o = 0.6\ \Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 6\,Dq$ und der Energieabfall der energieärmeren Zustände $\frac{2}{5}\Delta_o = 0.4\ \Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 4\,Dq$ beträgt. Die Koeffizienten $\frac{3}{5}$ und $\frac{2}{5}$ bzw. 0.6 und 0.4 bzw. 6 und 4 resultieren im vorliegenden Fall daraus, dass nach dem Energieschwerpunktsatz (s. oben) der Energiegewinn gleich dem Energieverlust sein muss und ersterer sich auf zwei, letzterer auf drei Orbitale verteilt ($\frac{3}{5} \times 2 = \frac{2}{5} \times 3$ bzw. $0.6 \times 2 = 0.4 \times 3$ bzw. $6 \times 2 = 4 \times 3$).

Größe der d-Orbitalaufspaltung. Das Ausmaß der zwischen 100 und 500 kJ mol^{-1} variierenden, u. a. aus optischen Spektren (S. 1609) oder Gitterenergien (S. 131) bestimmbaren Energieaufspaltung $\Delta_o = 10\,Dq$ hängt von der Natur sowohl der Komplexzentren als auch Komplex-

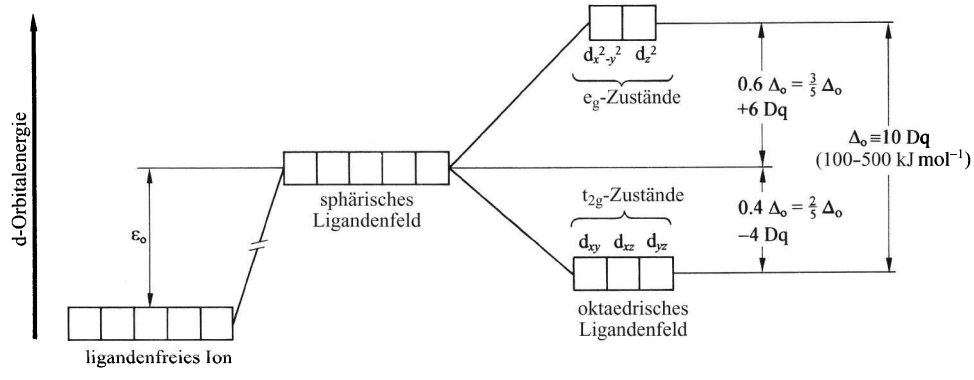


Abb. 20.29 Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieverschiedene d-Gruppen im oktaedrischen Ligandenfeld[9] (vgl. Abb. 20.27).

liganden ab (darüber hinaus spielt die Zahl und geometrische Anordnung der Liganden – hier sechs, oktaedrisch – eine Rolle).

Komplexzentren. Bei gegebenen Liganden und gleicher Oxidationsstufe der Übergangsmetalle sind die Änderungen von Δ_o innerhalb einer Übergangsmetall-Periode gering, innerhalb einer Übergangsmetall-Gruppe beachtlich. Und zwar verhalten sich die Δ_o-Werte der ersten, zweiten und dritten Übergangsperiode bei vergleichbaren Koordinationsverbindungen etwa wie 1 : 1.5 : 2. Mit wachsender Oxidationsstufe des Zentralmetalls erhöht sich Δ_o ebenfalls stark (z. B. beim Übergang $Cr^{2+}(d^4) \longrightarrow Mn^{3+}(d^4)$ um 50 %), da in gleicher Richtung die Liganden wegen der stärkeren elektrostatischen Anziehung näher an das Metallzentrum herankommen, wodurch die Störung der d-Orbitale durch das Ligandenfeld steigt. Die Reihenfolge wachsender Orbitalenergieaufspaltung einiger Metalle in wichtigen Oxidationsstufen durch ein bestimmtes Ligandenfeld (»spektrochemische Reihe der Metallionen«) ist gegeben durch:

$$Mn^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} < Fe^{2+} < V^{2+} < Fe^{3+} < Cr^{3+} < V^{3+} < Co^{3+} < Ti^{3+}$$
$$< Ru^{2+} < Mn^{4+} < Mo^{3+} < Rh^{3+} < Ru^{3+} < Pd^{4+} < Ir^{3+} < Re^{4+} < Pt^{4+}.$$

Liganden. Bei gegebenem Zentralmetall hängt die Energieaufspaltung Δ_o in starkem Maße von der Art der Liganden ab. Und zwar erhöht sich Δ_o, wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der nachfolgenden Reihe (spektrochemische Reihe im engeren Sinn; »spektrochemische Reihe der Liganden«) durch einen rechts davon stehenden Liganden mit stärkerem Ligandenfeld ersetzt:

$$I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < N_3^- < F^- < NCO^- < OH^- < ONO^- < ox^{2-}$$
$$< H_2O < NCS^- < NC^- < py < NH_3 < en < dipy < phen < NO_2^- < CNO^- < CN^- < CO.$$

Die in der Reihe links stehenden Liganden erzeugen mithin ein schwaches Ligandenfeld, die rechts stehenden Liganden ein starkes Ligandenfeld.

Die Bezeichnung »spektrochemische Reihe« rührt daher, dass man die Größe Δ_o z. B. aus spektroskopischen Ergebnissen ableiten kann. So absorbiert etwa das Titan-Ion Ti^{3+} (ein d-Elektron) im Komplex $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht Photonen der Energie $h\nu \approx \Delta_o$, die zum »Heben« des d-Elektrons vom energieärmeren t_{2g}- in den energiereichen e_g-Zustand dienen. Dies gibt Veranlassung zu einer Absorptionsbande im sichtbaren Bereich des Spektrums (490 nm $\widehat{=}$ 20300 cm^{-1}, die für die violette Farbe des Ions verantwortlich ist und einer Aufspaltungsenergie Δ_o von 243 kJ mol^{-1} entspricht, also einer Energie von der Größenordnung chemischer Bindungsenergien. Die Tatsache, dass das hellblaue Kupfer(II)-sulfat (Absorptionsmaximum bei 800 nm $\widehat{=}$ 12500 cm^{-1} beim Auflösen in Ammoniak tiefblau (Absorption bei 600 nm $\widehat{=}$ 16600 cm^{-1} und beim Entwässern farblos wird (Absorption bei 1000 nm), ist darauf zurückzuführen, dass sich die Absorptionsbande beim Übergang vom H_2O-Ligandenfeld zum stärkeren NH_3-Ligandenfeld ($[Cu(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$) nach kleineren, beim Übergang zum schwächeren SO_4^{2-}-Ligandenfeld nach größeren Wellenlängen (ins Infrarot hinein) verschiebt. Ganz allgemein verlagert sich eine Absorptionsbande nach kürzeren Wellenlängen, d. h. »hypsochrom«, wenn man bei gegebenem Komplexzentrum einen Liganden der spektrochemischen Reihe durch einen rechts davon stehenden ersetzt, während in umgekehrter Reihenfolge der Liganden eine »bathochrome« Verschiebung der Absorptionsbande nach längeren Wellenlängen erfolgt (für Einzelheiten vgl. S. 1609).

Nachfolgend sind Δ_o-Werte (in kJ mol^{-1}) einiger typischer Komplexe zwei- bzw. dreiwertigen Chroms, Mangans, Eisens, Cobalts und Iridiums wiedergegeben (vgl. hierzu die oben wiedergegebenen spektrochemischen Reihen der Metallionen und Liganden):

$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	166	$[Cr^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	258	$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$	395	$[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	274
$[Cr^{III}Cl_6]^{3-}$	158	$[Mn^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	93	$[Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	164	$[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$	401
$[Cr^{III}F_6]^{3-}$	182	$[Mn^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	251	$[Co^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	111	$[Ir^{III}Cl_6]^{3-}$	299
$[Cr^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	208	$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$	124	$[Co^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	218	$[Ir^{III}(NH_3)_6]^{3+}$	490

Ersichtlicherweise erhöht sich hiernach die Energieaufspaltung Δ_o beim Auswechseln der anionischen Liganden Cl^-, F^- durch die Dipolmoleküle H_2O, NH_3 oder des Moleküls H_2O (größeres Dipolmoment) durch NH_3 (kleineres Dipolmoment), was bei ausschließlichem Vorliegen elektrostatischer Wechselbeziehungen zwischen Komplexzentren und Liganden unverständlich ist. Tatsächlich lässt sich die spektrochemische Reihe der Liganden nur bei Vorliegen gewisser kovalenter Bindungsanteile im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie deuten (vgl. S. 1613). Demgemäß bewirken Liganden wie CO, CN^-, CNO^-, CCH^-, NO_2^-, die – im Sinne der VB-Theorie – Rückbindungen vom Metall zum Liganden (M⇄L) ausbilden können, eine stärkere Aufspaltung als Liganden wie I^-, Br^-, F^-, N_3^-, bei denen dies nicht der Fall ist oder bei denen – wie bei O^{2-}, NH_2^- – die zusätzliche Bindung umgekehrt vom Liganden zum Metall hin (M←L) erfolgt[10].

High- und low-spin Komplexe. Je nachdem, ob die Energieaufspaltung $\Delta_o = 10\,Dq$ im oktaedrischen Ligandenfeld klein oder groß ist, entspricht die Einordnung der d-Elektronen in die fünf d-Orbitale (d-Elektronenkonfiguration, »Spinsystem«) der auf S. 1595 wiedergegebenen Weise (kleines Δ_o) oder weicht davon ab (großes Δ_o). Die Abweichungen können allerdings nur in den Fällen d^4, d^5, d^6 und d^7 auftreten, da bei d^1, d^2 und d^3 (Besetzung der drei ersten d-Orbitale mit je einem Elektron) und bei d^8, d^9 und d^{10} (Elektronenpaarung in den drei letzten d-Orbitalen) die Orbitalbesetzung unabhängig vom Energieinhalt beider Orbitalgruppen in gleicher Weise erfolgen muss (vgl. Abb. 20.30, erste und letzte Spalte). In den Fällen d^4, d^5, d^6 und

[10] Δ_o ergibt sich nach C. K. Jørgensen näherungsweise als Produkt von Feldfaktoren g_M und f_L der Metallzentren M und Liganden L: $\Delta_o = g_M f_L$. Will man Δ_o in kJ erhalten dann beträgt: g_M = 96 (Mn^{2+}), 104 (Ni^{2+}), 120 (Co^{2+}), 144 (V^{2+}), 167 (Fe^{3+}), 208 (Cr^{3+}), 218 (Co^{3+}), 239 (Ru^{2+}), 294 (Mo^{3+}), 323 (Rh^{3+}), 283 (Ir^{3+}), 431 (Pt^{4+}) und f_L = 0.72 (Br^-), 0.73 (SCN^-), 0.78 (Cl^-), 0.83 (N_3^-), 0.9 (F^-), 0.99 (ox^{2-}), 1.00 (H_2O), 1.02 (NCS^-), 1.15 (NC^-), 1.25 (NH_3), 1.7 (CN^-).

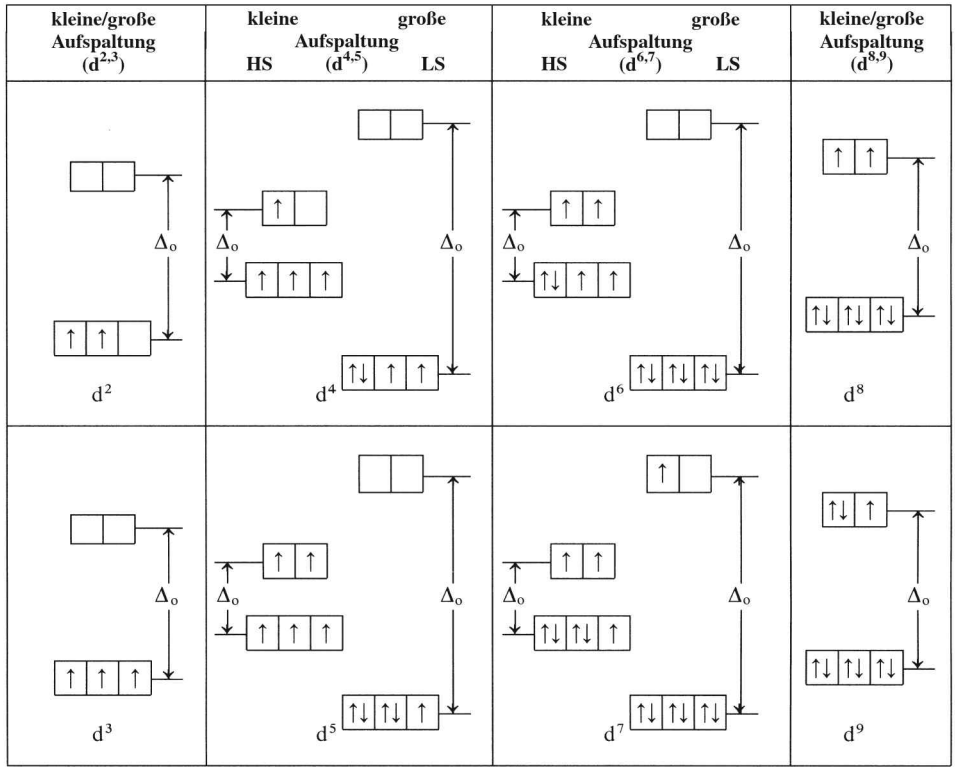


Abb. 20.30 Mögliche Konfigurationen von Metallzentren mit zwei bis neun d-Elektronen im oktaedrischen Ligandenfeld (HS = high-spin; LS = low-spin).

d^7 ist dagegen die Orbitalbesetzung nur bei kleinem Δ_o die gleiche wie beim ligandenfreien Ion, bei großem Δ_o aber davon verschieden, weil dann unter Spinpaarung zunächst die wesentlich energieärmeren t_{2g}- und erst anschließend die wesentlich energiereicheren e_g-Zustände besetzt werden (vgl. Abb. 20.30, zweite und dritte Spalte). Da die Spinpaarung Energie erfordert, erfolgt sie naturgemäß erst, wenn die Aufspaltungsenergie Δ_o größer ist als die »Spinpaarungsenergie« (»Paarbildungsenergie«) P[11]. Wegen der beachtlichen Erhöhung von Δ_o beim Ersatz eines Komplexzentrums durch das »schwerere Gruppenhomologe« treten oktaedrische Komplexe von Metallen der zweiten und dritten Übergangsperiode – anders als jene von Metallen der ersten Übergangsperiode – auch im schwachen Ligandenfeld praktisch ausschließlich in der low-spin-Form auf.

Die unterschiedliche d-Elektronenkonfiguration beeinflusst naturgemäß die magnetischen Eigenschaften der betreffenden Komplexe, da der Paramagnetismus von Verbindungen mit der Zahl ungepaarter Elektronen wächst (S. 1658). Bei schwacher energetischer Aufspaltung der d-Orbitale (größere Zahl ungepaarter Elektronen) erhält man daher Komplexe mit großem Elektronenspin (»high-spin-«Komplexe), bei starker energetischer Aufspaltung (Paarung ungepaarter

[11] Die Spinpaarungsenergie P besteht aus zwei Anteilen: (i) der natürlichen Abstoßung von zwei Elektronen im gleichen Orbital sowie (ii) dem Verlust an Elektronenaustauschenergie im Zuge der Elektronenpaarung (Grundlage der 1. Hund'schen Regel, S. 102). Typische Werte für P [kJ mol^{-1}] sind für ligandenfreie Ionen etwa folgende (in komplexierten Ionen erniedrigt sich P infolge kovalenter ML-Bindungsanteile um 15–30 %): P = 281 (Cr^{2+}, d^4), 335 (Mn^{3+}, d^4), 305 (Mn^{2+}, d^5), 359 (Fe^{3+}, d^5), 211 (Fe^{2+}, d^6), 251 (Co^{3+}, d^6), 269 (Co^{2+}, d^7). Ersichtlicherweise wächst P für isoelektronische Ionen mit deren Ladung, während P innerhalb einer Reihe gleichgeladener Ionen (Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} bzw. Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}) bei d^5-Elektronenkonfiguration besonders groß ist (Grund für die auffallende Stabilität halbbesetzter d-Unterschalen).

Elektronen) Komplexe mit kleinem Spin (»low-spin-«Komplexe). Hinsichtlich der Zahl ungepaarter Komplex-Elektronen und dem damit verbundenen Paramagnetismus der Komplexe kommen hierbei die Ligandenfeld-Theorie und die Valenzstruktur-Theorie (vgl. Tab. 20.8) insgesamt zu vergleichbaren Ergebnissen.

Liganden am Anfang der spektrochemischen Reihe (schwache Ligandenfelder) erzeugen high-spin-, Liganden am Ende der Reihe (starke Ligandenfelder) low-spin-Komplexe von Metallen der 1. Übergangsreihe. Hiernach bilden bei gegebenem Metall z. B. die Liganden »Halogeno«, »Hydroxo«, »Nitrito« und »Aqua« bevorzugt high-spin-, die Liganden »Carbonyl«, »Cyano«, »Nitro« und »Ammin« bevorzugt low-spin-Komplexe. Dabei erfolgt der Übergang vom high- zum low-spin-Komplex ML_6 für Liganden innerhalb der spektrochemischen Ligandenreihe relativ früh (spät), wenn das Metallzentrum am Anfang (am Ende) der spektrochemischen Metallionenreihe steht. So bildet etwa das am Anfang der Reihe stehende »zweiwertige Mangan« Mn^{2+} (fünf d-Elektonen) in der Regel high-spin-Komplexe, weil seine Ionenladung von 2+ keine starken Ligandenfelder erzeugt (kleines Δ_o) und seine Elektronenkonfiguration (halbbesetzte d-Unterschale) unter allen möglichen Elektronenbesetzungen die größte Spinpaarungsenergie (großes P[18]) bedingt. Nur Liganden wie CN^- mit den stärksten Feldern führen hier zu low-spin-Komplexen. Das mit Mn^{2+} isoelektronische »dreiwertige Eisen« Fe^{3+} (fünf d-Elektronen) widerstrebt einer Spinpaarung noch stärker als Mn^{2+}, doch begünstigt die höhere Ionenladung von 3+ die Erzeugung stärkerer Ligandenfelder in solchem Maße, dass auch Liganden wie NH_3 mit mittleren Feldern zur Bildung von low-spin-Komplexen führen können ($[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ liegt im Unterschied zu $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$ noch in der high-spin-Form vor). Beim Übergang von Fe^{3+} zum benachbarten und gleichgeladenen »dreiwertigen Cobalt« Co^{3+} (sechs d-Elektronen) wächst die Tendenz zur Bildung von low-spin-Komplexen wegen der stark verminderten Spinpaarungsenergie nochmals so drastisch an, dass umgekehrt high-spin-Komplexe zur Ausnahme werden und nur bei Liganden wie F^- mit sehr schwachem Feld entstehen ($[Co(H_2O)_6]^{3+}$ liegt im Unterschied zu $[CoF_6]^{3-}$ bzw. $[Co(H_2O)_3F_3]$ noch in der low-spin-Form vor). Da der Wechsel von Co^{3+} zum elektronenreicheren »zweiwertigen Cobalt« Co^{2+} (sieben d-Elektronen) sowohl mit einer Erhöhung der Spinpaarungsenergie als auch einer Minderung der Tendenz zur Erzeugung starker Ligandenfelder (kleinere Ionenladung) verbunden ist, bildet Co^{2+} wiederum bevorzugt high-spin-Komplexe.

Tetraedrisches und kubisches Ligandenfeld

Auch im tetraedrischen Ligandenfeld tritt wie im oktaedrischen eine Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Orbitale in zwei energieverschiedene Gruppen von d-Orbitalen auf, doch sind hier wegen der sich in diesem Fall tetraedrisch (zwischen den Koordinatenachsen) nähernden Liganden die d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale (t_2-Zustände[9] gemäß Abb. 20.31 energiereicher als die $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}-Orbitale (e-Zustände[9]. Auch ist natürlich der Energiebetrag ε – d. h. die beim Überführen eines ligandenfreien Ions in ein kugelsymmetrisches Ligandenfeld aufzubringende Elektronenabstoßungsenergie – im tetraedrischen Feld von nur 4 Liganden kleiner als im oktaedrischen Feld von 6 Liganden ($\varepsilon_t < \varepsilon_o$).

Da die d-Orbitalenergieaufspaltung Δ_t[9] bei Gleichheit von Komplexzentren und Liganden im tetraedrischen Ligandenfeld weniger als halb so groß ist wie die im oktaedrischen ($\Delta_t = 4/9|\Delta_o| \mathrel{\widehat{=}} 4.45\,Dq$), kennt man bis jetzt praktisch kein gesichertes Beispiel eines tetraedrischen low-spin d^3-, d^4-, d^5- und d^6-Komplexes (nur bei d^3-, d^4-, d^5-, d^6-Elektronenkonfiguration könnte die Orbitalbesetzung mit Elektronen bei großer Energieaufspaltung Δ_t anders als im feldfreien Zustand sein; Ausnahmen sind etwa die tetraedrischen Low-spin Komplexe: d^6-$NiBr(Norbornyl)_3$ und d^6-$Co(Norbornyl)_4$; bzgl. Norbornyl vgl. Abb. 32.61g). Somit sind in der Regel nur high-spin-Komplexe (magnetisch-normale Komplexe) mit Tetraedersymmetrie zu berücksichtigen.

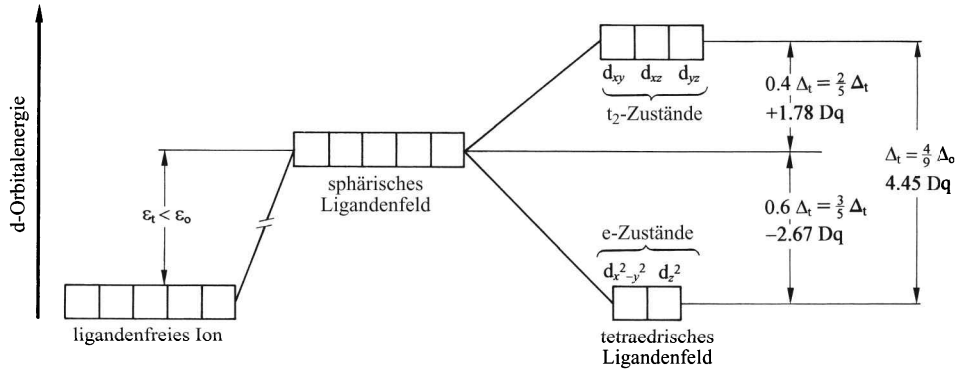


Abb. 20.31 Aufspaltung der fünf energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in zwei energieverschiedene d-Gruppen im tetraedrischen Ligandenfeld[9] ($\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$; vgl. auch Abb. 20.27).

Ein kubisches Ligandenfeld führt zur gleichen d-Orbitalenergieaufspaltung wie ein tetraedrisches, nur ist Δ_c[9] bei Gleichheit von Komplexzentrum und Liganden doppelt so groß wie im tetraedrischen Ligandenfeld ($\Delta_c = 2\Delta_t = 8/9\ |\Delta_o| \mathrel{\widehat{=}} 8.90\,Dq$). Dies rührt daher, dass eine kubische Koordination (Besetzung aller 8 Ecken eines Würfels mit Liganden) durch Entfernen der Hälfte der Liganden in eine tetraedrische Koordination (Besetzung jeder übernächsten Ecke eines Würfels mit Liganden) übergeht.

Quadratisches und quadratisch-bipyramidales Ligandenfeld

Art der d-Orbitalenergieaufspaltung. Entfernt man aus einem oktaedrischen Komplex ML_6 zwei *trans*-ständige, auf der z-Achse lokalisierte Liganden, so gelangt man über quadratisch-bipyramidale Komplexe ML_6 (Liganden an den Ecken eines tetragonal-verzerrten, d. h. gestreckten Oktaeders) schließlich zu quadratisch-planar gebauten Koordinationsverbindungen ML_4. In gleicher Richtung erniedrigt sich gemäß Abb. 20.32 der Energieschwerpunkt der d-Orbitale ($\varepsilon_q < \varepsilon_o$; vgl. hierzu den Übergang vom Oktaeder zum Tetraeder), und es vergrößert sich die d-Orbital-Energieaufspaltung ($\Delta_q > \Delta_o$)[9], wobei die beiden Gruppen von d-Orbitalen im oktaedrischen Ligandenfeld (e_g- und t_{2g}-Zustände) jeweils zusätzlich in zwei Untergruppen aufspalten. Dies rührt daher, dass die elektrostatische Abstoßung für Elektronen in d-Orbitalen mit z-Komponente hinsichtlich der Liganden abnimmt, was eine Erniedrigung der Energie der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale (nunmehr entartete e_g-Zustände) und – in besonderem Maße – des d_{z^2}-Orbitals (a_{1g}-Zustand) zur Folge hat, während die Abstoßung der Elektronen im $d_{x^2-y^2}$-Orbital (b_{1g}-Zustand) sowie d_{xy}-Orbital (b_{2g}-Zustand) hinsichtlich der Liganden und damit die Energie der betreffenden d-Elektronen anwächst, weil 4 Liganden im quadratischen Komplex ML_4 dichter an das Metallzentrum heranrücken als 6 Liganden im oktaedrischen Komplex ML_6 (M und L jeweils gleich). Das Aufspaltungsschema der d-Orbitale im quadratischen Ligandenfeld veranschaulicht die Abb. 20.32 (Kästchen, rechte Seite).

Größe der d-Orbitalenergieaufspaltung. Das Ausmaß der Energieaufspaltung Δ_q hängt wiederum von Art und Ladung des Metallions sowie von der Natur der Liganden ab. Die relative Energieaufspaltung des $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}-Orbitals ändert sich jedoch beim Übergang von oktaedrisch- zu quadratisch-gebauten Komplexen (M und L jeweils gleich) nicht (= 10 Dq). Dagegen ist die relative energetische Lage des d_{xz}-, d_{yz}- und insbesondere des d_{z^2}-Orbitals, das bei quadratischem Ligandenfeld energiereicher (Regelfall) oder -ärmer (z. B. $PtCl_4^{2-}$) als die e_g-Orbitale sein kann, von der Art der Kompexliganden abhängig.

High-, intermediate- und low-spin Komplexe. Für Elektronenkonfigurationen d^2 bis d^8 quadratisch strukturierter Komplexe sind jeweils Elektronenanordnungen mit maximalem oder mi-

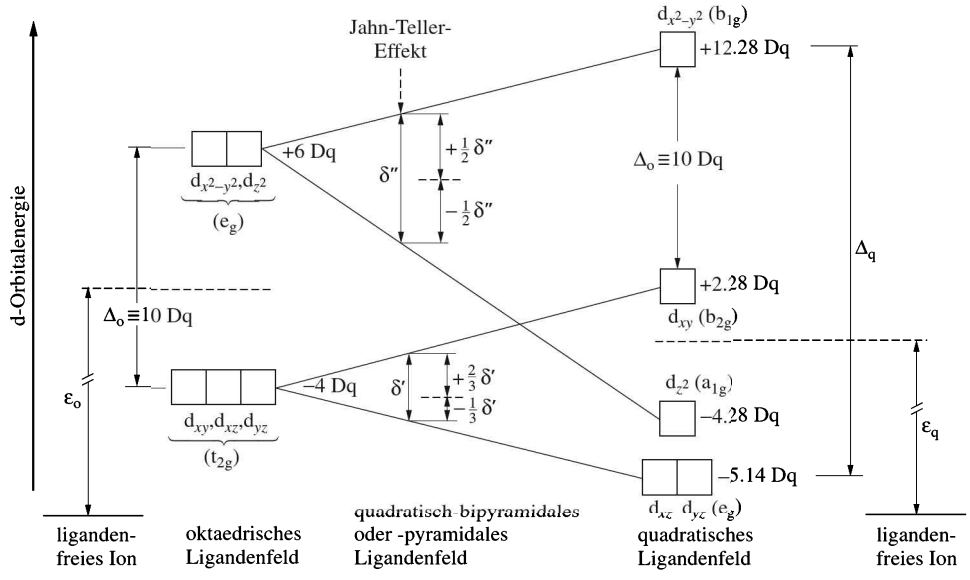


Abb. 20.32 Energieaufspaltung der d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions beim Übergang vom oktaedrischen zum quadratisch-planaren Ligandenfeld (Zwischenzustand: gestreckt quadratisch-bipyramidales bzw. -pyramidales Ligandenfeld). Energieschwerpunkte der d-Orbitale gestrichelt[9] (vgl. auch Abb. 20.29). Die Dq-Näherungsangaben beziehen sich auf Metalle der 1. Übergangsreihe (d_{z^2} kann auch energieärmer als d_{xz}, d_{yz} sein). Bezüglich des Jahn-Teller-Effekts vgl. S. 1608.

nimalem Gesamtspin (definitionsgemäß: high- oder low-spin Komplexe), für die Konfigurationen d^4 bis d^6 zusätzlich solche mit dazwischenliegendem Gesamtspin (intermediate-spin Komplexe) denkbar (vgl. hierzu Abb. 29.10). Entsprechendes gilt für quadratisch-bipyramidale Komplexe mit schwach koordinierten axialen Liganden. Da die Energieaufspaltung der Zustände d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} in der Regel kleiner als die Spinpaarungsenergie ist, werden im Falle beider Koordinationsgeometrien die Orbitale zunächst einzeln mit bis zu vier ungepaarten Elektronen gefüllt, weshalb bei d^2, d^3 bzw. d^4 praktisch nur high-spin Komplexe aufgefunden wurden (Ausnahme: der quadratisch-planare, von zwei N- und zwei P-Ligatoren koordinierte low-spin d^4-Komplex $[L_3RuN]$ ($L_3^- = N(SiMe_2CH_2PtBu_2)_2^-$ mit keinem ungepaarten Elektron). Das fünfte d-Elektron kann dann unter Spinpaarung ein e_g-Orbital oder – ungepaart – das $d_{x^2-y^2}$-Orbital, das sechste d-Elektron zusätzlich ein e_g-Orbital besetzen, sodass bei d^5 bzw. d^6 intermediate- und high-spin Komplexe mit vier und zwei bzw. fünf und drei ungepaarten Elektronen zu erwarten sind (noch kein Beispiel für einen low-spin Komplex mit einem bzw. keinem ungepaarten Elektron). Bei d^7 bzw. d^8 wurden bisher nur low-spin Komplexe mit quadratischem Ligandenfeld aufgefunden (ein bzw. kein ungepaartes Elektron), während man high-spin Komplexe (drei bzw. zwei ungepaarte Elektronen; intermediate-spin Komplexe entfallen hier) selbst unter günstigen Voraussetzungen nicht beobachtet, weil dann andere Ligandenanordnungen bevorzugt sind. Immerhin liegt low-spin d^8-$[Co^I(S_2C_2Tol_2)_2]^-$ bei Raumtemperatur mit dem entsprechenden, um 0.1 kJ mol^{-1} energiereicheren high-spin Komplex im Gleichgewicht. Bei d^1, d^9, d^{10} besteht jeweils nur eine Möglichkeit der Orbitalbesetzung.

Quadratisch-planare Komplexe werden insbesondere von Metallzentren mit d^8-Elektronenkonfiguration (Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II), Cu/Ag/Au(III); S. 1574) gebildet. Beispiele sind etwa die Komplexe $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$, $AuCl_4^-$. In letzteren Fällen werden daher die zwei ungepaarten Elektronen der ligandenfeldfreien (paramagnetischen) Metallionen Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+} (vgl. S. 1591) bei Bildung der quadratischen (diagmagnetischen) Komplexe gepaart im energieärmeren d_{xy}-Orbital aufgenommen, sodass das energiereichste $d_{x^2-y^2}$-Orbital

frei bleibt (die übrigen sechs d-Elektronen der Metallionen befinden sich gepaart in den drei energieärmsten Orbitalen: d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2}).

Hinsichtlich des magnetischen Verhaltens von quadratisch- sowie tetraedrisch-gebauten d^8-Komplexen kommen somit die Valenzstruktur- und die Ligandenfeld-Theorie zu gleichen Ergebnissen, obwohl beide Theorien von völlig verschiedenen Voraussetzungen (kovalentes und elektrovalentes Bindungsmodell) ausgehen: Tetraedrische d^8-Komplexe sind paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen), quadratische diamagnetisch (0 ungepaarte Elektronen), wobei die acht Elektronen bei quadratischer Koordination die Orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{z^2} besetzen, und das $d_{x^2-y^2}$-Orbital in anderer Weise – als Teil einer dsp^2-Hybridisierung (VB-Theorie) oder als unbesetztes, auf die Liganden gerichtetes Orbital (LF-Theorie) –genutzt wird.

Quadratisch-pyramidales sowie trigonal- oder pentagonal-bipyramidales Ligandenfeld

Oktaedrische Komplexe ML_6 können durch Abspaltung eines Liganden unter Änderung der d-Orbitalenergieaufspaltung des Metallzentrums sowohl in quadratisch-pyramidal- oder trigonal-bipyramidal-gebaute Komplexe, durch Anlagerung eines Liganden u. a. in pentagonal-bipyramidale Komplexe übergehen (vgl. Abb. 20.33). Überführt man hierbei das Oktaeder durch Entfernung eines auf der *z*-Achse lokalisierten Liganden in eine quadratische Pyramide, so erniedrigt sich die Energie des Metall d_{z^2}-Orbitals beachtlich (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung in Richtung der *z*-Achse; vgl. hierzu auch Abb. 20.32), wandelt man ihn durch Abspaltung eines in der *xy*-Ebene lokalisierten Liganden in eine trigonale Bipyramide um, so erniedrigt sich insbesondere die Energie des Metall-$d_{x^2-y^2}$-Orbitals (Verminderung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der *xy*-Ebene), während sich in beiden Fällen die Energien der verbleibenden vier Metall-d-Orbitale weniger drastisch ändern. Gemäß Abb. 20.33 sind bei d^5, d^6-, d^7- und d^8-Elektronenkonfiguration des Metallzentrums high-spin- und low-spin-Komplexe – teils auch intermediate-spin Komplexe – zu erwarten; sie konnten experimentell realisiert werden. Überführt man andererseits ein Oktaeder durch Anlagerung eines Liganden in der *xy*-Ligandenebene in eine pentagonale Bipyramide, so verändert (erhöht) sich erwartungsgemäß die Energie des Metall-d_{xy}-Orbitals stärker (Erhöhung der Elektronen-Ligand-Abstoßung innerhalb der *xy*-Ebene). Wie der Abb. 20.33 entnommen werden kann, bedingen trigonal- und pentagonal-bipyramidale Ligandenfelder eine Aufspaltung der d-Orbitale in d-Orbitalgruppen, die sich hinsichtlich ihrer Art gleichen und hinsichtlich ihrer energetischen Lage unterscheiden. Die relative energetische Lage der einzelnen d-Orbitale hängt – bis auf den Energieabstand des $d_{x^2-y^2}$ und d_{xy}-Orbitals bei quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld (= 10 Dq) – im Falle der diskutierten Ligandenanordnungen von der Art der Komplexpartner ab (vgl. hierzu Legende von Abb. 20.33). Die Gesamtenergieaufspaltung der d-Orbitale ändert sich gemäß Abb. 20.33 beim Übergang vom oktaedrischen zum trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidalen Ligandenfeld nur unerheblich und beträgt mithin ca. 10 Dq. Der Übergang zum quadratisch-pyramidalen Ligandenfeld ist demgegenüber mit einer Vergrößerung der Energieaufspaltung verbunden.

2.2.2 Ligandenfeldstabilisierungsenergie. Stabilität und Struktur der Komplexe

Allgemeines

Nach dem auf S. 1594 Besprochenen ist der Energieinhalt jedes äußeren d-Elektrons eines Metallzentrums im kugelsymmetrischen Ligandenfeld um den Wert ε gegenüber der d-Elektronenenergie des entsprechenden ligandenfreien Metallatoms oder -ions erhöht. Beim Übergang zu einem nicht-kugelsymmetrischen Ligandenfeld ist dieser Betrag wegen der d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1596) für einzelne d-Elektronen teils kleiner, teils größer als ε (vgl. Abb. 20.29–20.33), was – nach Addition der Energiebeträge für die einzelnen d-Elektronen – insgesamt

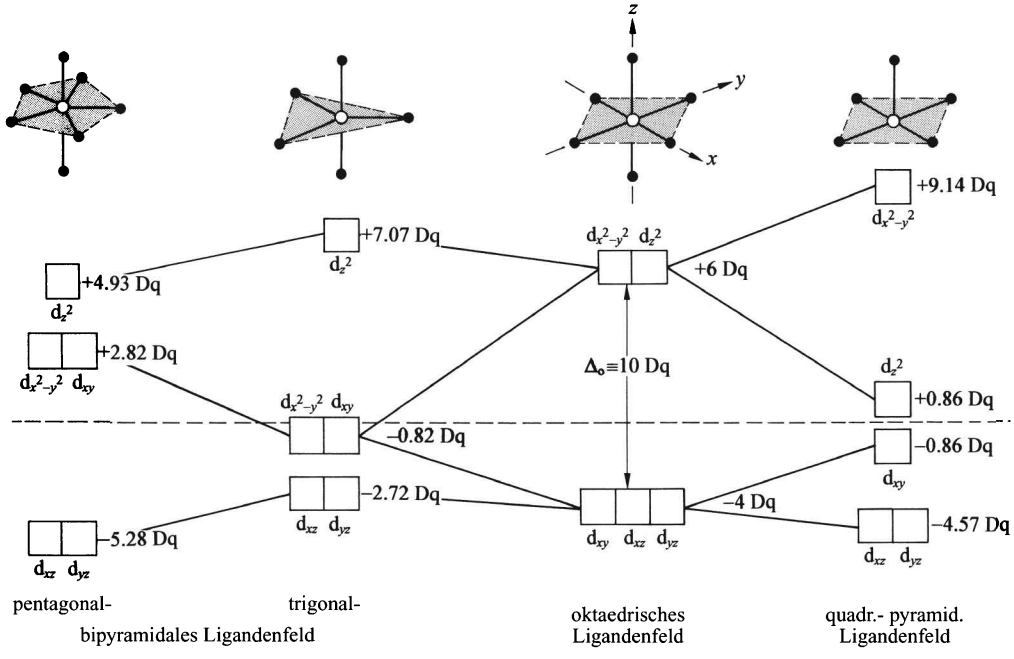


Abb. 20.33 Energieaufspaltung der d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions beim Übergang vom oktaedrischen zum quadratisch-pyramidalen sowie trigonal- bzw. pentagonal-bipyramidalen Ligandenfeld (Veränderung der Lage des Energieschwerpunkts (gestrichelt) ist nicht berücksichtigt). Die Dq-Angaben beziehen sich auf Metalle der 1. Übergangsreihe und sind auch da nur Näherungswerte.

zu einem Energiegewinn führen kann. Man bezeichnet diesen Gewinn an d-Elektronen-Ligand-Abstoßungsenergie beim Übergang vom sphärischen zum nicht-sphärischen Ligandenfeld als Ligandenfeldstabilisierungsenergie (»LFSE«).

Beim Übergang vom sphärischen zum oktaedrischen Ligandenfeld wird etwa das d_{xy}-, d_{xz}- sowie d_{yz}-Orbital (t_{2g}-Zustände) energetisch um jeweils −4 Dq abgesenkt, das $d_{x^2-y^2}$- sowie d_{z^2}-Orbital (e_g-Zustände) um jeweils +6 Dq angehoben (vgl. Abb. 20.29). Damit beträgt die Ligandenfeldstabilisierungsenergie für Metallatome oder -ionen mit einem, zwei bzw. drei d-Elektronen (Besetzung der einzelnen t_{2g}-Zustände mit jeweils einem Elektron gleichen Spins; t_{2g}^1-, t_{2g}^2- bzw. t_{2g}^3-Elektronenkonfiguration) −4, −8 bzw. −12 Dq, während sich der Energiegewinn im Falle der high-spin Metallzentren mit vier bzw. fünf d-Elektronen (zusätzliche Besetzung der einzelnen e_g-Zustände mit jeweils einem ungepaarten Elektron; t_{2g}^3 e_g^1- bzw. t_{2g}^3 e_g^2-Elektronenkonfiguration) wie folgt berechnet: LFSE $= 3 \times (-4\,\mathrm{Dq}) + 1 \times (+6\,\mathrm{Dq}) = -6\,\mathrm{Dq}$ bzw. LFSE $= 3 \times (-4\,\mathrm{Dq}) + 2 \times (+6\,\mathrm{Dq}) = 0\,\mathrm{Dq}$. Somit führt eine mit fünf Elektronen halbbesetzte (und daher kugelsymmetrische) d-Unterschale im oktaedrischen Ligandenfeld (Entsprechendes gilt für Felder anderer Symmetrie) ähnlich wie eine unbesetzte oder eine mit zehn Elektronen vollbesetzte d-Unterschale zu keiner Stabilisierung (Konsequenz des Energieschwerpunkt-Satzes). Das Ausbleiben einer Stabilisierung bei halbbesetzter d-Schale gilt allerdings nur für den high-spin-Fall. Für low-spin Metallzentren mit fünf d-Elektronen (Besetzung der t_{2g}-Zustände gemäß Abb. 20.30 unter Spinpaarung; t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration) ergibt sich nämlich die Stabilisierungsenergie im oktaedrischen Ligandenfeld zu LFSE $= 5 \times (-4\,\mathrm{Dq}) + 2P = -20\,\mathrm{Dq} + 2P$ (da der Übergang vom ligandenfreien Ion mit fünf ungepaarten Elektronen zum low-spin d^5-Ion (ein ungepaartes Elektron) mit 2 Elektronenpaarungen verbunden ist, muss die aufzubringende Spinpaarungsenergie P[11] 2-mal berücksichtigt werden).

Eine Übersicht der sich für high- und low-spin Metallzentren mit einem bis zehn äußeren d-Elektronen in oktaedrischen oder tetraedrischen Feldern ergebenden Ligandenfeldstabilisie-

Tab. 20.9 Ligandenfeldstabilisierungsenergie (LFSE) und Jahn-Teller-Effekt[a] für high-spin und low-spin Metall-Zentren in oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern ($\Delta_o \equiv 10\,Dq$)

d^n	Oktaedrisches Ligandenfeld[a]				Tetraedrisches Ligandenfeld[a]			
	Konf.[b] schwaches Feld	LFSE Δ_o starkes Feld			Konf.[b] schwaches Feld	LFSE Δ_t starkes Feld[c]		
d^0	(0)	0 Dq			(0)	0 Dq		
d^1	$\underline{t_{2g}^1}$ (1)	−4 Dq			$\underline{e^1}$ (1)	−2.67 Dq		
d^2	$\underline{t_{2g}^2}$ (2)	−8 Dq			e^2 (2)	−5.34 Dq		
d^3	$\underline{t_{2g}^3}$ (3)	−12 Dq			$\underline{e^2t_2^1}$ (3)	−3.56 Dq	e^3 (1)	$-8.01\,Dq + P$
d^4	$\underline{\mathbf{t_{2g}^3 e_g^1}}$ (4)	−6 Dq	$\underline{t_{2g}^4}$ (2)	$-16\,Dq + P$	$\underline{e^2t_2^2}$ (4)	−1.78 Dq	e^4 (0)	$-10.68\,Dq + 2P$
d^5	$t_{2g}^3 e_g^2$ (5)	0 Dq	$\underline{t_{2g}^5}$ (1)	$-20\,Dq + 2P$	$e^2t_2^3$ (5)	0 Dq	$\underline{e^4t_2^1}$ (1)	$-8.90\,Dq + 2P$
d^6	$\underline{t_{2g}^4 e_g^2}$ (4)	−4 Dq	t_{2g}^6 (0)	$-24\,Dq + 2P$	$\underline{e^3t_2^3}$ (4)	−2.67 Dq	$\underline{e^4t_2^2}$ (2)	$-7.12\,Dq + 2P$
d^7	$\underline{t_{2g}^5 e_g^2}$ (3)	−8 Dq	$\underline{\mathbf{t_{2g}^6 e_g^1}}$ (1)	$-18\,Dq + P$	$e^4t_2^3$ (3)	−5.34 Dq		
d^8	$t_{2g}^6 e_g^2$ (2)	−12 Dq			$\underline{e^4t_2^4}$ (2)	−3.56 Dq		
d^9	$\underline{\mathbf{t_{2g}^6 e_g^3}}$ (1)	−6 Dq			$\underline{e^4t_2^5}$ (1)	−1.78 Dq		
d^{10}	$t_{2g}^6 e_g^4$ (0)	0 Dq			$e^4t_2^6$ (0)	0 Dq		

a Im Falle der unterstrichenen Elektronenkonfigurationen sind Jahn-Teller-Verzerrungen zu erwarten (Normaldruck = schwacher, Fettdruck = starker Jahn-Teller-Effekt).
b In Klammern hinter der Elektronenkonfiguration (Konf.) die Anzahl ungepaarter Elektronen.
c Tetraedrische low-spin-Komplexe wurden bisher nicht aufgefunden.

rungsenergien liefert die Tab. 20.9. Unter gewissen Voraussetzungen (z. B. bei den in Tab. 20.9 unterstrichenen Elektronenkonfigurationen) kann bei Komplexzentren zusätzlich zur besprochenen Ligandenfeldstabilisierung noch eine »Jahn-Teller-Stabilisierung« wirksam werden, deren Ursache weiter unten (S. 1608) diskutiert werden soll. Der Beitrag der »Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie« zur LFSE ist aber prozentual klein (fett ausgeführte Konfigurationen in Tab. 20.9) bis vernachlässigbar klein. Nachfolgend sollen die Auswirkungen der LFSE auf die Stabilität und die Struktur der Komplexe besprochen werden.

LFSE und Komplexstabilität

Trägt man die im Zuge des Prozesses

$$M^{2+}(g) + 6\,H_2O(fl) \longrightarrow [M(H_2O)_6]^{2+}(aq)$$

(Überführung gasförmiger Ionen M^{2+} in high-spin-Aquakomplexe) im Falle zweiwertiger Metalle der ersten Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}) freigesetzten Hydratationsenthalpien $\Delta H_{Hydr.}$ (S. 593) in Abhängigkeit von der Anzahl der Metall-d-Elektronen auf, so ergibt sich der in Abb. 20.34 dargestellte, doppelhöckerige Kurvenverlauf. Läge keine LFSE vor, so sollten die Hydratationsenthalpien der M^{2+}-Ionen mit wachsender d-Elektronenzahl wegen der in gleicher Richtung abnehmenden Ionenradien (wachsenden Kernladung) näherungsweise auf einer ansteigenden Geraden liegen (gestrichelt in Abb. 20.34). Dies ist für $\Delta H_{Hydr.}$ der Ionen $Ca^{2+}(d^0)$, Mn^{2+}(high-spin-d^5) und $Zn^{2+}(d^{10})$, für die man keine LFSE erwartet, in der Tat der Fall, während $\Delta H_{Hydr.}$ der übrigen, LFSE-liefernden Ionen oberhalb dieser Geraden liegen. Entsprechend den aus Tab. 20.10 hervorgehenden Stabilisierungsenergien für high-spin-Metallzentren im oktaedrischen Ligandenfeld ist die Erhöhung der Hydratationsenthalpie im Falle von $V^{2+}(d^3)$ und $Ni^{2+}(d^8)$ besonders groß. Nach Abzug der zu erwartenden, nur einen kleineren Teil (ca. 5–10 %; vgl. S. 1603) der gesamten Hydratationsenergie ausmachenden LFSE liegen die auf diese Weise korrigierten Werte von $\Delta H_{Hydr.}$ (offene Kreise in Abb. 20.34) in recht guter Näherung auf der gestrichelten Geraden. Dieser Sachverhalt spricht für die Gültigkeit der ligandenfeldtheoretischen Vorstellungen.

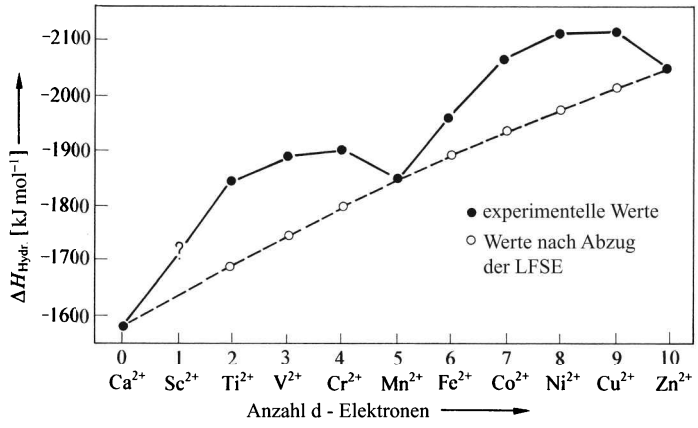


Abb. 20.34 Hydratationsenthalpien zweiwertiger Metallionen der 1. Übergangsreihe (einschließlich Ca^{2+}).

In analoger Weise wie die Hydratationsenthalpien nehmen die Stabilitätskonstanten (S. 1563) von Komplexen der zweiwertigen (high-spin) Ionen Mn^{2+} bis Zn^{2+} mit sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Liganden wie folgt zu oder ab: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} > Cu^{2+}$. Hiermit findet die auf S. 1566 vorgestellte Irving-Williams-Reihe ihre Erklärung. Höckerige Kurvenzüge wie die in Abb. 20.34 wiedergegebenen findet man auch für die Gitterenergien (S. 131) der Halogenide MX_2 von zweiwertigen (high-spin) Metallen der 1. Übergangsperiode (einschließlich CaX_2). Die Abweichungen der gefundenen von den berechneten Gitterenergien (letztere sollten auf einer ansteigenden Geraden liegen) gehen wieder auf die LFSE zurück; sie wurden zum Teil umgekehrt zur Bestimmung von $\Delta_o = 10\,Dq$ genutzt.

Die Ligandenfeldstabilisierungsenergien vermögen nicht nur Komplex-Stabilitäten und -Labilitäten zu erklären (vgl. S. 1602, 1629), sondern sie beeinflussen – neben anderen Faktoren (z. B. Entropieeffekte, S. 1569) – wesentlich die Redoxstabilitäten der Komplexe. So wächst etwa die Reduktionskraft oktaedrischer high-spin-Komplexe des zweiwertigen Cobalts (sieben d-Elektronen; Übergang zu oktaedrischen low-spin-Komplexen des dreiwertigen Cobalts mit sechs d-Elektronen) mit wachsender Stärke des durch die 6 Liganden L erzeugten Feldes (z. B. $E^\circ = +1.84$, +0.10 bzw. −0.83 V für L = H_2O, NH_3 bzw. CN^-). Ursache hierfür ist u. a. der mit zunehmender d-Orbitalenergieaufspaltung in zunehmend starken oktaedrischen Ligandenfeldern wachsende Gewinn an LFSE beim Übergang von high-spin-Co^{II} (−8 Dq laut Tab. 20.10) zu low-spin-Co^{III} (−24 Dq); die aufzuwendende Energie P^{11} für eine Spinpaarung beim Übergang high-spin-d^7 ⟶ low-spin-d^6 ist von der Stärke des Ligandenfeldes weniger abhängig und in jedem Redoxfalle vergleichbar groß.

LFSE und Komplexstruktur

Oktaedrische/tetraedrische Komplexe. Die relative Stabilität der oktaedrischen und tetraedrischen Koordination wird durch Faktoren wie die elektrostatische Anziehung zwischen den Komplexzentren und Liganden sowie die elektrostatische und sterische Abstoßung innerhalb der Ligandensphäre beeinflusst (vgl. S. 1594). Große, hochgeladene Metallionen und kleine, niedrig geladene Liganden führen zu einer Stabilisierung der oktaedrischen Koordination (das Umgekehrte gilt für die tetraedrische Koordination). Vielfach sind jedoch die Stabilitäten beider Koordinationsarten von vergleichbarer Größenordnung, sodass auch ein kleiner Effekt wie die LFSE die Präferenz eines Metallions für die oktaedrische oder tetraedrische Ligandenanordnung mitbestimmt. Wie der Tab. 20.10 entnommen werden kann, in welcher u. a. die Differenzen der LFSE für das oktaedrische und tetraedrische Ligandenfeld (Oktaederplatzstabilisierungsenergien, »OPSE«) wiedergegeben sind, begünstigt die Ligandenfeldstabilisierung eine oktaedrische

Tab. 20.10 Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie Δ LFSE von oktaedrischen und tetraedrischen, von quadratischen und tetraedrischen sowie von quadratischen und oktaedrischen Komplexen in schwachen und starken Ligandenfeldern

Strukturänderung			Spinübergang			Δ LFSE [Dq-Einheiten][a,b,c]										
						d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Tetra-		Okta-	high	→	high					−4.2	0	−1.3	−2.7			
	→[b]					0	−1.3	−2.8	−8.5					−8.5	−4.2	0
eder		eder	high	→	low[c]					−14.2	−20.0	−21.3	−12.7			
Tetra-		Qua-	high	→	high						0	−2.5	−4.9	−11.0		
	→					0	−2.5	−4.9	−11.3	−10.5					−10.5	0
eder		drat	high	→	low[c]						−17.4	−19.9	−21.5	−21.0		
Okta-		Qua-	high	→	high					−6.3	0	−1.1	−2.3	−2.6		
	→					0	−1.1	−2.3	−2.6						−4.5	0
eder		drat	low	→	low[c]					+3.7	+2.6	+1.4	−8.8	−12.6		

a Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Tab. 20.9 und Abb. 20.32; für weitere Δ LFSE-Werte vgl. Tab. 20.14, S. 1629.

b Δ LFSE (Tetraeder ⟶ Oktaeder) = OPSE (Oktaederplatzstabilisierungsenergie). Vgl. Anm.[12].

c Im Falle der Übergänge high-spin → low-spin und low-spin → low-spin sind noch Spinpaarungsenergien P zu berücksichtigen[11], z. B. für den Wechsel Tetraeder ⟶ Oktaeder: $+P$ bei d^4 und d^7, $+2P$ bei d^5 und d^6.

Koordination der Metallionen im Falle jeder Elektronenkonfiguration – mit Ausnahme von d^0, high-spin-d^5, d^{10} (OPSE = 0) – mehr oder weniger stark[12].

Gibt man zwei- oder dreiwertigen high-spin-Metallen der 1. Übergangsperiode die Möglichkeit, in Cl^--haltigen Salzschmelzen Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer Cl^--Begrenzung frei zu wählen, so bevorzugt das Ion Cr^{3+} (drei d-Elektronen) aufgrund seiner hohen, dreifachen Ladung und zugleich hohen OPSE ausschließlich Oktaederplätze, während die ebenfalls dreiwertigen Ionen Ti^{3+} und V^{3+} (ein und zwei d-Elektronen) wegen ihrer geringeren OPSE und das Ion V^{2+} (drei d-Elektronen, OPSE wie im Falle von Cr^{3+} hoch) wegen der geringeren Ionenladung sowohl oktaedrische als auch tetraedrische Lücken besetzen. Die Ionen Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+} (fünf, sechs, sieben d-Elektronen) bevorzugen schließlich aufgrund ihrer niedrigen, zweifachen Ladung und kleinen OPSE ausschließlich Tetraederplätze. Aus gleichem Grunde sind von letzteren Ionen viele tetraedrische Komplexe mit größeren anionischen Liganden bekannt, während Cr^{3+} in der Regel oktaedrische Komplexe bildet. Entsprechendes gilt – und zwar wegen der sehr hohen OPSE in verstärktem Maße – für low-spin-Komplexe des Ions Co^{3+} (sechs d-Elektronen).

Im Sinne der Ausführungen auf S. 1357 bestehen Spinelle MM'_2O_4 aus einer kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen, in welcher die zwei- und dreiwertigen Metallionen (high-spin bis auf Co^{3+}) wahlweise Lücken mit oktaedrischer oder tetraedrischer O^{2-}-Begrenzung besetzen können. Der energieärmste Zustand liegt dann vor, wenn die Metallionen die Hälfte der Oktaeder- und ein Achtel der Tetraederplätze einnehmen, wobei normalerweise – wie z. B. im Falle von $MgAl_2O_4$ – die niedriger geladenen Ionen M^{2+} die tetraedrische und die höher geladenen Ionen M^{3+} die oktaedrische O^{2-}-Koordination bevorzugen (»normale Spinelle« $M^{II}(M^{III}M^{III})O_4$. In bestimmten Fällen kann jedoch eine hohe OPSE der zweiwertigen Metallionen bei vergleichsweise niedriger OPSE der dreiwertigen Ionen zu einem Austausch der Hälfte der oktaedrisch koordinierten M^{3+}- gegen M^{2+}-Ionen führen (»inverse Spinelle« $M^{III}(M^{II}M^{III})O_4$, z. B. $NiFe_2O_4 = Fe^{III}(Ni^{II}Fe^{III})O_4$ und $Fe_3O_4 = Fe^{III}(Fe^{II}Fe^{III})O_4$: keine OPSE für high-spin $Fe^{3+}(d^5)$, hohe bzw. bescheidenere OPSE für high-spin-$Ni^{2+}(d^8)$ und high-spin-$Fe^{2+}(d^6)$ von ca. −95 bzw. −16 kJ mol^{-1}; vgl. Tab. 20.10, Anm. c). Spinelle mit hoher OPSE der dreiwertigen Ionen liegen andererseits in der Normalstruktur vor (z. B. $M^{II}Cr_2O_4$, Mn_3O_4, Co_3O_4: OPSE für

[12] OPSE [kJ mol^{-1}] für $[M(H_2O)_6]^{n+}$: M = $Ti^{3+}(d^1)$: −32; $V^{3+}(d^2)$: −55; $V^{2+}(d^3)$: −132; $Cr^{3+}(d^3)$: −195; $Cr^{2+}(d^4)$: −71; $Mn^{3+}(d^4)$: −106; $Mn^{2+}/Fe^{3+}(d^5)$: 0; $Fe^{2+}(d^6)$: −16; Co^{3+}(low-spin-d^6): −81; $Co^{2+}(d^7)$: −9; $Ni^{2+}(d^8)$: −95; $Cu^{2+}(d^9)$: −65; $Zn^{2+}(d^{10})$: 0.

high-spin $Cr^{3+}(d^3)$, high-spin-$Mn^{3+}(d^4)$ und low-spin-$Co^{3+}(d^6)$ ca. −195, −106, −81 kJ mol^{-1}; vgl. Tab. 20.9, Anm. c).

Innerhalb einer Übergangsperiode sollte der Ionenradius gleichgeladener Metalle zunehmender Ordnungszahl bei ausschließlicher Wirkung der (wachsenden) Kernladung stetig abnehmen. Die Besetzung von e_g-Zuständen, die direkt auf die oktaedrisch ausgerichteten Liganden gerichtet sind, mit Elektronen kann eine gleichgroße Abstoßung aller Liganden, d. h. ein »Aufblähen« des Ligandenoktaeders bewirken, wogegen die Besetzung von t_{2g}-Zuständen, die zwischen die Liganden weisen, mit Elektronen umgekehrt dessen »Schrumpfung« zur Folge haben. Trägt man demgemäß die M^{2+}-Radien von Metallen der ersten Übergangsperiode einschließlich Calcium gegen die d-Elektronenzahl auf (mittlere Radien bei Ionen mit Jahn-Teller-Verzerrung, vgl. S. 1608), so liegen zwar die Radien von Ca^{2+} (d^0; 1.14 Å), high-spin-Mn^{2+} (d^5; 0.97 Å) und Zn^{2+} (d^{10}; 0.88 Å) auf einer nach unten geneigten Kurve (vgl. Abb. 19.4, S. 1547; nicht eingezeichnet), die Radien der übrigen Ionen aber mehr oder weniger darunter. Die Abweichungen nehmen in Richtung Sc^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+} zu, dann im high-spin-Fall in Richtung Cr^{2+}, Mn^{2+} /Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} /Cu^{2+}, Zn^{2+} zu/ab/zu (Besetzung der e_g-Orbitale mit 1, 2/der t_{2g}-Orbitale mit 4, 5, 6/der e_g-Orbitale mit 3, 4 Elektronen) und im low-spin-Fall in Richtung Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}/Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} zu/ab (Besetzung der t_{2g}-Orbitale mit 4, 5, 6/der e_g-Orbitale mit 1, 2, 3, 4 Elektronen; vgl. Abb. 20.30). Entsprechendes gilt für die Radien der dreiwertigen Übergangsmetalle (Abnahme der Radienabweichungen beim Übergang von high-spin-d^3 ⟶ d^4, high-spin-d^8 ⟶ d^9, low spin-d^6 ⟶ d^7).

Tetraedrische/quadratische Komplexe. Weniger leicht als im Falle oktaedrischer und tetraedrischer Koordination lässt sich der LFSE-Unterschied im Falle der tetraedrischen und der – vom elektrostatischen Standpunkt energetisch benachteiligten – quadratischen Koordination abschätzen. Die – verglichen mit der Energieaufspaltung im tetraedrischen Ligandenfeld (Abb. 20.31) – hohe d-Orbitalenergieaufspaltung im quadratischen Ligandenfeld (Abb. 20.32) deutet allerdings auf die Möglichkeit einer ligandenfeldbedingten Stabilisierung beim Übergang vom tetraedrischen Ligandenfeld (high-spin) zum quadratischen (high-spin oder low-spin). Tatsächlich ist, wie aus Tab. 20.10 hervorgeht, ΔLFSE (Tetraeder ⟶ Quadrat; »Quadratplatzstabilisierungsenergie«) teils null ($d^{0,10}$, high-spin-d^5) bis klein ($d^{1,2}$, high-spin-$d^{6,7}$), teils mittel ($d^{3,4,9}$, high-spin-d^8) bis groß (low-spin-$d^{5,6,7,8}$). Als Folge hiervon sind z. B. high-spin-Komplexe des Typs $[MCl_4]^{n-}$ mit M = $Ti^{4+}(d^0)$, $Mn^{2+}(d^5)$, $Fe^{3+}(d^5)$, $Fe^{2+}(d^6)$ und $Zn^{2+}(d^{10})$ regulär tetraedrisch, solche mit M = $Ni^{2+}(d^8)$ und $Cu^{2+}(d^9)$ in Richtung quadratischer Koordination verzerrt-tetraedrisch strukturiert ($CuCl_4^{2-}$ kann bei geeigneten Gegenionen sogar regulär-quadratisch gebaut sein). Die low-spin-Komplexe $[MCl_4]^{n-}$ mit M = Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+} (jeweils d^8) sowie z. B. die low-spin-Verbindungen $[M(CN)_4]^{2-}$ mit M = $Co^{2+}(d^7)$ und Ni^{2+}/Pd^{2+}/$Pt^{2+}(d^8)$ haben quadratisch-planaren Bau (vgl. hierzu nachfolgenden Abschnitt).

Oktaedrische/quadratische Komplexe. Die oktaedrische Koordination ist aus elektrostatischen Gründen stabiler als die quadratische. Auch hinsichtlich der LFSE ist letztere nicht stark bevorzugt. Vergleichsweise günstig liegen die Verhältnisse nur im Falle der Bildung quadratischer low-spin-Komplexe aus vergleichbaren oktaedrischen low-spin-Komplexen, falls die Komplexzentren acht d-Elektronen aufweisen (vgl. Tab. 20.10). Dementsprechend sind von Co/Rh/Ir(I), Ni/Pd/Pt(II) und Cu/Ag/Au(III) eine Reihe diamagnetischer, quadratisch-planar gebauter Komplexe ML_4 bekannt (S. 1574), wobei die Tendenz zur Bildung der quadratischen Koordination innerhalb der Elementgruppen von oben nach unten (also mit wachsender d-Orbitalenenergieaufspaltung) steigt. Demgemäß bildet $[Ni(en)_2]Cl_2$ in Donorlösungsmitteln wie Pyridin oktaedrisch gebaute Komplex-Kationen $[Ni(en)_2D_2]^{2+}$, während die homologen Komplexe $[Pd(en)_2]Cl_2$ und $[Pt(en)_2]Cl_2$ quadratisch strukturierte Kationen $[M(en)_2]^{2+}$ enthalten. Bereits durch gelindes Erhitzen lassen sich aber paramagnetische Salze des Typs $[Ni(en)_2D_2]^{2+}2\,X^-$ in diamagnetische Verbindungen $[Ni(en)_2]^{2+}2\,X^-$ (Lifschitz'sche Salze, S. 2034) umwandeln. Andererseits wächst die Tendenz der Elemente zur Bildung quadratisch-planarer d^8-Komple-

xe innerhalb einer Periode von links nach rechts. Low-spin-d^8-Komplexe mit Fe/Ru/Os(0), Mn/Te/Re(−I), Cr/Mo/W(−II) sind deshalb nicht mehr quadratisch-planar, sondern weisen Fünffachkoordination auf.

Statt eines vollständigen Übergangs in einen quadratischen Komplex beobachtet man, wie weiter unten gezeigt wird, unter bestimmten Voraussetzungen (Jahn-Teller-Effekt) auch einen Übergang der oktaedrischen Koordination in eine quadratisch-bipyramidale (tetragonale) Koordination.

Oktaedrische/pyramidale Komplexe. Aufgrund der sich berechnenden Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie ist die quadratische Ligandenpyramide vergleichbar stabil (d^0, high-spin-d^5, d^{10}), oder etwas stabiler als die trigonale Ligandenbipyramide (vgl. Abb. 20.33). Rein elektrostatische Energiebetrachtungen führen zum entgegengesetzten Ergebnis. Bezüglich ΔLFSE (Oktaeder ⟶ quadratische Pyramide bzw. pentagonale Bipyramide) vgl. Tab. 20.14.

Jahn-Teller-Effekt und Komplexverzerrungen

Der von H. A. Jahn und E. Teller im Jahre 1937 entdeckte und interpretierte, als »Jahn-Teller-Effekt« bezeichnete Effekt lässt sich dann beobachten, wenn die weiter oben besprochene Ligandenfeldaufspaltung der fünf d-Orbitale wie im Falle oktaedrischer oder tetraedrischer Ligandenfelder zu Gruppen von d-Zuständen führt, die entartet sind (vgl. Abb. 20.29, Abb. 20.31), und wenn darüber hinaus eine dieser Gruppen mit Elektronen weder halb noch ganz besetzt ist. Das Jahn-Teller-Theorem lautet exakt: »Jedes nicht-lineare Molekülsystem ist in einem entarteten elektronischen Zustand instabil und spaltet den entarteten Zustand durch Erniedrigung der Symmetrie energetisch auf.«

Als Beispiel sei ein high-spin-Metallzentrum mit vier d-Elektronen betrachtet ($t_{2g}^3e_g^1$-Elektronenkonfiguration, vgl. Abb. 20.30). Das vierte d-Elektron kann hier wahlweise das $d_{x^2-y^2}$ oder das energiegleiche d_{z^2}-Orbital besetzen. In ersterem Falle werden durch das betreffende Elektron die in der *xy*-Ebene angeordneten vier Liganden, in letzterem Falle die beiden auf der z-Achse lokalisierten Liganden abgestoßen. Es kommt zu einer quadratisch-bipyramidalen Verzerrung des Ligandenoktaeders in Richtung eines gestauchten oder gestreckten Ligandenoktaeders. Bei Oktaederstauchung werden die mit der *x*- und *y*-Achse verknüpften Orbitale d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$ energieärmer, die mit der *z*-Achse verbundenen Orbitale d_{xz}, d_{yz} und d_{z^2} energiereicher, bei Oktaederstreckung liegen die Verhältnisse entgegengesetzt (letzteren Fall veranschaulicht die Abb. 20.32 im mittleren Teil). Die Besetzung des energetisch abgesenkten $d_{x^2-y^2}$-Orbitals (gestauchtes Oktaeder) bzw. d_{z^2}-Orbitals (gestrecktes Oktaeder) t_{2g}^3-elektronenkonfigurierter Metallzentren mit einem vierten Elektron führt insgesamt zu einem Energiegewinn. Man bezeichnet diesen mit der Verzerrung oktaedrischer oder anderer Ligandenfelder verbundenen (nicht sehr großen) Gewinn an d-Elektronenenergie als Jahn-Teller-Stabilisierungsenergie.

Das Ergebnis des Jahn-Teller-Effekts lässt sich etwa im Falle gestreckt-oktaedrischer Ligandenfelder auch wie folgt veranschaulichen: Bewegt man die beiden auf der z-Achse lokalisierten Liganden eines oktaedrischen Komplexes in Achsenrichtung vom Komplexzentrum weg, so spalten die entarteten t_{2g}- und e_g-Zustände im Sinne der Abb. 20.32 (Mitte) um δ'- bzw. δ''-Energieeinheiten auf. Und zwar wird hinsichtlich des Energieschwerpunktes der d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-Zustände sowohl das d_{xz}- wie das d_{yz}-Orbital energetisch um den Betrag $\frac{1}{3}\delta'$ abgesenkt, das d_{xy}-Orbital um $\frac{2}{3}\delta'$ angehoben, während sich die Energie des $d_{x^2-y^2}$-Orbitals hinsichtlich des Schwerpunktes der $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}-Orbitale um $\frac{1}{2}\delta''$ erhöht, die Energie des d_{z^2}-Orbitals um $\frac{1}{2}\delta''$ erniedrigt (die Energieschwerpunkte der t_{2g}- und e_g-Zustände sinken gemäß Abb. 20.32 ihrerseits im Zuge der Oktaederstreckung ab). Damit führt der Übergang vom regulären zum gestreckten Oktaederfeld für d^1- und d^2-Metallzentren (d_{xz}^1- bzw. $d_{xz}^1d_{yz}^1$-Elektronenkonfiguration) zu einer Jahn-Teller-Stabilisierung um $-\frac{1}{3}\delta'$ bzw. $-\frac{2}{3}\delta'$, für d^3-Metallzentren ($d_{xz}^1d_{yz}^1d_{xy}^1$-Elektronenkonfiguration) aber zu keiner derartigen Stabilisierung. In analoger Weise ergibt sich für d^4-high-spin- bzw. d^4- oder d^5-low-spin-Komplexe ($d_{xz}^1d_{yz}^1d_{xy}^1d_{z^2}^2$- bzw. $d_{xz}^2d_{yz}^1d_{xy}^1$- bzw. $d_{xz}^2d_{yz}^2d_{xy}^1$-Elektronenkon-

figuration) eine Stabilisierung von $-\frac{1}{2}\delta''$ bzw. $-\frac{1}{3}\delta'$ bzw. $-\frac{1}{3}\delta'$, während d^5-high-spin- oder d^6-low-spin-Komplexe keine derartige Stabilisierungsenergie erbingen usw.

Tatsächlich bleiben die Jahn-Teller-Aufspaltungen δ' und δ'' sehr klein, da der Jahn-Teller-Energiegewinn im Zuge der quadratisch-bipyramidalen Oktaederverzerrung durch den Energieverlust der elektrostatischen Anziehung zwischen Metallzentren und Liganden in gleicher Richtung schon nach geringfügiger Auslenkung kompensiert wird. Strukturelle Auswirkungen des Jahn-Teller-Effekts sind nur bei oktaedrischen – nicht jedoch tetraedrischen – Ligandenfeldern zu erwarten, und dann höchstens bei Besetzung der e_g-Zustände, nicht der t_{2g}-Zustände mit Elektronen ($\delta'' > \delta'$).

Eine Zusammenstellung der Elektronenkonfigurationen, für die bei oktaedrischen und tetraedrischen Ligandenfeldern Jahn-Teller-Stabilisierungen denkbar oder ausgeschlossen sind, gibt die Tab. 20.9 wieder. Allerdings lässt sich weder eine Aussage über die Richtung der Verzerrungen (Bildung gestauchter oder gestreckter Oktaeder), noch über deren absolute Größe machen. Beobachtet werden Jahn-Teller-Verzerrungen bei Komplexen im Grundzustand bei high-spin-d^4, low-spin-d^7- und insbesondere d^9-Metallzentren. So weisen etwa Komplexe mit der Koordinationszahl 6 des zweiwertigen Kupfers Cu^{2+} (neun d-Elektronen) teils einen gestreckt-oktaedrischen (z. B. $Cu(NH_3)_6^{2+}$, $Cu(NO_2)_6^{4-}$ mit bestimmten Gegenionen), teils einen gestaucht-oktaedrischen (z. B. $Cu(NO_2)_6^{4-}$ mit bestimmten Gegenionen) oder einen zwischen gestreckt- und gestaucht-oktaedrisch fluktuierenden Bau auf (z. B. $Cu(py')_6^{2+}$ mit py′ = Pyridinoxid). In entsprechender Weise kennt man einige sechszählige high-spin-Komplexe des zweiwertigen Chroms Cr^{2+} und dreiwertigen Mangans Mn^{3+} (jeweils vier d-Elektronen) mit quadratisch-bipyramidaler Ligandensphäre, wogegen zweiwertiges Cobalt Co^{2+} (sieben d-Elektronen) in der Regel keine low-spin-Komplexe bildet (vgl. S. 1599), welche für einen Jahn-Teller-Effekt Voraussetzung wären (der Cyanid-Komplex enthält zwar low-spin-Co^{2+}, hat aber die Zusammensetzung $Co(CN)_5^{3-}$).

2.2.3 Energieaufspaltung von Termen im Ligandenfeld. Optisches Verhalten der Komplexe

Farbe von Komplexen

Neben Struktur, Stabilität und Magnetismus stellt die Farbe eine besonders auffallende Eigenschaft der Komplexe dar (vgl. Tab. 20.1). Sie beruht darauf, dass die Verbindungen der Nebengruppenelemente anders als die überwiegend farblosen (im nicht-sichtbaren ultravioletten Bereich absorbierenden) Verbindungen der Hauptgruppenelemente vielfach sichtbares Licht zu absorbieren vermögen. Die absorbierte Lichtenergie dient, wie auf S. 1596 bereits angedeutet wurde, (i) zur Überführung eines d-Elektrons des Koordinationszentrums vom energieärmeren in einen energiereicheren d-Zustand (»d→d-Übergang«; die f→f-Übergänge der Lanthanoid- bzw. Actinoid-Komplexe liegen wegen der geringeren energetischen Aufspaltung der f-Zustände im Ligandenfeld – anders als die »sichtbaren« d→d-Übergänge im »nicht-sichtbaren« infraroten Bereich), (ii) zur Überführung eines Elektrons vom Komplexzentrums zum Liganden bzw. vom Liganden zum Zentralmetall (»Charge-Transfer-(CT-) Übergang«), (iii) zur Überführung eines Ligandenelektrons in einen energiereichen Ligandenzustand (»Innerligand-Übergang«).

Beispielsweise beruht die violette Farbe des Ions $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, in welchem die d-Orbitale von »dreiwertigem Titan« $Ti^{3+}(d^1)$ durch das oktaedrische Ligandenfeld in energieärmere t_{2g}- und energiereichere e_g-Zustände aufgespalten sind (S. 1596), auf dem Übergang des d-Elektrons vom t_{2g}- in den e_g-Zustand. Dass im UV-Spektrum (Abb. 20.35) tatsächlich zwei Banden, ν' und ν'', im sichtbaren Bereich erscheinen (eine Bande ist nur als Schulter angedeutet), ist eine Folge des Jahn-Teller-Effekts (S. 1608), der eine geringfügige energetische Aufspaltung des e_g-Zustands bedingt (Abb. 20.32), sodass das d-Elektron aus dem Grundzustand nach Lichtabsorption entweder in das d_{z^2}- oder das hiervon energieverschiedene $d_{x^2-y^2}$-Orbital übergehen kann.

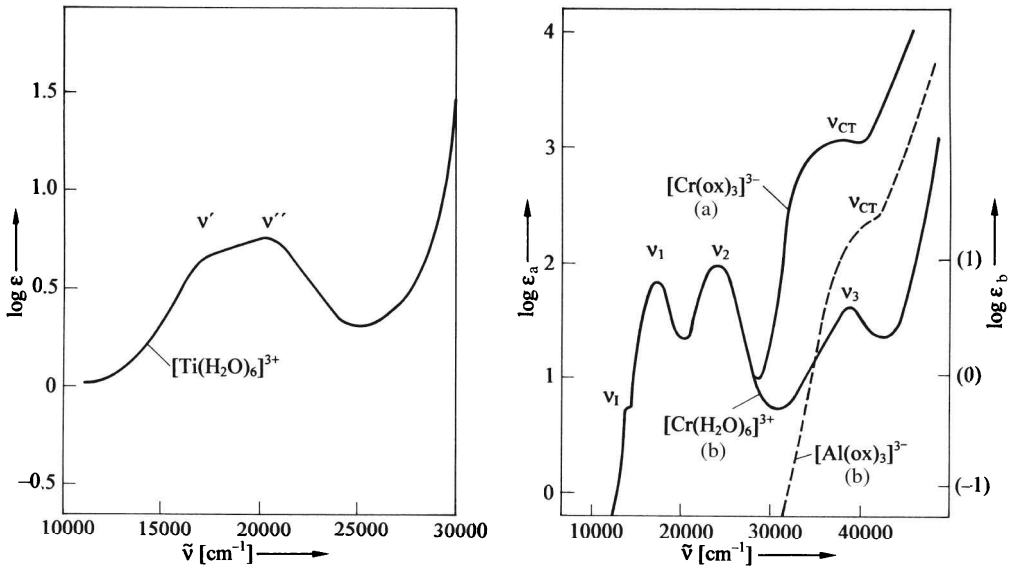


Abb. 20.35 UV-Spektren von $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (ν', ν''), $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$/$[Cr(ox)_3]^{3-}$ (ν_I, ν_1, ν_2, ν_{CT}; Index I von Interkombination, S. 1612) und $[Al(ox)_3]^{3-}$ (ν_{CT}, gestrichelte Linie) in wässriger Lösung ($\log \varepsilon$ ohne Klammern).

Zu mehreren Absorptionsbanden führt auch die Lichtabsorption bei oktaedrischen Komplexen der violetten Ionen $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (Abb. 20.35); sie gehen auf d→d-Elektronenübergänge »dreiwertigen Chroms« $Cr^{3+}(d^3)$ zwischen dem t_{2g}- und e_g-Zustand sowie – gegebenenfalls – auf CT-Absorptionen zurück.

Die Zuordnung der Absorptionsbanden zu d→d-Übergängen (»Zentralionenbanden«), zu CT-Übergängen (»Charge-Transfer-Banden«) oder zu – hier nicht diskutierten – Innerligand-Übergängen (»Ligandenbanden«) lässt sich über den Wellenzahlenbereich und über die Intensitäten der Banden treffen: d→d-Übergänge beobachtet man in der Regel als sehr schwache bis mittel schwache Absorptionen ($\log \varepsilon = 0$–3) im längerwelligen Spektralbereich ($\nu_{max} = 10\,000$–$40\,000\,cm^{-1}$; $\lambda_{max} = 1000$–$250\,nm$), CT-Übergänge als mittel bis sehr intensive Banden ($log\varepsilon = 3$–5) im kürzerwelligen Teil des Spektrums ($\nu_{max} => 30\,000\,cm^{-1}$; $\lambda_{max} < 350\,nm$). Zum Beispiel erscheinen in den Absorptionsspektren von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Cr(ox)_3]^{3-}$ (Abb. 20.35) jeweils vier sehr schwache bis schwache, auf d→d-Übergänge zurückgehende Banden ν_I, ν_1, ν_2, ν_3 unter denen ν_I nur als Schulter erscheint und ν_3 im Falle von $[Cr(ox)_3]^{3-}$ nicht beobachtbar ist, weil die Absorption von einer intensiven CT-Bande verdeckt wird (in $[Al(ox)_3]^{3-}$ fehlen d-Elektronen und demgemäß auch die Absorptionsbanden ν_I, ν_1, ν_2, ν_3, während die auf einem Elektronenübergang vom Liganden zum Komplexzentrum beruhende CT-Bande erwartungsgemäß erscheint).

Die unterschiedlichen molaren Extinktionen der Absorptionsbanden beruhen darauf, dass der Elektronenübergang zwischen zwei Zuständen unter bestimmten, in Auswahlregeln wie den folgenden zum Ausdruck gebrachten Zusammenhängen mehr oder weniger stark eingeschränkt ist:

(i) In Komplexen mit einem Symmetriezentrum sind nur Übergänge zwischen Zuständen unterschiedlicher Parität erlaubt und mithin alle d→d-Übergänge verboten (»Regel von Laporte«, »Paritätsverbot«)[13]. Tatsächlich wird das Laporte-Verbot bei Komplexen mit Inversionszentren

[13] Ein durch eine Wellenfunktion ψ charakterisierter Zustand hat die Parität g (von gerade) bzw. u (von ungerade), wenn Funktionswerte an den Stellen x,y,z und $-x,-y,-z$ gleich bzw. entgegengesetzt sind: $\psi(x,y,z) = +\psi(-x,-y,-z)$ bzw. $-\psi(-x,-y,-z)$. Die s- und d-Orbitale zählen zu ersterem, die p- und f-Orbitale zu letzterem Typ (vgl. Abb. 10.22).

(z. B. oktaedrische Koordinationsverbindungen) wegen interelektronischer Wechselbeziehungen und Ligandenbewegungen (Komplexschwingungen) durchbrochen, doch bleiben die Intensitäten der d→d-Übergänge klein und unterscheiden sich damit von den hohen Intensitäten der ohne Einschränkung erlaubten CT-Übergänge bzw. auch von den mittleren Intensitäten der d→d-Übergänge bei Komplexen ohne Inversionszentrum (z. B. tetraedrische Koordinationsverbindungen).

(ii) Jeder Übergang, bei dem sich der Gesamtspin der Komplexe ändert, ist verboten (»Interkombinationsverbot«). Dementsprechend sind bei den high-spin-Komplexen von d^5-Ionen alle denkbaren d→d-Übergänge verboten, da solche Übergänge zu einer Spinpaarung führen müssten (vgl. Abb. 20.30, S. 1597). Die d→d-Übergänge von oktaedrisch koordiniertem »zweiwertigem Mangan« Mn^{2+} (d^5) oder »dreiwertigem Eisen« Fe^{3+} (d^5) im high-spin-Zustand, für welche sowohl das Paritäts- als auch das strengere Interkombinationsverbot gilt, führen demgemäß zu äußerst schwachen Zentralionenbanden; die betreffenden Komplexe erscheinen – falls CT- oder Innerligandenbanden fehlen – fast farblos.

d→d-Übergänge

Allgemeines. Den bisherigen, mehr »qualitativen« Betrachtungen von Struktur, Stabilität, Magnetismus und Farbe der Komplexe im Rahmen der Ligandenfeld-Theorie lag das Einelektronen-Modell (S. 98) zugrunde. Es gilt streng genommen nur im Falle sehr starker, real nie erreichbarer Ligandenfelder, für welche eine quantenmechanische Wechselbeziehung zwischen den einzelnen d-Elektronen verschwindet. Eine »quantitative« Deutung der Zentralionenbanden von Komplexen kann jedoch nur über ein Mehrelektronen-Modell (S. 103) erfolgen und erfordert eine Berücksichtigung der Elektron-Elektron-Wechselbeziehungen. Man kann hierzu entweder von den – durch das Ligandenfeld hervorgerufenen – »Einzelelektronen-d-Zuständen« ausgehen (vgl. Abb. 20.29–20.33) und nachträglich Spin- und Bahnwechselwirkungen der d-Elektronen berücksichtigen (»Methode des starken Feldes«), oder man kann – was letztendlich zum gleichen Ergebnis führt – zunächst Spin- und Bahnwechselwirkungen der d-Elektronen einschalten und mithin von Mehrelektronenzuständen (»Termen«, vgl. S. 103) der Übergangsmetallkomplexzentren ausgehen und anschließend die Energieaufspaltung der Terme im Ligandenfeld studieren (»Methode des schwachen Feldes«). Letzteres Vorgehen sei nachfolgend anhand oktaedrisch- und tetraedrisch-strukturierter Komplexe erläutert.

Art der Termenaufspaltung im Ligandenfeld und Zahl der d→d-Übergänge. Ein oktaedrisches Ligandenfeld, welches eine d-Orbital-Energieaufspaltung in t_{2g}- und e_g-Zustände bedingt (Abb. 20.29), ermöglicht im Falle von d^1-Komplexzentren zwei Einelektronenzustände mit den Konfigurationen $t_{2g}^1 e_g^0$ (energieärmer) und $t_{2g}^0 e_g^1$ (energiereicher). Da bei Vorliegen nur eines d-Elektrons in der fünffach energieentarteten d-Nebenschale (fünf d-Orbitale) die d-Elektronenwechselwirkung naturgemäß entfällt, muss die Energieaufspaltung des fünffachbahnentarteten ^{2}D-Terms, der als »Russell-Saunders-(RS-)Grundterm« den energieärmsten Zustand einer d^1-Konfiguration charakterisiert (vgl. Tab. 5.6), ebenfalls zu zwei Komponenten (»RS-Spaltermen«) führen, nämlich zu einem $^2T_{2g}$-Spaltterm (= $t_{2g}^1 e_g^0$-Konfiguration) und einem ^2E_g-Spaltterm (= $t_{2g}^0 e_g^1$-Konfiguration). Anders als im Falle der fünf d-Orbitale bewirkt ein oktaedrisches Feld keine Energieaufspaltung der drei p-Orbitale (T_{1u}-Zustände im oktaedrischen Feld), während die sieben f-Orbitale im oktaedrischen Feld in einen nicht-entarteten A_{2u}-, einen dreifachentarteten T_{2u}- und einen dreifach entarteten T_{1u}-Zustand aufspalten. Somit erwartet man bei oktaedrischen p^1-Komplexzentren nur einen, bei oktaedrischen f^1-Zentren aber drei Einelektronen-Zustände und demgemäß einen bzw. drei Mehrelektronen-Zustände ($^2T_{2u}$-Term bzw. $^2A_{2u}$-, $^2T_{2u}$-, $^2T_{1u}$-Spaltterme). In Tab. 20.11 sind alle möglichen Aufspaltungen der Terme freier Atome und Ionen in Spaltterme zusammengestellt; sie gelten nicht nur für die Grundterme, sondern auch für entsprechende Terme angeregter Elektronenzustände von Atomen und Ionen; sie gelten zudem nicht nur für das Oktaederfeld, sondern auch für das Tetraederfeld.

Tab. 20.11 Aufspaltung von Termen freier Atome oder Ionen (vgl. Tab. 5.6) im Oktaeder- oder Tetraederfeld.

Terme	S	P	D	F	G	H	I
Spaltterme[a]	A_1	T_1	$E+T_2$	$A_2+T_1+T_2$	$A_1+E+T_1+T_2$	$E+T_1+T_1+T_2$	$A_1+A_2+E+T_1+T_2+T_2$

a Nicht nach energetischen Gesichtspunkten geordnet. Spaltterme, die aus s^n- bzw. d^n- (aus p^n- bzw. f^n-) Konfigurationen hervorgehen, enthalten im Oktaederfeld zusätzlich den Index u (g).

Wegen des strengen Übergangsverbots zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität (vgl. Auswahlregeln) rühren die beobachtbaren Zentralionenbanden kleiner bis mittlerer Intensität meist von Übergängen zwischen multiplizitätsgleichen Spalttermen (»spinerlaubte Übergänge«). In Abb. 20.36a – d sind alle möglichen, durch ein oktaedrisches oder tetraedrisches Ligandenfeld bedingten Spaltterme gleicher Multiplizität für die Elektronenkonfigurationen d^1, d^2, d^3, d^4, d^6, d^7, d^8 und d^9 wiedergegeben (ausgezogene Linien; vgl. Tab. 5.6). Ersichtlicherweise vertauscht sich die energetische Reihenfolge der aus dem Grundterm hervorgehenden Spaltterme (i) bei gegebenem Oktaeder- bzw. Tetraederfeld als Folge des Übergangs von einer Konfiguration mit *n* äußeren d-Elektronen zu einer solchen mit *n* fehlenden d-Elektronen (»Lochmechanismus«) und (ii) bei gegebener d-Elektronenzahl als Folge des Übergangs vom oktaedrischen zum tetraedrischen Feld. Gemäß Abb. 20.36a – d erwartet man etwa im Falle oktaedrisch gebauter Komplexe einen »spinerlaubten« d→d-Übergang für Übergangsmetallionen M^{n+} bei high-spin-$d^1/d^4/d^6/d^9$-Konfiguration und drei derartige Banden für Zentren bei high-spin-$d^2/d^3/d^7/d^8$-Konfiguration. Das Experiment bestätigt diese Vorhersage, wie etwa aus den UV-Spektren oktaedrischer Aqua-Komplexe $[M(H_2O)_6]^{n+}$ im sichtbaren Bereich hervorgeht (die in nachfolgender Zusammenstellung wiedergegebenen Absorptionsmaxima [cm^{-1}] der d→d-Banden können aufgrund des Jahn-Teller-Effekts verbreitert oder aufgespalten sein):

Ti_3^+ (d^1; violett)	Cr_3^+ (d^3; violett)	Fe_2^+ (d^6; blaugrün)	Ni_2^+ (d^8; grün)
$^2T_{2g} \rightarrow {}^2E_g$: 20 300	$^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$: 17 400	$^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$: 10 400	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$: 8500
V_3^+ (d^2; grün)	$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 24 500	Co_2^+ (d^7; rosa)	$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 13 800
$^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$: 17 200	$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 38 600	$^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$: 8700	$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 25 300
$\rightarrow {}^3T_{1g}$: 25 600	Cr_2^+ (d^4; himmelblau)	$\rightarrow {}^4A_{2g}$: 16 000	Cu_2^+ (d^9; hellblau)
$\rightarrow {}^3A_{2g}$: 36 000	$^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$: 14 000	$\rightarrow {}^4T_{1g}$: 19 400	$^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$: 12 500

Die auf Übergängen zwischen multiplizitätsverschiedenen Spalttermen beruhenden, sehr schwachen Absorptionen (»spinverbotene Übergänge«; »Interkombinationsbanden«) sind von den intensiveren spinerlaubten Absorptionen in der Regel mehr oder weniger verdeckt. Als Beispiele seien oktaedrische Komplexe des »dreiwertigen Chroms« betrachtet: Über dem ^4F-Grundterm von $Cr^{3+}(d^3)$ liegt außer dem in Abb. 20.36c wiedergegebenen, nicht aufspaltbaren ^4P-noch ein ^2G-Term in energetischer Nähe. Aus ihm gehen im Oktaederfeld vier Spaltterme hervor, und zwar – geordnet nach steigender Energie – ^2E_g, $^2T_{1g}$, $^2T_{2g}$, $^2A_{1g}$ (weitere, aus Tab. 5.6, S. 103 zu entnehmende Terme spielen aus energetischen Gründen für das sichtbare Spektrum der Cr^{3+}-Komplexe keine Rolle). Die Interkombinationen $\nu_1(^4A_{1g} \longrightarrow {}^2E_g$ bzw. $^4A_{1g} \longrightarrow {}^2T_{2g})$ lassen sich nunmehr gelegentlich als Schulter der spinerlaubten Bande $\nu_1(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g})$ sowie als intensitätsschwache Bande zwischen den spinerlaubten Absorptionen $\nu_1(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g})$ und $\nu_2(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g})$ erkennen (vgl. Abb. 20.35). Sie sind vergleichsweise scharf und bilden im Falle des Rubins[14] die Grundlage des »Rubin-Lasers« (vgl. S. 195). Bei Komplexen mit

[14] Rubin besteht aus α-Al_2O_3 (S. 1355), in welchem 1–8 % der in oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten O^{2-}-Packung eingelagerten Al^{3+}-Ionen durch Cr^{3+}-Ionen ersetzt sind. Er absorbiert gelbgrünes sowie violettes Licht (ν_1 um 18 000 cm^{-1}, ν_2 um 24 000 cm^{-1}) und ist transparent für einen Teil des blauen Lichts und für das gesamte rote Licht (ν um 21 000 sowie $< 14\,000\,cm^{-1}$), was die tiefrote Farbe des Rubins mit ihrem leichten Stich ins Purpurne bedingt. Darüber hinaus phosphoresziert Rubin im rotem Bereich (verbotener Übergang $^2E_g \longrightarrow {}^4A_{1g}$ bei $\nu = 14\,200\,cm^{-1}$; der ^2E_g-Zustand wird ausgehend vom angeregten $^4T_{1g}$-Zustand erreicht, der u. a. unter Abgabe von IR-Quanten in den ^2E_g-Zustand wechselt).

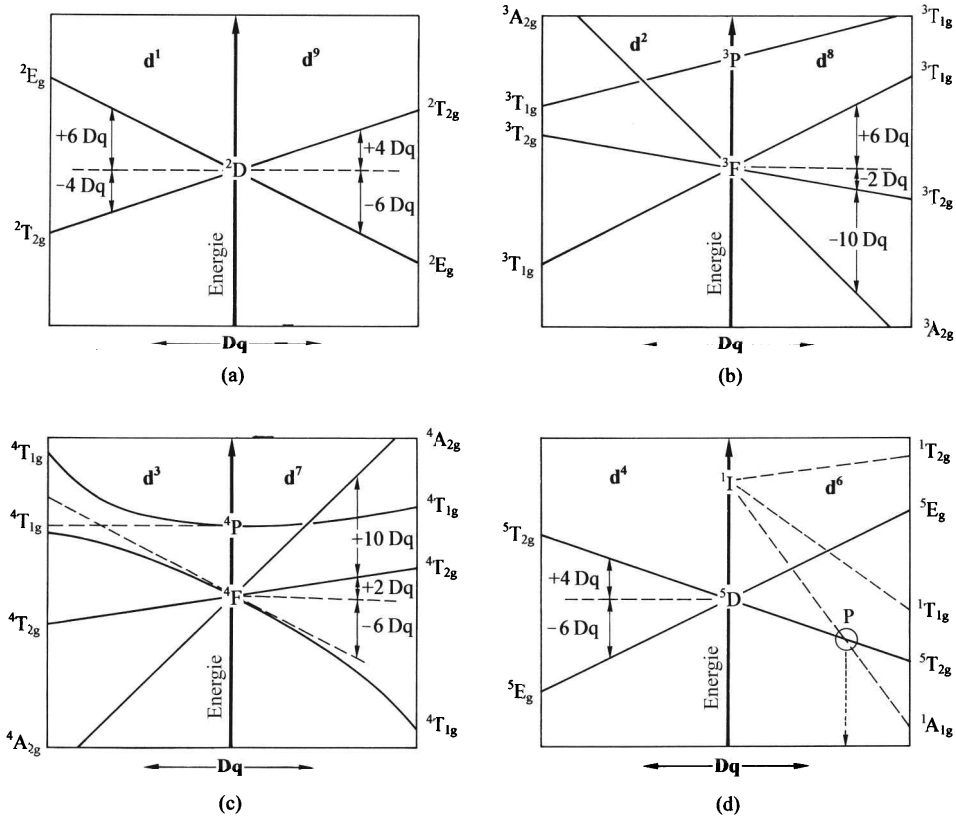


Abb. 20.36 Energieaufspaltung der Grundterme und multiplizitätsgleichen höheren Terme (Orgeldiagramme) für d^n-Elektronenkonfigurationen im Oktaederfeld (im Falle der d^5-Konfiguration existiert neben dem – nicht aufspaltbaren – ^{6}S-Grundterm kein Term der Multiplizität sechs). Für das Tetraederfeld ist anstelle von d^n jeweils d^{10-n} zu setzen.

high-spin-d^5-konfigurierten Zentren wie Mn^{2+} oder Fe^{3+}, für die keine spinerlaubten Übergänge existieren, sind naturgemäß die Interkombinationen als schwache Banden gut beobachtbar. Weder spinerlaubte noch -verbotene d→d-Absorptionen beobachtet man trivialerweise bei Komplexen mit d^0- bzw. d^{10}-konfigurierten Zentren; derartige Koordinationsverbindungen erscheinen infolgedessen farblos, sofern sie nicht zu CT- oder Innerligand-Absorptionen Veranlassung geben.

Größe der Termaufspaltungen und Lagen der d→d-Übergänge. Mit wachsender Stärke des Ligandenfeldes nimmt die Energieaufspaltung der Mehrelektronenzustände (Terme) ähnlich wie die der Einelektronenzustände zu, wobei die Aufspaltungen dem Energieschwerpunkt-Satz (S. 1595) gehorchen. Demgemäß sind die im oktaedrischen oder tetraedrischen Feld aus einem D-Term (5-fach bahnentartet) gemäß Tab. 20.11 hervorgehenden Spaltterme E (2-fach entartet) bzw. T_2 (3-fach entartet) um 6 Dq bzw. 4 Dq hinsichtlich der Lage des D-Terms in entgegengesetzte Richtungen energetisch verschoben ($6 \times 2 = 3 \times 4$). Andererseits wandern die aus einem F-Term (7-fach entartet) im Oktaeder- oder Tetraederfeld hervorgehenden Spaltterme A_2 (nicht entartet) um 12 Dq sowie T_2 (3-fach entartet) um 2 Dq energetisch in eine Richtung, der Spaltterm T_1 (3-fach entartet) um 6 Dq in die andere Richtung ($1 \times 12 + 3 \times 2 = 3 \times 6$). Die Abb. 20.36a–d geben diesen Sachverhalt für die Grundterme von dn-Elektronenkonfigurationen wieder (D im Falle von d^1, d^4, d^6, d^9; F im Falle von d^2, d^3, d^7, d^8; S im Falle von d^0, d^5, d^{10}).

Tab. 20.12

	$[CrF_6]^{3-}$ (grün)	$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (violett)	$[Cr(ox)_3]^{3-}$ (rotviolett)	Rubin[14] (rot)	$[Cr(en)_3]^{3+}$ (gelb)	$[Cr(CN)_6]^{3-}$ (gelb)
$\tilde{\nu}_1(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g})$	14900	17400	17500	18000	21900	26700 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_2(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g})$	22700	24500	23900	24600	28500	32200 cm^{-1}
$\tilde{\nu}_3(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g})$	34400	38600	–	–	–	–

Somit lassen sich aus den Wellenzahlen der gefundenen und zugeordneten Absorptionsmaxima Dq-Werte berechnen.

Beispielsweise beobachtet man in Elektronenspektren von oktaedrischen Komplexen des »dreiwertigen Chroms« $Cr^{3+}(d^3)$ drei spinerlaubte Zentralionenbanden ν_1, ν_2 und ν_3 (s. oben), von denen die Bande ν_3 allerdings häufig durch eine intensivere CT-Absorption verdeckt ist (vgl. Abb. 20.35, Tab. 20.12).

Die Energie des Übergangs ν_1 entspricht nun nach Abb. 20.36c exakt 10 Dq. Sie nimmt erwartungsgemäß mit wachsender Ligandenfeldstärke – also für $CrL_6^{3+/3-}$ etwa in der Reihe $L = F^-$, $H_2O \approx ox, en, CN^-$ – zu (vgl. ektrochemische Reihe, S. 1596). Demgemäß erscheinen Cr^{3+}-Komplexe (und Entsprechendes gilt für Komplexe anderer Metallionen) mit Liganden wie CO, CN^-, PR_3, die ein sehr starkes Ligandenfeld erzeugen, mehr oder weniger farblos, falls sie keine CT-Absorptionen aufweisen. Beachtenswert ist ferner die Farbverschiebung von grün nach rot beim Übergang von »Chrom(III)-oxid« Cr_2O_3 zum gleichstrukturierten »Rubin« $Al_2O_3 \cdot 4\,\% Cr_2O_3$.[14] Sie beruht darauf, dass die kleineren Al^{3+}-Ionen in »Korund« Al_2O_3 sowie im Rubin eine O^{2-}-Packung mit kleineren Oktaederlücken bedingen als die größeren Cr^{3+}-Ionen in Cr_2O_3, sodass also der Übergang $Cr_2O_3 \longrightarrow$ Rubin, d. h. der Wechsel von Cr^{3+} in kleinere, oktaedrisch durch O^{2-} begrenzte Lücken mit einer Verstärkung des Ligandenfeldes und – als Folge hiervon – mit einer Farbänderung verbunden ist[15].

Kreuzung von Spaltermen und Konsequenzen für d→d-Übergänge. Vielfach überschneiden sich die aus Termaufspaltungen im Ligandenfeld hervorgehenden Spaltterme, was je nachdem, ob die sich kreuzenden Spaltterme gleiche oder ungleiche Bezeichnungen (Symmetrie) aufweisen, unterschiedliche Folgen haben kann:

(i) Spaltterme ungleicher Symmetrie können sich überschneiden. Als Beispiele sind in Abb. 20.36b–d »Kreuzungen« der Spaltterme eines höheren Terms (^3P, ^4P, ^1I) mit dem energieärmsten Spaltterm des Grundterms (^3F, ^4F, ^5D) wiedergegeben. Ersichtlicherweise bildet hierbei der $^1A_{1g}$-Spaltterm des ^1I-Terms von d^6-konfigurierten oktaedrischen Metallzentren, der mit wachsender Ligandenfeldstärke energetisch besonders stark abgesenkt wird, nach seiner Kreuzung mit dem Spaltterm $^5T_{2g}$ des Grundterms ^5D (Punkt P im Diagramm der Abb. 20.36d) den energieärmsten Zustand des Systems. Ganz im Sinne des auf S. 1597 im Rahmen des Einelektronenmodells Besprochenen führen somit d^6-Konfigurationen zu einem Quintett-Grundzustand im schwächeren oktaedrischen Feld (high-spin-Zustand mit 4 ungepaarten Elektronen) und zu einem Singulett-Grundzustand im stärkeren oktaedrischen Feld (low-spin-Zustand mit keinem ungepaarten Elektron). In analoger Weise verwandeln starke Oktaederfelder den ^5E_g-, $^6A_{1g}$- und $^4T_{1g}$-Grundspaltterm der d^4-, d^5- und d^7-Konfiguration in einen $^3T_{1g}$-, $^2T_{2g}$ und ^2E_g-Grundspaltterm kleinerer Multiplizität. Entspricht die Ligandenfeldstärke Dq der Liganden in d^6-Komplexen etwa dem Wert, der sich für den Kreuzungspunkt P ergibt (Abb. 20.36d), so existieren diese

[15] Im Smaragd ersetzt Cr^{3+} einen Teil der oktaedrisch von O^{2-}-Ionen umgebenen Al^{3+}-Ionen des Berylls $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. Seine grüne Farbe beruht auf der Transparenz im blauen und grünen Bereich (Absorption im violetten sowie gelben und roten Bereich; Phosphoreszenz wie im Falle von Rubin[14] bei $\tilde{\nu}(^2E_g \longrightarrow {}^4A_{2g}) = 14200\,cm^{-1}$). Die mit dem Übergang Rubin $\longrightarrow$ Smaragd verbundene Farbänderung rot $\longrightarrow$ grün beruht nicht auf einer Änderung des Cr^{3+}/O^{2-}-Abstandes, sondern auf einer Erhöhung des Kovalenzanteils der Bindung (s. unten).

Komplexe nebeneinander in der high- und low-spin Form (»Cross over« Komplexe; z. B. [Fe^{II}(o-Phenanthrolin)$_2$(NCS)$_2$].

Mit dem Wechsel der Multiplizität des Grundspaltterms ändert sich zugleich die Zahl zu erwartender spinerlaubter d→d-Übergänge, sodass umgekehrt aus der Zahl beobachtbarer Absorptionen auf den high- oder low-spin-Zustand von Komplexen geschlossen werden kann. Beispielsweise erwartet man laut Abb. 20.36d für oktaedrische Komplexe des »zweiwertigen Eisens« Fe^{2+} bzw. »dreiwertigen Cobalts« Co^{3+} (jeweils sechs d-Elektronen) im high-spin-Fall eine spinerlaubte Absorption im sichtbaren Bereich ($^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$), im low-spin-Fall aber zwei derartige Absorptionen ($^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$, $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$). In der Tat erscheint in den Elektronenspektren von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Fe(NH_3)_6]^{2+}$, $[CoF_6]^{3-}$ eine Bande, in jenen von $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ zwei Banden, was die aus magnetischen Messungen geschlossene high- und low-spin-Zuordnung der Komplexe bestätigt (im Falle von $[CoF_6]^{3-}$ ist die Absorption aufgrund des Jahn-Teller-Effekts aufgespalten).

(ii) Spaltterme gleicher Symmetrie können sich nicht überschneiden (»Kreuzungsverbot«). Denn die im Falle gleicher Symmetrie mögliche quantenmechanische Termwechselwirkung, die den oberen Term energetisch anhebt, den unteren Term absenkt, wird umso größer, je weiter sich die betreffenden Terme energetisch annähern. Beispielsweise müssten sich bei d^3-konfigurierten Metallzentren der aus dem ^{4}F-Term im Oktaederfeld hervorgehende $^4T_{1g}$-Spaltterm mit dem $^4T_{1g}$-Spaltterm des ^{4}P-Terms kreuzen (Abb. 20.36c, gestrichelte Linien). Tatsächlich gehen sich aber die Termaufspaltungen »aus dem Wege« (Abb. 20.36c, ausgezogene Linien), sodass die energetische Anhebung des aus dem ^{4}F-Term im Oktaederfeld erzeugten $^4T_{1g}$-Spaltterms weniger als 6 Dq beträgt. Legt man infolgedessen der Energie $\tilde{\nu}_2$ des Übergangs $\nu_2(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{1g})$ bei oktaedrischen Cr^{3+}-Komplexen den Wert 18 Dq zugrunde und berechnet die Energie $\tilde{\nu}_2 = 1.8\ \tilde{\nu}_1$ aus der Energie $\tilde{\nu}_1$ des Übergangs $\tilde{\nu}_1(^4A_{2g} \longrightarrow {}^4T_{2g})$, welche 10 Dq beträgt, so ergeben sich zu große Werte (z. B. $\tilde{\nu}_2[CrF_6]^{3-} = 1.8 \times 14900 = 26820\,cm^{-1}$; gefunden 22 700 cm^{-1}).

Berücksichtigung kovalenter Bindungsanteile. Neben einer Berücksichtigung der durch das Kreuzungsverbot bedingten Abweichung der Energie von Spalttermen erfordert eine quantitative Auswertung der Spektren häufig noch Korrekturen, welche die Abnahme der d-Elektron-Elektron-Wechselwirkungen beim Übergang von freien zu komplexierten Metallionen erfassen oder – gleichbedeutend – welche berücksichtigen, dass Metall-Ligand-Bindungen neben elektrovalenten auch kovalente Anteile aufweisen, entsprechend einer gewissen Delokalisation der d-Elektronen in Richtung Liganden. Die interelektronischen Wechselwirkungen der d-Elektronen werden in den »freien Metallionen« durch die Racah-Parameter B und C (»interelektronische Abstoßungsparameter«) erfasst, welche ihrerseits aus den Spektren der freien Ionen erhältlich sind (B ca. 1000 cm^{-1}; $C \approx 4$ B). Ihr Wert nimmt als Folge der d-Elektronendelokalisation beim Übergang zu den »ligandenkoordinierten Ionen« ab (»nephelauxetischer Effekt«)[16]. Nach der Stärke des nephelauxetischen Effekts lassen sich Metallionen bzw. Liganden zu »nephelauxetischen Reihen« ordnen, z. B. $Mn^{2+} < Ni^{2+} < Fe^{3+} < Co^{3+}$ bzw. $F^- < H_2O < NH_3 < Cl^- < CN^- < Br^- < N_3^- < I^-$.

CT-Übergänge

Die CT-Übergänge, die zu intensiven, mit ihren Maxima meist im nichtsichtbaren UV-Bereich liegenden Absorptionsbanden führen (man »sieht« nur den langwelligen Bandenabfall), lassen sich – in grober Näherung (vgl. S. 163) – als Elektronenübergänge zwischen Zentren und Liganden der Komplexe veranschaulichen. Je nachdem ob hierbei das Elektron vom Liganden zum Metallzentrum oder vom Metallzentrum zum Liganden überwechselt, spricht man bei den im Elektronenspektrum beobachtbaren Absorptionen von »Metallreduktions« oder »Metalloxidationsbanden«.

[16] nephele (griech.) = Nebel; auxesis (griech.) = Ausbreitung.

Metallreduktionsbanden. Die Lage der Metallreduktionsbanden hängt von der für den Elektronenwechselprozess $e_{Ligand} \longrightarrow e_{Metallzentrum}$ aufzuwendenden Energie ab, wobei sich letztere in Richtung sinkender Ionisierungsenergie der Liganden und wachsender Elektronenaffinität der Metallzentren erniedrigt. So geben etwa »Halogenid«-Liganden in der Reihenfolge $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ zunehmend leichter ein Elektron ab, d. h. sie lassen sich in gleicher Richtung zunehmend leichter oxidieren. Dies hat zur Folge, dass die beiden CT-Absorptionen der Komplexe $[CrX(NH_3)_5]^{2+}$ (X = Halogen) in Richtung X = F, Cl, Br, I zunehmend langwelliger erscheinen (32 000/42 000 für X = Cl; 31 000/41 000 für X = Br; 26 000/33 000 cm^{-1} für X = I). Leichter als die einfach-geladenen Halogenide vermögen die entsprechenden zweifachgeladenen Chalkogenide O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, Te^{2-} ein Elektron abzugeben. Demgemäß erscheinen Übergangsmetall-»Oxide« im Unterschied zu entsprechenden Fluoriden vielfach bereits farbig. Als Beispiele seien das intensiv gelbe Chromat CrO_4^{2-} und violette Permanganat MnO_4^- genannt, welche d^0-konfigurierte Metallzentren enthalten, sodass die Farbe keinesfalls auf d→d-Übergänge zurückgehen kann. In beiden Komplexen bietet zudem das hoch oxidierte und deshalb besonders leicht Elektronen-aufnehmende, also reduzierbare Metallzentrum eine ideale Voraussetzung für einen CT-Übergang. Das verglichen mit Oxid noch reduktionsfreudigere »Sulfid« bildet schließlich mit den meisten Übergangsmetallkationen farbenprächtige Verbindungen. Entsprechend der wachsenden Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Wechsel von (späteren) Übergangsmetallen zu schwereren Gruppenhomologen beobachtet man bei vergleichbaren homologen Komplexen eine Verschiebung der CT-Absorptionen zu höheren Wellenzahlen (kleineren Wellenlängen) bei Ersatz eines Metallzentrums aus der 1. bzw. 2. Periode durch ein solches aus der 2. bzw. 3. Periode (»Farbabnahme«). Beispiele sind etwa die Komplexe MnO_4^- (violett), TcO_4^- (blassgelb), ReO_4^- (farblos).

Wegen der Intensität der CT-Absorptionen wurden Übergangsmetallverbindungen mit CT-Übergängen schon frühzeitig als rote bis gelbe Farbpigmente geschätzt. Beispiele bilden hierfür etwa die gelben bis roten Fe(III)-oxide ($Fe^{3+}O^{2-} \longrightarrow Fe^{2+}O^-$; Ockerfarben der Böden, Venezianischrot Fe_2O_3), die gelben bis roten »Metallsulfide« ($M^{n+}S^{2-} \longrightarrow M^{(n-1)+}S^-$; Cadmiumgelb CdS, Zinnoberrot HgS, Auripigment As_2S_3), das »Neapelgelb« $Pb_3(SbO_4)_2$ ($Sb^{5+}O^{2-} \longrightarrow Sb^{4+}O^-$), das »Chromgelb« $PbCrO_4$ ($Cr^{6+}O^{2-} \longrightarrow Cr^{5+}O^-$) (vgl. hierzu S. 1186). Darüber hinaus wird die Bildung farbiger Komplexe mit CT-Banden in der analytischen Chemie genutzt. Als Beispiele für derartige Farbreaktionen seien die Bildung von blutrotem »Eisenrhodanid« aus Fe^{3+} und SCN^- (S. 1953) sowie von orangefarbenen »Peroxotitanylsulfat« aus $TiOSO_4$ und H_2O_2 (S. 1801) genannt.

Metalloxidationsbanden. Elektronenwechselprozesse des Typs $e_{Metallzentrum} \longrightarrow e_{Ligand}$ sind dann möglich, wenn Liganden wie CO, CN^-, NO, PR_3, AsR_3, Heteroaromaten (z. B. py, bipy, phen) energetisch tiefliegende, elektronenunbesetzte π^*- oder d-Orbitale aufweisen, und die Metallzentren leicht oxidierbar sind. Bei polynuklearen Komplexen mit Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen kann der durch Lichtenergieaufnahme hervorgerufene Elektronenübergang auch von Zentren kleinerer zu – anders koordinierten – Zentren höherer Oxidationsstufe erfolgen. Demgemäß zeigen viele Verbindungen bei Anwesenheit zweier Oxidationsstufen des gleichen Elements im Komplex intensive Farben. Als Beispiele seien genannt: blaues $[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]^-$ (»Berliner Blau«, S. 1951), rote »Mennige« $[Pb^{II}{}_2Pb^{IV}O_2]$ (S. 1188), »Molybdän«- und »Wolframblau« (S. 1877), blaues »Cer(III,IV)-hydroxid«, »blauschwarzes« »Cäsiumantimon(III,V)-chlorid«, schwarzgrünes »Fe(II,III)-hydroxid«. Der Elektronenübergang erfolgt hier über die Liganden zwischen den Metallatomen (vgl. S. 1641).

2.3 Molekülorbital-Theorie der Komplexe

Valenzstruktur- und Ligandenfeld-Theorie sind lediglich spezielle Fälle der allgemeineren, von F. Hund und R. S. Mulliken um 1930 als Bindungsmodell für Moleküle entwickelten und etwas

später (1935) von J. H. van Vleck zur Erklärung des Bindungszustands von Komplexen genutzten Molekülorbital-(MO-)Theorie (»Theorie der Molekülzustände«). Im Rahmen dieser Theorie wird – im Sinne des auf S. 375 f. Besprochenen – angenommen, dass sich die Valenzelektronen der Koordinationsverbindungen im Felde der Atomrümpfe sowohl der Metallzentren als auch der Liganden bewegen.

VB- und LF-Theorie stellen – genau genommen – anschaulich vereinfachte, »leicht handhabbare« Abarten der MO-Theorie dar, aus der sie unter Überbewertung gewisser Gesichtspunkte und Vernachlässigung anderer Fakten hervorgehen. So behandelt die VB-Theorie im Wesentlichen nur die kovalenten Bindungsanteile der Komplexe im Grundzustand und untersucht die Folgen, die sich im Rahmen des gewählten (kovalenten) Bindungsmodells hinsichtlich Struktur, Stabilität und Magnetismus der Verbindungen ergeben (S. 1588). Dieses Vorgehen hat sich bei einer Reihe von Komplexen mit Liganden wie CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, AsR_3, π-C_nH_m bewährt, kann aber bei Komplexen mit Liganden, die wie F^-, H_2O, NH_3 Koordinationsbindungen mit hohen elektrovalenten Anteilen ausbilden, zu falschen Eigenschaftsvorhersagen führen. Auch lässt sich naturgemäß das optische Verhalten der Komplexe nicht deuten (angeregte Zustände bleiben im Rahmen der einfachen VB-Theorie üblicherweise unberücksichtigt).

Die LF-Theorie stellt andererseits den elektrovalenten Anteil der Koordinationsbindungen in den Vordergrund und untersucht die elektrostatischen Wirkungen der als punktförmige Ladungen behandelten Liganden auf die Energie der d-Valenzelektronen von Komplexzentren (S. 1592). Dieses Vorgehen ermöglicht es, Fragen hinsichtlich Stabilität, Struktur, Magnetismus oder Farbe sehr vieler Komplexe – zumindest qualitativ – ohne großen Aufwand richtig zu beantworten. Tatsächlich spielen aber für Koordinationsverbindungen keineswegs nur Elektrovalenzanteile, sondern auch Kovalenzanteile vielfach eine erhebliche Rolle. Dies ergibt sich schon daraus, dass gerade der Ligand CO, der keine Ionenladung trägt und fast kein Dipolmoment aufweist, eine besonders starke, im Rahmen der LF-Theorie unerwartete Feldwirkung ausübt. Auch deuten die optischen Spektren (vgl. spektrochemische Reihe sowie Racah-Parameter, S. 1596, 1615) sowie ESR- und NMR-spektroskopische Studien in vielen Fällen auf eine Delokalisation der d-Elektronen des Koordinationszentrums über den gesamten Komplex. Demgemäß hat sich die LF-Theorie insbesondere im Falle von Komplexen mit stark gebundenen Liganden wie CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, AsR_3, π-C_nH_m als weniger geeignet erwiesen.

Die Molekülorbital-Theorie ermöglicht derzeit die umfassendste Deutung der Eigenschaften von Komplexen, und zwar ungeachtet dessen, ob die koordinativen Bindungen mehr kovalenter oder mehr elektrovalenter Natur sind. Dem Gewinn einer besseren Annäherung an die wahren Bindungsverhältnisse steht aber der Verlust an Anschaulichkeit und ein beträchtliches Anwachsen der – mit modernen Computern allerdings leicht lösbaren – Rechenprobleme entgegen. Mithilfe vereinfachender Annahmen kommt man, wie nachfolgend anhand oktaedrisch gebauter Komplexe und auf S. 1865 sowie S. 2081 anhand von Clustern mit Metall-Metall-Bindungen gezeigt sei, auch im Rahmen der MO-Theorie ohne allzu großen Aufwand zu ersten, qualitativen Aussagen über Eigenschaften von Komplexen.

2.3.1 Molekülorbitalschemata der Komplexe

Molekülorbitale der Komplexe

Ähnlich wie im Falle des mehratomigen Moleküls Wasser (S. 389) lassen sich die Molekülorbitale der aus vielen Atomen bestehenden Komplexe im Rahmen der LCAO-MO-Methode (S. 380) näherungsweise über eine lineare Kombination von Atomorbitalen herleiten. Zur Vereinfachung des Problems geht man allerdings nicht von den Orbitalen aller Atome der Komplexe aus, sondern man berücksichtigt nur die d- und nächst höhere s- sowie p-Valenzschale des Komplexzentrums ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}-, d_{xy}-, d_{xz}-, d_{yz}-, s-, p_x-, p_y-, p_z-Orbitale; vgl. S. 362, 364, 365) und für jeden Liganden ein – das »freie« Elektronenpaar beherbergende – Orbital von σ-Symmetrie sowie – gegebenenfalls – weitere besetzte oder unbesetzte Ligandenorbitale von π-Symmetrie. Im Falle

oktaedrischer Komplexe führt dann die positive oder negative Überlappung der aus den Metallorbitalen des Typs s (A_{1g}-Zustand), p_x, p_y, p_z (T_{1u}-Zustände) sowie $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} (e_g-Zustände) hervorgehenden sechs d^2sp^3-Hybridorbitale (S. 394f) mit den Ligandenorbitalen von σ-Symmetrie (z. B. sp^3-, sp^2-, sp-Hybridorbitale im Falle von $:NH_3$, $:NO_2^-$, :CO; π-Mole-külorbital im Falle von $CH_2{=}CH_2$) zu bindenden oder antibindenden σ-Molekülorbitalen, wie die Abb. 20.37a und b für eine einzige Metall-Ligand-Wechselbeziehung zum Ausdruck bringen (tatsächlich müssen bei oktaedrischen Komplexen alle sechs d^2sp^3-Hybridorbitale oder – gleichbedeutend – die a_{1g}-, t_{2u}- und e_g-Metallzustände mit den σ-Orbitalen der sechs Liganden in der weiter unten diskutierten Weise kombiniert werden). Die Abb. 20.37c und d veranschaulichen Beispiele bindender σ-Molekülorbitale einer koordinativen Metall-Carbonyl- bzw. Metall-Ethylen-Bindung.

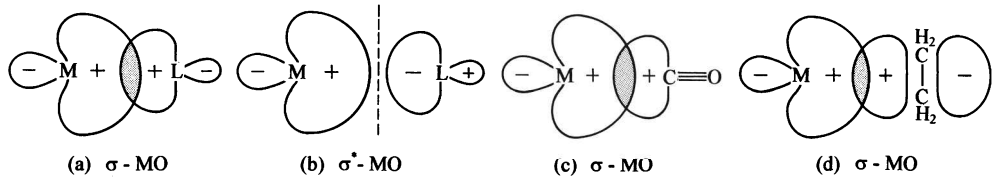


Abb. 20.37 Bindende σ-Molekülorbitale aus einem Metall-Hybridorbital und (a) einem Liganden-sp^n-Hybridorbital, (c) einem Carbonyl-sp-Hybridorbital, (d) einem Ethylen π-Molekülorbital sowie (b) antibindendes σ-Molekülorbital aus einem Metall- und Liganden-Hybridorbital.

In entsprechender Weise führt die positive und negative Interferenz der Metallorbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} (t_{2g}-Zustände) mit Ligandenorbitalen von π-Symmetrie zu bindenden und antibindenden π-Molekülorbitalen. Als Beispiele sind in den Abb. 20.38a–d bindende π-Molekülorbitale wiedergegeben, die aus einer positiven Überlappung eines d_{xy}-Metallorbitals mit einem p_y-Ligandenorbital (Abb. 20.38a; L z. B. F^-, O^{2-}, NH_2^-), einem d_{xy}-Ligandenorbital (Abb. 20.38b) einem Carbonyl-π^*-Molekülorbital (Abb. 20.38c) bzw. einem Ethylen-π^*-Molekülorbital (Abb. 20.38d) resultieren.

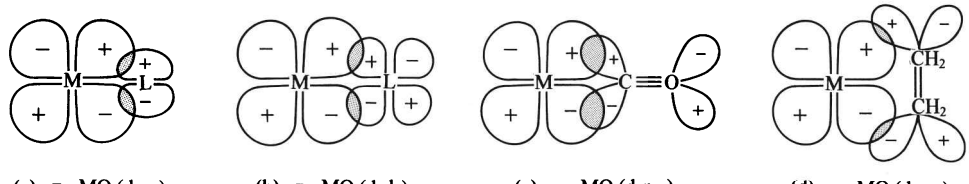


Abb. 20.38 Bindende π-Molekülorbitale aus einem Metall-d-Orbital und (a) einem Liganden-p-Atomorbital, (b) einem Liganden-d-Atomorbital, (c) einem Carbonyl-π^*-Molekülorbital, (d) einem Ethylen-π^*-Molekülorbital.

Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe

Zur Aufstellung eines Energieniveau-Diagramms oktaedrischer Komplexe verfährt man am besten in der Weise, dass man zunächst die sechs Ligandenorbitale vom σ-Typ miteinander zu sechs »Liganden-Symmetrieorbitalen« kombiniert, welche die für σ-Beziehungen mit geeigneten Metallorbitalen (a_{1g}-, t_{1u}-, e_g-Zustände bei oktaedrischen Komplexen, siehe oben) geforderte Symmetrie (a_{1g}, t_{2u}, e_g) aufweisen. Berücksichtigt man nunmehr, dass (i) die Energie der Metallorbitale in Richtung d < s < p anwächst, (ii) die σ-Orbitale der Liganden energieärmer als die d-Orbitale des Metalls sind und (iii) die Metall- mit den Ligandenorbitalen in der Reihenfolge $e_g < t_{1u} < a_{1g}$ zunehmend besser überlappen, so erhält man das in Abb. 20.39a wiedergegebene,

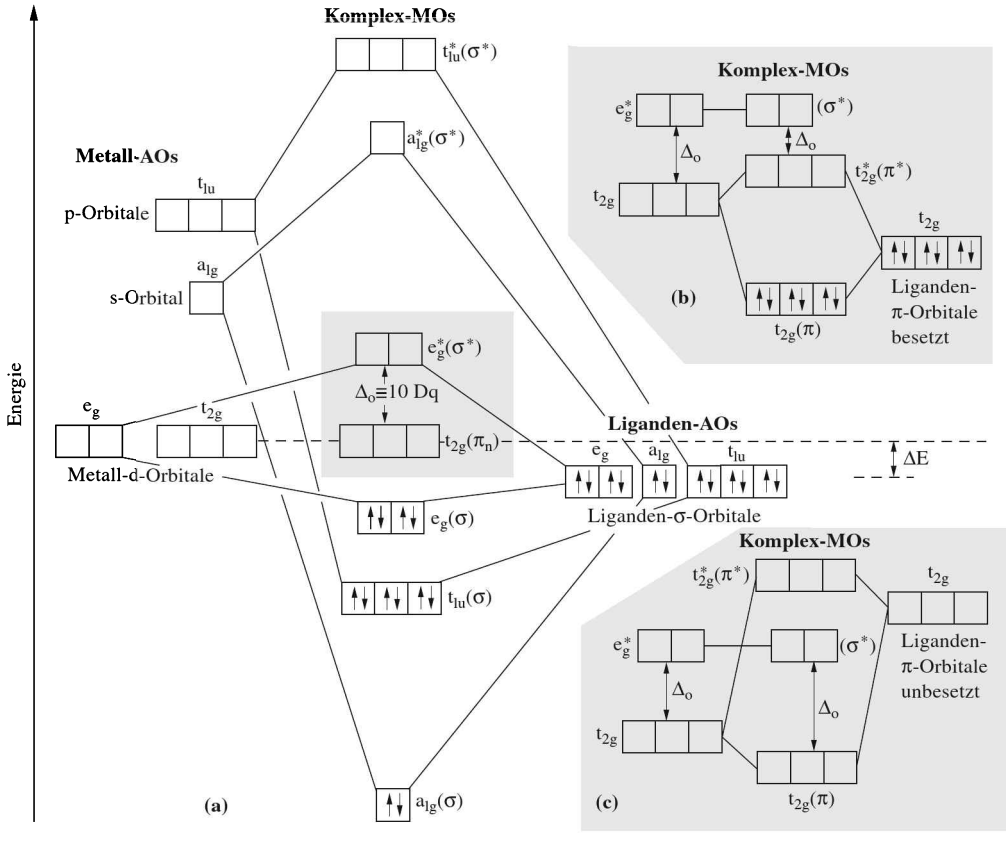


Abb. 20.39 Energieniveau-Schema der Molekülorbitale oktaedrischer Komplexe ohne π-Wechselwirkungen (a) bzw. mit π-Wechselwirkungen im Falle besetzter (b) oder unbesetzter (c) Ligandenorbitale vom π-Typ (AO, MO, LO = Atom-, Molekül-, Ligandenorbital). Nicht berücksichtigt in (b) und (c) sind π-Ligandenorbitale der Symmetrie t_{1g}, t_{1u}, t_{2u}, die nicht oder nur unerheblich mit Metall-Atomorbitalen interferieren??.

für oktaedrische Komplexe ohne π-Wechselwirkungen charakteristische Energieniveau-Schema. Es umfasst die sieben unterschiedlichen Niveaus der insgesamt 15 Molekülorbitale, von denen 6 bindend (geordnet nach steigender Energie: a_{1g}-, t_{1u}-, e_g-Zustände), 3 nichtbindend (t_{2g}-Zustand) und 6 antibindend sind (e_g^*-, t_{1u}^*-, a_{1g}^*-Zustände).

Die 6 freien Elektronenpaare der Liganden oktaedrischer Komplexe besetzen gemäß Abb. 20.39a die 6 bindenden Molekülorbitale des Typs a_{1g}, t_{1u} und e_g. An ihrer Bildung sind neben den 6 σ-Orbitalen der Liganden zwei d-, ein s- und drei p-Metall-Atomorbitale beteiligt oder – gleichbedeutend – sechs d^2sp^3-Metall-Hybridorbitale. Damit bringt in Abb. 20.39a der untere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der VB-Theorie zum Ausdruck (vgl. S. 1587). Die 6 bindenden Molekülorbitale weisen sowohl Metall- als auch Ligandencharakter auf, doch wächst der Liganden- auf Kosten des Metallcharakters mit zunehmendem Elektrovalenzanteil der Koordinationsbindungen, womit sich die experimentell beobachtete, mehr oder weniger große Polarität der ML-Bindungen erklärt (der Elektrovalenzanteil erhöht sich mit zunehmendem Unterschied der Elektronegativität des Metallzentrums und der Liganden; in gleicher Richtung vergrößert sich der Unterschied ΔE (vgl. Abb. 20.39a) der Energie von Metall-d- und Liganden-σ-Orbitalen).

Die Valenz-d-Elektronen des Zentrums oktaedrischer Komplexe besetzen gemäß Abb. 20.39a die Molekülorbitale des Typs t_{2g} (nicht-bindend) und e_g^* (mehr oder minder antibindend), die sich

energetisch an die 6 bindenden Molekülorbitale anschließen. Die Energieaufspaltung $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ entspricht der analogen Ligandenfeld-Aufspaltung der d-Orbitale in energieärmere dreifach-entartete und energiereichere zweifach entartete d-Zustände. Damit bringt in Abb. 20.39a der mittlere Teil des Energieniveau-Schemas die Aussagen der LF-Theorie zum Ausdruck (vgl. S. 1592) mit allen Folgerungen hinsichtlich der magnetischen und optischen Komplexeigenschaften. Der Unterschied besteht allerdings darin, dass das energetisch höher liegende e_g^*-Molekülorbital nunmehr antibindend ist und einen gewissen Ligandencharakter aufweist, womit sich die experimentell beobachtete Delokalisation der d-Elektronen erklärt. Mit wachsendem Kovalenzanteil der Koordinationsbindungen, d. h. mit abnehmendem Unterschied ΔE (Abb. 20.39a) der Energie von Metall-d- und Liganden-σ-Orbitalen wächst der Ligandencharakter des e_g^*-Molekülorbitals (vgl. hierzu Abb. 10.37). Somit wird die Größe $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ im Rahmen der MO-Theorie nicht wie im Falle der LF-Theorie ausschließlich durch elektrovalente, sondern zusätzlich durch kovalente Einflüsse bestimmt.

Die nicht-bindenden t_{2g}-Zustände sind reine Metall-Zustände, sofern die Liganden keine Orbitale vom π-Typ aufweisen. Ist letzteres jedoch der Fall, so ergeben sich zwei mögliche Situationen für oktaedrische Komplexe mit π-Wechselwirkungen: die aus Ligandenorbitalen mit π-Symmetrie durch Kombination hervorgehenden drei entarteten »Symmetrieorbitale« des Typs t_{2g}[17] sind gemäß Abb. 20.39b (rechte Seite) mit Elektronen besetzt und energieärmer als die t_{2g}-Orbitale des Metalls (Beispiel: $[CoF_6]^{3-}$), gemäß Abb. 20.39c (rechte Seite) nicht mit Elektronen besetzt und dann energiereicher als die t_{2g}-Orbitale des Metalls (Beispiel: $[Co(CN)_6]^{3-}$). Die Wechselwirkung der t_{2g}-Metall- und -Ligandenorbitale führt in ersterem Fall (Abb. 20.39b; π-Hinbindungen: $M \leftleftharpoons L$) zu einer Verringerung, in letzterem Fall (Abb. 20.39c; π-Rückbindungen: $M \rightleftharpoons L$) zu einer Vergrößerung der Energieaufspaltung $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$. Dieser Sachverhalt erklärt die Ligandenfolge in der spektrochemischen Reihe, d. h. die Stellung von Liganden wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-} (π-Hinbindungen) am Anfang, von Liganden wie NO_2^-, CN^-, CO (π-Rückbindungen) am Ende der Reihe. Des Weiteren wird der Befund verständlich, dass Komplexe wie $Cr(CO)_6$ mit Liganden des letzteren Typs häufig farblos sind, falls diese Liganden keine CT-Absorptionen verursachen, da eine größere Energieaufspaltung Δ_o kürzerwellige $d \rightarrow d$-Übergänge zur Folge hat. Schließlich ermöglichen Energieniveau-Schemata wie das der Abb. 20.39 auch ein besseres Verständnis der CT-Absorptionen. Diese rühren im Falle der Metallreduktionsbanden (Metalloxidationsbanden) von Übergängen der Elektronen aus energieärmeren, besetzten Molekülorbitalen mit vorwiegend Ligandencharakter (Metallcharakter) zu energiereicheren elektronenfreien Molekülorbitalen mit vorwiegend Metallcharakter (Ligandencharakter). Bei oktaedrischen Komplexen mit π-Wechselwirkungen können CT-Absorptionen etwa auf Elektronenübergängen aus besetzten nicht-bindenden π-Ligandenorbitalen[17] in σ-Komplexorbitale des Typs t_{2g} oder e_g^* bzw. auf Elektronenübergängen aus σ-Komplexorbitalen des Typs t_{2g} oder e_g^* in unbesetzte nicht-bindende π-Ligandenorbitale[17] beruhen.

2.3.2 Edelgasregel, 18-Elektronenregel

Bei Besetzung aller bindenden und nichtbindenden Molekülorbitale mit jeweils 2 Elektronen entgegengesetzten Spins erlangt das oktaedrische Komplexzentrum wie etwa dreiwertiges Cobalt Co^{3+} (d^6) im Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ 18 Außenelektronen ($a_{1g}^2 t_{1u}^6 e_g^4 t_{2g}^6$-Elektronenkonfiguration) und mithin Edelgaskonfiguration. Dieser, die Edelgasregel bestätigende Sachverhalt gilt allgemein für Komplexe ML_n (L = Zweielektronen-Ligand; n = Koordinationszahl von M): von

[17] Liganden weisen maximal 2 Orbitale vom π-Typ auf (z. B. p_y, p_z, falls p_x für σ-Bindungen genutzt wird), sodass also maximal $6 \times 2 = 12\pi$-Ligandenorbitale zur Verfügung stehen. Sie kombinieren im Falle oktaedrischer Komplexe zu Symmetrieorbitalen des Typs t_{1g}, t_{2g}, t_{1u} und t_{2u} (jeweils dreifach entartet). Unter ihnen interferieren nur die t_{2g}-, nicht aber die t_{1u}-Zustände mit symmetriegleichen Metallzuständen, da die t_{1u}-Metallzustände bereits für σ-Bindungen (s. oben) genutzt werden. Für die t_{1g}- und t_{2u}-Ligandenorbitale stehen keine symmetriegleichen Metallorbitale zur Verfügung. t_{1g}-, und t_{2u}-Zustände stellen somit nicht-bindende Ligandenorbitale dar.

den 9 Valenzorbitalen des Komplexzentrums (fünf d-, ein s-, drei p-Zustände) kombinieren n Orbitale mit den σ-Orbitalen der n Liganden zu n bindenden und n antibindenden Molekülorbitalen. Es verbleiben dann $9-n$ nichtbindende Molekülorbitale, welche zusammen mit den n bindenden Molekülorbitalen bei doppelter Elektronenbesetzung genau $[(9-n)+n]\times 2 = 18$ Elektronen aufzunehmen vermögen.

Die MO-Schemata der Komplexe ML_n mit ihren n bindenden, $(9-n)$ nichtbindenden und n antibindenden Molekülorbitalen liefern schließlich auch Erklärungen für die Beobachtung, dass die 18-Elektronenregel in Abhängigkeit von der Art der Komplexliganden und -zentren mehr oder minder streng befolgt wird. Gemäß oben Besprochenem fordert die 18-Valenzelektronenregel eine Auffüllung sowohl aller bindenden als auch aller nichtbindenden MOs der Komplexe mit Elektronen. Sie ist immer dann gut erfüllt, wenn die nichtbindenden MOs als Folge der gewählten Komplexliganden und -zentren den antibindenden MOs energetisch fern und den bindenden MOs energetisch benachbart sind. Die Zahl von 18 Elektronen kann aber unterschritten bzw. überschritten werden, falls nichtbindende MOs energetisch vergleichsweise hoch bzw. antibindende MOs energetisch vergleichsweise tief liegen. Der Sachverhalt sei anhand oktaedrisch koordinierter Komplexe verdeutlicht, bei denen man wie auch bei anderen Komplexen drei Verbindungsklassen unterscheiden kann.

(i) Wie erwähnt, führen Liganden mit π-Akzeptorcharakter (z. B. CN^-, CO, CNR, PF_3, ungesättigte Kohlenwasserstoffe), d. h. Liganden mit starkem Ligandenfeld (vgl. S. 1596) bei Komplexzentren mit oktaedrischer Koordination zu einer großen Energiedifferenz $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ zwischen nichtbindenden und antibindenden MOs und zu einer starken Energieannäherung der nichtbindenden und bindenden MOs (vgl. Abb. 20.39a, c). Demgemäß strebt das Komplexzentrum die Ausbildung einer Edelgasschale an. In entsprechender Weise führen die betreffenden Liganden auch bei nicht-oktaedrischer Koordination in der Regel zu Komplexen, denen Zentren mit 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele: $[V^{-I}(CO)_6]^-$, $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Fe^0(PF_3)_5]$, $[Ni^0(CNR)_4]$, $[CpMn^I(CO)_3]$, $[W(CN)_8]^{4-}$).

(ii) Andererseits führen Liganden mit schwachem bis mittlerem Ligandenfeld (z. B. Liganden mit π-Donorcharakter wie Halogenid, Chalkogenid, aber auch Liganden wie Amine; vgl. S. 1596) bei oktaedrisch koordinierten Metallen der 1. Übergangsreihe zu vergleichsweise kleinen Energiedifferenzen $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ (vgl. Abb. 20.39a, b). Als Folge hiervon können die nichtbindenden t_{2g}-Zustände (t^*_{2g}-Zustände bei Vorliegen von π-Hinbindungen) wahlweise bis zu 6, die energetisch nicht all zu hoch liegenden e^*_g-Zustände wahlweise bis zu 4 Elektronen aufnehmen, sodass auch Komplexe resultieren, denen Zentren mit weniger oder mehr als 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele: $[Ti^{IV}Fe_6^{2-}]$ mit 12 VE, $[V^{IV}Cl_6]^{2-}$ mit 13 VE, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ mit 14 VE, $[Cr^{III}Cl_6]^{3-}$ mit 15 VE, $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ mit 16 VE, $[Fe^{III}F_6]^{3-}$ mit 17 VE, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ mit 19 VE, $[Ni(en)_3]^{2+}$ mit 20 VE, $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$ mit 21 VE, $[Zn(en)_3]^{2+}$ mit 22 VE). Zu letzterer Klasse von Verbindungen, bei denen die Zusammensetzung im wesentlichen durch eine symmetrische Anordung der Liganden um das Metallzentrum bestimmt wird, zählen auch viele Komplexe mit tetraedrischer Koordination, die in der Regel zu vergleichsweise kleiner Energiedifferenz Δ_t führt (vgl. S. 1599; Beispiele: Metallate MO_4^{n-}).

(iii) Bei oktaedrisch mit Liganden schwachen bis mittleren Feldes koordinierten Metallen der 2. und 3. Übergangsreihe ist $\Delta_o \mathrel{\widehat{=}} 10\,Dq$ insgesamt größer als bei entsprechend koordinierten Metallen der 1. Übergangsreihe. Als Folge hiervon können zwar die nichtbindenden t_{2g}-Zustände (t^*_{2g}-Zustände) wahlweise mit bis zu 6 Elektronen besetzt werden, während die nunmehr energetisch deutlich höher liegenden e^*_g-Zustände keine Tendenz zur Elektronenaufnahme aufweisen, sodass Komplexe gebildet werden, denen Zentren mit bis zu 18 Valenzelektronen zukommen (Beispiele $[W^{VI}Cl_6/W^{V}Cl_6^-/W^{IV}Cl_6^{2-}]$ mit 12/13/14 VE bzw. $[Pt^{VI}F_6/Pt^{V}F_6^-/Pt^{IV}F_6^{2-}]$ mit 16/17/18 VE). Selbst im Falle der Koordination mit starken π-Akzeptor-Liganden (s. oben) lässt sich letzterer Verbindungstyp vielfach verifizieren, wobei die betreffenden Komplexe der frühen bis mittleren Übergangsmetalle dann eine mehr oder weniger hohe Oxidationswirkung aufweisen (Beispiele: $[V^0(CO)_6]$, $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$ bzw. $[W^V(CN)_8]^{3-}$ mit 17 VE sowie $[Mn^{III}(CN)_6]^{3-}$ mit

16 VE). Bei den späten Übergangsmetallen (ab Cobaltgruppe) bilden sich sogar vergleichsweise stabile Komplexe, deren Zentren nur 16 oder gar nur 14 Außenelektronen aufweisen (Beispiele: $[Rh^{I}(CO)_2Cl_2]^-$ bzw. $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ mit 16 VE sowie $[Ag^{I}(CN)_2]^-$ bzw. $[Hg^{II}(CN)_2]$ mit 14 VE). Der Grund hierfür rührt daher, dass die Energien der d-Atomorbitale mit wachsender Ladung der Atomkerne stärker absinken als die der s- und p-Orbitale der nächst höheren Hauptschale, sodass die d-Elektronen von Übergangsmetallen hinsichtlich der betreffenden s- und p-Elektronen innerhalb einer Periode in zunehmendem Maße den Charakter von Rumpfelektronen annehmen und damit immer weniger für π-Rückbindungen zur Verfügung stehen. Beispielsweise bedingt der geringere π-Akzeptorcharakter von PR_3, verglichen mit dem von CO, dass $[Ni^0(PR_3)_4]$ (18 VE) anders als $[Ni^0(CO)_4]$ (18 VE) bei Raumtemperatur in Lösung den Liganden PR_3 reversibel unter Bildung von $[Ni^0(PR_3)_3]$ (16 VE) abgibt; der Cyanokomplex $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$ (18 VE) zerfällt in wässeriger Lösung sogar weitgehend in $[Ni^{II}(CN)_4]^{2-}$ (16 VE) und den Liganden CN^-, wobei CN^- zwar einen ähnlichen π-Akzeptorcharakter wie CO aufweist, der Übergang von $[Ni^0(CO)_4]$ zu $[Ni^{II}(CN)_5]^{3-}$ jedoch mit einer Erhöhung der Ladung des Zentralmetalls verbunden ist (die Zunahme der positiven Atomladung bei gleicher Kernladung erniedrigt die d-Orbitalenergien stärker als die Zunahme der Kernladung bei gleicher Atomladung):

$$Ni(CO)_4 \overset{\mp CO}{\rightleftharpoons} Ni(CO)_3; \quad Ni(PR_3)_4 \overset{\mp PR_3}{\rightleftharpoons} Ni(PR_3)_3; \quad Ni(CN)_5^{3-} \overset{\mp CN^-}{\rightleftharpoons} Ni(NC)_4^{2-}.$$

Der Ligand Cl^-, dem ein schwächeres Feld als dem Liganden CN^- zukommt, addiert sich an Ni^{2+} ausschließlich zum Komplex $[Ni^{II}Cl_4]^{2-}$ (16 VE). Weisen d^{10}-Übergangsmetallionen wie Ag^+, Au^+, Hg^{2+} sowohl hohe Kernladung innerhalb einer Übergangsperiode als auch positive Atomladungen auf, so bilden sie gerne Komplexe mit nur 14 Valenzelektronen (s. oben).

2.3.3 Isolobal-Prinzip

i **Geschichtliches.** Das im Jahre 1968 von J. Halpern erkannte Isolobal-Konzept (formal eine Erweiterung der Edelgasregel) wurde in der Folgezeit von L. F. Dahl, J. Ellis und anderen ausgearbeitet und schließlich von R. Hoffmann (Nobelpreis 1981) erweitert und verallgemeinert.

Aus der Regel vom Bestreben der Atome zur Erzielung einer Edelgaselektronenschale durch Verbindungsbildung (»8- bzw. 18-Elektronenregel«) lässt sich folgender Sachverhalt ableiten: Nichtmetall-Molekülfragmente EX_n und Übergangsmetall-Komplexfragmente ML_n, in welchen den Verbindungszentren gleich viele Elektronen zur Erreichung der nächst-höheren Edelgasschale fehlen, weisen ähnliche chemische Eigenschaften auf. Demgemäß stabilisieren sich die isoelektronischen Fragmente $[Mn(CO)_5]$ oder $[Co(CN)_5]^{3-}$ mit jeweils 17 Außenelektronen des Metalls ähnlich wie die – im weiteren Sinne isoelektronischen – Radikale Cl, OH, NH_2, CH_3 mit jeweils 7 Außenelektronen des Nichtmetalls durch Dimerisierung (Bildung von $[(CO)_5Mn{-}Mn(CO)_5]$, $[(CN)_5Co{-}Co(CN)_5]^{6-}$, $Cl{-}Cl$, $HO{-}OH$, $H_2N{-}NH_2$, $H_3C{-}CH_3$) oder durch Elektronenaufnahme (Bildung von $[Mn(CO)_5]^-$, $[Co(CN)_5]^{4-}$, Cl^-, OH^-, NH_2^-, CH_3^- mit mehr oder weniger großem Basencharakter), wodurch sie 18 bzw. 8 Außenelektronen (»Elektronen-Oktadezett« bzw. »-Oktett«) für ihre Verbindungszentren erlangen. Fragmentpaare wie $[Mn(CO)_5]/Cl$ oder $[Mn(CO)_5]/CH_3$ mit 17/7 Elektronen bzw. $[Fe(CO)_4]/O$ oder $[Fe(CO)_4]/CH_2$ mit 16/6 Elektronen bzw. $[Co(CO)_3]/N$ oder $[Co(CO)_3]/CH$ mit 15/5 Elektronen stellen demnach elektronisch äquivalente Gruppen dar. Aufgrund der elektronischen Äquivalenz von Fragmenten wie $[Mn(CO)_5]$ mit Halogenen bzw. von Fragmenten wie $[Fe(CO)_4]$ mit Chalkogenen spricht man im Falle der Fragmente auch von Pseudohalogenen bzw. von Pseudochalkogenen und bezeichnet etwa $[Mn(CO)_5]^-$ als Pseudohalogenid (S. 777), $[Fe(CO)_4]^{2-}$ als Pseudochalkogenid (S. 779).

Die chemische Ähnlichkeit elektronisch äquivalenter Fragmente beruht im Wesentlichen darauf, dass die Zentren der betreffenden Gruppen eine übereinstimmende Anzahl bindungsbereiter Orbitale (»Grenzorbitale«, S. 440) ähnlicher Gestalt aufweisen (z. B.: $Mn(CO)_5$, $Fe(CO)_4$,

Tab. 20.13 Isolobale Analogien.

Valenz-elektronen	Nichtmetallfragmente (dazu Gruppenhomologe)	Isolobale Übergangsmetallfragmente d^x-ML_{n-m}[a]			
		$n = 5$	6	7	8
7 bzw. 17	CH_3, NH_2, OH, F	d^9-ML_4	d^7-ML_5	d^5-ML_6	d^3-ML_7
6 bzw. 16	CH_2, NH, O	d^{10}-ML_3	d^8-ML_4	d^6-ML_5	d^4-ML_6
5 bzw. 15	CH, N		d^9-ML_3	d^7-ML_4	d^5-ML_5

a x = Anzahl der d-Elektronen von M nach heterolytischer Abspaltung der n-m Zweielektronen-Ligatoren: $ML_{n-m} \longrightarrow M + (n - m)$ L mit L z. B. Cl^-, R_2S, PR_3, CO, CN^-; $C_5H_5^-$ oder C_6H_6 entspricht drei Ligatoren; n = Koordinationszahl der Übergangsmetalle, auf die sich die isolobale Analogie aufbaut (in ML_n hat M Edelgaskonfiguration).

$Co(CO)_3$ ein, zwei, drei d^2sp^3-Hybridorbitale und CH_3, CH_2, CH ein, zwei, drei sp^3-Hybridorbitale). Die Regel von den elektronisch äquivalenten Gruppen lässt sich dementsprechend auch als Regel von den isolobalen Gruppen[18] wie folgt zum Ausdruck bringen: Zwei Fragmente sind isolobal, wenn Anzahl, Symmetrieeigenschaften, Energie, Gestalt und Elektronenbesetzung ihrer Grenzorbitale vergleichbar sind (vgl. hierzu die im Zusammenhang mit den Metallcarbonylen wiedergegebenen Formeln mit Grenzorbitalen, S. 2113). Im einzelnen bestehen u. a. die in Tab. 20.13 wiedergegebenen isolobalen Analogien. Isolobal mit CH_3 sind hiernach die Fragmente $Mn(CO)_5$, $Mn(PR_3)_5$, $MnCl_5^{5-}$, $CpCr(CO)_3$, $CpFe(CO)_2$ (jeweils 17 Metallaußenelektronen), isolobal mit CH_2 (oder CH_3^+) die Fragmente $Cr(CO)_5$, $Fe(CO)_4$, $Re(CO)_4^-$, CpRh(CO) (jeweils 16 Valenzelektronen) und isolobal mit CH (oder CH_2^+, CH_3^{++}) die Fragmente $Co(CO)_3$, $CpCr(CO)_2$ (jeweils 15 Außenelektronen). Es ist allerdings immer zu berücksichtigen, dass isolobale Gruppen in ihren Eigenschaften bestenfalls graduell ähnlich sind; sowohl die Fragmente selbst als auch ihre Folgeprodukte weisen demzufolge häufig unterschiedliche thermodynamische und kinetische Stabilitäten auf. Beispielsweise dimerisiert sich etwa CH_2 zwecks Erreichung einer Kohlenstoff-Edelgasschale zu stabilem Ethylen $H_2C{=}CH_2$, während das Dimerisierungsprodukt des isolobalen Fragments $[Fe(CO)_4]$, der Dieisenkomplex $[(CO)_4Fe{=}Fe(CO)_4]$, sehr instabil ist (stabil ist der Trieisenkomplex $[Fe(CO)_4]_3$, S. 2108).

3 Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe.

Die chemische Reaktion, Teil IV (Teil I: S. 47, Teil II S. 206, Teil III S. 406)

Reaktionen der Koordinationsverbindungen ML_n können – wie im Falle von Ligandenaustauschreaktionen und -umlagerungen – den gesamten Metallkomplex betreffen oder – wie im Falle von Redoxvorgängen und Ligandenumwandlungen – mehr die Komplexzentren bzw. die Ligandensphäre involvieren. Entsprechend dem Bau von ML_n aus elektrophilen Metallzentren und nucleophilen Liganden bestimmen hierbei nucleophile Substitutionsprozesse die Reaktivität der Komplexe in besonderem Maße. Nachfolgend sollen nunmehr in den Unterkapiteln 3.1, 3.2 und 3.3 Substitutions-, Umlagerungs- und Redoxprozesse der Metallkomplexe eingehender besprochen werden. Bezüglich Reaktionsmechanismen von Nicht- und Halbmetallverbindungen vgl. S. 406.

[18] lobos (griech.) bzw. lobe (engl.) = Lappen.

3.1 Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit der Substitution eines Liganden (Nucleofugs) X in Metallkomplexen (Substraten) $L_{n-1}MX$ durch andere Liganden (Nucleophile) Nu gemäß[19]

$$L_{n-1}MX + Nu \rightleftharpoons L_{n-1}MNu + X \qquad (20.8)$$

wird durch die reagierenden und nicht reagierenden Gruppen (Nu, M, X und L), das Reaktionsmedium sowie die Zahl und geometrische Anordnung aller Komplexliganden bestimmt. In mechanistischer Sicht kann der Prozess (20.8) sowohl auf dissoziativ- wie auf assoziativ-aktiviertem Wege ablaufen (vgl. S. 431), in stereochemischer Sicht sowohl stereospezifisch (ausschließlich Retention oder Inversion) als auch stereounspezifisch (teils Retention, teils Inversion) erfolgen (S. 455). Die Geschwindigkeit der Substitution (20.8) wird wesentlich durch die Energie mitbestimmt, die für die Abspaltung des Nucleofugs von M bzw. die Anlagerung des Nucleophils an M aufgebracht werden muss. Dieser Energiebetrag ist nach den Vorstellungen der Valence-Bond-Theorie (S. 1588) vergleichsweise klein, wenn es sich um outer-sphere-Komplexe handelt (dissoziative Prozesse) oder wenn das Zentrum der Komplexe ML_n noch »koordinativ ungesättigt« ist (assoziative Prozesse). Andererseits ist nach den Vorstellungen der Ligandenfeld-Theorie der betreffende Energiebetrag vergleichsweise groß, wenn der Wechsel der Koordinationszahl von M im Zuge einer dissoziativen oder assoziativen Substitution mit einer Abnahme der Ligandenfeldstabilisierungsenergie verbunden ist (Näheres vgl. S. 1602).

Substitutionen vom Typ (20.8) können – in thermodynamischer Sicht – mit kleinem bis großem Ausmaß erfolgen (vgl. S. 213). In ersterem Falle handelt es sich um einen hinsichtlich Nu stabilen, in letzterem Falle um einen instabilen Komplex. Andererseits bezeichnet man Koordinationsverbindungen als inert oder labil, wenn – in kinetischer Sicht – die Substitutionen (20.8) mit kleiner oder großer Geschwindigkeit ablaufen (S. 222). Hierbei können Komplexe bezüglich eines thermodynamisch möglichen X/Nu-Austausch – unabhängig von ihrer Hydrolyse-Stabilität oder -Instabilität inert bis labil sein. Beispielsweise erfolgt der $^{13}CN^-/^{14}CN^-$-Austausch in den sehr hydrolysestabilen Komplexen $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Mn(CN)_6]^{3-}$ bzw. $[Cr(CN)_6]^{3-}$ mit Halbwertszeiten von ca. 0.5, 60 bzw. 35 000 min; auch verläuft der bei niedrigen pH-Werten thermodynamisch mögliche NH_3/H_2O-Austausch in $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (K ca. 10^{25}) extrem langsam.

Nachfolgend werden nucleophile Substitutionen an tetraedrischen, quadratisch-planaren und oktaedrischen Metallzentren eingehender besprochen. Bezüglich entsprechender Substitutionsreaktionen an Nicht- und Halbmetallzentren vgl. S. 430.

3.1.1 Nucleophile Substitution an tetraedrischen Zentren

Mechanismus, Stereochemie und Geschwindigkeit des Ligandenaustausch in tetraedrisch gebauten Metallkomplexen L_3MX (S. 1573) ist bisher aufgrund der vergleichsweise geringen Zahl bekannter Verbindungsbeispiele nur wenig eingehend untersucht worden. Offensichtlich gelten aber für die Substitutionsreaktionen ähnliche Prinzipien wie für den X/Nu-Austausch in entsprechenden tetraedrisch strukturierten Nicht- und Halbmetallverbindungen (vgl. S. 430). Insbesondere wickelt sich der X/Nu-Austausch in der Regel ebenfalls auf assoziativ-aktiviertem Wege ab (S_{N2}-Reaktion; die Geschwindigkeit der Ligandensubstitution in Komplexen wie $[MX_2(PR_3)_2]$ wächst in Richtung M = Co(II) < Ni(II) < Fe(II); bzgl. des O-Austauschs zwischen MO_4^{n-} und H_2O vgl. S. 437). Dissoziativ-aktivierte Substitutionen beobachtet man andererseits nur bei einigen, »koordinativ gesättigten« 18 Elektronen-Komplexen, in welchen die Metallzentren zehn d-Elektronen aufweisen (S. 1591).

[19] Ladungen der Substrate sowie der ein- und austretenden Gruppen blieben unberücksichtigt.

Beispielsweise erfolgt der CO/Nu-Austausch (Nu z. B. CO, PR_3) in Metallcarbonylen $[M(CO)_n]$, die wie $[Ni(CO)_4]$ in der Regel edelgas- und low-spin-konfiguriert sind, auf dissoziativem Wege. Dass hierbei die CO/CO-Austauschgeschwindigkeit für Metallcarbonyle in der Reihe $[Cr(CO)_6] < [Fe(CO)_5] < [Ni(CO)_4]$ drastisch wächst ($\tau_{1/2}$ ca. 250 000 Jahre, 4 Jahre, 1 Minute), rührt daher, dass die Metallzentren den koordinativ ungesättigten Substitutionszwischenzustand mit wachsender d-Elektronenzahl zunehmend leichter tolerieren.

Rascher als im Falle von $[Ni(CO)_4]$ und zudem auf assoziativem Wege verläuft andererseits der CO/CO-Austausch im Falle der NO-haltigen, mit $[Ni(CO)_4]$ isoelektronischen Komplexe $[Co(CO)_3(NO)]$ und $[Fe(CO)_2(NO)_2]$. Der Grund rührt daher, dass der NO-Ligand zwei Elektronen des Komplexzentrums übernehmen kann ($:O{\equiv}N-\overset{-I}{\underset{\cdot\cdot}{Co}}(CO)_3 \longrightarrow \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{+I}{Co}(CO)_3$), sodass dieses nunmehr »elektronisch ungesättigt« ist (16 Außenelektronen) und ein Nucleophil addieren kann:

$$[:O{\equiv}N-\overset{-I}{Co}(CO)_3] \xrightarrow{+\,*CO} [\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}\overset{\cdot\cdot}{N}-\overset{+I}{Co}(CO)_3(*CO)] \xrightarrow{-\,CO} [:O{\equiv}N-\overset{-I}{Co}(CO)_2(*CO)]$$

Der CO-Austausch erfolgt also im Zuge einer zwischenzeitlichen Erhöhung der Oxidationsstufe des Substitutionszentrums. Dieser Sachverhalt gilt allgemein: Substitutionen an edelgaskonfigurierten Komplexzentren erfolgen auf assoziativem Wege, wenn ein Komplexligand ein Elektronenpaar des Metallzentrums übernehmen kann (Regel von Basolo). Außer NO wirken etwa auch koordinativ-gebundene organische π-Systeme substitutionsfördernd, indem sie ihre Haptizität in der Assoziations-Zwischenstufe durch »Zurseitegleiten« (engl. slip) erniedrigen (»Gleit-« bzw. »Slip-Mechanismus«, z. B. $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2] + Nu \longrightarrow [(\eta^3\text{-}C_5H_5)Co(CO)_2(Nu)] \longrightarrow [(\eta^5\text{-}C_5H_5)Co(CO)(Nu)] + CO$).

3.1.2 Nucleophile Substitution an quadratisch-planaren Zentren

Unter den quadratisch-planar gebauten Komplexen, die in der Regel ein d^8-konfiguriertes Metall der Cobalt-, Nickel- oder Kupfergruppe enthalten (S. 1574), sind Pt(II)-Komplexe am eingehendsten hinsichtlich ihres Substitutionsverhaltens studiert worden. Untersucht wurden darüber hinaus Substitutionen an quadratischen Rh/Ir(I)-, Ni/Pd(II)- und Au(III)-Zentren. Erschwert ist das Studium des Ligandenaustauschs in quadratischen Co(II)- sowie Cu/Ag(III)-Komplexen, da dieser immer von äußerst rasch ablaufenden Oxidations- und Reduktionsreaktionen begleitet ist.

Substitutionsmechanismen. Der nucleophile X/Nu-Austausch erfolgt an quadratisch-planaren d^8-Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate L_3MX (16 Außenelektronen) in der Regel auf assoziativ-aktiviertem Wege unter Zwischenbildung fünffach-koordinierter trigonal-bipyramidal-strukturierter, edelgaskonfigurierter Zwischenprodukte (I_a- bzw. A-Mechanismus, S. 434) und nur äußerst selten auf dissoziativ-aktiviertem Wege. Im Falle der S_N2- Reaktionen bilden sich die Substitutionsprodukte L_3MNu aus L_3MX sowohl direkt unter Verdrängung von X durch Nu als auch indirekt (»kryptosolvolytisch«, S. 437) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu:[19]

$$\boxed{L_3MX + Nu} \xrightarrow{k_2} \boxed{L_3MNu + X} \qquad \underset{\pm S}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} L_3MS + Nu + X \xrightarrow[-S]{\text{rasch}} \qquad (20.9)$$

Verwendet man einen größeren Überschuss an Nucleophil ($c_{Nu} > c_x$), so ergeben sich Geschwindigkeitsgesetze des Typs $v_{\rightarrow} = k_1[L_3MX] + k_2[L_3MX][Nu] = (k_1 + k_2[Nu])[L_3MX]$ (vgl. S. 406). Bei sehr kleiner Nucleophilität des Solvens hinsichtlich M (z. B. Alkane, Benzol) verschwindet k_1 ($v_{\rightarrow} = k_2[L_3MX][Nu]$), bei sehr kleiner Nucleophilität von Nu hinsichtlich M (z. B. OH^-, F^-) oder hoher Sperrigkeit von X und Nu verschwindet k_2 ($v_{\rightarrow} = k_1[L_3MX]$). Die Konstante k_2 entfällt zudem beim Übergang zum S_N1-Mechanismus, der allerdings im Falle quadratisch-planarer Zentren praktisch nicht beobachtet wird.

Die relative Stabilität der fünffach-koordinierten Substitutionszwischenstufe erniedrigt sich bei Komplexen mit vergleichbarer Ligandensphäre in folgender Richtung der Komplexzentren: Ni(II) > Pd(II) > Pt(II) sowie Ir(I) > Pt(II) > Au(III). Demgemäß hat das Energieprofil von Substitutionen an Au(III)-Zentren nur eine sehr kleine Energiedelle (Bildung einer Übergangsstufe), während das von Substitutionen an Pt(II)-Zentren bereits eine deutliche Energiedelle aufweist (Bildung einer Zwischenstufe), und fünffach-koordinierte Ni(II)-Komplexe zum Teil wie etwa $Ni(CN)_5^{3-}$ als solche isolierbar sind (letzteres gilt in verstärktem Maße für die d^8-konfigurierten Zentren Co/Rh(I), Fe/Ru/Os(0), Mn/Tc/Re(−I), Cr/Mo/W(−II)).

Substitutionsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit des assoziativ-aktivierten X/Nu-Austausches in quadratischen Komplexen L_3MX nimmt beim Ersatz des Zentrums M = Pt(II) durch Pd(II) bzw. Ni(II) bzw. Au(III) um den Faktor 10^5–10^6 bzw. 10^7–10^8 bzw. 10^3–10^4 zu. Die betreffenden Zentren wirken als weiche Lewis-Säuren, weshalb zunehmende Weichheit der eintretenden Gruppen ($F^- < Cl^- < Br^- < I^-$; $R_2O < R_2S$; $R_3N < R_3P$; $Cl^- < R_2S < R_3P$) den X/Nu-Austausch erleichtert[20]. Die Reihenfolge der Nucleophile hängt hierbei etwas vom Metallzentrum und von der Ladung des Komplexes ab, jedoch fast nicht von der austretenden Gruppe, falls sterische Effekte ausgeschlossen werden. Die austretenden Gruppen verändern allerdings insgesamt die Substitutionsgeschwindigkeit; und zwar nimmt im Falle von $[Pt(dien)X]^{2+/1+}$ (dien = $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs für X in der Reihenfolge $H_2O > Cl^- > Br^- > I^- > N_3^- > SCN^- > NO_2^- > CN^-$ ab.

Unter den Einflüssen der nicht reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an quadratisch-planaren Zentren ist insbesondere der von I. Tschernjaew aufgefundene *trans*-Effekt eingehend untersucht worden, worunter man den elektronischen Effekt eines nicht reagierenden Liganden versteht, den dieser auf die Geschwindigkeit eines Austauschs des *trans* zu ihm stehenden Liganden ausübt. Nach zunehmendem (Substitutionsgeschwindigkeitserhöhendem) *trans*-Effekt geordnet, ergibt sich folgende Reihe *trans*-dirigierender Liganden (unterschiedliche Nucleophile bewirken gegebenenfalls ein Vertauschen benachbarter Liganden):

$F^-, H_2O, OH^- < NH_3 < py < Cl^- < Br^- < I^-, SCN^-, NO_2^-, SC(NH_2)_2, Ph^- < SO_3^{2-} <$
$PR_3, AsR_3, SR_2, CH_3^- < H^-, NO, CO, CN^-, C_2H_4.$

Die Wirkung des *trans*-Effekts, der bei Substraten L_3MX für M in der Reihe Pt(II) > Pd(II) > Ni(II) abnimmt (Analoges gilt für andere Elementgruppen), zeigt sich z. B. im Falle von *trans*-$[Pt(PEt_3)_2LCl]$ darin eindrucksvoll, dass die Geschwindigkeit des Cl/Nu-Austauschs beim Übergang von Substraten mit L = Cl zu solchen mit L = H um einen Faktor von 100 000 zunimmt. Eine Nutzanwendung des *trans*-Effekts besteht u. a. in der stereospezifischen Synthese geometrisch-isomerer Komplexe. Lässt man etwa Ammoniak auf $[PtCl_4]^{2-}$ bzw. Chlorwasserstoff auf $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ einwirken, so erhält man in ersterem Falle ausschließlich *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, in letzterem Falle nur *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, da in den zunächst gebildeten Monosubstitutionsprodukten $[PtCl_3(NH_3)]^-$ bzw. $[PtCl(NH_3)_3]^+$ der Chlor-Ligand stärker *trans*-dirigierende Wirkung zeigt als der Ammoniak-Ligand (s. Abb. 20.40).

In analoger Weise kann man die drei möglichen $[PtBrClpy(NH_3)]$-Stereoisomeren (S. 1582) dadurch gezielt gewinnen, dass $[PtCl_4]^{2-}$ der Reihe nach mit NH_3, Br^-, py bzw. mit py, Br^-, NH_3 bzw. mit $2\,NH_3$, py, Br^- umgesetzt wird. Zu berücksichtigen ist bei derartigen Synthesen allerdings in jedem Falle der neben dem *trans*-Effekt wirksame Einfluss des Nucleofugs auf die Substitutionsgeschwindigkeit.

---

[20] Der Wert $n^0_{Pt} = \log k_2 c_{MeOH}/k_1 = \log k_2/k_1 + 1.41$ ist als Nucleophilität der eintretenden Gruppe hinsichtlich eines betrachteten Platin(II)-Komplexes bei Umsetzungen in Methanol (30 °C) definiert ($c_{MeOH} = 24.9\,mol\,l^{-1}$). In entsprechender Weise sind n^0_{Au}- oder n^0_{Pd}-Werte festgelegt. Die n^0_{Pt}-Werte betragen etwa für die Standard-Reaktion *trans*-$[Ptpy_2Cl_2]$ + Nu ⟶ *trans*-$[Ptpy_2ClNu]$ + Cl^- für MeOH 0.00, F^- < 2.2, Cl^- 3.04, Br^- 4.18, I^- 5.46, SO_3^{2-} 5.79, $AsPh_3$ 6.89, $S_2O_3^{2-}$ 7.34, PPh_3 8.93.

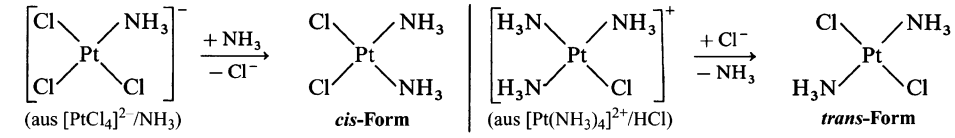


Abb. 20.40

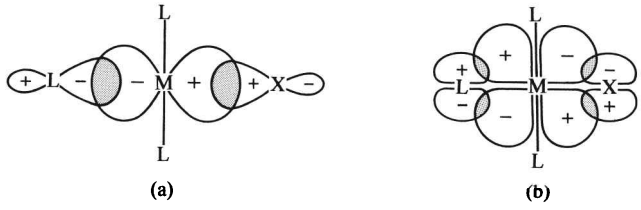


Abb. 20.41 σ-Bindungsverknüpfung (a) und π-Bindungsverknüpfung (b) von X, M und *trans*-ständigem L in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX.

Als Ursachen des *trans*-Effekts vermutet man σ- und π-Bindungseffekte mit unterschiedlicher Auswirkung auf die Stabilität der Ausgangsstufe (»Grundzustand«) und Zwischen- bzw. Übergangsstufe (»Zwischenzustand«) der assoziativ-aktivierten Substitution. Man geht davon aus, dass das Nucleofug X und ein *trans*-ständiger Ligand L im Substitutionsgrundzustand des Substrats L_3MX über M dadurch verknüpft sind, dass X- und L-Orbitale mit σ-Symmetrie (jeweils elektronenbesetzt) und gegebenenfalls π-Symmetrie (jeweils elektronenleer) in der in Abb. 20.41a und b veranschaulichten Weise mit einem elektronenleeren p-Metallorbital in ersterem bzw. einem elektronenbesetzten d-Metallorbital in letzterem Fall in konkurrierende Wechselbeziehung treten. Knüpft nunmehr der *trans*-Ligand stärkere σ-Bindungsbeziehungen (stärkere π-Bindungsbeziehungen) als das Nucleofug, dann führen Ladungsübertragungen im Sinne von L→M zu einer Erniedrigung (im Sinne von L←M zu einer Erhöhung) positiver Ladung am Metall. Dies hat eine Verringerung (eine Erhöhung) der elektrostatischen Anziehung des Nucleofugs X^-, verbunden mit einer MX-Bindungsverlängerung (-verkürzung) zur Folge. Man bezeichnet diese Wirkung des *trans*-Liganden als *trans*-Einfluss (auch: »statischer *trans*-Effekt«). Beispielsweise bedingen H^-, Me^- (starke σ-Bindung, keine π-Rückbindung) bzw. H_2O (schwache σ-Bindung, keine π-Rückbindung) bzw. $CH_2{=}CH_2$, CO, CN^- (starke σ- und π-Bindungen) als *trans*-Liganden vergleichsweise große bzw. vergleichsweise kleine bzw. mittlere MX-Abstände, d. h. der *trans*-Einfluss wächst in der Reihe $L = H_2O < C_2H_4$, CO, $CN^- < H^-$, Me^-.

Auch im Substitutionszwischenzustand L_3MXNu beeinflussen σ- und π-Bindungsbeziehungen des vordem *trans*-ständigen Liganden L die effektive Ladung des Metallzentrums. Man geht davon aus, dass starke LM-σ-Bindungsbeziehungen die MX-Bindung im Zwischenzustand weniger stark destabilisieren als im Grundzustand, während andererseits starke LM-π-Bindungsbeziehungen die MX-Bindung im Zwischenzustand stärker stabilisieren als im Grundzustand. Dies entspricht in beiden Fällen einer als *trans*-Effekt bezeichneten Verringerung der Substitutionsaktivierungsenergie (Erhöhung der Substitutionsgeschwindigkeit). Die beachtliche Wirkung der LM-π-Bindungsbeziehungen auf die Aktivierungsenergie hat zur Folge, dass Liganden wie C_2H_4, CO, CN^- mit nur mittlerem *trans*-Einfluss einen starken *trans*-Effekt ausüben.

Neben dem zu X *trans*-ständigen Liganden beeinflussen auch die beiden *cis*-ständigen Liganden durch elektronische Effekte die Geschwindigkeit des X/Nu-Austauschs in L_3MX, aber in weit geringerem Maße (*cis*-Effekt). Darüber hinaus spielen sterische Effekte der nicht reagierenden Gruppen (insbesondere der *cis*-Liganden) eine geschwindigkeitsregulierende Rolle. Sie führen im Sinne des auf S. 436 Besprochenen zu einer sterischen Verzögerung der assoziativ-

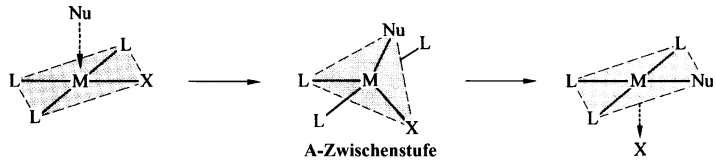


Abb. 20.42

aktivierten und zu einer sterischen Beschleunigung der dissoziativ-aktivierten Substitution am quadratisch-planar-koordinierten Metallzentrum. Sehr sperrige Liganden könnten dementsprechend einen Wechsel vom S_{N2}- zum (bisher in keinem Fall sicher bewiesenen) S_{N1}-Mechanismus bewirken, falls die eintretenden Gruppen zudem vergleichsweise wenig nucleophil wären.

Stereochemie. Der assoziativ-aktivierte X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX (Entsprechendes gilt für den X/S- oder S/Nu-Austausch, vgl. (20.9)) erfolgt auf dem Wege über eine trigonal-bipyramidale Substitutionszwischen- oder -übergangsstufe in der Weise, dass ein- und austretende Gruppen zusammen mit dem »*trans*-Liganden« L äquatorial, die beiden *cis*-Liganden axial angeordnet sind. Mit der Annäherung des Nucleophils Nu auf einer der beiden Seiten des planaren Substrats und der Abspaltung des Nucleofugs X aus der zwischenzeitlich gebildeten trigonal-bipyramidalen Stufe ist hiernach eine Vergrößerung des Winkels $L_{trans}MNu$ von 90° (Edukt) über 120° (Zwischenstufe) auf 180° (Produkt) bzw. eine Verkleinerung des Winkels $L_{trans}MX$ von 180° (Edukt) über 120° (Zwischenstufe) auf 90° (Produkt) verbunden (s. Abb. 20.42).

In »stereochemischer« Sicht (S. 455) verläuft die S_{N2}-Reaktion an quadratisch-planaren Zentren hiernach unter Retention der Konfiguration (*cis* ⟶ *cis*; *trans* ⟶ *trans*; vgl. hierzu *cis-trans*-Umlagerungen quadratisch-planarer Komplexe, S. 1637).

Der dissoziativ-aktivierte X/Nu-Austausch in quadratisch-planaren Komplexen L_3MX, dessen Existenz bisher noch nicht eindeutig bewiesen werden konnte, würde unter Abspaltung des Nucleofugs zu einem trigonal-planaren Substitutionszwischenprodukt L_3M führen, das sich mit dem Nucleophil Nu zu Produkten sowohl unter Erhalt als auch Umkehr der Substratkonfiguration vereinigen kann.

3.1.3 Nucleophile Substitution an oktaedrischen Zentren

Das Oktaeder ist die bei Metallen am häufigsten anzutreffende Geometrie der Ligandenkoordination (S. 1576). Dementsprechend sind nucleophile Substitutionen an Zentren oktaedrischer Metallkomplexe ML_6 eingehend untersucht worden. Wichtige Studienobjekte stellten bisher insbesondere Co(III) und Cr(III)-Komplexe, aber auch Ru(II,III), Rh/Ir(III)- und Pt(IV)-Komplexe dar, bei denen – wie bei Komplexen mit $d^{3,8}$- sowie low-spin-d^6-konfigurierten Metallzentren ganz allgemein – nucleophile Substitutionen vergleichsweise langsam erfolgen.

Substitutionsmechanismen. Der nucleophile X/Nu-Austausch kann an oktaedrischen Metallzentren M der in Solvenzien gelösten Substrate L_5MX sowohl auf dissoziativ- als auch assoziativ-aktiviertem Wege unter Zwischenbildung von fünffach-koordinierten, quadratisch-pyramidal- bzw. trigonal-bipyramidal strukturierten oder siebenfach-koordinierten, pentagonal-bipyramidal gebauten Zwischenprodukten erfolgen (vgl. S. 1602), wobei in der Regel dem eigentlichen X/Nu-Austausch die rasche reversible Bildung von outer-sphere-Komplexen bzw. Ionenpaaren vorgeschaltet ist (I_d- bzw. I_a-Mechanismus, vgl. S. 433)[19]:

$$L_5MX + Nu \rightleftharpoons [N_5MX, Nu] \underset{\text{rasch}}{\overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons}} \left[\begin{array}{c} N_5M, X, Nu \\ (a) \\ N_5MXNu \\ (b) \end{array}\right] \xrightarrow{\text{rasch}} L_5MNu + X. \quad (20.10)$$

Ähnlich wie im Falle der Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren bilden sich die Substitutionsprodukte hierbei teils direkt unter Verdrängung von X durch Nu, teils indirekt (»kryptosolvolytisch«, S. 437) unter Austausch von X gegen Solvensmoleküle S und anschließend von S gegen Nu.

Substitutionsgeschwindigkeit und Komplexzentren. Komplexe mit kleineren und/oder geringer positiv geladenen Zentren neigen zum dissoziativen X/Nu-Austausch (20.10a), Komplexe mit größeren und/oder höher positiv geladenen Zentren zum – kinetisch von (20.10a) nicht unterscheidbaren (S. 434) – assoziativen X/Nu-Austausch (20.10b). Darüber hinaus wird die Richtung des Substitutionsmechanismus auch durch elektronische und sterische Effekte der aus- und eintretenden sowie der nicht reagierenden Gruppen beeinflusst. Die Substitutionsgeschwindigkeiten überstreichen hierbei einen sehr weiten Bereich (nahezu zwanzig Zehnerpotenzen). Eine qualitative Abschätzung ihrer relativen Größe in Abhängigkeit vom Komplexzentrum ist nach F. Basolo und R. G. Pearson (1958) über Ligandenfeld- (LF-) Betrachtungen, nach H. Taube (1953) über Valence-Bond- (VB-) Betrachtungen möglich.

LF-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten. In Tab. 20.14 sind die Unterschiede von Ligandenfeld-Stabilisierungsenergien ΔLFSE oktaedrischer und quadratisch-pyramidaler Komplexe (dissoziativer Substitutionsweg) bzw. oktaedrischer und pentagonal-bipyramidaler Komplexe (assoziativer Substitutionsweg) wiedergegeben. In jenen Fällen, in welchen sich positive Werte für ΔLFSE berechnen (insbesondere d^3, d^8, sowie low-spin d^6, darüber hinaus low-spin d^4), addiert sich zur Aktivierungsenergie des dissoziativen oder assoziativen X/Nu-Austauschs, zusätzlich eine – geschwindigkeitshemmende – Ligandenfeld-Aktivierungsenergie. Sie nimmt – laut Tab. 20.14 – in Richtung low-spin d^5-, low-spin d^4-, d^3-, d^8-, low-spin d^6-konfigurierter Metallzentren zu. Auch erhöht sie sich bei zunehmender Periodennummer gleichgeladener Metallzentren einer Elementgruppe wegen der in gleicher Richtung wachsenden d-Orbitalenergieaufspaltung (S. 1596)[21]. Insgesamt sind die LF-Vorhersagen relativer Geschwindigkeiten des X/Nu-Austauschs vergleichsweise gut, was bei der Komplexität des Ablaufs derartiger Substitutionen (vgl. S. 1634) verwundert.

Beispiele. In Abb. 20.43 sind Halbwertszeiten sowie Geschwindigkeitskonstanten für den Wasseraustausch $[M(H_2O)_n]^{m+} + H_2O^* \rightleftharpoons [M(H_2O)_{n-1}(H_2O^*)]^{m+} + H_2O$ (n meist = 6) von Aqua-Komplexen einiger Haupt- und Nebengruppenmetall-Kationen wiedergegeben (bezüglich des Sauerstoffaustauschs bei Verbindungen der Nichtmetalle mit Sauerstoff des Wassers vgl. S. 437). Ersichtlicherweise findet man in der Regel kleine bis sehr kleine Austausch-Halbwertszeiten (große bis sehr große Austauschgeschwindigkeiten). Bei vielen Hydraten wie den

Tab. 20.14 Unterschiede der Ligandenfeldstabilisierungsenergie ΔLFSE zwischen oktaedrischen und quadratisch-pyramidalen bzw. pentagonal-bipyramidalen Komplexen im schwachen oder starken Ligandenfeld. Zur Berechnung der Werte vgl. Dq-Angaben in Abb. 20.33.

Strukturänderung		Spinübergang			ΔLFSE [Dq-Einheiten] d^0	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
Oktaeder	quadr. Pyram.	high	→	high	0	−0.6	−1.1	+2.0	−3.1	0	−0.6	−1.1	+2.0	−3.1	0
		low	→	low					+1.4	−0.9	+4.0	−1.1			
Oktaeder	pent. Bipyr.	high	→	high	0	−1.3	−2.6	+4.3	+1.1	0	−1.3	−2.6	+4.3	+1.1	0
		low	→	low					+3.0	+1.7	+8.5	+5.3			

[21] Die abgeleiteten Schlussfolgerungen gelten ebenso für Übergänge von oktaedrischen zu trigonal-bipyramidalen (dissoziative Prozesse) bzw. überkappt-oktaedrischen Komplexen (assoziative Prozesse). Tatsächlich ist die trigonal-bipyramidale Koordination insgesamt stabiler als die quadratisch-pyramidale (das Umgekehrte folgt bei ausschließlicher Betrachtung von ΔLFSE).

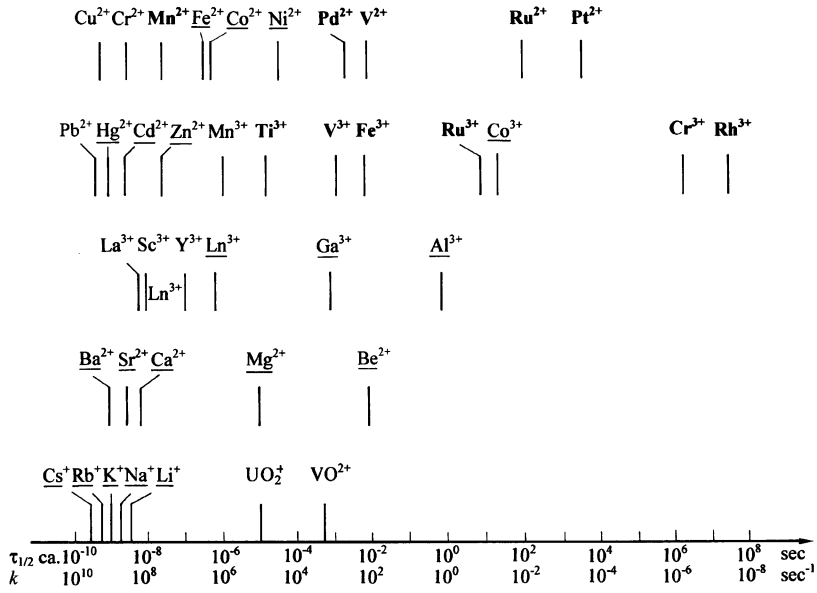


Abb. 20.43 Halbwertszeiten und Geschwindigkeitskonstanten des Wasseraustauschs von Aqua-Komplexen $[M(H_2O)_n]^{m+}$ (n in der Regel gleich 6, bei Be^{2+} 4, bei La^{3+} 9) einiger Haupt- und Nebengruppenmetalle bei 25 °C in Wasser (bezüglich der Halbwertszeiten anderer chemischer Vorgänge vgl. Abb. 10.56). Nicht unterstrichene Elemente unterliegen einem noch unbekannten, einfach unterstrichene einem dissoziativen, fett ausgeführte einem assoziativen H_2O/H_2O^*-Austauschmechanismus.

Alkalimetall- und schwereren Erdalkalimetall-Kationen ist die Wassersubstitution nahezu diffusionskontrolliert. Nur in Ausnahmefällen wie den Komplexen $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ und $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ werden Halbwertszeiten > 1 s (Geschwindigkeitskonstanten $< 1\,s^{-1}$ aufgefunden.

Für die Aqua-Komplexe d^0- und d^{10}-konfigurierter Metallionen erniedrigt sich die Geschwindigkeit des dissoziativen Wasseraustausches erwartungsgemäß mit zunehmender Stärke der (elektrovalenten) Komplexbindungen, also in Richtung abnehmenden Ionenradius gleichgeladener Metallzentren ($Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$; $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Be^{2+}$; $In^{3+} > Ga^{3+} > Al^{3+}$; $Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$) sowie zunehmender Ionenladung gleichgroßer Metallionen ($Li^+ > Mg^{2+} > Ga^{3+}$; $Na^+ > Ca^{2+}$). Das Umgekehrte müsste für einen assoziativen Wasseraustausch zutreffen (vgl. H_2O-Austausch an Sc^{3+} und Y^{3+}; beim Übergang zu La^{3+} wechselt die Koordinationszahl, vgl. Abb. 20.43).

Die besprochenen Zusammenhänge gelten auch für den Wasseraustausch im Falle von Aqua-Komplexen mit d^1-bis d^9-konfigurierten Metallzentren; nur ist hierbei zusätzlich die Wirkung der Ligandenfeld-Aktivierungsenergie, des Jahn-Teller-Effekts sowie des Austausch-Mechanismus auf die Substitutionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. So reagieren innerhalb der Reihe von Hydraten zweiwertiger bzw. dreiwertiger Übergangsmetalle alle Komplexe mit d^3-, low-spin-d^6- oder d^8-konfigurierten Zentren (Abb. 20.43: $[V(H_2O)_6]^{2+}(d^3)$, $[Ni(H_2O)_6]^{2+}(d^8)$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}(d^3)$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}(d)^6$, $[Rh(H_2O)_6]^{3+}(d^6)$, $[Ru(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$) vergleichsweise langsam unter H_2O-Austausch wegen der in diesen Fällen bedingten Ligandenfeld-Aktivierungsenergie (Tab. 20.14; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}(d^6)$ verhält sich wegen seines high-spin-Zustandes weit weniger inert als gruppenhomologes $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ (low-spin-d^6); andererseits ist $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin-d^6) wegen der größeren Ligandenfeld-Energieaufspaltung inerter als $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin-d^6)). Hydrate von $Cr^{2+}(d^4)$, $Cu^{2+}(d^9)$, $Mn^{3+}(d^4)$, welche Jahn-Teller-Verzerrungen aufweisen (S. 1608), sind vergleichsweise labil. Wie der Tab. 20.14 darüber hinaus entnommen werden kann, verläuft der Wasseraustausch teils auf assoziativem Wege (20.10b) (größere Elemente am Anfang ei-

ner Übergangsreihe), teils auf dissoziativem Wege (20.10a) (kleinere Elemente am Ende einer Übergangsreihe). Der Wechsel des Mechanismus erfolgt bei den zweiwertigen Ionen der 1. Übergangsperiode zwischen Mn^{2+} und Fe^{2+}, bei den kleineren, aber aufgrund höherer Ladung leichter assoziativ reagierenden dreiwertigen Ionen der gleichen Übergangsreihe sowie bei den größeren, aber gleichgeladenen gruppenhomologen Ionen der höheren Übergangsreihen später (z. B. zwischen Fe^{3+} und Co^{3+} bzw. zwischen Rh^{3+} und Ir^{3+}).

VB-Deutung der Substitutionsgeschwindigkeiten. Nach den Vorstellungen der VB-Theorie sind alle oktaedrischen sp^3d^2-Komplexe labil (gemäß Tab. 20.15 high-spin-d^{4-10}, low-spin-d^{7-10}; Möglichkeit zur dissoziativen Substitution)[22]. Entsprechendes gilt für d^2sp^3-Komplexe mit elektronenleeren inneren d-Valenzorbitalen (d^{0-2}; Möglichkeit zur assoziativen Substitution durch Betätigung leerer d-Valenzorbitale seitens des Nucleophils). Die verbleibenden oktaedrischen Komplexe (d^3, low-spin-d^{4-6}; schraffiert in Tab. 20.15) verhalten sich inert. VB- und LF-Theorie kommen also im Großen und Ganzen zu übereinstimmenden Vorhersagen der Substitutionsgeschwindigkeiten. VB-Betrachtungen sind – neben LF-Betrachtungen – immer dann von Nutzen, wenn Geschwindigkeiten der Substitution an Metallzentren mit stark kovalent koordinierten Liganden wie CO, NO, CN^-, PR_3, π-C_nH_m beurteilt werden sollen.

Tab. 20.15 Elektronenkonfiguration von M labiler oder inerter oktaedrischer Komplexe ML_6 (Komplexe letzteren Typs sind durch Schraffierung hervorgehoben)[a].

d^2sp^3 (high spin)											d^2sp^3/sp^3d^2 (low-spin)											sp^3d^2 (high-spin)										
	$(n-1)$d					ns		np			nd		$(n-1)$d					ns		np			nd		$(n-1)$d					ns		np			nd
d^0				○	○	○	○	○	○			d^4	↑↓		↑		↑	○	○	○	○	○	○			d^4	↑		↑		↑		○	○	○	○	○	○
d^1	↑			○	○	○	○	○	○			d^5	↑↓		↑↓		↑	○	○	○	○	○	○			d^5	↑		↑		↑	↑	○	○	○	○	○	○
d^2	↑	↑		○	○	○	○	○	○			d^6	↑↓		↑↓		↑↓	○	○	○	○	○	○			d^6	↑↓		↑		↑	↑	○	○	○	○	○	○
d^3	↑	↑	↑	○	○	○	○	○	○			$d^{>6}$	7–10 Elektronen					○	○	○	○	○	○			$d^{>6}$	7–10 Elektronen					○	○	○	○	○	○

a Die Pfeile symbolisieren die d-Valenzelektronen der Metalle, die Kreise die für die d^2sp^3- bzw. sp^3d^2-Hybridorbitale genutzten Elektronenpaare der Liganden.

Geschwindigkeit der Komplexbildung und -solvolyse. Substitutionen von Solvensmolekülen S solvatisierter Metallionen $[MS_n]^{m+}$ durch andere Komplexliganden (Komplexbildung, Anation; S ist vielfach Wasser, vgl. S. 1563)[23] sowie – umgekehrt – Verdrängungen von Komplexliganden durch Solvensmoleküle (Komplexsolvolyse, Solvatation; für S = H_2O: Hydrolyse, Aquation; wichtig ist insbesondere die saure Hydrolyse)[23] stellen wichtige und mechanistisch eingehend untersuchte Reaktionen der Koordinationsverbindungen dar. Da es sich bei der Mehrzahl der Metallionen-Solvate um oktaedrisch gebaute Komplexe handelt, wobei häufig der Austausch nur eines Moleküls S gegen einen anderen Donor (Nucleophil) Nu = Y untersucht wird, lassen sich Anationen und Solvatationen als Spezialfälle von Reaktionen des Typs (20.10) wie folgt formulieren[19]:

$$[L_5MS] + Y \underset{\text{Solvatation}}{\overset{\text{Anation}}{\rightleftharpoons}} [L_5MY] + S. \qquad (20.11)$$

Gleichgewichte des Typs (20.11) liegen teils auf der rechten, teils auf der linken Seite. Da das Solvens Wasser mit Übergangsmetallkationen häufig nur schwach verknüpft ist, erfolgt

[22] Gemäß der MO-Theorie (vgl. Abb. 20.39) werden – in Übereinstimmung hiermit – bei oktaedrischen d^{4-10}-high-spin- und d^{7-10}-low-spin-Komplexen antibindende e_g^*-Orbitale mit Elektronen besetzt, was zu einer Schwächung der ML-Bindungen führt und mithin die dissoziativ-aktivierte Substitution erleichtert. Z. B. wird aus diesem Grunde der H_2O-Ligand im d^6-high-spin FeII(Hämoglobin)-Komplex rasch durch O_2 oder CO substitutiert.

[23] Anation, Solvatation, Aquation deuten auf die Einführung von Anionen, Solvensmolekülen, Wasser-(Aqua-) molekülen. Der Begriff Anation wird – unlogischerweise – auch für die Einführung von Neutral- und Kationliganden genutzt. Häufig wird Aquation mit saurer Hydrolyse gleichgesetzt. Dies rührt daher, dass Aquationen zur Vermeidung von Kondensationen der gebildeten Aqua-Komplexe im sauren Milieu durchgeführt werden. Bezüglich der basischen Hydrolyse vgl. S. 1633.

die Anation von Aquakomplexen vielfach mit hohem Ausmaß (vgl. Tab. 20.3). Das Anations-Gleichgewicht lässt sich zudem durch Entzug des Lösungsmittels, d. h. durch Austausch von S gegen ein Solvens ohne Koordinationstendenz günstig beeinflussen. Andererseits liegt das Gleichgewicht (20.11) insbesondere im Falle Lewis-basischer Lösungsmittel auf der Seite des Solvats. Es kann aber auch dann, wenn es im Falle wenig basischer Solvenzien (wie z. B. H_2O) nicht beim Solvat liegt, eine Rolle bei nucleophilen X/Nu-Austauschprozessen des allgemeinen Typs (20.10) spielen, wenn letztere »kryptosolvolytisch« (S. 437) auf dem Wege über Solvatations-Zwischenprodukte rascher als auf direktem Wege ablaufen (vgl. Substitution an quadratisch-planaren Zentren, S. 1625).

Bei gegebenem Komplexzentrum und Solvens hängt die Geschwindigkeit der Anation im wesentlichen nur von der Art des Nucleophils und der nicht-reagierenden Gruppen, die der Solvatation vom Nucleofug und den nicht-reagierenden Gruppen ab. Die Reaktionen ermöglichen somit ein Studium des Einflusses von ein- und austretenden sowie nicht-reagierenden Gruppen auf die Geschwindigkeit der Substitution an oktaedrischen Zentren.

Eintretende Gruppen. Im Falle von Anationen wird die Geschwindigkeit des eigentlichen Substitutionsschritts von der Natur des Nucleophils mäßig (I_a-, I_d-Mechanismus) bis verschwindend (D-Mechanismus) beeinflusst[24]. Die Selektionsfähigkeit der I_d- und D-Zwischenstufen für Nucleophile nimmt hierbei mit wachsender Stabilität der Substitutionszwischenstufe zu (also in Richtung I_d-, D-Zwischenstufe), während der Einfluss des Nucleofugs auf die Selektionsfähigkeit der Substitutionszwischenstufe in gleicher Richtung abnimmt. Wachsende Nucleophilität und abnehmende Sperrigkeit der eintretenden Gruppen bewirken andererseits eine Verschiebung eines (durch die Natur des Substrats bestimmten) dissoziativ-aktivierten Mechanismus in Richtung eines assoziativ-aktivierten Mechanismus. Das Umgekehrte gilt für eintretende Gruppen abnehmender Nucleophilität und zunehmender Sperrigkeit.

Beispiele: (i) Im Solvens Wasser erfolgt der H_2O/Y-Austausch in $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ nach einem I_d-Mechanismus, der in $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ nach einem D-Mechanismus und – hinsichtlich des eigentlichen Substitutionsschritts – in beiden Fällen unabhängig vom Nucleophil mit vergleichbarer Geschwindigkeit[24, 25]. Der Wechsel des Mechanismus beruht darauf, dass einerseits Cyanidliganden die Zwischenstufe des dissoziativen Prozesses besser stabilisieren als Ammin-Liganden, und andererseits negativ geladene oder polarisierte Nucleophile mit dem positiv geladenen Komplex leichter outer-sphere-Komplexe bilden als mit dem negativ geladenen. Die Selektionsfähigkeit des Ammin-Komplexes für Nucleophile ist dementsprechend kleiner als die des Cyano-Komplexes. Sie erhöht sich in letzterem Falle zudem mit steigender Weichheit der Nucleophile (relative Reaktivitäten von Nu: $H_2O < Cl, Br < NH_3 < I^- < NCS^- < N_3^- < I_3^-$; die weichen Cyanid-Liganden verwandeln das Co^{3+}-Zentrum, welches – wie z. B. im Ammin-Komplex – hart ist, durch ihren synergetischen Effekt in ein weiches Zentrum, vgl. S. 276). Viel ausgeprägter als die Selektionsfähigkeit von $[Co(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ für Nucleophile ist jene von $[Co(CN)_4(SO_3)]^{3-}$, was auf eine vergleichsweise höhere Stabilität der Substitutionszwischenstufe deutet. – (ii) Beim Übergang von $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ zum gruppenhomologen Komplex $[Rh(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ wechselt der H_2O/Y-Austauschmechanismus wegen der Vergrößerung des Metallzentrums vom Typ I_d zum Typ I_a (S. 434). Als Folge hiervon erlangen die Nucleophile einen gewissen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit. Entsprechendes gilt im Falle anderer Komplexe wie $[V(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ oder $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$,

[24] Ein der Substitution vorgeschaltetes Gleichgewicht der Bildung von outer-sphere-Komplexen hängt demgegenüber von der Natur des Nucleophils (insbesondere von seiner Ladung und Sperrigkeit) ab, sodass auch die Gesamtgeschwindigkeit der I_d-Prozesse von der Art der Nucleophile durchaus stärker beeinflusst werden kann.

[25] Der H_2O/H_2O-Austausch erfolgt in $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ ca. 6 mal rascher als der H_2O/Y-Austausch, was damit erklärt werden kann, dass die outer-sphere-Komplexe im Durchschnitt auf sechs austauschbereite H_2O-Moleküle ein Molekül Y enthalten. Allgemein gilt, dass die S/S-Austauschgeschwindigkeit im Falle von D-Mechanismen gleich groß, im Falle von I_d- bzw. I_a-Mechanismen aber größer bzw. weniger groß ist als die S/Y-Austauschgeschwindigkeit.

welche H_2O ebenfalls nach einem I_a-Mechanismus austauschen. – (iii) Der Me_2O/Me_2O-Austausch erfolgt in Komplexen $[MX_5(OMe_2)]$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br) auf dissoziativem Wege; andererseits verläuft der entsprechende Me_2S/Me_2S-, Me_2Se/Me_2Se- bzw. Me_2Te/Me_2Te-Austausch aufgrund der höheren Nucleophilität der eintretenden Gruppe auf assoziativem Wege.

Austretende Gruppen. Die Geschwindigkeit nucleophiler Substitutionen an oktaedrischen Zentren (z. B. die Geschwindigkeit von Solvatationen des Typs (20.11) wird – unabhängig vom Substitutionsmechanismus – durch die Natur des Nucleofugs wesentlich beeinflusst. Die Austrittstendenz des Nucleofugs wächst für Komplexe mit hartem (weichem) Substitutionszentrum in Richtung zunehmender Weichheit (Härte) des Nucleofugs, also etwa in der Reihe $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ (in der Reihe $I^- < Br^- < Cl^- < F^-$). Wachsende Austrittstendenz und Sperrigkeit des Nucleofugs bewirken zudem eine Verschiebung assoziativer Mechanismen in Richtung dissoziativer Mechanismen und umgekehrt.

Beispiele: Die Geschwindigkeit der sauren Hydrolyse von $[Co(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (hartes Zentrum; I_d-Substitutionsmechanismus) bzw. von $[Cr(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (hartes Zentrum; I_a-Substitutionsmechanismus) erfolgt in der Reihe der Komplexe mit $Y = N_3^- < F^- < H_2O < Cl^- < Br^- < I^-$ rascher. Im Falle von $[Co(CN)_5Y]^{2-/3-}$ (weiches Zentrum; D-Substitutionsmechanismus) bzw. $[Rh(NH_3)_5Y]^{2+/3+}$ (weiches Zentrum; I_a-Substitutionsmechanismus) nimmt die Geschwindigkeit der Aquation umgekehrt in der Reihe der Komplexe mit $Y = F^- > H_2O > Cl^- > Br^- > I^-$ ab ($[Co(CN)_5F]^{3-}$ ist wegen seiner hohen Hydrolyselabilität bisher nicht dargestellt worden). – (ii) Der TMP/TMP-Austausch (TMP = Trimethylphosphat $(MeO)_3PO$) erfolgt in Nitromethan im Falle von $[Al(TMP)_6]^{3+}$ und $[Ga(TMP)_6]^{3+}$ mit den kleineren Zentren Al^{3+} ($r = 0.51$ Å) und Ga^{3+} ($r = 0.62$ Å) auf dissoziativem Wege, im Falle von $[Sc(TMP)_6]^{3+}$ und $[In(TMP)_6]^{3+}$ mit den größeren Zentren Sc^{3+} ($r = 0.73$ Å) und In^{3+} ($r = 0.81$ Å) auf assoziativem Wege. Andererseits beobachtet man im Falle von $[Sc(TMH)_6]^{3+}$ (TMH = Tetramethylharnstoff $(Me_2N)_2CO$) dissoziativen TMH/TMH-Austausch, da TMH sperriger ist als TMP.

Nicht reagierende Gruppen. Der als *trans*- und *cis*-Effekt bezeichnete Einfluss einer nicht reagierenden Gruppe auf die Geschwindigkeit der nucleophilen Substitution eines in oktaedrischen Komplexen zu ihm *trans*- oder *cis*-ständigen Nucleofugs wird ähnlich wie dessen Einfluss auf die Substitutionsgeschwindigkeit im Falle quadratisch-planarer Komplexe (S. 1625) durch σ- und π-Bindungseffekte bestimmt. Allerdings ergibt sich bisher noch kein einheitliches Bild von Ursache und Wirkung der Effekte, da die σ- und π-Bindungseffekte nicht nur im Ausgangs- und Substitutionszwischenzustand unterschiedlich sind, sondern auch in verwickelter Weise vom Typ des Substitutionsmechanismus, von der Art des Komplexzentrums und dessen d-Elektronenkonfiguration, von der (*trans*- oder *cis*-) Stellung der nicht reagierenden Gruppe hinsichtlich des Nucleofugs sowie – gegebenenfalls – von den Einflüssen weiterer nicht reagierender Gruppen unterschiedlichen Typs abhängt.

Der für dissoziative und assoziative Substitutionen verschieden starke *trans*- und *cis*-Effekt kann zudem zu einer Verschiebung eines S_N1- (S_N2-)Mechanismus in Richtung eines S_N2- (S_N1-)Mechanismus führen. So nimmt man an, dass Amido-Liganden NR_2^- dissoziative Substitutionen an oktaedrischen Zentren in besonderem Maße erleichtern, weil sie die in Substraten $[L_4M(NR_2)Y]$ nach Abdissoziation von Y verbleibende »Elektronenlücke« über eine π-Hinbindung »auffüllen« können (Bildung von $L_4M \leftarrow 2\,NR_2$) und D-Substitutionszwischenstufen dadurch stabilisieren. Die Aquation von Pentaammin-Komplexen $[M(NH_3)_5Y]^{m+}$ im basischen Milieu (basische Hydrolyse) erfolgt infolgedessen um viele Zehnerpotenzen rascher als die entsprechende saure Hydrolyse (L nachfolgend NH_3; Y-Ladungen unberücksichtigt):

$$[L_5MY]^{m+} \underset{\mp H_2O}{\overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons}} [L_4M(NH_2)Y]^{n+} \underset{\mp Y}{\overset{\pm H_2O}{\longrightarrow}} [L_4M(NH_2)(H_2O)]^{n+} \underset{\mp OH^-}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} [L_5M(H_2O)]^{m+} \qquad (20.12)$$

Tab. 20.16 Relative Geschwindigkeiten sowie Produktausbeuten der Umsetzung (20.13) in saurem Milieu bei 25 °C (Substitutionsmechanismen an der I_a/I_d-Grenze).

cis-$[Co(en)_2LCl]^{m+} \longrightarrow [Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$			
L	k_{rel}	% *cis*	% *trans*
OH^-	24 000	84	16
Cl^-	480	76	24
Br^-	280	> 95	< 5
NH_3	≡ 1	100	0
CN^-	ca. 1	100	0
NO_2^-	220	100	0

trans-$[Co(en)_2LCl]^{m+} \longrightarrow [Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$			
L	k_{rel}	% *cis*	% *trans*
OH^-	4700	75	25
Cl^-	120	26	74
Br^-	130	50	50
NH_3	≡ 1	0	100
CN^-	240	0	100
NO_2^-	2900	0	100

Die Einflüsse nicht reagierender Gruppen auf die Substitutionsgeschwindigkeit sind bisher für Co(III)-Komplexe intensiv, für Cr(III)-Komplexe weniger eingehend und für Rh(III)-, Ir(III)-, Ru(II)- bzw. Ru(III)-Komplexe nur lückenhaft untersucht worden.

Beispiele: (i) Tab. 20.16 gibt relative Geschwindigkeiten sowie Ausbeuten an *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Produkten folgender Aquation wieder:

$$\textit{cis}\text{- bzw. }\textit{trans}\text{-}[Co(en)_2LCl]^{m+} + H_2O \longrightarrow \textit{cis}\text{-, }\textit{trans}\text{-}[Co(en)_2L(H_2O)]^{(m+1)+} + Cl^- \quad (20.13)$$

Ersichtlicherweise haben die Liganden L = OH^-, Cl^-, Br^-, CN^- und NO_2^- hinsichtlich L = NH_3 einen positiven, geschwindigkeitserhöhenden *cis*- bzw. *trans*-Effekt (NH_3 und en üben näherungsweise den gleichen Effekt auf die Geschwindigkeit des Cl^-/H_2O-Ersatzes aus, wie den vergleichbaren Werten der Substitutionsgeschwindigkeitskonstanten von 5.0×10^{-7} und $3.5 \times 10^{-7}\,s^{-1}$ für das *cis*- und *trans*-Edukt entnommen werden kann; $\tau_{½}$ ca. 25 Tage). Der *cis*-Effekt ist hierbei für Liganden, die wie OH^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, $RCOO^-$ oder NR_2^- einen dissoziativ-aktivierten Substitutionszwischenzustand durch π-Hinbindungen stabilisieren können, größer als der *trans*-Effekt, während umgekehrt der *trans*-Effekt (wachsend in Richtung $NO_2^- < I^- < CH_3SO_3^- < SO_3^{2-} < Me^-$) für solche Liganden, die starke σ-Hinbindungen und/oder starke π-Rückbindungen eingehen, größer ist als der *cis*-Effekt (letztere Liganden zeigen zudem einen »*trans*-Einfluss«, vgl. S. 1626). – (ii) Führt man die Aquation von $[Co(en)_2LCl]m^+$ oder von anderen Co(III)-Komplexen $[L_5MY]^{m+}$ (L = NH_3, NH_2R, NHR_2) mit deprotonierbaren Ammin-Liganden nicht im sauren, sondern basischen Milieu durch (basische Hydrolyse), so erhöht sich die Geschwindigkeit der Aquation um 5 bis 13 Zehnerpotenzen. Die Substitution verläuft hierbei entsprechend Gl. (20.12). Führt man hierbei die basische Hydrolyse in einem nicht komplexierenden Lösungsmittel in Anwesenheit eines weiteren Nucleophils Nu neben Wasser durch, so bilden sich erwartungsgemäß Konkurrenzabfangprodukte ($[L_5M(H_2O)]^{n+}$ und $[L_5MNu]^{n+}$); auch ist im Falle der OH^--katalysierten Umsetzung von $[L_5CoY]^{m+}$ mit Nucleophilen, die wie NCS^-, $S_2O_3^{2-}$, NO_2^- zwei verschiedene Ligatoren enthalten, das prozentuale Verhältnis gebildeter Produkte ($[L_5CoNCS]^{n+}/[L_5CoSCN]^{n+}$, $[L_5CoSSO_3]^{n+}/-[L_5CoOSO_2S]^{n+}$, $[L_5CoNO_2]^{n+}/-[L_5CoONO]^{n+}$) unabhängig vom Nucleofug.

Stereochemie. Nach bisherigen Studien verlaufen Substitutionen an oktaedrischen Zentren bei Vorliegen eines assoziativen oder dissoziativen Interchange-Mechanismus (I_a-, I_d-Mechanismus) meist stereospezifisch unter Erhalt der Konfiguration. Hierzu muss das Nucleophil Nu im outer-sphere Komplex, der sich zunächst aus dem Substrat L_5MX und Nu in rascher reversibler Reaktion bildet (S. 433), auf der gleichen Seite und in äquivalenter Position wie das Nucleofug X lokalisiert sein. Denkbar ist etwa der Nu-Eintritt in eine der vier LX-Kanten des Ligandenoktaeders unter Bildung einer verzerrt pentagonal-bipyramidalen Koordinationsverbindung, in welcher die reagierenden Gruppen zusammen mit drei nicht reagierenden Gruppen L äquatorial, zwei nicht reagierende Liganden axial angeordnet sind[21]. Der Substratrest L_5M behält hierbei in der Zwischenstufe seine quadratisch-pyramidale Struktur näherungsweise bei und ist mit X und Nu stärker (I_a) oder schwächer (I_d) verknüpft (S. 434).

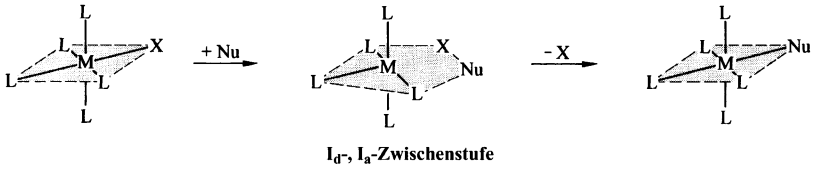


Abb. 20.44

Einen stereounspezifischen Verlauf der Substitution an oktaedrischen Zentren (Konfigurationsumwandlung in mehr oder weniger großem Ausmaß) beobachtet man bei dissoziativen Prozessen, wenn der nach Abspaltung von X aus den Substraten L_5MX hervorgehende Rest L_5M vergleichsweise stabil, d. h. langlebig ist (D-Mechanismus, I_d-Mechanismus an der Grenze zum D-Mechanismus). Der Austritt von X wird in derartigen Fällen von der Aufeinanderzubewegung zweier *trans*-ständiger Liganden, von denen jeder in *cis*-Stellung zur austretenden Gruppe angeordnet ist, begleitet. Nachfolgendes Schema verdeutlicht diesen Vorgang. Jeder oktaedrische Komplex kann hiernach in zwei unterschiedliche trigonal-bipyramidal gebaute Substitutionszwischenstufen (Abb. 20.45a und b) übergehen, welche sich unter Nu-Eintritt in eine der drei Kanten (Abb. 20.45c, d, e bzw. e, f, g) der Ligandenbasis beider Bipyramiden in die Substitutionsprodukte (Abb. 20.45c–g) umwandeln.

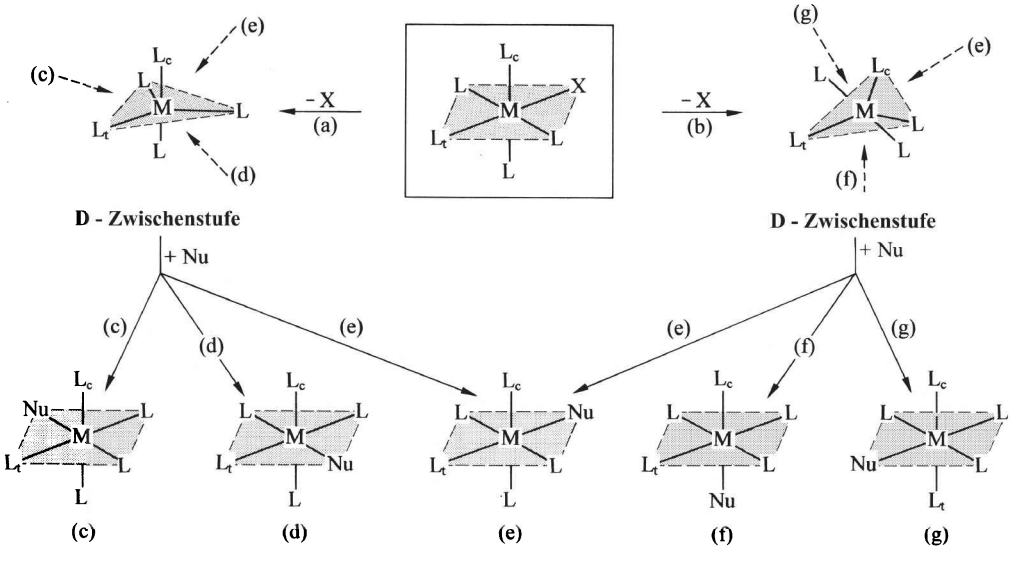


Abb. 20.45

Enthält das Substrat fünf unterschiedliche Komplexliganden, so führen die sechs – in der Praxis mit unterschiedlichem Ausmaß beschritten – Produktbildungswege, wie leicht abzuleiten ist, zu fünf stereoisomeren Produkten, unter denen nur eines, nämlich das auf zwei Wegen gebildete Produkt (e), die Konfiguration des eingesetzten Edukts aufweist. Bei Verringerung der Zahl unterschiedlicher nicht reagierender Gruppen sinkt naturgemäß die Zahl an Produkten unterschiedlicher Konfiguration. Enthält demgemäß ein oktaedrischer Komplex neben dem Nucleofug und einem hierzu *trans*-ständigen Liganden L_t noch vier gleiche Liganden ($L_c = L$ im Schema), so erfolgt der X/Nu-Austausch auf dem Reaktionswege (Abb. 20.45e) unter Erhalt der *trans*-Konfiguration (Bildung des Produkts in Abb. 20.45e), auf den Wegen (Abb. 20.45c, d, f, g) unter Wechsel zur *cis*-Konfiguration (Bildung des isomeren Produkts (c) = (d) = (f) =

(g)), enthält er andererseits das Nucleofug, einen *cis*-ständigen Liganden L_c und vier gleiche Liganden (L_t = L im Schema), so verlaufen die Reaktionen in Abb. 20.45c, d, e, g unter Erhalt der *cis*-Konfiguration (Bildung des Produkts (c) = (d) = (e) = (f)), während nur ein Reaktionsweg (Abb. 20.45f) zum isomeren *trans*-konfigurierten Produkt (Abb. 20.45f) führt.

Beispiele: Die Stabilisierung trigonal-bipyramidaler Übergangsstufen bei Substitutionen an oktaedrischen Zentren erfolgt u. a. durch solche nicht reagierende Gruppen, die wie F^-, OH^-, NH_2^-, Cl^-, Br^-, NCS^-, RCOO-π-Hinbindungen im Sinne von M←L ausbilden (Liganden mit *cis*-Effekt; eine günstige Voraussetzung für starke π-Hinbindungen ist eine äquatoriale Stellung der betreffenden Liganden). Demgemäß führt die saure Hydrolyse von *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ mit L = OH^-, Cl^-, Br^- nicht ausschließlich zu *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$, sondern in mehr oder weniger großer Ausbeute zusätzlich zu *trans*- bzw. *cis*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$, während die analogen Umsetzungen mit Liganden, die wie CN^-, NO_2^- keine π-Hinsondern π-Rückbindungen ausbilden (M←L) stereospezifisch verlaufen (vgl. Tab. 20.16). Dass in ersteren Fällen die Ausbeuten an *cis*- und *trans*-$[Co(en)_2L[H_2O)]^{n+}$ (jeweils gleiches L) eduktabhängig sind, deutet darauf, dass die Reaktionswege in Abb. 20.45a und b unterschiedlich stark beschritten werden, je nachdem man von *cis*- oder *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ ausgeht. Auffallenderweise hat hierbei der *cis*-Produktanteil unabhängig von L immer die gleiche enantiomere Konfiguration wie der eingesetzte Komplex *cis*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$. Letzteres trifft allerdings nur für die saure, nicht jedoch für die basische Hydrolyse zu. Z. B. bilden sich aus Λ-*cis*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ im alkalischen Milieu 21 % Λ-*cis*-, 16 % Δ-*cis*- und 63 % *trans*-$[Co(en)_2Cl(OH)]^+$ neben Cl^- (bezüglich Λ und Δ vgl. Anh. VIII).

3.2 Umlagerungsreaktionen der Komplexe

Übergangsmetallkomplexe sind vielfach konstitutions- oder konfigurationslabil und isomerisieren bei thermischer oder anderer (z. B. photochemischer) Aktivierung. Auch ändern sie ihre Struktur gegebenenfalls im Zuge von Substitutions- und Redoxreaktionen (vgl. Unterkapitel 3.1 und 3.3). Ursachen derartiger Komplexumlagerungen sind sowohl Prozesse, die unter Erhöhung oder Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums erfolgen (Assoziationen und Dissoziationen) als auch solche, bei denen sich die Koordinationszahl nicht ändert (Pseudorotationen).

Assoziationen und Dissoziationen. Wichtige Fälle von Konstitutionsumwandlungen stellen insbesondere Bindungsisomerisierungen dar. Beispielsweise geht der rote, in der Kälte metastabile Nitrito-Komplex $[Co(NH_3)_5(ONO)]Cl_2$ beim Erhitzen in den thermodynamisch stabileren gelben Nitro-Komplex $[Co(NH_3)_5(NO_2)]Cl_2$ über. Diesem Wechsel eines Bindungsisomeren in das andere liegt eine intramolekulare Wanderung des $Co(NH_3)_5$-Restes vom Sauerstoff der NO_2-Gruppe zum Stickstoff zugrunde. Die Umlagerungsübergangsstufe entspricht damit der weiter oben (S. 1634) wiedergegebenen siebenzähligen (pentagonal-bipyramidalen) Zwischenstufe nucleophiler I_a- bzw. I_d-Substitutionen an oktaedrischen Zentren (s. Abb. 20.46).

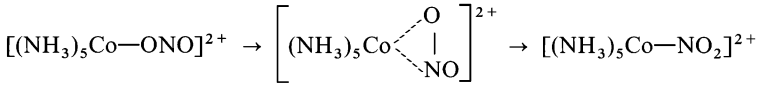


Abb. 20.46

Stereochemische Umwandlungen gehen ähnlich wie konstitutionelle vielfach auf Knüpfungen und Spaltungen von Metall-Ligand-Bindungen zurück. So treten derartige Isomerisierungen mit Änderung der geometrischen und/oder enantiomeren Konfiguration unter gewissen Voraussetzungen als Folge der dissoziativ-aktivierten nucleophilen Substitution an oktaedrischen Zentren auf. Ein Beispiel bietet etwa die auf S. 1636 und oben besprochene saure Hydrolyse von

cis- bzw. *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ (für Einzelheiten vgl. S. 1631). Eine Konfigurationsisomerisierung oktaedrischer Komplexe erfolgt allgemein immer dann, wenn die betreffenden Komplexe unter Erniedrigung der Koordinationszahl des Metallzentrums in trigonal-bipyramidale Komplexfragmente sowie Liganden dissoziieren, und die Fragmente den abgespaltenen Liganden an anderer Stelle des Koordinationspolyeders wieder addieren (Entsprechendes gilt z. B. auch für tetraedrische, in trigonal-planare Fragmente und Liganden dissoziierende Komplexe; vgl. S. 438). Beispiele für isomerisierende oktaedrische Koordinationsverbindungen stellen etwa die in Wasser konfigurationslabilen Aqua-Komplexe des Typs *cis*- bzw. *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{m+}$ dar (L z. B. H_2O). Auch beobachtet man häufig *cis-trans*- sowie Spiegelbild-Isomerisierungen im Falle oktaedrischer Komplexe, die wie *cis*-$[Co(diars)_2Cl_2]^+$, *trans*-$[Co(en)_2(OH)(NH_3)]^{2+}$ oder Λ-$[Co(acac)_3]$ zweizähnige Liganden enthalten und unter Spaltung einer koordinativen Bindung des zweizähnigen Liganden in das geforderte trigonal-bipyramidal-strukturierte Zwischenprodukt übergehen können (für die betreffenden Verbindungsbeispiele konnte die zwischenzeitliche Abdissoziation eines einzähnigen Liganden ausgeschlossen werden).

Gestattet andererseits der vorliegende X/Nu-Austauschmechanismus wie der der assoziativ aktivierten nucleophilen Substitutionen an quadratisch-planaren Zentren (vgl. S. 1625) keine Konfigurationsänderung, so lässt sich eine stereochemische Komplexumwandlung wie folgt durch Hintereinanderschalten zweier Substitutionsreaktionen erzielen (s. Abb. 20.47)



Abb. 20.47

Im vorliegenden Falle katalysiert mithin der Ligand L′ die *cis-trans*-Isomerisierung des Komplexes *cis*-$[ML_2L'_2]$, indem er zunächst einen Liganden L unter Bildung des Zwischenprodukts $[MLL'_3]$ substituiert. Anschließend wird L′ durch L ersetzt und dadurch zurückgebildet. Bei diesem handelt es sich allerdings nicht um den in *cis*-Position zu L eingetretenen, sondern um einen in *trans*-Position zu L lokalisierten Liganden L′. In der besprochenen Weise wird etwa die *cis-trans*-Umlagerung von *cis*-$[Pd(NR_3)_2Cl_2]$, *cis*-$[Pt(Me_2S)_2Cl_2]$ bzw. *cis*-$[Pt(PMe_3)_2Cl_2]$ durch Amine NR_3, Dimethylsulfan Me_2S bzw. Trimethylphosphan PMe_3 katalysiert (die Zwischenprodukte $[Pt(Me_2S)_3Cl]Cl$ und $[Pt(PMe_3)_3Cl]Cl$ ließen sich unter geeigneten Bedingungen isolieren).

Pseudorotationen. Eine *cis-trans*-Isomerisierung quadratisch-planarer Komplexe kann auch ohne Spaltung und Knüpfung von Metall-Ligand-Bindungen durch intramolekulare Ligandenumordnung (Pseudorotation, vgl. S. 763, 893) auf dem Wege über eine Zwischenstufe mit tetraedrischer Ligandenanordnung erfolgen (vgl. hierzu Abb. 20.10). Allerdings sind die Aktivierungsbarrieren für derartige Prozesse meist sehr hoch, sodass die Pseudorotationen nicht mit messbarer Geschwindigkeit ablaufen. Nur im Falle einiger quadratisch-planarer Co(II)- und Ni(II)-Komplexe konnten bisher intermolekulare Ligandenumordnungen nachgewiesen werden (S. 450). Andererseits erfolgen stereochemische Umwandlungen von Komplexen mit fünf-, sieben- und achtzähligem Zentrum in der Regel rasch (S. 1574, 1578, 1579).

Hohe Pseudorotations-Aktivierungsbarrieren weisen nicht nur Komplexe mit vierzähligem, sondern in der Regel auch solche mit sechszähligem Zentrum auf. Ein möglicher Weg für eine intramolekulare stereochemische Umwandlung auch im Falle tetraedrischer, quadratisch-planarer oder oktaedrischer Komplexe besteht hier in deren Überführung in leicht pseudorotierende trigonal-bipyramidale Komplexe durch Ligandenassoziation oder -dissoziation. Allerdings sind

derartige Zwischenstufen meist so kurzlebig, dass sich kein Pseudorotationsgleichgewicht einstellen kann. Beispielsweise führt die saure Hydrolyse von *cis*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ zu einem anderen Produktverhältnis an *cis*- und *trans*-$[Co(en)_2L(H_2O)]^{n+}$ als die von *trans*-$[Co(en)_2LCl]^{m+}$ (jeweils gleiches L), was sich mit der Bildung unterschiedlich konfigurierter, trigonal-bipyramidaler Reaktionszwischenstufen $[Co(en)_2L]^{(m-1)+}$ erklären lässt (S. 1634), die sich offensichtlich wegen ihrer kurzen Lebensdauer nicht ineinander umwandeln.

3.3 Redoxreaktionen der Komplexe

Komplexreaktionen, die unter Änderung der Oxidationsstufe des Komplexzentrums ablaufen, sind äußerst zahlreich. Derartige Redoxprozesse können wie im Falle der nachfolgend aufgeführten Umsetzungen (20.14), (20.15) und (20.16) unter Übertragung (Transfer) von nicht bindenden (oder nahezu nicht bindenden) Elektronen eines Komplexzentrums zum Zentrum einer anderen Koordinationsverbindung erfolgen. Hierbei verbleiben die Redoxpartner teils ohne sichtbare chemische Änderung wie im Falle des »Elektronenaustausches« (20.14), teils unter Erhalt bzw. unter Umwandlung der Ligandensphäre wie im Falle der »Elektronenübertragung« (20.15) bzw. (20.16) als unabhängige Individuen, wobei sich die Koordinationszahlen der reagierenden Zentren in der Regel nicht ändern (s. unten). Vielfach beinhalten Redoxprozesse aber auch eine chemische Verknüpfung der Redoxpartner unter Bildung neuer chemischer Individuen und Änderung der Koordinationszahlen der reagierenden Zentren. Beispiele derartiger, als »oxidative Additionen« und »reduktive Eliminierungen« zu klassifizierende Umsetzungen (vgl. S. 423) bieten die nachfolgend wiedergegebenen Hin- und Rückreaktionen (20.17) und (20.18) (letztere, auf der rechten Seite liegende Gleichgewichte lassen sich durch »Herausfangen« von Cl_2 mit I^- oder »Austreiben« von H_2 mit N_2 auf die linke Seite verschieben):

$$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + \overset{*}{Fe}{}^{III}(H_2O)_6]^{3+} \underset{\text{austausch}}{\overset{\text{Elektronen-}}{\rightleftharpoons}} [Fe^{III}(H_2O)_6]^{3+} + [\overset{*}{Fe}{}^{II}(H_2O)_6]^{2+}; \tag{20.14}$$

$$[Fe^{II}(CN)_6]^{4-} + [Ir^{IV}Cl_6]^{2-} \underset{\text{übertragung}}{\overset{\text{Elektronen-}}{\rightleftharpoons}} [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} + [Ir^{III}Cl_6]^{3-}; \tag{20.15}$$

$$[Co^{III}(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow[\text{Elektronen-übertragung}]{+5H_3O^+;\ -5NH_4^+} [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [Cr^{III}Cl(H_2O)_5]^{2+}; \tag{20.16}$$

$$[Pt^{II}Cl_4]^{2-} + Cl_2 \underset{\text{red. Elim.}}{\overset{\text{oxid. Add.}}{\rightleftharpoons}} [Pt^{IV}Cl_6]^{2-}; \tag{20.17}$$

$$[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2] + H_2 \underset{\text{red. Elim.}}{\overset{\text{oxid. Add.}}{\rightleftharpoons}} [Ir^{III}H_2Cl(CO)(PR_3)_2]. \tag{20.18}$$

Im Zusammenhang mit den Mechanismen von Komplex-Redoxreaktionen, deren eingehende Forschung wir u. a. dem Chemiker Henry Taube (Nobelpreis 1983) verdanken, sollen zunächst Elektronentransfer-Prozesse (Kapitel 3.3.1), dann Redoxadditionen und -eliminierungen (3.3.2) behandelt werden.

3.3.1 Elektronentransfer-Prozesse

Man unterscheidet Elektronentransfer-Prozesse, bei denen ein oder mehrere Elektronen zwischen zwei sich begegnenden Komplexen ohne Änderung der Koordinationssphären ausgetauscht werden (»outer sphere Mechanismen«), und solche, bei denen der Elektronenaustausch erst nach Bildung eines zweikernigen Komplexes mit mindestens einem gemeinsamen Liganden in der ersten Koordinationssphäre erfolgt (»inner sphere Mechanismen«).

Outer sphere Redoxprozesse

Outer sphere Redoxprozesse verlaufen stereoselektiv unter Konfigurationserhalt auf dem Wege über »Kontaktpaare«, wie dies die folgende, die wahren Verhältnisse etwas vereinfachende Redoxgleichung (20.19) zum Ausdruck bringt (m,q,r,s = positive, negative, keine Ladungen: $m+q=r+s$)

$$[ML_n]^m + [M'L_p]^q \rightleftharpoons \underbrace{[ML_n,M'L_p]^{(m+q) \text{ bzw. } (r+s)}}_{\text{Kontaktpaar}} \rightleftharpoons [ML_n]^r + [M'L_p]^s \qquad (20.19)$$

Sind hierbei die Metalle gleich/ungleich, so liegen thermoneutrale/nicht-thermoneutrale Redoxprozesse vor, die man auch als Selbstaustauschprozesse/Kreuzaustauschprozesse bezeichnet, z. B.:

$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + [Fe^*(H_2O)_6]^{3+} \xrightleftharpoons{\text{Selbstaustausch}} [Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Fe^*(H_2O)_6]^{2+}; \qquad (20.20a)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + [IrCl_6]^{2-} \xrightleftharpoons{\text{Kreuzaustausch}} [Fe(CN)_6]^{3-} + [IrCl_6]^{3-}. \qquad (20.20b)$$

Die Tab. 20.17 gibt Geschwindigkeitskonstanten und Halbwertszeiten einiger Einelektronen-Selbstaustauschprozesse in Wasser bei 25 °C wieder. Ersichtlicherweise überstreichen diese einen sehr weiten Bereich (nahezu 15 Zehnerpotenzen). Die kleinsten, im Nanosekundenbereich liegenden Selbstaustausch-Halbwertszeiten entsprechen hierbei diffusionskontrollierten, die größten, im Monatsbereich angesiedelte Halbwertszeiten sehr langsamen chemischen Reaktionen (vgl. hierzu Abb. 10.56).

Tab. 20.17 Geschwindigkeitskonstanten k und Halbwertszeiten τ einiger outer sphere Elektronentransfer-Prozesse in Wasser bei 25 °C.[a,b,c]

Redoxpartner	k [mol^{-1} s^{-1}]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redoxpartner	k [mol^{-1} s^{-1}]	$\tau_{c=1}$ [ca.]	Redoxpartner	k [mol^{-1} s^{-1}]	$\tau_{c=1}$ [ca.]
$[W(CN)_8]^{4-/3-}$	$4\cdot10^8$	3 ns	$[MnO_4]^{2-/1-}$	$7\cdot10^2$	1 ms	$[Co(H_2O)_6]^{2+/3+}$	2	0.5 s
$[IrCl_6]^{3-/2-}$	$2\cdot10^5$	5 µs	$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$	$2\cdot10^2$	5 ms	$[Ag(H_2O)_6]^{1+/2+}$	$\approx 10^{-1}$	$\approx$ 10 s
$[RuO_4]^{2-/1-}$	$3\cdot10^4$	30 µs	$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$	$2\cdot10^1$	50 ms	$[V(H_2O)_6]^{2+/3+}$	$1\cdot10^{-2}$	100 s
$Mo(CN)_8]^{4-/3-}$	$3\cdot10^4$	30 µs	$[Ce(H_2O)_9]^{3+/4+}$	4	0.2 s	$[Cr(H_2O)_6]^{2+/3+}$	$2\cdot10^{-5}$	56 h
$[Ru(NH_3)_6]^{2+/3+}$	$8\cdot10^2$	1 ms	$[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$	3	0.3 s	$[Co(NH_3)_6]^{2+/3+}$	$8\cdot10^{-6}$	92 d

a Hydrate in saurem, Oxometallate im basischen Milieu; $Ag^{1+/2+}$ bei 0 °C.

b Outer sphere Prozesse in MeCN: $[Cr(bipy)_3]^{0/1+}$: $k = 2\cdot10^9$ [mol^{-1} s^{-1}] (τ = 0.5 ns); $[Fe(bipy)_3]^{2+/3+}$: $4\cdot10^6$ (0.3 µs); $[Ru(bipy)_3]^{2+/3+}$: $8\cdot10^6$ (0.1 µs); $[Os(bipy)_3]^{2+/3+}$: $2\cdot10^7$ (0.05 µs). In DMSO, DMF: $[Cr(C_6H_6)_2]^{0/1+}$: $6\cdot10^7$ (17 ns); $[Fe(C_5H_5)_2]^{0/1+}$: $6\cdot10^6$ (0.2 µs).

c Inner sphere Prozesse in H_2O: VOH^{2+}/V^{2+}: k = 0.003 [mol^{-1} s^{-1}] (τ = 333 s); $CrOH^{2+}/Cr^{2+}$: 0.66 (1.5 s); $CrCl^{2+}/Cr^{2+}$: 11 (0.09 s); $FeOH^{2+}/Fe^{2+}$: 1000 (0.001 s); $FeCl^{2+}/Fe^{2+}$: 9.7 (0.10 s).

In analoger Weise wie in Wasser ist ein outer sphere Elektronenaustausch zwischen Redoxpartnern in anderen Medien möglich (Tab. 20.17, Anm. *b*). Auch beobachtet man gelegentlich einen Zweielektronenaustausch (z. B. $Tl^+_{aq} + Tl^{3+}_{aq} \rightleftharpoons Tl^{3+}_{aq} + Tl^+_{aq}$; $k = 7\cdot10^{-5}$ mol^{-1} s^{-1}, τ ca. 5.6 h). Des Weiteren existieren neben Elektronentransfer-Prozessen, bei denen die Zentren der zu oxidierenden und reduzierenden Komplexe ihre Oxidationsstufen um die gleiche Zahl von Einheiten ändern (»komplementäre Reaktionen«), auch solche, bei denen dies nicht der Fall ist (»nicht komplementäre Reaktionen«). Beispiele sind etwa: $Tl^{3+}_{aq} + 2\,Fe^{2+}_{aq} \rightleftharpoons Tl^+_{aq} + 2\,Fe^{3+}_{aq}$ bzw. $Sn^{2+}_{aq} + 2\,Fe^{3+}_{aq} \longrightarrow Sn^{4+}_{aq} + 2\,Fe^{2+}_{aq}$. Wegen der Unwahrscheinlichkeit von »Dreierstößen« muss sich in letzten Fällen der Elektronentransfer in zwei Schritten unter Zwischenbildung eines Komplexes mit einem Zentrum in »ungewöhnlicher Oxidationsstufe« abwickeln (z. B. $Tl^{3+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^{2+} + Fe^{3+}$; $Tl^{2+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + Fe^{3+}$). Die durch nicht komplementäre Reaktion erzeugten seltenen Oxidationsstufen lassen sich gegebenenfalls durch anwesende Reaktanden abfangen und dadurch eigenschaftsmäßig charakterisieren (z. B. reduziert

Sn^{3+}, aber nicht Sn^{2+} den Komplex $[Co(ox)_3]^{3-}$ rasch zu $[Co(ox)_3]^{4-}$, wodurch sich die intermediären Existenz von Sn^{3+} sichtbar machen lässt).

Um die theoretische Deutung der outer sphere Elektronenübertragungen und der damit verbundenen Energiezustandsänderungen und Reaktionsgeschwindigkeiten hat sich insbesondere der in den USA lebende Physikochemiker Rudolph Arthur Marcus (Nobelpreis 1992) verdient gemacht. Auf die von ihm entwickelte »Marcus-Theorie« sei nachfolgend kurz eingegangen.

Marcus-Theorie. Maßgebend für die Geschwindigkeit der Selbstaustausch-Prozesse des Typs (20.20a) ($\Delta G = 0$) ist die Größe der mit der Geschwindigkeitskonstanten bei gegebener Temperatur gemäß $k \approx \exp(-\Delta G^{\ddagger}/RT)$ verknüpften freien Aktivierungsenthalpien $\Delta G^{\ddagger}$ (vgl. S. 211). Sie setzen sich im Wesentlichen aus folgenden Anteilen zusammen: (i) Verlust an Bewegungsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Solvens}}$ der Redoxpartner und ihren äußeren Solvathüllen bei der Bildung des Kontaktpaars, (ii) Zunahme der elektrostatischen Abstoßungsenergie $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Abst.}}$ bei der Bildung des Kontaktpaars aus gleichgeladenen Ionen, (Umgekehrtes gilt für die ungleichgeladenen Ionen, (iii) Erhöhung der inneren Energie $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Aust.}}$ der Redoxpartner im Zuge des Elektronenaustausches. Da erstere Energieanteile in der Regel weniger von der Art der Komplexpartner abhängen, gehen die beachtlichen Geschwindigkeitsunterschiede der Prozesse des Typs (20.20a) auf letztere Energieanteile zurück: $\Delta G^{\ddagger} = \Delta G^{\ddagger}_{\text{Solv.}} + \Delta G^{\ddagger}_{\text{Abst.}} + \Delta G^{\ddagger}_{\text{Aust.}} \approx \Delta G^{\ddagger}_{\text{Aust.}}$. Der Anteil $\Delta G^{\ddagger}_{\text{Aust.}}$ erwächst daraus, dass die M−L-Abstände während des rasch (in 10^{-5} s) erfolgenden Elektronenaustausches praktisch gleich bleiben (»Frank-Condon-Prinzip«, vgl. S. 411). Unterscheiden sich demgemäß die ML-Bindungsabstände beider Redoxpartner des Selbstaustausches, so müssen sich diese im günstigsten Falle (kleinst mögliches $\Delta G^{\ddagger}$) im Sinne der Abb. 20.48a durch Schwingungsanregeung vor dem Elektronenaustausch auf gleiche mittlere Werte verändern[26] (Punkt ① der Abb. 20.48a). Ausgehend vom Gleichgewichtsabstand eines Redoxpartners ist der Elektronentransfer wegen des Frank-Condon-Prinzips nur als vertikaler Übergang unter Absorption eines Photons der Energie λ möglich (Punkt ② der Abb. 20.48a), wobei gilt: $4\Delta G^{\ddagger} = \lambda$. Mit wachsendem Unterschied Δd_{ML} der ML-Abstände in Reaktanden und Produkten verlangsamt sich gemäß Besprochenem der Elektronenaustausch, sofern die ML-Schwingungen durch vergleichbare Parabeln[26] darstellbar sind[27].

Für die Geschwindigkeiten der Kreuzaustauschprozesse des Typs (20.20b) ($\Delta G \neq 0$) gilt die »Kreuzrelation« (»Marcus-Gleichung«):

$$k_{12} = \sqrt{k_{11} \cdot k_{22} \cdot \mathrm{K}_{12} \cdot \mathrm{f}},$$

worin k_{11} und k_{22} die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Selbstaustauschprozesse, k_{12} bzw. K_{12} die Geschwindigkeits- bzw. Gleichgewichtskonstante der Kreuzaustauschprozesse und f ein von k_{11}, k_{22} und k_{12} abhängiger Faktor (meist um 1) bedeuten. Hiernach wächst die Geschwindigkeit eines Kreuzaustauschprozesses mit dessem exergonischen Charakter (wachsendes K_{12}). Allerdings durchläuft die Kreuzaustauschgeschwindigkeit mit zunehmend negativem $-\Delta G$ nach einer – erst kürzlich experimentell bestätigten – Vorhersage von R. A. Marcus an der Stelle $\Delta G = \lambda$ ein Maximum (vgl. Abb. 20.48c). Die Abb. 20.48b veranschaulicht diesen Sachverhalt: $\Delta G^{\ddagger}$ ist beim Schnittpunkt ② beider Kurvenverläufe gleich 0 und darunter beim Punkt ①/darüber beim Punkt ③, bei welchem der rechte/linke Arm der Parabel von R

---

[26] In Abb. 20.48 wurde harmonisches Verhalten der ML-Schwingungen und damit ein parabolischer Verlauf der ML-Auslenkung als Funktion des ML-Abstandes vorausgesetzt. Nicht berücksichtigt ist in Abb. 20.48 das auf S. 1615 besprochene Kreuzungsverbot.

[27] Δd_{ML} hängt wesentlich mit der Änderung der d-Elektronenfiguration im Zuge der outer sphere Redoxprozesse zusammen. Große Δd_{ML}-Werte (kleine Elektronentransfergeschwindigkeiten, vgl. Tab. 20.17) sind die Folge der Besetzung antibindender e_g*-MOs (vgl. S. 1619) beim Reduktionsschritt (z. B. $Cr(H_2O)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{CrO}} = 0.20$ Å: $t_{2g}^3 \longrightarrow t_{2g}^3 e_g^{*1}$; $Cr(NH_3)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{CoN}} = 0.22$ Å: $t_{2g}^6 \longrightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$ (die Elektronenspinänderung macht sich nach Berechnungen in vorliegendem Falle nicht in einer wesentlichen Erhöhung von $\Delta G^{\ddagger}$ bemerkbar). Bei Besetzung von nichtbindenden t_{2g}-MOs bleibt demgegenüber Δd_{ML} klein (große Elektronentransfergeschwindigkeit; z. B. $Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{RuN} = 0.04$ Å: $t_{2g}^5 \longrightarrow t_{2g}^6$; $Fe(H_2O)_6^{2+/3+}$ mit $\Delta d_{\text{FeO}} = 0.13$ Å: $t_{2g}^4 e_g^{*2} \longrightarrow t_{2g}^5 e_g^{*2}$).

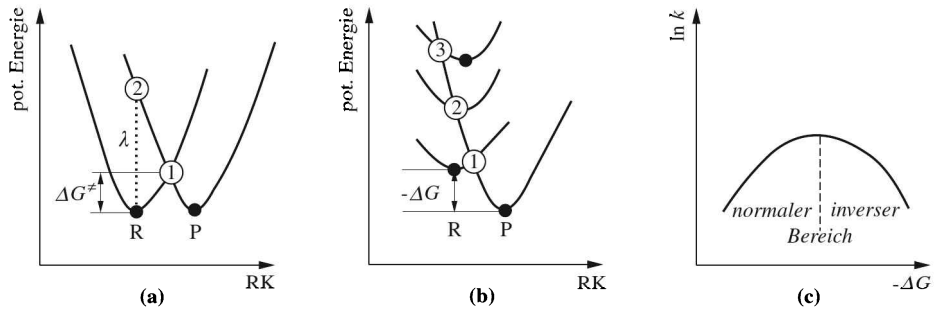


Abb. 20.48 Thermoneutrale (a) und nicht-thermoneutrale (b) outer sphere Redoxreaktionen; Verlauf (c) von $\ln k$ der Reaktionen (b) als Funktion von $-\Delta G$ (ΔG = freie Reaktionsenthalpie, $\Delta G^{\neq}$ freie Aktivierungsenthalpie, k = Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustauschs; R und P symbolisieren den Gleichgewichtsabstand im Reaktanden und im Produkt; RK = Reaktionskoordinate).

den linken Arm der Parabel von P schneidet, > 0. Folgt die Geschwindigkeit bei nicht allzu exergonen Kreuzaustauschprozessen nicht der Marcus-Gleichung, so ist der Elektronentransfer mit einer Elektronenspinumkehr bzw. einer Änderung der Metallkoordination verbunden oder es liegt kein outer sphere, sondern ein inner sphere Mechanismus vor.

Inner sphere Redoxprozesse

Inner sphere Redoxprozesse erfolgen stereospezifisch oder -unspezifisch gemäß folgender, die wahren Verhältnisse vereinfachenden Gleichung (20.21) über einen »Zweikernkomplex«, der zunächst aus den Redoxpartnern im Zuge eines Substitutionsprozesses entsteht (entsprechende Gleichungen gelten für unterschiedliche Redoxpartner):

$$[ML_n]^{m+} + [\overset{*}{M}L_n]^{p+} \underset{+\,L}{\overset{-\,L}{\rightleftharpoons}} \underbrace{[L_{n-1}M{-}L{-}\overset{*}{M}L_{n-1}]^{(m+p)+}}_{\text{Zweikernkomplex}} \underset{-\,L}{\overset{+\,L}{\rightleftharpoons}} [\overset{*}{M}L_n]^{p+} + [ML_n]^{m+}. \quad (20.21)$$

Inner sphere Redoxprozesse wickeln sich neben outer sphere Prozessen ab, falls die Geschwindigkeit beider Prozesse vergleichbar ist. Ist sie wesentlich größer, so bestimmen inner sphere Prozesse den Redoxvorgang ausschließlich. Die Geschwindigkeitskonstanten der inner sphere Reaktionen umfassen dabei einen ähnlich großen Bereich wie jene der outer sphere Umsetzungen (vgl. hierzu Tab. 20.17, Anm. *c*).

Ein typisches Beispiel für einen inner sphere Redoxvorgang bietet etwa die Oxidation von $[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+}$ ($X^- = Hal^-, NCS^-, N_3^-, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CH_3COO^-$ usw.). Hier ermöglicht der substitutionslabile Aqua-Komplex des zweiwertigen Chroms (vgl. S. 1631) die rasche Bildung eines dinuklearen Komplexes, der – nach Elektronentransfer – einer sauren Hydrolyse am nunmehr zweiwertigen, substitutionslabilen Cobalt unterliegt:

$$[Cr^{II}(H_2O)_6]^{2+} + [Co^{III}(NH_3)_5X]^{2+} \overset{\text{Anation}}{\rightleftharpoons} [(H_2O)_5Cr^{II}{-}X{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+} + H_2O,$$

$$[(H_2O)_5Cr^{II}{-}X{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+} \overset{\text{Elektronen-transfer}}{\rightleftharpoons} [(H_2O)_5Cr^{III}{-}X{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{4+},$$

$$[(H_2O)_5Cr^{III}{-}X{-}Co^{II}(NH_3)_5]^{4+} + 6\,H_2O \overset{\text{Solvatation}\ (5\,H^+)}{\rightleftharpoons} [Cr^{III}(H_2O)_5X]^{2+} + [Co^{II}(H_2O)_6]^{2+} + 5\,NH_4^+.$$

Der Elektronenübergang von Cr(II) nach Co(III) ist im vorliegenden Falle mit einem Ligandenwechsel von Co(III) und Cr(II) verbunden. Ein derartiger Austausch stellt jedoch keine Voraussetzung für einen inner sphere Mechanismus dar. Auch sind Redoxprozesse bekannt, bei denen der Elektronentransfer mit der Bildung eines mehrfach verbrückten Komplexes verbunden ist (z. B. zwei Azidobrücken im Falle des Redoxpaares $[Cr(H_2O)_6]^{2+}/[Cr(N_3)_2(H_2O)_4]^+$).

Bei inner sphere Prozessen kann sowohl die Bildung oder Spaltung des Zweikernkomplexes geschwindigkeitsbestimmend sein als auch die Elektronenübertragung, welche ihrerseits zum

Teil in einer Stufe (Elektronentransfer von Metall- zu Metallzentrum), zum Teil in zwei Stufen verläuft (Elektronentransfer vom Komplexzentrum zum Brückenliganden und dann weiter zum anderen Zentrum).

Ist die Elektronenübertragung geschwindigkeitsbestimmend wie im Falle der Oxidation von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (s. oben), so hängt die Reaktionsgeschwindigkeit ähnlich wie bei outer sphere Prozessen von der Größe des Unterschieds Δr der ML-Abstände in den oxidierten und reduzierten Formen der Redoxpartner ab. Darüber hinaus spielt die Lewis-Basizität der Brückenliganden und die Lewis-Acidität der Metallzentren eine Rolle. Z. B. erfolgt die Oxidation von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ (weiches Cr^{2+}) oder $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ (sehr weiches Co^{3+}) mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ zunehmend langsamer wenn X = Halogen im Oxidationsmittel durch ein leichteres, d. h. härteres Halogen ersetzt wird. Hierbei ist die Geschwindigkeitsabstufung im zweiten Reaktionsfalle so drastisch, dass der Komplex $[Co(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ von $[Co(NH_3)_5F]^{2+}$ bereits rascher nach einem outer sphere Mechanismus oxidiert wird. Andererseits sinkt die Geschwindigkeit der Oxidation von $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (hartes Fe^{2+}) mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ umgekehrt bei Substitution von X = Halogen durch ein schwereres, d. h. weicheres Halogen.

Ist andererseits die Bildung des dinuklearen Komplexes wie im Falle der Oxidation von $[V(H_2O)_6]^{2+}$ mit $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ geschwindigkeitsbestimmend, dann sind die Redoxgeschwindigkeiten den Substitutionsgeschwindigkeiten des substitutionslabileren Komplexpartners ähnlich (für $[V(H_2O)_6]^{2+}$ gilt: $k_{redox} \approx k_{subst.} \approx 10^2\,s^{-1}$). Ist schließlich die Spaltung des dinuklearen Komplexes geschwindigkeitsbestimmend, so lässt sich der betreffende Zweikernkomplex gegebenenfalls sogar in Substanz isolieren (z. B. $[Co^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-} + [Fe^{III}(CN)_6]^{3-} \longrightarrow [(NC)_5Co^{III}NCFe^{II}(CN)_5]^{6-} + H_2O$).

Inner sphere Redoxprozesse können für den raschen Ablauf von Komplexsubstitutionen von Bedeutung sein, wenn ein Komplex substitutionsinert, ein daraus erhältlicher Komplex anderer Oxidationsstufe aber substitutionslabil ist. Spuren letzterer Koordinationsverbindung wirken dann katalytisch. Ein Beispiel bietet etwa die durch $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ katalysierte saure Hydrolyse von $[Cr(NH_3)_5X]^{2+}$ (X = Halogen):

$$[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow{\text{Redoxprozess}} [Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+}$$

$$[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + 5\,H_3O^+ \xrightarrow{\text{Substitution}} [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5\,NH_4^+$$

$$[Cr(NH_3)_5X]^{2+} + 5\,H_3O^+ \longrightarrow [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5\,NH_4^+.$$

3.3.2 Redoxadditionen und -eliminierungen

Unter Redoxadditionen bzw. -eliminierungen der Übergangsmetall-Komplexe versteht man im Allgemeinen Reaktionen des Typs (20.22), nämlich α-(1,1-)Additionen (»oxidative Additionen«) von Verbindungen XY an das Zentrum eines Komplexes $[ML_n]$ unter Erhöhung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls bzw. α-(1,1-)Eliminierungen (»reduktive Eliminierungen«) von Verbindungen XY aus einem Komplex $[ML_nXY]$ unter Erniedrigung der Oxidationsstufe und Koordinationszahl des Zentralmetalls (p meist $= m + 2$):

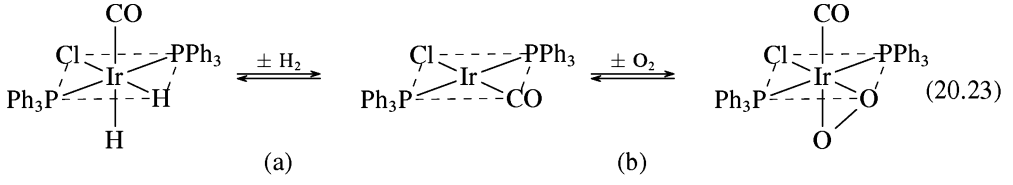
$$[L_n\overset{+m}{M}] + XY \underset{\text{reduktive Eliminierung}}{\overset{\text{oxidative Addition}}{\rightleftharpoons}} [L_n\overset{+p}{M}XY]. \qquad (20.22)$$

Nachfolgend sei auf Redoxreaktionen des Typus (20.22), welche bei vielen, durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten Prozessen (z. B. Hydrierung oder Hydroformylierung von Olefinen) eine wichtige Rolle spielen, näher eingegangen.

Oxidative Additionen

Beispiele für Verbindungen X–Y, die sich gemäß (20.22) unter Spaltung der XY-Einfachbindung und Knüpfung neuer MX- und MY-Bindungen an $[ML_n]$ addieren (Einschieben von

ML_n in die σ-Bindung von X–Y, vgl. S. 423) sind u. a. H–H, Hal–Hal, RS–SR, H–Y (Y z. B. Hal, OR, OAc, SR, NR_2, PR_2, CN, C_5H_5, SiR_3, B_5H_8), R–I, Ac–Cl, NC–CN, R_3Si–Cl, Ph_2B–Cl, Cl–HgCl. In analoger Weise lassen sich Verbindungen X=Y wie O=O, O=SO, S=CS, RN=CNR, $O{=}C(CF_3)_2$, $F_2C{=}CF_2$, RC≡CR′ an Komplexe ML_n unter Ausbildung eines Komplexes mit dreigliedrigem MXY-Ring addieren (Einschieben von ML_n in die π-Bindung von X=Y). Eingehender untersucht wurden Redoxprozesse des Typs (20.22) im Falle von Komplexen mit d^6-, d^8- und d^{10}-konfigurierten Zentren (insbesondere $Fe^0/Ru^0/Os^0(d^8)$), $Rh^I/Ir^I(d^8)$, $Pd^{II}/Pt^{II}(d^8)$, $Ni^0/Pd^0/Pt^0(d^{10})$). Als besonders wichtiges Studienobjekt sei hier der quadratisch gebaute, d^8-konfigurierte Ir(I)-Komplex *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (»Vaska Komplex«) genannt, dessen Reaktionen mit molekularem Wasserstoff und Sauerstoff als Beispiele für oxidative Additionen nachfolgend formuliert sind:



(20.23)

Die Redoxadditionen verlaufen in der Regel so, dass das Metallzentrum des Reaktionsprodukts edelgaskonfiguriert ist (vgl. 18-Elektronenregel, S. 1620). Infolgedessen addieren quadratisch-planar koordinierte Komplexe ML_4 mit d^8-konfigurierten Zentren M (8 d-Elektronen + 8 Ligandenelektronen = 16 Außenelektronen) den Partner XY glatt unter Bildung von d^6-$[ML_4XY]$ (6 + 12 = 18 Außenelektronen), während sich vor (bzw. während bzw. nach) der Addition von XY an tetraedrisch koordinierte Komplexe $[ML_4]$ mit d^{10}-konfigurierten Zentren M (10 + 8 = 18 Außenelektronen) ein Ligand vom Komplex abspalten muss (Bildung von $[ML_3XY]$ mit 8 + 10 = 18 Außenelektronen des Komplexzentrums; die Ligandeneliminierung kann z. B. thermisch oder photochemisch induziert werden).

Ohne Ligandeneliminierung setzen sich etwa $[Ir^ICl(CO)(PPh_3)_2]$ oder $[Rh^ICl(PPh_3)_3]$ mit Oxidationsmitteln wie H_2, Br_2, I_2, O_2, HCl, HBr, MeI, MeCOCl, R_3SiH zu $[Ir^{III}ClXY(CO)(PPh_3)_2]$ oder $[Rh^{III}ClXY(PPh_3)_3]$ um (vgl. (20.23)). Ligandeneliminierung beobachtet man andererseits bei der oxidativen Addition von I_2 an $[Ru^0(CO)_3(PPh_3)_2]$ (Bildung von $[Ru^{III}{}_2(CO)_2(PPh_3)_2]$), von $HgCl_2$ an $[Mo^0(CO)_4(bipy)]$ (Bildung von $[Mo^{II}Cl(HgCl)(CO)_3(bipy)]$) oder von $(CF_3)_2C{=}O$ an $[Pt^0(PPh_3)_4]$ (Bildung von $[Pt^{II}((CF_3)_2CO)(PPh_3)_2]$).

Wie bereits an anderer Stelle (S. 423f) angedeutet wurde, können α-Additionen auf unterschiedlichen Reaktionswegen ablaufen. Im Falle oxidativer Additionen von XY an Übergangsmetallkomplexe sind insbesondere drei Mechanismen zu berücksichtigen.

(i) Konzertierte XY-Addition. Die Bildung von L_nMH_2 aus L_nM und H_2 erfolgt in der Regel auf dem Wege über ein Wasserstoffmolekül-Addukt (vgl. S. 1554). Seiner Bildung liegen Wechselwirkungen des elektronenbesetzten σ-Orbitals des Wasserstoffs mit einem elektronenleeren Orbital des Komplexzentrums sowie eines elektronenbesetzten Metall-d-Orbitals geeigneter Symmetrie mit dem elektronenleeren σ^*-Orbital des Wasserstoffs zugrunde (vgl. S. 2072). Mit zunehmendem Transfer von Metallelektronen in letzteres Orbital wird die HH-Bindung in wachsendem Maße geschwächt und schließlich gespalten (vgl. hierzu Erhaltung der Orbitalsymmetrie, S. 439). Ein Beispiel für eine derartige »Hydrierung« bietet die Reaktion (20.23a). In analoger Weise wie H_2 vermögen sich andere Elementwasserstoff-Gruppen (z. B. H–Cl, $H{-}NR_2$, $H{-}SiR_3$) oder auch Element-Element-Gruppen, die nicht allzu elektronegativ sind, synchron an »ungesättigte« Komplexzentren zu addieren. Charakteristisch für konzertierte XY-Additionen ist die Bildung von Produkten, in welchen die Liganden X und Y stereoselektiv in *cis*-Stellung zueinander stehen. Auch erfolgt die oxidative Addition unter Retention der Konfiguration, falls XY ein asymmetrisches X- oder Y-Zentrum aufweist.

(ii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Ionen. Setzt man $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ mit HBr nicht in unpolaren, sondern polaren Medien um, in welchen Bromwasserstoff dissoziiert vorliegt, so verläuft die Produktbildung nicht unter konzertierter, sondern unter stufenweiser, stereounselektiver (*cis*- sowie *trans*-) HBr-Addition auf folgendem Wege:

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] \xrightarrow{+\,HBr} [IrBrCl(CO)(PPh_3)_2]^- + H^+ \longrightarrow [IrHBrCl(CO)(PPh_3)_2].$$

Vielfach wirken auch Komplexe hinsichtlich der Reaktanden XY nicht – wie im besprochenen Beispiel – als Elektrophile, sondern als Nucleophile. So reagiert beispielsweise $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ mit MeI gemäß

$$[IrCl(CO)(PPh_3)_2] \xrightarrow{+\,MeI} [IrMeCl(CO)(PPh_3)_2]^+I^- \longrightarrow [IrMeClI(CO)(PPh_3)_2].$$

Optisch aktive Alkylreste erfahren hierbei erwartungsgemäß (S. 437) eine Konfigurationsumkehr.

(iii) Nichtkonzertierte XY-Addition über Radikale. Man beobachtet ferner radikalische Additionen von Organylhalogeniden an Komplexe ML_n, wobei Radikalketten- sowie andere Mechanismen aufgefunden werden ($L_nM + R^\bullet \longrightarrow L_nMR^\bullet$; $L_nMR^\bullet + RX \longrightarrow L_nMRX + R^\bullet$ bzw. $L_nM + RX \longrightarrow L_nMX^\bullet + R^\bullet \longrightarrow L_nMXR$).

Reduktive Eliminierungen

Reduktive Eliminierungen sind als Umkehrungen der oxidativen Additionen (S. 423) häufig mit einem Übergang koordinativ-gesättigter Komplexe in einen koordinativ ungesättigten Zustand verbunden und aus diesem Grunde thermodynamisch weniger begünstigt. Die Lage des Gleichgewichts (20.22) hängt im einzelnen von der Natur der abzuspaltenden Gruppe XY sowie von der Art des Zentralmetalls und der Liganden im verbleibenden Komplexfragment ML_n ab (auch das Reaktionsmedium spielt eine gewisse Rolle). Was die abzuspaltenden Gruppen XY betrifft, so erhöhen starke Bindungen zwischen X und Y die Tendenz für reduktive Eliminierungen. Infolgedessen sind viele oxidative Additionen u. a. von H_2 (σ-Bindungsenergie = 436 kJ mol^{-1}) oder von Sauerstoff (π-Bindungsenergie ca. 300 kJ mol^{-1}) reversibel (vgl. Gl. (20.23b)). Andererseits nimmt die Stabilität höherer Oxidationsstufen beim Übergang von den leichteren zu den schwereren Übergangsmetallen einer Elementgruppe zu, weshalb etwa Rh(III)-Komplexe leichter unter reduktiver Eliminierung zerfallen als Ir(III)-Komplexe. Schließlich erhöhen Liganden, welche Elektronen vom Metall abziehen oder die sehr sperrig sind, die Tendenz eines Komplexes L_nMXY zur reduktiven Eliminierung von XY; denn höher oxidierte bzw. höher koordinierte Zentren M in L_nMXY werden mit abnehmender Elektronendichte des Metalls und wachsendem Raumbedarf der Liganden destabilisiert.

Beispielsweise addiert sich Sauerstoff an $[IrI(CO)(PPh_3)_2]$ irreversibel, an $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ jedoch reversibel (vgl. Gl. (20.23b)), da der Halogenligand in letzterem Komplex elektronegativer, das Zentralmetall somit positivierter ist. Des weiteren erhöht sich die Tendenz zur reduktiven Eliminierung von HOAc aus $[IrHCl(OAc)(CO)(PR_3)_2]$ unter Bildung von $[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ beim Ersatz von $PR_3 = PMe_3$ durch den elektronegativeren Liganden PPh_3 oder sperrigeren Liganden PEt^tBu_2.

Mechanistisch erfolgen die reduktiven Eliminierungen auf den gleichen Wegen wie die oxidativen Additionen (Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, vgl. S. 210).

Literatur zu Kapitel XX

Bau und Stabilität der Übergangsmetallkomplexe

[1] **Die Komplexbestandteile**

Allgemein. Compr. Coord. Chem. I/II (vgl. Vorwort); Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); L. H. Gade: »Koordinationschemie«, Wiley-VCH, Weinheim 1998; F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann: »Advanced Inorganic Chemistry«, 6. Edition, Wiley, New York 1999; N. N. Greenwood, A. Earnshaw: »Chemistry of the Elements«, 2. Edition, Pergamon, Oxford 1998; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Edition, Teubner, Wiesbaden 2005. – Liganden. E. I. Stiefel (Hrsg.): »Dithiolene Chemistry – Synthesis, Properties, and Applications«, Progr. Inorg. Chem. **52** (2004) 1–681; G. Hogarth: »Transition Metal Dithiocarbamates«, Progr. Inorg. Chem. **53** (2005) 71–562; C. N. R. Rao et al.: »Offene Metallcarboxylat-Architekturen«, Angew. Chem. **116** (2004) 1490–1521; Int. Ed. **43** (2004) 1466. Vgl. hierzu auch Kap. XXXII. – Chiralität. U. Knof, A. v. Zelewsky: »Prädeterminierte Chiralität an Metallzentren«, Angew. Chem. **111** (1999) 312–333; Int. Ed. **38** (1999) 302; H. Brunner: »Optisch aktive Metallorganische Verbindungen der Übergangsmetalle mit chiralem Metallatom«, Angew. Chem. **111** (1999) 1248–1263; Int. Ed. **38** (1999) 1194. – Clusterverbindungen. T. F. Fässler: »Elementpolyeder als Bausteine in der Chemie«, Angew. Chem. **113** (2001) 4289–4293; Int. Ed. **40** (2001) 4161; mehrere Reviews: »Low valent metal clusters – an overview«, Coord Chem. Rev. **143** (1995) 1–678; W. A. Nugent, J. M. Mayer: »Metal-Ligand Multiple Bonds«, Wiley 1988; F. A. Cotton, R. A. Walton: »Multiple Bonds between Metal Atoms«, 2. Edition, Clarendon, Oxford 1993; M. H. Chisholm, A. M. MacIntosh: »Linking Multiple Bonds between Metal Atoms: Clusters, Dimers of ‚Dimers', and Higher Ordered Assemblies«, Chem. Rev. **105** (2005) 2949–2976; T. G. Gray: »Hexanuclear and higher nuclearity clusters of the groups 4–7 metals with stabilizing π-donor Ligands«, Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 213–235. D. L. Kepert, K. Vrieze: »Compounds of the Transition Elements Involving Metal-Metal-Bonds«, Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 197–354; J. P. Collman, R. Boulatov: »Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen«, Angew. Chem. **114** (2002) 4120–4134; Int. Ed. **41** (2002) 3948; L. H. Gade: »Starke polare Metall-Metall-Bindungen in Heterodimetall-Komplexen des Early-Late-Typs«, Angew. Chem. **112** (2000) 2768–2789; Int. Ed. **39** (2000) 2658; B. F. G. Johnson, J. Lewis: »Transition-Metal-Molecular Clusters«, Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 225–355; M. D. Morse: »Clusters of Transition-Metal Atoms«, Chem. Rev. **86** (1986) 1049–1109; R. J. H. Clark: »Syntheses, Structure, and Spectroscopy of Metal-Metal Dimers, Linear Chains, and Dimer Chains«, Chem. Soc. Rev. **19** (1990) 107–131; B. F. G. Johnson (Hrsg.): »Transition Metal Clusters«, Wiley, Chichester 1980; G. Schmid (Hrsg.): »Clusters and Colloids«, VCH, Weinheim 1994; »Nanoparticles – From Theory to Applications«, Wiley-VCH Weinheim 2004; B. Hartke: »Strukturübergänge in Clustern«, Angew. Chem. **114** (2002) 1534–1554; Int. Ed. **41** (2002) 1468. – Bioanorganische Chemie, Medizin. W. Keim, B. Schwederski: »Bioanorganische Chemie«, 2. Edition, Teubner, Stuttgart 1995; R. W. Hay: »Bio-Inorganic Chemistry«, Elli Horwood, Chichester 1991; J. W. Steed, J. L. Atwood: »Supramolecular Chemistry«, Wiley, Chichester 2000; Z. Guo, P. J. Sadler: »Metalle in der Medizin«, Angew. Chem. **111** (1999) 1610–1630; Int. Ed. **38** (1999) 1512; K. Severin, R. Bergs, W. Beck: »Biometallorganische Chemie – Übergangsmetallkomplexe mit α-Aminosäuren und Peptiden«, Angew. Chem. **110** (1998) 1722–1743; Int. Ed. **37** (1998) 1634; R. Holm, E. I. Solomon (Hrsg.): »Biometric Inorganic Chemistry«, Chem. Rev. **104** (2004) 347–1200; W. Beck, K. Severin: »Biometallorganische Chemie«, Chemie in unserer Zeit **36** (2002) 356–365; G. Jaonen (Hrsg.): »Bioorganometallics«, Wiley 2005. Vgl. auch Anm. [2–6].

[2] **Der räumliche Bau der Komplexe**

Bücher. R. J. Gillespie: »Molecular Geometrie«, Van Nostrand Reinhold, London 1992; R. J. Gillespie, E. A. Robinson: »Elektronendomänen und das VSEPR-Modell der Molekülgeometrie«, Angew. Chem. **108** (1996) 539–560; Int. Ed. **35** (1996) 495; R. J. Gillespie: »Improving an understanding of molecular geometry and the VSEPR model through the ligand close packing model and the analysis ef electron density distributions«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 51–69; D. L. Kepert: »Inorganic Stereochistry«, Springer Berlin 1982; »Coordination Numbers and Geometries«, Comprehensive Coord. Chem. **1** (1987) 32–107; M. Kaupp: »Nicht-VSEPR-Strukturen und chemische Bindung in d^0-Systemen«, Angew. Chem. **113** (2001) 3642–3677; Int. Ed. **40** (2001) 3534; G. S. McGrady, A. J. Downs: »Molecules with hydride and alkyl ligands and including d^0 transition metal clusters: problem cases for the simple VSEPR-model«, Coord. Chem. Rev. **197** (2000) 95–124. – Spezielle Aspekte. J. C. Bailar, jr.: »Some special Aspects of the Stereochemistry of Coordination Compounds«,

Coord. Chem. Rev. **100** (1990) 1–27; W. Preetz, G. Peters, D. Bublitz: »Preparation and Spectroscopic Investigation of Mixed Octahedral Compounds and Clusters«, Chem. Rev. **96** (1996) 977–1025; K. Seppelt: »Nonoctahedral structures« Acc. Chem. Res. **36** (2003) 147–153; I. R. Beattie: »Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstrukturen und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente«, Angew. Chem. **111** (1999) 3494–3507; Int. Ed. **38** (1999) 3294; M. Hargittai: »Molecular Structure of Metal Halides«, Chem. Rev. **99** (1999) 2233–2301; Ch. C. Cummins: »Three-Coordinate Complexes of Hard Ligands: Advances in Synthesis, Structures and Reactivity«, Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 685–836; M. Peruzzini, I. Delos Rios, A. Romerosa: »Coordination Chemistry of Transition Metals with Hydrogenchalkogenide and Hydrochalkogenido Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 169–454.

Bindungsmodelle der Übergangsmetallkomplexe

[3] **Valenzstruktur-Theorie der Komplexe**

L. Pauling (Übers.: H. Noller). »Die Natur der chemischen Bindung« Verlag Chemie, Weinheim 1976; P. Hoffmann, S. Shaik, P. C. Hiberty: »A Conversation on VB vs MO Theory: A Never-Ending Rivalry«, Acc. Chem. Res. **31** (2003) 739–749.

[4] **Ligandenfeld-Theorie der Komplexe**

B. N. Figgis: »Ligand Field Theory« in Comprehensiv Coord. Chem. Pergamon, Oxford 1987, 213–279; H. L. Schläfer, G. Gliemann: »Einführung in die Ligandenfeldtheorie«, Akad. Verlagsges., Wiesbaden 1980 (vgl. auch: »Basic Principles of Ligand Field Theory«, Wiley, New York 1969); J. K. Burdett: »A New Look at Structure and Bonding in Transition Metal Complexes«, Adv. Inorg. Radiochem. **21** (1978) 113–146; F. Kober: »Grundlagen der Komplexchemie«, Sauerländer, Frankfurt 1979; C. K. Jørgensen: »Modern Aspects of Ligand Field Theory«, North-Holland Publ., Amsterdam 1971; T. M. Dunn, E. S. McClure, R. G. Pearson: »Some Aspects of Ligand Field Theory«, Harper, New York 1965; C. J. Ballhausen: »Introduction to Ligand Field Theory«, McGraw-Hill, New York 1962; J. K. Beattie: »Dynamics of Spin Equilibria in Metal Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **32** (1988) 2–53; S. Alvarez, J. Cirera: »Hoch oder niedrig? Zur Erlaubtheit von Spinzuständen in der Übergangsmetallchemie«, Angew. Chemie **118** (2006) 3078–3087; Int. Ed. **45** (2006) 3012.

[5] **Isolobal-Prinzip**

R. Hoffmann: »Brücken zwischen Anorganischer und Organischer Chemie«, Angew. Chem. **94** (1982) 725–808; Int. Ed. **21** (1982) 711; F. G. A. Stone: »Metall-Kohlenstoff- und Metall-Metall-Mehrfachbindungen als Liganden in der Übergangsmetallchemie: Die Isolobalbeziehung«, Angew. Chem. **96** (1984) 85–96; Int. Ed. **23** (1984) 89.

Reaktionsmechanismen der Übergangsmetallkomplexe

[6] **Nucleophile Substitutionsreaktionen der Komplexe**

Bücher. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.): »Reaction Mechanisms«, Comprehensive Coordination Chemistry **1** (1987) 281–384; M. L. Tobe: »Reaktionsmechanismen der Anorganischen Chemie«, Verlag Chemie, Weinheim 1976; J. P. Candlin, K. A. Taylor, D. T. Thompson: »Reactions of Transition-Metal Complexes«, Elsevier, London 1968; R. G. Wilkins: »The Study of Kinetics and Mechanisms of Reactions of Transition Metal Complexes«, Allyn and Bacon, Boston 1974; F. Basolo, R. G. Pearson: »Mechanismen in der anorganischen Chemie«, Thieme, Stuttgart 1973; J. O. Edwards (Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms«, Progr. Inorg. Chem. **13** (1970) 1–347; **17** (1972) 1–580; S. J. Lippard (Hrsg.): »An Appreciation of Henry Taube«. Progr. Inorg. Chem. **30** (1983) 1–519; M. V. Twigg (Hrsg.): »Mechanisms of Inorganic and Organometallic Reactions«. Plenum, New York, 6 Bände, 1983–1989; A. G. Sykes: »Advances in the Mechanisms of Inorganic and Bioinorganic Reactions«, Academic, London 1982 (Bd. 1), 1983 (Bd. 2), 1985 (Bd. 3), 1986 (Bd. 4); E. C. Constable: »Metals and Ligand Reactivity«, VCH, Weinheim 1996. – Spezielle Aspekte. G. A. Lawrance: »Leaving Groups on Inert Metal Complexes with Inherent or Induced Lability«, Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 145–194; P. van Eldik, C. D. Hubbart: »Aufklärung anorganischer Reaktionsmechanismen. Anwendung von Hochdruck. Teil I: Grundlagen/Thermisch induzierte Reaktionen; Teil II: Elektronentransfer/Photo- und strahlungsinduzierte Reaktionen«, Chemie in unserer Zeit **34** (2000) 240–253; 306–317; R. A. Marus: »Elektronentransferreaktionen in der Chemie – Theorie und Experiment« Angew. Chem. **105** (1993) 1161–1172; Int. Ed. **32** (1993) 1111; F. S. Lincoln, A. E. Merbach: »Substitution Reactions of Solvated Metal Ions«, Adv. Inorg. Chem. **42** (1995) 2–88; P. C. Ford

(Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms, an appreciation of Henry Taube in his 90th year«, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 273–516; R. van Eldik, C. D. Hubbard (Hrsg.): »Inorganic Reaction Mechanisms«, Adv. Inorg. Chem. **54** (2003) 1–461; R. van Eldik (Hrsg.): »Redox-active Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **56** (2004) 1–260.

Kapitel XXI

Einige Grundlagen der Festkörperchemie

Unter »Festkörperchemie« versteht man die Lehre von der Synthese, der (räumlichen und elektronischen) Struktur, den (mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen) Eigenschaften sowie der Reaktivität fester (kristalliner, quasikristalliner und amorpher bzw. glasartiger) Stoffe, deren Bausteine (Ionen, Atome, Moleküle) sich – im Prinzip unbegrenzt – in den drei Raumrichtungen aneinanderreihen. Im engeren Sinne befasst sich hierbei die Festkörperchemie mit Stoffen, die nach der vorherrschenden Bindungsart in Salze (S. 129), hochmolekulare Atomverbindungen (S. 142) sowie Metalle und intermetallische Phasen (Legierungen; S. 122) eingeteilt werden.

Als Folge der verschiedenartigen Verknüpfung der Stoffbestandteile in »hochmolekularen Festkörpern letzteren Typus« (ausschließlich chemische Bindungen) und in »kristallisierten niedermolekularen Verbindungen« (sowohl chemische wie van-der-Waals-Wechselwirkungen) bestehen deutliche Unterschiede zwischen Molekül- und Festkörperchemie (die »Komplexchemie« weist je nach Verbindungstyp Wesenszüge der Molekül- und Festkörperchemie auf; vgl. S. 1550). So erfolgt die Synthese der Festkörper nach speziellen, bei Molekülen und Komplexen nicht angewandten Methoden. Des Weiteren lassen sich die Ionen oder Atome in den Festkörpern meist mehr oder minder weitgehend durch andere Ionen, Atome oder sogar Lücken ersetzen (Bildung »defekter Festkörper«), ohne dass sich hierbei ihre Struktur ändert (es können sogar Ionen oder Atome zwischen den Gitterplätzen des Kristalls eingebaut werden). Infolgedessen stellen Festkörper – anders als die streng stöchiometrisch zusammengesetzten Moleküle und Komplexe – vielfach »nichtstöchiometrische Verbindungen« dar (S. 142), wobei die mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und optischen Eigenschaften der Festkörper sowie deren Reaktivität ganz entscheidend durch die erwähnten »Kristalldefekte« geprägt werden (vgl. S. 2088; Leerstellen und Zwischengitterionen oder -atome treten bei endlicher Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht in allen Kristallen auf, da sie die Entropie des Systems erhöhen). Während die Größe und Gestalt der Moleküle und Komplexe aus ihrer Zusammensetzung folgt, unterliegt die Art und Weise der dreidimensionalen Ausdehnung von Festkörpern, welche ebenfalls die Stoffeigenschaften wesentlich mitbestimmt, keiner Begrenzung. So unterscheidet sich die Reaktivität der grobkörnigen Festkörper deutlich von der der fein- bis feinstkörnigen Materialien (»Nanophasen-Materialien«, S. 1682) oder von der der noch stärker zerteilten Stoffe (»Kolloide«, vgl. S. 181). Für die Eigenschaften eines Festkörpers spielt allerdings nicht nur der Zerteilungsgrad, sondern auch die Art und Größe der Oberflächenentwicklung eine entscheidende Rolle. Die Lehren von der Bildung, Struktur und Reaktivität »nanostrukturierter« Festkörper (»Nanophasenchemie«), »kolloidal« zerteilter Stoffe (»Kolloidchemie«) bzw. grenzflächenreicher Festkörper (»Oberflächenchemie«) stellen infolgedessen eigene Zweige der Chemie dar.

Kristalline, quasikristalline und amorphe bzw. glasartige Festkörper unterscheiden sich in der räumlichen Ordnung der Stoffbestandteile. Die vielzählig anzutreffenden Kristalle weisen unabhängig davon, ob sie aus einem großen Molekül oder aus sehr vielen kleinen Molekülen bestehen, eine Orientierungs- und Translationsfernordnung auf; ihr Aufbau lässt sich im Sinne des auf S. 137 Besprochenen über Elementarzellen verstehen, deren dreidimensionales Aneinanderschichten das vollständige Kristallgitter ergibt. Demgegenüber findet man in den – eben-

falls vielzählig aufzufindenden – amorphen Stoffen (»Amorphen«) bzw. Gläsern (»eingefrorenen Flüssigkeiten«) ausschließlich eine Nahordnung der Stoffbestandteile (vgl. S. 1126). Infolgedessen kann ihr Gitter nicht über Elementarzellen beschrieben werden. Die vergleichsweise selten anzutreffenden Quasikristalle (Levine, Steinhardt, 1984) stellen einen Übergang zwischen beiden Festkörperformen dar. In ihnen ist die Translationsinvarianz zugunsten der Quasiperiodizität aufgehoben, weshalb ihnen auch nichtkristallographische Symmetrieelemente (vgl. S. 202) wie 5-, 8-, 10- und 12-zählige Symmetrieachsen zugrundeliegen können. Ihr Gitter kann über Elementarzellen beschrieben werden, deren Abfolge zwar nicht periodisch, aber streng vorausbestimmbar (»quasiperiodisch«) ist (vgl. hierzu Abb. 21.1a, b; z. B. Al_6CuLi_3). Einen Übergang zwischen kristallinen und amorphen Stoffen stellen auch die weitverbreiteten plastischen Kristalle (Timmermans, 1935) und flüssigen Kristalle (Reinitzer, Lehmann, 1886) dar, die sich beim Erwärmen mancher kristallinen, aus kleinen Molekülen aufgebauten Kristalle vor ihrem eigentlichen Schmelzen bilden. Der durch dieses »Teilschmelzen« erreichbare plastische bzw. flüssige Kristallzustand beruht auf einem Verlust der starren Fixierung der Moleküle, welche nunmehr in ersterem Falle um ihren Schwerpunkt rotieren (meist annähernd kugelförmige Moleküle wie CCl_4, P_4, SiH_4, WF_6, HBr, NH_4^+, NO_3^-) bzw. in letzterem Falle Translatationsbewegungen durchführen (meist stäbchenförmige organische Moleküle wie Cholesterinbenzoat).

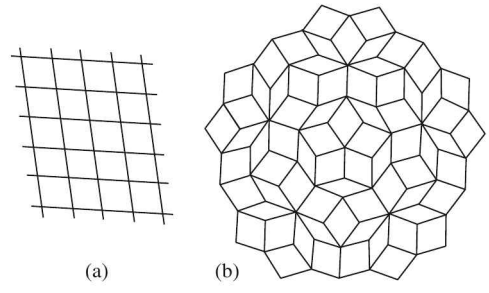


Abb. 21.1 Zweidimensionales Kristallgitter (a)/Quasikristallgitter (b) mit zwei-/fünfzähligen Symmetrieachsen (das Gitter (a) enthält eine Sorte Rhomben, das »Penrose«-Gitter (b) zwei Sorten Rhomben gleicher Kantenlänge, aber unterschiedlicher Rhombenwinkel von 36 und 72°).

Im Zusammenhang mit den Grundlagen der Festkörperchemie wurden an früherer Stelle bereits einfache Modelle der elektronischen Struktur von Salzen, Atomverbindungen und Metallen sowie von Festkörpern zwischen diesen »Grenzfällen« vorgestellt (vgl. S. 155f), ferner einige wichtige räumliche Strukturen hochmolekularer Verbindungen abgeleitet (vgl. hierzu Anm.[1]). Nachfolgend sei über Synthesen sowie Eigenschaften von Festkörpern einerseits und oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien andererseits berichtet.

[1] Mit den Grundlagen der Festkörperchemie befassen sich im vorliegenden Lehrbuch Abschnitte u. a. über folgende Themen: Strukturen der Salze (S. 133, 136), Atomverbindungen (S. 744, 850, 943, 997, 1002, 1219), Metalle (S. 131); Phasendiagramme (S. 609, 1651, 1943); Nichtstöchiometrie (S. 2088); Bindungsmodelle der Salze (S. 131), Atomverbindungen (S. 359), Metalle und Halbmetalle (S. 152, 193, 1672); elektrische und Supra-Leitfähigkeit (S. 1670, 7682a1425); Farbe (S. 193); Ferro-, Ferri- und Antiferro-Magnetismus (S. 1665); Ferro- und Antiferro-Elektrizität (S. 1669); Kolloide (S. 181); aktiver Materiezustand (S. 1680); Nanophasen-Materialien (S. 1682).

1 Synthese von Festkörpern

1.1 Überblick

Die oben angesprochenen Festkörper lassen sich als thermodynamisch oder nur kinetisch stabile Stoffe auf mannigfache Weise gewinnen:

Aufbau von Festkörpern aus ihren Bestandteilen. Eine sehr häufig genutzte Syntheseroute, die Festkörperbildung aus Einzelkomponenten durch »Fest-Fest-Reaktion«, erfordert meist hohe Temperaturen (1000 °C und darüber), da eine – mit hohen Aktivierungsbarrieren verbundene – zur Produktbildung notwendige Diffusion etwa von Ionen zwischen den Einzelkomponenten erfolgen muss (z. B. $MgO + Al_2O_3 \longrightarrow MgAl_2O_4$: Wanderung von Mg^{2+} in die Al_2O_3-Komponente und von Al^{3+} in die MgO-Komponente). Leichter erfolgt naturgemäß eine Produktkristallisation aus Schmelzen von Gemischen der Einzelkomponenten durch »Flüssig-Flüssig-Reaktion« (s. unten). Auch reaktive in der Gasphase bei erhöhter Temperatur erzeugte Reaktionspartner können sich nach ihrer raschen Abkühlung – gewissermaßen als Folge einer »Gas-Gas-Reaktion« – zum Festkörper vereinigen (vgl. z. B. die Bildung von Na_3N aus Na- und N-Atomen, S. 1516, oder die Keramikbildung aus einem geeigneten »Precursor«, z. B. SiC aus CH_3SiCl_3 bei hohen Temperaturen). Neue Festkörper entstehen auch durch Einwirkung von Gasen oder Flüssigkeiten auf Stoffe von festem oder flüssigem Zustand (vgl. z. B. die Bildung von Oxidschichten auf Metallen oder das Rosten von Eisen an der Luft, die Verwitterung von Silicaten in Anwesenheit von Wasser (z. B. Kaolinisierung von Feldspat, S. 1119), die Erzeugung von Li_3N durch Einwirkung von N_2 auf flüssiges Li (S. 1488), die Synthese von Li_7TaN_4 durch Einwirkung von festem Ta und gasförmigem N_2 auf flüssiges Li_3N).

Bildung von Festkörpern aus der Lösungsphase. Ein wichtiges Verfahren für Festkörpersynthesen (»Solvothermalsynthesen«) besteht in einem Umkristallisieren von Festkörpern bzw. miteinander reagierenden Festkörpern aus geeigneten Flüssigkeiten (meist H_2O, NH_3) im überkritischen Zustand (z. B. »Hydrothermal«-, »Amonothermalsynthese«). Vgl. hierzu die hydrothermale Bildung von Quarz SiO_2 (S. 1100) sowie Quarzvarianten wie Amethyst, Citrin, Rauchquarz oder die von Saphir, Rubin, Smaragd. Als weiteres Beispiel sei die hydrothermale Bildung von CrO_2 (für Magnetbänder) gemäß $Cr_2O_3 + CrO_3 \longrightarrow 3\,CrO_2$ bei 300–400 °C und 50–800 bar genannt. Bezüglich der »Transportreaktionen«, die in gewissem Sinne als Umkristallisieren von Festkörpern bzw. miteinander reagierender Festkörper aus der Gasphase interpretierbar sind, vgl. S. 1657.

Umwandlung (Modifizierung) von Festkörpern. Vielfach bewirkt Temperatur und/oder Druck den »Modifikationswechsel« eines Festkörpers (vgl. z. B. Graphit $\longrightarrow$ Diamant; Quarz $\longrightarrow$ Coesit, Stishovit; $[Nd^{2+}][I^-]_2 \longrightarrow [Nd^{3+}][I^-]_2[e^-]$). Des weiteren vermögen eine Reihe von Festkörpern andere Stoffe aufzunehmen. Derartige »Intercalationen« erfolgen bevorzugt in Schichtstrukturen (z. B. Graphit $\longrightarrow$ Graphitverbindungen, S. 1014), aber auch in Raumstrukturen (z. B. $x\,Li + WO_3 \rightleftharpoons Li_xWO_3$ (Wolframbronzen); $LaNi_5 + 3\,H_2 \rightleftharpoons LaNi_5H_6$ (Wasserstoffspeicher)), in Kettenstrukturen (z. B. in NbS_3) oder in Molekülstrukturen (z. B. in C_{60}). Auch lassen sich die Kationen und Anionen geeigneter Salze durch »Ionenaustausch« in andere Salze unter Erhalt des (anionisch oder kationisch geladenen) Wirtsgitters umwandeln (z. B. $Na_2Si_2O_5 + 2\,AgNO_3 \longrightarrow Ag_2Si_2O_5 + 2\,NaNO_3$; vgl. hierzu auch den Ionenleiter »β-Al_2O_3«, S. 1356). Eine Modifizierung eines Festkörpers kann schließlich nicht nur durch Hinzufügen von Stoffen oder Austausch einiger Bestandteile, sondern auch durch »Herausnahme« von Stoffen erfolgen (»chemische Stoffzersetzung« bei erhöhter Temperatur; z. B. $(NH_4)_2Mg(CrO_4)_2 \longrightarrow MgCr_2O_4 + 2\,NH_3 + H_2O + 1.5\,O_2$; $Mg(OH)_2/2\,Al(OH)_3$ als inniges Gemisch (»Gel«) $\longrightarrow MgAl_2O_4 + 4\,H_2O$).

Nachfolgend sei auf Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme (vgl. Abschnitt 1.2), aus welchen die Bildung neuer Verbindungen (vgl. Abschnitt 1.3) in einfacher Weise hervorgeht, eingegangen, des weiteren kurz über Transportreaktionen berichtet (vgl. Abschnitt 1.4).

1.2 Schmelz- und Erstarrungsdiagramme binärer Systeme (»Phasendiagramme«)

Wie auf S. 1710 im Einzelnen besprochen wird, kann man nach dem Pattinson-Prozess durch Abkühlen silberhaltigen Bleis das Silber bis zu einem Gehalt von 2.5 % anreichern. Die Frage nun, ob und in welcher Weise und bis zu welchem Grade man ganz allgemein aus einem gegebenen Gemisch mehrerer Metalle einzelne Komponenten in reinem Zustand abscheiden kann, hängt von dem jeweiligen Typus des Schmelz- und Erstarrungsdiagramms des fraglichen Systems ab. Wir wollen uns daher im Folgenden etwas mit einigen Grundtypen solcher Diagramme für den einfachsten Fall der binären Systeme befassen, wobei es für unsere Betrachtungen belanglos ist, ob das binäre flüssige System aus zwei geschmolzenen Metallen oder Salzen oder aus der wässrigen Lösung eines Salzes oder aus einer homogenen Mischung zweier Flüssigkeiten besteht.

Bei der Abkühlung eines solchen flüssigen binären Systems bestehen zwei Möglichkeiten: es können sich entweder reine Stoffe oder Mischkristalle abscheiden.

Abscheidung reiner Stoffe

Keine Verbindungsbildung. Löst man in einer Flüssigkeit A einen Stoff B auf, so wird der Gefrierpunkt von A erniedrigt (vgl. S. 39). Trägt man die Gefrierpunkte in Abhängigkeit von dem Gehalt an B in ein Koordinatensystem (Ordinate: Erstarrungspunkt; Abszisse: Molprozente A bzw. B) ein[2], so erhält man dementsprechend eine abfallende Kurve (Kurve AC in Abb. 21.2). Dasselbe ist der Fall, wenn man in flüssigem B steigende Mengen von A auflöst (Kurve BC in Abb. 21.2). Die beiden Kurven schneiden sich in einem tiefsten Punkt C (»eutektischer Punkt«). Hier scheidet sich beim Abkühlen einer flüssigen Lösung der angegebenen Zusammensetzung C sowohl festes A als auch festes B in Form eines mikroskopischen Gemenges der reinen Kristalle beider Bestandteile (»Eutektikum«; von griech. eutekos = leicht schmelzbar) ab.

Durch die genannten Kurven wird das Diagramm in verschiedene Zustandsfelder eingeteilt. Oberhalb der Kurven befindet sich das Gebiet der Schmelze. Hier können Temperatur und Zusammensetzung der Lösung weitgehend variiert werden, ohne dass es zur Bildung einer festen Phase kommt. Denn da wir hier ein Gleichgewicht zwischen nur 2 Phasen (Lösung unter dem eigenen Dampfdruck) bei 2 Bestandteilen haben, bestehen nach dem Phasengesetz von Gibbs (S. 610) 2 Freiheitsgrade (Zahl der Phasen + Zahl der Freiheitsgrade = Zahl der Bestandteile +2 = 4). Erst dann, wenn beim Abkühlen solcher ungesättigter Lösungen die Temperaturen der Gefrierpunktskurven erreicht werden, kommt es zur Abscheidung von festem A oder B. Kühlen wir z. B. eine Lösung von der Zusammensetzung des Punktes 1 (Abb. 21.2) ab, bewegen wir uns also in der Richtung des gestrichelten Pfeils abwärts, so scheidet sich bei der Temperatur des Schnittpunktes mit der Kurve AC festes A ab, da hier ja der Erstarrungspunkt von A erreicht ist. Dadurch wird die Lösung ärmer an A, was gemäß Kurve AC eine Erniedrigung des Gefrierpunktes bedingt. Wir bewegen uns damit auf der Kurve AC abwärts, bis schließlich beim Punkte C auch der Erstarrungspunkt von B erreicht ist und somit festes A neben festem B erstarrt. In analoger Weise scheidet sich beim Abkühlen einer Lösung von der Zusammensetzung 2 reines B aus.

[2] Die einzelnen Gefrierpunkte der Kurve AC werden durch Abkühlen von Schmelzen gegebener A/B-Zusammensetzung und Verfolgung der Temperatur (Ordinate) in Abhängigkeit von der Zeit (Abszisse) ermittelt, indem die Abkühlungskurve beim Erstarrungspunkt der Mischung infolge der dabei auftretenden Erstarrungswärme einen Knick aufweist und von da ab viel flacher (bei reinem A waagerecht, bei mehr oder minder großem Gehalt an B weniger flach) verläuft.

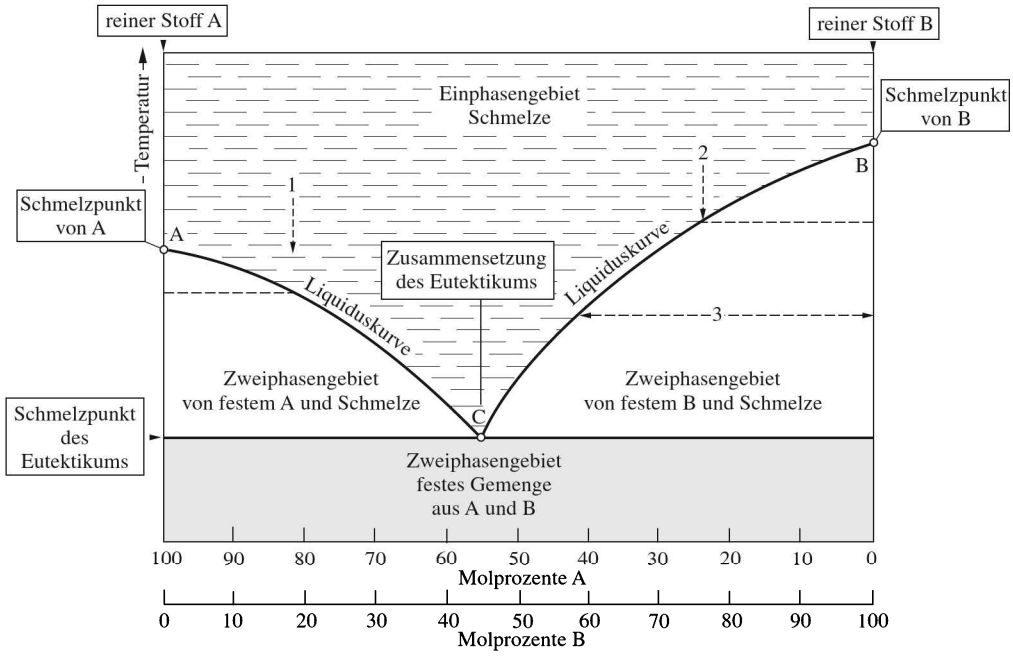


Abb. 21.2 Schmelzdiagramm: Abscheidung reiner Stoffe ohne Verbindungsbildung.

Die Kurven AC und BC stellen die »Liquiduskurven« dar. Hier haben wir 1 Freiheitsgrad weniger als in der Schmelze, da sich hier eine weitere – die feste – Phase mit im Gleichgewicht befindet. Wir können daher entweder die Gefriertemperatur wählen, womit die Zusammensetzung der flüssigen Mischung gegeben ist, oder die Zusammensetzung vorgeben, was eine zwangsläufige Festlegung des Gefrierpunktes bedingt. Unterhalb der Kurven liegt das Zweiphasengebiet von festem A (bzw. B) und Schmelze. Zum Beispiel scheidet sich bei der Zusammensetzung des Punktes 3 (Abb. 21.2) so lange festes B ab, bis die Zusammensetzung dem Schnittpunkt der gestrichelten Linie mit der Linie CB entspricht.

Besonders ausgezeichnet ist der Punkt C. Eine Lösung dieser Zusammensetzung und Temperatur erstarrt bei konstant bleibender Temperatur zu einem feinkristallinen Gemisch von festem A und festem B (Eutektikum). Entsprechend dem Phasengesetz von Gibbs besteht hier keine Wahlfreiheit mehr, da sich vier Phasen (Dampf, Lösung, festes A und festes B) miteinander im Gleichgewicht befinden (»Quadrupelpunkt«). Unterhalb des konstanten Erstarrungspunktes liegt ein Gemenge von festem A und festem B vor.

Beispiele für den durch Abb. 21.2 wiedergegebenen Typus von Schmelz- und Erstarrungsdiagrammen sind die Systeme Silber-Blei (vgl. S. 1710), Aluminiumoxid-Kryolith (vgl. S. 1331) und Wasser-Silbernitrat (S. 1718) (s. Tab. 21.1). Sie lassen sich alle gemäß dem vorstehend

Tab. 21.1

Komponente A		Komponente B		Eutektikum C	
Formel	Smp.	Formel	Smp.	Gew.-%	Smp.
Ag	961 °C	Pb	327 °C	2.5 % Ag	304 °C
Al_2O_3	2045 °C	Na_3AlF_6	1009 °C	18.5 % Al_2O_3	935 °C
$AgNO_3$	212 °C	H_2O	0 °C	47.1 % $AgNO_3$	−7.3 °C

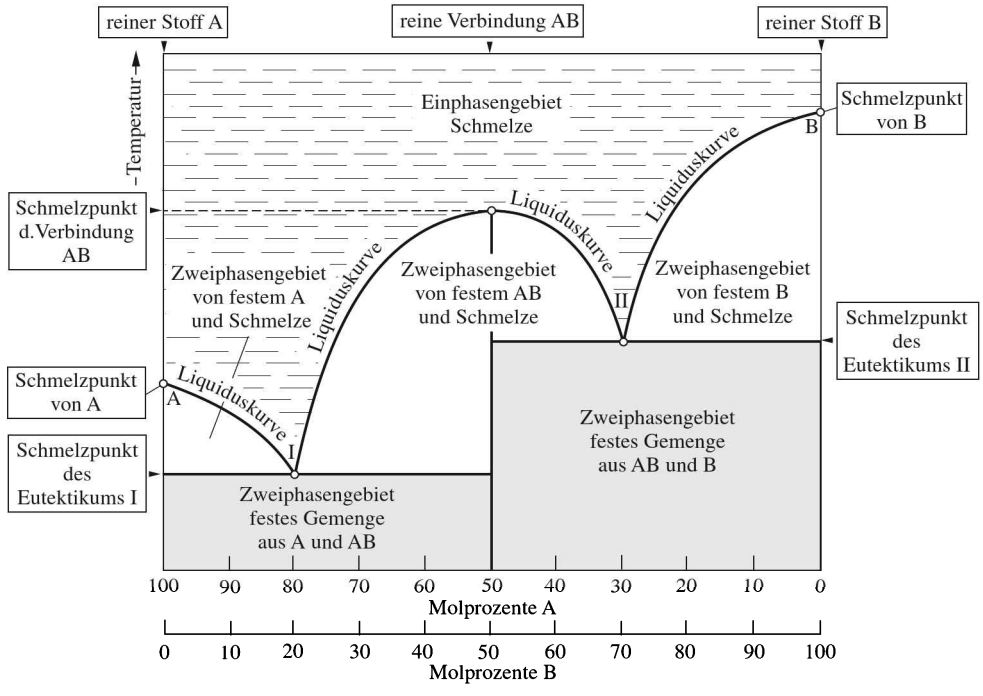


Abb. 21.3 Schmelzdiagramm: Abscheidung reiner Stoffe mit Verbindungsbildung.

Gesagten durch einfaches Erstarrenlassen der flüssigen Mischung in festes A (bzw. B) und Eutektikum trennen.

Bildung einer Verbindung. Bilden die beiden Komponenten A und B des binären Systems miteinander eine Verbindung, z. B. der Formel AB, so kann sowohl der Stoff A wie der Stoff B mit der Verbindung AB ein Diagramm vom Typus der Abb. 21.2 bilden. Fügen wir diese beiden Diagramme an der für beide gemeinsamen Ordinate zusammen, so entsteht ein Diagramm vom Typus der Abb. 21.3, in welcher die Ordinate in der Mitte die gemeinsame Ordinate darstellt. Wie wir daraus ersehen, macht sich die Bildung einer Verbindung im Erstarrungsdiagramm durch das Auftreten eines Maximums in der Gefrierpunktskurve bemerkbar: Schmelzpunkt der Verbindung AB. Von dieser Tatsache macht man häufig zur Ermittlung der Zusammensetzung von Verbindungen Gebrauch. Beispielsweise hat man auf diesem Wege die Hydrate der Schwefelsäure (S. 659) nachgewiesen.

Man spricht im Falle von Abb. 21.3, bei dem Festkörper und Schmelze von AB die gleiche Zusammensetzung haben und ein scharfer Schmelzpunkt beobachtet wird, von einem »kongruenten«[3] Schmelzen der Verbindung AB. Existiert die Verbindung AB nur im festen Zustand und disproportioniert sie sich beim Schmelzen in einen Festkörper und eine davon verschieden zusammengesetzte Schmelze, so spricht man von einem »inkongruenten« Schmelzen der Verbindung AB (Schmelzpunktsintervall im »Peritektikum«)[3]. Im Übrigen liegen die Verhältnisse im hier behandelten Fall der Abb. 21.3 ganz analog wie bei Abb. 21.2. Auch hier lassen sich abgegrenzte Zustandsgebiete erkennen, deren Bedeutung aus der Beschriftung von Abb. 21.3 hervorgeht und deren Lage und Form die Trennung flüssiger Gemische in festes A (bzw. B) und AB ermöglicht.

[3] congruens (lat.) = übereinstimmend; peri (griech.) = ringsum; tektos (griech.) = schmelzbar; liquidus (lat.) = flüssig; solidus (lat.) = fest.

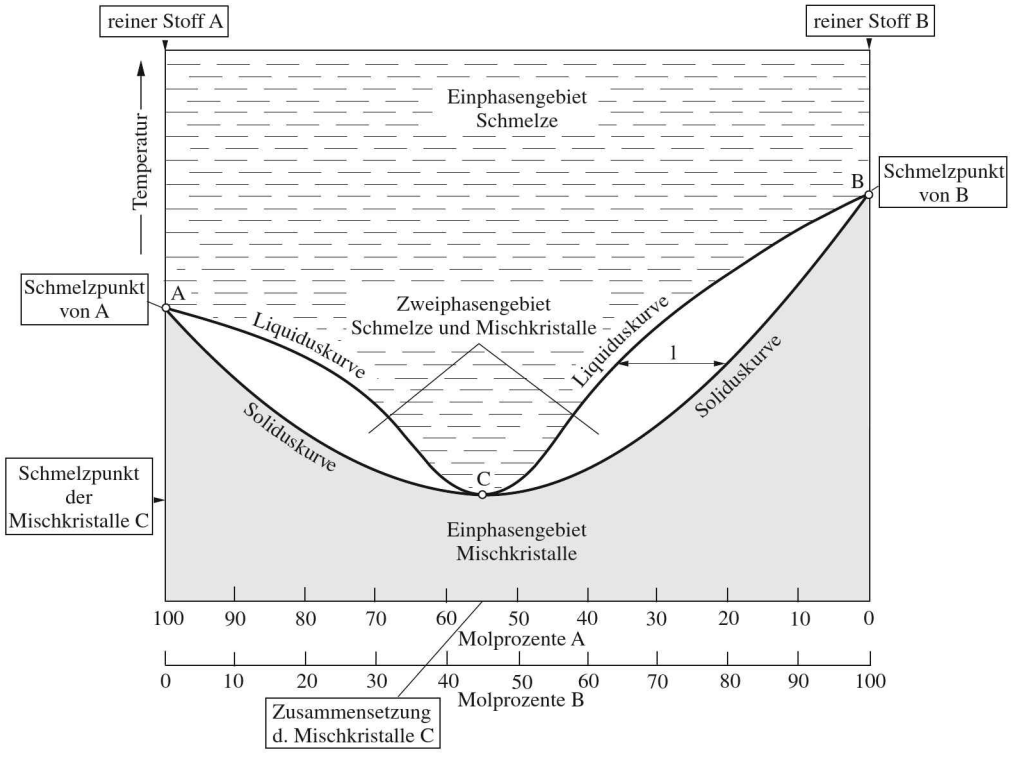


Abb. 21.4 Schmelzdiagramm: Abscheidung von Mischkristallen ohne Mischungslücke.

Abscheidung von Mischkristallen

Lückenlose Mischungsreihe. Scheiden sich beim Abkühlen eines binären Systems keine reinen Stoffe, sondern Mischkristalle (S. 140) aus, so kommen zu den in Abb. 21.2 wiedergegebenen beiden Kurven AC und BC (»Liquiduskurven«)[3] gemäß Abb. 21.4 noch zwei weitere Kurven AC und BC (»Soliduskurven«)[3] hinzu, welche die Zusammensetzung der Mischkristalle angeben, die sich bei den verschiedenen Temperaturen mit den durch die Liquiduskurven gekennzeichneten Schmelzen im Gleichgewicht befinden. Denn im Allgemeinen haben die aus einer Schmelze ausfallenden Mischkristalle eine andere Zusammensetzung als die Lösung.

Wie ein Vergleich von Abb. 21.4 mit Abb. 21.2 zeigt, entsprechen bei ersterer die Soliduskurven den Ordinaten von Abb. 21.2. Dementsprechend scheiden sich im Falle eines Diagramms nach dem Typus von Abb. 21.4 die Schmelzen – wie an einer Schmelze von der Zusammensetzung des Punktes 1 gezeigt ist – nicht in Schmelzen und festes A (bzw. B), sondern in Schmelzen und Mischkristalle. Auch im Falle von Abb. 21.4 ist wie bei Abb. 21.2 eine Trennung des binären Systems in reines A (bzw. B) und Mischkristalle C möglich, jedoch bedarf es hierzu zum Unterschied von dort eines fraktionierenden Schmelzens und Erstarrens. Die Verhältnisse liegen dabei ganz analog wie bei dem früher schon behandelten Fall der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen durch fraktionierende Destillation und Kondensation (S. 556). Wir brauchen nur an die Stelle der dort gebrauchten Begriffe Siedekurve, Taukurve, fraktionierende Destillation, fraktionierende Kondensation, flüssig, gasförmig, Verdampfen, Kondensieren usw. die Begriffe Soliduskurve, Liquiduskurve, fraktionierendes Schmelzen, fraktionierendes Erstarren, fest, flüssig, Schmelzen, Gefrieren usw. zu setzen. Genau wie dort werden auch hier die Schmelzpunktsverhältnisse nicht immer durch das etwas komplizierte Bild von Abb. 21.4, sondern häufig auch durch ein dem Zustandsdiagramm der Sauerstoff-Stickstoff-Gemische (Abb. 13.2) analoges ein-

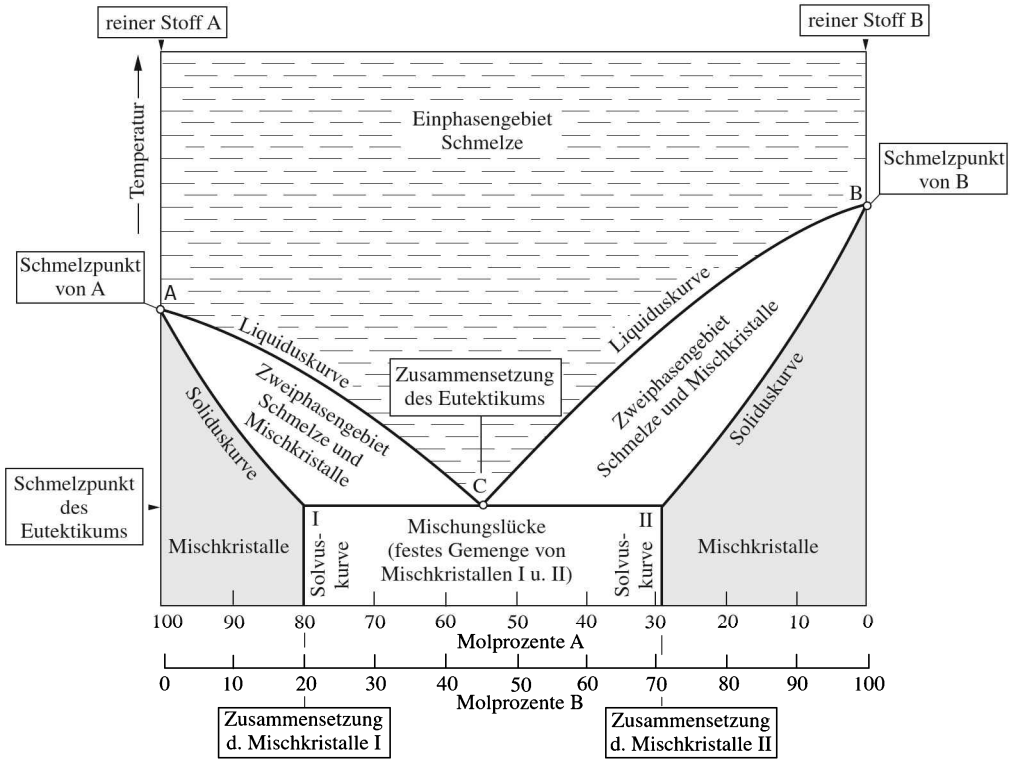


Abb. 21.5 Schmelzdiagramm: Abscheidung von Mischkristallen mit Mischungslücke.

facheres Diagramm (entsprechend dem linken bzw. rechten Teil von Abb. 21.4) wiedergegeben. Als Beispiele für diesen Typus seien die Systeme Cu-Au und KCl-NaCl angeführt.

Vorhandensein einer Mischungslücke. Nicht immer bilden die Komponenten A und B wie im Falle der in Abb. 21.4 wiedergegebenen Systeme eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Vielmehr kann in der Mischungsreihe auch eine mehr oder minder große Mischungslücke (S. 140) vorkommen. Dann geht Abb. 21.4 in Abb. 21.5 über. Der Unterschied zwischen beiden Fällen besteht darin, dass die Schmelze im eutektischen Punkt C bei Abb. 21.4 in einheitliche Mischkristalle der gleichen Zusammensetzung, bei Abb. 21.5 in ein feinkristallines Gemenge von Mischkristallen der Zusammensetzung I und II übergehen. Im Übrigen gilt für solche Systeme mit Mischungslücke das für Systeme ohne Mischungslücke Gesagte. Vgl. hierzu auch das System Eisen-Kohlenstoff, S. 1942.

1.3 Einige wichtige Legierungsphasen

Die Zusammensetzung intermetallischer Verbindungen hat – wie auf S. 129 bereits angedeutet wurde – nur zum Teil mit den Wertigkeiten der Metallkomponenten zu tun und ist vielfach mehr ein formaler Ausdruck der durch räumliche Anordnungsgesetze bedingten Formel. Dementsprechend weisen die betreffenden Verbindungen meist auch eine gewisse Phasenbreite auf.

Hume-Rothery-Phasen

Der Bau von Legierungen scheint zum Teil durch das Verhältnis der Gesamtzahl der Leitungselektronen zur Gesamtzahl der Metall-Kationen bedingt zu werden, da in vielen Fällen

(»Hume-Rothery-Phasen« = Legierungen der d-Block-Elemente mit den Elementen der 12., 13. und 14. Gruppe) bestimmten derartigen Zahlenverhältnissen ganz bestimmte Kristallstrukturen entsprechen (»Regel von Hume-Rothery«). So weisen z. B. die drei Komponenten des Messings – CuZn, Cu_5Zn_8 und $CuZn_3$ – entsprechend ihren verschiedenen Verhältniszahlen $(1+2):(1+1)=3:2$ bzw. $(5\cdot1+8\cdot2):(5+8)=21:13$ bzw. $(1+3\cdot2):(1+3)=7:4$ und in Übereinstimmung mit vielen Legierungen gleicher Verhältniszahl eine kubisch-raumzentrierte bzw. eine kompliziert kubisch- bzw. eine hexagonal-dichteste Metallatompackung auf (vgl. Tab. 21.2). Wie aus den in Spalte 3 der Tab. 21.2 durch römische Ziffern zum Ausdruck gebrachten Metallwertigkeiten hervorgeht, steuern die Metalle durchwegs eine ihrer Gruppennummern im kombinierten Periodensystem (vgl. hinteren Buchdeckel) entsprechende Zahl von Valenzelektronen (Leitungselektronen) zum Elektronengas bei. Die Elemente der nullten (= achten) Nebengruppe (z. B. Fe, Ni, Pt) werden hierbei als nullwertig angesehen.

Tab. 21.2 Hume-Rothery-Phasen.

Leitungselektronen	Struktur (Kugelpackung)	Beispiele
21 : 14 (3 : 2)	kubisch-raumzentrierte Packung	$Cu^{I}Zn^{II}$, $Ag^{I}{}_3Al^{III}$, $Cu^{I}{}_5Si^{IV}$, $Cu^{I}{}_5Sn^{IV}$, $Ni^{0}Al^{III}$
21 : 13	kompliziert kubische Packung	$Cu^{I}{}_5$, $Zn^{II}{}_8$, $Cu^{I}{}_9Al^{III}{}_4$, $Fe^{0}{}_5Zn^{II}{}_{21}$, $Co^{0}{}_5Zn^{II}{}_{21}$, $Pt^{0}{}_5Zn^{II}{}_{21}$, $Cu^{I}{}_{31}Sn^{IV}{}_8$
21 : 12 (7 : 4)	hexagonal-dichte Packung	$Cu^{I}Zn^{II}{}_3$, $Cu^{I}{}_3Sn^{IV}$, $Au^{I}Zn^{II}{}_3$, $Ag^{I}{}_5Al^{III}{}_3$, $Fe^{0}Zn^{II}{}_7$, $Cu^{I}{}_3Si^{IV}$

Zintl-Phasen

Im Falle intermetallischer Verbindungen mit stark heteropolaren Bindungsanteilen (»Zintl-Phasen« = Legierungen aus s-Block-Elementen mit den Metallen bzw. Halbmetallen der 13.–16. Gruppe) spielen die normalen Wertigkeiten der Legierungsbestandteile eine wesentliche Rolle: die »Legierungsstrukturen« stehen – wie auf S. 1069 bereits näher erläutert wurde (s. dort) – vielfach im Einklang mit einer ionischen Bindungsformulierung, wobei die strukturbestimmende Bindigkeit der Atome der anionischen Verbindungskomponente aus der $(8-N)$-Regel folgt (»Regel von Zintl«).

Laves-Phasen

Unter den »Laves-Phasen«, der größten Gruppe intermetallischer Verbindungen, versteht man Legierungen der Zusammensetzung MM'_2, deren (meist hochzählige) Metallatome durch Metallbindungen verknüpft sind und die ein Radienverhältnis $r_M : r'_M$ von ca. 1.225 aufweisen (die M- und M′-Komponenten stellen in der Regel d-Block-Elemente dar, die M-Komponenten auch vereinzelt s- und p-Block-Elemente, die M′-Komponenten auch Be, Mg, Al, Pb, Bi). Sie kristallisieren in den – miteinander verwandten – Strukturprototypen $MgCu_2$, $MgZn_2$ und $MgNi_2$, von denen nachfolgend kurz der $MgCu_2$-Typ besprochen sei, von dem ca. 170 Verbindungsbeispiele bekannt sind (u. a. $NaAg_2$, $TiBe_2$, $ZrZn_2$, $CaAl_2$, KBi_2, HfV_2, $NbCr_2$, UMn_2, YFe_2, $TaCo_2$, $LiPt_2$). Die Cu-Atome bilden in $MgCu_2$ ein dreidimensionales Netzwerk eckenverknüpfter Cu_4-Tetraeder, das vom Netzwerk der Mg-Atome, die für sich gesehen die Position eines Diamantgitters einnehmen, durchdrungen wird (Raumerfüllung: 71 %; dichtest mögliche Packung: 74 %).

Die Struktur lässt sich über »Frank-Kaspar-Polyeder« verstehen, zu welchen – nur von Dreiecksflächen begrenzte – Polyeder (»Deltapolyeder«) mit 12, 14, 15 sowie 16 Ecken zählen. Die $MgCu_2$-Struktur lässt sich hierbei auf miteinander kondensierte 12-eckige, Cu-zentrierte Mg_6Cu_6- sowie 16-eckige, Mg-zentrierte Mg_4Cu_{12}-Deltapolyeder zurückführen. Vom 12-eckigen

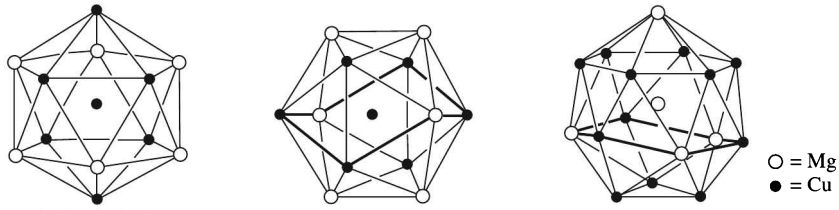


Abb. 21.6 Polyeder in $MgCu_2$: (a) Cu-zentriertes Mg_6Cu_6-Ikosaeder ($Cu@XMg_6Cu_6$). – (b) Polyeder (a) um 90° gedreht. – (c) Mg-zentriertes Mg_4Cu_{12}-Frank-Kaspar-Polyeder ($Mg@XMg_4Cu_{12}$).

Polyeder mit Ikosaederstruktur (die Abb. 21.6a und b geben verschiedene Ansichten der Polyeder wieder) leitet sich das 16-eckige Polyeder (c) durch Erweiterung des oberen fünfgliedrigen Rings in (a) durch ein Atom und zugleich Ersatz der unteren Spitze durch einen dreigliedrigen Ring ab. Die unteren Hälften von Abb. 21.6b und c gleichen sich.

Nickelarsenid-Phasen

Für den »NiAs-Strukturtyp« MM′, der auf S. 136 bereits behandelt wurde (hexagonal-dichte As-Atompackung mit Ni in allen oktaedrischen Lücken), gibt es zahlreiche Verbindungsbeispiele, wobei M ein Element der IV.–VIII. Nebengruppe, M′ ein Metall oder Halbmetall der III. – VI. Hauptgruppe darstellt (vgl. S. 2032). Die trigonal-prismatisch angeordneten M-Atome gehen, da sie sich recht nahe kommen, metallische Wechselwirkungen ein: Verbindungen des NiAs-Typs sind Halbleiter oder metallische Leiter.

1.4 Transportreaktionen

Zu den chemischen Transportreaktionen (engl. Chemical Vapor Transport CVT) zählt man Umsetzungen, bei denen sich ein ein-, zwei- oder dreidimensional unendlicher Feststoff (»Quellenbodenkörper«) in Gegenwart eines gasförmigen Reaktionspartners (»Transportmittel«) unter bestimmten Bedingungen verflüchtigt und sich an anderer Stelle unter anderen Bedingungen – hier sei nur die Temperatur betrachtet – wieder aus der Gasphase abscheidet (»Senkbodenkörper«). Die Methode, welche die Herstellung reiner und meist auch kristalliner Feststoffe erlaubt, bedient sich mit anderen Worten einer von der Temperatur abhängigen »Löslichkeit« eines Feststoffs in einer vorgegebenen Gasphase. Es findet gewissermaßen ein »Umkristallisieren« eines Feststoffs aus der Gasphase statt, vergleichbar mit dem vielfach genutzten Umkristallisieren eines Feststoffs aus der flüssigen Phase (S. 12), wobei in ersteren Fällen immer, in letzteren häufig eine Reaktion der betreffenden Gas- (Flüssig-)Phase mit dem Feststoff erfolgt. Liegt der betreffenden Reaktion eine endotherme »Auflösung« des Feststoffs wie im Falle der Verflüchtigung von Al und AlX_3 zugrunde (S. 1347), so erfolgt der Stofftransport von heißen zu kalten Orten, liegt ihr eine exotherme »Auflösung« wie im Falle der Verflüchtigung von Ti mit I_2 zugrunde (S. 1795), so erfolgt der Stofftransport von kalten zu heißen Orten. Transportreaktionen haben beträchtliche praktische Bedeutung. Sie bilden etwa die Grundlage der Funktionsweise von Halogenlampen (S. 1868) sowie der Reinigung von Titan (S. 1795) oder Nickel (S. 2024) sowie der Synthese des Spinells $NiCr_2O_4$ gemäß $NiO + Cr_2O_3 \longrightarrow NiCr_2O_4$ in Anwesenheit von O_2 (das aus $Cr_2O_3 + O_2$ gebildete flüchtige CrO_3 zerfällt an NiO in $NiCr_2O_4 + O_2$).

i **Geschichtliches.** Chemische Transportreaktionen wurden von Robert Bunsen 1852 entdeckt, von van Arkel sowie de Boer in der Zeit um 1925 zur Reindarstellung von Metallen wie Titan genutzt und – bedingt durch das technische Interesse an der Herstellung reiner Feststoffe – von Harald Schäfer und anderen ab 1950 eingehend untersucht. Durch Transport lassen sich etwa Feststoffe wie folgende in

kristalliner Form erhalten: Metalle (Al, Si, Ge, Metalle der I.–VIII. Nebengruppe), binäre Verbindungen aus Neben- und Hauptgruppenelementen (z. B. Silicide, Germanide, Stannide, Phosphide, Oxide, Sulfide, Halogenide), ternäre Oxide (z. B. Sulfate, Phosphate, Niobate, Tantalate), polynäre Lanthanoidoxidchloride.

2 Einige Eigenschaften der Festkörper

Die folgenden zwei Unterkapitel gehen auf magnetische und elektrische Phänomene der Festkörper ein (»Ferro-«, »Ferri-« und »Antiferromagnetismus«; »Ferro-« und »Antiferroelektrizität«; »Leiter«, »Nichtleiter« und »Halbleiter«; »Supraleiter«) und ergänzen und vertiefen die Vorstellungen über den Bindungszustand der Festkörper. Bezüglich des optischen Verhaltens der Festkörper vgl. die Kapitel über die »Farbe« chemischer Stoffe (S. 193), über den »Rubinlaser« (S. 195), über die Anwendungen der »Halbleiterdioden« (S. 1674) und über den »photographischen Prozess« (S. 1722), bezüglich des mechanischen Verhaltens den Abschnitt über »Hartstoffe« (S. 1889). Verwiesen sei im Zusammenhang mit Festkörpereigenschaften auch auf »anorganische Füllstoffe« (S. 1121), »anorganische Fasern« (»Whiskers«; S. 1119), »Keramiken« (S. 1131), »Pigmente« (S. 1131).

2.1 Magnetische Eigenschaften der Festkörper (»Magnetochemie«)

Wir hatten in den vorstehenden Abschnitten (S. 1547, 1592; vgl. auch S. 2296, 2321) Gelegenheit, auf die Bedeutung magnetischer Messungen für die Lösung chemischer Probleme hinzuweisen. Im folgenden wollen wir uns etwas näher mit diesem Spezialgebiet der Chemie befassen, das als »Magnetochemie« bezeichnet wird und dessen ersten Ausbau wir u. a. dem deutschen Chemiker Wilhelm Klemm verdanken. Hierbei sollen zunächst einige magnetische Grundbegriffe (Unterkapitel 2.1.1), dann der Ferro- und Antiferromagnetismus der Festkörper (Unterkapitel 2.1.2) besprochen werden.

2.1.1 Diamagnetismus und Paramagnetismus

Materie im Magnetfeld. Die magnetische Suszeptibilität

Bringt man einen Körper in ein homogenes Magnetfeld der magnetischen Flussdichte (magnetischen Induktion, magnetischen Kraftflussdichte) B[4], welche durch die Dichte von Feldlinien, die durch ein Einheitsflächenelement hindurchtreten, veranschaulicht werden kann (vgl. Lehrbücher der Physik), so sind zwei Fälle möglich (Abb. 21.7): der Körper verdichtet die Feldlinien in seinem Innern (b) oder er drängt sie auseinander (a). Im ersten Fall nennen wir ihn »paramagnetisch«[5], im zweiten »diamagnetisch«. Ihrem Bestreben nach Verdichtung bzw. Verdünnung der Feldlinien folgend werden paramagnetische Stoffe in einem inhomogenen Magnetfeld zur Stelle höchster Flussdichte und magnetischer Feldstärke[4] hineingezogen, während diamagnetische Stoffe eine Abstoßung zur Stelle niedrigster Induktion erfahren.

---

[4] Die magnetische Flussdichte wird in »Tesla« (Einheitszeichen T) gemessen ($1\,T = 1\,V\,s\,m^{-2}$). Ein Magnetfeld wird darüber hinaus durch die magnetische Feldstärke (magnetische Erregung) H beschrieben (Dimension A/m). Im Vakuum gilt die Beziehung: $B = \mu_0 H$ (magnetische Feldkonstante $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}\,V\,A^{-1}\,s\,m^{-1}$), im materieerfüllten Raum $B = \mu H = \mu_r \mu_0 H$ (μ = Permeabilität [$V\,A^{-1}\,s\,m^{-1}$], μ_r = relative Permeabilität [dimensionslose Zahl]).

[5] Mit dem Paramagnetismus entfernt verwandt sind die wesentlich stärkeren Erscheinungen des Ferro- und Ferrimagnetismus sowie des Antiferromagnetismus (vgl. S. 1665). Alle Stoffe, bei denen derartige Erscheinungen beobachtet werden, sind oberhalb einer bestimmten Umwandlungstemperatur paramagnetisch.

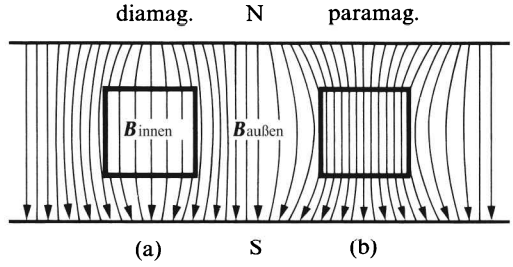


Abb. 21.7 Verhalten diamagnetischer und paramagnetischer Stoffe im homogenen Magnetfeld: (a) diamagnetischer Stoff, (b) paramagnetischer Stoff.

Gemäß Abb. 21.7 haben wir im Inneren eines magnetischen Körpers nicht mehr die ursprüngliche Flussdichte $B_{\text{außen}}$, sondern die davon verschiedene neue Flussdichte:

$$B_{\text{innen}} = B_{\text{außen}} + B'. \tag{21.1}$$

D. h., die ursprüngliche Zahl von B Feldlinien je Flächenelement nimmt um B' Feldlinien zu (B' positiv) bzw. ab (B' negativ)[6].

Die dimensionslose Proportionalitätskonstante μ_r aus der Beziehung (21.2) wird die relative magnetische »Permeabilität« (= Durchlässigkeit)[4], die ebenfalls dimensionslose Proportionalitätskonstante χ_V magnetische »Suszeptibilität« (= Aufnahmefähigkeit) eines Stoffs genannt:

$$B_{\text{innen}} = \mu_{\text{r}} \cdot B_{\text{außen}}; \qquad B' = \chi_{\text{V}} \cdot B_{\text{außen}} \tag{21.2}$$

Die Konstanten stellen gemäß (21.2) den Faktor dar, mit dem man die ursprüngliche Flussdichte multiplizieren muss, um die neue Flussdichte B_{innen} bzw. die hinzukommende oder wegfallende Flussdichte B' zu erhalten. Bei diamagnetischen Stoffen (B' negativ; $B_{\text{innen}} < B_{\text{außen}}$) ist die Permeabilität gemäß (21.2) stets < 1, die Suszeptibilität < 0, bei paramagnetischen Stoffen (B' positiv; $B_{\text{innen}} > B_{\text{außen}}$) ist $\mu_r > 1$, $\chi_V > 0$. Einsetzen von (21.2) in (21.1) ergibt den Zusammenhang[6] $\chi_V = \mu_r - 1$.

Die Suszeptibilität kann auf 1 cm^3 (Volumensuszeptibilität χ_V) oder auf 1 g Stoff (Gramm- oder Massensuszeptibilität χ_g) bezogen werden, wobei $\chi_V = \chi_g \cdot \rho$ (ρ = Dichte) ist. Durch Multiplikation von χ_V mit dem molaren Volumen V_{m} oder von χ_g mit der molaren Masse M erhält man die auf 1 Mol des Stoffes bezogene »Molsuszeptibilität« χ_m:

$$\chi_V \cdot V_{\text{m}} = \chi_{\text{g}} \cdot M = \chi_{\text{m}} \tag{21.3}$$

In dieser Form wird die Suszeptibilität vom Chemiker üblicherweise angegeben[7].

Die Volumen- und molaren Suszeptibilitäten dia- und paramagnetischer Stoffe liegen bei 300 K normalerweise in folgenden Bereichen (s. Tab. 21.3):

---

[6] Statt mit der hinzukommenden Flussdichte B' (»magnetische Polarisation«, in V s m^{-2}) arbeitet man im Allgemeinen mit der Magnetisierung M (in A/m): $B' = \mu_0 \cdot M$ (μ_0 = magnetische Feldkonstante[4]). Mit $B_{\text{außen}} = \mu_0 \cdot H_{\text{außen}}$ (vgl. Anm.[4]) folgt somit nach Einsetzen in (21.2): $M = \chi_V \cdot H_{\text{außen}}$ oder: $\chi_V = M/H_{\text{außen}}$.

[7] a) χ_V ist eine dimensionslose Zahl, χ_g wird üblicherweise in cm^3 g^{-1} und χ_m in cm^3 mol^{-1} bestimmt. Alle hier und folgend wiedergegebenen Suszeptibilitäten sind im verwendeten SI-System um den Faktor 4π größer als die früher benutzten, in der Literatur noch überwiegend zu findenden Suszeptibilitätswerte im CGS-System: $\chi(\text{SI}) = 4\pi\chi(\text{CGS})$.

b) Die Messung der Suszeptibilität erfolgt am einfachsten mithilfe der »Faraday'schen Magnetwaage«, indem man mittels der scheinbaren Massenzunahme (paramagnetischer Stoff) bzw. -abnahme (diamagnetischer Stoff) einer gegebenen, angenähert punktförmigen Substanzprobe P auf einer analytischen Waage die anziehende bzw. abstoßende Kraft K ermittelt, die von einem inhomogenen Magnetfeld auf den Stoff P ausgeübt wird. Denn K wächst in gesetzmäßiger Weise mit der Suszeptibilität und dem Volumen des Stoffs sowie mit der Stärke und dem Gradienten des magnetischen Feldes. Es gilt $K = \mu_0 \cdot \chi_V \cdot V \cdot H \cdot (\mathrm{d}H/\mathrm{d}x)$ (für μ_0 und H, vgl. Anm.[4]; V = Volumen der Probe). Von der Substanzprobe hängen dabei nur die Größen χ_V und V ab, für die bei sonst unveränderter Messapparatur gilt: $K \sim \chi_V \cdot V$. Die Größe $H \cdot (\mathrm{d}H/\mathrm{d}x)$ (= Feldstärke × Feldgradient) hängt vom Spulenstrom sowie der Geometrie des Elektromagneten ab und wird normalerweise durch Eichung der Magnetwaage mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität bestimmt.

Tab. 21.3

diamag. Stoffe ($\mu_r < 1$)	paramag. Stoffe ($\mu_r > 1$)	ferromag. Stoffe ($\mu_r \gg 1$)
χ_V -10^{-5} bis -10^{-4}	$+10^{-5}$ bis $+10^{-3}$	$+10^{4}$ bis $+10^{5}$
χ_m -10^{-4} bis -10^{-2} $cm^3\,mol^{-1}$	$+10^{-4}$ bis $+10^{-1}$ $cm^3\,mol^{-1}$	$+10^{5}$ bis $+10^{7}$ $cm^3\,mol^{-1}$

Die Mehrzahl der anorganischen und praktisch alle organischen Verbindungen sind diamagnetisch. Zu den paramagnetischen Stoffen gehören u. a. Sauerstoff O_2, einige Nichtmetallverbindungen (z. B. NO, NO_2, ClO_2), eine Reihe von Metallen (z. B. Na, Al) sowie viele Verbindungen der Übergangsmetalle (vgl. Tab. 20.8).[8] Bezüglich der ferro- und ferrimagnetischen Stoffe (χ_V ca. $+10^4$ bis $+10^5$) sowie auch der antiferromagnetischen Stoffe vgl. S. 1665.

Atomistische Deutung der magnetischen Suszeptibilität

Schickt man durch eine Drahtspule einen elektrischen Strom, so ist der Raum innerhalb und außerhalb der Spule gegenüber dem Normalzustand in charakteristischer Weise verändert, der Strom hat ein Magnetfeld erzeugt. Das Magnetfeld ist dabei ein besonderer Zustand des Raumes, der sich ausschließlich durch seine Wirkung erkennen lässt.[9] Hängt man eine stromdurchflossene Spule frei drehbar an einem dünnen Faden auf, so dreht sie sich im Magnetfeld der Erde mit einem Ende nach Norden. Demgemäß stellt sie einen »magnetischen Dipol« dar und weist ein »magnetisches Moment« (magnetisches Dipolmoment) $\mu_{mag.}$ auf[10].

Lässt man einen Strom der Stärke I eine Kreisbahn mit dem Radius r durchfließen, welche die Fläche $F = r^2 \cdot \pi$ umschließt (Abb. 21.8), so ist das magnetische Moment $\mu_{mag.}$ des dieser Strombahn äquivalenten Magneten gleich dem Produkt aus Stromstärke und umflossener Fläche:

$$\mu_{mag.} = I \cdot F = I \cdot r^2 \cdot \pi$$

Hiernach ist die Einheit des magnetischen Moments gleich Stromstärke × Länge im Quadrat ($A \cdot m^2$).

Auch ein um einen Atomkern »umlaufendes« Elektron (vgl. hierzu S. 359) bedingt dementsprechend ein magnetisches Feld und besitzt ein magnetisches Bahnmoment, sofern ihm ein

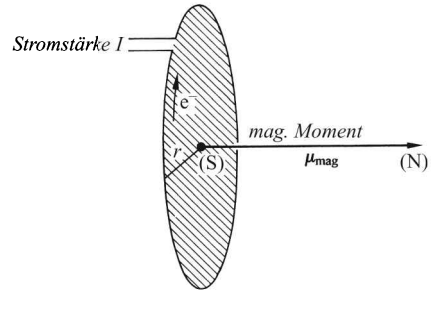


Abb. 21.8 Magnetische Wirkung eines elektrischen Kreisstroms (die Richtung des fettgedruckten Pfeils symbolisiert die Richtung des magnetischen Moments, seine Länge dessen numerische Größe).

[8] Alle paramagnetischen Stoffe besitzen neben einem para- auch einen diamagnetischen Anteil, alle Metalle aus diamagnetischen Atomen weisen auch einen geringen Paramagnetismus (»Pauli-Paramagnetismus«) auf.

[9] Lässt man z. B. die stromdurchflossene Spule ein mit Eisenfeilspänen bestreutes, waagerecht liegendes Kartenblatt durchqueren und klopft leicht gegen die Unterlage, so ordnen sich die Späne und machen dadurch den Verlauf der Feldlinien des Magnetfeldes sichtbar.

[10] Die Energie E (in Joule), die aufgewendet werden muss, um einen magnetischen Dipol mit dem magnetischen Moment $\mu_{mag.}$ (in $A\,m^2$) aus der Gleichgewichtslage parallel zum äußeren Feld eines Magneten der Flussdichte B[4] in eine Stellung senkrecht zu den Feldlinien dieses Magneten zu drehen, beträgt: $E = \mu_{mag.} \cdot B$.

Bahndrehimpuls zukommt, was für p-, d-, f-, aber nicht für s-Elektronen zutrifft (vgl. S. 99). Darüber hinaus besitzt es aufgrund seines Eigendrehimpulses (»Spins«, S. 101) ein magnetisches Spinmoment. In Atomen, Ionen und Molekülen mit mehreren Elektronen koppeln die Bahn- und Spindrehimpulse der einzelnen Elektronen miteinander zu einem Gesamtdrehimpuls (vgl. S. 103f), welcher seinerseits ein magnetisches Gesamtmoment des Atoms, Ions oder Moleküls bedingt. Man misst die magnetischen Momente von Atomen, Ionen und Molekülen in »Bohr'schen Magnetonen« μ_B; wobei gilt $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}\,\mathrm{A\,m^2}$ (μ_B ist eine Maßeinheit und nicht das mag. Moment eines Elektrons).[11]

Das Bohr'sche Magneton ist wie folgt definiert: $\mu_B = e \cdot \hbar/2m_e$ (e = Elementarladung, m_e = Elektronenmasse, $\hbar = h/2\pi$ mit h = Planck'sches Wirkungsquantum). Es stellt gewissermaßen das elektronische Elementarquantum des Magnetismus dar und ist mit dem magnetischen Moment des Stromes identisch, den ein auf einer Kreisbahn mit dem Bohr'schen Radius r_B (S. 360) umlaufendes Elektron mit dem Bahndrehimpuls $m_e \cdot v_e \cdot r_B$ (dem kleinsten für ein Atomelektron zulässigen Bahndrehimpuls, vgl. S. 96) verursacht.[12]

Diamagnetismus. Diamagnetisch sind alle Stoffe, deren Atome, Ionen oder Moleküle abgeschlossene Elektronenschalen besitzen. Denn in diesem Falle heben sich die magnetischen Einzelmomente der Elektronen gegenseitig auf, sodass nach außen hin kein magnetisches Gesamtmoment in Erscheinung tritt.[8] So zeigen z. B. alle Edelgase und alle Stoffe mit edelgasähnlichen Ionen (K^+, Ca^{2+}, Cl^-, S^{2-} usw.) oder edelgasähnlichen Atomen (wie dies bei den meisten organischen Verbindungen der Fall ist) Diamagnetismus. Ähnliches gilt für das Nebensystem des Periodensystems, wobei die Edelmetalle die Rolle der Edelgase einnehmen. So sind z. B. die Kupfer(I)- und Cadmium(II)-Ionen, die den Alkalimetall- und Erdalkalimetall-Ionen des Hauptsystems entsprechen, diamagnetisch.

Das Zustandekommen des Diamagnetismus kann man sich anschaulich so vorstellen, dass beim Einbringen einer (diamagnetischen) Probe in ein äußeres Magnetfeld in den einzelnen Elektronenbahnen der Proben-Atome, -Ionen oder -Moleküle Zusatzströme induziert werden, deren Magnetfeld nach der »Lenz'schen Regel« (vgl. Lehrbücher der Physik) dem äußeren Magnetfeld entgegengesetzt ist. Das auf diese Weise induzierte magnetische Gesamtmoment ist also dem erzeugenden Magnetfeld stets entgegen gerichtet. Da bei Vorliegen abgeschlossener Elektronenschalen andere magnetische Momente nicht in Erscheinung treten, heben sich infolgedessen die Feldlinien im Inneren des Körpers teilweise auf, und es ergibt sich in summa eine Abnahme der Zahl der Feldlinien: der Körper ist diamagnetisch (vgl. Abb. 21.7a).

Der Betrag des induzierten magnetischen Moments wächst mit der Induktion des Magnetfeldes, mit der Anzahl der Elektronen pro Volumenelement und mit dem Quadrat des durchschnittlichen Abstandes der einzelnen Elektronen von ihrem zugehörigen Kern (vgl. S. 361). Da die mittleren Elektronenabstände praktisch unabhängig von der Temperatur sind, ist die diamagnetische Suszeptibilität temperaturunabhängig.

Anwendungen. Wie der französische Chemiker P. Pascal gezeigt hat, lässt sich die diamagnetische Suszeptibilität eines Moleküls in erster Näherung additiv aus empirischen Einzelwerten für die Atome (χ_{Atom}) und Bindungen (χ_{Bindung}) des Moleküls zusammensetzen:

$$\chi_{\mathrm{dia}} = \sum \chi_{\mathrm{Atom}} + \sum \chi_{\mathrm{Bindung}} \,. \tag{21.4}$$

---

[11] Das magnetische Spin- bzw. Bahnmoment eines p-Elektrons beträgt z. B. $+\sqrt{3}\mu_B$ bzw. $-\sqrt{2}\mu_B$. Ein negatives (positives) Vorzeichen des magnetischen Moments besagt, dass es entgegen der Richtung (in Richtung) des ihm zugeordneten Drehimpulses weist.

[12] Viel kleiner als das magnetische Spinmoment des Elektrons ist das magnetische Spinmoment des Protons oder Neutrons. Misst man es in »Kernmagnetonen« $\mu_K = e \cdot h/2m_p = \mu_B/1836$ (m_p = Protonenmasse = $1836 \times m_e$), so beträgt es $+2.79\mu_K$ (Proton)[11] bzw. $-1.91\mu_K$ (Neutron)[11]. Wegen der sehr kleinen magnetischen Momente der Kernbausteine tragen die Atomkerne praktisch nichts zu den in der Magnetochemie beobachteten Formen des Magnetismus bei, zumal sich die magnetischen Momente in den aus vielen Nukleonen bestehenden Atomkernen gegenseitig zum Teil oder vollständig kompensieren (vgl. Anh I, Anh. III). Für die durch die Suszeptibilitäten ausgedrückten magnetischen Eigenschaften der Materie sind also praktisch nur die Elektronen verantwortlich.

Diese Regel ermöglicht es einerseits, bei mehreren möglichen Konstitutionen eines diamagnetischen Moleküls durch Vergleich der für die einzelnen Formeln berechneten Suszeptibilitäten mit dem experimentell ermittelten Wert die richtige Strukturformel zu finden, und gestattet es andererseits, bei paramagnetischen Stoffen, bei denen ja nur die Gesamtsuszeptibilität χ_m (21.5) bestimmbar ist, den diamagnetischen Anteil χ_{dia} zu errechnen und damit auch den paramagnetischen Anteil χ_{para} zu erfassen. Ein dem Verfahren (21.4) verwandtes Verfahren erlaubt die Berechnung des Diamagnetismus bzw. diamagnetischen Anteils von diamagnetischen bzw. paramagnetischen Ionenverbindungen aus Kationen- und Anionensuszeptibilitäten:

$$\chi_{dia} = \chi_{Kation} + \chi_{Anion} \cdot$$

Paramagnetismus. Der diamagnetische Effekt muss naturgemäß bei allen Stoffen auftreten. Über diesen Effekt kann sich aber in gewissen Fällen noch ein zweiter Effekt lagern, nämlich dann, wenn sich – wie etwa bei den meisten Ionen der Übergangselemente (vgl. S. 1591) oder allgemein bei Molekülen mit ungerader Elektronenzahl – die magnetischen Einzelmomente der Elektronen nicht ausgleichen, sodass die Atome, Ionen oder Moleküle nach außen hin ein permanentes magnetisches Gesamtmoment besitzen. Die so bedingten »Molekularmagnete« sind entsprechend der Temperaturbewegung regellos verteilt. Legt man aber ein äußeres magnetisches Feld an, so richten sich die Molekularmagnete aus, indem sich der Nordpol des Molekularmagneten dem Südpol des äußeren Magneten zukehrt und umgekehrt. Auf diese Weise entsteht ein Magnetfeld, das dem äußeren Feld gleichgerichtet ist. Die Konzentration der Feldlinien im Inneren des Körpers nimmt damit zu: der Körper ist paramagnetisch (Abb. 21.7b).

Die molare Suszeptibilität χ_m eines paramagnetischen Stoffs setzt sich dementsprechend aus zwei Einzelgliedern zusammen, einem diamagnetischen Anteil χ_{dia}, der bei allen Stoffen vorhanden ist, und einem paramagnetischen Anteil χ_{para}, der nur dann auftritt, wenn die Atome, Ionen oder Moleküle eines Stoffs ein permanentes paramagnetisches Moment besitzen:

$$\chi_m = \chi_{dia} + \chi_{para} \cdot \tag{21.5}$$

Da der absolute Betrag des paramagnetischen Anteils meist wesentlich (10 bis 10^3-mal) größer als der des diamagnetischen Anteils ist, sind Stoffe mit magnetischen Momenten im Allgemeinen paramagnetisch (χ_m positiv).

Das diamagnetische Glied χ_{dia} ist aus den oben erwähnten Gründen temperaturunabhängig. Dagegen ist die Temperatur von Einfluss auf das paramagnetische Glied χ_{para}, weil die Temperaturbewegung der Moleküle der Einstellung der Molekularmagnete in die Nord-Süd-Richtung des äußeren magnetischen Feldes entgegenwirkt. Und zwar muss der Richtungseffekt um so geringer sein, je höher die Temperatur ist. Im einfachsten Fall ist die paramagnetische Suszeptibilität der absoluten Temperatur umgekehrt proportional (»Curie'sches Gesetz«):

$$\chi_{para} = \frac{C}{T} \cdot \tag{21.6}$$

Vielfach tritt in (21.6) an die Stelle der absoluten Temperatur T eine um eine Temperatur Θ (Weiss-Konstante) verminderte absolute Temperatur (»Curie-Weiß'sches Gesetz«): $\chi_{para} = C/(T - \Theta)$[13].

Die Konstante C (Curie-Konstante) hängt mit dem magnetischen Moment μ_{mag} des Stoffs durch die Beziehung

$$C = \frac{\mu_0 N_A}{3k_B} \mu_{mag}^2 \tag{21.7}$$

[13] Trägt man $1/\chi_{para}$ gegen T auf, so erhält man gemäß (21.3) eine Gerade, die jedoch nicht in jedem Falle bei $T = 0\,K$ die Abszisse schneidet. Die Weiss-Konstante Θ, die zum Ausdruck bringt, dass die magnetischen Dipole ihre Orientierung im magnetischen Feld auch gegenseitig beeinflussen, verschiebt die Gerade in den Koordinatenursprung.

(μ_0 = magnetische Feldkonstante[4], N_A = Avogadro'sche Konstante, k_B = Boltzmann'sche Konstante) zusammen. Durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität eines Stoffs kann man infolgedessen mittels (21.6) und (21.7) sein magnetisches Moment bestimmen.[14]

Anwendungen. Weit wichtiger als der Diamagnetismus ist der Paramagnetismus für die Lösung chemischer Konstitutionsfragen (z. B. Bestimmung der Wertigkeit bzw. Geometrie von Metallzentren in Komplexen). Sie erfolgt zweckmäßig so, dass man das experimentell bestimmte magnetische Moment[14] mit den für die verschiedenen Strukturmöglichkeiten berechneten Momenten vergleicht. Allerdings ist die Vorausberechnung der magnetischen Momente recht kompliziert und gelingt meist nur in einfach gelagerten Fällen, da sich das Gesamtmoment eines kovalent oder ionisch gebauten Moleküls in verwickelter Weise aus Einzelspin- und Einzelbahnmomenten zusammensetzt.

Verhältnismäßig leicht lassen sich die magnetischen Momente errechnen, wenn die Spin-Bahn-Kopplung (ausgedrückt durch die Spin-Bahn-Kopplungskonstante λ in Energieeinheiten cm^{-1}) für den Grundterm eines ungebundenen Ions im betrachteten Temperaturbereich groß bzw. klein gegen die Wärmeenergie k_BT (k_B = Boltzmann'sche Konstante) ist. Ersterer Fall liegt bei den Lanthanoid-Ionen vor (Näheres hierzu S. 2296 sowie bezüglich der Actinoid-Ionen S. 2321), während letzterer Fall näherungsweise für die Ionen der ersten Übergangsperiode gilt, deren magnetisches Moment sich gemäß folgender Gleichung berechnet (L = Gesamtbahnimpuls-Quantenzahl; S = Gesamtspin-Quantenzahl)[15]:

$$\mu_{mag} = \sqrt{L(L+1)+4S(S+1)}. \tag{21.8}$$

Tatsächlich findet man für komplexgebundene Ionen in der Regel kleinere als nach (21.8) errechnete magnetische Momente, da äußere elektrische Felder mit geringerer als der Kugelsymmetrie, wie sie von Liganden in Komplexen der betreffenden Ionen erzeugt werden, den Bahnbeitrag zum magnetischen Moment mehr oder minder unterdrücken. Bei den komplexgebundenen Ionen der 1. Übergangsreihe kann also das Gesamtbahnmoment zunächst einmal vernachlässigt werden, sodass das magnetische Moment näherungsweise dem Gesamtspinmoment (21.9)

$$\mu_{mag} = \sqrt{4S(S+1)} \quad (\text{»spin-only-Werte«}) \tag{21.9}$$

entspricht (diamagnetisch sind d^0- und d^{10}-Ionen, ferner low-spin d^6-Ionen wie Fe^{2+}, Co^{3+} oder das low-spin-d^8-Ion Ni^{2+}). Tatsächlich führen aber Bahnbeiträge zu den spin-only-Werten im Falle der Ionen von Elementen der ersten Übergangsreihe vielfach zu etwas kleineren bzw. größeren effektiven magnetischen Momenten, wie aus nachfolgender Zusammenstellung hervorgeht, während die μ_{mag}^{eff}-Werte der Ionen der zweiten und dritten Übergangsreihe deutlich unter den spin-only-Werten liegen. Aus einer Betrachtung der Größe und Richtung der Abweichungen des gemessenen Werts vom spin-only-Wert lassen sich dann strukturelle Fragen in Zusammenhang mit den betreffenden Komplexen beantworten (s. Tab. 21.4).

Wie sich zeigen lässt, hängt μ_{mag}^{eff} eines Komplexes aus Zentralion und Liganden u. a. von folgenden Einflüssen ab: (i) von der Größe der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ (λ stellt ein

---

[14] Zur Ermittlung des magnetischen Moments misst man zunächst die Volumensuszeptibilität χ_V eines Stoffs[7b], woraus die molare Suszeptibilität χ_m gemäß (21.6) und aus letzterer die paramagnetische Molsuszeptibilität χ_{para} gemäß (21.5) berechnet wird. Aus (21.6) und (21.7) folgt dann: $\mu_{mag} = \sqrt{3k_B/\mu_0 N_A} \cdot \sqrt{\chi_{para} \cdot T}$. Nach Einsetzen der Werte für k_B, μ_0 und N_A ergibt sich bei Berücksichtigung eines Umrechnungsfaktors die Beziehung μ_{mag} (in Bohr'schen Magnetonen) = $0.7980\sqrt{\chi_{para} \cdot T}$ (χ_{para} in $cm^3\ mol^{-1}$ und T in Kelvin).

[15] Aus den bekannten Grundtermen der freien Ionen mit 1–9 d-Elektronen (^2D für d^1, d^9; ^3F für d^2, d^8; ^4F für d^3, d^7; ^5D für d^4, d^6; ^6S für d^5) berechnet sich μ_{mag} nach (21.5) in einfacher Weise mit $L \mathrel{\widehat{=}}$ S, D, F = 0, 2, 3 und $S \mathrel{\widehat{=}}$ im Falle von Dublett, Triplett, Quartett, Quintett, Sextett = 1/2, 2/2, 3/2, 4/2, 5/2 zu 2.00 (d^1, d^8), 5.20 (d^3, d^7), 5.48 (d^4, d^6), 4.18 (d^5).

Tab. 21.4

	μ_{mag}^{ber}	μ_{mag}^{gef} (high-spin: steil; *low-spin: kursiv*) [BM]							
↑	1.73	Ti^{3+}	1.6–1.8	V^{4+}	1.7–1.8	Cu^{2+}	1.7–2.2	–	
		Mn^{2+}	*1.8–2.1*	*Fe^{3+}*	*2.0–2.5*	*Co^{2+}*	*1.8–2.9*	*Ni^{3+}*	*1.7–2.1*
↑↑	2.83	V^{3+}	2.7–2.9	Ni^{2+}	2.8–4.0	*Cr^{2+}*	*3.2–3.3*	*Mn^{3+}*	*um 3.2*
↑↑↑	3.87	V^{2+}	3.8–3.9	Cr^{3+}	3.7–3.9	Mn^{4+}	3.8–4.0	Co^{2+}	4.3–5.2
↑↑↑↑	4.90	Cr^{2+}	4.7–4.9	Mn^{3+}	4.9–5.0	Fe^{2+}	5.1–5.7	Co^{3+}	um 4.3
↑↑↑↑↑	5.92	–		Mn^{2+}	5.6–6.1	Fe^{3+}	5.7–6.0	–	

Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Gesamtspin- und Gesamtbahnmoment des freien Ions dar), (ii) von der absoluten Temperatur T (das magnetische Moment freier Ionen ist temperaturunabhängig), (iii) von der Geometrie des Ligandenfeldes (mit abnehmender Ligandenfeldsymmetrie werden Bahnmomentbeiträge zunehmend unterdrückt, (iv) von der Elektronenkonfiguration des Zentralions (s. unten). Im Falle oktaedrischer und tetraedrischer Komplexe werden etwa Bahnmomentbeiträge nur im Falle der Besetzung des dreifach-bahnentarteten Elektronenzustands mit 1, 2, 4 oder 5 Elektronen wirksam, d. h. nur im Falle der nachfolgend fett ausgeführten Elektronenkonfigurationen (s. Tab. 21.5).

Tab. 21.5

	high-spin									low-spin			
d-Elektronen:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	4	5	6	7
Oktaeder:	$^2\mathbf{T_{2g}}$	$^3\mathbf{T_{2g}}$	$^4A_{2g}$	^5E_g	$^6A_{2g}$	$^5\mathbf{T_{2g}}$	$^4\mathbf{T_{2g}}$	$^3A_{2g}$	^2E_g	$^3\mathbf{T_{2g}}$	$^2\mathbf{T_{2g}}$	$^1A_{1g}$	^2E_g
Tetraeder:	^2E	$^3A_2$	$^4\mathbf{T_1}$	$^5\mathbf{T_2}$	$^6A_2$	^5E	$^4A_2$	$^3\mathbf{T_1}$	$^2\mathbf{T_2}$	Komplexe unbekannt			

Der Sachverhalt lässt sich – übertragen auf Mehrelektronenzustände – auch wie folgt formulieren: Für oktaedrische und tetraedrische Komplexe sind nur bei Vorliegen eines dreifach entarteten Mehrelektronenzustandes (T-Term, vgl. obige Zusammenstellung sowie S. 103f) Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert zu erwarten. Eine quantenmechanische »Zumischung« von angeregten T-Zuständen zu E- oder A-Grundzuständen ermöglicht aber auch bei Vorliegen von E- bzw. A-Mehrelektronen-Grundsätzen geringe Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert. Das effektive magnetische Moment ergibt sich dann zu:

$$\mu_{mag}^{eff} = \mu_{spin\text{-}only}\left(1 - \frac{4\lambda}{10\,Dq}\right). \tag{21.10}$$

Da die Spin-Bahn-Kopplungskonstanten λ für die Elektronenkonfigurationen $d^{<5}/d^5/d^{>5}$ positiv/null/negativ sind, ist $\mu_{mag}^{eff} < \mu_{spin\text{-}only}/ = \mu_{spin\text{-}only}/ > \mu_{spin\text{-}only}$, da andererseits die Dq-Werte für tetraedrische Komplexe kleiner als die für oktaedrische sind (gleicher Ligand, gleiches Zentrum), sind die Abweichungen von $\mu_{spin\text{-}only}$ im Tetraederfalle (E- oder A-Grundzustand) größer.

In Abb. 21.9 ist das berechnete effektive magnetische Moment für oktaedrische Komplexe mit 1 bis 5 Elektronen in t_{2g}-Zuständen des Zentralions als Funktion von k_BT/λ^* aufgetragen ($\lambda^* = n|\lambda|$ mit n = Zahl ungepaarter Elektronen[16]). Es lassen sich hierbei zwei Betrachtungsfälle unterscheiden: (i) μ_{mag}^{eff} von Komplexen bei Raumtemperatur (T = konstant;

[16] λ gilt – streng genommen – nur für Komplexe mit rein elektrostatischen Metall-Ligand-Bindungen. Tatsächlich weisen diese Bindungen immer Kovalenzanteile auf, was zu etwas anderen λ-Werten und folglich auch zu veränderten Kurvenverläufen in Abb. 21.9 führen kann.

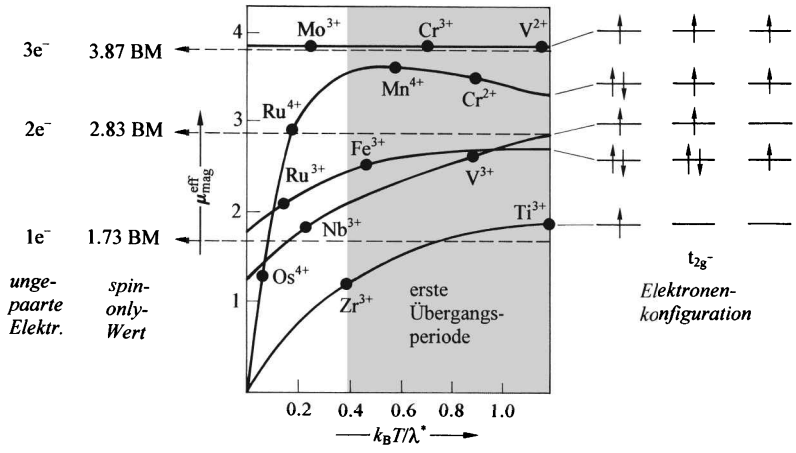


Abb. 21.9 Effektives magnetisches Moment für oktaedrische Komplexe als Funktion von k_BT/λ^* (die für einige oktaedrische Ionen eingetragenen Werte gelten für Raumtemperatur).

$k_BT \approx 200\,cm^{-1}$; λ variabel): Für Ionen der 1. Übergangsperiode werden λ^*-Werte im Bereich $< 500\,cm^{-1}$, für solche der 2. und 3. Übergangsperiode λ^*-Werte im Bereich $> 500\,cm^{-1}$ aufgefunden (λ^* wächst für Ionen von Metallen einer Nebengruppe mit zunehmender Ordnungszahl stark an). Die k_BT/λ^*-Werte oktaedrischer Komplexe dieser Ionen liegen im Bereich > 0.4 (Raster in Abb. 21.9) bzw. < 0.4. Man versteht hiernach, dass bei d^3-Komplexen (drei ungepaarte Elektronen) die experimentell bestimmten magnetischen Momente vergleichsweise gut mit den spin-only-Werten von 3.87 BM übereinstimmen (z. B. Cr^{3+}), während für low-spin-d^4- und -d^5-Komplexe (zwei bzw. ein ungepaartes Elektron) der 1. Übergangsreihe (z. B. Cr^{2+}, Fe^{3+}) höhere und bei entsprechenden Komplexen der 2. und 3. Übergangsreihe (z. B. Ru^{4+}, Os^{4+}) auffallend niedrigere Werte für das magnetische Moment als 2.83 bzw. 1.73 BM (spin-only-Werte) aufgefunden werden. (ii) Temperaturabhängigkeit von μ_{mag}^{eff} eines Ions (λ = konstant; T = variabel): Gemäß Abb. 21.9 erniedrigt sich das effektive magnetische Moment eines Ions mit sinkender Temperatur (abnehmender Wärmeenergie k_BT), sieht man vom t_{2g}^3-Falle im gesamten Temperaturbereich sowie vom t_{2g}^4-Falle bei höheren Temperaturen ab. Die Momentabnahme entspricht einer wachsenden entgegengesetzten Kopplung des Spin- und Bahnmoments in Richtung abnehmender Temperaturen. In Fällen, in welchen Bahnmomentbeiträge zum spin-only-Wert wirksam werden, ist gemäß Abb. 21.9 die Temperaturabhängigkeit von μ_{mag}^{eff} für oktaedrische Ionen im Bereich um Raumtemperatur teils klein (1. Übergangsreihe), teils beachtlich (2., 3. Übergangsreihe). In Fällen, in welchen Bahnbeiträge zum spin-only-Wert nur wegen einer Wechselwirkung von Grund- mit angeregten T-Termen (s. unten) möglich werden, beobachtet man nur eine sehr schwache Temperaturabhängigkeit von μ_{mag}^{eff}. Bezüglich einiger Anwendungen des Besprochenen vgl. die Unterabschnitte über Komplexe bei den einzelnen Nebengruppenelementen.

2.1.2 Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus

Bei der obigen Erörterung des Paramagnetismus wurden nur Stoffe mit magnetisch isolierten Atomen, Ionen oder Molekülen betrachtet, also Stoffe mit Teilchen ohne (bzw. praktisch ohne[13]) gegenseitige Beeinflussung (Abb. 21.10a). Die Wechselwirkungen beruhten ausschließlich auf Bahn- und Spindrehimpulskopplungen ein- und desselben Atoms, Ions oder Moleküls (S. 103) sowie auf dem Einfluss des Ligandenfeldes in Komplexverbindungen auf die Elektronenspin-bahnkopplungen des Zentralions (vgl. high- und low-spin Komplexe, S. 1591). Unterhalb bestimmter Temperaturen treten jedoch auch Wechselwirkungen zwischen den Elektronenspins

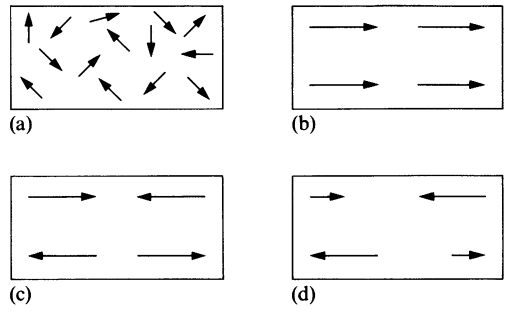


Abb. 21.10 Modelle für die verschiedenen Erscheinungsformen des kooperativen Magnetismus infolge permanenter magnetischer Momente: a) Paramagnetismus, b) Ferromagnetismus, c) Antiferromagnetismus, d) Ferrimagnetismus.

individueller paramagnetischer Stoffteilchen auf (»kooperative« bzw. »kollektive« magnetische Phänomene), die entweder direkt benachbart (»direkte magnetische Wechselwirkung«) oder über diamagnetische Teilchen miteinander verbunden sind (»indirekte Austauschwechselwirkung«, »Superaustausch«; vgl. S. 1668, 1984) und zu einer Ausrichtung der Elektronenspins führen. Letztere bedingt eine entsprechende Ausrichtung der mit den Spins verknüpften magnetischen Momente und hat drei verschiedene Formen des kollektiven Magnetismus zur Folge (Abb. 21.10): Ferro-, Antiferro- und Ferrimagnetismus. »Ferromagnetismus« tritt auf, wenn alle Elektronenspins innerhalb einer sogenannten »Domäne« (»Weiss'scher Bereich«) parallel zueinander ausgerichtet sind (Abb. 21.10b). Kommt es zu einer antiparallelen Einstellung der Elektronenspins in zwei magnetischen Teilgittern, so tritt bei gleicher Größe dieser magnetischen Momente »Antiferromagnetismus« (Abb. 21.10c) und bei verschiedener Größe »Ferrimagnetismus« (Abb. 21.10d) auf.

Ferromagnetismus. Ein ferromagnetischer Stoff wie Eisen oder Gadolinium, bei welchem sich die magnetischen Spinmomente der paramagnetischen Zentren unterhalb einer bestimmten Temperatur, der »ferromagnetischen Curie-Temperatur« T_C, (z. B. 770 °C im Falle von Fe, 16 °C im Falle von Gd), spontan parallel ausrichten, erscheint ohne magnetische Vorbehandlung auch bei Temperaturen $< T_C$ unmagnetisiert. Dies rührt daher, dass sich die Ordnung der Elektronenspins beim Unterschreiten von T_C zunächst nur auf kleine Stoffbezirke (»Weiss'sche Bereiche«) erstreckt, innerhalb derer zwar alle magnetischen Momente parallel ausgerichtet sind und denen infolgedessen ein beachtliches magnetisches Moment zukommt; jedoch sind die Richtungen der Magnetisierung der einzelnen Weiss'schen Bereiche statistisch im Raum verteilt, sodass sich die magnetischen Momente zu einem Gesamtmoment von Null ergänzen. Eine Magnetisierung der Ferromagnetika (parallele Ausrichtung der Momente der Weiss'schen Bereiche) erfolgt erst im Magnetfeld.

Bringt man den ferromagnetischen Stoff in ein Magnetfeld, so richten sich die magnetischen Momente der Weiss'schen Bereiche parallel zum äußeren Feld aus; es erfolgt eine Magnetisierung des betreffenden Stoffs. Der Betrag M dieser Magnetisierung (vgl. Anm.[6]) wächst mit der magnetischen Feldstärke H des Magneten[4] solange, bis bei der Feldstärke H_S eine vollständige Elektronenspinausrichtung erreicht ist (»Sättigungsmagnetisierung« M_S, vgl. die »Neukurve« in Abb. 21.11). Lässt man anschließend die Erregerfeldstärke wieder bis auf Null sinken, so läuft die Magnetisierung nicht auf der ursprünglichen Neukurve zurück, sondern entlang der in Abb. 21.11 wiedergegebenen »Hysterese-Schleife« in Pfeilrichtung. Bei $H = 0$ verbleibt eine mehr oder weniger starke »Remanenzmagnetisierung« M_R; der ferromagnetische Stoff hat sich in einen »Permanentmagneten« umgewandelt. Erst wenn die Feldstärke des äußeren Magneten in entgegengesetzter Richtung zur Magnetisierung der Substanz ($-H$) die so genannte »Koerzitivfeldstärke« $-H_C$ erreicht (Abb. 21.11), geht die Magnetisierung der Probe auf Null zurück,

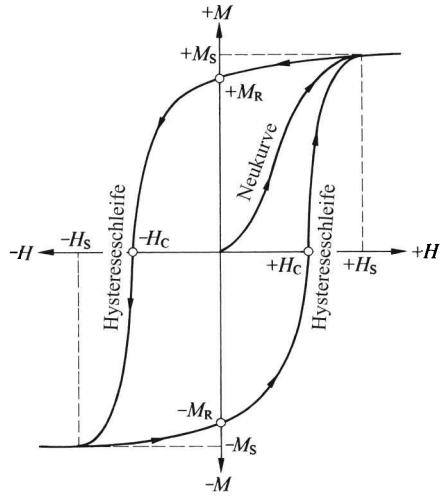


Abb. 21.11 Hysterese-Schleife eines ferromagnetischen (bzw. ferrimagnetischen) Stoffs.

und die Substanz erscheint wieder unmagnetisiert. Bei weiter ansteigender Feldstärke $-H$ wird schließlich beim Feld $-H_S$ die negative Sättigungsmagnetisierung $-M_S$ erreicht. Verringert man nun wieder die Feldstärke, dreht ihre Richtung um und vergrößert sie dann sukzessive, so verläuft die Magnetisierung des ferromagnetischen Stoffs gemäß Abb. 21.11 in Pfeilrichtung von $-M_S$ wieder nach $+M_S$[17].

Werden die ferromagnetischen Stoffe zu Beginn nicht bis zur Sättigung magnetisiert, so werden naturgemäß Hysterese-Schleifen mit kleineren Werten für die Remanenzmagnetisierung und Koerzitivfeldstärke durchlaufen (wichtig bei magnetischen Ton- und Videoaufnahmen). Die Hysterese-Schleifen sind für das jeweilige Ferromagnetikum charakteristisch. »Magnetisch harte« Werkstoffe wie Fe-Al-Ni-Co-Legierungen (u. a. »Alnico«) und Ln-Co-Fe-Legierungen (u. a. $SmCo_5$, $Nd_2Fe_{14}B$) zeigen hohe Remanenzmagnetisierung und große Koerzitivfeldstärke (z. B. für Permanentmagnete), »magnetisch weiche« Werkstoffe wie Fe-Si-, Fe-Al- und Fe-Ni-Legierungen oder das Oxid $(Mn,Zn)Fe_2O_4$ geringe Remanenzmagnetisierung und kleine Koerzitivfeldstärke (z. B. für Transformatorenbleche).

Ferromagnetismus tritt bei Stoffen auf, die Atome bzw. Ionen mit nicht abgeschlossener d- oder f-Schale besitzen und bei denen das Verhältnis des kürzesten Abstandes der paramagnetischen Atome oder Ionen zum durchschnittlichen Radius der nicht abgeschlossenen Schalen ≥ 3 ist. Diese Bedingungen erfüllen Fe, Co, Ni, Gd, Dy sowie eine Reihe von Legierungen aus Kupfer, Aluminium und Mangan (»Heusler'sche Legierungen«).

Die Suszeptibilität χ_{para} (S. 1661) der Ferromagnetika, die unterhalb T_C ca. 10^7 bis 10^{10}-mal größer als die der normalen Paramagnetika ist, hat ihren größten Wert beim absoluten Nullpunkt $T = 0\,K$. Mit steigender Temperatur verringert sich χ_{para} bei gegebener magnetischer Induktion, da sich die magnetischen Spinmomente innerhalb der Weiss'schen Bereiche unter Energieaufnahme zunehmend auch antiparallel zueinander orientieren.[18] Oberhalb der Curie-Temperatur brechen dann die Spinkopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren zusammen (Erlöschen des kooperativen magnetischen Phänomens) und die betreffenden Stoffe verhalten sich normal paramagnetisch, d. h. die paramagnetische Suszeptibilität nimmt mit der Temperatur weiter ab, wobei die Suszeptibilitätsabnahme nunmehr aber dem Curie'schen Gesetz (S. 1662) folgt.

[17] Ersichtlicherweise ist somit der für Dia- und Paramagnetika geltende lineare Zusammenhang zwischen M und H ($M \sim H$; Proportionalitätskonstante: $1/\chi_V$, vgl. Anm.[4] und Anm.[6] für Ferromagnetika nicht mehr gegeben.

[18] Die parallele Spinorientierung ist nur geringfügig energieärmer als die antiparallele, sodass bereits kleine Energiemengen zur »Spinanregung« genügen.

Ferrimagnetismus. Ferrimagnetische Stoffe (z. B. $Fe_3O_4 \mathrel{\widehat{=}} FeO \cdot Fe_2O_3$) enthalten zwei Sorten paramagnetischer Zentren (im Falle Fe_3O_4: Fe^{2+} und Fe^{3+}). Unterhalb der »ferrimagnetischen Curie-Temperatur« TC (z. B. 585 °C im Falle von Fe_3O_4) richten sich innerhalb Weiss'scher Bereiche die magnetischen Spinmomente gleichartiger Zentren spontan parallel und ungleichartiger Zentren antiparallel zueinander aus. Sofern sich die antiparallel orientierten magnetischen Momente wie etwa im Falle von Fe_3O_4 nicht kompensieren[19], resultieren beachtliche magnetische Momente für die einzelnen Weiss'schen Bereiche, die aber wegen ihrer statistischen Verteilung im Raum nach außen nicht in Erscheinung treten. Eine Magnetisierung der ferrimagnetischen Stoffe (parallele Ausrichtung der einzelnen Momente der Weiss'schen Bereiche) erfolgt ähnlich wie bei den ferromagnetischen Stoffen erst nach Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes ausreichender Stärke.

Auch das sonstige magnetische Verhalten ferrimagnetischer Stoffe (z. B. Hysterese-Schleife, Suszeptibilitätsabnahme mit steigender Temperatur, Gültigkeit des Curie'schen Gesetzes oberhalb T_C) ist jenem ferromagnetischer Stoffe ähnlich. Da Ferrimagnetika zum Unterschied von den Ferromagnetika meistens Nichtleiter sind (Ausnahme Fe_3O_4 oberhalb 120 K) und keine Metalle, sondern ionisch gebaute Stoffe darstellen, ist ihr Einsatz in der Hochfrequenztechnik möglich. Die bekanntesten Ferrimagnetika sind Ferrite des Typus $M^{II}O \cdot Fe_2O_3$ (M^{II} u. a. = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Cd). Unter ihnen ist der »Magneteisenstein« (»Magnetit«) Fe_3O_4 der älteste bekannte magnetische Werkstoff. Er gab als »lithos magnetis« (= Stein aus Magnesia) der Erscheinung des Magnetismus ihren Namen.

Die technische Bedeutung ferro- und ferrimagnetischer Werkstoffe in der Stark- und Schwachstromtechnik, in der Nachrichtentechnik und Elektronik und in der Tonaufzeichnungs- und Videotechnik ist so groß, dass sich in diesem Bereich der Magnetochemie eigene Arbeitsgebiete entwickelt haben.

Antiferromagnetismus. Bei antiferromagnetischen Stoffen richten sich die magnetischen Spinmomente der paramagnetischen Zentren unterhalb einer bestimmten Temperatur, der »Neél-Temperatur« T_N (z. B. 475 K (Cr), 95 K (Mn), 122 K (MnO), 198 K (FeO), 955 K (α-Fe_2O_3), ca. 80 K (FeF_2)), spontan antiparallel aus. Beim absoluten Nullpunkt ist die Ausrichtung vollkommen, sodass Antiferromagnetika bei dieser Temperatur nur den normalen Diamagnetismus aufweisen. Mit steigender Temperatur wird diese ideale Ausrichtung der magnetischen Momente infolge der zunehmenden Wärmebewegung mehr und mehr gestört, sodass der Stoff unter Beibehaltung seiner magnetischen Ordnung zunehmend ferrimagnetischer wird.

Dieser Sachverhalt lässt sich mit der Vorstellung erklären, dass das Kristallgitter aus zwei magnetischen Untergittern aufgebaut ist. Innerhalb jedes Untergitters stehen die Spins parallel zueinander, wobei die Kopplungen zwischen den Spins innerhalb eines Untergitters deutlich stärker sind als zwischen den Untergittern. Als Folge hiervon wird mit steigender Temperatur die antiparallele Ausrichtung der beiden Untergitter zueinander in wachsendem Maße gestört (Bildung eines »verkanteten Antiferromagneten« mit der Wirkung eines Ferrimagneten). Oberhalb der Neél-Temperatur brechen die Spinkopplungen zwischen den paramagnetischen Zentren zusammen (Erlöschen des kooperativen magnetischen Phänomens) und die betreffenden Stoffe verhalten sich dann normal paramagnetisch (Gültigkeit des Curie'schen Gesetzes). Die magnetische Suszeptibilität der antiferromagnetischen Stoffe durchläuft somit bei T_N ein Maximum.

Der Antiferromagnetismus ist bei Übergangsmetall-Salzen, in welchen M-Atome gemäß MXM über elektronegative X-Atome wie F, O, N verknüpft sind, weit verbreitet und wird hier in vereinfachender Weise meist damit erklärt, dass eine Kopplung ungepaarter M-Elektronen über X hinweg (»Superaustausch«) zu einer Spinpaarung führt (vgl. S. 1984).

---

[19] Fe_3O_4 enthält pro Formeleinheit ein Fe^{2+}-Ion (4 ungepaarte Elektronen; magnetisches Moment pro Ion 5.2 BM) und zwei Fe^{3+}-Ionen (5 ungepaarte Elektronen; magnetisches Moment pro Ion 5.9 BM). Es sind die Fe^{3+}-Ionen auf Tetraederplätzen mit den Fe^{2+}- und Fe^{3+}-Ionen auf Oktaederplätzen des inversen Spinells Fe_3O_4 antiferromagetisch gekoppelt, sodass das magnetische Moment der Fe^{2+}-Ionen unkompensiert bleibt.

2.1.3 Ferro- und Antiferroelektrizität

Eine dem Ferromagnetismus phänomenologisch ähnliche Erscheinung ist die so genannte »Ferroelektrizität«, bei der permanente elektrische Dipole in »Domänen« eines ferroelektrischen Kristalls, die den Weiss'schen Bereichen beim Ferromagnetismus entsprechen, im gleichen Sinn ausgerichtet sind, sodass eine so genannte »spontane Polarisation« des Kristalls im elektrischen Feld beobachtet werden kann. Dabei erreicht die Dielektrizitätskonstante ε sehr große Werte bis zu $\varepsilon = 10^4$. Die Abhängigkeit der Polarisation von der elektrischen Feldstärke folgt bei derartigen Substanzen einer Hysterese-Schleife mit Sättigung, Remanenz- und Koerzitivfeldstärke (vgl. Abb. 21.11). Diese Effekte zeigen sich unterhalb einer charakteristischen »ferroelektrischen Curie-Temperatur«, oberhalb der die Dielektrizitätskonstante einem Curie-Weiss'schen Gesetz gehorcht. Es gibt auch die dem Antiferromagnetismus entsprechende Erscheinung der »Antiferroelektrizität«.[20]

Das Bariumtitanat $BaTiO_3$ (Perowskit-Struktur, S. 1801) ist die bekannteste und am besten untersuchte ferroelektrische Substanz. Sie wird unterhalb von 393 K ferroelektrisch und geht dabei von der kubischen in die tetragonale Struktur über. Hierbei verschieben sich die von 12 O^{2-}-Ionen koordinierten Ba^{2+}-Ionen und das oktaedrisch von 6 O^{2-}-Ionen koordinierte Ti^{4+}-Ion gegen ihre Oxidionen-Umgebung, sodass die erwähnte Symmetrieerniedrigung eintritt. $BaTiO_3$ findet wie das analog gebaute Oxid $Pb(Zr,Ti)O_3$ in der Hochfrequenztechnik Anwendung.

Ganz allgemein ist das Auftreten der Ferroelektrizität entscheidend von der Kristallstruktur abhängig: Alle bisher bekannten Ferroelektrika sind Ionenkristalle ohne Symmetriezentrum; sie erniedrigen unterhalb des Curie-Punkts ihre Kristallsymmetrie und ihre spontane Polarisation im elektrischen Feld weist in kristallographische Vorzugsrichtungen. Daraus folgt, dass die Ursache der Ferroelektrizität im Wesentlichen auf einer »Ionenpolarisation« beruht, die in hohem Maße anisotrop ist.[21]

2.2 Elektrische Eigenschaften der Festkörper

Wie bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften der Tetrele bereits angedeutet wurde, unterscheiden sich die Elemente der IV. Hauptgruppe auffallend in ihrer spezifischen elektrischen Leitfähigkeit. Diese beträgt für Diamant $\ll 10^{-10}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für reinstes Silicium $10^{-6}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für Germanium $2 \cdot 10^{-2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, für β-Zinn $9 \cdot 10^{4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ und für Blei $5 \cdot 10^{4}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$. Entsprechend der auf S. 160 getroffenen Unterteilung fester Stoffe in elektrisch nicht leitende Nichtmetalle (Leitfähigkeit $< 10^{-8}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$), elektrisch schlecht leitende Halbleiter (Leitfähigkeit 10^{-6} bis $10^{1}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) und elektrisch leitende Halbmetalle sowie Metalle (Leitfähigkeit $> 10^{2}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$) zählt somit Diamant zu den Nichtleitern, Silicium sowie Germanium zu den Halbleitern und β-Zinn sowie Blei zu den Leitern.[22]

Nachfolgend sei nun kurz auf die Ursachen der unterschiedlichen elektrischen Leitfähigkeit chemischer Stoffe eingegangen. Und zwar sollen zunächst Leiter, Nichtleiter und Halbleiter (Unterkapitel 2.2.1), dann Supraleiter (Unterkapitel 2.2.2) behandelt werden. Bezüglich der Ferro-, Antiferro- und Piezoelektrizität vgl. oben und [4].

---

[20] Die Namen Ferro- und Antiferroelektrizität wurden wegen der erwähnten Analogien zum Ferro- und Antiferromagnetismus gewählt. Tatsächlich haben die ferroelektrischen Kristalle nichts mit Eisen oder den Metallen der Eisengruppe zu tun. Auch bleiben die Analogien auf die makroskopischen Erscheinungen und ihre Beschreibung beschränkt; die Ursachen der Ferroelektrizität sind auch völlig anderer Natur (s. oben).

[21] Alle Ferroelektrika sind auch »piezoelektrisch«, d. h. sie werden durch mechanische Druck- oder Zugspannungen polarisiert bzw. ändern ihren Polarisationszustand unter mechanischer Belastung. Umgekehrt sind jedoch nicht alle Piezoelektrika ferroelektrisch.

[22] Graphit ist ein zweidimensionaler Leiter (Halbmetall) und eindimensionaler Halbleiter (vgl. S. 998). Die Leitfähigkeit von grauem α-Zinn (Halbmetall) liegt zwischen der von Germanium und metallischem β-Zinn.

2.2.1 Leiter, Nichtleiter, Halbleiter

Metalle. Elektronische Leiter

Energiebänder. Kombiniert man zwei Li-Atome zum Li_2-Molekül, so resultieren als Folge der Interferenz der s-Atomorbitale – ähnlich wie im Falle der Vereinigung von zwei H-Atomen zum H_2-Molekül (S. 380) – zwei Molekülorbitale, nämlich ein energieärmeres, mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetztes σ_s-Orbital und ein energiereicheres, elektronenleeres σ_s^*-Orbital (LiLi-Abstand des in der Gasphase existierenden Li_2-Moleküls = 2.67 Å; Dissoziationsenergie = 109 kJ mol^{-1}). Ganz entsprechend führt die Wechselwirkung der s-Atomorbitale von drei, vier, fünf ... *n* miteinander verknüpften Lithiumatomen zu drei, vier, fünf ... *n* delokalisierten Molekülorbitalen (Abb. 21.12a; LiLi-Abstand in Li_n-Metall = 3.03 Å; Atomisierungsenergie = 163 kJ mol^{-1}). Mit der Zahl kombinierter Lithiumatome nimmt der Abstand zwischen den Energien der einzelnen Molekülorbitale ab, um bei Vereinigung sehr vieler Lithiumatome außerordentlich klein zu werden (bei 1 mol $\approx 10^{23}$ Atome ca. 10^{-23} eV). Der elektronische Zustand metallischen Lithiums ist infolgedessen durch ein »Energieband« aus *n* praktisch lückenlos aneinandergereihten Energieniveaus charakterisiert. Da jedes Molekülorbital mit maximal 2 Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden kann (Pauli-Prinzip) und *n* Valenzelektronen zur Verfügung stehen (jedes Li-Atom steuert 1 Valenzelektron bei), ist das Energieband zur Hälfte elektronenbesetzt, zur Hälfte elektronenleer (Abb. 21.12a; vgl. S. 185).[23]

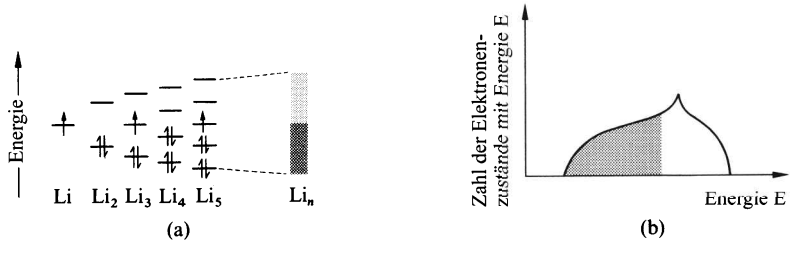


Abb. 21.12 Valenzband des Lithiummetalls: a) Bildung durch Interferenz von s-Orbitalen der Lithiumatome. b) Dichteverteilung der Elektronenzustände (elektronenbesetzte Teile des Valenzbandes sind schraffiert).

Eine charakteristische Eigenschaft des Lithiums wie auch anderer Metalle ist die – über das Elektronengasmodell verständliche – Fähigkeit, Elektronen zu leiten, d. h. Elektronen an einer beliebigen Stelle aufzunehmen und an einer anderen beliebigen Stelle wieder abzugeben. Offensichtlich lassen sich somit unbesetzte Elektronenzustände des Energiebandes eines Lithiumkristalls reversibel mit weiteren Elektronen »füllen« und – wegen der Ausdehnung der Molekülorbitale über den ganzen Kristall – an einer räumlich entfernten Stelle wieder »entleeren«.

Wie sich theoretisch begründen lässt, ist die elektrische Leitfähigkeit chemischer Stoffe an die Existenz von teilweise mit Elektronen besetzten Energiebändern geknüpft.[24] Innerhalb vollständig besetzter oder leerer Energiebänder eines chemischen Stoffs ist auch bei Anlegen einer elektrischen Spannung keine Elektronenleitung möglich. Infolgedessen sollte der rechte Periodennachbar von Lithium, das Beryllium, entgegen der Erfahrung ein Nichtleiter sein, da dessen – ebenfalls aus *n* Elektronenzuständen zusammengesetztes – Energieband mit den 2*n* zur Verfügung stehenden Elektronen (jedes Be-Atom steuert 2 Valenzelektronen bei) vollständig

[23] Alle Metalle weisen einen schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus auf (»Pauli-Paramagnetismus«; vgl. Anm.[8], S. 1660 sowie Lehrbücher der Physik).

[24] Ein vollständig mit Elektronen gefülltes Band kann wegen des Pauli-Prinzips (S. 102), ein vollständig elektronenleeres Band trivialerweise nicht zum Stromtransport beitragen.

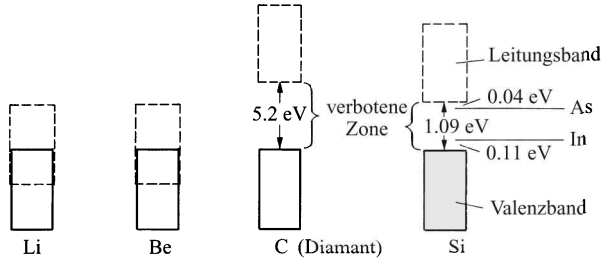


Abb. 21.13 Valenz- und Leitungsbänder im Falle von Li, Be, C, Si (elektronenbesetzte Teile der Bänder sind gerastert, nicht maßstabsgerecht).

besetzt ist. Tatsächlich weist jedoch Beryllium (Analoges gilt für Lithium) nicht nur ein, sondern zwei, sich energetisch teilweise überschneidende Energiebänder auf (Abb. 21.13), von denen das energieärmere Band (»Valenzband«; n Elektronenzustände) aus der Wechselwirkung der s-Atomorbitale, das energiereichere Band (»Leitungsband«; $3n$ Elektronenzustände) aus der Interferenz der p-Atomorbitale resultiert. Die Bänderüberlappung führt zum Übertritt eines Teils energiereicher Valenzbandelektronen in energieärmere Zustände des Leitungsbandes; als Folge hiervon sind beide Energiebänder nur teilweise mit Elektronen besetzt und vermögen – im Sinne der obigen Regel – nunmehr Elektronen zu leiten.

Breite und Besetzungsdichte von Energiebändern. Die Breite der Energiebänder hängt nicht von der Größe der Metallkristalle, sondern vom Ausmaß der Interferenz der einzelnen Orbitale der Metallatome ab. Sie wächst u. a. mit der Energie der Atomorbitale sowie mit zunehmender Annäherung und Koordinationszahl der Atome. Breite Bänder sind naturgemäß eine gute Voraussetzung dafür, dass sich Bänder überlappen[25]. Die Besetzungsdichte der Energiebänder mit Elektronenzuständen ergibt sich als Funktion der energetischen Lage der betreffenden Zustände. Sie ist an den beiden Enden des Bandes im Allgemeinen nahezu Null und weist im oberen Bandteil ein einziges Maximum auf (vgl. Abb. 21.12b). Eine hohe Dichte leerer Elektronenzustände in unmittelbarem Anschluss an elektronenbesetzte Molekülorbitale eines Energiebandes (z. B. als Folge guter Bänderüberlappung) hat eine hohe elektrische Leitfähigkeit zur Folge. Sie ist im Falle der Metalle der I. Nebengruppe (Cu, Ag, Au) besonders hoch (ca. $6 \cdot 10^5\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$). Etwas kleinere Leitfähigkeit (um $2 \cdot 10^5\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$) weisen die leichteren Metalle der I. und II. Haupt- und II. Nebengruppe (Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Zn, Cd) sowie die Metalle Al, In, Mo, W, Ru, Os, Co, Rh und Ni auf. Die verbleibenden Metalle haben Leitfähigkeiten im Bereich 10^5 bis $10^4\,\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Wegen der unmittelbaren Nachbarschaft von besetzten und leeren Elektronenzuständen in unvollständig besetzten Energiebändern lassen sich die Metallelektronen energetisch (durch Wärme, Licht usw.) leicht »anregen«. Hieraus erklärt sich das hohe Absorptions- und Reflexionsvermögen der Metalle für sichtbares Licht, womit der typische Metallglanz zusammenhängt (vgl. S. 193). Auch die hohe Wärmeleitfähigkeit beruht auf der leichten Anregbarkeit der Metallelektronen, welche die Wärmeenergie an einer beliebigen Stelle in Form von Elektronenenergie aufzunehmen und an einer anderen Stelle in Form von Wärmeenergie wieder abzugeben vermögen.

Nichtmetalle. Elektronische Nichtleiter

[25] Bei der Konzentrierung der Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak (S. 1527) sowie bei der Kompression von überkritischem Quecksilberdampf steigt die elektrische Leitfähigkeit der Lösung bzw. des Dampfes als Folge der sich verbreiternden und damit überlappenden Bänder ab einer gewissen Konzentration oder Kompression sprunghaft an.

Energiebandlücken. Auch im Falle der polyatomaren Nichtmetalle lässt sich der elektronische Zustand durch Energiebänder beschreiben. Zum Unterschied von den Metallen weisen die Nichtmetalle jedoch ein vollständig mit Elektronen besetztes Valenzband auf, das durch eine breite Energiezone (»Verbotene Zone«, »Bandlücke«) vom energiereicheren, elektronenleeren Leitungsband getrennt ist. So enthalten etwa die Valenzbänder des Diamanten C_n jeweils $2n$ σ-Elektronenzustände. Da insgesamt $4n$ Valenzelektronen zur Verfügung stehen (jedes C-Atom steuert 4 Valenzelektronen bei), ist das Valenzband des Diamanten vollständig mit Elektronen gefüllt und steht somit – ebenso wie das durch eine 5.2 eV breite, verbotene Zone von ihm getrennte Leitungsband der σ-Elektronenzustände (vgl. Abb. 21.13) – nicht für eine Elektronenleitung zur Verfügung: Diamant ist – anders als Beryllium (s. oben) – ein typischer Nichtleiter (»Isolator«). Entsprechend der Zunahme des metallischen Elementcharakters innerhalb der Reihe der Elemente der IV. Hauptgruppe nimmt die Breite der jeweils verbotenen Energiezone in Richtung C bis Pb ab (Si_n: 1.09 eV; Ge_n: 0.60 eV; α-Sn_n: 0.08 eV; Pb_n: 0 eV).

Bindungszustand von Nichtleitern. Meist lässt sich der Bindungszustand hochmolekularer Atomverbindungen durch eine einzige Valenzstrichformel beschreiben (vgl. z. B. Diamant C_n, S. 1002). Infolgedessen können die delokalisierten Zustände derartiger Moleküle in lokalisierte Molekülzustände umgewandelt werden (vgl. Regel auf S. 391). Letztere ergeben sich etwa im Falle des Diamanten direkt aus der Wechselwirkung von sp^3-Hybridorbitalen benachbarter Kohlenstoffatome (jedes C-Atom betätigt hierbei pro Bindung mit einem benachbarten C-Atom jeweils eines seiner vier, in die Richtung eines Tetraeders weisenden sp^3-Hybridorbitale).

Halbmetalle. Elektronische Halbleiter

Sind Valenz- und Leitungsband eines chemischen Stoffs durch eine sehr breite verbotene Energiezone $E_g > 4\,eV$ (Index g von engl. »gap« für Lücke) voneinander getrennt, so liegt – wie besprochen – ein elektrischer Nichtleiter (»Isolator«) vor. Sind andererseits die beiden Energiebänder durch eine nicht allzu breite Bandlücke $E_g < 4\,eV$ unterbrochen, so handelt es sich um einen elektrischen Halbleiter (»Photohalbleiter« : $E_g = 4$ bis 1.5 eV; thermisch anregbarer Halbleiter oder »Halbleiter« im engeren Sinne: $E_g = 1.5$–$0.1\,eV$). Sind schließlich die Energiebänder durch eine sehr schmale Zone $E_g < 0.1\,eV$ getrennt oder überlappen sich Valenz- und Leitungsband des Festkörpers, so bezeichnet man letzteren als elektrischen Leiter (s. unten). Man unterteilt hierbei die Leiter ihrerseits in Halbmetalle (sehr schmale Bandlücke bzw. nur geringfügige Bänderüberlappung) und Metalle (deutliche Bänderüberlappung).

Eigenhalbleiter. Bei Vorliegen eines Halbleiters lassen sich die Elektronen durch nicht allzu große Energiezufuhr (z. B. Wärmezufuhr) vom Valenz- in das Leitungsband überführen, womit dann unvollständig besetzte Energiebänder vorliegen, die – im Sinne obiger Regel[24] – eine Elektronenleitung über »positive Elektronenlöcher« im Valenzband (»p-Leitung«) und zugleich »negative Elektronen« im Leitungsband (»n-Leitung«) ermöglichen. In den gängigen »reinen« (fremdstofffreien) Halbleitern (»Eigenhalbleiter«) wie Si, Ge, GaAs, CdS, in welchen naturgemäß ebenso viele Elektronenlöcher im Valenz- wie Elektronen im Leitungsband vorliegen ($n = p$) ist die Konzentration derartiger »Ladungsträger« aber noch äußerst klein (10^9 bis 10^{13} pro Kubikzentimeter); sie wächst jedoch mit zunehmender Temperatur (entsprechendes gilt für abnehmende Bandlückenbreite) exponentiell an. Dementsprechend sind »elektrische Halbleiter« wie Silicium ($E_g = 1.09\,eV$), Germanium ($E_g = 0.60\,eV$), Galliumarsenid ($E_g = 1.43\,eV$) oder Cadmiumsulfid ($E_g = 2.6\,eV$) u. a. dadurch charakterisiert, dass ihre elektrische Leitfähigkeit mit steigender Temperatur wächst (»positiver Temperaturkoeffizient«), während sie bei »elektrischen Leitern« als Folge der wachsenden Zahl von Zusammenstößen der Elektronen mit den – bei höheren Temperaturen stärker schwingenden – Atomrümpfen sinkt (»negativer Temperaturkoeffizient«). Je breiter die verbotene Energiezone E_g ist, desto größere Energiemengen benötigt man naturgemäß, um bei einem Halbleiter eine bestimmte Leitfähigkeit zu erreichen.

Dementsprechend muss man Silicium sehr stark erwärmen, damit es vergleichbar leitend wird wie Germanium bei Raumtemperatur.

Ist die verbotene Energiezone E_g eines chemischen Stoffs wie etwa die des Diamanten (5.2 eV) sehr breit, so kann die zur Elektronenanregung erforderliche Energie thermisch bei den zugänglichen Temperaturen nicht mehr aufgebracht werden; es liegt ein sehr guter Isolator vor. Bestrahlt man aber einen Diamanten mit Röntgenlicht, also sehr energiereicher Strahlung, so wird auch er elektrisch leitend. Ganz allgemein benötigt man bei Festkörpern mit einer Bandlücke $E_g > 3.1$ eV (z. B. farbloses TiO_2: 3.1 eV) nicht sichtbares ultraviolettes Licht und bei Festkörpern mit einer Bandlücke E_g im Bereich 1.6–3.1 eV (z. B. gelbes CdS: 2.6 eV; rotes HgS: 2.1 eV) sichtbares Licht, um sie elektrisch leitend zu machen, während die Elektronenanregung von Festkörpern mit Bandlücken $E_g < 1.6$ eV (z. B. schwarzes CdTe: 1.6 eV; dunkelgrauglänzendes Si: 1.09 eV; grauweiß-glänzendes Ge: 0.60 eV) bereits thermisch erfolgen kann (bezüglich der optischen Eigenschaften von Festkörpern vgl. S. 193, weiter unten sowie Anm.[26]).

Ist die verbotene Energiezone E_g eines chemischen Stoffs wie die von α-Zinn (0.08 eV) sehr schmal oder wie die von Bismut verschwindend klein, so weist er – wie oben angedeutet wurde – zunehmend metallische Eigenschaften auf. Dies zeigt sich u. a. darin, dass die elektrische Leitfähigkeit solcher »entarteter Halbleiter« (»Halbmetalle«) fast temperaturunabhängig ist oder mit der Temperatur sogar abnimmt. Da in letzteren Fällen die Zustandsdichte (Besetzungsdichte) an der Stelle der Bänderberührung (Fermi-Niveau) sehr klein ist (s. oben), ist die Leitfähigkeit der Halbmetalle zwar um Größenordnungen besser als die von Halbleitern wie Si, Sb, aber auch um Größenordnungen geringer als die von Metallen wie Cu, Zn, Al, Ni.

Fremdhalbleiter. Ersetzt man im Silicium einige Siliciumatome (4 Außenelektronen) durch Atome von Elementen der III. Hauptgruppe (3 Außenelektronen) bzw. von Elementen der V. Hauptgruppe (5 Außenelektronen), so werden Elektronenleerstellen bzw. Stellen mit überschüssigen Elektronen geschaffen. Es bedarf bei derart mit Fremdatomen »dotierten« Siliciumkristallen nur einer geringen Energiezufuhr, um Elektronen aus dem Valenzband in die Elektronenleerstellen bzw. die überschüssigen Elektronen in das Leitungsband überzuführen (vgl. Abb. 21.13) und damit unvollständig besetzte Valenz- bzw. Leitungsbänder zu schaffen, die für die – gegenüber reinem Silicium – verbesserte Leitfähigkeit verantwortlich sind (z. B. bedingt eine Dotierung des Siliciums mit 1 Boratom pro 1 000 000 Siliciumatome einen Anstieg der Leitfähigkeit um etwa 10^6 auf den Wert $0.8\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$). In analoger Weise lassen sich auch andere Stoffe durch Dotierung (Einbau von Störstellen) in so genannte Fremdhalbleiter verwandeln (selbst Diamant zeigt merkliche Leitfähigkeit, sofern er mit Bor dotiert vorliegt). Man unterteilt sie, je nachdem eine zu Elektronenleerstellen bzw. zu überschüssigen Elektronen führende Dotierung erfolgte, als »Elektronendefekt-Halbleiter« (»p-Leiter«, Leiter positiver Ladung) bzw. als »Elektronenüberschuss-Halbleiter« (»n-Leiter«, Leiter negativer Ladung).

Da für einen bestimmten Halbleiter das Produkt der Konzentration positiver und negativer Ladungsträger p bzw. n im thermodynamischen Gleichgewicht bei festgelegter Temperatur unabhängig von der Dotierungsart und -menge konstant bleibt ($p \times n = k$), führt die Erhöhung der Konzentration einer Ladungsträgersorte (»Majoritätsträger«) durch Dotierung des Halbleiters automatisch zur Erniedrigung der anderen Ladungsträgersorte (»Minoritätsträger«).[27] Da zudem die Zahl der Defektstellen bzw. der überschüssigen Elektronen etwa der Konzentration der eingebauten Fremdatome entspricht, zeigt die elektrische Leitfähigkeit von Fremdhalbleitern

---

[26] Halbleiter mit Bandlücken $E_g = > 3.1/3.1–1.6/< 1.6$ eV ($> 300/300–155/< 155$ kJ mol^{-1}) sind farblos (z. B. CuCl, ZnO, TiO_2)/gelb bis tiefrot (z. B. ZnSe, CdS, GaP, ZnTe, CdSe)/undurchsichtig grau- bis schwarzglänzend (z. B. CdTe, GaAs, Si, Ge, SnSb). Da steigende Temperatur zur Energiebandverbreiterung und damit zur Bandlückenverkleinerung führt, werden farblose Halbleiter mit E_g Werten kurz oberhalb 3.1 eV (z. B. ZnO, TiO_2) beim Erwärmen gelb bis rot.

[27] Der Sachverhalt erinnert an die »Ladungsträger« H^+ und OH^- des Wassers. Eine Zugabe von Säuren zu Wasser erhöht (erniedrigt) hier gemäß der Beziehung $c_{H^+} \times c_{OH^-} = K$ die H^+-Ionen (die OH^--Ionen), wobei die Protonenkonzentration etwa der Konzentration der Säure entspricht, falls diese stark ist. Analoges gilt für das Versetzen von Wasser mit Basen. Insgesamt wächst bei Säure- oder Basenzugabe zu Wasser die Ladungsträgerkonzentration an.

nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit (wegen des geringen Energieunterschieds zwischen Donor-Niveau und Leitungsband bzw. Akzeptor-Niveau und Valenzband geben die für Dotierungen geeigneten Fremdatome ihre überzähligen Elektronen mehr oder minder vollständig in delokalisierte Zustände ab oder nehmen Elektronen vom Halbleiter auf; mit der Dotierung steigt insgesamt die Ladungsträgerkonzentration und damit die elektrische Leitfähigkeit an)[27].

Anwendungen.

Gängige Halbleiter. Man kennt derzeit hunderte von Halbleitern. Beispiele sind etwa Silicium, Germanium, Selen, Kupfer(I)-oxid, Titandioxid oder Verbindungen E′E″ von Elementpaaren, deren eines Glied E′ im Periodensystem um ebensoviele Gruppen vor C, Si, Ge, Sn (IV. Hauptgruppe bzw. 14. Gruppe des Periodensystems) steht wie das zweite Glied E″ dahinter, sodass die Summe der Außenelektronen beider Bindungspartner gleich 8 wie bei zwei C-, Si-, Ge-, Sn-Atomen des Diamants, Siliciums, Germaniums bzw. grauen Zinns ist. Bei Kombinationen von Elementen der III. und V. Hauptgruppe (13. und 15. Gruppe des Periodensystems; z. B. BN, AlN, AlP, GaN, GaP, GaAs, InSb) spricht man von III/V-Verbindungen, bei solchen von Elementen der II. Neben- und VI. Hauptgruppe (12. und 16. Gruppe des Periodensystems; z. B. ZnO, ZnS, CdS, CdSe, HgS, HgSe, HgTe) von II/VI-Verbindungen und im Falle solcher von Elementen der I. Nebengruppe und VII. Hauptgruppe (11. und 17. Gruppe des Periodensystems; z. B. CuCl, CuI, AgI, AuBr) von I/VII-Verbindungen. Sie sind ähnlich wie C, Si, Ge und Sn gebaut. Auch kommt ihnen ein ähnliches elektrisches und optisches Verhalten wie letzteren Elementen zu. Ihre technische Bedeutung liegt – wie die des Siliciums und Germaniums – vor allem in der Nutzung als Halbleiter (vgl. [6]), deren Eigenschaften (z. B. Größe der Bandlücken) durch Zusammenmischen von Elementen der 13., 12. bzw. 11. Gruppe mit solchen der 15., 16. bzw. 17. Gruppe zu binären, ternären oder quaternären undotierten bzw. dotierten Phasen durch Gastransport-Verfahren (z. B. Molekularstrahl- oder Dampfphasen-Epitaxie) naturgemäß gezielt abgestimmt werden können. Einige Anwendungsgebiete derartiger Halbleiter seien kurz skizziert:

Elektronik-Bauelemente (vgl. hierzu S. 1067, 1403). Kontakte zwischen n- und p-dotierten Halbleitern führen an den Kontaktstellen zur Bildung von »Verarmungszonen« an Elektronen und Elektronenlöchern aufgrund einer Abwanderung der negativen bzw. positiven Ladungsträger in den p- bzw. n-Leiter. Sie sind in np-Richtung hochohmig und werden beim Anlegen einer negativen (einer positiven) Spannung an die n- und positiven (negativen) Spannung an die p-Seite elektrisch leitend (elektrisch noch weniger leitend), da zusätzliche Ladungsträger in die verarmten Zonen getrieben (aus den verarmten Zonen gezogen) werden. Derartige »Halbleiter-Dioden« besitzen also eine »Stromdurchlassrichtung« und eine »Stromsperrrichtung« und können als Diodengleichrichter genutzt werden. Belichten von Halbleiter-Dioden, gepolt in Sperrrichtung, führt zur Ladungsträgervermehrung durch Lichtabsorption in der Verarmungszone, d. h. zur Ausbildung zusätzlicher lokalisierter Elektronen/Loch-Paare (Bildung von »Excitonen«). Die hervorgerufene »Photospannung« kann zur Lichtmessung und IR-Detektierung (Photodioden) sowie zur Stromgewinnung (Photoelemente bzw. Solarzellen) herangezogen werden (als IR-Detektor verwendet man z. B. InSb, für Solarzellen Si, GaAs, Cu_2S/CdS). Die in Photodioden und -elementen erfolgende » photoelektrische Energieumwandlung« lässt sich mit Halbleiter-Dioden, gepolt in Durchlassrichtung, umkehren (Vernichtung von »Excitonen«) und so zu spontaner oder stimulierter Lichtemission in Lumineszenzdioden bzw. lichtemittierenden Dioden (LED) in der Optoelektronik für digitale Anzeigen bei Taschenrechnern, Uhren, elektronischen Geräten, aber auch als IR-Emitter, Photokathoden usw. nutzen. Unter den LEDs, deren ausgestrahlte Lichtwellenlängen durch die Größe der Bandlücke E_g bestimmt wird, dient etwa GaAs für infrarotes Licht ($E_g = 1.43\,\text{eV} \mathrel{\widehat{=}} 138\,\text{kJ mol}^{-1}$; $\lambda = 870\,\text{nm}$), $GaAs_{1-x}P_x$ für orangefarbenes bis rotes Licht (z. B. $GaAs_{0.6}P_{0.4}$: $E_g = 1.91\,\text{eV} \mathrel{\widehat{=}} 184\,\text{kJ mol}^{-1}$; $\lambda = 650\,\text{nm}$), GaP für grünes Licht ($E_g = 2.26\,\text{eV} \mathrel{\widehat{=}} 218\,\text{kJ mol}^{-1}$; $\lambda = 550\,\text{nm}$), GaN oder SiC für blaues Licht (Halb-

leiter jeweils teils n- und teils p-dotiert). Auch zur Erzeugung von Laserlicht (Laserdioden; z. B. $Al_xGa_{1-x}As$; S. 1403) nutzt man die Umwandlung von Elektrizität in Licht in Halbleiter-Dioden.

Ein weiteres breites Anwendungsgebiet besitzen beidseitige Kontakte eines p-Leiters (»Basis«) mit zwei n-Leitern (Emitter und Kollektor) bzw. eines n-Leiters mit zwei p-Leitern. Derartige »Halbleiter-Transistoren« (npn- bzw. pnp-Leiter) lassen sich u. a. als Verstärker für elektronische Signale nutzen.

2.2.2 Supraleiter

Misst man den elektrischen Widerstand von Festkörpern in Abhängigkeit von der Temperatur, so macht man die überraschende Beobachtung, dass dieser in vielen Fällen bei niedrigen Temperaturen (z. B. 4.15 K im Falle von Quecksilber) innerhalb eines sehr kleinen Temperaturintervalls von wenigen hundertstel Kelvin verschwindet und unterhalb der betreffenden, stoffcharakteristischen »kritischen Temperatur« T_c (»Sprungtemperatur«) gleich null bleibt. Man nennt die Fähigkeit vieler Stoffe (fast aller Metalle und Legierungen, einiger Halbleiter und einiger Oxid-, Sulfid-, Tellurid-, Nitrid-, Carbidkeramiken), unterhalb von T_c den elektrischen Strom verlustfrei zu leiten »Supraleitfähigkeit«, die Erscheinung des verschwindenden Widerstands »Supraleitung«.

Die Sprungtemperaturen der meisten bisher untersuchten supraleitenden Festkörper (»Niedrigtemperatur-Supraleiter«) liegen im Temperaturbereich zwischen 0 bis 40 K, also unterhalb des Siedepunkts von flüssigem Stickstoff (77 K). Es konnten allerdings in jüngerer Zeit (ab 1987) auch Stoffe (»Hochtemperatur-Supraleiter«) mit kritischen Temperaturen oberhalb 40 K und sogar oberhalb des N_2-Siedepunkts aufgefunden werden.

Konventionelle Supraleiter

Geschichtliches. Der Physiker Heike Kamerlingh-Onnes (1853–1926; Nobelpreis 1913; erstmalige Helium-Verflüssigung 1908) entdeckte im Jahre 1911 bei Untersuchungen zum Verhalten des elektrischen Widerstands von Metallen bei sehr tiefen Temperaturen, dass der elektrische Widerstand von Hg unterhalb 4.15 K abrupt auf einen unmessbar kleinen Wert abfällt. In der Folgezeit wurden Supraleiter mit zunehmend höheren Sprungtemperaturen aufgefunden: 1930: Nb ($T_c = 9.25$ K); 1940: NbN (16 K); 1950: Nb_3Sn (18.1 K); 1973: Nb_3Ge (23.2 K); 1986: gesintertes La/Ba/Cu-oxid (30 K; J. G. Bednorz, K. A. Müller: Nobelpreise 1987); 1987: $YBa_2Cu_3O_7$ (95 K; M. K. Wu aus Huntsville/Alabama und C. W. Chu aus Houston/Texas sowie unabhängig davon Z. X. Zhao aus Peking). Eine theoretische Deutung der Supraleitung gelang erstmals den Physikern J. Bardeen, L. N. Cooper und J. R. Schrieffer (Nobelpreise 1972) im Jahre 1957 (»BCS-Theorie«).

Experimentelles. Die Sprungtemperaturen der Metalle liegen im Bereich 0.015 K (Wolfram) und 9.25 K (Niobium). Allerdings vermögen offensichtlich nur Metalle mit 2 bis 8 Valenzelektronen in den supraleitenden Zustand überzugehen. Besonders hohe kritische Temperaturen kommen nach B. T. Matthias Legierungen mit einer mittleren Valenzelektronenzahl der Legierungsbestandteile um 4.7 und 6.5 zu (z. B. Valenzelektronenzahl von $Nb_3Sn = (3 \times 5 + 4)/4 = 4.75$). Unter den bis zum Jahre 1986 aufgefundenen Supraleitern zeichneten sich folgende durch besonders hohe Sprungtemperaturen aus: NbN ($T_c = 16$ K), $V_3Si/Nb_3Al/Nb_3Sn/Nb_3Ge$ ($T_c = 17.1/18.0/18.1/23.2$ K). Erstere Verbindung kristallisiert mit »NaCl-Struktur«, während letztere Verbindungen die »W_3O-Struktur« (»β-Wolframstruktur« bzw. »V_3Si-Struktur«) einnehmen, in welcher die Si-, Al-, Sn-, Ge- bzw. O-Atome gemäß Abb. 21.14 ein kubisch innenzentriertes Gitter bilden und jeweils verzerrt-ikosaedrisch von 12 V-, Nb- bzw. W-Atomen umgeben sind (letztere Atome bilden ihrerseits Ketten in Richtung der drei Raumachsen). Eine Sensation stellt die Entdeckung von Jun Akimitsu im Jahre 2001 dar: Leicht zugängliches MgB_2 wird bereits unterhalb 39 K supraleitend. In MgB_2 wechseln sich graphitartige $[B^-]_x$-Schichten mit Schichten aus Mg^{2+}-Ionen ab (Abb. 21.14c).

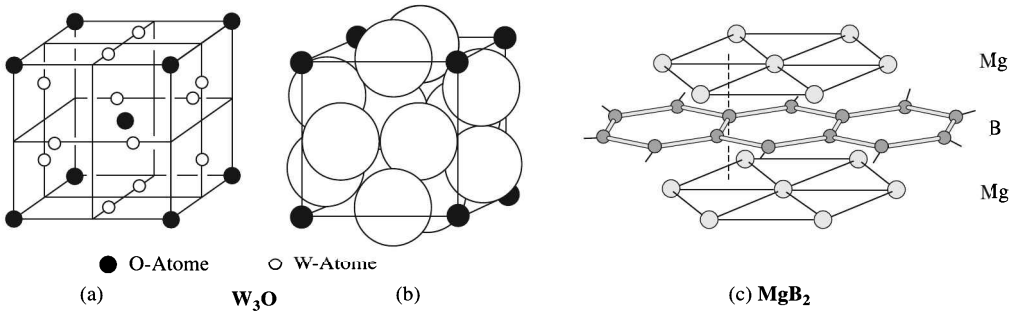


Abb. 21.14 Kristallstruktur von W_3O (analog gebaut sind V_3Si, Nb_3Al, Nb_3Sn, Nb_3Ge). (a) Ladungsschwerpunkte der Atome; (b) Raumerfüllung der W-Atome; (c) Schichtgitter von MgB_2.

Theoretisches. Die BCS-Theorie, mit welcher die Supraleitung als ein makroskopisch erkennbares Quantenphänomen gedeutet wird, geht davon aus, dass die Leitungselektronen supraleitender Festkörper unterhalb der Sprungtemperatur paarweise über gequantelte Gitterschwingungen (»Phononen«) zu so genannten »Cooper-Paaren« gekoppelt werden (vgl. hierzu die durch Elektronenaustausch hervorgerufene Kopplung zweier H-Atome zu einem H_2-Molekül). Die Cooper-Paare, deren beide antiparallel spinorientierte Elektronen relativ weit voneinander entfernt sein können (Kohärenzlänge = einige tausend Ångström), haben einen Gesamtelektronenspin = null und gehorchen daher nach den Gesetzen der Quantenphysik als »Bosonen« – anders als Teilchen mit halbzahligem Spin (»Fermionen«) – nicht der »Fermi-« sondern der »Bose-Einstein-Statistik«. Hiernach gilt für sie kein Pauli-Verbot (S. 102), sodass die Paare alle einen einzigen Quantenzustand bestimmter Energie besetzen können. Dies hat zur Folge, dass kein Energieaustausch mit ihrer Umgebung stattfindet: bei Anlegen einer Spannung fließt elektrischer Strom demgemäß widerstandslos.

Erreicht die kinetische Energie bewegter Cooper-Paare ihre Bindungsenergie, so »brechen« sie auf, und es erfolgt ein Übergang von der verlustfreien zur normalen elektrischen Leitung. Infolgedessen findet die Supraleitung oberhalb einer »kritischen Temperatur« T_c und ab einer »kritischen Stromdichte« I_c ihr Ende. Da die Konzentration der ladungstransportierenden Cooper-Paare mit sinkender Temperatur wächst, steigt in gleicher Richtung auch die kritische Stromdichte.[28]

Supraleiter im Magnetfeld. Materie im supraleitenden Zustand verdrängt wie ein diamagnetischer Stoff (Abb. 21.7) von außen angelegte Magnetfelder. Tatsächlich ist der Supraleiter perfekt diamagnetisch: M (= Magnetisierung) $= -H_{\text{außen}}$ (= magnetische Feldstärke)[4,6]; der Supraleiter verdrängt im Inneren alle magnetischen Feldlinien, d. h. in einem Supraleiter existiert kein Magnetfeld. Man bezeichnet dieses für die Supraleitung charakteristische Verhalten nach den Entdeckern W. Meißner und R. Ochsenfeld (1933) als »Meißner-Ochsenfeld-Effekt«. Erreicht die Energie der Ladungsträger im induzierten Kreisstrom bei der »kritischen magnetischen Feldstärke« H_c die Bindungsenergie der Cooper-Paare, so wird die Supraleitung aufgehoben. Somit sinkt die Sprungtemperatur eines supraleitenden Festkörpers mit wachsender Feldstärke eines äußeren Magnetfelds oder – gleichbedeutend – es erniedrigt sich die kritische magnetische Feldstärke mit steigender Temperatur (Abb. 21.15). Ab einer gewissen Feldstärke H_0 kann der betreffende Stoff

[28] Bestätigt wird die BCS-Theorie u. a. durch die Beobachtung, dass der magnetische Fluss (die magnetische Induktion S. 1658) einer stromdurchflossenen, supraleitenden Schleife (vgl. Abb. 21.8) nur in ganzzahligen Vielfachen eines elementaren Flussquants $\phi_0 = h/2e = 2 \times 10^{15}$ [Vs] verändert werden kann. Damit ist auch bewiesen, dass Träger der Ladung $2e$ den Strom bewirken. Darüber hinaus wird im Falle von Zinn unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung Proportionalität von der Sprungtemperatur T_c mit der Wurzel $\sqrt{M}$ aus der Isotopenmasse M gefunden ($T_c = 3.65$ bis 3.85 K für $^{112}_{50}$Sn bis $^{124}_{50}$Sn) und damit bewiesen, dass die Elektronenkopplung zu Cooper-Paaren über Gitterschwingungen erfolgt.

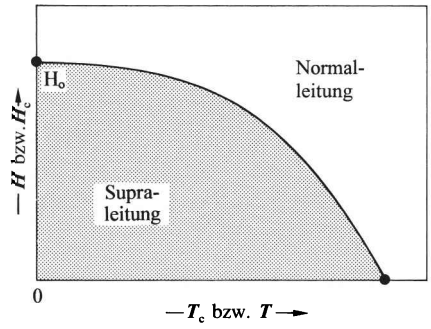


Abb. 21.15 Kritische Temperatur T_c als Funktion des äußeren Magnetfeldes H bzw. kritische Feldstärke H_c als Funktion der Temperatur T.

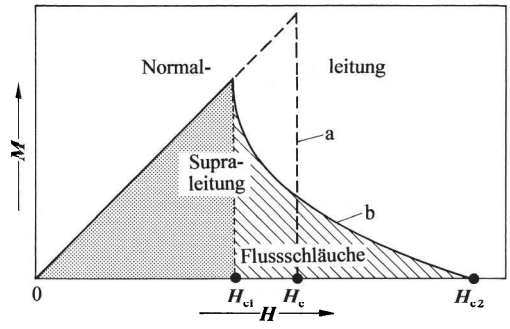


Abb. 21.16 Magnetisierung M als Funktion des äußeren Magentfeldes H. Gestrichelte Linie (a): Typ-I-Supraleiter; ausgezogene Linie (b): Typ-II-Supraleiter (die Flächen unter beiden Linien sind gleich groß).

selbst bei 0 K, ab einer gewissen Temperatur T selbst in äußerst schwachen (verschwindenden) Magnetfeldern nicht mehr in den supraleitenden Zustand überführt werden.

Man unterscheidet Supraleiter erster und zweiter Art. Typ-I-Supraleiter, zu denen die meisten supraleitenden Metalle gehören, zeigen bis zur kritischen magnetischen Feldstärke H_c perfektes Meißner-Ochsenfeld-Verhalten ($M = -H$). Die große Mehrzahl der Supraleiter (Legierungen, Keramiken) stellen jedoch Typ-II-Supraleiter dar, bei denen oberhalb einer magnetischen Feldstärke H_{c1} des äußeren Magnetfeldes die Magnetisierung (die magnetische Induktion, der magnetische Fluss) des Supraleiters mit wachsendem Feld H monoton abnimmt, bis bei der magnetischen Feldstärke H_{c2} die Magnetisierung (abgesehen vom diamagnetischen Stoffanteil) und damit die Supraleitung verschwindet (Abb. 21.16). Im »Mischzustand« der Typ-II-Supraleiter zwischen H_{c1} und H_{c2} ist der magnetische Fluss nicht homogen über den Querschnitt des Supraleiters verteilt, sondern er tritt in einzelnen »Flussschläuchen« auf, die das Material nebeneinander durchziehen und deren Konzentration mit steigenden magnetischen Feldstärken anwächst. Der Suprastrom, der sich im Falle der Typ-I-Supraleiter nur innerhalb einer dünnen Oberflächenschicht bewegt, fließt bei den Typ-II-Supraleitern zudem um die Flussschläuche herum. Deshalb und wegen der höheren kritischen Feldstärke ($H_{c2} > H_c$; vgl. Abb. 21.16) eignen sich Supraleiter vom Typ II für praktische Anwendungen besser als solche vom Typ I (vgl. Anm.[29]).

[29] Wird ein elektrischer Strom senkrecht zu den Flussschläuchen durch den Supraleiter geschickt, so wirkt auf die Schläuche eine Kraft (»Lorenz-Kraft«), die sie zum Wandern veranlaßt. Insgesamt geht hierdurch Energie verloren; es wird ein elektrischer Widerstand erzeugt. Durch Kristallfehler lassen sich jedoch die Flussschläuche in vielen Fällen fixieren, sodass man kaltverformte Supraleiter anders als getempertes (»ausgeheiltes«), fast kristallfehlerfreies Material mit erheblichen Strömen belasten kann.

Anwendungen. Supraleitende Spulen werden insbesondere zur Herstellung starker magnetischer Felder verwendet, doch ist die erreichbare Feldstärke aus oben genannten Gründen begrenzt. Die Kosten des relativ teuren Spulenmaterials (praktische Bedeutung haben NbTi sowie Nb_3Sn mit $T_c = 9.6$ bzw. 18.1 K) und der Kühlung mit flüssigem Helium werden dadurch wettgemacht, dass die Spulen sehr kompakt sind sowie wenig Energie verbrauchen und dass keine Stromwärme abgeführt werden muss[30]. Der Verlust an flüssigem Helium ist in der Regel klein. Supraleitende Magnetspulen finden Anwendung in Hochleistungsgeräten zur Messung der kernmagnetischen Resonanz, in Kernspin-Tomographen zur medizinischen Diagnostik, in Teilchenbeschleunigern, Blasenkammern sowie Kernfusionsreaktoren der Hochenergie-Physik und in Josephson-Kontakten (Tunnel-Dioden) für hochempfindliche Magnetfeldmessungen. Noch nicht realisiert sind denkbare Anwendungen von Supraleitern im Bereich der Stromerzeugung und -übertragung, der Elektromotoren, der Energiespeicherung. Eine gewisse Bedeutung hat die Supraleitung aber bereits in der Mikroelektronik z. B. bei schnellen Computern sowie bei den Transportsystemen (z. B. Magnetschwebebahn) erlangt.

Hochtemperatur-Supraleiter

Experimentelles. Während die höchste bisher aufgefundene Sprungtemperatur eines Metalls bzw. einer Legierung bei 9.25 K (Nb) bzw. 23.2 K (Nb_3Ge) liegt, lassen sich mit supraleitenden Oxidkeramiken wie $La_{1.8}Ba_{0.2}CuO_4$ bzw. $La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_4$ bzw. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ($x = 0$) kritische Temperaturen von 30 K bzw. 40 K bzw. 95 K realisieren.[31] Der Sauerstoffgehalt lässt sich im letztgenannten Oxid durch Tempern bei 385–400 °C in Sauerstoffatmosphäre unter verschiedenen O_2-Partialdrücken variieren (im Bereich $x = 0$ bis 0.5 sinkt die Sprungtemperatur von 95 auf 0 K)[31].

Die Strukturen der erwähnten Keramiken enthalten Elemente der Perowskitstruktur (vgl. S. 1801). $La_{2-x}M^{II}{}_xCuO_4$ kristallisiert mit »K_2NiF_4-Struktur« (vgl. Abb. 21.17a; durch Kalium-Ionen zusammengehaltene Schichten eckenverknüpfter NiF_6-Oktaeder). Das Mischoxid $YBa_2Cu_3O_7$ (auch nach der Y-, Ba-, Cu-Menge als »Einszweidreioxid« bezeichnet) baut sich aus

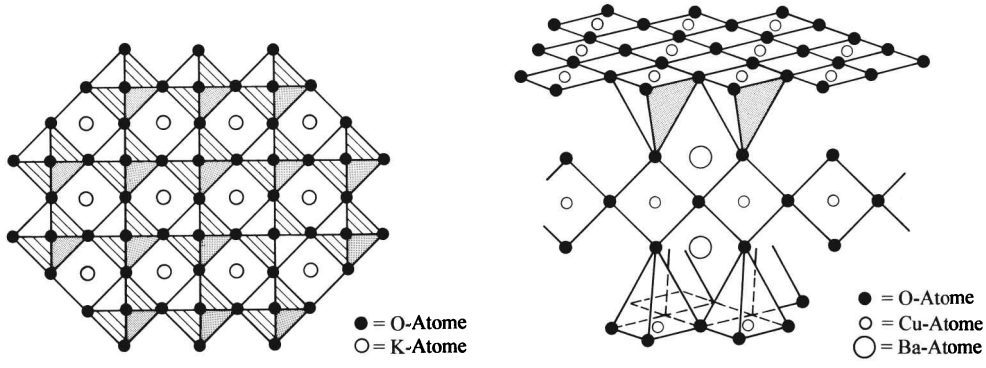


Abb. 21.17 Ausschnitte aus Kristallstrukturen: (a) K_2NiF_4 (die wiedergegebenen Oktaeder sind jeweils mit Ni^{2+}-Ionen zentriert); (b) $YBa_2Cu_3O_7$ (die wiedergegebenen Schichtpakete werden durch – nicht gezeigte – Y^{3+}-Ionen zusammengehalten).

[30] Die Erzeugung einer magnetischen Induktion von 10 Tesla in einem Volumen von 50 Kubikzentimetern erfordert bei konventionellen Elektromagneten eine elektrische Leistung von 2000 kW. Zur Abfuhr der erzeugten Wärme werden 4 Kubikmeter Kühlwasser pro Minute benötigt. Die Betriebskosten eines derartigen Magneten sind damit etwa zehnmal höher als die einer leistungsgleichen, viel kleineren Spule aus Nb_3Sn-Draht.

[31] Weitere Supraleiter mit hohen Sprungtemperaturen sind etwa: $Tl_2Ba_2CuO_6$ ($T_c = 80$ K), $Bi_{2+x}Ca_{1-x}Sr_2Cu_2O_{8+x/2}$ (83 K), $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ ($T_c = 110$ K), $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ ($T_c = 125$ K).

Schichtpaketen auf. Jedes Schichtpaket wird gemäß Abb. 21.17b auf beiden Seiten von einem ebenen Netz aus CuO_4-Quadraten mit vier gemeinsamen Ecken (Zusammensetzung der Schicht: CuO_2) begrenzt. Zwischen diesen parallel übereinander angeordneten CuO_2-Netzen eines Pakets liegen Bänder aus CuO_4-Quadraten mit zwei gemeinsamen Ecken (Zusammensetzung: CuO_3) in parallel hintereinander angeordneten Ebenen, welche senkrecht zu den CuO_2-Netzebenen verlaufen. Die CuO_2-Netze sind hierbei so über und unter den CuO_3-Bändern angeordnet, dass nahezu quadratische CuO_5-Pyramiden entstehen. Die durch die Netze begrenzten Schichtpakete enthalten zudem die Barium-Ionen und werden durch die Yttrium-Ionen sowie über schwache Cu^{2+}/Cu^{2+}-Wechselbeziehungen (Überlappung der mit je einem Elektron besetzten d_{z2}-Orbitale) miteinander verknüpft.

Theoretisches. Den besprochenen und anderen[31] kupferhaltigen supraleitenden Oxidkeramiken gemeinsam sind die CuO_2-Netze, deren Sauerstoffatome meist ein wenig nach der einen oder abwechselnd nach der einen und der anderen Seite aus der Ebene der Kupferatome herausragen. Der Mechanismus der Kopplung zu Cooper-Paaren (Kohärenzabstände um 10 Å) in diesen Systemen ist noch nicht völlig geklärt. Beim Übergang in den supraleitenden Zustand wird das Kristallgefüge merklich verfestigt wie etwa aus dem Anstieg der Schallgeschwindigkeit in den Oxiden hervorgeht. Aus der Anisotropie der Strukturen folgt eine Anisotropie der kritischen Stromdichte (s. oben); sie ist parallel zu den CuO_2-Netzen größer als senkrecht dazu.

Anwendungen. Einer praktischen Anwendung der Hochtemperatur-Supraleiter stehen Schwierigkeiten ihrer Verarbeitung zu Drähten und Spulen entgegen. Es handelt sich um Typ-II-Supraleiter, deren magnetische Flussschläuche bisher nicht genügend fixiert werden konnten, was zu elektrischem Widerstand und damit zu Wärmeentwicklung bei hohen Strömen führt.

3 Oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien

Geschichtliches. Die Erschließung des interessanten Teilgebiets der Chemie: »Der aktive Zustand fester Materie« verdanken wir insbesondere dem deutschen Chemiker Robert Fricke (1895–1950). Der amerikanische Physiker Richard Feynman (1918–1988; Nobelpreis 1965) spekulierte als erster bereits 1959 darüber, »dass sich die Palette möglicher Eigenschaften von Substanzen bei Beeinflussung der Anordnung von Materie auf kleinstem Raum wesentlich erweitern würde«. Die Gedankengänge hinsichtlich nanostrukturierter Materialien wurden ab ca. 1960 von dem Forscher Ryogo Kuto theoretisch und ab ca. 1980 experimentell untermauert (z. B. Arbeiten über nanokristalline Metalle durch Herbert Gleiter über Nanophasen-TiO_2-Keramik durch Horst Haber, Richard W. Siegel).

Herkömmliche Materialien (Metalle, Keramiken, andere Festkörper) bestehen in der Regel aus einem dichten Gefüge homogener, über van-der-Waals- oder chemische Beziehungen miteinander verknüpfter, kristalliner Bereiche (»Körner«) mit Durchmessern von einigen Millimetern ($mm = 10^{-3}\,m$) bis Mikrometern ($\mu m = 10^{-3}\,mm$). Verkleinert man die Korndurchmesser der Materialien gegebener chemischer Zusammensetzung in den Bereich von Nanometern ($nm = 10^{-3}\,\mu m$)[32], so macht man die interessante Beobachtung, dass sich die (mechanischen, thermischen, optischen, elektrischen, magnetischen usw.) Eigenschaften der nunmehr nanostrukturierten (aus »Nanopartikeln«, »Clustern« aufgebauten) Materialien mehr oder weniger

[32] Eine Laus/eine Bakterie/ein Virus hat einen Durchmesser von ca. 1 mm/1 µm/100 nm. Eine Vorstellung von dem Ausmaß der Gefügeverkleinerung liefert folgender Zusammenhang: von den aus ca. 250 000 Zinnatomen bestehenden Gefügekörnern vom Durchmesser 20 nm passen ca. 250 Milliarden auf einen Punkt (·) der Dicke/Fläche = 5µm/0.2 mm^2. Ein 3 Nanometerkorn verhält sich zu einem normalen Millimeterkorn hinsichtlich seiner Größe wie ein Haus zum gesamten Erdball. Der Anteil an Oberflächenatomen eines Partikels (»Clusters«) von 10/5/2/1 nm (enthält ca. 30 000/4000/250/30 Atome) beträgt 20/40/80/99 %.

drastisch verändert haben. So beträgt der Schmelzpunkt von »normalem« Zinn 232 °C und nach Verkleinerung seiner Gefügebestandteile auf 20 bzw. 10 nm nur noch 210 bzw. 150 °C.

Wegen ihrer zum Teil »paradoxen« Eigenschaften, die von der Natur seit langem genutzt werden (z. B. in Muschelschalen, Knochengerüsten), stellen die nanostrukturierten Stoffe in vieler Hinsicht Materialien der Zukunft dar (»Nanotechnologie«). Schon jetzt werden Nanopartikel, deren Formen (Kugeln, Platten, Stäbchen, Röhren) bereits wichtige Eigenschaften wie isotropes bzw. anisotropes Verhalten oder ortsabhängige Oberflächenreaktivitäten mitbestimmen, als solche oder im Verband mit anderen Stoffen (»Nanopartikel-Verbundwerkstoffe«) eingesetzt und haben Verwendung in der Katalyse, der Oberflächenbeschichtung, der Fotografie, der Herstellung formbarer Keramiken, der Gewinnung superharter Metalle usw. gefunden (in Form von Ruß bzw. Rauch erzeugten die – des Feuers kundigen – Menschen schon in uralten Zeiten Nanopartikel).

Nachfolgend wird über Struktur und Eigenschaften von »Nanophasen-Materialien« berichtet. Zuvor sei aber noch eine unter dem Begriff »Aktiver Zustand fester Materie« bekannte Stoffform besprochen, deren Aktivität andere Ursachen als eine Gefügeverkleinerung hat.

3.1 Der aktive Zustand fester Materie

Energieinhalt und Oberflächenentwicklung. Während sich Teilchen (»Partikel«) im Flüssigkeitsinneren wie Gasteilchen frei bewegen können, da sich die auf das Teilchen von den allseitig vorhandenen Nachbarteilchen ausgeübten Anziehungskräfte kompensieren (Abb. 21.18), wird ein Teilchen an der (ebenen oder nur schwach gekrümmten) Flüssigkeitsoberfläche durch die – nunmehr einseitig lokalisierten – Nachbarteilchen in das Flüssigkeitsinnere mit der Folge gezogen, dass die Flüssigkeit ihre Oberfläche unter Energiegewinn so weit wie möglich zu verkleinern sucht (Abb. 21.18; Kugelgestalt von Tröpfchen). Die zur Schaffung von 1 cm^2 neuer Flüssigkeitsoberfläche umgekehrt erforderliche Energie wird durch den Zahlenwert der »Oberflächenspannung« γ (ca. 1 bis $50 \cdot 10^{-6}$ J cm^{-2}) zum Ausdruck gebracht. Ganz entsprechend wächst der Energieinhalt der Festkörper (γ ca. (10 bis 100) $\times 10^{-6}$ J cm^{-2}) mit zunehmender Zerteilung des festen Stoffes unter Beibehaltung des »normalen« Gefüges stark an (zerlegt man etwa einen Würfel mit 1 Kubikdezimeter Inhalt und demgemäß 6 Quadratdezimeter Oberfläche in 10^{21} Würfel mit je 100 Kubikångström Inhalt, was eine Energie von ca. 180 kJ erfordert, so erhöht sich die Oberfläche auf fast 1 Million Quadratmeter)[33]. Teilchen an einer sehr stark gekrümmten Oberfläche haben im Vergleich zu solchen an einer ebenen Oberfläche einen höheren Dampfdruck, weil die auf ein Teilchen an der Oberfläche eines zunehmend gekrümmten festen Stoffes ausgeübten Anziehungskräfte aufgrund der Abnahme der Teilchennachbarn sinken (Abb. 21.18c)[34].

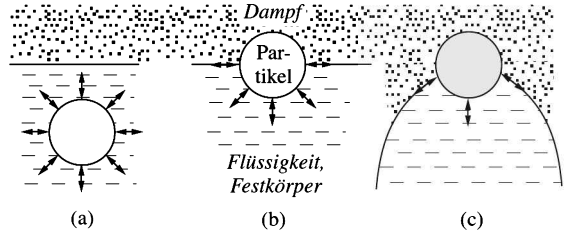


Abb. 21.18 Kohäsionskräfte im Stoffinneren (a), an ebenen (b) und gekrümmten (c) Oberflächen.

[33] Experimentell lässt sich die Energiedifferenz zwischen feinverteiltem und gröber dispersem Zustand eines festen Stoffes in einfacher Weise durch Messung der Lösungswärme beider Formen in einem geeigneten Medium ermitteln.

[34] Würde etwa das Kuboktaeder, S. 1561, an einer Stoffoberfläche liegen, so verfügte das mittlere Metallatom über 12 Nachbarn und nach Entfernen der oberen 3 Metallatome bzw. der oberen 3 und zusätzlich 6 Atomen des mittleren Rings noch 9 bzw. 3 Nachbarn.

Als Folge des höheren Dampfdrucks kleiner Teilchen wachsen große Teilchen auf Kosten der kleineren und lösen sich kleine Teilchen besser und schneller als große (wegen der hohen Löslichkeit zunächst gebildeter, nur aus wenigen molekularen Einheiten bestehender Keime bilden auszufällende Niederschläge »übersättigte Lösungen«; Gegenmaßnahmen: Impfen mit Kristallen).

Statt durch Zerteilung kann die Oberfläche eines festen Stoffes auch durch »Aufrauhen«, d. h. durch Schaffung von »Spitzen« und »Spalten« vergrößert werden, wobei die an den Spitzen bzw. in Spalten gelegenen Teilchen einen erhöhten bzw. erniedrigten Dampfdruck aufweisen. Beide Fälle entsprechen einem energetischen Spannungszustand der festen Materie, der in den oberflächenärmeren ebenen Flächenzustand überzugehen bestrebt ist. Bei der Katalysatorwirkung von festen Stoffen (heterogene Katalyse, S. 224) spielen gerade solche ausgezeichneten, energiereichen Oberflächenstellen (Gleiches gilt von Ecken und Kanten) eine ausschlaggebende Rolle (»aktive Stellen«). Bei erhöhten Temperaturen können sich die Oberflächenunebenheiten infolge der vorhandenen Dampfdruckunterschiede unter Energieabgabe ausgleichen. Damit verliert der Katalysator an Wirkung. Durch Einlagerung von Fremdstoffen (»Promotoren«, »Aktivatoren«) in den Katalysatorkristall tritt man dieser Erscheinung in der Technik entgegen (S. 224).

Energieinhalt und Gitterstörungen. Außer durch Oberflächenvergrößerung kann der Energieinhalt eines festen Stoffes auch durch Kristallgitterstörungen (hervorgerufen durch Abschrecken erhitzter Stoffe, durch rasche Ausfällung schwerlöslicher Niederschläge bei niedrigen Temperaturen, durch Einbau systemfremder Störsubstanzen) erhöht werden. So kommt es, dass ein fester Stoff im amorphen Zustande stets energiereicher als ein kristallisierter ist. Als Arten von Kristallgitterstörung seien etwa Gitterdehnungen oder -schrumpfungen sowie Verschiebungen oder Verbiegungen von Netzebenen gegeneinander erwähnt. Ein Beispiel für einen solchen Fall ist das »pyrophore Eisen« (S. 1944), das man durch Reduktion von amorphem Fe(III)-hydroxid mit H_2 bei niedrigen Temperaturen erhalten kann, während das bei höheren Temperaturen gewonnene Eisen – mit größenordnungsmäßig gleicher Oberflächentwicklung – nicht pyrophor ist (im pyrophoren Eisen weichen die Gitterschwerpunkte der Eisenatome im Mittel um 0.076 Å von der Normallage im ungestörten Gitter ab). Wie die oberflächenreichen Stoffe lassen sich auch die gittergestörten Stoffe durch längeres Erhitzen (»Tempern«) in einen energieärmeren Zustand überführen.

Energieinhalt und Gleichgewichtskonstante. Nach dem Massenwirkungssatz (S. 213) gilt für die Entwässerung (21.11)a bei konstanter Temperatur die Beziehung (21.11)b:

$$\text{(a) } M(OH)_2 \rightleftharpoons MO + H_2O, \qquad \text{(b) } p_{H_2O} = \frac{K_{M(OH)_2} \times p_{M(OH)_2}}{p_{MO}} = K'_{M(OH)_2}. \qquad (21.11)$$

wonach der Wasserdampfdruck p_{H_2O} während der isothermen Entwässerung einen konstanten Wert besitzt. Diese Konstanz gilt aber nur so lange, als die Dampfdrücke $p_{M(OH)_2}$ und p_{MO} als konstant angesehen werden können, was für oberflächenreiche Stoffe nicht streng zutrifft. Je feinteiliger das abzubauende Hydroxid ist, desto größer ist auch der Gleichgewichts-Wasserdampfdruck p_{H_2O}. Und je feinteiliger umgekehrt das entstehende Oxid ist, desto kleiner ist der Wasserdampfdruck über dem festen Gemisch, da das feinteilige Oxid den Wasserdampf leichter aufnimmt als das grobteilige. So lässt sich etwa α-FeO(OH) bei 100 °C im Vakuum über P_2O_5 nicht entwässern, da hierbei zunächst ein energiereiches α-Fe_2O_3 entsteht. Auch sind viele Verbindungen nur deshalb metastabil, weil ihre ersten Abbauprodukte außerordentlich aktiv sind. Z. B. kann kristallines $Cu(OH)_2$, das hinsichtlich CuO instabil ist, nur deshalb erhalten werden, weil das daraus entstehende »aktive CuO« sehr energiereich ist, sodass der Wasserdampf-Zersetzungsdruck bei 20 °C statt 280 mbar (Gleichgewicht mit »inaktivem CuO«) nur 20 mbar oder weniger beträgt.

In analoger Weise hängen auch andere chemische Eigenschaften von der Art der Oberfläche und Gitterausbildung der festen Stoffe ab. So ist »Bayerit« $Al(OH)_3$ (hexagonal) stark basisch

und schwächer sauer als energieärmerer »Hydrargillit« $Al(OH)_3$ (monoklin). Noch stärker basisch wirkt das besonders aktive, frisch gefällte, röntgenamorphe $Al(OH)_3$. Umgekehrt verstärken sich beim α-Fe_2O_3 mit zunehmendem Energiegehalt die sauren Eigenschaften.

3.2 Nanophasen-Materialien

Synthesen. Die Bildung von Nanophasen-Material kann nicht durch »Mahlprozesse« (Zerkleinern der Materie), mit welchen keine Partikel unter ca. 3 µm zugänglich sind, sondern nur durch »Koagulationsprozesse« (Zusammenlagerung von Atomen bzw. Molekülen) erfolgen. Die Gewinnung eines Großteils der kommerziell erhältlichen Nanophasen-Materialien erfolgt heute via Aerosolverfahren. Hierbei werden etwa gasförmige molekulare Metalloxide in »Flammenreaktoren« (oder auch »Plasma«- bzw. »Laserreaktoren«) erzeugt (z. B. TiO_2-, SiO_2-, Fe_3O_4-Moleküle durch Oxidation von $TiCl_4$, $SiCl_4$, $Fe(CO)_5$ in CH_4/O_2-Flammen) und dann durch rasche Abkühlung der Metalloxidgase mittels zugeführter Inertgase zu Nanopartikeln koaguliert, welche sich in Pulverform auf geeigneten Filtern ansammeln. In entsprechender Weise erhält man durch Verdampfen von Metallen in »Heißwandreaktoren« Metallatomdämpfe, die im Zuge ihrer raschen Abkühlung durch Inertgase einerseits bzw. Sauerstoff andererseits Nanophasen-Metalle bzw. -Keramiken liefern. Die Clustergröße lässt sich hierbei u. a. über die Verdampfungsgeschwindigkeit sowie Art und Druck der Kühlgase zwischen einem und hundert Nanometern einstellen. Anstelle der Metalle lassen sich auch andere Materialien verdampfen, anstelle der Heißwandreaktoren kann die Verdampfung auch durch Beschuss von Materieoberflächen mit Laserstrahlen, Ionen oder Elektronen erfolgen. Als weitere derzeit durchgeführte, hier nicht näher erläuterte Verfahren seien »Sprüh«- und »Gefriertrocknungsprozesse« (= Partikelbindung an Tropfen) sowie Sol-Gel-Prozesse (= Partikelbildung durch Substanzfällung) genannt. Man vergleiche auch die Synthese von Fulleren sowie ein- und mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren (außer Röhren aus C lassen sich solche aus MoS_2, WS_2, TiO_2, BN, $NiCl_2$ usw. gewinnen).

Eigenschaften. Die nanostrukturierten Materialien verkörpern aufgrund ihrer enormen Oberflächenentwicklung einen »besonders aktiven Zustand fester Materie« und eignen sich deshalb hervorragend als Adsorptionsmittel, Wärmeaustauschmaterial u. v. m. Auch weisen sie eine gesteigerte chemische und katalytische Aktivität auf. So katalysiert Nano-TiO_2 die – z. B. für Autoabgasreinigung wichtige – H_2S-Zersetzung in Wasserstoff und Schwefel bei 500 °C unter Beibehaltung seiner Aktivität deutlich rascher als kompaktes TiO_2. Auch wurden ultrafeine Partikel von Pt oder Rh auf geeigneter Keramik schon lange als Katalysatoren eingesetzt.

Mechanisches und thermisches Verhalten. Ein abnehmender Partikeldurchmesser des Materiegefüges führt nicht nur zu einer Schmelzpunktserniedrigung, sondern auch zu einer deutlichen Sintererleichterung nanostrukturierten Pulvermaterials. Z. B. sintert Nano-TiO_2-Pulver sowohl rascher als zudem bei ca. 800 °C, also 600 °C unter der herkömmlichen Temperatur für TiO_2-Pulver. Hierbei erfahren gesinterte nanokristalline Werkstücke aus Metall (z. B. Cu, Fe) als Folge fehlender Gitterstörungen eine Steigerung ihrer Härte hinsichtlich normalkristallinem Metall um den Faktor 3–7, falls die Clustergrößen auf 15–4 nm reduziert werden (die Metallhärte sinkt mit wachsender Zahl von Gitterstörungen). Des weiteren beobachtet man als Folge des nanostrukturierten Materialgefüges eine Duktilitätserhöhung (Verformbarkeitssteigerung) nicht nur der Metalle, sondern auch der – an sich spröden – Keramiken. So lässt sich etwa Nano-TiO_2 sogar bei Raumtemperatur verformen, was die Möglichkeit eröffnet, komplizierte Keramikteile (z. B. für Automotoren) direkt zu formen (»endkonturgenaue Formung«, »net-shape-forming«), statt Rohlinge nachträglich abtragend zu bearbeiten. Dabei sind die nanostrukturierten Keramikteile zudem härter und widerstandsfähiger als die normalstrukturierten (Nano-TiO_2 kann bei 800 °C unter Druck bis 60 % verformt werden). Die erstaunliche Keramikduktilität beruht darauf, dass nanometerkleine Körner unter Druck leichter übereinandergleiten als millimetergroße. Auch füllen kleinere Körner aus der Nachbarschaft kleine Risse zwischen miteinander

verknüpften Körnern leichter heilend auf als größere, da sie geringere Entfernungen zurücklegen müssen (Gesteine der Erdkruste können sich immerhin über geologische Zeiträume hinaus auf diese Weise verformen aber – als Folge des Verformungsprozesses – auch plötzlich unter hoher Energieabgabe Spannungen abbauen).

Magnetisches Verhalten. Da die Durchmesser der superfeinen Partikel im Bereich der Ausdehnung der Weiß'schen Bezirke liegt (10–100 nm; vgl. S. 1666), stellt das gesamte Nanoteilchen jeweils einen in einer Richtung magnetisierten Permanentmagneten dar. Bei der Umpolung muss daher das gesamte Teilchen und nicht nur ein Partikelunterteil ummagnetisiert werden, was weniger Energie erfordert. Infolgedessen beobachtet man eine erhöhte magnetische Aufnahmekapazität von Nanophasen-Materialien; auch sind die magnetischen Eigenschaften von Nanopartikeln wesentlich unempfindlicher gegenüber Temperaturschwankungen.

Elektrisches Verhalten. Im Magnetfeld weisen eine Reihe nanostrukturierter Materialien einen erniedrigten elektrischen Widerstand auf. Dieser Sachverhalt kann für die Informationsspeicherung wichtig werden.

Optisches Verhalten. Partikel mit Durchmessern zwischen 1–50 nm vermögen sichtbares Licht (350–800 nm) nicht zu streuen und erscheinen deshalb durchsichtig (z. B. lässt sich trübes Y_2O_3 durch Nanostrukturierung in eine transparente Keramik verwandeln). Strahlung kürzerer Wellenlänge durchdringen demgegenüber auch feinkörnige Materialen z. B. aus Zink-, Titan- oder Eisenoxid nicht, sodass letztere Stoffe als Ultraviolettabsorber wirken und heute in Sonnenschutzmitteln sowie auch Polymerwerkstoffen zur Steigerung der Lichtechtheit eingesetzt werden (z. B. absorbieren bereits geringe Mengen an 10 nm-TiO_2-Teilchen in Polymermaterial die UV-Strahlung nachhaltig ohne die Werkstofftransparenz zu erniedrigen). Des weiteren variiert bei bunten Nanophasenmaterialien (z. B. CdS) die Farbe mit der Größe der Gefügekörner, was zum Einsatz von Nanophasenpulvern in Kosmetikartikeln sowie in Flüssigkristallanzeigen der Displays geführt hat. Die Eigenschaft der Nanophasen-Materialien einer Verringerung des Brechungsindex mit abnehmendem Durchmesser der Gefügebausteine kann dazu genutzt werden, den Brechungsindex eines Kunststoffs (ca. 1.3–1.7) durch Verbund mit Partikeln bestimmten Durchmessers eines stark lichtbrechenden Materials wunschgemäß einzustellen (z. B. wichtig für Solarzellen, Faseroptik).

Literatur zu Kapitel XXI

Festkörperchemie

[1] **Grundlagen der Festkörperchemie**

Bücher. A. R. West: »Solid State Chemistry and its Applications«, Wiley, Chichester 1989; »Basic Solid State Chemistry«, Wiley, Chichester 1988; A. F. Wells: »Structural Inorganic Chemistry«, 5. Aufl., Clarendon Press, Oxford 1984; U. Müller: »Anorganische Strukturchemie«, Teubner, Stuttgart 1991; H. Krebs: »Grundzüge der anorganischen Kristallchemie«, Enke Verlag, Stuttgart 1968; F. S. Galasso: »Structure and Properties of Inorganic Solids«, Pergamon Press, Oxford 1970; N. N. Greenwood (Übersetzer H. G. von Schnering, B. Kolloch): »Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen«, Verlag Chemie 1968; D. M. Adams: »Inorganic Solids: An Introduction to Concepts in Solid-State Structural Chemistry«, Wiley, London 1974; C. N. R. Rao: »Modern Concepts of Solid State Chemistry«, Plenum Press, New York 1970; D. J. Shaw: »Introduction to Colloid and Surface Chemistry«, Butterworth, 3. Aufl., London 1989; K. Schmalzried: »Festkörperreaktionen«, Verlag Chemie, Weinheim 1971; C. Janot: »Quasicrystals: A primer«, Clarendon, Oxford 1998; M. V. Jarié, D. Gratias (Hrsg.): »Aperiodicity and Order«, Acad. Press, San Diego 1989; G. W. Gray: »Thermotropic Liquid Crystals«, Wiley, New York 1987; F. Vögtle: »Supramolekulare Chemie«, Teubner,

Stuttgart 1992, J. N. Sherwood: »The Plastically Crystalline State«, Wiley, New York 1979; H. J. Meyer: »Festkörperchemie« in E. Riedel (Hrsg.): »Moderne Anorganische Chemie«, 2. Auflage, de Gruyter, Berlin 2002, S. 351. – Spezielle Aspekte. J. Maier: »Defektchemie: Zusammensetzung, Transport und Reaktionen im festen Zustand – Teil I: Thermodynamik; Teil II: Kinetik«, Angew. Chem. **105** (1993) 333–354 und 558–571; Int. Ed. **32** (1993) 313 und 528; S. Möhr, H. Müller-Buschbaum: »Präparative Festkörperchemie mit CO_2-Hochleistungslasern«, Angew. Chem. **107** (1995) 691–697; Int. Ed. **34** (1995) 634; H. N. Waltenburg, J. T. Yates, jr.: »Surface Chemistry«, Chem. Rev. **95** (1995) 1589–1673; A. Simon: »From a molecular view on solids to molecules in solids«, J. Alloys and Compounds **229** (1995) 158–174; J. C. Schön, M. Jansen: »Auf dem Wege zur Syntheseplanung in der Festkörperchemie existenzfähiger Strukturkandidaten mit Verfahren zur globalen Strukturoptimierung«, Angew. Chem. **108** (1996) 1358–1377; Int. Ed. **35** (1996) 1286; W. S. Sheldrick, M. Wachhold: »Solvatothermale Synthese von Chalkogenidometallaten«, Angew. Chem. **109** (1997) 214–233; Int. Ed. **36** (1997) 206; G. Patzke, M. Binnewies: »Feste Lösungen«, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 33–44; S. Andersson, S. Lidin, M. Jacob, O. Terasaki: »Über den quasikristallinen Zustand«, Angew. Chem. **103** (1991) 771–775; Int. Ed. **30** (1991) 754. Vgl. auch [2–4,6–8] und Anm.[22] auf Seite 1669.

[2] Transportreaktionen

M. Binnewies: »Chemische Transportreaktionen – Die Gasphase als Lösungsmittel«, Chemie in unserer Zeit **32** (1998) 15–21; R. Gruehn, R. Glaum: »Neues zum chemischen Transport als Methode zur Präparation und thermodynamischen Untersuchung von Festkörpern«, Angew. Chem. **112** (2000) 706–731; Int. Ed. **39** (2000) 692.

Einige Eigenschaften der Festkörper

[3] Magnetische Eigenschaften der Festkörper

Bücher. W. Klemm: »Magnetochemie«, Akad. Verlagsges., Leipzig 1936; J. B. Goodenough: »Magnetism and the Chemical Bond«, Wiley, New York 1966; A. Earnshaw: »Introduction to Magnetochemistry«, Academic Press, New York 1968; L. W. Kirenski: »Magnetismus«, Verlag Chemie, Weinheim 1969; A. Weiss, H. Witte: »Magnetochemie, Grundlagen und Anwendungen«, Verlag Chemie, Weinheim 1973. Spezielle Aspekte. M. Gerloch: »A Local View in Magnetochemistry«, Progr. Inorg. Chem. **26** (1979) 1–43; C. J. O: »Magnetochemistry–Advances in Theory and Experimentation«, Progr. Inorg. Chem. **29** (1982) 203–283; R. L. Carlin: »Magnetism and Magnetic Transitions of Transition Metal Compounds at Low Temperatures«, Acc. Chem. Res. **9** (1976) 67–74; R. D. Shannon, H. Vincent: »Relationship between Covalency, Interatomic Distances and Magnetic Properties in Halides and Chalkogenides«, Struct. Bond. **19** (1974) 1–44.

[4] Ferromagnetismus, Ferrimagnetismus und Antiferromagnetismus

P. Day: »New Transparent Ferromagnets«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 236–243; Ullmann (5. Aufl.): »Magnetic Materials« **A 16** (1990) 1–51; H. Hibst: »Hexagonale Ferrite aus Schmelzen und wäßrigen Lösungen, Materialien für magnetische Aufzeichnung«, Angew. Chem. **94** (1982) 263–274; Int. Ed. **21** (1982) 270; A. Tressaud, J. M. Dance: »Ferrimagnetic Fluorides«, Adv. Inorg. Radiochem. **20** (1977) 133–188; J. Portier: »Feststoffchemie ionischer Fluoride«, Angew. Chem. **88** (1976) 524–535; Int. Ed. **15** (1976) 475.

[5] Elektrische Eigenschaften der Festkörper, Leiter, Nichtleiter, Halbleiter

W. Tremel, R. Seshadri, E. W. Finakl: »Metall oder Nichtmetall? Das ist hier die Frage«, Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 42–58; P. Bateil: »Molecular Conductors«, Chem. Rev **104** (2004) 4887–5782; G. Schmid: »Metallnanopartikel als Elektronenschalter«, Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 8–15.

[6] Elektrische Eigenschaften der Festkörper, Halbmetalle. Elektronische Halbleiter

R. K. Willardson, H. L. Goering (Hrsg.): »Compound Semiconductors«, Band 1: »Preparation of III.–V. Compounds«, Reinhold, New York 1962; N. A. Goryunova: »The Chemistry of Diamond-like Semiconductors« Chapman and Hall, London 1965; N. Kh. Abrikosov: »Semiconducting II–IV-, IV–VI-, and V–VI-Compounds«, Plenum Press, New York 1969; M. A. Hermann, H. Sitter: »Molecular Beam Epitaxy«, Springer, Berlin 1989; H. Ibach, H. Lüth: »Festkörperphysik«, Springer, Berlin 1988; C. Kittel: »Festkörperphysik«, Oldenbourg, München 1988; K. Kopitzki: »Einführung in die Festkörperphysik« Teubner, Stuttgart 1988; K. Seeger: »Semiconductor Physics«, Series in Solid State Sciences 40, Springer, Berlin 1985; K. J. Ebeling: »Integrierte Optoelektronik«, Springer, Berlin 1989; D. A. Fraser: »Halbleiterphysik«, Oldenbourg München 1981; M. X. Tan, P. E. Laibinis, S. T. Nguyen,

J. M. Kesselman, C. E. Stanton, N. S. Lewis: »Principles and Applications of Semiconductor Photoelectrochemistry«, Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 21–144; Ullmann (5. Aufl.): »Thermoelectricity«, **A 26** (1994); F. Kuchar: »Halbleiterdotieren mit Neutronen«, Spektrum der Wiss. (1999) 80–84.

[7] **Elektrische Eigenschaften der Festkörper, Supraleiter**

W. Buckel: »Supraleitung. Grundlagen und Anwendungen«, 4. Aufl., Physik Verlag, Weinheim 1990; C. N. Rao: »Chemistry of Oxide Superconductors«, Blackwell Scientific Publications, Oxford 1988; H. Müller-Buschbaum: »Zur Kristallchemie der oxidischen Hochtemperatur-Supraleiter und deren kristallchemischen Verwandten«, Angew. Chem. **101** (1989) 1503–1524; Int. Ed. **28** (1989) 1472; H. Stuhl, B. M. Maple: »Superconductivity in d- and f-Band Metals«, Acad. Press, New York 1980; S. V. Vonsovsky (Hrsg.): »Superconductivity of Transition Metals. Their Alloys and Compounds«, Springer, Berlin 1982; Ullmann (5. Aufl.): »Superconductors«, **A 25** (1994); A. Simon: »Supraleitung – ein chemisches Phänomen ?«, Angew. Chem. **99** (1987) 602–606; Int. Ed. **26** (1987) 579; J. H. Perlstein: »Organische Metalle – Die intermolekulare Wanderung der Aromatizität«, Angew. Chem. **89** (1977) 534–549; Int. Ed. **16** (1977) 519; J. M. Williams, K. Carneivo: »Organic Superconductors: Synthesis, Structure, Conductivity, and Magnetic Properties«, Adv. Inorg. Chem. **29** (1985) 249–296; A. Simon: »Supraleitung und Chemie«, Angew. Chem. **109** (1997) 1872–1891; Int. Ed. **36** (1997) 1788; J. R. Kirtley, C. C. Tsuei: »Ein Quantenmodell der Hochtemperatur-Supraleitung«, Spektrum der Wiss. (1996) 86–92; F. Schwaigerer, B. Sailer, J. Glaser, H.-J. Meyer: »Supraleitung – Strom eiskalt serviert«, Chemie in unserer Zeit **36** (2002) 108–124.

Oberflächenreiche sowie nanostrukturierte Materialien

[8] **Der aktive Zustand fester Materie, Nanophasen-Materialien**

H. N. Waltenburg, J. T. Yates, jr.: »Surface Chemistry«, Chem. Rev. **95** (1995) 1589–1673; R. W. Siegel: »Nanophasen-Materialien und ihre paradoxen Eigenschaften«, Spektrum der Wiss. (1997) 62–67; J. P. Spatz: »Funktionalisierte Nanopartikel als Basis für neue Technologien«, Nachr. Chem. Tech. Lab. **46** (1998) 1056–1062; Ch. Göltner, H. Cölfen, M. Antonietti: »Nanostrukturierung von Festkörpern mit amphiphilen Polymeren«, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 200–205; R. Nesper, G. R. Patzke: »Nanoröhren – Funktionsteilchen des 21. Jahrhunderts?«, Nachr. Chem. **49** (2001) 886–890; A. Rössler, G. Skillas, S. E. Pratsinis: »Nanopartikel, Materialien der Zukunft«, Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 32–41; G. R. Patzke, F. Krumeich, R. Nesper: »Nanoröhren und Nanostäbe auf Oxidbasis – anisotrope Bausteine für künftige Nanotechnologien«, Angew. Chem. **114** (2002) 2554–2571; Int. Ed. **41** (2002) 2446; G. Schmid: »Nanoparticles – From Theory to Application«, Wiley-VCH, Weinheim 2004; S. J. Stupp (Hrsg.): »Functional Nanostructures«, Chem. Rev. **105** (2005) 1023–1562; C. N. R. Rao, J. Jortner (Hrsg.): »Nanostructured Advanced Materials«, Pure Appl. Chem. **74** (2002) 1491–1784); F. Raimondi, G. G. Scherer, R. Kötz, A. Wokaun: »Nanopartikel in der Energietechnik – Beispiele aus der Elektrochemie und Katalyse«, Angew. Chem. **117** (2005) 2228–2248; Int. Ed. **44** (2005) 2190.

Kapitel XXII

Die Kupfergruppe

Zur Kupfergruppe (I. Nebengruppe bzw. 11. Gruppe des Periodensystems) gehören die (diamagnetischen) Metalle Kupfer (Cu), Silber (Ag), Gold (Au) und Röntgenium (Rg; Eka-Gold, Element 111). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Cu), auf S. 1709 (Ag) und 1725 (Au) sowie im Kap. XXXVII besprochen. Man bezeichnet erstere drei Elemente auch als »Münzmetalle« , weil sie wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit schon von alters her zur Herstellung von Geldmünzen dienten.

Zum Unterschied von den unedlen Alkalimetallen (I. Hauptgruppe bzw. 1. Gruppe des Periodensystems) sind die Münzmetalle edle Metalle. Dies findet seinen Ausdruck in den im Vergleich mit den Alkalimetallen viel höheren ersten Ionisierungsenergien der Münzmetalle gleicher Periode und den viel positiveren Normalpotentialen für den Übergang M/M^+ (vgl. Tafeln III und IV)[1]. Mit wachsender Kernladung des Münzmetalls steigt zudem dessen edler Charakter, während bei den Alkalimetallen in gleicher Richtung umgekehrt der unedle Charakter zunimmt. Insgesamt unterscheiden sich die einzelnen Münzmetalle stärker untereinander als die entsprechenden Alkalimetalle und auch stärker untereinander als die Elemente jeder der übrigen Nebengruppen. Vgl. hierzu auch S. 1729.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Münzmetalle mit 5×10^{-3} (Cu), 7×10^{-6} (Ag) und 4×10^{-7} (Au) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von ca. 12000 : 18 : 1. Dass sie trotz dieses geringen Vorkommens schon seit den ältesten Zeiten bekannt sind, ist darauf zurückzuführen, dass sie wegen ihres edlen Charakters in der Natur gediegen vorkommen bzw. aus ihren Erzen schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen gewonnen werden können. Silber ist unter den 8 Edelmetallen (6 Platinmetalle + Ag + Au) das häufigste.

1 Das Kupfer

i **Geschichtliches.** Kupfer, das schon den ältesten Kulturvölkern (seit ca. 5000 v. Chr.) bekannt war, hat seinen Namen von »aes cyprium« (lat.) = Erz aus Cypern, weil die auf Cypern vorkommenden Kupfererze schon im Altertum ausgebeutet wurden (Reduktion mit Holzkohle). Aus Cyprium wurde cuprum (lat.) = Kupfer, wovon sich das Symbol Cu für Kupfer ableitet. Um 3000 v. Chr. (Beginn der Bronzezeit) erkannte man in Indien, Mesopotamien und Griechenland die Verbesserung der Eigenschaften von Kupfer durch Zulegieren von Zinn (Bildung von Bronze).

---

[1] Da die Außenelektronen der Münzmetalle Cu, Ag, Au verglichen mit denen der Alkalimetalle K, Rb, Cs gleicher Periode (keine d-Elektronen in der zweitäußersten, keine f-Elektronen in der drittäußersten Hauptschale), aufgrund der größeren Kernladungszahl der Metalle und geringeren Elektronenabschirmung seitens der vorhandenen d- bzw. f-Elektronen fester gebunden sind, weisen Cu, Ag, Au neben höheren ersten Ionisierungsenergien und positiveren Normalpotentialen auch kleinere Metallatom- sowie Ionenradien, stärkere, auf s^1s^1-Wechselwirkungen zurückgehende Metallbindungen (d. h. höhere Schmelzpunkte, größere Härten), größere Pauling-Elektronegativitäten und höhere Kovalenzanteile der Bindungen (Folge: Unlöslichkeit der Chloride, Bromide, Iodide, Sulfide) als K, Rb, Cs auf. Da andererseits die d-Elektronen der zweitäußersten Schale der Münzmetalle leichter abionisierbar sind als die p-Elektronen der zweitäußersten Schale der Alkalimetalle gleicher Periode (vgl. Tafeln III, IV), treten erstere Elemente zum Unterschied von letzteren auch mit Oxidationsstufen >I auf. Vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 273.

Physiologisches. Kupfer ist in Form von Kupfer-Ionen für den Menschen, der ca. 3 mg pro kg enthält, essentiell (tägliche Cu-Aufnahme und -Abgabe insgesamt 3–5 mg; unter den Übergangsmetallen wird nur Eisen und Zink in noch größeren Mengen benötigt. Die Unfähigkeit zur Cu-Abgabe bezeichnet man als Wilsonsche Krankheit). Auch für höhere Tiere, für eine Reihe niederer Lebewesen und für viele Pflanzen wirkt kationisches (ein-, zwei- und in Ausnahmefällen sogar dreiwertiges) Kupfer essentiell (Kupfer-Metall wirkt dadurch physiologisch, dass es in saurer Lösung in Spuren Kupferverbindungen abgibt). Menschen und höhere Tiere benötigen Kupfer für den Aufbau von Kupferproteinen mit Enzymfunktion (Kupfermangel führt zur Anämie), Weichtiere und Krebse für den Aufbau von kupferhaltigem Hämocyanin als Atmungskatalysator (anstelle von Hämoglobin), Pflanzen für den Aufbau von kupferhaltigem Plastocyanin als Förderer der Chlorophyllbildung (Düngung mit Kupferverbindungen führt zu sattem Pflanzengrün). Vgl. hierzu auch S. 1706. Die löslichen Kupferverbindungen sind für den Menschen und andere höhere Organismen nur mäßig giftig (eine tägliche Aufnahme von 0.5 mg Kupfer pro kg ist für den Menschen unbedenklich) und wirken erst in größeren Dosen als Brechmittel (»Emetika«); auch kommt ihnen wohl ein gewisses mutagenes und carcinogenes Potential zu (MAK-Wert = 0.1 mg Rauch bzw. 1 mg Staub pro Kubikmeter). Dagegen stellen Kupferverbindungen für niedere Organismen (Algen, Kleinpilze, Bakterien) bereits in geringen Mengen ein starkes Gift dar. So sterben z. B. Bakterien und Fäulniserreger in Wasser, das sich in einem kupfernen Gefäß befindet, rasch ab. Daher halten sich auch Blumen in kupfernen Vasen besser als in gläsernen. In gleicher Weise wirkt eine in das Wasser gelegte blankgeriebene Kupfermünze günstig. An Kupfermünzen und Messinggriffen halten sich dementsprechend keine Bakterien. Andererseits tolerieren Thiobacillus-Arten, die u. a. zum Auslaugen kupferarmer Erze benutzt werden (»Bioleaching«), bis zu 50 g pro Liter Wasser.

1.1 Das Element Kupfer

Vorkommen

Kupfer findet sich als edles Metall ($E^\circ = +0.337\,V$) in kleineren Mengen gediegen in Nordamerika, Chile und Australien. Gebunden kommt es in der »Lithosphäre« entsprechend seinem metallischen Charakter nur kationisch, und zwar hauptsächlich in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten vor. Die wichtigsten sulfidischen Erze sind: »Kupferkies« (»Chalkopyrit«) $CuFeS_2$, »Buntkupfererz« (»Bornit«) Cu_5FeS_4, »Cubanit« $CuFe_2S_3$ und »Kupferglanz« (»Chalkosin«) Cu_2S. Unter den oxidischen Erzen sind namentlich das rote »Rotkupfererz« (»Cuprit«) Cu_2O, der schwarze »Tenorit« CuO, unter den CO_3^{2-} und Cl^--haltigen Erzen der grüne »Malachit« $Cu_2(OH)_2(CO_3)$ (= »$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$«), die blaue »Kupferlasur« (»Azurit«) $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$ (= »$2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$«) und der grasgrüne »Atacamit« $Cu_2(OH)_3Cl$ (= $Cu(OH)_2 \cdot Cu(OH)Cl$) zu nennen. Besonders reiche Lager von Kupfererzen finden sich in den USA, in Kanada, im asiatischen Russland, in Chile, im Kongogebiet und in Simbabwe. Das meiste in Deutschland gewonnene Kupfer stammt aus spanischen Kiesen, ein kleinerer Teil wird aus dem Mansfelder Kupferschiefer (südöstlich vom Harz) gewonnen.

In der »Biosphäre« kommt Kupfer in einem dem Blutfarbstoff ähnlich gebauten Komplex mit Cu statt Fe als Zentralmetall vor (z. B. im Blut einiger Schneckenarten und Krebse, wo es wie im Falle des Eisens im Hämoglobin von Säugetieren die Rolle der Sauerstoffübertragung im Organismus übernimmt). Von Interesse ist auch das Vorkommen des in Chile aufgefundenen Atacamits $Cu_2(OH)_3Cl$, dispergiert in einer Proteinmatrix im »Kiefer« des Meeresblutwurms Glycera dibranchiata, mit welchem er Opfer beißt und ihm Gift injiziert.

Isotope (vgl. Anh. III). Das in der Natur vorkommende Kupfer besteht aus den Isotopen $^{63}_{29}Cu$ (69.17%) und $^{65}_{29}Cu$ (30.83 %), die sich beide für NMR-spektroskopische Untersuchungen eignen. Die künstlichen Nuklide $^{64}_{29}Cu$ (β^-- und β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 12.9$ Stunden) und $^{67}_{29}Cu$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 30.83$ Stunden) werden als Tracer genutzt, ersteres Nuklid dient zudem in der Medizin.

Darstellung

Wichtige Rohstoffe zur Darstellung von Kupfer sind der weit verbreitete Kupferkies $Cu^{I}Fe^{III}S_2$ (34.6 Gew.-% Kupfer), der Buntkupferkies $Cu^{I}{}_5Fe^{III}S_4$ (63.3 Gew.-% Kupfer) und der Kupferglanz $Cu^{I}{}_2S$ (79.8 Gew.-% Kupfer). In Industrieländern wird Kupfer zudem aus Kupfer-, Messing-, Bronze- und Rotguss-Schrott zurückgewonnen sowie aus kupferhaltigen Aschen, Zwischenprodukten und sonstigem Abfallmaterial in Freiheit gesetzt.

Der Kupfergehalt der bergmännisch gewonnenen und zur Verhüttung kommenden kupferhaltigen Erze ist infolge des Begleitgesteins (»Gangart«) häufig sehr gering (0.4–2 Gew.-%). Durch »Flotation« (»Schwimmaufbereitung«) lassen sich die kupferarmen Gesteine aber meist in »angereicherte« Erze (»Kupferkonzentrate«) mit 20–30 Gew.-% Kupfer überführen. Hierzu wird das feinzerteilte Ausgangsmaterial mit viel Wasser und etwas Öl (speziell Holzteeröl) angerührt, wobei sich das vom Öl benetzte Kupfererz in der stark schäumenden Oberflächenschicht ansammelt, während die – im Vergleich zum Erz zwar spezifisch leichtere, aber von Wasser benetzbare – Gangart zu Boden sinkt. Nach dem Abpressen des Öls erhält man so ein konzentriertes Erz.

Die technische Gewinnung des Kupfers aus den eisenhaltigen Kupfersulfiderzen erfolgt hauptsächlich (zu 75–80 %) auf trockenem Wege durch das schmelzmetallurgische Verfahren (»pyrometallurgische Verf.«). Hierbei macht man sich den Sachverhalt zu Nutze, dass die Einwirkung von Sauerstoff auf die Kupfereisensulfide bei erhöhter Temperatur (»Röstung«) zunächst nur zu Eisenoxiden führt, welche mit Quarz SiO_2 Eisensilicat-Schlacken bilden, die sich in flüssigem Zustande nicht mit flüssigem Kupfersulfid mischen und infolgedessen abgetrennt werden können. Durch »Röstreaktion« setzt man dann aus dem verbleibenden Kupfer(I)-sulfid bei erhöhter Temperatur metallisches »Rohkupfer« in Freiheit:

$$3\,Cu_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 6\,Cu + 3\,SO_2 + 652.3\,kJ.$$

Aus kupferarmen Erzen und Abfallmaterialien (z. B. den bei der Schwefelsäurefabrikation anfallenden kupferhaltigen Pyritabbränden), deren Kupfergehalt durch Flotation nicht erhöht werden kann, wird das Kupfer zweckmäßig auf nassem Wege nach dem hydrometallurgischen Verfahren gewonnen, indem man aus diesen Ausgangsmaterialien – nötigenfalls nach vorherigem Rösten – das Kupfer durch »Auslaugen« herauslöst. So führt die Behandlung von Cu_2S-haltigen Materialien mit schwefelsaurem Eisen(III)-sulfat gemäß $Cu_2S + 2\,Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow 2\,CuSO_4 + 4\,FeSO_4 + \frac{1}{8}\,S_8$ zu Lösungen von Kupfer(II)-sulfat (Lösedauer je nach Zerteilungsgrad der Ausgangsmaterialien Stunden bis Jahre), aus denen man metallisches Kupfer elektrolytisch an der Kupferkathode abscheidet (»Gewinnungselektrolyse«: $Cu^{2+} + 2\,e^- \longrightarrow Cu$); an der Pb-, (Pb,Ag,Sb)- oder (Cu,Si)-Anode wird gegebenenfalls das $Fe_2(SO_4)_3$ oder H_2SO_4 regeneriert: $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$; $SO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^-$. Man kann das Kupfer auch durch Zugabe von Eisenschrott ausfällen (»Zementieren«: $Cu^{2+} + Fe \longrightarrow Cu + Fe^{2+}$). Das entstehende Kupfer heißt in letzterem Falle »Zementkupfer«.

Nachfolgend sei auf Einzelheiten der schmelzmetallurgischen Gewinnung von »Rohkupfer« sowie auf dessen Überführung in »Reinkupfer« näher eingegangen.

Gewinnung von Kupferstein. Die Aufarbeitung der Kupferkonzentrate (20–30 Gew-% Cu) erfolgt in der Weise, dass man diese in einer ersten Stufe zur Beseitigung eines Teils des eisengebundenen Schwefels in »Röstöfen« (z. B. Wirbelschichtöfen, S. 655) bei 700–800 °C mit Sauerstoff umsetzt (»Röstprozess«). Anschließend verschmilzt man in einer zweiten Stufe das so erhaltene, zur Hauptsache aus Cu_2S, FeS und Fe_3O_4 bestehende »Röstgut« (»Rohstein«) zwecks Beseitigung des Eisenoxids in 1.5 m tiefen, 3–10 m breiten und 9 m hohen »Wassermantel-Schachtöfen« mit Koks und kieselsäurehaltigen Zuschlägen bei 1200–1500 °C unter Sauerstoffzutritt (»Schmelzprozess«). Die Verbrennung des Kokses durch den von unten in den Ofen strömenden Sauerstoff liefert hierbei die zum Schmelzen des Röstguts benötigte Wärme und das zur Überführung des Eisen(II,III)-oxids Fe_3O_4 in – verschlackbares – Eisen(II)-oxid FeO benötigte

Kohlenmonoxid (bezüglich Einzelheiten vgl. Eisendarstellung, S. 1936):

$$6\,CuFeS_2 + 13\,O_2 \longrightarrow 3\,Cu_2S + 2\,Fe_3O_4 + 9\,SO_2, \quad \text{(Rösten)}$$

$$2\,Fe_3O_4 + 2\,CO + 3\,SiO_2 \longrightarrow 3\,Fe_2SiO_4 + 2\,CO_2. \quad \text{(Schmelzen)}$$

Das unter Entwicklung von Kohlenoxiden (»Gichtgas«) gebildete flüssige Reaktionsgemisch fließt durch Öffnungen in Vorherde, wo es sich in spezifisch leichtere Eisensilicatschlacke (Dichte = 3.0–3.5 g cm^{-3} und spezifisch schwereren Kupferstein (Cu_2S+ variable Mengen FeS; mit insgesamt 30–70 Gew.-% Cu; Dichte = 4–6 g cm^{-3}) auftrennt. Die Schlacke fließt über und kann bei geeigneter Zusammensetzung als Schotter für Bahn- und Wegebauten oder zur Herstellung von Pflastersteinen großer Härte und Festigkeit verwendet werden. Der Kupferstein wird von Zeit zu Zeit am Boden abgestochen.

Man verwendet für den Schmelzprozess auch »Flammöfen«, in welchen der Brennstoff (Koks, Öl, Gas) getrennt von der Beschickung verbrannt wird, und »Elektroöfen«, in welchen die Wärme durch Stromdurchgang durch die Beschickung erzeugt wird; der Koks wirkt hierbei als Reduktionsmittel für Fe_3O_4. Auch lässt sich der Röst- und Schmelzprozess in geeigneten Reaktoren kombinieren.

Gewinnung von Rohkupfer. Der flüssige Kupferstein wird in einen mit Magnesiasteinen ausgefütterten »Konverter« von 9 m Länge und 4 m Durchmesser (vgl. Eisenerzeugung) eingegossen, worauf man zwecks Beseitigung des Eisensulfids und Entschwefelung des Kupfersulfids Luft von der Seite her durch 40–50 Winddüsen in die 1150–1250 °C heiße Steinschmelze einbläst (»Verblaserösten«). In der ersten Stufe des Verblasens (»Schlackenblasen«) wird das Eisensulfid FeS des Kupfersteins zum Oxid FeO abgeröstet (22.1), welches mit zugeschlagenem Quarz verschlackt (22.2):

$$FeS + 1.5\,O_2 \longrightarrow FeO + SO_2 + 468.5\,kJ, \quad \text{(Schlackenblasen)} \qquad (22.1)$$

$$2\,FeO + SiO_2 \longrightarrow Fe_2SiO_4. \qquad (22.2)$$

Nach 40–60 Minuten ist die Verschlackung beendet, worauf man die Schlacke abgießt. Sie enthält einige Prozente Kupfer und wird beim Rohsteinschmelzen wieder zugeschlagen. In der zweiten Stufe des Verblasens (»Garblasen«) wird das verbliebene geschmolzene Kupfersulfid Cu_2S (»Sparstein«) teilweise (zwei Drittel) in Kupferoxid Cu_2O umgewandelt (22.3), welches sich mit unverändertem Kupfersulfid (restliches Drittel) unter Bildung von metallischem Kupfer umsetzt (22.4):

$$2\,Cu_2S + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,Cu_2O + 2\,SO_2 + 768.3\,kJ, \quad \text{(Garblasen)} \qquad (22.3)$$

$$116.0\,kJ + Cu_2S + 2\,Cu_2O \longrightarrow 6\,Cu + SO_2. \qquad (22.4)$$

Die Reaktionen (22.1) und (22.3) liefern die Wärme für die beiden Stufen des Blaseprozesses; zu Beginn des Verblasens muss der Konverter stark angewärmt werden. Das durch das »Röstreaktionsverfahren« ((22.3) und (22.4)) erhaltene Konvertkupfer heißt Rohkupfer (»Schwarzkupfer«, »Blasenkupfer«, »Blisterkupfer«; 94–97 Gew.-% Cu).

Reinigung (»Raffination«) von Rohkupfer. Zur Befreiung von Beimengungen aus Zinn, Blei, Arsen, Antimon, Bismut, Eisen, Cobalt, Nickel, Schwefel, Tellur sowie gegebenenfalls aus den Edelmetallen Silber, Gold und Platin wird das Rohkupfer (Entsprechendes gilt für Zementkupfer) zunächst einer schmelzmetallurgischen dann einer elektrolytischen Raffination unterworfen.

Die schmelzmetallurgische Raffination besteht aus einem zuerst oxidierenden und dann reduzierenden Schmelzen. Znächst wird in das in kleinen Flammöfen zusammen mit schlackenbildenden Zuschlägen bei 1200 °C geschmolzene Rohkupfer Luft eingeblasen, wobei sich Zink, Blei, Arsen sowie Antimon teilweise als Oxide verflüchtigen und teilweise – zusammen mit Zinn-, Eisen-, Cobalt- sowie Nickeloxid – verschlacken. Nach einigen Stunden wirkt entstandenes Kupferoxid auf noch vorhandenes Kupfersulfid gemäß (22.4) unter SO_2-Entwicklung

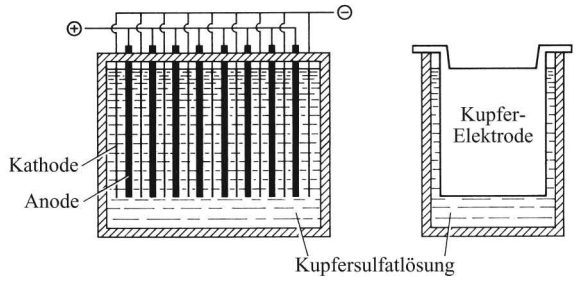


Abb. 22.1 Elektrolytische Kupfer-Raffination.

ein. Zur Beseitigung von noch vorhandenem Kupferoxid sowie von überschüssigem Sauerstoff wird – nach Abtrennung von flüssiger Schlacke und gasförmigem Schwefeldioxid – anschließend mit Erdgas reduziert. Das so erhaltene »Garkupfer« (»Anodenkupfer«; s. unten) besteht zu 99 % und mehr aus Kupfer und enthält noch die gesamten Edelmetalle.

Zur elektrolytischen Raffination gießt man das Garkupfer in die Form großer, 3 cm dicker Anodenplatten, welche man in einer als Elektrolyt dienenden schwefelsauren Kupfersulfatlösung in der aus Abb. 22.1 ersichtlichen Weise mit Kathodenplatten aus Feinkupferblech zusammenschaltet. Beim Einschalten des Stromes (wenige Zehntel Volt Spannung, Stromdichte 150–240 $A\,m^{-2}$, Energieverbrauch 0.20–0.25 $kW\,h^{-1}$ je kg Kupfer) geht Kupfer an der Anode hauptsächlich in Form von Cu^{2+}, untergeordnet in Form von Cu^{+}, in Lösung, während sich an der Kathode aus der Kupfersulfatlösung reines Kupfer (»Reinkupfer«, »Elektrolytkupfer«, »Kathodenkupfer«; Reinheit 99.95 %) als hochroter, dichter Niederschlag, der zu Platten verschmolzen wird, abscheidet:

$$\begin{aligned} Cu_{gar} &\longrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^- \quad \text{(Anode)} \\ 2\,e^- + Cu^{2+} &\longrightarrow Cu_{rein} \quad \text{(Kathode)} \\ \hline Cu_{gar} &\longrightarrow Cu_{rein}\,. \end{aligned}$$

Von den Beimengungen gehen die unedleren Metalle (wie Eisen, Nickel, Cobalt, Zink), die ein negativeres Potential als Kupfer besitzen, mit dem Kupfer anodisch in Lösung, ohne sich mit ihm kathodisch abzuscheiden, während die edleren Metalle (Silber, Gold, Platin), die ein positiveres Potential als Kupfer aufweisen, als Staub von der sich auflösenden Anode abfallen und mit anderen festen Abfallstoffen (z. B. dem durch Disproportionierung gemäß $2\,Cu^{+} \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$ gebildeten elementaren Kupfer) den »Anodenschlamm« bilden, der als Ausgangsmaterial zur Gewinnung der enthaltenen Edelmetalle dient (vgl. S. 1832, 1726) und sich nicht mehr am elektrolytischen Vorgang beteiligt. Der Erlös für die Edelmetalle ist ein wesentlicher Aktivposten für die Kosten der Kupferraffination.

Physikalische Eigenschaften

Festes Kupfer stellt ein hellrotes[2], verhältnismäßig weiches, aber sehr zähes, schmiedbares und dehnbares Metall dar, welches sich zu sehr feinem Draht ausziehen und zu äußerst dünnen, grün durchscheinenden Blättchen ausschlagen lässt. Es kristallisiert wie viele andere Metalle in kubisch-dichtester Packung (»Cu-Typ«) und besitzt nach dem Silber die beste elektrische Leitfähigkeit unter allen Metallen (bei 18 °C $5.959 \times 10^5\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$, also rund 60 mal größer als bei Quecksilber). Die Dichte beträgt 8.92 $g\,cm^{-3}$, der Schmelzpunkt 1083.4 °C, der Siedepunkt

[2] Kupfer gehört neben Gold und (extrem reinem) Cäsium, Calcium, Strontium und Barium zu den »farbigen« Metallen. Diese reflektieren das sichtbare Spektrum nicht vollständig, sondern absorbieren im grünen und teilweise im blauen Bereich.

2595 °C. Kupferdampf enthält oberhalb des Siedepunktes Dimere Cu_2 (Dissoziationsenergie: 194 kJ mol^{-1}). Bezüglich weiterer Eigenschaften des Kupfers vgl. Tafel IV.

Feste Kupfer-Silber-, Kupfer-Gold- bzw. auch Silber-Gold-Lösungen existieren für jedes Mischungsverhältnis von Cu/Ag, Cu/Au, Ag/Au. In ihnen sind mehr oder weniger Atome von Kupfer, Silber oder Gold (jeweils kubisch-dichteste Atompackung) durch Atome eines homologen Elements in ungeordneter Weise (bei hohen Temperaturen) bzw. geordneter Weise (bei niedrigen Temperaturen) substituiert (»substitutielle feste Lösungen«; vgl. hierzu »interstitielle feste Lösungen«, S. 308). Abb. 22.2 veranschaulicht die unterhalb 400 °C aufgefundene geordnete »CuCu«- bzw. »Cu_3Au-Struktur«.

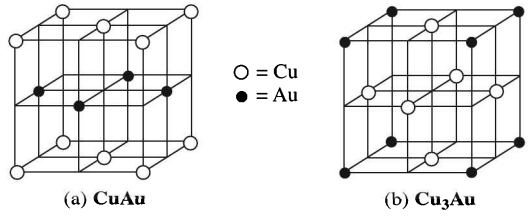


Abb. 22.2 Geordnete substitutielle feste Lösungen CuAu (a) und Cu_3Au (b).

Substitutielle feste Lösungen bilden sich in der Regel aus Metallen der I. und II. Haupt- und Nebengruppe, Metallen der Nebengruppen sowie Metallen der gleichen Gruppe des Periodensystems (z. B. K/Rb, Ag/Au, Cu/Au, Mo/W, Ni/Pd). Ist der Atomradienunterschied der Legierungsmetallatome größer als 15 %, besteht keine volle Mischbarkeit der beiden Metallsorten. In letzteren Fällen lässt sich darüber hinaus das mehr Elektronen liefernde Metall weitgehender in dem weniger Elektronen liefernden Metall lösen als umgekehrt (z. B. maximal 37.8 % bzw. 38.4 % Zn in Ag bzw. Cu und maximal 6.3 % Ag bzw. 2.3 % Cu in Zn).

Chemische Eigenschaften

An der Luft oxidiert sich Kupfer oberflächlich langsam zu rotem Kupfer(I)-oxid Cu_2O, das an der Oberfläche fest haftet und dem Kupfer die bekannte rote Kupferfarbe verleiht (die also gar nicht die eigentliche Farbe des – hellroten – Metalls selbst ist). Bei Gegenwart von Kohlendioxid (in Städten), von Schwefeldioxid (in Industrienähe) oder von chloridhaltigen Sprühnebeln (an der Küste) bildet sich auf dem Kupfer allmählich ein Überzug von grünem basischem Carbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, basischem Sulfat $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$ oder basischem Chlorid $CuCl_2 \cdot 3\,Cu(OH)_2$, den man als »Patina« bezeichnet und der das darunterliegende Metall vor weiterer Zerstörung schützt.

Seiner Stellung in der Spannungsreihe entsprechend (E° für Cu/Cu^{2+} +0.340, für Cu/Cu^+ +0.521 und für Cu^+/Cu^{2+} +0.159 V; vgl. Anh. VI) wird das Halbedelmetall Kupfer (ohne Wasserstoffentwicklung) nur von oxidierenden Säuren (zum Beispiel Salpetersäure; $E^\circ = +0.959$ V), nicht dagegen – bei Abwesenheit von Sauerstoff – von nichtoxidierenden Säuren (z. B. Schwefelsäure; $E^\circ = \pm\, 0$ V) gelöst und aus seinen Salzlösungen durch unedlere Metalle wie Eisen, Magnesium abgeschieden (»Zementation«). In Lösungen, die Kupferkomplexe (z. B. $Cu(NH_3)_2^+$ oder $Cu(CN)_2^-$) oder schwerlösliche Kupferverbindungen (z. B. Cu_2O oder Cu_2S) zu bilden vermögen (Herabsetzung der Kupferionen-Konzentration) ist Kupfer wesentlich unedler und daher bei Anwesenheit von Sauerstoff löslich (E° für $Cu/Cu(NH_3)_2^+$ −0.100, für $Cu/Cu(CN)_2^-$ −0.44, für Cu/Cu_2O −0.358, für Cu/Cu_2S −0.89 V).

Verwendung, Legierungen

Das Kupfermetall (Weltjahresproduktion: einige zig Megatonnen; ca. $\frac{1}{3}$ aus Altmetall) dient wegen seiner ausgezeichneten »elektrischen Leitfähigkeit« zur Herstellung elektrischer Leitungen,

wegen seiner »Oxidationsbeständigkeit« zu Dachbedeckungen und wegen seiner »Wärmeleitfähigkeit« zur Herstellung von Koch- oder Kühlgeräten (z. B. Kochgeschirr, Heizrohre, Kühlschlangen, Braupfannen, Wärmeaustauscher). Die leichte »Polierfähigkeit« wurde schon frühzeitig in der Drucktechnik für so genannte »Kupferstiche« genutzt, Kupfer- (bzw. Messing- oder Bronze-)Flitter von wenigen Milli- oder Mikrometern Durchmesser werden in Lacken, Druckfarben oder Kunststoffen als Metalleffektpigmente eingesetzt.

Kupfer findet darüber hinaus in ausgedehntem Maße zur Herstellung von Legierungen Verwendung. Unter ihnen bezeichnet man solche mit Zink (und gegebenenfalls zusätzlichen anderen Metallen) als Messing, solche mit weniger als 40 % Zinn bzw. anderen Metallen außer Zink (z. B. Pb, Al, Ni) als Bronzen.

Die Kupfer-Zink-Legierungen (»Messing«) unterteilt man je nach dem Zinkgehalt in Rot-, Gelb- und Weißmessing (vgl. Hume-Rothery-Phasen, S. 1655). Das rötlich-goldähnliche »Rotmessing« (»Tombak«) enthält bis zu 20 % Zink und ist sehr dehnbar, sodass man es zu feinsten Blättchen (»Blattkupfer«, »unechtes Blattgold«, »Bronzefarbe«) aushämmern kann. Vergoldet ist es unter dem Namen »Talmi« bekannt. Das »Gelbmessing« enthält 20–40 % Zink und dient besonders zur Fertigung von Maschinenteilen. Das blaßgelbe »Weißmessing« enthält bis zu 80 % Zink, ist spröde und kann wegen dieser Sprödigkeit nur gegossen werden. Eine Legierung von 45–67 % Cu, 12–38 % Zn und 10–26 % Ni wird als »Nickelmessing« bzw. »Neusilber« (versilbert: »Alpaka«, »Argentan«) bezeichnet.

Die Kupfer-Zinn-Legierungen (»Zinnbronzen«, »Bronzen« im engeren Sinne) sind seit ältesten Zeiten bekannt (»Bronzezeit«). So besteht z. B. die für besonders zähfeste Maschinenteile (z. B. Achsenlager) verwendete »Phosphorbronze« aus 92.5 % Cu, 7 % Sn und 0.5 % Phosphor, welcher die Oxidbildung beim Guß verhindert und so die Dichtigkeit und Festigkeit erhöht. Ähnliche Zusammensetzung besaß die bis zur Einführung der Gußstahlrohre für Kanonenläufe verwendete »Kanonenbronze« (»Geschützbronze«). Eine mechanisch besonders widerstandsfähige Bronze (»Siliciumbronze«) erhält man durch Zusatz von 1–2 % Silicium, welches die elektrische Leitfähigkeit wenig verändert, das Material aber besonders fest, hart und widerstandsfähig macht, sodass es z. B. für die Herstellung der Oberleitungsdrähte und Schleifkontakte der Straßenbahnen geeignet ist. Die zum Glockenguss dienende »Glockenbronze« besteht aus 75–80 % Kupfer und 25–20 % Zinn. Die modernen Kunstbronzen (»Statuenbronze«) enthalten außer bis zu 10 % Zinn zwecks Erhöhung der Gießbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit noch etwas Zink und Blei. Die früheren deutschen Kupfermünzen enthielten 95 % Cu, 4 % Sn und 1 % Zn.

Die Kupfer-Blei-Legierungen (»Bleibronzen«; bis zu 28 % Pb) dienen als Verbund- und Formenguss sowie als Gleitwerkstoffe (z. B. Lagermetall für Eisenbahnachsen mit 78 % Cu, 7 % Sn, 15 % Pb).

Die Kupfer-Aluminium-Legierungen (»Aluminiumbronzen« mit 5–12 % Al) besitzen goldähnliche Farbe und Glanz, sind im Vergleich zum Kupfer zäher, härter und schmelzbarer und dienen wegen ihrer großen Festigkeit und Elastizität z. B. zur Herstellung von Waagebalken und Uhrfedern. Weiterhin bestanden früher die deutschen 5- und 10-Pfennigstücke aus Kupfer (91.5 %) und Aluminium (8.5 %).

Unter den Kupfer-Nickel-Legierungen (»Nickelbronzen«) ist auf das »Konstantan« (54 % Cu, 45 % Ni, 1 % Mn) hinzuweisen, dessen elektrischer Widerstand fast unabhängig von der Temperatur ist, was ihm seinen Namen gegeben hat. Die früheren deutschen Nickelmünzen enthielten 75 % Cu und 25 % Ni. Eine weitere wichtige Nickelbronze ist das fluorbeständige »Monelmetall« (bis zu 67 % Ni einschließlich Co) sowie das oben erwähnte Neusilber.

Kupfer in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt das Kupfer mit den Oxidationsstufen +I (z. B. CuH, CuCl, Cu_2O) und vor allem +II auf (z. B. CuF_2, CuO). Doch sind auch Verbindungen mit der

Oxidationsstufe 0 (z. B. $Cu_2(CO)_6$, nur bei tiefen Temperaturen metastabil), +III (z. B. CuF_6^{3-} und +IV (z. B. CuF_6^{2-}) bekannt.

Das farblose, diamagnetische, mit Ni isoelektronische Ion Cu^+ disproportioniert in wässriger Lösung infolge der im Vergleich zum Cu^+-Ion weit höheren Hydratationsenergie des in Wasser hellblauen[3], paramagnetischen, mit Co isoelektronischen Ions Cu^{2+} ($\Delta H_{Hydr.} = 582$ bzw. 2100 kJ mol^{-1}) gemäß $2\,Cu_{aq}^+ \rightleftharpoons Cu + Cu_{aq}^{2+}$ in Cu und Cu^{2+}, der stabilsten Wertigkeitsstufe des Kupfers in Wasser ($K = [Cu^{2+}]/[Cu^+]^2 \approx 10^6$)[4]. Dieser Sachverhalt folgt in einfacher Weise aus nachfolgenden Potentialdiagrammen der Oxidationsstufen + III, + II, + I und 0 des Kupfers für die pH" Werte 0 und 14, wonach sich Cu^+ in saurer (und neutraler) wässriger Lösung in Cu und Cu^{2+} disproportionieren muss, während Cu^{2+} in diesem Medium nicht in Cu (bzw. Cu^+) und Cu^{3+} übergehen kann (s. Abb. 22.3).

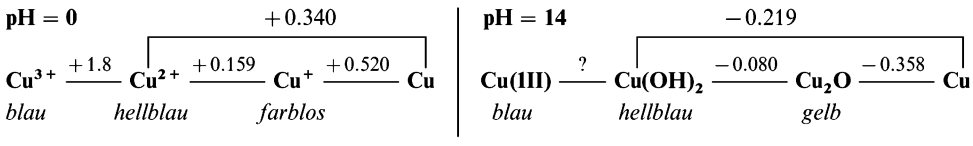


Abb. 22.3

Nur in solchen Fällen, in welchen Cu^+ mit anwesenden geladenen oder ungeladenen Liganden Kupfer(I)-Salze oder -Komplexe wie CuCl, CuBr, CuI, CuCN oder $Cu(NH_3)_2^+$, $Cu(CN)_2^-$ bildet, die unlöslicher als entsprechende Kupfer(II)-Salze oder stabiler als analog zusammengesetzte Kupfer(II)-Komplexe sind, stellt einwertiges Kupfer in Wasser die stabilste Oxidationsstufe dar (vgl. Tab. 22.1).

Cu^{2+}	+0.537	CuCl	+0.137	Cu	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	+0.10	$Cu(NH_3)_2^+$	−0.100	Cu
Cu^{2+}	+0.641	CuBr	+0.033	Cu	$Cu(CN)_4^{2-}$	+0.12	$Cu(CN)_2^-$	−0.44	Cu
Cu^{2+}	+0.859	CuI	−0.185	Cu					

Tab. 22.1

Demgemäß entsteht etwa CuI bei Zugabe von Iodid zu einer Cu^{2+}-Salzlösung ($Cu^{2+} + 2\,I^- \longrightarrow CuI + \frac{1}{2}\,I_2$) bzw. $Cu(NH_3)_2^+$ aus $Cu(NH_3)_4^{2+}$ in Anwesenheit von Kupfer ($Cu + Cu(NH_3)_4^{2+} \longrightarrow 2\,Cu(NH_3)_2^+$). Auch sind natürlich Cu(I)-Salze wie Cu_2SO_4 bei Ausschluss von Wasser existenzfähig.

Ersichtlicherweise stabilisieren mittelweiche bis weiche Lewis-Basen das Kupfer(I)-Ion, das unter den Kupferionen die weichste Lewis-Säure darstellt (S. 275). Das als Lewis-Säure härtere Kupfer(II)-Ion bzw. noch härtere Kupfer(III)-Ion (S. 276) vereinigt sich lieber mit weniger weich wirkenden Liganden, wobei die Komplexstabilität durch Nutzung des Chelat-Effekts (S. 1567)

---

[3] Das in Abhängigkeit von Liganden farblose, blaue bis grüne Cu^{2+}-Ion (d^9) liefert im sichtbaren Bereich meist eine (asymmetrische) Absorptionsbande mit einem Wellenzahlenmaximum zwischen 11 000–16 000 cm^{-1} (vgl. Ligandenfeld-Theorie; S. 1592). In entsprechender Weise ist die Farbe des Ag^{2+}- bzw. Au^{2+}-Ions ligandenabhängig. Das Cu^+-Ion ist entsprechend seiner d^{10}-Elektronen-Konfiguration demgegenüber farblos, falls es keine leicht polarisierbaren Liganden wie S^{2-} koordiniert. Analog verhält sich Ag^+ und Au^+.

[4] Der exotherme Charakter der Disproportionierung gilt nur für die wässerige Lösung. Im Gaszustand ist beispielsweise die Disproportionierung $2\,Cu^+ \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$ wegen der hohen 2. Ionisierungsenergie des Kupfers mit 1214 kJ endotherm. Auch bilden sich in Acetonitril CH_3CN als Solvens, in welchem die wasserunlöslichen Kupferhalogenide CuX (X = Cl, Br, I) gut löslich sind, stabile Kupfer(I)-Lösungen, da die beim Übergang von Cu^+ (solv.) nach Cu^{2+} (solv.) freiwerdende Solvatationsenthalpie nicht zur Verschiebung des Gleichgewichtes $2\,Cu^+ \rightleftharpoons Cu + Cu^{2+}$ nach rechts ausreicht. Da andererseits $H_2NCH_2CH_2NH_2$ (en) beständigere Komplexe mit Cu^{2+} als mit Cu^+ bildet, disproportionieren die Halogenide CuX in Anwesenheit von en, z. B. $2\,CuCl + 2\,en \longrightarrow Cu(en)_2^{2+} + Cu + 2\,Cl^-$ ($K \approx 10^5$).

weiter erhöht werden kann. So ist zwar in wässriger NH_3-Lösung Cu^+ stabiler als Cu^{2+}, in wässriger $H_2NCH_2CH_2NH_2$-Lösung aber Cu^+ instabiler als Cu^{2+}.

Als Koordinationszahl betätigt Kupfer(I) hauptsächlich vier (tetraedrisch in $Cu(CN)_4^{3-}$, $Cu(py)_4^+$), daneben drei (trigonal-planar in $Cu(CN)_3^{2-}$) sowie zwei (linear in $CuCl_2^-$, Cu_2O). Die kovalenten Cu(I)-Verbindungen Cu−X, in denen das Kupferatom nur eine Zweierschale besäße, suchen durch Anlagerung von Donoren im Zuge einer Polymerisation oder Adduktbildung maximal 8 Außenelektronen, d. h. die Edelgasschale des Kryptons zu erreichen, wie etwa die farblosen Zinkblende-analogen Halogenide $(CuX)_x$ oder die farblosen Komplexe $Cu(CN)_4^{3-}$, $Cu(NH_3)_4^+$ oder $CuCl(CO)(H_2O)_2$ zeigen, in denen Cu(I) die Koordinationszahl 4 hat. Doch kommen – wie erwähnt – auch die niedrigeren Koordinationszahlen 2 und 3 vor. Kupfer(II) betätigt insbesondere die Koordinationszahlen vier (tetraedrisch in Cs_2CuCl_4, quadratisch-planar in $(NH_4)_2CuCl_4$, CuO) bzw. sechs (s. unten), daneben fünf (z. B. trigonal-bipyramidal in $CuI(bipy)_2^+$) und größer sechs. In dem in Wasser vorliegenden $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$-Ion besetzen 4 der 6 H_2O-Moleküle um das Cu^{2+}-Ion die Ecken eines Quadrats, die verbleibenden zwei weiteren H_2O-Moleküle sind ober- und unterhalb der quadratischen Ebene – in größerem Abstand und schwächer – unter Ergänzung des Quadrats zum tetragonal verzerrten Oktaeder gebunden. Auch in anderen koordinativ 4-zähligen Komplexen wie $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ oder dem Chelatkomplex mit Acetylaceton $MeC(O)CH_2C(O)Me$ weist das zentrale Cu^{2+}-Ion eine quadratisch planare Anordnung auf, die durch zwei zusätzliche schwache Ligandenbeziehungen zur verzerrt oktaedrischen Anordnung ergänzt wird. Diese Verzerrung symmetrischer Strukturen ist eine Folge des Jahn-Teller-Effekts (S. 1608), wonach Cu(II)-Verbindungen (paramagnetisch; μ_{mag} 1.7–2.2 BM) meist ein gestrecktes, gelegentlich aber auch ein gestauchtes Liganden-Oktaeder anstreben (4 + 2 bzw. 2 + 4 Koordination; letzterer Fall liegt etwa in $K^+Al^{3+}CuF_6^{4-}$ oder in $2\,K^+CuF_4^{2-}$ vor). Kupfer(III) existiert mit den Koordinationszahlen vier (quadratisch-planar in $Cu(IO_6H)_2^{5-}$) und sechs (oktaedrisch in CuF_6^{3-}).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Kupferionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Kupfergruppe S. 1544f, 1729 sowie Anm.[1].

1.2 Verbindungen des Kupfers

1.2.1 Kupfer(I)-Verbindungen (d^{10})

Wasserstoffverbindungen

Ein polymeres Kupfer(I)-hydrid CuH (»Wurtzit Struktur«) bildet sich durch Reduktion von Kupfer(II)-sulfat in Wasser mit Phosphinsäure (S. 905): $2\,Cu^{2+} + 3\,H_3PO_2 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,CuH + 3\,H_3PO_3 + 4\,H^+$ als braunroter, mit Cu und Cu_2O verunreinigter, beim Erhitzen in Kupfer und Wasserstoff zerfallender Niederschlag. Darüber hinaus entsteht es in Form einer blutroten Lösung aus CuI und $LiAlH_4$ in Ether/Pyridin. Durch Zusatz von viel Ether lässt es sich hieraus als rotbraunes, mit Pyridin, LiI und CuI verunreinigtes Pulver fällen. Es dient als Reduktionsmittel, z. B. CuH + PhCOCl ⟶ CuCl + PhCHO.

Unter den Addukten von CuH[5] bildet sich das Phosphan-Addukt Ph_3CuH durch Reduktion der Komplexverbindung Ph_3PCuCl mit $Na[HB(OMe)_3]$ in Dimethylformamid. Es ist zum Unterschied vom tetrameren Ausgangsprodukt $[Ph_3PCuCl]_4$ (tetraedrische Anordnung von Cu(I), keine CuCu-Bindungen) hexamer: $[Ph_3PCuH]_6$ (verzerrt-oktaedrische Anordnung von Cu(I) zu ei-

[5] Man kennt auch niedrigwertige Kupferverbindungen wie diamagnetisches »Tetrakis(triphenylphosphan)-dikupfer(0)« $(Ph_3P)_2CuCu(PPh_3)_2$ (Smp. 160 °C; gewinnbar durch Reduktion von $(Ph_3P)_3CuCl$ mit Hydrazin). Es geht beim Erhitzen in »Tetrakis(triphenylphosphan)-kupfer(0)« $(Ph_3PCu)_4$ (Smp. 225 °C) über. Durch Tieftemperaturkondensation lässt sich aus gasförmigem Kupfer und Kohlenmonoxid unterhalb 10 K paramagnetisches »Kupfer(0)-tricarbonyl« $Cu(CO)_3$ erzeugen, das sich bei 30 K zu diamagnetischem »Dikupfer(0)-hexacarbonyl« $Cu_2(CO)_6$ dimerisiert und bei noch höheren Temperaturen in Kupfer und Kohlenmonoxid zerfällt (Näheres vgl. Kap. XXXII).

Tab. 22.2 Halogenide, Oxide und Sulfide des Kupfers (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ mol^{-1}).[a]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Cu(I)	CuF Nur in der Gasphase nachgewiesen	CuCl, farbl. 430/1490 °C ΔH_f −137 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	CuBr, farbl. 504/1345 °C ΔH_f −105 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	CuI, farbl. 606/1290 °C ΔH_f −67.8 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	Cu_2O, gelb 1235/1800 °C/Z ΔH_f −169 kJ Cu_2O-Strukt., KZ = 2	Cu_2S, schwarz Smp. 1127 °C ΔH_f −79.5 kJ
Cu(II)	CuF_2, farbl. Smp. 785 °C ΔH_f −543 kJ Rutil,[b], KZ = 6	$CuCl_2$, braun Smp. 785 °C ΔH_f −220 kJ CdI_2-Strukt.[b], KZ = 6	$CuBr_2$, schwarz 498/900 °C ΔH_f −142 kJ CdI_2-Strukt.[b], KZ = 6	CuI_2 Zerfall in CuI + I_2	CuO, schwarz Smp. 1326 °C ΔH_f −157 kJ CuO-Strukt., KZ = 4	CuS, schwarz[c] Smp. 200 °C ΔH_f −53.2 kJ $Cu^I_2Cu^{II}S(S_2)$ $KZ_{Cu^I/Cu^{II}} = 4/6$

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1699).
b Jahn-Teller-verzerrt.
c Man kennt auch $CuS_2 = Cu^{II}(S_2)$ mit NaCl-Struktur (KZ = 6).

nem Kupfer-Atomcluster mit schwachen CuCu-Bindungen; vgl. Abb. 22.4a und c). Das Hydrid-Addukt CuH_4^{3-} bildet sich beim Aufdrücken von Wasserstoff H_2 auf eine Ba/Cu-Legierung. Bezüglich der Boran-Addukte $CuBH_4$ sowie $(Ph_3P)CuBH_4$ und $(Ph_3P)_2CuBH_4$ vgl. S. 1248, 2067.

Eine Bildung von Kupferhydrid aus den Elementen, d. h. aus metallischem Kupfer und Wasserstoffmolekülen oder -atomen erfolgt nicht. Allerdings vermag molekularer Wasserstoff oberhalb 450 °C durch sauerstofffreies Kupfer zu diffundieren. Gasförmiges Kupfer setzt sich demgegenüber mit Wasserstoff zu gasförmigem monomerem »Kupfer(I)-hydrid« CuH um (CuH-Abstand 1.463 Å; CuH-Dissoziationsenergie 281 kJ mol^{-1}). In analoger Weise lässt sich von Silber und Gold, die keine festen Hydride bilden, ein monomeres »Silber(I)-hydrid« AgH (r_{AgH} = 1.618 Å; DE = 226 kJ mol^{-1}) und ein monomeres »Gold(I)-hydrid« AuH (r_{AuH} = 1.524 Å; DE = 301 kJ mol^{-1}) in der Gasphase erzeugen.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 22.2 und S. 2074). Unter den Kupfer(I)-halogeniden entsteht das Kupfer(I)-chlorid CuCl (Tab. 22.2) beim Erwärmen von Kupfer(II)-chlorid und metallischem Kupfer ($CuCl_2 + Cu \longrightarrow 2\,CuCl$) in konzentrierter Salzsäure als komplexe Säure $H[CuCl_2]$. Beim Verdünnen der Lösung zerfällt diese Säure unter Abspaltung von Salzsäure und Bildung eines weißen, schwerlöslichen ($L_{CuCl} = 1.0 \times 10^{-6}$) Niederschlags von CuCl, der bei 178 °C tiefblau wird und bei 422 °C unter Bildung einer tiefgrünen Flüssigkeit schmilzt. Im trockenen Zustand ist die Verbindung an der Luft beständig. Im feuchten Zustand oxidiert sie sich an der Luft leicht zu grünem basischem Kupfer(II)-chlorid:

$$2\,CuCl + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,Cu(OH)Cl\,.$$

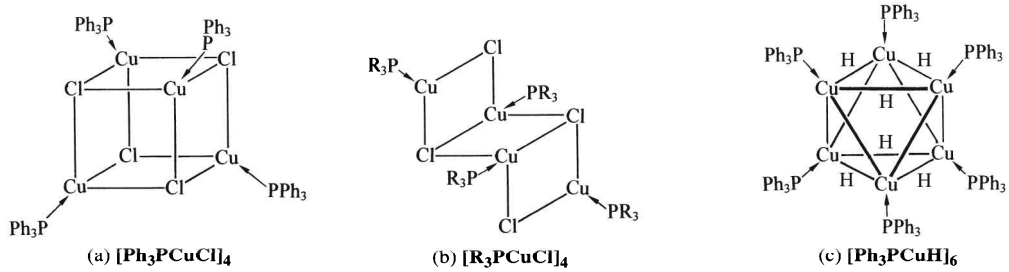
Strukturen. CuCl besitzt im kristallisierten Zustande eine Diamant-analoge Zinkblende-Struktur ZnS (S. 1760), indem jedes Cu-Atom tetraedrisch von 4 Cl- und jedes Cl-Atom tetraedrisch von 4 Cu-Atomen in einem Abstand von 2.27 Å (berechnet für eine kovalente Cu−Cl-Einfachbindung: 2.27 Å) umgeben ist. Die gleiche Diamantstruktur findet sich häufig auch bei anderen kovalenten Verbindungen, wenn die beiden strukturbildenden Atome zusammen ebensoviele Valenzelektronen aufweisen wie zwei Kohlenstoffatome (vgl. III/V-, II/VI- und I/VII-Verbindungen, S. 1403).

Auf den hochpolymeren Charakter des mehr kovalent gebauten Kupfer(I)-chlorids ist seine Schwerlöslichkeit in Wasser (1.0×10^{-3} mol CuCl in 1 Liter Wasser) zum Unterschied von der Leichtlöslichkeit der ionisch gebauten Alkalichloride MCl zurückzuführen. Analoge kovalente Zinkblende-Struktur wie CuCl besitzen auch CuBr (Cu−Br-Abstand: gef. 2.46, ber. 2.42 Å) und CuI (Cu−I-Abstand: gef. 2.62, ber. 2.61 Å). CuF ist in reiner Form unbekannt; es liegt in

einer CuF_2-Schmelze in Anwesenheit von Cu im Gleichgewicht vor und disproportioniert bei Abkühlen der Schmelze wieder zu Cu + CuF_2. Im Gaszustande bildet Kupfer(I)-chlorid trimere Moleküle $(CuCl)_3$.

Komplexe. In konzentrierter Salzsäure und in Ammoniak löst sich Kupfer(I)-chlorid farblos unter Komplexbildung: $CuCl + HCl \longrightarrow H[CuCl_2]$ bzw. $CuCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl$ (lineares, hydratisiertes $[Cu(NH_3)_2]^+$-Ion) und $CuCl + 4\,NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]Cl$ (tetraedrisches $[Cu(NH_3)_4]^+$-Ion). Von $H[CuCl_2]$ leiten sich Salze des Typs $M[CuCl_2]$, $M_2[CuCl_3]$ bzw. $M_3[CuCl_4]$ mit $[CuCl_2^-]$-Inseln (linear), $[CuCl_3^{2-}]_x$-Ketten ($CuCl_4$-Tetraeder mit gemeinsamen Ecken) bzw. $[CuCl_4^{3-}]$-Inseln (tetraedrisch) ab. Die salzsauren Lösungen besitzen die Fähigkeit, unter Bildung einer Komplexverbindung der Formel $[Cu(CO)Cl(H_2O)_2]$ Kohlenoxid zu absorbieren, wovon man zur CO-Entfernung aus Konvertgasen (S. 287) oder zur quantitativen CO-Bestimmung in Gasgemischen Gebrauch machen kann (in 98 %-iger H_2SO_4 bilden sich aus Cu^+ und CO unter Druck $Cu(CO)^+$, $Cu(CO)_3^+$ oder sogar $Cu(CO)_4^+$ (isoelektronisch mit $Ni(CO)_4$, vgl. S. 2108). An der Luft oxidieren sich die farblosen $[Cu(NH_3)_4]^+$-Lösungen leicht zu blauen $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Lösungen. Wie AgCl ist CuCl nicht nur in HCl- und NH_3-haltigen, sondern auch in CN^-- und $S_2O_3^{2-}$-haltigen Lösungen unter Komplexbildung löslich (vgl. S. 1715).

Mit Donatoren (Liganden) L wie Aminen, Phosphanen, Arsanen bildet CuCl (Analoges gilt für CuBr, CuI) des weiteren Komplexe des Typus $[L_4Cu]^+X^-$ (L z. B. C_5H_5N, PR_3, R_3PO), $[L_3CuX]$ (L z. B. PR_3, AsR_3), $[L_2CuX]_2$ (L z. B. Ph_2NH; dimer über zwei Cl-Brücken) und $[LCuX]_4$ (L z. B. PR_3, AsR_3; würfelartiger (Abb. 22.4a) bzw. stufenartiger Bau (Abb. 22.4b). Die Reduktion von $(Ph_3P)_3CuCl$ mit N_2H_4 führt zu $(Ph_3P)_4Cu_2$ (vgl. Anm. [3]), die Reduktion von $[Ph_3PCuCl]_4$ mit $BH(OMe)_3^-$ zu $[Ph_3PCuH]_6$ (Abb. 22.4c).



(a) **$[Ph_3PCuCl]_4$** (b) **$[R_3PCuCl]_4$** (c) **$[Ph_3PCuH]_6$**

Abb. 22.4

Durch Einwirkung von R_2PSiMe_3, $RP(SiMe_3)_2$, $E(SiMe_3)_2$ mit E = S, Se, Te auf $[LCuCl]_4$ (L u. a. PMe_3, PEt_3, $PiPr_3$, $PtBu_3$, PPh_3) entstehen unter Me_3SiCl-Abspaltung eine Vielzahl farbiger Heterokupfercluster, z. B. $[Cu_5(PPh_2)_5(PMe_3)_3]$, $[Cu_{12}(PPh)_6(PPh_3)_6]$, $[Cu_{20}Se_{13}(PEt_3)_{12}]$, $[Cu_{29}Te_{16}(PiPr_3)_{12}]$, die in der Regel einen mehrschaligen sphärischen Bau aufweisen[4]. Auch Komplexe mit Ag anstelle von Cu sind zugänglich. Bezüglich einiger Cu^I-Komplexe mit O- bzw. N-haltigen Liganden vgl. S. 1697 bzw. S. 1703.

Kupfer(I)-bromid CuBr (Tab. 22.2) entsteht u. a. beim Auflösen von Kupfer in etherischem Bromwasserstoff, wobei sich zunächst das Dietherat einer Bromosäure $HCuBr_2$ bildet (gelbes Öl), das bei der Zersetzung mit Wasser die Verbindung CuBr ($L_{CuBr} = 4.2 \times 10^{-8}$) als farbloses, kristallines Pulver ergibt. Kupfer(I)-iodid CuI (Tab. 22.2) bildet sich im Gemisch mit Iod als bräunlich-weißer Niederschlag ($L_{CuI} = 5.1 \times 10^{-12}$) beim Versetzen einer Kupfer(II)-sulfatlösung mit Kaliumiodid, da das zweiwertige Kupfer durch das Iodid unter Iodausscheidung zu einwertigem Kupfer reduziert wird, welches mit weiterem Iodid schwerlösliches, weißes Kupfer(I)-

iodid bildet:

$$\begin{array}{ll} Cu^{2+} + I^- & \longrightarrow Cu^+ + \frac{1}{2} I_2 \\ Cu^+ + I^- & \longrightarrow CuI \\ \hline Cu^{2+} + 2\,I^- & \longrightarrow CuI + \frac{1}{2} I_2 . \end{array}$$

Aus diesem Grunde ist Kupfer(II)-iodid CuI_2 zum Unterschied von $CuBr_2$ und $CuCl_2$ (geringere Reduktionskraft von Br^- bzw. Cl^-) instabil (S. 1699) und zerfällt gemäß $CuI_2 \longrightarrow CuI + \frac{1}{2} I_2 + 60.3\,kJ$. Man benutzt die Reaktion zur »quantitativen Bestimmung von Kupfer«, indem man das freigewordene Iod mit Natriumthiosulfatlösung titriert (vgl. S. 670).

Cyanide (vgl. S. 2084). Das farblose Kupfer(I)-cyanid CuCN (Smp. 473 °C) kann auf analoge Weise wie Kupfer(I)-iodid durch Zusammengeben von Kupfer(II)-sulfat- und Kaliumcyanidlösung unter Dicyan-Entwicklung als Niederschlag erhalten werden:

$$Cu^{2+} + 2\,CN^- \longrightarrow Cu(CN)_2 \longrightarrow CuCN + \frac{1}{2}(CN)_2$$

indem sich der – bei Vermeidung eines KCN-Überschusses – primär entstehende braungelbe Niederschlag von $Cu(CN)_2$ unter Abspaltung von Dicyan (Dicyandarstellung) in weißes CuCN umwandelt. In Alkalicyanid-haltigem Wasser löst sich CuCN zu farblosen, sehr beständigen Cyanokomplexen auf:

$$CuCN \xrightarrow{+\,CN^-} [Cu(CN)_2]^- \xrightarrow{+\,CN^-} [Cu(CN)_3]^{2-} \xrightarrow{+\,CN^-} [Cu(CN)_4]^{3-} .$$

Dass wirklich Komplexsalze und nicht nur Doppelsalze $CuCN \cdot MCN$, $CuCN \cdot 2\,MCN$ bzw. $CuCN \cdot 3\,MCN$ (vgl. S. 1361) entstanden sind, erkennt man hier wie in anderen Fällen daran, dass die Komplex-Ionen keine der gewöhnlichen Reaktionen ihrer Bestandteile (Cu^+ und CN^-) zeigen. So fällt z. B. beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Komplexsalzlösung kein Kupfer(I)-sulfid Cu_2S aus, weil die Komplexe so beständig, d. h. so wenig in $Cu^+ + CN^-$ dissoziiert sind, dass das Löslichkeitsprodukt von Cu_2S nicht erreicht wird. Die Stabilität der Komplexe erkennt man auch daraus, dass sich Kupfer in KCN-Lösungen unter H_2-Entwicklung auflöst ($Cu + 2\,CN^- \longrightarrow Cu(CN)_2^- + e^-$; $E° = -0.44\,V$, entsprechend einer Erniedrigung des Kupferpotentials Cu/Cu^+ (+0.520 V) um 0.96 V infolge Verringerung der Cu^+-Konzentration durch Komplexbildung). – Strukturen. Das Kupfer(I)-cyanid CuCN bildet wie AgCN und AuCN ein polymeres lineares Molekül (Abb. 22.5d) mit der Koordinationszahl 2 des Kupfers. Eine trigonalplanare Koordination des Kupfers mit Cyanogruppen (KZ = 3) liegt dem isolierten Anion $[Cu(CN)_3]^{2-}$ (Abb. 22.5e) im kristallisierten Cyanokomplex $Na_2[Cu(CN)_3] \cdot 3\,H_2O$ (CN/CuC-Abstände 1.13/1.93 Å), dem polymeren spiraligen Anion $[Cu(CN)_2^-]_x$ (Abb. 22.5f) im Cyanokomplex $Na[Cu(CN)_2] \cdot 2\,H_2O$ (CN/CuC/CuN-Abstände in der Kette 1.14/1.92/2.05 Å) bzw. dem polymeren netzartigen Anion $[Cu_2(CN)_3^-]_x$ (Abb. 22.5h) im Cyanokomplex $K[Cu_2(CN)_3] \cdot H_2O$ zugrunde (die Komplexe $M(CN)_2^-$ mit M = Ag, Au enthalten anders als solche mit M = Cu lineare NC–M–CN$^-$-Inseln). Die Koordinationszahl 4 weist Kupfer im Cyanokomplex $K_3[Cu(CN)_4]$ auf, der isolierte tetraedrische Anionen $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (Abb. 22.5g) enthält.

Azide (S. 2087). Das mit Pseudohalogenid CuCN verwandte, gemäß Abb. 22.5i gebaute Kupfer(I)-azid CuN_3 lässt sich u. a. durch Einwirkung von HN_3 in Wasser auf Kupfer als weißes, explosives Pulver gewinnen ($\sphericalangle NCuN = 180°$). Von CuN_3 leiten sich Azido- und andere Komplexe ab, z. B. $[Cu(N_3)_4]^{3-}$ und $CuN_3 \cdot 2\,PPh_3$ (dimer; über zwei Azidobrücken analog (Abb. 22.5i); tetraedrische Cu-Koordination).

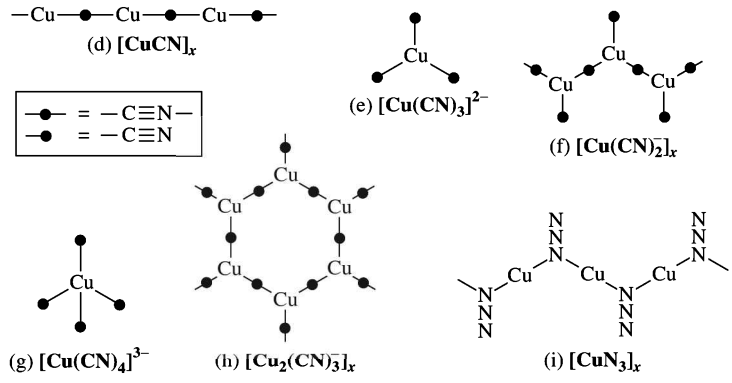


Abb. 22.5

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 22.2 sowie S. 2088). Versetzt man Kupfer(I)-Salzlösungen mit Alkalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Kupfer(I)-oxid Cu_2O, der beim Erwärmen in gröberkristallines rotes, auch durch Erhitzen von CuO erhältliches Kupfer(I)-oxid übergeht:

$$2\,Cu^+ + 2\,OH^- \longrightarrow (2\,CuOH) \longrightarrow Cu_2O + H_2O\,. \qquad (22.5)$$

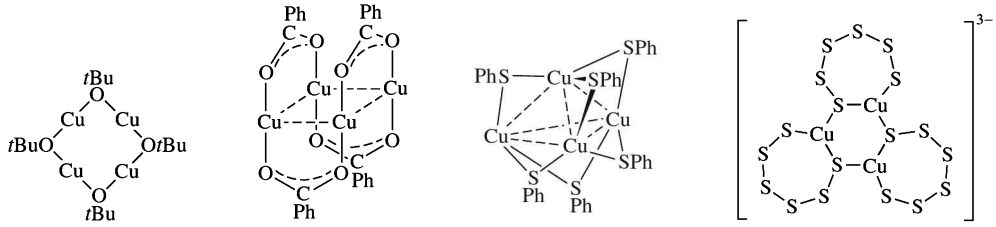
Man benutzt diese charakteristische Fällung von rotem Kupfer(I)-oxid bei der »Fehling'schen Probe« zum Nachweis von Zucker, indem man die auf Zucker zu prüfende Lösung (z. B. Harn) mit einer alkalischen Komplexlösung von Kupfer(II)-sulfat und Seignettesalz (»Fehling'sche Lösung«, S. 1702) kocht, wobei der Zucker das zweiwertige Kupfer zum einwertigen reduziert, welches gemäß (22.5) reagiert und mit Seignettesalz zum Unterschied vom zweiwertigen Kupfer keinen Komplex bildet.

Struktur. Die Struktur von kristallisiertem Kupfer(I)-oxid baut sich aus zwei, sich durchdringenden, miteinander nicht verknüpften Systemen auf. Jedem System liegt die kubische, sehr offene Anticristobalit-Struktur SiO_2 zugrunde (SiOSi durch OCuO ersetzt), in welcher jedes O-Atom tetraedrisch von 4 Cu- und jedes Cu-Atom linear von 2 O-Atomen umgeben ist.

Eigenschaften. Im feuchten Zustand oxidiert sich Kupfer(I)-oxid an der Luft leicht zu blauem Kupfer(II)-hydroxid $Cu(OH)_2$: $Cu_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow 2\,Cu(OH)_2$. Aus dem gleichen Grunde färbt sich eine farblose Lösung von Kupfer(I)-oxid in Ammoniak durch Sauerstoffabsorption rasch blau (vgl. unten). Im trockenen Zustand oxidieren sich Kupfer(I)-Verbindungen an der Luft nicht. Beim Erhitzen von Cu_2O mit K_2O bildet sich farbloses Cuprat(I) KCuO (isostrukturell mit KAgO; enthält $Cu_4O_4^{4-}$ Ringe mit linearen OCuO-Gruppierungen).

Zum Unterschied vom instabilen Kupfer(I)-hydroxid CuOH, lassen sich »Kupfer(I)-alkoholate« CuOR durch Umsetzung von CuCl mit LiOR sowie »Kupfer(I)-carboxylate« CuOAc durch Reduktion von $Cu(OAc)_2$ gewinnen. Unter ihnen sind CuOMe und $Cu(O_2CMe)$ polymer, CuO*t*Bu (Abb. 22.6a) und $Cu(O_2CPh)$ (Abb. 22.6b) tetramer (in letzteren beiden Fällen ist Cu jeweils diagonal von 2 O-Atomen umgeben). Ähnlich wie (Abb. 22.6b) sind Ci(I)-triazenide $[CuX]_4$ (X^-=RN⩶N⩶NR^-) gebaut.

Kupfer(I)-Salze von Oxosäuren. Das ionisch aufgebaute Kupfer(I)-sulfat Cu_2SO_4 kann wegen der Empfindlichkeit des Cu^+-Ions gegenüber Wasser (S. 1693) nur unter Ausschluss von Wasser z. B. durch Erwärmen von Kupfer(I)-oxid Cu_2O mit Dimethylsulfat Me_2SO_4 auf 100 °C gemäß $Cu_2O + Me_2SO_4 \longrightarrow Cu_2SO_4 + Me_2O$ dargestellt werden und disproportioniert in wässeriger



(a) $[CuO\mathit{t}Bu]_4$ (b) $[CuO_2CPh]_4$ (c) $[Cu_4(SPh)_6]$ (d) $[Cu_3S_{18}]^{3-}$

Abb. 22.6

Lösung sofort gemäß $Cu_2SO_4 \longrightarrow Cu + CuSO_4$. Durch Komplexbildung mit Ammoniak lässt sich die Verbindung stabilisieren: $[Cu(NH_3)_4]_2SO_4$.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Unter den weiteren Kupfer(I)-chalkogeniden seien genannt: metallisch schwarzes Kupfer(I)-sulfid Cu_2S (exakter: $Cu_{2-x}S$ mit $x = 0$ bis 0.2; gewinnbar beim Erhitzen von Kupfer in einer Schwefel- oder Schwefelwasserstoffatmosphäre; mehrere Modifikationen mit kubisch- oder hexagonal-dichtester Sulfidpackung und Cu^+ bzw. Cu^{2+} in tetraedrischen, trigonalen oder anderen Lücken) und metallisch schwarzes Kupfer(I,II)-sulfid $CuS = Cu^{I}_2Cu^{II}(S_2)S$ (vgl. S. 1706). Auch die Chalkogenide CuSe, Cu_3Se_2, $CuSe_2$, CuTe, Cu_3Te_2, $CuTe_2$ von metallischem Charakter enthalten einwertiges Kupfer. In dem vom Cu(I)-thiophenolat CuSPh abgeleiteten Komplex $[Cu_4(SPh)_6]$ (Abb. 22.6c) besetzen die Kupferatome die Ecken eines Tetraeders, dessen Seiten von SPh-Gruppen überspannt werden. Erwähnt sei des Weiteren der Cu(I)-polysulfido-Komplex $[Cu_3S_{18}]^{3-}$ (Abb. 22.6d).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Kupfer bildet eine Reihe von Penteliden, so das Kupfernitrid Cu_3N (aus CuF_2/NH_3 bei 280 °C, Zerfall in Cu + N_2 um 300 °C, ΔH_f ca. 75 kJ mol^{-1}), die Kupferphosphide Cu_3P und CuP_2 sowie das Kupferarsenid Cu_3As. Das »Trikupfernitrid« hat wie Na_3N anti-ReO_3-Struktur. Durch Nitridierung von Kupfer in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallnitriden bzw. Alkalimetallaziden unter Druck in der Hitze entstehen Nitridocuprate(I) (S. 2098): $[CuN^{2-}]_x$ (lineare/zickzackförmige/helicale ··N−Cu−N−Cu− ·· Ketten in $SrBa(CuN)_2$,/in CaCuN, SrCuN, BaCuN/in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$; die Zickzackketten weisen lineare NCuN- und teils lineare, teils gewinkelte CuNCu-Unterabschnitte auf); $[CuN_2]^{5-}$(isolierte lineare NCuN-Einheiten in $Ca_4Ba(CuN_2)_2$, $Sr_6(CuN)_2(Cu_2N_3)$); $[Cu_2N_3]^{7-}$ (isolierte lineare/V-förmige NCuNCuN-Einheiten in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$/in $Sr_6(CuN)(Cu_2N_3)$), $[Cu_3N_4]^{9-}$ (isolierte Z-förmige NCuNCuNCuN-Einheiten in $Ba_{16}(CuN)_8(Cu_2N_3)(Cu_3N_4)$). Bezüglich $Li_2[Li_{1-x}Cu_xN]$ vgl. S. 2098. Man kennt ferner viele Cu-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. $Cu^{I}(N_3)$, $Cu^{II}(N_3)_2$, $Cu^{I}(N_3)_4^{3-}$, $Cu^{II}(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe; s. dort). Als Beispiele für Tetrelide und Trielide sei das Kupfercarbid Cu_2C_2 (explosives Acetylenderivat), das Kupfersilicid Cu_3Si (katalysiert den Rochow-Mueller-Prozess, S. 1141; man kennt auch Cu_6Si, Cu_5Si, Cu · 4 Si), das Kupferborid CuB_{22} (Zusammensetzung nicht gesichert) sowie Kupfer-Aluminium-Legierungen (z. B. Cu_3Al, Cu_2Al, CuAl, $CuAl_2$) genannt. Bezüglich Cu-Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Resten vgl. Organische Verbindungen des Kupfers (S. 1707).

1.2.2 Kupfer(II)-Verbindungen (d^9)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 22.2 sowie S. 2074). Unter den Kupfer(II)-halogeniden entsteht das Kupfer(II)-chlorid $CuCl_2$ beim Auflösen von Kupfer(II)-oxid in Salzsäure und Eindampfen

der Lösung als grünes Di- oder Tetrahydrat $CuCl_2(H_2O)_2$ und $CuCl_2(H_2O)_4$. Sehr verdünnte wässerige Lösungen des Chlorids sind hellblau gefärbt und enthalten wie alle verdünnten Kupfer(II)-Salzlösungen das Komplexion $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$; die grünbraune Farbe konzentrierter, namentlich salzsaurer Lösungen ist wohl auf die Bildung hydratisierter komplexer Ionen des Typus $[CuCl_4]^{2-}$ zurückzuführen; halbkonzentrierte Lösungen zeigen die grüne Farbe des Tetrahydrats $[CuCl_2(H_2O)_4]$. In $CuCl_2 \cdot 2\,H_2O$ ist jedes Cu-Atom von 2 O-Atomen des Wassers, 2 Cl-Atomen sowie 2 Cl-Atomen benachbarter Moleküle unter Ausbildung eines gestreckten Oktaeders (s. oben) umgeben ($d_{CuO/CuCl(Cu \cdot \cdot Cl)} = 2.01/2.31/2.98$ Å).

Beim Erhitzen auf 150 °C im Chlorwasserstoffstrom entsteht das braungelbe, wasserfreie, in Wasser leicht lösliche, auch aus den Elementen zugängliche Chlorid $CuCl_2$. Dieses wird in der Wärme durch Sauerstoff in Chlor und Kupferoxid übergeführt (22.6), welches sich durch Chlorwasserstoff wieder in das Chlorid zurückverwandeln lässt (22.7):

$$CuCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CuO + Cl_2 \tag{22.6}$$

$$CuO + 2\,HCl \longrightarrow CuCl_2 + H_2O \tag{22.7}$$

$$2\,HCl + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + Cl_2\,. \tag{22.8}$$

Auf dem Wechselspiel beider Reaktionen beruht z. B. die katalytische Wirkung des Kupferchlorids bei der Chlordarstellung aus Chlorwasserstoff und Luft (22.8) nach dem Deacon-Verfahren (S. 481).

Strukturen. $CuCl_2$ hat im wasserfreien kristallisierten Zustande eine polymere Kettenstruktur (Abb. 22.7a) mit quadratisch-ebenen $CuCl_4$-Einheiten (CuCl-Abstand 2.30 Å, berechnet für kovalente Einfachbindung 2.3 Å), wobei die $(CuCl_2)_x$-Ketten zum Unterschied von ähnlichen polymeren Chloriden $(MCl_2)_x$ zweiwertiger Metalle (wie $PdCl_2$) so angeordnet sind, dass die Cl-Brückenatome jeweils die Cu-Atome zweier benachbarter Ketten in längerem CuCl-Abstand (2.95 Å) koordinativ zu (tetragonal verzerrten) Oktaedern ergänzen (s. oben). Auch $CuBr_2$ besitzt diese zu Schichten verbrückte Kettenstruktur mit 4 kurzen (2.40 Å) und 2 langen (3.18 Å) CuBr-Abständen (CuI_2 ist unbekannt; vgl. S. 1697), während CuF_2 mehr ionisch nach einer verzerrten Rutil-Struktur mit tetragonal verzerrten CuF_6-Oktaedern (4 kurze CuF-Abstände von 1.93 Å, 2 lange CuF-Abstände von 2.27 Å) aufgebaut ist.

Komplexe. Durch geeignete Donoren D kann die $(CuCl_2)_x$-Kette unter Bildung von Verbindungen $[Cu_nCl_2D_2]$ mit kleinerer Gliederzahl depolymerisiert werden, z. B.: Abb. 22.7b, c, d. Auch durch Einwirkung von Chlorid Cl^- lässt sich die $[CuCl_2]_x$-Kette depolymerisieren und gegebenenfalls modifizieren. Die Strukturen der aus Lösungen auskristallisierenden Chlorokomplexe werden hierbei wesentlich durch Art und Größe des Gegenions diktiert. So liegen dem Komplex $[AsPh_4][CuCl_3]$ isolierte planare Ionen $[Cu_2Cl_6]^{2-}$ (Abb. 22.7c), dem Komplex $Cs[CuCl_3]$ polymere spiralförmige Kettenionen $[CuCl_3^-]_x$ (Abb. 22.7g), dem Komplex [Methadonium] $[CuCl_4]$ isolierte quadratisch-planare Ionen $[CuCl_4]^{2-}$ (Abb. 22.7d), dem Komplex $Cs_2[CuCl_4]$ isolierte tetraedrische Ionen $[CuCl_4]^{2-}$ (Abb. 22.7e) und dem Komplex $[Cr(NH_3)_6]$ $[CuCl_5]$ isolierte trigonal-bipyramidale Ionen $[CuCl_5]^{3-}$ (Abb. 22.7f) zugrunde (man kennt auch Salze mit quadratisch-pyramidal gebautem Ion $CuCl_5^{3-}$). Die quadratischen Tetrachloro-Komplexe $[CuCl_4]^{2-}$ vermögen durch Aufnahme von $2\,H_2O$-Molekülen in gestreckt-oktaedrische Anordnungen überzugehen.

Das Kupfer(II)-fluorid CuF_2 (Tab. 22.2) entsteht aus Kupfer und Fluor bzw. Kupferoxid und Fluorwasserstoff bei 400 °C als kristalline, farblose Substanz. Die Verbindung verliert in der Schmelze (Smp. 950 °C) langsam elementares Fluor ($CuF_2 \rightleftarrows CuF + \frac{1}{2}F_2$; $2\,CuF \rightleftarrows CuF_2 + Cu$) und wirkt bei höheren Temperaturen als Fluorierungsmittel (z. B. $2\,Ta + 5\,CuF_2 \longrightarrow 2\,TaF_5 + 5\,Cu$). Mit Fluorid bildet CuF_2 Fluorokomplexe CuF_3^-, CuF_4^{2-} und CuF_6^{4-} (in jedem Falle ist Cu^{2+} tetragonal-verzerrt oktaedrisch von F^- umgeben), mit Wasser ein Dihydrat $CuF_2(H_2O)_2$.

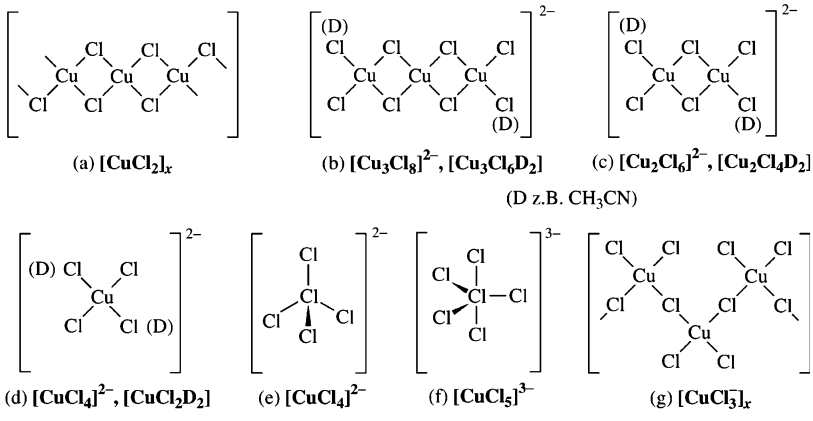


Abb. 22.7

Kupfer(II)-bromid $CuBr_2$ (Tab. 22.2); gewinnbar aus den Elementen (Struktur s. oben), ist braunschwarz, in Wasser leicht löslich und bildet mit Ammoniak ein Di-ammoniakat $CuBr_2(NH_3)_2$, mit NH_4Br einen oktaedrischen Bromokomplex $(NH_4)_2[CuBr_4(H_2O)_2]$. Kupfer(II)-iodid CuI_2 ist unbeständig und zerfällt sofort in Kupfer(I)-iodid CuI und Iod (S. 1697).

Alle Kupferhalogenide (die bei höherer Temperatur flüchtig sind) färben die Bunsenflamme intensiv grün. Diese Erscheinung verwendet man zum »qualitativen Nachweis von Halogen« in organischen Verbindungen, indem man eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz an einen Kupferdraht bringt und diesen Draht in die Flamme hält. Schon sehr geringe Mengen Halogen geben sich dabei durch Grünfärbung der Flamme zu erkennen (»Beilstein-Probe«).

Cyanide (S. 2084). Ähnlich wie CuI_2 ist das braungelbe Kupfer(II)-cyanid $Cu(CN)_2$ unbeständig und zerfällt in CuCN und $(CN)_2$. Mit KCN bildet es den farblosen Komplex $K_2[Cu(CN)_4]$, der in Cyanid-Lösung gemäß $[Cu(CN)_4]^{2-} + CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_4]^{3-} + \frac{1}{2}(CN)_2$ zerfällt.

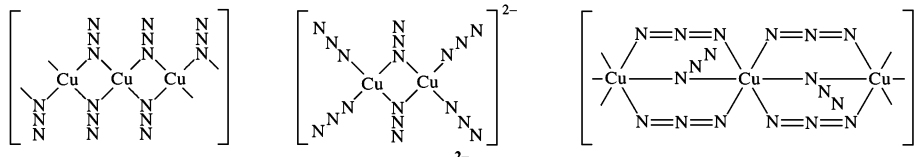
Azide (S. 2087). Das mit dem Pseudohalogenid $Cu(CN)_2$ verwandte Kupfer(II)-azid $Cu(N_3)_2$ entsteht bei Zugabe von NaN_3 zu einer wässerigen Cu^{2+}-Salzlösung als dunkelvioletter, explosiver Niederschlag. Das Diazid kristallisiert mit polymerer Kettenstruktur (Abb. 22.8h), wobei die $[Cu(N_3)_2]_x$-Ketten ihrerseits über α-N-Atome der Azidgruppen zu Doppelketten und diese über γ-N-Atome der Azidgruppe zu Schichten verknüpft sind. Jedes Cu^{2+}-Ion weist somit eine verzerrt-oktaedrische Koordination mit sechs Azidgruppen auf (CuNCu-Bindungen innerhalb einer Kette stark und zwischen den Ketten einer Doppelkette schwächer, CuNNNCu-Bindungen zwischen den Doppelketten der Schichten sehr schwach); jedes NNN^--Ion ist in α,α,α- oder α,α,γ-Stellung dreimal mit Cu^{2+} verbunden. $Cu(N_3)_2$ bildet mit Donoren Komplexe wie $[Cu(N_3)_2(NH_3)_2]$, $[PPh_4^+]_2[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$ und $[Ph_3PNPPh_3^+]_2[Cu(N_3)_4]^{2-}$, in welchen Cu^{2+} jeweils quadratisch-planar von vier N-Atomen koordiniert vorliegt.

Anders als $[PPh_4][Cu(N_3)_4]$, enthält $[NMe_4][Cu(N_3)_3]$ kein gemäß Abb. 22.8i dimer gebautes Anion $[Cu(N_3)_3^-]_2$, sondern ein gemäß Abb. 22.8k polymer strukturiertes Anion $[Cu(N_3)_3^-]_x$ (gestreckt-oktaedrische Koordination von Cu^{2+} mit sechs N-Atomen; die N_3-Gruppen sind sowohl in α,α-Stellung ($1\times$) als auch in α,γ-Stellung ($2\times$) gebunden; vgl. S. 2087).

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 22.2 sowie S. 2088). Beim Erhitzen von metallischem Kupfer an der Luft auf Rotglut entsteht Kupfer(II)-oxid CuO als schwarzes Pulver:

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CuO + 157\,kJ\,.$$



(h) $[Cu(N_3)_2]_x$ (i) $[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$ (k) $[Cu(N_3)_3^-]_x$

Abb. 22.8

Umgekehrt gibt es an reduzierende Substanzen wie Wasserstoff oder Kohlenoxid bei erhöhter Temperatur (250 °C) seinen Sauerstoff leicht wieder ab: $CuO + H_2 \longrightarrow Cu + H_2O + 129\,kJ$, wovon man bei der »organischen Elementaranalyse« zur Bestimmung von Wasserstoff (Verbrennung zu Wasser) und Kohlenstoff (Verbrennung zu Kohlendioxid) Gebrauch macht. Beim Erhitzen für sich geht CuO, das auch beim Erhitzen von Kupfer(II)-nitrat oder -carbonat gewonnen wird, bei 900 °C gemäß $146\,kJ + 2\,CuO \longrightarrow Cu_2O + \frac{1}{2}\,O_2$ in Kupfer(I)-oxid über.

Die Struktur des Kupfer(II)-oxids CuO (4 : 4-Koordination) ist eigenartig und dadurch charakterisiert, dass je 4 O-Atome quadratisch-eben um 1 Cu-Atom und je 4 Cu-Atome tetraedrisch um 1 O-Atom angeordnet sind (CuO-Abstand 1.95 Å, ber. für kovalente Einfachbindung 1.94 Å).

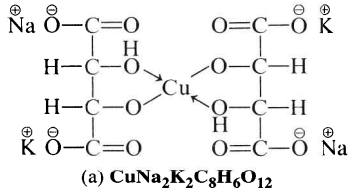
Versetzt man eine Kupfer(II)-Salzlösung mit Alkalilauge, so scheidet sich Kupfer(II)-hydroxid $Cu(OH)_2$ als flockiges, voluminöses, hellblaues Oxid-Hydrat ab:

$$Cu^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2\,.$$

Beim Kochen der Flüssigkeit – langsam auch schon bei gewöhnlicher Temperatur – färbt sich der Niederschlag unter Abspaltung von Wasser und Bildung von Kupfer(II)-oxid schwarz: $Cu(OH)_2 \longrightarrow CuO + H_2O$. Beständiges, makrokristallines, himmelblaues, in starken Säuren leicht lösliches Hydroxid (»Bremerblau«) erhält man, wenn man zuerst mit Ammoniak basisches Kupfersalz fällt und das gut ausgewaschene basische Salz dann mit Natronlauge behandelt. Da $Cu(OH)_2$ eine schwache Base ist, reagieren die Kupfer(II)-Salze in wässeriger Lösung sauer: $[Cu(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Cu(OH)(H_2O)_5]^+ + H^+$ (vgl. S. 1353).

Bei Gegenwart von »Seignettesalz«[6] , einem Kalium-Natrium-Salz der Weinsäure $C_4H_6O_6$, werden Kupfer(II)-Salze durch Alkalilaugen nicht gefällt; vielmehr entsteht in diesem Falle gemäß $2\,[C_4H_4O_6]^{2-} + Cu(OH)_2 \longrightarrow [Cu(C_4H_3O_6)_2]^{4-} + 2\,H_2O$ eine tiefblaue Lösung, in welcher ein »Kupfer-Tartrat-Komplex« nachstehender Konstitution (a) mit quadratisch koordiniertem Kupfer vorliegt (s. Abb. 22.9).

Unter dem Namen »Fehling'sche Lösung«[6] dienen derartige alkalische Kupfersalzlösungen zum »Nachweis reduzierender Stoffe« wie Zucker (S. 1051).



(a) $CuNa_2K_2C_8H_6O_{12}$

Abb. 22.9

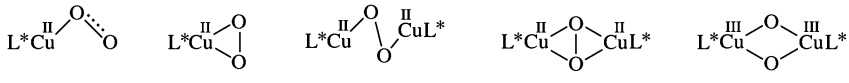
[6] Salze der Weinsäure. Das Kaliumnatriumtatrat $KNaC_4H_4O_6$ ist nach seinem Entdecker Pierre Seignette (1660–1719, franz. Apotheker) benannt, das Monokaliumsalz $KHC_4H_4O_6$ wird als »Weinstein« bezeichnet (kristallisiert bei besseren Weinen beim Lagern aus). Die »Fehling'sche Lösung« geht auf Hermann v. Fehling (1812–1885, deutscher Chemieprofessor) zurück. Da sich letztere nicht lange halten, werden sie jedes mal vor Gebrauch aus einer NaOH-haltigen Lösung von Seignettesalz (»Fehling(I)«) und einer verdünnten Cu(II)-sulfat-Lösung (»Fehling(II)«) bereitet.

In konzentrierten Alkalilaugen löst sich Kupfer(II)-hydroxid mit tiefblauer Farbe merklich unter Bildung von Hydroxocupraten(II): $Cu(OH)_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons [Cu(OH)_4]^{2-}$. Ebenso ist $Cu(OH)_2$ in wässerigem Ammoniak mit intensiv kornblumenblauer Farbe als hydratisiertes Komplexsalz $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ löslich; die Lösung heißt »Schweizer's Reagens« und besitzt die Eigenschaft, Zellulose (z. B. Watte) aufzulösen, wovon man bei der Herstellung von »Kupferseide« Gebrauch macht. In starken Säuren löst sich $Cu(OH)_2$ unter Bildung des Hexaaquakupfer(II)-Ions $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ auf (bei nicht zu niedrigem pH-Wert bildet sich auch das hydratisierte »Isopolyoxo-Kation« $[Cu_2(OH)_2]^{2+}$, vgl. S. 1353). Schließlich entstehen beim Erhitzen von CuO mit CaO oder SrO Cuprate(II) (»Cuprite«) $M^{II}{}_2CuO_3$ (enthält Ketten aus *trans*-eckenverknüpften CuO_4-Quadraten), $M^{II}CuO_2$ (enthält Bänder aus *trans*-kantenverknüpften CuO_4-Quadraten) und $M^{II}Cu_2O_3$ (enthält Schichten aus ecken- und kantenverknüpften CuO_4-Quadraten).

Unter den Sauerstoffverbindungen des zweiwertigen Kupfers sind ferner dessen Superoxo- (»Hyperoxo«-) und Peroxokomplexe von Interesse (vgl. hierzu auch S. 2093). Sie entstehen unter Normalbedingungen durch Einwirkung molekularen Sauerstoffs O_2 auf gelöste Kupfer(I)-Komplexe L^*Cu, in welchen Cu^+ mit geeigneten drei- oder vierzähnigen Liganden L^* koordiniert vorliegt (der Stern soll die Mehrzähnigkeit andeuten), unter Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) (die Ligatoren stellen bisher ausschließlich N-Atome dar; im Falle dreizähniger Liganden ist Cu^+ außer mit L^* noch mit einem Donor D wie CH_3CN, CO verknüpft: L^*CuD):

$$L^*Cu + O_2 \longrightarrow L^*Cu \cdot O_2; \quad 2\,L^*Cu + O_2 \longrightarrow (L^*Cu)_2 \cdot O_2.$$

In bisher isolierten oder nachgewiesenen Komplexen $L^*Cu \cdot O_2$ bzw. $(L^*Cu)_2 \cdot O_2$ ist das O_2-Molekül end-on gemäß Abb. 22.10b oder c bzw. side-on gemäß Abb. 22.10d oder e gebunden (Ladungen in Gleichungen und Formeln nicht berücksichtigt; in Abb. 22.10b–f sind empfohlene, im Text bisher übliche Namen für den O_2-Liganden wiedergegeben).



η^1-Superoxido (b) **η^2-Peroxido** (c) **μ-η^1:η^1-Peroxido** (d) **μ-η^2:η^2-Peroxido** (e) **μ,μ-oxido** (f)

Abb. 22.10

Viele Cu(I)-Komplexe mit vierzähnigen Tripodliganden (L^* z. B. Abb. 22.11g) reagieren mit O_2 zu blauen Peroxokomplexen $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (Abb. 22.10d) ($d_{CuCu/OO}$ ca. 3.5/1.5 Å). Der Ligand (Abb. 22.11h), der aus zwei miteinander verknüpften Tripodliganden besteht, führt dabei nach Koordination von $2\,Cu^+$-Ionen und anschließend O_2 zu einem violetten, stark gewinkelten μ-η^1:η^1-Peroxokomplex (Abb. 22.10d) (d_{CuCu} nur 2.84 Å). Intermediate der Bildung von Komplexen (Abb. 22.10d) sollten Superoxokomplexe (Abb. 22.10b) sein. Tatsächlich entsteht bei tiefen Temperaturen aus dem trigonal-bipyramidalen Komplex $[L^*Cu]^+$ mit sterisch überladenem L^* = (Abb. 22.11h) in O_2-Anwesenheit ein tiefgrüner, relativ stabiler η^1-Superoxokomplex $[L^*Cu \cdot O_2]^+$. Ein dunkelroter μ-η^2:η^2-Peroxokomplex (Abb. 22.10e) bildet sich andererseits bei der Einwirkung von O_2 auf L^*Cu mit L^* = Tris(pyrazolyl)hydroborat $[HB(3,5\text{-}R_2C_3N_2H)_3]^-$ (Abb. 22.11k) (R = Me, Ph, *i*Pr; vgl. S. 2093); die zentrale Cu_2O_2-Raute des neutralen Komplexes $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]$ weist hier OO-/CuO-Abstände von 1.41/ca. 1.91 Å und CuOCu-/OCuO-Winkel von 136.7/43.3° auf. In analoger Weise stabilisieren Liganden (L) purpurrote, kationische O_2-Komplexe $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (Abb. 22.10e), die zur reversiblen Abgabe von O_2 bei 80 °C (R = H) bzw. 40 °C (R = Me) fähig sind. Intermediate der Bildung von Komplexen (Abb. 22.10e) sollten η^2-Peroxokomplexe (c) sein. Eine derartige Verbindung $[L^*Cu \cdot O_2]$ bildet sich etwa durch Einwirkung von H_2O_2 in Methanol auf den Cu^{2+}-Komplex $[L^*Cu]^{2+}$ (L^* = (Abb. 22.11m)) bei tiefen Temperaturen. Ein $[L^*Cu]^{2+}$-Überschuss

führt hierbei leicht zu $[(L^*Cu)_2 \cdot O_2]^{2+}$ (Abb. 22.10e). Eine reversible Spaltung der O–O-Bindung in einem μ-η^2:η^2-Peroxokomplex (Abb. 22.10e) unter Bildung eines μ,μ-Oxokomplexes (Abb. 22.10f) bei gleichzeitiger Oxidation von Cu(II) zu Cu(III) wurde im Falle eines zweikernigen Triazacyclononan-Komplexes in Aceton bei Temperaturen $< -50\,°C$ aufgefunden: $[L^*Cu(\mu\text{-}\eta^{2\prime}\text{:}\eta^2\text{-}O_2)CuL^*]^{2+} \rightleftharpoons [L^*Cu(\mu\text{-}O)_2CuL]$ (L^* = (Abb. 22.11n); stabile Komplexe des Typs (Abb. 22.10f) sind bereits länger bekannt).

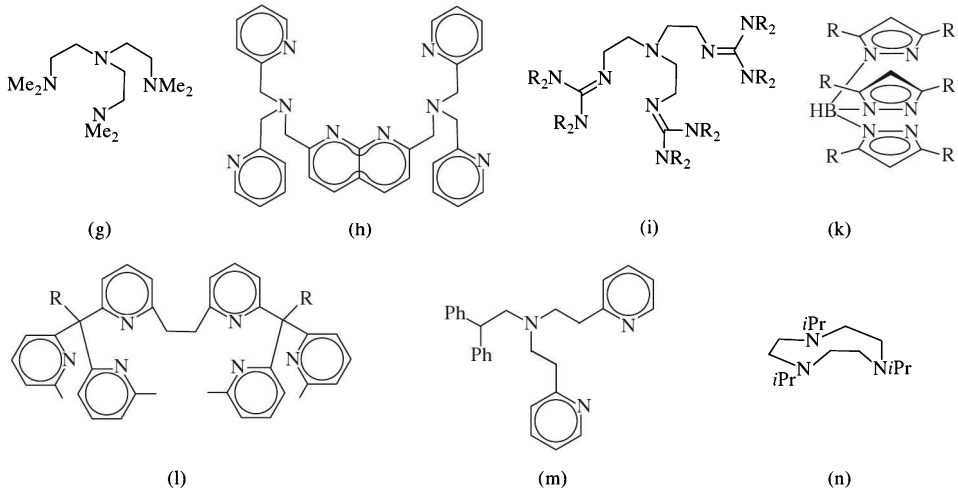


Abb. 22.11

Kupfer(II)-Salze von Oxosäuren. Das bekannteste unter den Kupfersalzen ist das Kupfer(II)-sulfat $CuSO_4$. Es entsteht beim Auflösen von Kupfer in heißer verdünnter Schwefelsäure bei Luftzutritt gemäß

$$Cu + \frac{1}{2} O_2 + H_2SO_4 \longrightarrow CuSO_4 + H_2O$$

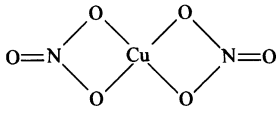
und kristallisiert aus der Lösung als Pentahydrat $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (»Kupfervitriol«) in Form großer, blauer durchsichtiger trikliner Kristalle aus. Von den fünf Molekülen Kristallwasser des Hydrats sitzen vier in komplexer, quadratisch-planarer Cu–O-Bindung am Kupfer, das fünfte über H-Brücken am Sulfat-Ion (S. 1449): $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. In wässeriger Lösung sind an das $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$- bzw. $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$-Ion noch 2 Moleküle H_2O mit größerem Abstand unter Bildung eines (tetragonal verzerrten) Oktaeders $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ bzw. $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ angelagert (vgl. S. 1577). In analoger Weise koordiniert das Kupfer im festen Kupfersulfat $[Cu(H_2O)_4]SO_4$ neben den planar angeordneten vier O-Atomen der vier H_2O-Moleküle noch zwei O-Atome von zwei SO_4-Ionen in axialer Stellung. Bei 100 °C getrocknet, verliert Kupfervitriol – unter Zwischenbildung eines Trihydrats (S. 234) – vier Mol Wasser; das so gebildete Monohydrat $CuSO_4 \cdot H_2O$ gibt das letzte Mol Wasser erst oberhalb von 200 °C ab. Die wasserfreie Verbindung $CuSO_4$, die sich bei höherem Erhitzen in $CuO + SO_3$ spaltet, ist weiß und nimmt unter Blaufärbung leicht wieder Wasser auf[3]. Man benutzt diese Farbänderung zum »Nachweis kleiner Mengen Wasser«, z. B. im Alkohol.

Versetzt man Kupfersulfatlösungen (himmelblau) mit Ammoniakwasser, so bildet sich zunächst ein bläulicher Niederschlag von basischem Sulfat; dieser löst sich im Ammoniaküberschuß unter Bildung einer intensiv kornblumenblauen Lösung (empfindlicher Kupfernachweis)[3], aus der sich das kristalline Komplexsalz $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ isolieren lässt. Die tiefblaue Farbe kommt dem – in wässerigem Milieu mit zwei zusätzlichen H_2O-Molekülen komplexierten –

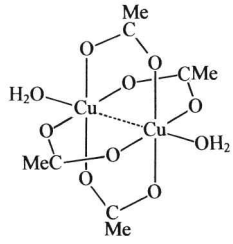
»Tetraamminkupfer(II)-Ion« $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (ungerade Elektronenzahl) zu, welches zum Unterschied vom entsprechenden tetraedrischen, farblosen Kupfer(I)-Komplex $[Cu(NH_3)_4]^+$ (gerade Elektronenzahl) quadratisch-eben aufgebaut ist. In sehr konzentrierter NH_3-Lösung entsteht auch das »Hexaamminkupfer(II)-Ion« $[Cu(NH_3)_6]^{2+}$, das dem hellblauen »Hexaaquakupfer(II)-Ion« $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ (s. oben) entspricht. Der Tetraammin-Komplex $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ist nicht so stabil wie der erwähnte Tetracyano-Komplex $[Cu(CN)_4]^{3-}$ (vgl. S. 1701). Daher reicht die im Gleichgewicht befindliche Kupferionen-Konzentration ($Cu(NH_3)_4^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4\,NH_3$) in diesem Falle dazu aus, um mit Schwefelwasserstoff schwerlösliches Kupfersulfid zu ergeben, und um die tiefblauen Lösungen durch Zugabe von CN^- zu entfärben (Bildung von $Cu(CN)_4^{3-}$).

Kupfersulfatlösungen finden unter anderem in der »Galvanoplastik« zur Vervielfältigung von Kunst- und kunstgewerblichen Gegenständen, Münzen usw. Verwendung. Zu diesem Zwecke schaltet man die durch Überbürsten mit Graphit leitend gemachte, vertiefte Gips-, Wachs- oder Siliconkautschuk-Matrize als Kathode in einer Kupfersulfatlösung mit einer Anodenplatte aus reinem Kupfer zusammen. Bei gut geregelter Elektrodenspannung scheidet sich dann auf der Kathode eine leicht ablösbare, dünne Kupferschicht ab, die alle Einzelheiten der Matrize mit größter Genauigkeit wiedergibt. Zur haltbaren elektrolytischen »Verkupferung« dienen zweckmäßig Lösungen von Alkali-cyanocupraten(I). Kupfer(II)-sulfat dient ferner als Fungizid (z. B. Kartoffelpflanzungen) sowie als Algizid bei der Wasseraufbereitung.

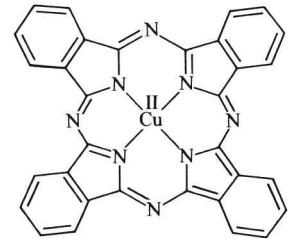
Hydratisiertes Kupfer(II)-nitrat $[Cu(H_2O)_6](NO_3)_2$ kristallisiert aus Lösungen von Kupfer in Salpetersäure nach weitgehendem Eindampfen in Form blauer, säulenförmiger, bei 26 °C in ihrem Kristallwasser schmelzender und an der Luft leicht zerfließender Prismen, die nicht ohne Zersetzung entwässert werden können (das Nitrat gehört wie das Perchlorat zu den wenigen Kupfer(II)-Salzen, die das Ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ enthalten). Das durch Auflösen von Cu in einer Essigesterlösung von N_2O_4 und durch Erhitzen der dabei entstehenden Verbindung $Cu(NO_3)_2 \cdot N_2O_4 = [NO]^+[Cu(NO_3)_3]^-$ auf 90 °C gebildete blaue, wasserfreie $Cu(NO_3)_2$ (Reinigung durch Sublimation im Hochvakuum bei 150–200 °C) besitzt in der Gasphase eine planare Struktur (Abb. 22.12b) mit dem Kupfer(II)-Atom zwischen den beiden kovalent gebundenen NO_3-Gruppen und ist sowohl im Dampf wie in organischen Lösungsmitteln (Dioxan, Essigester, Nitrobenzol) monomer. Von Kupfer(II)-carbonat kennt man basische Carbonate wechselnder Zusammensetzung, welche beim Versetzen von Kupfer(II)-Salzlösungen mit Alkalicarbonaten entstehen. Von den in der Natur vorkommenden basischen Carbonaten wurden bereits der als Halbedelstein geschätzte grüne Malachit $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ und der blaue Azurit $2\,CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ erwähnt (S. 1687). Reines $CuCO_3$ entsteht aus Malachit bzw. Azurit durch Reaktion mit CO_2 bei 20 kbar und 500 °C; es verbleibt beim Abkühlen der Produkte als graues Pulver, welches bei 260 °C gemäß $CuCO_3 \longrightarrow CuO + CO_2$ zerfällt. Das bei der Einwirkung von Essigsäuredämpfen auf Kupferplatten entstehende basische Kupferacetat ist unter dem Namen »Grünspan« bekannt und wird wie Malachit und Kupferlasur als Malerfarbe verwendet (andere grüne Kupfer-Malerfarben sind das »Scheele'sches Grün«, ein Gemisch von basischem und normalem Kupferarsenit, und das »Schweinfurter Grün«, ein gemischtes Kupfer-arsenit-acetat $3\,Cu(AsO_2)_2 \cdot Cu(CH_3CO_2)_2$). Reines Kupfer(II)-acetat $Cu(CH_3CO_2)_2 \cdot H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäure auf CuO bzw. $CuCO_3$. Die Verbindung ist dimer (Abb. 22.12c), wobei die beiden, über 4 Acetatgruppen, aber nicht chemisch miteinander verknüpften Kupfer(II)-Ionen (ein ungepaartes Elektron) antiferromagnetisch gekoppelt sind (S. 1668). Die Verbindung (Entsprechendes gilt allgemein für Carboxylate $Cu(RCO_2)_2$ sowie für Triazenide $Cu(RNNNR)_2$) ist infolgedessen bei 0 K diamagnetisch und wird mit steigender Temperatur zunehmend paramagnetisch (magnetisches Moment bei 25 °C 1.4 Bohrsche Magnetonen; Erwartungswert bei fehlender Kopplung, 1.78 BM): Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der blaue Komplex [Cu^{II}(Phthalocyanin)] (22.12d), der in kristallisierter Form über schwache CuCu-Kontakte zu Stapeln verknüpft ist und sich unzersetzt bei 500 °C sublimieren lässt. Auch viele andere Metalle (die meisten zwei- und dreiwertigen Hauptgruppen- und Nebengruppenmetalle) bilden sehr beständige Komplexe mit



(b) $[Cu(NO_3)_2]$



(c) $[Cu_2(OAc)_4(H_2O)_2]$



(d) [Cu(pc)]

Abb. 22.12

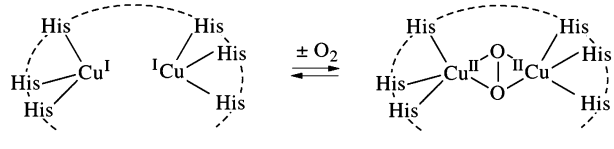
Phthalocyanin, die meist überraschend einfach aus Harnstoff, Metallsalz und Phthalsäure durch Zusammenschmelzen bei 180 °C zugänglich sind.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Leitet man H_2S in eine Cu^{2+}-haltige Lösung, so fällt metallisch schwarzes Kupfer(II)-sulfid CuS (»Covellin«) aus, das gemäß der Formulierung $[(Cu^+)_2(Cu^{2+})(S^{2-})(S_2^{2-})]$ in Wirklichkeit ein »Kupfer(I,II)-sulfid« darstellt (die Verbindung enthält tetraedrisch von S^{2-}-Ionen umgebenes Cu^+ sowie trigonal von S_2^{2-}-Hanteln umgebenes Cu^{2+}). Beim Erhitzen von CuS mit Schwefel unter Druck bei 350 °C entsteht ein »Kupfer(II)-disulfid« $Cu(S_2)$ (verzerrte »NaCl-Struktur«; vgl. Pyrit FeS_2), das ausschließlich zweiwertiges Kupfer enthält. Ab 200 °C geht $Cu(S_2)$ unter Schwefelabgabe in Kupfer(I,II)-sulfid CuS über, das seinerseits ab 400 °C in Schwefel und Cu_2S zerfällt. »Kupfer(II)-selenide« und -»telluride« sind unbekannt.

Kupfer in der Biosphäre

Kupfer(I)-, Kupfer(II)- und – gelegentlich – Kupfer(III)-haltige enzymatisch wirkende Proteine erfüllen viele lebenswichtige Funktionen (Redox-Reaktionen, Sauerstoff- bzw. Elektronentransport) der tierischen und pflanzlichen Organismen. Man teilt die Cu-Enzyme ein in den »Typ 1 oder blauen Typ« (enthält koordinierte Cu(II)- bzw. Cu(I)-Ionen, wobei die vier Donoratome an den Ecken eines in Richtung eines Quadrats verzerrten Tetraeders lokalisiert sind), in den »Typ 2 oder nicht blauen Typ« (enthält Cu(II)-Ionen mit quadratisch-planarer Koordination) und den »Typ 3/4 oder zwei-/dreikernigen Typ« (enthält Paare von Cu(I)-Ionen, die 3.60/3.40 Å voneinander entfernt und an Histidinreste der Proteine gebunden sind; bei Typ 4 befindet sich ein drittes Cu-Ion ca. 4.0 Å von ersteren beiden Ionen entfernt). Der Sauerstofftransport vieler Weichtiere erfolgt nicht mit eisenhaltigem Hämoglobin, sondern mit kupferhaltigem »Hämocyanin« des Typs 3 (Molmasse um 10^6) gemäß Abb. 22.13.

Als gutes Modell des Oxy-Hämocyanins werden die weiter oben besprochenen μ-η^2:η^2-Peroxokomplexe (Abb. 22.10e) mit Liganden (Abb. 22.11k oder l) angesehen. In vielen Pflanzen bewirken Cu-haltige Proteine vom blauen Typ die Oxidation von Phenolen, Zuckern, Aminen, Ascorbinsäure durch Sauerstoff, der hierbei zum Teil in H_2O_2 übergeht (z. B. »Plastocya-



Desoxy-Hämocyanin **Oxy-Hämocyanin**

Abb. 22.13

nin«, »Galactose-Oxidase«, »Ascorbinsäure-Oxidase«, »Monoamin-Oxidase«, »Cytochrom-c-Oxidase«, »Laccase«). Das in allen Säugetieren aufgefundene »Ceruloplasmin« dient für den Kupfertransport, für die Kupferlagerung sowie für Oxidationsprozesse; sein Mangel verursacht die Wilson'sche Krankheit (vgl. Physiologisches auf Seite 1687).

1.2.3 Kupfer(III)- und Kupfer(IV)-Verbindungen (d^8, d^7)

Die Oxidation von Cu(II) zu Cu(III) (blaues Cu^{3+} isoelektronisch mit Ni^{2+}, Co^+ und Fe) gelingt nur mit starken Oxidationsmitteln ($E°$ für Cu^{2+}/CuO^+= +1.8 V, vgl. Potentialdiagramm, S. 1693). Allerdings ist Cu(III) in wässeriger Lösung wegen seiner hohen Oxidationskraft instabil und oxidiert das Reaktionsmedium ($E°$ für H_2O/O_2= +1.23 V). In Anwesenheit von Komplexliganden kann sich das Redoxpotential des dreiwertigen Kupfers allerdings beachtlich (bis auf Werte von +0.45 V) erniedrigen. Dementsprechend hat man es – koordiniert an Peptide – sogar in biologischen Systemen aufgefunden. Auch eine Reihe anorganischer Kupfer(III)-Komplexe ist bekannt. So erhält man durch Oxidation eines Gemischs von KCl und $CuCl_2$ mit Fluor eine blassgrüne, kristalline, paramagnetische (high-spin) Fluoroverbindung K_3CuF_6 mit oktaedrisch gebautem CuF_6^{3-}-Ion. Ein CuF_3 ist jedoch unbekannt. Diamagnetische (low-spin) Kupfer(III)-Salze der Periodsäure $IO(OH)_5$ und Tellursäure $Te(OH)_6$ wie $K_5[Cu(IO_6H)_2]$, $K_5[Cu(TeO_6H_2)_2]$ und $Na_5[Cu(TeO_6H_2)_2]$ (planare Anordnung der 4 O-Atome) entstehen durch Oxidation von Cu^{2+} mit Peroxodisulfat $S_2O_8^{2-}$ in stark alkalischen Lösungen von Salzen dieser Säuren (s. Abb. 22.14).

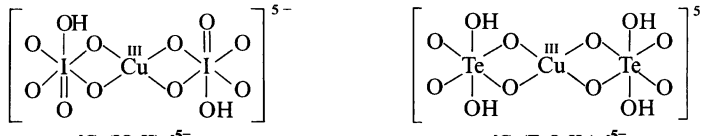


Abb. 22.14

Die Oxidation von blauen Cuprat(II)-Lösungen ($\hat{=}$ $Cu(OH)_2$ in starken Laugen) mit Hypobromit oder von Metalloxid/CuO-Mischungen mit Sauerstoff führt zu diamagnetischen (low-spin) »Cupraten(III)« wie $Na[Cu(OH)_4]$ (rotbraun), $KCuO_2$ (stahlblau) und $Ba(CuO_2)_2$ (rotbraun). Ein Cu_2O_3 ist unbekannt.

Durch Druckfluorierung (350 bar) eines vorfluorierten Gemischs von CsCl und $CsCu^{II}Cl_3$ bei 410 °C erhält man mit $Cs_2[Cu^{IV}F_6]$ einen Kupfer(IV)-Komplex (oktaedrisch):

$$Cs_2[Cu^{II}F_4] + F_2 \longrightarrow Cs_2[Cu^{IV}F_6]$$

in Form einer prächtig orangeroten, paramagnetischen (low-spin), mit Wasser stürmisch unter Zersetzung reagierenden Verbindung.

1.2.4 Organische Verbindungen des Kupfers

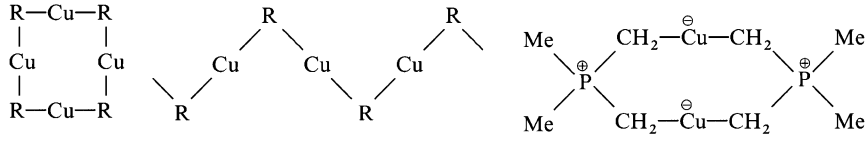
Darstellung. Während bisher keine »Kupfer(II)-organyle« CuR_2 bekannt geworden sind (Zerfall unter Spaltung der CuR-Bindungen) lassen sich Kupfer(I)-organyle CuR durch »Metathese« aus Kupfer(I)-halogeniden CuX (man verwendet vielfach $[(Bu_3P)CuI]_4$) und Lithiumorganylen LiR oder Grignardverbindungen RMgBr bzw. Zinkorganylen ZnR_2 in Ethern gewinnen und gegebenenfalls mit überschüssigem Lithiumorganyl weiter zu »Organocupraten« $LiCuR_2$ (kein ionischer Aufbau $Li^+CuR_2^-$!) umsetzen:

$$CuX \xrightarrow[\text{Metathese}]{+\,LiR,\,-LiX} CuR \xrightarrow[\text{Addition}]{+\,LiR} LiCuR_2\,.$$

»Kupfer(I)-alkinyle« (Kupferacetylenide) CuC≡CR und CuC≡CCu entstehen auch durch »Metallierung« von Acetylenen HC≡CR und HC≡CH mit Kupfer(I)-Verbindungen wie $Cu(NH_3)_2^+$ oder CuO*t*Bu (Cu_2C_2 wurde als erstes Kupferorganyl 1859 von Wilhelm Böttger gewonnen). Mit Kohlenmonoxid oder Alkenen ≻C=C≺ reagieren Kupfer(I)-Verbindungen wie CuCl oder $CuOSO_2CF_3$ darüber hinaus bereitwillig unter »Addition« und Bildung von Kupfercarbonylen Cu(CO)X (s. oben) oder π-Komplexen (vgl. S. 2175).

Eigenschaften. Unter den (luft-- und feuchtigkeitsempfindlichen) Kupferorganylen CuR zersetzen sich die Verbindungen mit weniger sperrigen Alkylgruppen R mit Ausnahme des leuchtend gelben, polymer gebauten, in organischen Medien unlöslichen »Kupfer(I)-methyls« $[CuMe]_x$ (explosiv, Zers. ab −15 °C) sehr rasch. Stabiler sind Kupfer(I)-alkyle mit sperrigen Alkylresten wie farbloses tetrameres »Kupfer(I)-trimethylsilylmethyl« $[CuCH_2SiMe_3]_4$ (Smp. 78 °C) oder Kupfer(I)-aryle wie farbloses polymeres »Kupfer(I)-phenyl« CuPh (Zers. 200 °C), tetrameres »Kupfer(I)-pentafluorphenyl« CuC_6F_5 (Zers. 220 °C) oder das monomere Phosphanaddukt von »Kupfer(I)-cyclopentadienyl« $Cu(C_5H_5)$ mit σ-gebundenem C_5H_5-Rest. Stabiler sind in der Regel auch Organocuprate(I) wie »Lithium-dimethylcuprat« $LiCuMe_2$ (unter Normalbedingungen kinetisch stabil) oder $[Li(THF)_4][Cu\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ bzw. das sehr beständige Cuprat (Abb. 22.15c).

Strukturen. In den tetrameren »Kupfer(I)-organylen« (z. B. $CuCH_2SiMe_3$, CuC_6F_5, CuC_6H_4Me) liegen – anders als in den tetraedrisch gebauten tetrameren Lithiumorganylen (vgl. S. 1491) – achtgliederige Ringe (Abb. 22.15a) vor, in welchen Kupfer linear von zwei Organylgruppen koordiniert ist, welche ihrerseits jeweils zwei Cu-Atome durch Zweielektronendreizentrenbindungen verbrücken (vgl. Al_2R_6). CuPh hat einen mit (Abb. 22.15a) verwandten tetrameren Bau, $CuSi(SiMe_3)_3$ ist trimer. Die polymeren Verbindungen sind wohl gemäß Abb. 22.15b strukturiert. In Lösung dominieren Dimere. Das dimere Cuprat $[LiCuMe_2]_2$ besitzt keine entsprechende Struktur wie $[LiMe]_4$ (Ersatz von 2 Li- durch Cu-Atome) mit trigonal-pyramidalem Kupfer, sondern eine Struktur analog $[CuR]_4$ mit linearem Kupfer (Ersatz von 2 Cu- durch Li-Atome). Hiermit in Übereinstimmung enthalten die aus CuCl und $LiC(SiMe_3)_3$ oder $Me_3P{=}CH_2$ gewinnbaren Cuprate $[Cu\{C(SiMe_3)_3\}_2]^-$ (monomer) und (Abb. 22.15c) lineare CCuC-Gruppen. Monomere Cuprate lassen sich durch Komplexierung von Li^+ in $[LiCuR_2]_x$ mit Kronenether erhalten: $[Li(12-K-4)_2]^+CuR_2^-$ (R = Me, Ph). Analoges gilt für CuR (⟶ $CuD_4^+CuR_2^-$). Im blassgelben Cuprat $[Li(THF)_4]^+[Cu_5Ph_6]^-$ (gewinnbar aus CuBr und LiPh in Et_2O bei −20 °C) bilden die Cu-Atome des Anions eine trigonale Bipyramide, deren geneigte Kanten durch Ph-Gruppen überbrückt sind. Die Acetylenide CuC≡CR sind wie CuC≡N polymer gebaut, nur dass hier die Verknüpfung über π-Bindungen erfolgt (vgl. AuC≡CR, S. 1743).



(a) **$[CuR]_4$** (b) **$[CuR]_x$** (c) **$[Cu_2(Me_2P(CH_2)_2]$**

Abb. 22.15

Reaktivität. Organocuprate $LiCuR_2$, die man in der Regel wegen ihrer höheren Beständigkeit statt der Kupfer(I)-organyle CuR einsetzt und vor ihrer Verwendung in situ erzeugt, haben vor den Lithiumorganylen LiR und Grignardverbindungen RMgX den Vorteil, dass die kupfergebundenen Organylgruppen schwächer nucleophil als die lithium- oder magnesiumgebundenen organischen Reste wirken, sodass »nucleophile Kupplungen« des Typs

$$LiCuR_2 + R'X \longrightarrow R{-}R' + LiX + CuR$$

selektiver und stereospezifischer erfolgen (Geschwindigkeitsabstufungen für R′X = AcCl > R′I > R′Br > R′Cl > AcOR; R reagiert unter Retention, R′ unter Inversion). Eine weitere wichtige Reaktion in der organischen Synthese, dem Hauptverwendungsbereich der Kupferorganyle, stellt die formal gemäß $2\,CuR \longrightarrow 2\,Cu + R{-}R$ ablaufende »oxidative Kupplung« dar.

2 Das Silber

2.1 Das Element Silber

Geschichtliches. Gediegenes Silber war bereits den alten Kulturvölkern bekannt und wurde wohl ab ca. 3000 v. Chr. aus Silbererzen durch Reduktion mit Blei (»Kupellieren«, »Treibverfahren«) gewonnen. Das Symbol Ag für Silber leitet sich von argentum (lat.) = Silber ab. Auch der Argentit hat daher seinen Namen. Die südamerikanischen Vorkommen von Silbererzen haben ihrerseits dem Lande Argentinien seinen Namen gegeben; es ist das einzige nach einem Element benannte Land, während der umgekehrte Fall der Bezeichnung eines Elementes nach einem Land viel häufiger ist (z. B. Californium, Francium, Gallium, Germanium, Polonium, Rhenium, Ruthenium, Scandium).

Physiologisches. Silber wirkt als solches oder in Verbindungsform für den Menschen, der normalerweise silberfrei ist, weder essentiell noch toxisch (MAK-Wert: 0.01 mg m^{-3}), stellt aber für Mikroorganismen ein starkes Gift dar (Ag-Ionen blockieren die Wirkung der Thio-Enzyme). Bereits kleinste Mengen von kolloidem Silber machen Wasser keimfrei (»Silberung«). Nimmt man lösliche Silberverbindungen über längere Zeiträume ein, so schwärzt sich die Körperhaut (aber auch die Leber, die Niere usw.) infolge der Abscheidung von unlöslichem Silbersulfid Ag_2S dauerhaft schwarz (»Argyrie«, »Argyrose«). Auch eine Berührung mit Silbernitrat führt zur Hautschwärzung.

Vorkommen

Silber Ag kommt als edles Metall ($E^\circ = +0.7991\,V$) wie Kupfer in der Natur gediegen vor. In gebundenem Zustande findet es sich insbesondere in Form von Sulfiden in sulfidischen Silbererzen und silberhaltigen Erzen. Die hauptsächlichsten Silbererzlagerstätten liegen in Mexiko, Nevada (USA), Südamerika und Kanada. Unter den sulfidischen Silbererzen (die allerdings meist nur wenige Prozent Silber enthalten) seien als wichtigste genannt: der dem Kupferglanz Cu_2S entsprechende »Silberglanz« (»Argentit«) Ag_2S, der »Kupfersilberglanz« (»Stromeyerit«) CuAgS (= »$Cu_2S \cdot Ag_2S$«), das »Fahlerz« $(Cu,Ag)_3(Sb,As)S_3$, der »Proustit« (»lichtes Rotgültigerz«) Ag_3AsS_3 (= »$3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$«), der »Pyrargyrit« (dunkles Rotgültigerz) Ag_3SbS_3 (= »$3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$«) und der »Silberantimonglanz« (»Margyrit«) $AgSbS_2$ (=»$Ag_2S \cdot Sb_2S_3$«). In kleiner Menge tritt das Silber auch als Halogenid in Form von »Hornsilber« AgCl (»Chlorargyrit«) bzw. AgBr (»Bromargyrit«) auf. Unter den silberhaltigen Erzen ist vor allem der Bleiglanz PbS zu nennen, welcher 0.01–1 % Silber in Form von Silbersulfid Ag_2S enthält. Ebenso ist häufig der Kupferkies $CuFeS_2$ silberhaltig. Bei der Gewinnung von Blei und Kupfer aus diesen Erzen sammelt sich das Silber im Rohblei (S. 1160) und Rohkupfer (S. 1688) an, aus denen es dann isoliert wird.

Isotope. (vgl. Anh. III) Natürliches Silber enthält die Isotope $^{107}_{47}Ag$ (51.83 %) und $^{109}_{47}Ag$ (48.17 %), die beide der NMR-Spektroskopie zugänglich sind. Die künstlichen Nuklide $^{111}_{47}Ag$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 7.5$ Tage) und metastabiles $^{110m}_{47}Ag$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 253$ Tage) werden als Tracer genutzt.

Darstellung

Ausgangsmaterialien für die technische Gewinnung von Silber stellen sowohl Silbererze als auch silberhaltige Erze insbesondere des Bleis und Kupfers dar.

Rohsilber aus Silbererzen. Die Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen erfolgt meist auf nassem Wege durch die »Cyanidlaugerei«. Bei diesem Verfahren wird das zu feinem Schlamm zerkleinerte Material unter guter Durchlüftung mit 0.1–0.2 %-iger Natriumcyanidlösung ausgelaugt, wobei sowohl metallisches Silber wie Silbersulfid und Silberchlorid als Dicyanoargentat(I) in Lösung gehen:

$$2\,Ag + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 + 4\,NaCN \longrightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaOH, \qquad (22.9)$$

$$Ag_2S + 4\,NaCN \rightleftharpoons 2\,Na[Ag(CN)_2] + Na_2S, \qquad (22.10)$$

$$2\,AgCl + 4\,NaCN \longrightarrow 2\,Na[Ag(CN)_2] + 2\,NaCl. \qquad (22.11)$$

Da die Reaktion (22.11) zu einem Gleichgewicht führt, muss bei der Auslaugung sulfidischer Silbererze das gebildete Natriumsulfid Na_2S durch Einblasen von Luft oxidiert ($2\,S^{2-} + 2\,O_2 + H_2O \longrightarrow S_2O_3^{2-} + 2\,OH^-$) oder durch Zusatz von Bleisalz gefällt ($Pb^{2+} + S^{2-} \longrightarrow PbS$) und so aus dem Gleichgewicht entfernt werden.

Aus den erhaltenen klaren Laugen fällt man das (edlere) Silber durch Eintragen von (unedlerem) Zink- oder Aluminiumstaub (vgl. S. 241) aus ($2\,Ag^+ + Zn \longrightarrow 2\,Ag + Zn^{2+}$):

$$2\,Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2\,Ag$$

filtriert dann die Aufschlämmung durch Filterpressen und schmilzt die so erhaltenen, zu 95 % aus Silber bestehenden Presskuchen ein. Die Reinigung dieses Rohsilbers erfolgt wie später (S. 1711) beschrieben.

Rohsilber aus Bleierzen. Bei der Bleigewinnung aus Bleiglanz findet sich der Silbergehalt des Bleiglanzes (gewöhnlich 0.01–0.03, selten über 1 %) im Werkblei (S. 1161) wieder. Um das Silber aus diesem zu isolieren, muss es vorher durch »Parkesieren« bzw. – weniger gebräuchlich – »Pattinsonieren« angereichert werden.

Das Verfahren des Parkesierens (seit 1842; Erfinder A. Parkes) bedient sich der Tatsache, dass bei Temperaturen unterhalb von etwa 400 °C Zink und Blei praktisch nicht miteinander mischbar sind, sodass sich geschmolzene Zink-Blei-Mischungen beim Abkühlen unter 400 °C in zwei Schichten – eine flüssige Schicht von Blei (Smp. 327 °C) und eine darauf schwimmende, spezifisch leichtere Schicht von festem Zink (Smp. 419 °C) – trennen, wobei Silber in geschmolzenem Zink leicht löslich ist und sich beim Erstarren der Zinkschmelze in Form von Zink-Silber-Mischkristallen ausscheidet (vgl. S. 1651). Man kann dementsprechend das in geschmolzenem Blei enthaltene Silber gewissermaßen mit geschmolzenem Zink (1–1$\frac{1}{2}$ des Bleigewichts) in Form eines auf dem Blei schwimmenden »Zinkschaums« »ausschütteln«.

Dieser silberhaltige, durch anhängendes entsilbertes Blei (»Armblei«) verunreinigte Zinkschaum wird nun in einem Seigerkessel vorsichtig bis über den Schmelzpunkt des Bleis erwärmt, wobei das anhängende Armblei ausseigert, das dann zum Armblei des Entsilberungskessels zurückgegeben wird. Der nach der Ausseigerung zurückbleibende Zinkschaum (»Reichschaum«) enthält rund 75 % Blei und bis zu 10 % Silber. Aus ihm wird durch Erhitzen das Zink (Sdp. 908 °C) abdestilliert. Das so gewonnene »Reichblei«, das 8–12 % Silber enthält, geht zum »Treibprozess« (s. unten).

Die theoretischen Grundlagen des Pattinsonierens (seit 1833; Erfinder H. L. Pattinson) ergeben sich aus dem Schmelzdiagramm der Silber-Blei-Legierungen (vgl. S. 1652). Nach diesem Diagramm scheidet sich beim Abkühlen von geschmolzenem silberhaltigem Blei so lange reines Blei ab, bis der Gehalt an Silber auf 2.5 % (entsprechend dem bei 304 °C schmelzenden Eutektikum) gestiegen ist. Läßt man daher geschmolzenes silberhaltiges Werkblei erkalten und schöpft die dabei sich ausscheidenden Bleikristalle laufend mit siebartigen Schöpflöffeln ab, so bleibt zum Schluss ein »Reichblei« zurück, welches bis zu 2.5 % Silber enthält.

Während beim Parkesieren etwa vorhandenes Bismut im Armblei zurückbleibt, wird beim Pattinsonieren auch das Bismut zusammen mit dem Silber entfernt. Daher wird das – gegenüber

dem Zinkentsilberungsverfahren sonst ganz zurücktretende – Verfahren des Pattinsonierens bei der Entsilberung bismuthaltigen Werkbleis angewandt (vgl. S. 943).

Zur Isolierung des angereicherten Silbers wird das Reichblei der »Treibarbeit« (»Kuppellation«) unterworfen. Sie besteht darin, dass man auf das in einem Flammofen (»Treibherd«) geschmolzene Metall einen Windstrom leitet, wodurch das Blei, nicht aber das edlere Silber oxidiert wird. Die so gebildete Bleiglätte PbO wird laufend durch seitliche Rinnen flüssig (Smp. 884 °C) abgezogen; ein Teil der Glätte wird auch vom Ofenfutter aufgenommen oder dampft weg. Etwa vorhandenes Bismut reichert sich in der zuletzt gebildeten Glätte an. Gegen Ende des Prozesses bleibt auf dem flüssigen Silber nur noch ein feines Häutchen Bleiglätte zurück, das bald hier bald dort zerreißt und dabei die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers durchblicken lässt (»Silberblick«). Das gewonnene Rohsilber enthält 95 % und mehr Silber und heißt »Blicksilber«.

Rohsilber aus Kupfererzen. Bei der Kupferdarstellung aus Kupfererzen findet sich der Silbergehalt im Anodenschlamm der Kupferraffination (S. 1690). Zur Gewinnung des Silbers hieraus löst man zunächst die Hauptmenge des noch vorhandenen Kupfers durch Behandlung des Schlamms mit Schwefelsäure und Luft. Anschließend wird der so vorbehandelte Schlamm im Doré-Ofen mit Schlackenbildnern mehrere Tage oxidierend geschmolzen, wobei außer der Rohsilber-Fraktion (»Doré-Silber«) Silicat-, Selenit-, Tellurit- und Nitratschlacken entstehen, welche die unedlen Metalle sowie Arsen und Antimon enthalten.

Reinigung von Rohsilber. Die Reinigung des nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren gewonnenen Rohsilbers erfolgt zweckmäßig auf elektrolytischem Wege (»Möbius-Verfahren«). Zu diesem Zwecke vergießt man das Rohsilber zu etwa 1 cm starken Anodenplatten, die in analoger Weise wie bei der elektrolytischen Kupferraffination (vgl. Abb. 22.1) in einer als Elektrolyt dienenden salpetersauren Silbernitratlösung mit Kathoden aus dünn gewalztem Feinsilberblech zusammengeschaltet werden. Bei der Elektrolyse gehen an der Anode Silber und die unedleren Beimengungen an Kupfer und Blei in Lösung, während etwa vorhandenes edleres Gold und Platin als solches abfällt und sich zusammen mit anderen Resten als »Anodenschlamm« in einem »Anodensack« sammelt. An der Kathode scheidet sich reines Elektrolytsilber (»Feinsilber«) aus.

Da die Abscheidung nicht in Form eines glatten, zusammenhängenden Überzugs, sondern in Form loser, verästelter Kristalle (»Dendriten«; von griech. dentron = Baum) erfolgt, sind zur Vermeidung eines zwischen Anode und Kathode auftretenden Kurzschlusses scherenförmige Abstreifer vorhanden, die sich während der Elektrolyse hin und her bewegen und die Silberkristalle in einen Einsatzkasten abstreifen. Der goldreiche Anodenschlamm wird mit Schwefelsäure oder Salpetersäure ausgekocht, eingeschmolzen und für die Goldelektrolyse zu 95–97 %-igen Goldanoden vergossen (S. 1727).

Physikalische Eigenschaften

Silber ist ein weißglänzendes[3], in regulären Oktaedern (kubisch-dichteste Kugelpackung) kristallisierendes Metall der Dichte 10.491 g cm^{-3}, welches bei 961.9 °C schmilzt und bei 2215 °C unter Bildung eines mehratomigen, blauen Dampfes siedet (Dissoziationsenergie von Ag_2 = 159 kJ mol^{-1}). Es leitet die Wärme und Elektrizität am besten unter allen Metallen (spez. elektr. Leitf. bei 18 °C = 6.305 × 10^5 $\Omega^{-1}cm^{-1}$) und lässt sich wegen seiner Weichheit und Dehnbarkeit leicht zu feinsten, blaugrün durchscheinenden Folien von nur 2 μm Dicke aushämmern und zu dünnsten, bei 2 km Länge nur 1 g wiegenden Drähten (»Filigrandraht«) ausziehen. Silber ist demnach ein besonders duktiles Metall. In geschmolzenem Zustande löst es leicht Sauerstoff, der dann beim Erstarren des Silbers unter Aufplatzen der Oberfläche (»Spratzen«) wieder entweicht. Bezüglich der Lösungen von Cu und Au in Silber vgl. S. 1691. Bezüglich weiterer Eigenschaften von Silber vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe (S. 245) ist das Silber ein edles Metall (E° für $Ag/Ag^+ = +0.7991\,V$; vgl. Anh. VI). Als solches ist es weniger reaktiv als das homologe Kupfer und oxidiert sich auch bei höherer Temperatur nicht an der Luft. Erst bei Anwendung höherer Sauerstoffdrücke (15 bar) verbindet es sich in der Wärme (300 °C) mit Sauerstoff gemäß dem Gleichgewicht $2\,Ag + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons Ag_2O + 29.8\,kJ$. Wegen dieser Luftbeständigkeit werden Gebrauchs- und Ziergegenstände aus Kupfer oder Kupferlegierungen häufig mit einem Silberüberzug versehen.

Die Versilberung geschieht zweckmäßig auf »elektrolytischem Wege« (»galvanische Versilberung«), indem man auf den Gegenständen das Silber kathodisch aus einer Lösung von Kaliumcyanoargentat(I) $K[Ag(CN)_2]$ niederschlägt, aus der sich das Silber nicht wie aus Silbernitratlösungen in gröberen Kristallen (s. oben), sondern in zusammenhängender und daher leicht polierbarer Schicht abscheidet. Dagegen erfolgt die Versilberung von Glas zur Herstellung von Spiegeln zweckmäßig auf »chemischem Wege« durch Aufgießen und Erwärmen einer mit einem geeigneten Reduktionsmittel (z. B. Seignettesalz, Hydrazin, Phosphonsäure) versetzten ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Bei Metallen, die in der Spannungsreihe oberhalb des Silbers stehen (z. B. Kupfer oder Messing) ist eine Versilberung auch ohne elektrischen Strom durch einfaches Verreiben einer aus Silbernitrat, Thiosulfat und Schlämmkreide gewonnenen wässerigen Aufschlämmung auf der Oberfläche des zu versilbernden Gegenstandes möglich (»Anreibeversilberung«): $2\,Ag^+ + Cu \longrightarrow 2\,Ag + Cu^{2+}$.

Das schwärzliche »Anlaufen« des reinen Silbers an der Luft beruht auf einer Reaktion mit dem in bewohnten Räumen stets spurenweise enthaltenen Schwefelwasserstoff, wobei sich schwarzes Silbersulfid Ag_2S bildet: $2\,Ag + H_2S + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Ag_2S + H_2O$, das z. B. durch Berühren mit Al-Folie in verd. Na_2CO_3-Lösung leicht wieder zu blankem Ag reduziert werden kann: $3\,Ag_2S + 2\,Al + 3\,CO_3^{2-} + 3\,H_2O \longrightarrow 6\,Ag + 2\,Al(OH)_3 + 3\,CO_2 + 3\,S^{2-}$.

Nichtoxidierende Säuren wie Salzsäure greifen Silber nicht an. In Salpetersäure löst sich Silber leicht, in konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure erst bei erhöhter Temperatur (Bildung einer schwerlöslichen Schutzschicht von $AgNO_3$ bzw. Ag_2SO_4). Die Auflösung von Silber in Cyanidlösungen bei Gegenwart von Sauerstoff (S. 1710) ist auf die starke Verschiebung des Silberpotentials (+0.80 V) um 1.11 V infolge der großen Komplexbildungstendenz zurückzuführen: $Ag + 2\,CN^- \longrightarrow Ag(CN)_2^- + e^-$; $E^\circ = -0.31\,V$. Gegen Ätzalkalien ist Silber besonders widerstandsfähig, weshalb man im Laboratorium Ätzalkalischmelzen in Silbertiegeln durchführt, da Porzellan- und auch Platintiegel dabei angegriffen werden.

Verwendung, Legierungen

Silber (Weltjahresproduktion: einige zig Megatonnen) wird nicht in reinem Zustand verarbeitet, da es für die gewöhnlichen Zwecke zu weich ist. Durch Legierung mit Kupfer wird es härter, ohne seinen Glanz zu verlieren. Daher bestehen die meisten silbernen Gegenstände aus Silber-Kupfer-Legierungen. So enthalten z. B. die Silbermünzen[7] der meisten Staaten 90 % Ag und 10 % Cu, während die silbernen Gebrauchsgegenstände meist aus 80 % Ag und 20 % Cu bestehen. Man bezieht den Silbergehalt silberner Gegenstände gebräuchlicherweise auf 1000 Gewichtsteile und nennt den so sich ergebenden ‰-Gehalt »Feingehalt«. Ein 80 %-iges Silber weist also beispielsweise einen Feingehalt von 800 auf. »Echte« Silberbestecke müssen nach den deutschen Vorschriften einen Feingehalt von mindestens 800 aufweisen; in den englisch sprechenden Ländern beträgt der Mindestfeingehalt 925 (»Sterling-Silber«). Beträchtliche Mengen an

[7] Besonders erwähnenswert sind hier die zuerst in St. Joachimsthal (Böhmen) seit etwa 1515 geprägten Silbermünzen (»Thaler«, »Taler«), die von 1566–1750 die amtliche Währungsmünze des Deutschen Reiches darstellten und 1908 durch das Dreimarkstück ersetzt wurden. Den Namen Taler übernahmen früh auch andere Länder (z. B. USA seit 1792: »Dollar«).

reinem Silber werden weiterhin zum Versilbern von Gebrauchsgegenständen (s. oben) (Feingehalt des Silberüberzugs in diesem Falle angegeben in Gew.-% statt in Gew.-‰), zur Herstellung von Spiegeln und in der Elektronik verbraucht. Im chemischen Apparatebau wird zur Erhöhung der chemischen Widerstandsfähigkeit dünnes Silberblech porenfrei auf Stahlunterlagen aufgewalzt. Wie Kupfer wirkt auch Silber in kolloidaler oder ionischer Form keimtötend. Kolloide, proteinhaltige (Schutzkolloid-Wirkung) Lösungen von metallischem Silber (»Kollargol«, »Protargol«), Silberfolien, -salben und -tabletten dienen in der Medizin seit langem als bakterien- und pilztötende Mittel (»Antiseptika, Antimykotika«). Die keimtötende Wirkung der Silber-Ionen ist noch in außerordentlich großer Verdünnung (bis etwa 2×10^{-11} moll^{-1}) feststellbar (»oligo-dynamische Wirkung«). Solche Spuren von Silber-Ionen gehen infolge der normalen Verunreinigungen des Silbers (Lokalströme) immer in Lösung, weshalb silberne Essgeräte nicht nur ästhetisch, sondern auch hygienisch sind (kupferne Essgeräte sind weniger empfehlenswert, weil sich an der Luft Spuren löslicher Kupferverbindungen bilden, die den Geschmack der Speisen stark beeinträchtigen. Bezüglich der Verwendung von Verbindungen des Silbers (AgHal) in der photographischen Industrie vgl. S. 1722.

Silber in Verbindungen

Wie das Kupfer tritt auch das Silber in seinen chemischen Verbindungen mit der Oxidationsstufe <I[8], +I (z. B. AgF, Ag_2O), +II (z. B. AgF_2), +III (z. B. AgF_4^-, Ag_2O_3) und +IV (z. B. Cs_2AgF_6) auf. In diesem Falle ist aber die einwertige Stufe die beständigere, wogegen sich die zwei-, drei- und vierwertige Stufe – abgesehen von Silber(II)-fluorid AgF_2, Silber(II,III)-oxid Ag_3O_4 sowie Silber(III)-oxid Ag_2O_3 – nur bei Stabilisierung durch Komplexbildung erhalten lässt.

Das farblose, diamagnetische, mit Pd isoelektronische Ion Ag^+ ist zum Unterschied zum homologen Cu^+-Ion auch in wässriger Lösung wegen der vergleichsweisen kleinen Hydratisierungsenergie des orangefarbenen, diamagnetischen mit Rh isoelektronischen Ions Ag^{2+} (die Farbe ist ligandenabhängig[4]) beständig und stellt – ganz allgemein – die stabilste und beherrschende Oxidationsstufe des Silbers dar. In wässeriger Lösung liegt Ag^+ als Tetrahydrat $[Ag(H_2O)_4]^+$ vor (fast alle Ag(I)-Salze kristallisieren aber – von wenigen Ausnahmen wie AgF und $AgClO_4$ abgesehen – wasserfrei). Das Ion Ag^{2+}, welches in wässeriger Lösung analog Cu^{2+} als Hexahydrat $[Ag(H_2O)_6]^+$ mit verzerrt-oktaedrischer Koordination der H_2O-Moleküle vorliegt (s. unten), ist nicht nur hinsichtlich der Reaktion $Ag + Ag_{aq}^{2+} \rightleftharpoons 2\,Ag_{aq}^{+}$ komproportionierungslabil ($K = [Ag^+]^2/[Ag^{2+}] \approx 10^{20}$), sondern es vermag zudem das Lösungsmittel Wasser zu Sauerstoff zu oxidieren: $2\,Ag^{2+} + H_2O \longrightarrow 2\,Ag^+ + 2\,H^+ + \frac{1}{2}\,O_2$. Demgemäß existiert es in Wasser, wenn man es etwa durch Oxidation von Ag(I)-Salzen mit Ozon in stark saurer Lösung erzeugt, nur

[8] Man kennt auch niedrigwertige Silberverbindungen. »Disilbermonofluorid« Ag_2F (Silbersubfluorid) entsteht durch Reaktion von fein verteiltem Silber mit AgF in Fluorwasserstoff oder elektrolytisch aus AgF bei niedrigen Stromdichten an der Silberkathode als plättchenförmig kristallisierende, bronzefarbene, den elektrischen Strom leitende, oberhalb 100 °C in Ag und AgF zerfallende Verbindung (Tab. 22.3). In Ag_2F (anti-CdI_2-Struktur) wechseln sich Ag-Doppelschichten (metallische AgAg-Bindungen; Abstände 2.996 Å; zum Vergleich: in Ag-Metall 2.89 Å, AgAg-Van-der-Waals-Kontakt 3.40 Å) mit F-Schichten ab (ionische AgF-Bindungen im Sinne einer Verbindungsformulierung $[Ag_2]^+F^-$; Abstände 2.814 Å). Eine Ag_2F-ähnliche Schichtstruktur weist auch $Ag_2NiO_2 = [Ag_2]^+[NiO_2]^-$ auf (demgegenüber: $Ag_2PdO_2 = [Ag^+]_2[PdO_2]^{2-}$). Ähnlich wie in Ag_2F leitet auch »Trisilberoxid« Ag_3O (Silbersuboxid) den elektrischen Strom. Der durch Erhitzen von AgO in einem Ag-Gefäß in Anwesenheit von H_2O bei 80 °C und 4000 bar gewinnbaren Verbindung kommt näherungsweise die anti-BiI_3-Struktur zu (Sauerstoff in $^2/_3$ der Oktaederlücken jeder übernächsten Schicht einer hexagonal-dichtesten Ag-Packung). Die Struktur von Ag_3O lässt sich allerdings auch im Sinne von $[Ag_6^{4+}][O^{2-}]_2$ als Folge von Schichten aus Ag_6^{4+}-Oktaedern und O^{2-}-Ionen formulieren (AgAg-Abstände innerhalb Ag_6^{4+} zwischen $Ag_6^{4+} = 2.757$ und $2.863 \geq 2.986$ Å; AgO-Abstand = 2.29 Å). Auch andere Verbindungen mit Silberclustern wurden aufgefunden (vgl. hierzu Goldcluster, S. 1741): So enthalten die aus Ag und EO_2 (E = Si, Ge) bei hohen Sauerstoffdrücken gebildeten Verbindungen $Ag_5EO_4 = [Ag_6^{4+}][Ag_4(EO_4)_2]^{4-}$ ebenfalls Ag_6^{4+}-Oktaeder mit AgAg-Abständen von 2.7–2.9 Å neben Ag^+-Ionen und die aus Ag, Os sowie O_2 zugängliche Substanz $Ag_{13}OsO_6 = [Ag_{13}^{4+}][OsO_6]^{4-}$ silberzentrierte Ag_{12}-Ikosaeder mit AgAg-Abständen von 2.5–3.0 Å. Analog Cu bildet Silber auch »Silbercarbonyle« $Ag(CO)_3$ und $Ag_2(CO)_6$, die allerdings nur bei tiefen Temperaturen (10 K bzw. 30 K) existieren (vgl. Anm. [3]).

vorübergehend. Das gelbe(?), mit Ni^{2+} bzw. Ru isoelektronische, diamagnetische Ion Ag^{3+} ist in Wasser unbeständig (Oxidation von H_2O zu O_2).

Der besprochene Sachverhalt folgt in einfacher Weise aus Potentialdiagrammen der Oxidationsstufen + III, + II, + I und 0 des Silbers für die pH-Werte 0 und 14 (vgl. Abb. 22.16), wonach Ag^+ – anders als Cu^+ (vgl. Potentialdiagramme des Kupfers in Abb. 22.3) – nicht zur null- und zweiwertigen Stufe disproportionieren kann. Darüber hinaus zeigt Ag^{2+} – analog Cu^{2+} – keine Tendenz zum Übergang in die ein- und dreiwertige Stufe, vermag aber – anders als Cu^{2+} – Wasser zu oxidieren (E° für $H_2O/O_2 = +1.229\,V$; vgl. hierzu auch Potentialdiagramme des Goldes in Abb. 22.20) (s. Abb. 22.16).

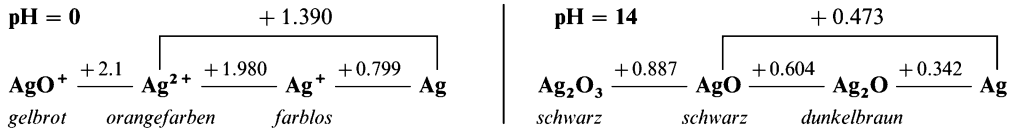


Abb. 22.16

Insgesamt wirken ein-, zwei- und dreiwertiges Silber in Wasser weit stärker oxidierend als entsprechende Oxidationsstufen des Kupfers. So beträgt das Normalpotential für den Übergang Cu^+/Cu nur +0.520 V anstelle +0.799 V für den Prozess Ag^+/Ag. In letzteren Fällen lässt sich das Potential allerdings durch Koordination der M^+-Ionen mit weichen Liganden erniedrigen, z. B. AgCl/Ag: +0.222; AgBr/Ag: +0.071; AgI/Ag: –0.152; $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$/Ag: +0.017 V. In Anwesenheit geeigneter Komplexliganden für zweiwertiges oder dreiwertiges Silber können naturgemäß auch deren Redoxpotentiale deutlich erniedrigt werden (vgl. hierzu die Ausführungen bei Kupfer, S. 1693).

Die vorherrschende Koordinationszahl von Silber(I) ist wie bei Au(I) und Hg(II) gleich zwei (linear in $Ag(NH_3)_2^+$, $Ag(CN)_2^-$), doch kommen auch die Koordinationszahlen drei (trigonal-planar in $AgI(PR_3)_2$), vier (tetraedrisch in $Ag(PPh_3)_4^+$, $Ag(SCN)_4^{3-}$), und sechs vor (oktaedrisch in AgF, AgCl, AgBr). In den Silber(II)-Verbindungen liegt wie im Falle der Cu(II)-Verbindungen eine quadratisch-planare Koordination von vier Liganden (z. B. $Ag(py)_4^{2+}$) oder – selten – eine gestreckt- oder gestaucht-oktaedrische Koordination mit sechs Liganden vor (z. B. Ag(2,6-Pyridindicarboxylato)$_2$) bzw. eine lineare/quadratisch-pyramidale/trigonal-bipyramidale Koordination mit zwei/fünf/fünf Liganden vor. Auch Silber(III) existiert mit Koordinationszahlen vier (quadratisch-planar in AgF_4^-) und sechs (oktaedrisch in AgF_6^{3-}).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Silberionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Kupfergruppe S. 1544f und S. 1729 sowie Anm.[1].

2.2 Verbindungen des Silbers

2.2.1 Silber(I)-Verbindungen (d^{10})

Wasserstoffverbindungen

Anders als Cu bildet Ag kein festes, polymeres Silber(I)-hydrid AgH. Doch setzt sich gasförmiges Silber mit Wasserstoff zu gasförmigem, monomerem Hydrid AgH um, das sich durch Abschrecken in Anwesenheit eines Edelgases in einer Tieftemperaturmatrix isolieren lässt ($d_{AgH} = 1.618$ Å; DE = 226 kJ mol^{-1}). Das Boran-Addukt $AgBH_4$ (farblos) zersetzt sich oberhalb –30 °C in Ag, B_2H_6 und H_2, das Alan-Addukt $AgAlH_4$ (gelb) oberhalb –50 °C in Ag, $(AlH_3)_x$ und H_2.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 22.3 sowie S. 2074). Unter den Silberhalogeniden kommt das Silberchlorid AgCl in der Natur als Hornsilber vor und fällt als charakteristischer »käsiger«, weißer, am Licht sich dunkel färbender (S. 1722) Niederschlag beim Versetzen einer Silbernitratlösung mit Chlorid-Ionen aus:

$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\,.$$

Diese Fällung von schwerlöslichem Silberchlorid dient sowohl zum »qualitativen Nachweis« wie zur »quantitativen Bestimmung von Silber bzw. Chlorid«.

Die quantitative Bestimmung kann »gravimetrisch« (»gewichtsanalytisch«) durch Wägen des ausgefällten Silberchlorids oder »titrimetrisch« (»maßanalytisch«) durch Titration der Silbersalzlösung mit eingestellter Chloridlösung bzw. der Chloridlösung mit eingestellter Silbersalzlösung (»Argentometrie«) erfolgen (»Fällungsanalyse«). Der Endpunkt bei der Titration macht sich durch ein plötzliches Klarwerden der über dem Niederschlag stehenden Lösung bemerkbar (»Klarpunkt«). Solange die Lösung nämlich noch überschüssige Chlorid- oder Silber-Ionen enthält, wirken diese stabilisierend auf das bei der Fällung neben dem käsigen Niederschlag gebildete kolloide Silberchlorid ein (vgl. S. 181), sodass die Lösung über dem Niederschlag trübe erscheint. In dem Augenblick, in dem die letzte Menge des stabilisierenden Ions ausgefällt ist, flockt das Kolloid aus. Zur scharfen Erkennung und Bestimmung der Opaleszenz und des Klarpunktes bedient man sich bei Präzisionsanalysen eines Trübungsmessers (»Nephelometer«; von griech. nephele = Nebel).

1 Liter Wasser löst bei 25 °C nur 1.3×10^{-5} mol Silberchlorid auf ($L_{AgCl} = 1.7 \times 10^{-10}$). Auch in Salpetersäure ist Silberchlorid praktisch unlöslich. Sehr leicht löst es sich unter Komplexsalzbildung in Ammoniak-, Natriumthiosulfat- und Kaliumcyanidlösungen:

$$AgCl + 2\,NH_3 \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-, \tag{22.12a}$$

$$AgCl + 2\,S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-, \tag{22.13a}$$

$$AgCl + 2\,CN^- \longrightarrow [Ag(CN)_2]^- + Cl^-. \tag{22.14a}$$

wobei die Komplexstabilität in der angegebenen Reihenfolge zunimmt.

In entsprechender Weise wie AgCl fällt Silberbromid AgBr (Tab. 22.3) beim Zusammengeben einer Silbersalzlösung und Bromidlösung als käsiger, gelblichweißer, lichtempfindlicher Niederschlag aus. Es ist in Wasser noch schwerer löslich als Silberchlorid ($L_{AgBr} = 5.0 \times 10^{-13}$) und löst sich in Ammoniak schwer, in Thiosulfat- und Cyanidlösung leicht auf. Das in Wasser noch schwerer lösliche gelbe, lichtempfindliche Silberiodid AgI ($L_{AgI} = 8.5 \times 10^{-17}$) löst sich weder in Ammoniak noch in Thiosulfatlösung, sondern nur noch in Cyanidlösung auf. Zum Unterschied von den übrigen Ag(I)-halogeniden ist gelbes Silber(I)-fluorid AgF (Tab. 22.3) nicht lichtempfindlich, in Wasser sehr leicht löslich (1800 g pro Liter bei 25 °C und bildet Hydrate wie $AgF \cdot 4\,H_2O$ (stabil von −14 bis +18.7 °C) und $AgF \cdot 2\,H_2O$ (stabil bis 39.5 °C). AgF, das aus AgO und Fluorwasserstoff gewinnbar ist, wirkt als mildes Fluoridierungsmittel für Elementhalogenide. – Bezüglich der Lichtempfindlichkeit der Silberhalogenide vgl. S. 1722.

Strukturen. Unter den Silber(I)-halogeniden kristallisieren das Fluorid AgF, Chlorid AgCl und Bromid AgBr nicht mit ZnS-Struktur, wie bei Vorliegen einer »I/VII-Verbindung« (S. 1403) erwartet würde, sondern mit der NaCl-Struktur. Das Iodid AgI bildet demgegenüber sowohl eine kubische Zinkblende-Struktur (γ-AgI; bis 136 °C stabil) als auch eine hexagonale Wurtzit-Struktur aus (β-AgI; beständig zwischen 136–146 °C). Bei der bei 146 °C einsetzenden Phasenumwandlung von β-AgI in kubisches α-AgI bleibt das Iodid-Teilgitter – abgesehen von kleinen Lageänderungen der Anionen – starr, während das Silber-Teilgitter »schmilzt«, was eine starke Erhöhung der Ionenleitfähigkeit von 3.4×10^{-4} auf $1.31\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ zur Folge hat. In α-AgI

Tab. 22.3 Halogenide, Oxide und Sulfide des Silbers (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ/mol).[a]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Ag(< I)	Ag_2F, bronzef. Zers. 100 °C ΔH_f −212 kJ anti-$CdCl_2$-Str.	–	–	–	Ag_3O, dunkel näherungsweise anti-BiI_3-Str. 18	–
Ag(I)	AgF, gelb 435/1150 °C ΔH_f −204 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	AgCl, farbl. 455/1550 °C ΔH_f −127 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	AgBr, hellgelb 430/1533 °C ΔH_f −100 kJ NaCl-Strukt., KZ = 6	AgI, gelb 558/1504 °C ΔH_f −61.9 kJ ZnS-Strukt., KZ = 4	Ag_2O, dunkel Zers. > 200 °C ΔH_f −30.7 kJ Cu_2O-Strukt. KZ = 2	Ag_2S, dunkel Zers. > 200 °C ΔH_f −31.8 kJ Raumstrukt. *KZ* = 2, 3
Ag(II, III)	AgF_2, blau[b,c] Ag_2F_5, braun [c] Ag_3F_8, rotbraun [c] AgF_3, rot	–	–	–	AgO, dunkel[d] Ag_3O_4, dunkel [d] Ag_2O_3, dunkel [d] Raumstrukt.	–

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1718).
b Jahn-Teller-verzerrt.
c α-$AgF_2 = Ag^{II}F_2$ (Normaltemperaturform; Smp. 690 °C; $\Delta H_f = -365\,kJ\,mol^{-1}$; KZ = 4 + 2); β-$AgF_2 = Ag^{I}Ag^{III}F_4$ (Hochtemperaturform); $Ag_2F_5 = [Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$ (KZ = 2 + 4 (Ag^{II}), 4 + 2 (Ag^{III})), $Ag_3F_8 = Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$ (KZ = 4 + 2 (Ag^{II}, Ag^{III})), $Ag^{III}F_3$ (KZ = 4 + 2; AuF_3-Struktur).
d $AgO = Ag^{I}Ag^{III}O_2$ (Zers. > 100 °C in Ag + O_2; KZ = 2 (Ag^{I}), 4 (Ag^{III})); $Ag_3O_4 = Ag^{II}Ag^{III}{}_2O_4$ (Zers. in AgO + O_2; KZ = (4 Ag^{II}, Ag^{III})), $Ag^{III}{}_2O_3$ (Zers. > 20 °C; KZ = 4; Au_2O_3-Struktur).

mit kubisch-raumzentriertem Iodid-Teilgitter sind die Ag^+-Ionen auf insgesamt 42 Plätze statistisch verteilt (6/12/24 Plätze mit zwei/drei/vier Iodnachbarn in Abständen von 2.52/2.67/2.86 Å). Einen anderen derartigen »Schnellionenleiter« stellt etwa Ag_2HgI_4 dar, einen noch besseren $RbAg_4I_5$ (Ionenleitfähigkeit 30 $\Omega^{-1}cm^{-1}$).

Komplexe. Das unterschiedliche Verhalten der drei Silberhalogenide gegenüber Ammoniak, Thiosulfat und Cyanid ist darauf zurückzuführen, dass die Komplexionen (22.12a), (22.13a) und (22.14a), wenn auch nur spurenweise, so doch in der Richtung vom Ammoniak- zum Cyanidkomplex hin merklich abnehmend dissoziiert sind:

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,NH_3\,, \tag{22.15b}$$

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,S_2O_3^{2-}\,, \tag{22.16b}$$

$$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2\,CN^-\,. \tag{22.17b}$$

Daher überschreitet zwar die Silberionen-Konzentration einer gesättigten Lösung des leichter löslichen und in Lösung praktisch vollkommen dissoziierten Silberchlorids die Silberionen-Konzentration aller drei Komplexionen, sodass sich bei Zugabe von Ammoniak, Thiosulfat oder Cyanid zu einer Silberchlorid-Aufschlämmung die Gleichgewichte (22.15b), (22.16b) und (22.17b) nach links verschieben, entsprechend einer Auflösung des Chlorids. Dagegen reicht die wesentlich geringere Silberionen-Konzentration im Falle einer gesättigten Silberbromidlösung nur zur Verschiebung der Gleichgewichte (22.16b) und (22.17b), im Falle einer gesättigten Silberiodidlösung nur noch zur Verschiebung des Gleichgewichts (22.17b) nach links aus. Die Tatsache, dass aus allen drei Silberkomplexsalz-Lösungen mit Schwefelwasserstoff schwarzes Silbersulfid Ag_2S ausgefällt wird, zeigt, dass die dem Löslichkeitsprodukt des Silbersulfids ($L_{Ag_2S} = 5.5 \times 10^{-51}$) entspr. Silberionen-Konzentration noch kleiner als selbst die des Silbercyanidkomplexes ist. Damit ergibt sich für die genannten Silberverbindungen folgende Reihe abnehmender Ag^+-Ionenkonzentration:

$$AgCl > [Ag(NH_3)_2]^+ > AgBr > [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} > AgI > [Ag(CN)_2]^- > Ag_2S\,.$$

Dieser Reihe entsprechend können aus den verschiedenen Komplexsalzlösungen durch Zusatz löslicher Halogenide bzw. durch Einleiten von Schwefelwasserstoff nur die rechts, nicht aber

die links neben den Komplexen stehenden binären Silberverbindungen ausgefällt werden. Umgekehrt wird jedes Silberhalogenid nur von dem rechts, nicht von dem links stehenden Komplexbildner aufgelöst.

Analog den Kupfer(I)-halogeniden CuX (S. 1695) bilden auch die Silber(I)-halogenide AgX (X = Cl, Br, I) mit Phosphanen oder Arsanen L=PR_3, AsR_3 Komplexe des Typus $[L_3AgX]$, $[L_2AgX]_2$ und $[LAgX]_4$, in welchen dem Silber-Ion aber nicht wie in den weiter oben besprochenen Komplexen die Koordinationszahl 2, sondern 4 zukommt. Neben cubanartig gebautem $[LAgX]_4$ existieren auch stufenartig strukturierte $[LAgX]_4$-Komplexe mit der Koordinationszahl 3 der Ag-Atome (vgl. $[LCuX]_4$, S. 1696). Ferner kennt man Halogenoargentate wie $Ag_2Cl_4^{2-}$, $Ag_2Br_4^{2-}$, $Ag_3I_4^-$, $Ag_4I_8^{4-}$. Bzgl. der Bildung von Komplexen wie $[Ag_6(PPh_2)_6(PtBu_3)_2]$, $[Ag_{18}(PPh)_8(PhPSiMe_3)_2(PPr_3)_8]$ oder $[Ag_{114}Se_{34}(SeBu)_{46}(PtBu_3)_{14}]$ vgl. bei Kupfer, S. 1696.

Cyanide (vgl. S. 2084). Das beim Versetzen einer Silbernitrat-Lösung mit Cyanid-Ionen anfallende farblose Silber(I)-cyanid AgCN bildet wie CuCN und AuCN (s. dort) ein lineares Kettenmolekül (a) und ist damit zugleich ein Cyanid (AgCN) und ein Isocyanid (AgNC).

$-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N-Ag-C\equiv N^-$ $\quad$ $N\equiv C-Ag-C\equiv N$

(*a*) $[AgCN]_x$ $\quad$ (*b*) $[Ag(CN)_2]^-$

Da die AgC-Bindungen fester sind als die AgN-Bindungen, entstehen bei der Umsetzung von AgCN mit Alkylhalogeniden RX hauptsächlich Isonitrile RNC, während die entsprechende Umsetzung der salzartigen Alkalicyanide M^+CN^- hauptsächlich Nitrile RCN ergibt. Ähnlich wie AgCN ist auch der beim Auflösen von AgCN in Cyanid-Lösungen entstehende Cyanokomplex $[Ag(CN)_2]^-$ (b) (Verwendung zur galvanischen Versilberung) linear aufgebaut. Das mit dem Pseudohalogenid AgCN verwandte Silber(I)-thiocyanat AgSCN (»Silber(I)-rhodanid«) bildet eine am S-Atom gewinkelte Kette $-Ag-S-C\equiv N-Ag-S-C\equiv N-$ und ist damit zugleich ein Thiocyanat (AgSCN) und Isothiocyanat (AgNCS).

Azide (S. 2087). Das explosive, aus Silber(I)-Salzen und Natriumazid in Wasser als farbloser Niederschlag erhältliche Silber(I)-azid AgN_3 enthält demgegenüber Silberionen, die tetraedrisch von vier Azidgruppen umgeben sind (jede N_3-Gruppe koordiniert ihrerseits 4 Ag^+-Ionen tetraedrisch). Es geht, innig mit einer äquimolaren Menge CsN_3 vermischt, bei Drücken > 10 kbar in den Azidokomplex $[Ag(N_3)_2]^-$ über, in welchem Ag^+ digonal von zwei N-Atomen koordiniert vorliegt: $N=N=N-Ag-N=N=N$ (das komplexe Anion ist nicht linear, sondern am α-N-Atom gewinkelt)

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 22.3 sowie S. 2088). Unter den Silberoxiden fällt das Silber(I)-oxid Ag_2O beim Versetzen einer Silbersalzlösung mit Laugen als dunkelbrauner Niederschlag aus:

$$2\,Ag^+ + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O\,.$$

Die Zwischenstufe, Silber(I)-hydroxid AgOH, kann aus alkoholischer Lösung gefällt werden. Ag_2O (Struktur wie Cu_2O, S. 1698) löst sich nur wenig in Wasser (0.2 mmol l^{-1} bei 25 °C); die Lösung reagiert infolge Anwesenheit von AgOH basisch und absorbiert aus der Luft CO_2 unter Bildung von Ag_2CO_3. Wegen des stark basischen Charakters von AgOH reagieren die Silbersalze zum Unterschied von den meisten anderen Schwermetallsalzen in wässeriger Lösung neutral, unterliegen also nicht wie diese der Hydrolyse. Beim Erhitzen auf über 160 °C unter Normaldruck zerfällt Ag_2O, das thermisch wesentlich instabiler als Cu_2O ist, vollständig in seine Elemente: 31.1 kJ + $Ag_2O \rightleftharpoons 2\,Ag + \frac{1}{2}\,O_2$. Will man es daher bei erhöhter Temperatur aus den Elementen gewinnen, so muss man einen Sauerstoffdruck wählen, der höher als der

Dissoziationsdruck ist (vgl. S. 1712). Reduktionsmittel wie Wasserstoff oder Wasserstoffperoxid reduzieren das Oxid leicht (wesentlich leichter als Cu_2O) zum Metall. In stark alkalischer Lösung bildet Ag_2O das Hydroxoargentat(I) $Ag(OH)_2^-$. Die Behandlung wasserlöslicher Halogenide mit einer Ag_2O-Suspension ($MX_n + n\,AgOH \longrightarrow M(OH)_n + n\,AgX$) stellt wegen der Unlöslichkeit der Silberhalogenide (S. 1715) eine bequeme Methode zur Darstellung von Hydroxiden dar. Beim Erhitzen von Ag_2O mit K_2O oder Cs_2O bildet sich »Argentat(I)« M^IAgO (enthält $Ag_4O_4^{4-}$-Ringe mit linearen OAgO-Gruppierungen).

Silber(I)-Salze von Oxo- und anderen Säuren. Das wichtigste Silbersalz ist Silber(I)-nitrat $AgNO_3$. Es dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Silberverbindungen. Man gewinnt es durch Auflösen von Silber in Salpetersäure:

$$3\,Ag + 4\,HNO_3 \longrightarrow 3\,AgNO_3 + NO + 2\,H_2O$$

in Form farbloser rhombischer, bei 212 °C schmelzender Kristalle. Es löst sich, ohne hygroskopisch zu sein, in Wasser sehr leicht (215 g bei 20 °C, 910 g bei 100 °C in 100 g Wasser) und mit beträchtlicher Abkühlung zu einer neutral reagierenden Lösung. Mit der Haut reagiert festes $AgNO_3$ unter Abscheidung von Ag schwärzend sowie zugleich unter Bildung von HNO_3 ätzend ein (schematisch: $AgNO_3$ + H(aus der Haut) $\longrightarrow$ Ag + HNO_3). Daher dienen Stäbchen von Silbernitrat als »Höllenstein« (»Lapis infernalis«) in der Medizin zur Beseitigung von Wucherungen.

Das durch Lösung von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure erhältliche Silbersulfat Ag_2SO_4 löst sich in Wasser nur wenig. Silberperchlorat $AgClO_4$ löst sich dagegen nicht nur leicht in Wasser, sondern auch in organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol und Nitromethan. Hellgelbes Silbercarbonat Ag_2CO_3 wird aus $AgNO_3$-Lösungen durch K_2CO_3 gefällt. Außer Oxosäuren liefern auch viele andere starke Säuren Ag(I)-Salze, z. B. $AgAsF_6$, $AgSbF_6$, $AgBF_4$, $AgBR^F{}_4$, $AgAl(CR^F{}_3)_4$ ($R^F = CF_3$). Die Ag^+-Ionen solcher Salze wirken als Lewis-Säuren hinsichtlich weicher Lewis-Basen wie I_2, S_8, Se_6, P_4, CO, $H_2C{=}CH_2$, $HC{\equiv}CH$: Bildung von Komplexen wie $[AgI_2^+]_x$, $[AgS_8]^+$, $[Ag(S_8)_2]^+$, $[AgSe_6^+]_x$, $[Ag(P_4)_2]^+$, $[Ag(CO)_n]^+$ (n = 1–4), $[Ag(C_2H_4)_3]^+$, $[Ag(C_2H_2)_3]^+$ (vgl. bei den betreffenden Liganden).

Sonstige Chalkogenverbindugen. Das beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Silbersalz-Lösungen als schwarzer Niederschlag ausfallende Silber(I)-sulfid Ag_2S (Tab. 22.3) ist das schwerstlösliche Silbersalz ($L_{Ag_2S} = 5.5 \times 10^{-51}$). Das Sulfid (Ag mit 2 sowie 3 Schwefelnachbarn) bildet sich auch glatt aus den Elementen oder bei der Einwirkung von H_2S auf Silbermetall. Die Ag_2S-Bildung nutzt man bei der »Heparprobe« (von griech. heper = Leber) zum qualitativen Nachweis von S in Schwefelverbindungen, indem man letztere bei Gegenwart eines Na_2CO_3-Überschusses mit Kohle zu Na_2S reduziert, welches mit Wasser befeuchtet auf einem Silberblech einen braunen (leberfarbigen) Fleck von Ag_2S erzeugt. Unter den weiteren »Silber(I)-chalkogeniden« seien genannt: AgSe, Ag_2Se_3, $AgSe_2$; Ag_5Te_3, AgTe, $AgTe_3$ (jeweils metallischer Charakter).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den Penteliden sind sowohl das Silbernitrid Ag_3N (bildet sich bei Zugabe von Ag_2O zu einer ammoniakalischen Acetonlösung als explosives, oberhalb 140 °C in Ag und N_2 zerfallendes Pulver) als auch das Silberazid AgN_3 thermolabil, die Silberphosphide Ag_3P, AgP, Ag_2P_3, AgP_2, AgP_3 deutlich thermostabiler. Nitridokomplexe des Silbers kennt man bisher nicht. Als Beispiel für Tetrelide sei das Silbercarbid Ag_2C_2 (explosives Acetylenderivat), als Beispiele für Trielide das Silberborid AgB_2 und Silber-Aluminium-Legierungen (z. B. Ag_3Al, Ag_2Al) genannt. Man kennt ferner viele Ag(I)-Verbindungen mit stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Resten (z. B. Ammin-Komplexe, Organische Verbindungen des Silbers; s. dort).

2.2.2 Silber(II)-Verbindungen (d^9)

Silber(II)-Fluoride (Tab. 22.3). Das Silber(II)-fluorid AgF_2 entsteht bei Einwirkung von Fluor auf sehr fein verteiltes Silber (»molekulares Silber«) unter starker Wärmeentwicklung in seiner »α-Form« (Niedertemperaturform) als eine im reinen Zustande blaue, antiferromagnetische Verbindung ($T_c = 163\,K$), welche bei Luftkontakt braun wird und bei höheren Temperaturen in seine »β-Form« (Hochtemperaturform) übergeht:

$$Ag + F_2 \rightleftharpoons AgF_2 + 365\,kJ.$$

In α-AgF_2 liegen gemäß Abb. 22.17a gefaltete Schichten eckenverknüpfter AgF_4-Quadrate vor (Ag in Papierebene, Kolumnen von F-Atomen abwechselnd ober- und unterhalb der Ebene), die in der Weise übereinander liegen, dass Ag^{2+} zusätzlich von 2 F-Atomen und damit insgesamt von 6 F-Atomen gestreckt-oktaedrisch koordiniert wird (AgF-Abstände in/zwischen den Schichten 2.07/2.58 Å). β-AgF_2 enthält demgegenüber im Sinne der Formulierung $Ag^{I}Ag^{III}F_4$ kein zweiwertiges, sondern ein- und dreiwertiges Silber (bzgl. der Koordination von Ag^{I} und Ag^{III} vgl. das vor- und nachstehende Unterkapitel).

AgF_2 ist vergleichsweise thermostabil (Dissoziationsdruck beim Smp. von 690 °C 0.1 bar), aber wasserempfindlich. Es wirkt als gutes Fluorierungsmittel ($161\,kJ + AgF_2 \longrightarrow AgF + \frac{1}{2}F_2$) und kann an Stelle von freiem Fluor benutzt werden, da bei seiner Verwendung die Schwierigkeiten wegfallen, welche die Verunreinigungen des elementaren Fluors – namentlich O_2 – mit sich zu bringen pflegen. Die hervorragende katalytische Wirkung des Silbers bei der Umsetzung von Gasen mit Fluor dürfte ebenfalls auf die intermediäre Bildung von AgF_2 zurückzuführen sein. Mit Fluoriddonatoren ($M^{I}F$, $M^{II}F_2$) bildet AgF_2 häufig blaue »Fluoroargentate(II)« des Typs AgF_3^-, AgF_4^{2-} und AgF_6^{4-} (z. B. $M^{I}AgF_3$ und $M^{I}{}_2AgF_4$ mit M^{I} = K, Rb, Cs; $M^{II}AgF_4$ mit M^{II} = Ca, Sr, Ba; Ba_2AgF_6) und Fluoridakzeptoren (EF_3, EF_4, EF_5) blaue, grüne, braune »Silber(II)-Salze« mit Kationen Ag^{2+} sowie AgF^+ (z. B. $Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2 = Ag_3F_8$, $Ag^{II}[SnF_6]$, $Ag^{II}[SbF_6]_2$, $[Ag^{II}F][Ag^{III}F_4] = Ag_2F_5$, $Ag^{II}F[SbF_6]$).

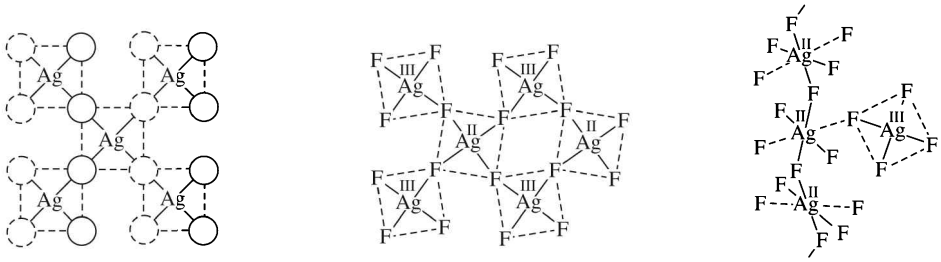


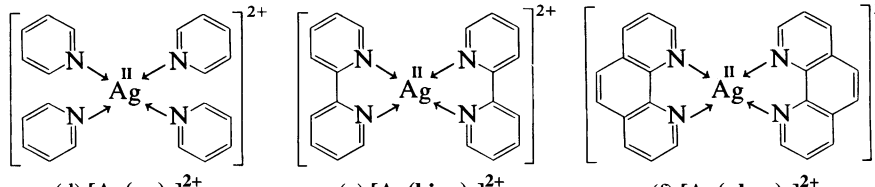
Abb. 22.17

Unter den Fluoroargentaten(II) enthält $CsAgF_3$ dreidimensional eckenverknüpfte, gestreckte AgF_6-Oktaeder (vgl. ReO_3- sowie Perowskit-Struktur), Cs_2AgF_4 zweidimensional eckenverknüpfte, gestauchte AgF_6-Oktaeder, $BaAgF_4$ isolierte AgF_4-Quadrate und Ba_2AgF_6 isolierte AgF_6-Oktaeder. In Silber(II)-Salzen wie etwa $Ag[SbF_6]_2$ werden die Silberionen häufig gestreckt oktaedrisch von sechs F-Atomen koordiniert, welche im vorliegenden Falle von sechs SbF_6-Ionen stammen (neben paramagnetischem α-$Ag^{II}[SbF_6]_2$ existiert auch diamagnetisches β-$Ag[SbF_6]_2 = Ag^{I}Ag^{III}[SbF_6]_4$). Die AgF^+-Salze enthalten demgegenüber $[AgF^+]_\infty$-Ketten (··F−Ag−F−Ag−F−Ag ··), die wie in $[AgF][BF_4]$ linear, wie in $[AgF]_2[AsF_6][AgF_4]$ an den F-Atomen gewinkelt oder wie in $[AgF][AsF_6]$ an den F- und Ag-Atomen gewinkelt sein können. Die Ag-Ionen sind in jedem Falle zusätzlich mit vier F-Atomen der Anionen

schwach verbunden und liegen demnach in Form gestauchter AgF_6-Oktaeder mit gemeinsamen *trans*-ständigen F-Atomen vor. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang die Strukturen der oben wiedergegebenen gemischt-valenten Silberhalogenide Ag_3F_8 und Ag_2F_5. In $Ag_3F_8 = Ag^{II}[Ag^{III}F_4]_2$ liegen – in Längsrichtung gefaltete – Bänder eckenverknüpfter $Ag^{II}F_4$- und $Ag^{III}F_4$-Quadrate vor (Abstände $Ag^{II}F/Ag^{III}F = 2.1–2.2/1.8–1.9$ Å; vgl. Abb. (22.17b)). Die Ag-Ionen werden zusätzlich von zwei F-Atomen parallel verlaufender Bänder schwach koordiniert (Abstände AgF 2.6–3.3 Å) und liegen somit in Form gesteckter AgF_6-Oktaeder vor. Das Fluorid $Ag_2F_5 = [Ag^{II}F][Ag^{III}F_4]$ enthält gemäß (22.17c) und im Sinne des oben Besprochenen $[AgF]_\infty$-Ketten (Abstände AgF ca. 2.02 Å; ∢AgFAg/FAgF ca. 145/178°), wobei die Ag-Ionen zusätzlich von vier F-Atomen aus vier quadratisch-planaren AgF_4^--Ionen schwach verknüpft sind (Abstände $Ag^{III}F/Ag^{II}F$ 1.89–1.92/2.14–2.58 Å; nur eine AgF_4-Gruppe ist in Abb. 22.17c wiedergegeben). Die Koordination von Ag^{II} ist somit gestaucht-oktaedrisch.

Silber(II)-Oxide (Tab. 22.3). Die Zweiwertigkeit des Silbers in AgF_2 sowie auch in $Ag(OSO_2F)_2$ und anderen Salzen wird durch magnetische Messungen (S. 1663) bestätigt. Das u. a. durch Oxidation von Ag_2O mit $S_2O_8^{2-}$ in alkalischer Lösung bei 90 °C gewinnbare schwarze, halbleitende, bis etwa 100 °C beständige Silbermonoxid AgO (Tab. 22.3) ist gemäß seinem Diamagnetismus kein Silber(II)-oxid (das paramagnetisch sein müsste) und auch kein Silber(I)-peroxid Ag_2O_2 (das beim Ansäuern H_2O_2 ergeben müsste), sondern ein Silber(I,III)-oxid $Ag^IAg^{III}O_2$ (jedes Ag^+ ist linear von 2, jedes Ag^{3+} quadratisch-eben von 4 O-Atomen umgeben). Folglich disproportioniert Ag^{2+} zwar nicht in einer Fluoridionen-, aber in einer Oxidionen-Umgebung in Ag^+ und Ag^{3+}. Beim Auflösen von AgO in starken Säuren wird intermediär $Ag(H_2O)_6^{2+}$ gebildet, während in alkalischer Lösung in Gegenwart komplexbildender Agentien Ag(III)-Komplexe erhalten werden. Anders als in Silbermonoxid liegt in Trisilbertetraoxid Ag_3O_4 (Tab. 22.3) entsprechend der Formulierung $Ag^{II}Ag^{III}{}_2O_4$ auch zweiwertiges Silber vor. Es wird durch anodische Oxidation einer wässerigen Lösung von AgF bzw. $AgClO_4$ als kristalliner, bei 63 °C in AgO und O_2 zerfallender Feststoff erhalten (in Ag_3O_4 ist jedes Ag^{2+}- und Ag^{3+}-Ion quadratisch-planar von vier O-Atomen umgeben; die AgO_4-Quadrate bilden über gemeinsame Ecken und Kanten einen Raumnetzverband).

Silber(II)-Komplexe mit neutralen Donoren. Als geeignete Oxidationsmittel für die Bildung von Silber(II)-Komplexen aus Silber(I)-Salzen haben sich Peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-} + 2\,e^- \longrightarrow 2\,SO_4^{2-}$) und der elektrische Strom (anodische Oxidation), als Komplexbildner u. a. Pyridin C_5H_5N (d) 2,2′-Bipyridyl $C_{10}H_8N_2$ (Abb. 22.18e) und *o*-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ (Abb. 22.18f) bewährt (quadratisch-planare Anordnung der 4 N-Atome um das Ag^{2+}-Ion in allen drei Fällen).



(d) $[Ag(py)_4]^{2+}$ (e) $[Ag(bipy)_2]^{2+}$ (f) $[Ag(phen)_2]^{2+}$

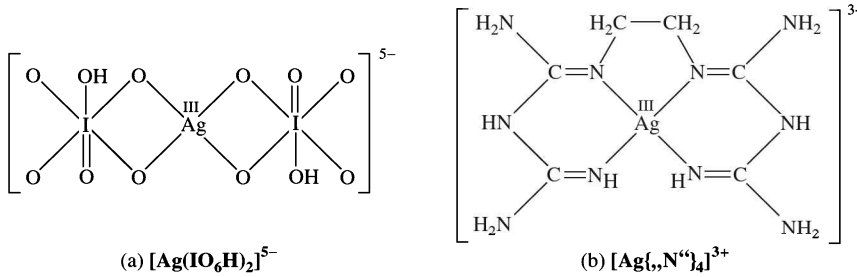
Abb. 22.18

So erhält man z. B. durch Zufügen einer halb gesättigten Lösung von Kaliumperoxodisulfat zu einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin C_5H_5N (»py«) prächtig orangefarbene Prismen des Peroxodisulfats $[Ag(py)_4]S_2O_8$ (Abb. 22.18d). Durch elektrolytische Oxidation einer Lösung von Silbernitrat und Pyridin ist das – gleichfalls in orangeroten Kristallen kristallisierende – Nitrat $[Ag(py)_4](NO_3)_2$ erhältlich. Bei der Oxidation einer Lösung von Silbernitrat und *o*-Phenanthrolin $C_{12}H_8N_2$ (»phen«) mit Ammoniumperoxodisulfat fällt das schokoladebraune Peroxodisulfat

$[Ag(phen)_2]S_2O_8$ (Abb. 22.18f) aus, das sich in konzentrierter Salpetersäure durch Umsatz mit den entsprechenden Salzen in das Perchlorat, Chlorat, Nitrat und Sulfat überführen lässt. Die Salze bilden mit den analogen Verbindungen des zweiwertigen Kupfers und Cadmiums Mischkristalle und machen aus Iodidlösungen die berechnete Menge Iod frei: $Ag^{2+} + I^- \longrightarrow Ag^+ + \frac{1}{2} I_2$. Durch Umsatz von Silbernitrat, 2.2′-Bipyridyl $C_{10}H_8N_2$ (»bipy«) und Kaliumperoxodisulfat kommt man zum rötlich-braunen Peroxodisulfat $[Ag(bipy)_2]S_2O_8$ (e), das sich durch doppelte Umsetzung mit anderen Salzen in das Nitrat, Chlorat, Perchlorat und Hydrogensulfat überführen lässt.

2.2.3 Silber(III)- und Silber(IV)-Verbindungen (d^8, d^7)

Die Oxidation von Ag(I) zu Ag(III) (Ag^{3+} isoelektronisch mit Pd^{2+} und Ru) gelingt ebenfalls nur mit starken Oxidationsmitteln, insbesondere in Anwesenheit von Komplexbildnern (E° für $Ag^+/AgO^+ = \sim +2\,V$; vgl. Potentialdiagramm, S. 1714). So erhält man etwa durch Oxidation von Ag^+ mit $S_2O_8^{2-}$ in stark alkalischen Lösungen von Salzen der Periodsäure $IO(OH)_5$ und Tellursäure $Te(OH)_6$ diamagnetische, gelbe Silber(III)-Komplexe dieser Säuren wie $K_5[Ag(IO_6H)_2]$ (Abb. 22.19a) und $Na_5[Ag(TeO_6H_2)_2]$ (planare Anordnung der 4 O-Atome (vgl. entsprechende Cu(III)-Verbindungen, S. 1707); auch bildet sich in Gegenwart von Ethylendibiguanidiniumsulfat ein roter, diamagnetischer, sehr beständiger Ag(III)-Komplex (Abb. 22.19b) (planare Anordnung der 4 N-Atome), der pro Ag erwartungsgemäß $2\,I^-$ zu I_2 oxidiert: $Ag^{3+} + 3\,I^- \longrightarrow AgI + I_2$.



(a) $[Ag(IO_6H)_2]^{5-}$ (b) $[Ag\{„N“\}_4]^{3+}$

Abb. 22.19

Die durch Oxidation einer Mischung von Alkalimetall- und Silber(I)-halogenid mit Fluor in alkalischer Lösung entstehenden, diamagnetischen (low-spin), sehr feuchtigkeitsempfindlichen, gelben »Tetrafluoroargentate(III)« $M[AgF_4]$ (M = Na, K, Rb, Cs, AgF, XeF_5) sowie $M[AgF_4]_2$ (M z. B. Ag) enthalten ein planares $[AgF_4]^-$-Ion. Ebenso kennt man gemischte Salze wie Cs_2KAgF_6 mit dem oktaedrischen $[AgF_6]^{3-}$-Ion. Ein rotes Silber(III)-fluorid AgF_3 (analog AuF_3 gebaut, S. 1736) fällt aus Lösungen von AgF_4^- in fl. HF bei Zugabe von BF_3 aus: $AgF_4^- + BF_3 \longrightarrow AgF_3 + BF_4^-$.

Anodische Oxidation von Ag^+ in neutraler Lösung (Gegenionen ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-) führt zu schwarzem, metallisch glänzendem, bei 20 °C metastabilem und bei Raumtemperatur langsam unter O_2-Abgabe zerfallendem, säurezersetzlichem Disilbertrioxid Ag_2O_3 (Tab. 22.3; isotyp mit Au_2O_3; im Falle des Kupfers nicht verwirklichbar; enthält quadratisch-planare AgO_4-Einheiten).

Durch Druckfluorierung entsteht aus einem Gemisch von CsCl und AgCl ein Silber(IV)-Komplex, nämlich das »Cäsium-fluoroargentat(IV)« $Cs_2[Ag^{IV}F_6]$ (vgl. die entsprechende Cu(IV)-Verbindung, S. 1707).

2.2.4 Organische Verbindungen des Silbers

Siber(I)-organyle AgR sind thermisch und photochemisch noch unbeständiger als Kupfer(I)-organyle (S. 1707). So thermolysiert »Silber(I)-methyl« AgMe bereits bei −50 °C (CuMe bei −15 °C), »Silber(I)-phenyl« AgPh bei 74 °C (CuPh bei 100 °C). Stabiler sind »Perfluoralkyle« wie AgC_3F_7 oder polymere »Silber(I)-acetylenide« AgC≡CR (Zers. bei 100–200 °C). AgMes liegt anders als CuMes nicht penta-, sondern hexamer vor (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$). Die Darstellung von AgR kann u. a. durch »Metathese« (z. B. $AgNO_3 + PbR_4 \longrightarrow AgR + R_3PbNO_3$; $AgNO_3 + ZnPh_2 \longrightarrow AgPh + PhZnNO_3$), durch »Argentofluorierung« (z. B. $AgF + CF_2{=}CF{-}CF_3 \longrightarrow AgC_3F_7$) sowie durch »Metallierung« erfolgen (z. B. $Ag(NH_3)_2^+ + HC{\equiv}CR \longrightarrow AgC{\equiv}CR + NH_4^+ + NH_3$). Beim Einleiten von Acetylen in eine wässerige Ag^+-Lösung fällt explosives, oberhalb von 120 °C zersetzliches gelbes »Silber(I)-acetylenid« (ΔH_f = 243 kJ mol^{-1}) aus: $2\,Ag^+ + C_2H_2 \longrightarrow Ag_2C_2 + 2\,H^+$. Mit $Ag^+[Al(OR)_4]^-$ (R = $C(CF_3)_3$) reagiert C≡O unter Silbercarbonylbildung ($\longrightarrow Ag(CO)_n^+$), mit HC≡CH bzw. $H_2C{=}CH_2$ in CH_2Cl_2 demgegenüber bei tiefen Temperaturen unter π-Komplexbildung: $Ag^+ + 3\,HC{\equiv}CH$ bzw. $3\,H_2C{=}CH_2 \longrightarrow [Ag(C_2H_2)_3]^+$ bzw. $[Ag(C_2H_4)_3]^+$.

Eigenschaften. Mit überschüssigen Lithiumorganylen bilden Silber(I)-Verbindungen gemäß $AgX + 2\,LiR \longrightarrow LiAgR_2 + LiX$ Organoargentate(I) $LiAgR_2$, welche thermostabiler als die zugrundeliegenden Ag(I)-organyle sind (vgl. hierzu Organocuprate(I), S. 1707). Silber(III)-organyle konnten mit $[Ag(CF_3)_4]^-$ in Form eines Organoargentats(III) isoliert werden.

2.3 Der photographische Prozess

i **Geschichtliches.** Die erstmalige Entwicklung eines latenten Silberbildes gelang im Jahre 1838 (Geburtsjahr der Photographie) durch Zufall dem französischen Maler Louis Jacques Mandé Daguerre (1787–1851), als er eine in einer »camera obscura« belichtete, mit Ioddämpfen behandelte versilberte Kupferplatte (= mit AgI überzogene Platte) in einem dunklen Schrank aufhob, in welchem Quecksilber verspritzt war. Hierbei entwickelte sich das latente Bild von selbst, indem sich der Hg-Dampf bevorzugt an Stellen der durch die Belichtung entstandenen Silberkeime kondensierte. Die Bildfixierung erfolgte durch Herauslösen von unbelichtetem AgI mit einer Kochsalz-(später Thiosulfat)-Lösung. Nach dem Verfahren von Daguerre (»Daguerrotypie«) ließen sich allerdings nur Unikate, keine Abzüge gewinnen. Die Lichtempfindlichkeit von Silbersalzen war vor Daguerre bereits durch J. R. Glauber (1658), die Möglichkeit der Herstellung von Abbildungen mittels Silberhalogeniden von J. H. Schulze (1727), H. Davy und T. Wedgewood (1802) sowie J. N. Niépce (1829: erste permanente Abbilder) erkannt worden. Nach Daguerre erfand W. H. F. Talbot (1841) ein Verfahren zur Erzeugung von kopierbaren Negativen (»Talbotypie«; Einführung der Begriffe »Photographie«, »Negativ«, »Positiv« durch Sir J. Herschel). Den Grundstein der später von H. W. Vogel (1873) entwickelten Farbphotographie legte der Physiker C. Maxwell (1861)

Silberchlorid-, bromid und -iodid färben sich am Licht infolge photochemischer Zersetzung in Silber und Halogen langsam erst hell-, dann dunkelviolett und schließlich schwarz:

$$h\nu + AgX \longrightarrow Ag + \frac{1}{2}X_2. \qquad (22.18)$$

Von dieser Lichtempfindlichkeit, namentlich des Silberbromids (100.4 kJ + AgBr $\longrightarrow$ Ag + $\frac{1}{2}$ Br_2), macht man bei der »Photographie«[9] Gebrauch. Nachfolgend sei kurz auf die Schwarz-Weiß-Photographie eingegangen. Bezüglich der Farbphotographie vgl. die Anm.[10].

[9] phos (griech.) = Licht und graphein (griech.) = schreiben (Photographie = Herstellung dauerhafter Abbildungen durch Einwirkung von Strahlung auf sich dadurch veränderndes Material); latens (lat.) = verborgen; orthos (griech.) = richtig; chroma (griech.) = Farbe; pan (griech.) = alles; sensibilis (lat.) = empfindlich.

Die lichtempfindliche Schicht. Zur Herstellung der lichtempfindlichen Schicht auf Platten, Filmen und Papieren wird eine wässerige Lösung von Silbernitrat in eine 40–90 °C warme wässerige Lösung von Kaliumbromid, die Gelatine und meist noch 3–5 mol-% Kaliumiodid enthält, unter intensivem Rühren eingetragen (in die um 40 °C erwärmten Lösungen gibt man zusätzlich Ammoniak im Überschuss). Hierbei scheidet sich das »Silberbromid« AgBr zusammen mit geringen Mengen »Silberiodid« AgI ($AgNO_3 + KX \longrightarrow AgX + KNO_3$) nicht wie bei der Vermischung entsprechender wässeriger Lösungen in flockiger Form, sondern in so feiner Verteilung (»Körnung«) aus, dass es nur an einem schwachen Opaleszieren der beim Abkühlen erstarrenden Masse zu erkennen ist. Diese kolloide Verteilung des Silberbromids (meist als »Emulsion«, richtiger als »Dispersion« bezeichnet) ist auf die Schutzkolloidwirkung der – zugleich auch als Bindemittel für die Schicht auf der Platten-, Film- oder Papierunterlage dienenden – Gelatine zurückzuführen. Die frisch bereitete »Bromsilbergelatine« ist zunächst noch wenig lichtempfindlich und muss noch »reifen«, zu welchem Zwecke sie längere Zeit mit Thiosulfaten oder Polythionaten erwärmt und der Einwirkung von Ammoniak ausgesetzt wird. Hierbei wird sie undurchsichtig und weißgelb, weil sich die kolloiden Silberbromidteilchen zu größeren Körnchen von ca. 0.001 mm Durchmesser vereinigen (ca. 10^{12} Ag-Atome pro Korn); auch bilden sich Keime von »Silbersulfid« Ag_2S (»Reifkeime«) auf den Kornoberflächen, welche die Lichtempfindlichkeit beträchtlich erhöhen. Neben der »Bromsilbergelatine« (Normalfall) benutzt man für weniger empfindliche Platten, Filme und Papiere auch »Chlorsilbergelatine« und für empfindlichere »Iodsilbergelatine«.

Das latente Bild. Bei der Belichtung der lichtempfindlichen Gelatineschicht auf einem geeigneten Papier (»Film«), welche – oberflächlich mit Ag_2S-Keimen besetzte – AgBr-Körner enthält, entstehen im photographischen Apparat an der belichteten Stelle infolge der oben erwähnten photochemischen Zersetzung (22.18) des Silberbromids in Silber und Brom auf der Oberfläche der einzelnen AgBr-Körner Ansammlungen von einigen Silberatomen (»Silberflecke« bzw. »Silberkeime« mit bis zu 10 Ag-Atomen bei hochempfindlichen, kurzbelichteten und mit bis zu 100 Ag-Atomen bei normalen lichtempfindlichen Schichten). Das gleichzeitig gebildete freie Brom wird durch die Gelatine gebunden. Je intensiver die Belichtung an einer Stelle ist, umso größer ist auch der Silberfleck und die Anzahl der an dieser Stelle gebildeten Körnchen mit Silberkeim. Die ausgeschiedene Silbermenge ist im ganzen genommen so gering, dass das auf diese Weise gewonnene Bild dem Auge unsichtbar ist (»latentes[2,3] Bild«). Es muss daher erst noch zum sichtbaren Bild »entwickelt« werden (s. unten).

Trifft nach den Theorien von Gurney und Mott (1938), von Hamilton (1968) sowie von Mitchell (1978) ein Photon ausreichender Energie auf ein Halogenid-Ion eines Silberchlorid-, -bromid- oder -iodid-Korns, so gibt es ein Elektron an das Leitungsband der I/VII-Verbindung AgX ab (22.19a) (Bildung eines Elektron/Loch-Paars oder Excitons; vgl. S. 1673). Es wandert rasch an die Kornoberfläche, wo es an der Stelle eines Reifkeims ein Silberion entladen kann (22.19b).

$$h\nu + X^- \xrightarrow{(a)} X + e^-; \quad Ag^+ + e^- \xrightarrow{(b)} Ag. \tag{22.19}$$

Die Reifkeime wirken gewissermaßen als »Elektronenfallen« (fehlerfreie AgX-Kristalle zeigen auch bei starker Bestrahlung keine Photolyse). Die wegen der Elektronenaufnahme (22.19b) negativ aufgeladenen Reifkeime ziehen ihrerseits Ag^+-Ionen zu sich, welche wiederum entladen werden können, sodass sich Ag-Atomaggregate (»Latentbildkeime«) bilden. Wesentlich für das reibungslose Entstehen des Latentbildes ist hierbei das Vorhandensein besonders beweglicher Ag^+-Ionen auf Zwischengitterplätzen der AgX-Kristalle (»Frenkel-Defekte«; vgl. S. 2087).

Das Entwickeln. Zur Intensivierung (»Entwicklung«) des latenten Bildes behandelt man die lichtempfindliche Schicht in einer »Dunkelkammer« bei rotem, auf die Schicht praktisch nicht einwirkendem Licht mit reduzierenden Lösungen (z. B. von Hydrochinon). Diese »Entwickler«

vermögen das Silberbromid zu Silber zu reduzieren:

$$AgX \xrightarrow{+H} Ag + HX. \tag{22.20}$$

Die Reduktion setzt aber nur von den Stellen aus ein, an denen sich bereits Silberkeime befinden; und zwar geht sie an stark belichteten und daher Silberkeim-reicheren Stellen rascher vor sich als an schwach belichteten, Silberkeim-armen Stellen. So kommt es, dass durch die Entwicklung das photographische Bild zum sichtbaren Bild verstärkt wird (bei vollständiger Reduktion eines Korns (10^{12} Ag^+-Ionen) mit 10 bis 100 entladenen Ag-Atomen beträgt der Faktor der Intensivierung 10^{10} bis 10^{11}. Die unbelichteten (silberkeimfreien) Stellen der photographischen Schicht werden vom Entwickler erst bei sehr langen Entwicklungszeiten angegriffen: das Bild »verschleiert«.

Das Fixieren. Das durch die Entwicklung gewonnene sichtbare Bild kann noch nicht ans Tageslicht gebracht werden, da es noch unverändertes Silberbromid enthält, welches eine Schwärzung des ganzen Bildes im Licht hervorrufen würde. Daher muss erst das überschüssige AgBr entfernt werden. Die Operation (»Fixieren«) erfolgt mithilfe von Ammonium- oder Natriumthiosulfat (»Fixiersalz«), welches das unlösliche Silberbromid gemäß (22.21) in lösliches Komplexsalz umwandelt:

$$AgX + 2\,Na_2S_2O_3 \longrightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaX. \tag{22.21}$$

Das nach dem Fixieren und Auswaschen mit Wasser (»Wässern«) vorliegende, lichtbeständige Bild heißt »Negativ« und ist lichtverkehrt, d. h. dunkel an den hellbelichteten Stellen und umgekehrt.

Das Kopieren. Zur Herstellung eines wirklichkeitsgetreuen Bildes (»Positiv«) wird das durchsichtige Negativ in der Dunkelkammer mit lichtempfindlichem Papier bedeckt und dieses Papier durch das Negativ hindurch belichtet (22.19) und dann in gleicher Weise wie vorher entwickelt (22.20) und fixiert (22.21). Da jetzt bei der Belichtung die dunklen Stellen des Negativs das Licht nur wenig durchlassen und umgekehrt, entsteht bei diesem Prozess ein Papierbild (»Abzug«) mit wirklichkeitsgetreuen Schwarz-Weiß-Werten, ein Vorgang (»Kopieren«; von lat. copia = große Zahl), der beliebig oft wiederholt werden kann. Das gewonnene Positiv lässt sich durch »Tonen« noch im Farbton verschönern. Zu diesem Zwecke bringt man den Papierabzug in sehr verdünnte Gold- oder Platinlösungen, wobei entsprechend der Stellung der Metalle in der Spannungsreihe Silber in Lösung geht und Gold bzw. Platin an dessen Stelle tritt: $3\,Ag + Au^{3+} \longrightarrow 3\,Ag^+ + Au$.

Das Sensibilisieren. Wie schon an früherer Stelle (S. 110) betont wurde, können nur solche Lichtstrahlen gemäß (22.18) photochemisch wirksam sein, welche von dem photochemisch umzusetzenden Stoff absorbiert werden. Die gelbe Farbe des Silberbromids zeigt, dass AgBr im Bereich der Komplementärfarbe zu Gelb, nämlich im Blauen absorbiert. Deshalb ist Silberbromid gerade gegenüber den Strahlen, die dem Auge am hellsten erscheinen, den gelben sowie grünen und erst recht natürlich den roten, unempfindlich (der Sehpurpur des Auges »sieht« im Bereich 400 (violett) bis 800 nm (dunkelrot) und absorbiert am stärksten im Gelbgrünen (560 nm; Komplementärfarbe: Purpur)). Um daher beim Photographieren eine dem Helligkeitsempfinden des menschlichen Auges entsprechende Verteilung der photochemischen Einwirkung der verschiedenen Lichtwellenlängen zu erzielen (»orthochromatische«[9], »orthopanchromatische«[9] Platten, Filme), muss das Silberbromid mit geeigneten Farbstoffen (»Sensibilisatoren«[9] angefärbt werden, welche rotes, gelbes und grünes Licht absorbieren und dessen Energie auf das Silberbromid

übertragen[10]. Durch geeignete Sensibilisatoren kann man photographische Schichten selbst für Infrarotstrahlung bis zur Wellenlänge von ca. 1.3 μm empfindlich machen.

3 Das Gold

3.1 Das Element Gold

Geschichtliches. Gold wurde schon in vorgeschichtlichter Zeit gesammelt, verarbeitet und als Zahlungsmittel genutzt. Die ältesten, in Mesopotamien gefundenen Goldgegenstände stammen aus dem 6. Jahrtausend v. Chr. Viele alte Völker (z. B. Ägypter, Azteken, Inkas) häuften beträchtliche Goldmengen an. Die Weltjahresproduktion an Gold lag vor 1849 um 12 Tonnen und erhöhte sich dann mit dem Auffinden neuer Lagerstätten stark (Zeitalter der »Goldräusche« in Kalifornien ab 1849, New-Süd-Wales/Australien ab 1851, Transvaal ab 1884, Klondike/Kanada ab 1896, Nome/Alaska ab 1900). Heute liegt der größte Goldschatz in den Tresoren der US Federal Reserve Bank in New York. Das Symbol für Gold leitet sich vom lat. aurum für Gold ab.

Physiologisches. Gold und Goldverbindungen sind für Lebewesen nicht essentiell, zum Teil aber toxisch (der Mensch enthält normalerweise kein Gold). Der wasserlösliche Au_{55}-Cluster $Au_{55}(Ph_2C_6H_4SO_3H)_{12}Cl_6$ (vgl. S. 1561, 1741) hat sich im Gegensatz zu größeren Nanopartikeln aus Goldatomen als extrem toxisch gegenüber einer Reihe menschlicher Tumorzellen erwiesen. Der Grund für die Toxizität, die hinsichtlich gesunder Zellen deutlich niedriger ist, wird zum einen darin gesehen, dass die erwähnten Au_{55}-Cluster durch die negativ geladenen Phosphatgruppen der »Watson-Crick-Doppelhelix« der Gene (DNA; vgl. S. 1059) stark angezogen und unter Abgabe eigener Liganden komplexiert werden. Zum anderen passen die 1.4 nm messenden Au_{55}-Partikel exakt in die große Furche der Doppelhelix. Hierdurch bilden sich extrem stabile Au_{55}-DNA-Komplexe. Verglichen mit dem bekannten Antitumorreagens *cis*-Platin (vgl. S. 2049) ist die Toxizität bis um das Zweihundertfache (z. B. bei Hautkrebszellen) größer.

Vorkommen

Gold Au findet sich als sehr edles Metall (E° von $Au/Au^{3+} = +1.498\,V$) in der Natur hauptsächlich in gediegenem Zustand (z. B. als goldhaltiger Quarz SiO_2 und goldhaltiger Pyrit FeS_2), daneben auch gebunden in Form von Telluriden als »Schrifterz« (»Sylvanit«) $AuAgTe_4$, als »Blättererz« (»Nagyagit«) $(Pb,Au)\,(S,Te,Sb)_{1\text{-}2}$ und als »Calaverit« (»Krennerit«) $AuTe_2$. Die bedeutendsten Goldvorkommen finden sich in Südafrika, Australien und Kalifornien. In Europa ist Siebenbürgen das Hauptgoldland. Das natürlich vorkommende gediegene Gold ist nie chemisch rein, sondern meist ziemlich stark mit Silber sowie mit kleinen Mengen Kupfer, Platin und anderen Metallen verunreinigt. Das auf seiner ursprünglichen Lagerstätte (meist in Quarzschichten) gefundene silberhaltige Gold heißt »Berggold«. Bei der Verwitterung der goldführenden Schichten wurde es vom Wasser weggewaschen und findet sich dann als silberarmes »Seifengold« oder »Waschgold« in den Flusssanden und Ablagerungen in Form von Goldstaub oder Goldkörnern.

Das »Meerwasser« enthält 0.001 bis 0.01 mg Gold je m, sodass der Goldgehalt aller Weltmeere (1370 Millionen km) zusammengenommen mehrere Millionen Tonnen beträgt; die Isolierung aus dem Meerwasser ist aber mit den bisher zur Verfügung stehenden Methoden wegen der großen Verdünnung praktisch unrentabel.

[10] Durch geeignete Sensibilisatoren werden in Filmen für die Farbphotographie drei übereinander angeordnete AgBr-Schichten derart sensibilisiert, dass sie der Reihe nach die Komplementärfarbe von gelb, purpur und blaugrün, nämlich blau, grün und rot absorbieren. Die Verarbeitung des belichteten Materials (Entwicklung, Fixieren) erfolgt ähnlich wie im Falle der Schwarz-Weiß-Photographie. Bei der chromogenen Entwicklung werden die erwünschten Farbstoffe (blau, grün, rot) im Zuge des Entwickelns aufgebaut, und zwar durch Reaktion des oxidierten Entwicklers, der zuvor Ag^+ zu Ag reduziert hat, mit einer zugesetzten Kupplungskomponente (»Agfacolor«, »Kodacolor«, »Ektachrome«, »Kodachrome«). Bei der chromolytischen Entwicklung werden demgegenüber eingelagerte Farbstoffe durch Reduktion abgebaut (»gebleicht«), und zwar durch das bei der Entwicklung freigesetzte Silber (»Cibachrome«).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Gold besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{197}_{79}$Au (für NMR-Untersuchungen). Die künstlichen Nuklide $^{195}_{79}$Au (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 183$ Tage), $^{198}_{79}(\beta^-$-Strahler; $\tau_{1/2} = 2.693$ Tage) und $^{199}_{79}$Au (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 3.15$ Tage) werden als Tracer genutzt, $^{197}_{79}$Au dient zudem in der Medizin.

Darstellung

Gewinnung von Rohgold. Die älteste Methode der Goldgewinnung ist die Goldwäsche, bei der die zerkleinerten goldhaltigen Gesteine und Sande in Wasser aufgeschlämmt werden, wobei sich die Goldflitter und Goldkörnchen wegen ihrer großen Dichte (19.32 g cm^{-3}) rascher absetzen als die leichteren Begleitmaterialien. Das Verfahren ist primitiv und bringt nur einen Teil des Goldes aus. Bei den modernen Methoden der technischen Gewinnung von Gold wird das Golderz in Steinbrechern zerkleinert oder in Pochwerken bzw. Nassgrießmühlen zu einem feinen Pulver vermahlen. Die hierdurch freigelegten Goldteilchen trennt man dann durch Amalgambildung oder durch Cyanidlaugerei von anderen Begleitstoffen.

Zur Amalgambildung arbeitet man das zerkleinerte Golderz gründlich mit Wasser und Quecksilber durch, wobei sich ein großer Teil des Goldes mit dem Quecksilber amalgamiert. Der gleichzeitig entstehende, immer noch goldhaltige grobteilige Schlamm (»Pochtrübe«) läuft dann über geneigt liegende amalgamierte Kupferplatten, welche einen weiteren Teil des Goldes zurückhalten. Das entstandene Goldamalgam kratzt man von den Platten mehrmals am Tage mit einem Schaber ab. Insgesamt lassen sich so über 60 % des vorhandenen Goldes ausbringen. Aus dem Goldamalgam wird das Quecksilber durch Erhitzen abdestilliert und durch Kondensation in einem Kühlsystem wieder zurückgewonnen. Das zurückbleibende »Rohgold« schmilzt man in Graphittiegeln ein.

Zur Gewinnung des Goldes durch Cyanidlaugerei wird das aus Golderz oder aus der Pochtrübe (s. oben) durch Nassmahlen erhaltene goldhaltige Pulver in »Agitatoren« unter lebhafter Durchmischung und Durchlüftung mit Pressluft durch 0.1–0.25 %-ige Kalium- oder Natriumcyanidlösung ausgelaugt. Hierbei geht das Gold als farbloses komplexes Cyanid in Lösung:

$$2\,Au + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 + 4\,KCN \longrightarrow 2\,K[Au(CN)_2] + 2\,KOH\,.$$

Zur Trennung der goldhaltigen Cyanidlösung von den Laugerückständen nutzt man das Verfahren der Gegenstrom-Dekantation (Anm.[13] auf Seite 1513). Die Fällung des Goldes aus den Cyanidlaugen erfolgt wie beim Silber (S. 1710) mit Zinkstaub: $2\,K[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2\,Au$, wobei sich das Gold als Schlamm abscheidet, der abfiltriert und zu »Rohgold« verschmolzen wird.

Außer Golderzen werden für die Goldgewinnung auch technische Nebenprodukte wie Elektrolyseschlämme (S. 1690 und S. 1711) aufgearbeitet.

Reinigung von Rohgold. Die Reinigung des Rohgoldes von Silber und anderen Verunreinigungen kann auf chemischem Wege (durch Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure, in welcher sich die Verunreinigungen lösen) oder durch Elektrolyse erfolgen. Bei der elektrolytischen Goldraffination werden Anoden aus Rohgold (S. 1711) in einer salzsauren Goldchloridlösung mit Kathoden aus Feingoldblech zusammengeschaltet (vgl. S. 1689 und S. 1711). Das entstehende Elektrolytgold ist 99.98 %-ig. Der gleichzeitig gebildete Anodenschlamm dient als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der enthaltenen Platinmetalle (S. 2039).

Nanokristallines Gold. »Nanogoldpartikel« lassen sich durch Injektion einer Glykol-Lösung von $HAuCl_4 \cdot H_2O$ und Polyvinylpyrrolidon in siedendes Glykol $HOCH_2CH_2OH$ (Sdp. 197°) gewinnen. Hierbei wirkt $HOCH_2CH_2OH$ als Reduktionsmittel und das Polymer als Stabilisator und Formbildner der Partikel (je nach Prozedur erhält man tetraedrische, ikosaedrische oder kubische Partikel von kräftig roter Farbe; die kolloiden Lösungen sind blauschillernd). Durch Reduktion von $HAuCl_4$ in Wasser mit ortho-Phenylendiamin erhält man »hexagonale Plättchen« (ca. 50 nm

dick). Auch lassen sich »Nanogoldröhren« oder »Goldnanodrähte« gewinnen oder nanokristalline Goldpartikel auf Flächen von Metalloxiden (z. B. Al_2O_3, SiO_2, TiO_2) sowie Metallen aus wässeriger Lösung (Reduktion von Goldverbindungen) bzw. aus der Dampfphase abscheiden. In diesem Zusammenhang ist die Möglichkeit einer Verticillium-Pilzart, $AuCl_4^-$ in Wasser biochemisch zu Au-Nanopartikeln vom Durchmesser ca. 20 nm zu reduzieren, von Interesse, welche an den Oberflächen der Pilzzellen gebunden werden.

Physikalische Eigenschaften

Reines Gold (kubisch-dichteste Packung) ist ein rötlichgelbes (»goldgelbes«; s. unten) weiches Metall hoher Dichte (19.32 g cm^{-3}), welches bei 1064.4 °C zu einer grün leuchtenden Flüssigkeit schmilzt und bei 2660 °C siedet (dass die Dichte von Gold doppelt so groß wie die von Kupfer und Silber ist, beruht auf der »Lanthanoid-Kontraktion« und »relativistischen Effekten«, vgl. S. 2295, 372). Der Golddampf besteht oberhalb des Siedepunktes hauptsächlich aus Dimeren Au_2 (Dissoziationsenergie $E_D = 221.3\,kJ\,mol^{-1}$; zum Vergleich: $E_D(Cl_2) = 243\,kJ\,mol^{-1}$). Besonders charakteristisch für Gold ist seine Dehn- und Walzbarkeit, die die aller anderen Metalle übertrifft. So kann man Gold z. B. zu blaugrün durchscheinenden, in der Aufsicht goldgelben Blättchen von nur 0.0001 mm Dicke ($\sim \frac{1}{10}$ der Wellenlänge von rotem Licht) ausschlagen (»Blattgold«; die dünnen Plättchen sehen in der Durchsicht blaugrün aus, weil Gold aus dem durchfallenden Licht den gelben und roten Anteil absorbiert). Elektrische und thermische Leitfähigkeit betragen rund 70 % der des Silbers. Bezüglich der Lösungen von Cu und Ag in Gold vgl. S. 1691, bezüglich weiterer Eigenschaften des Goldes vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Gemäß seiner Stellung in der Spannungsreihe (E° für $Au/Au^+ = +1.69\,V$; für $Au/Au^{3+} = +1.50\,V$; für $Au^+/Au^{3+} = +1.40\,V$) stellt Gold einen typischen Vertreter der edlen Metalle dar. Da es positivere Potentiale als alle anderen Metalle aufweist, ist Gold gewissermaßen der »König der Metalle«. Als solcher wirkt Gold naturgemäß weniger reaktiv als das homologe Silber: es wird von Luft nicht angegriffen und adsorbiert auf seiner kompakten Oberfläche praktisch keine Moleküle aus der Gasphase. Letzteres gilt allerdings nicht mehr für nanokristallines Gold, das Gasmoleküle wie H_2, O_2, CO zu adsorbieren vermag und als Katalysator für Hydrierungen, Oxidationen (z. B. $CO \longrightarrow CO_2$) usw. wirkt. Auch stellt es das einzige Metall dar, das sich nicht direkt mit Schwefel umsetzt. Lösungsmittel für Gold sind nur starke Oxidationsmittel wie Sauerstoff in Anwesenheit von Komplexbildnern für Au^+ (Cl^- aus HCl, CN^- aus KCN) oder wie Chlorwasser (Cl_2/HCl) und Königswasser (HNO_3/HCl) (Verschiebung des Au/Au(I)-Normalpotentials des Golds (+1.69 V) in einer Cl^- oder CN^--Lösung infolge der Bildung der stabilen Komplexe $AuCl_2^-$ oder $Au(CN)_2^-$ um 0.54 oder 1.49 V). Auch setzt sich Gold trotz seines hohen Schmelzpunktes (1064 °C) bereits unter sehr milden Bedingungen mit geschmolzenen Alkalimetallen um. In nicht oxidierenden Säuren wie Salzsäure oder wässeriger Schwefelsäure löst sich Gold nicht auf.

Verwendung, Legierungen

Gold (Jahresweltproduktion: einige Kilotonnen) wird zur Herstellung von »Schmuckstücken« und Luxusgegenständen aller Art sowie zu »Münzzwecken« verwendet. Da es in reinem Zustande hierfür zu weich ist, legiert man es mit anderen Metallen, meist Kupfer oder Silber (unter den Legierungen finden sich viele intermetallische Verbindungen, die – wie AlAu oder NiAu – sogar im gasförmigen Zustand stabil sind). So bestehen z. B. die Goldmünzen der meisten Staaten aus 90 % Gold und 10 % Kupfer. Wie beim Silber (S. 1712) gibt man auch hier gebräuchlicherweise den Feingehalt an Gold in Tausendsteln an. Früher rechnete man nach Karat und bezeichnete reines Gold als »24-karätig«. Ein 18-karätiger goldener Gegenstand besitzt also einen Gold-

Feingehalt von 750, d. h. er besteht zu 75 % aus Gold. Eine Legierung aus Gold ($\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ des Gewichts), Kupfer, Nickel und Silber wird als »Weißgold« für Schmuckzwecke verwendet. Mit Goldlegierungen schweißplattierte Bleche (gewöhnlich auf Messingunterlage) bezeichnet man als »Doublé«; es dient hauptsächlich zur Herstellung billiger Schmuckwaren und von Uhrgehäusen. »Dukatengold« hat einen Feingoldgehalt von 986. Eine wichtige Rolle spielen Goldlegierungen mit 70 % Au und mehr neben Pt-Metallen, Ag, Cu, Zn in der »Dentaltechnik« als Zahnersatz).

Genutzt wird reines Gold u. a. in der »Glas-« und »Keramikindustrie« (Herstellung dekorativer Überzüge), der »Elektrotechnik« (leitende Beschichtungen), der »Elektronik« (Trägermetall für Dotierungsstoffe, elektrische Kontaktierung von Halbleitern) und der »Optik« (hochwertige Spiegel, Zonenplatten in UV-Spektrometern usw.).

In Form von »Cassius'schem Goldpurpur« (benannt nach dem Arzt Andreas Cassius, der den Purpur 1663 entdeckte), einer beim Zusammengeben von Goldsalzlösung und Zinn(II)-chloridlösung entstehenden Adsorptionsverbindung von kolloidem Gold und kolloidem Zinndioxid ($2\,Au^{3+} + 3\,Sn^{2+} + 6\,H_2O \longrightarrow 2\,Au + 3\,SnO_2 + 12\,H^+$) dient Gold zum Färben von Glasflüssen (vgl. S. 1131) und Porzellan (vgl. S. 1135). So stellt z. B. das prächtig rot gefärbte »Goldrubinglas« eine kolloide Lösung von Gold in Glas dar. Die Bildung von Cassius'schem Purpur ist ein sehr empfindlicher analytischer Nachweis auf Gold. Mit Goldnanopartikeln belegte Oberflächen (z. B. von TiO_2) wirken als Katalysatoren der Luftoxidation von CO zu CO_2 unter sehr milden Bedingungen ($< -200\,°C$) und werden zur Luftreinigung eingesetzt. Vielversprechende Entwicklungen lassen die optischen Eigenschaften der Goldnanomaterialien erwarten. Goldverbindungen können in der homogenen Katalyse etwa für die Alkoholaddition an Alkine oder zur selektiven Oxidation von Methan mit H_2SeO_4 zu Methanol genutzt werden.

Gold in Verbindungen

In seinen Verbindungen tritt Gold hauptsächlich mit den Oxidationsstufen +I (z. B. AuCl, AuI, Au_2S) sowie +III (z. B. $AuCl_3$, Au_2O_3) auf und unterscheidet sich hierin von Kupfer und Silber, die hauptsächlich die Oxidationsstufen +I/+II bzw. +I betätigen. Es sind allerdings auch einzelne Verbindungen mit Gold in der Oxidationsstufe -I (z. B. CsAu), 0 bis +I (vgl. Goldcluster, S. 1561, 1741), +II (z. B. $Au[S_2C_2(CN)_2]_2^{2-}$) und +V (z. B. AuF_5) bekannt.

Das farblose, diamagnetische, mit Pt isoelektronische Ion Au^+ tritt in wässriger Lösung nicht auf, da es wie das Cu^+-Ion (S. 1693) und im Gegensatz zum stabilen Ag^+-Ion (S. 1713) eine große Neigung besitzt, gemäß $3\,Au_{aq}^+ \rightleftharpoons 2\,Au + Au_{aq}^{3+}$ zu disproportionieren. Auch könnte Gold(I) – falls es nicht rascher disproportionieren würde – aus H_2O Sauerstoff freisetzen. Nur in Form schwer löslicher Verbindungen AuX oder stabiler Komplexe AuX_2^-, die in Wasser eine sehr kleine Au^+-Konzentration ergeben (Verschiebung des vorstehenden Gleichgewichts nach links), ist die einwertige Oxidationsstufe des Golds wasserbeständig. Auch das grüne (?), paramagnetische, mit Ir isoelektronische Ion Au^{2+} (die Farbe ist ligandenabhängig[4]) ist gemäß $2\,Au_{aq}^{2+} \rightleftharpoons Au_{aq}^+ + Au_{aq}^{3+}$ disproportionierungslabil (das hellblaue Cu^{2+}-Ion ist die stabilste Oxidationsstufe des Kupfers in Wasser, das orangefarbene Ag^{2+}-Ion ist in Wasser hinsichtlich der Disproportionierung $2\,Ag_{aq}^{2+} \rightleftharpoons Ag_{aq}^+ + Ag_{aq}^{3+}$ noch stabil, wenn es auch wegen seiner – verglichen mit Cu^{2+} – viel stärkeren Oxidationskraft H_2O zu O_2 zu oxidieren vermag, sodass es nur vorübergehend existiert). Das gelbe, mit Pt^{2+} bzw. Os isoelektronische, diamagnetische Ion Au_3^+ ist in wässriger Lösung als Hydrat unbeständig (Oxidation von H_2O zu O_2), aber in Form von Komplexen wie $AuCl_3(H_2O)$, $Au(N_3)_4^-$, $Au(NH_3)_4^{3+}$ haltbar (Au^{3+} weist eine starke Neigung zur Bildung von Komplexen – meist mit der Koordinationszahl 4 – auf).

Nachfolgend sind Potentialdiagramme der Oxidationsstufen +III, +II, +I und 0 des Golds im sauren und (für einen Übergang) im basischen Milieu wiedergegeben (s. Abb. 22.20).

Aus ihnen folgt der besprochene Sachverhalt, dass ein- und zweiwertiges Gold in Wasser in höhere und niedere Oxidationsstufen disproportioniert und dass die hohe Oxidationskraft von

Au^+, Au^{2+} und Au^{3+} eine Oxidation von H_2O zu O_2 ermöglicht (E° für $H_2O/O_2 = 1.229\,V$; die Oxidationskraft von Au^{2+} ist kleiner als die von Ag^{2+}; vgl. hierzu relativistische Effekte, unten).

Die Koordinationszahl von Gold(I) ist vorwiegend – viel häufiger als bei Silber(I) – zwei (linear in $Au(CN)_2^-$, $(AuI)_x$) und nur selten drei (trigonal-planar in $AuCl(PR_3)_2$) und vier (tetraedrisch in $Au(diars)_2^+$, $Au(PR_3)_4^+$). Die Affinität von Au^+-Ionen für Liganden L wächst in der Reihe $L = Xe < C_6F_6 < H_2O < CO < H_2S < CH_3CN$, C_2H_4, NH_3, $CH_3NC < Me_2S < PH_3$ (es konnte mit $[LAuXe]^+[Sb_2F_{11}]^-$ ($L = AsF_3$) aber selbst ein Gold(I)-Xenonkomplex isoliert werden). In den zweifach koordinierten Komplexen $AuL_2^+ = L{-}Au{-}L^+$ tragen nicht nur das s-AO, sondern auch die 5d- und 6p-AOs des Metalls entscheidend zur Gold-Ligand-Bindung bei (elektronegative »elektronenziehende« Liganden begünstigen die Beteiligung von 5d-AOs, elektropositive »elektronenschiebende« Liganden die Beteiligung von 6p-AOs).

Gold(II) und Gold(III) betätigen hauptsächlich die Koordinationszahl vier (quadratisch-planar in $Au^{II}\{S_2C_2(CN)_2\}_2^{2-}$, $Au^{III}Br_4^-$), Gold(III) ferner fünf (trigonal-bipyramidal in $AuI(diars)_2^{2+}$, quadratisch-pyramidal in $AuCl_3$(Bichinolin)) sowie sechs (oktaedrisch in $AuI_2(diars)_2^+$).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Goldionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Kupfergruppe untereinander und mit den Alkalimetallen S. 1544f, Anm.[1] und unten.

Vergleichende Betrachtungen

Gold und dessen Verbindungen weisen unter den benachbarten Elementen der 11. Gruppe Cu, Ag, Au sowie 6. Periode ..., Ir, Pt, Au, Hg, Tl, ... und deren Verbindungen eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften auf. So besitzt das elektrisch gut leitende Gold unter allen Metallen das positivste Redoxpotential ($E^\circ = +1.50\,V$ für Au/Au^{3+}), die größte Pauling-Elektronegativität ($EN = 2.4$), die negativste Elektronenaffinität ($EA = -2.31\,eV$) sowie – abgesehen von Zn und Hg – die positivste Ionisierungsenergie ($IE = +9.22\,eV$; vgl. Tafel IV). Auch bildet es anders als die benachbarten Metalle im Periodensystem, die typischerweise nur als Kationen, aber nicht als Anionen existieren, ein Monoanion und verhält sich hierin »halogenanalog«. Somit weist das Gold als »König der Metalle« (s. oben) nicht nur metallisches Verhalten (elektrische Leitfähigkeit, Bildung von Kationen), sondern auch nichtmetallisches Verhalten auf (Werte für EN, EA, IE sind gemäß Tafel III mit denen der schweren Halogene vergleichbar; Cs^+Au^- kristallisiert mit Cs^+I^--Struktur). Andere Eigenschaften sind wiederum mit einem »waserstoffanalogen« Verhalten von Au bzw. AuL^+ ($\widehat{=}$ H bzw. H^+) vereinbar (vgl. z. B. H_2 und Au_2, NH_4^+ und $N(AuL)_4^+$; s. unten). Hervorgehoben sei ferner die als »Aurophilie« bezeichnete Tendenz des Goldes zur Ausbildung von $Au^+ \cdot\cdot Au^+$- (d^{10}-d^{10}-) Wechselbeziehungen. Sie dokumentiert sich etwa darin, dass elementares Gold Au_x unter den Münzmetallen eine vergleichsweise große Atomisierungsenergie ($AE = 336\,kJ\,mol^{-1}$) und dimeres, in der Gasphase existierendes Gold Au_2 eine hohe Dissoziationsenergie aufweist ($DE = 221\,kJ\,mol^{-1}$; Tafel IV); auch neigt Gold deutlich zur Clusterbildung (s. unten).

Die erwähnten und viele nicht erwähnten außergewöhnlichen Goldeigenschaften gehen u. a. darauf zurück, dass die Goldaußenelektronen besonders hohen relativistischen Effekten (S. 372)

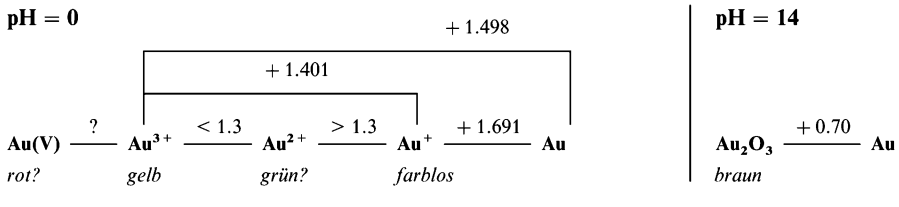


Abb. 22.20

mit der Folge einer deutlichen 6s- und schwächeren 6p-Orbitalkontraktion (-Energieabsenkung) sowie einer 5d-Orbitalexpansion (-Energieanhebung) unterliegen[11].

Infolgedessen nimmt der Metallatomradius gemäß Tab. 22.5 zwar beim Übergang von Cu nach Ag aufgrund des größeren Kernabstands der 5s- gegenüber den 4s-Elektronen zu, beim Übergang von Ag nach Au wegen der relativistischen s-Orbitalkontraktion aber wieder ab (einen analogen Gang findet man in der Nickelgruppe, während in der Zinkgruppe die Atomradien einsinnig mit steigender Ordnungszahl der Elemente anwachsen; letzteres gilt verständlicherweise auch für die Radien der Monokationen Cu^+, Ag^+, Au^+ wegen des Fehlens von s-Außenelektronen). Aus gleichen Gründen wächst die Elektronenaffinität beim Übergang von Ag nach Au (Analoges gilt für den Übergang von Pd nach Pt) besonders stark an (Gold bildet deshalb in Verbindung mit Rb oder Cs sogar ein Monoanion Au^- mit abgeschlossener s-Schale; die Zinkgruppenelemente mit bereits abgeschlossenen s-Außenschalen zeigen keine Affinität für Elektronen). Des Weiteren nimmt gemäß folgender Zusammenstellung die erste Ionisierungsenergie ($M \longrightarrow M^+ + e^-$) beim Übergang von Cu nach Ag aufgrund des größeren Kernabstands des 5s- gegenüber dem 4s-Elektron ab und beim Übergang von Ag nach Au wegen der relativistischen Energieabsenkung des 6s-Elektrons wieder zu (Gold ist daher deutlich edler als Silber; einen analogen Gang findet man in der Zinkgruppe; Palladium, dessen Außenschale anders als die von Nickel und Platin keine s-Elektronen aufweist, lässt sich nicht in die Betrachtung mit einbeziehen):

Tab. 22.4

			Atomradien [Å]			Elektronenaffinitäten [eV]			1. Ionisierungsenergien [eV]		
Ni	Cu	Zn	1.246	1.278	1.335	−1.15	−1.24	≈ 0	7.635	7.726	9.393
Pd	Ag	Cd	1.376	1.445	1.489	−0.62	−1.30	≈ 0	8.34	7.576	8.992
Pt	Au	Hg	1.373	1.442	1.62	−2.13	−2.31	≈ 0	9.02	9.226	10.44

Die zweite Ionisierungsenergie ($M^+ \longrightarrow M^{2+} + e^-$) erhöht sich umgekehrt beim Übergang von Cu (20.29 eV) nach Ag (21.48 eV) wegen der Zunahme der Kernladung und erniedrigt sich dann beim Übergang von Ag (21.48 eV) nach Au (20.52 eV) wegen der relativistischen Energieanhebung der 5 d-Elektronen. Demgemäß ist die Tendenz zur Ausbildung höherer Wertigkeiten bei Kupfer und Gold größer als bei Silber, was sich etwa darin zeigt, dass die stabilsten Oxidationsstufen von Cu, Ag, Au in Wasser +II, +I, +III betragen[12]. Allerdings spielen für die Stabilität einer Metallwertigkeit M^{n+} außer der Ionisierungsenergie des Vorgangs $M \longrightarrow M^{n+} + n\,e^-$ auch die Hydratisierungsenergie von M^{n+} (wächst mit zunehmender Ladung und abnehmendem Ionenradius) eine Rolle[12].

Der Sachverhalt, dass die äußeren d-Elektronen von Kupfer und Gold weniger fest, die äußeren s-Elektronen beider Elemente aber fester als die entsprechenden Elektronen des Silbers

[11] Gemäß Abb. 10.26 sind die relativistischen Effekte für die Außenelektronen des Goldes etwa vergleichbar denen für die Platinelektronen, aber erheblich größer als jene für die Iridium-, Quecksilber- und Thalliumelektronen und kleiner als jene für die Elektronen des Röntgeniums = Eka-Gold (der Effekt zeigt sich u. a. in der Außenelektronen-Konfiguration von Pt ($5d^{10}\,6s^1$) und Rg ($6d^9\,7s^2$)). Die Silber- und insbesondere Kupferelektronen unterliegen nur geringen relativistischen Effekten. – Außer relativistischen Effekten bedingen auch die schlecht abschirmenden f-Elektronen der drittäußersten Schale von Elementen der 6. Periode eine 6s-Orbitalkontraktion (vgl. Lanthanoid-Kontraktion; Elemente der 5. Periode weisen noch keine f-Elektronen auf). Würden allerdings ausschließlich Abschirmungseffekte wirksam sein, so käme Gold bestenfalls der gleiche Metallatomradius wie Silber zu, aber kein kleinerer.

[12] Im Falle von Ag ist die 1. Ionisierungsenergie kleiner als die von Cu bzw. Au, im Falle von Kupfer die Summe der 1., 2. Ionisierungsenergie kleiner als die von Ag bzw. Au, im Falle von Gold die Summe der 1., 2. und 3. Ionisierungsenergie kleiner als die von Cu bzw. Ag (vgl. Tafel IV). Die Ionenradien wachsen in Richtung Cu^{n+}, Ag^{n+}, Au^{n+} und M^{3+}, M^{2+}, M^+. Da die Hydratationsenthalpien von $Cu^+/Cu^{2+}/Ag^+/Ag^{2+}$ −582/−2100/−486/−1720 kJ mol^{-1} betragen, ist der Gewinn an Hydratationsenergie im Falle des Übergangs $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+}$ (−1518 kJ mol^{-1}) größer als der im Falle des Übergangs $Ag^+ \longrightarrow Ag^{2+}$ (−1234 kJ mol^{-1}). Dreiwertigem Gold Au^{3+} kommt bei quadratischer Koordination eine hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie zu (S. 1602).

Tab. 22.5

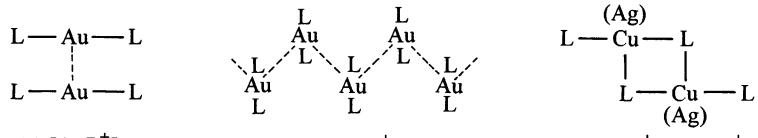
	Au_2	$Au^{II}-Au^{II}$	Au_x	$Au^{I}\cdot\cdot Au^{I}$	van der Waals
Au-Au-Abstände [Å]	2.50	≈ 2.60	2.884	2.75–3.40	3.4

gebunden sind, zeigt sich auch in der Farbe der Münzmetalle. Die erwähnten Energielagen der d- und s-Elektronen bedingen eine energetische Annäherung des äußeren, mit Elektronen vollbesetzten d-Valenzbandes und des äußeren, mit Elektronen halbbesetzten s-Valenzbandes. Als Folge hiervon vergrößert sich der Energieabstand zwischen der Obergrenze des d- zur Obergrenze (»Fermigrenze«) des s-Valenzbandes beim Übergang von Cu (2.3 eV) bzw. Au (2.4 eV) zu Ag (3.5 eV) deutlich. Entsprechend des Energieunterschieds vermag Kupfer grüne und blaue, Gold blaue und violette Lichtanteile durch d $\longrightarrow$ s-Anregung zu absorbieren, sodass orangefarbene bis rote bzw. rote bis gelbe Lichtanteile reflektiert werden, während Silber alles sichtbare Licht durch s $\rightleftharpoons$ s-Übergänge reflektiert und infolgedessen anders als hellrotes Kupfer oder rotgelbes Gold weiß erscheint.

Die Einbeziehung relativistischer Effekte ermöglicht schließlich auch ein tieferes Verständnis der chemischen Bindungen in Goldverbindungen. So lässt sich die bei einwertigem Gold zu beobachtende Dominanz der Koordinationszahl zwei mit der vergleichsweise großen 6s/6p-Energieseparation (starke 6s-, weniger starke 6p-Energieabsenkung) erklären, welche die Bildung von sp-Hybridorbitalen mit hohem s-Anteil (und gegebenenfalls d-Anteil) vor der von sp^2- bzw. sp^3-Hybridorbitalen begünstigt (analoge Verhältnisse beobachtet man beim isoelektronischen zweiwertigen Quecksilber oder dreiwertigen Thallium; die bevorzugte Koordinationszahl einwertigen Kupfers ist demgegenüber vier; das Koordinationsverhalten von einwertigem Silber liegt zwischen dem von Cu^+ und Au^+).

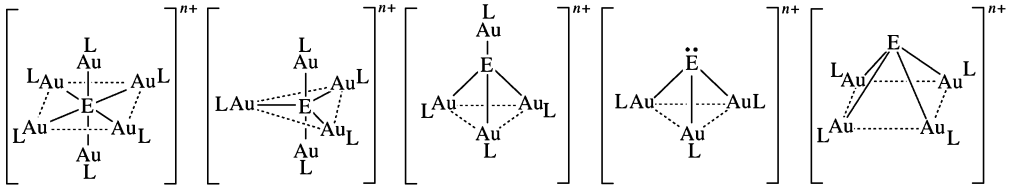
Ferner gelangen die 6s- bzw. 5d-Elektronen des Goldes durch die relativistische Orbitalkontraktion bzw. -expansion in Energiebereiche, welche die Bildung starker kovalenter Gold-Gold- und anderer Bindungen mit 6s-Elektronenbeteiligung in ersteren und schwacher (metallischer) Gold-Gold-Bindungen mit 5d-Elektronenbeteiligung in letzterem Falle ermöglichen. Ausgesprochen starke Gold-Gold-Kontakte, an denen 6s-Elektronen des Goldes beteiligt sind, liegen in elementarem Gold Au_x, in gasförmigem Gold Au_2 oder in Goldclustern (S. 1561f, 1741) vor (2.5–2.6 Å; vgl. nachfolgende Zusammenstellung). So nimmt die Dissoziationsenergie DE zwar beim Übergang von Cu_2 (202 kJ mol^{-1}) nach Ag_2 (163 kJ mol^{-1}) erwartungsgemäß ab, beim Übergang von Ag_2 (163 kJ mol^{-1}) nach Au_2 (221 kJ mol^{-1}) wegen der relativistischen s-Orbitalkontraktion aber wieder beachtlich zu (einen entsprechenden DE-Gang findet man für gasförmiges CuH/AgH/AuH: DE = 281/226/301 kJ mol^{-1}; fast 50 % der DE gehen im Falle von AuH auf relativistische Effekte zurück).

Dass sich an den Gold-Gold-Bindungen außer 6s- auch 5d-Elektronen beteiligen, folgt daraus, dass Komplexe AuL_2^+, LAuX oder AuX_2^- (L = neutraler, X = anionischer Donor) des einwertigen und deshalb 6s-elektronenfreien Goldes Au^+ in kristallinem Zustande untereinander »nicht gerichtete« schwache Gold-Gold-Kontakte (2.75–3.40 Å) ausbilden. Diese d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen wurden mit dem phänomenologisch begründeten Begriff »Aurophilie« belegt, den man später durch den allgemeineren Begriff »Metallophilie« zur Bezeichnung schwach bindender Wechselwirkungen zwischen $d^{8,9,10}$- und s^2-Metallzentren (also auch zwischen Au^I und Au^{III} oder Au^I und Hg bzw. Tl^I usw.) erweiterte. Bei letzteren handelt es sich um einen klassischen Dispersions-(van-der-Waals-)Effekt, der durch relativistische Einflüsse (im besonderen Maße also bei Gold) verstärkt wird (auch elektrostatische Beiträge und charge-Transfer-artige Dispersionswechselwirkungen können zudem eine Rolle spielen). Weiche Liganden führen hierbei zu einer höheren Aurophilie und damit zu kürzeren und stärkeren Gold-Gold-Kontakten (bei einem Au $\cdot\cdot$Au-Abstand von 2.73 Å beträgt die Wechselwirkungsenergie ca. 100 kJ mol^{-1}, fällt aber dann mit der Bindungsverlängerung rasch ab und beträgt beim Abstand 3.48 Å 10 kJ mol^{-1}).



(a) $[AuL_2^+]_2$ (b) $[AuL_2^+]_x$ (c) $[CuL_2^+]_2$, $[AgL_2^+]_2$

Abb. 22.21



(d) $C(AuL)_6^{2+}$, $P(AuL)_6^{3+}$ (e) $C(AuL)_5^+$, $N(AuL)_5^{2+}$, $P(AuL)_5^{2+}$ (f) $C(AuL)_4^+$, $N(AuL)_4^+$, $O(AuL)_4^{2+}$ (g) $P(AuL)_3$, $Y(AuL)_3^+$ (Y = O, S, Se) (h) $P(AuL)_4^+$, $As(AuL)_4^+$ $S(AuL)_4^{2+}$, $Se(AuL)_4^{2+}$

Abb. 22.22

Als Folge der d^{10}–d^{10}-Wechselwirkungen liegen AuL_2^+-, LAuX- bzw. AuX_2-Spezies bei großen Liganden als Dimere (Abb. 22.21a) und bei kleinen Liganden als Kettenpolymere (Abb. 22.21b), Ringe oder gar Schichtpolymere vor, wobei die AuAu-Abstände mit ca. 3.0 Å deutlich kleiner als der van-der-Waals-Abstand mit ca. 3.4 Å sind (AuAu-Dissoziationsenergien mit 30 kJ mol^{-1} in der Größenordnung der Energien von H-Brücken). Beispiele bieten etwa dimeres Mes*AuCl (Mes* = 2,4,6-tBu$_3$C$_6$H$_2$), kettenpolymeres TolAuCl bzw. schichtpolymeres (CO)AuCl (vgl. verwandtes d^{10}-Pd, das als Metall ein Raumpolymeres bildet).

Die entsprechenden Komplexe der Ionen Cu^+ und Ag^+ der leichteren Münzmetalle polymerisieren demgegenüber nicht über Metall-Metall-, sondern über Metall-Ligand-Bindungen (vgl. Abb. 22.21c sowie S. 1697 und S. 1717). Schwache Gold-Gold-Kontakte stabilisieren offensichtlich auch Komplexe des Typus $E(AuL)_m^{n+}$, in welchen Nichtmetallanionen E^{N-8} (N = Hauptgruppe) oktaedrisch (Abb. 22.22d), trigonal-bipyramidal (Abb. 22.22e), tetraedrisch (Abb. 22.22f), einseitig trigonal (Abb. 22.22g) oder einseitig quadratisch (Abb. 22.22h) von Resten AuL^+ »vergoldet« vorliegen ($m = 6,5,4,3$; L insbesondere PPh_3; zur Darstellung s. unten; in nachfolgenden Formeln blieben der Übersichtlichkeit halber einige AuAu-Kontakte unberücksichtigt).

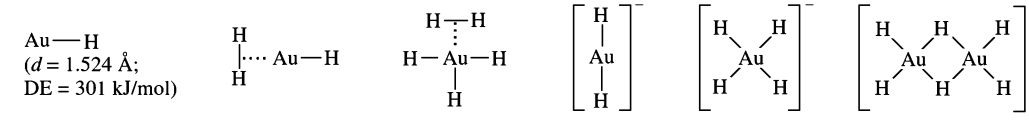
Im Falle der Komplexe (Abb. 22.22h) mit vergleichsweise großen Zentralatomen E führt die AuAu-Wechselwirkung zu einer ungewöhnlichen quadratisch-pyramidalen Komplexstruktur, in welcher sich die Goldatome näher kommen als bei tetraedrischer Anordnung der AuL-Reste um die E-Atome. Als weitere Beispiele seien genannt: $HC(AuL)_4^+$ (quadratisch-pyramidal; formal Protonenaddukt der tetraedrisch gebauten, nur bei Verwendung sehr raumerfüllender Phosphorliganden isolierbaren Verbindung $C(AuL)_4$ (Abb. 22.22f); Protonenaffinität von $C(AuPPh_3)_4$ 1213 kJ mol^{-1}); $N_2(AuL)_6$ (= $(LAu)_3N{-}N(AuL)_3$ mit D_{3d}-Symmetrie; NN-Einfachbindung); $S(AuL)_2$ (gewinkelt; ∢AuSAu nur 88.7°); $(CO)_xM(AuL)_y$ (das Übergangsmetall M befindet sich in der Mitte eines aus den CO- und AuL-Gruppen gebildeten Polyeders).

3.2 Verbindungen des Golds

3.2.1 Gold(I)-Verbindungen (d^{10})

Wasserstoffverbindungen

Anders als Cu und analog Ag bildet Au kein festes polymeres Gold(I)-hydrid AuH. Doch setzt sich gasförmiges Gold mit Wasserstoff zum gasförmigen monomeren Hydrid AuH um, das sich durch rasches Abschrecken in Anwesenheit eines Edelgases in einer Tieftemperaturmatrix isolieren lässt (Abb 22.23a). In Gegenwart von H_2 entsteht hieraus in exothermer Reaktion der Komplex H_2AuH (Abb 22.23b) (Y-förmig), aber kein »Gold(III)-hydrid« AuH_3 (nach Berechnung T-förmig), und gegebenenfalls der Komplex H_2AuH_3 (c). Die Deprotonierung von (Abb 22.23b) und (Abb 22.23c) seitens der Matrix ($\longrightarrow EgH^+$) führt darüber hinaus zu den bei tiefen Temperaturen stabilen Anionen AuH_2^- (Abb 22.23d) (linear) und AuH_4^- (Abb 22.23e) (quadratisch). Auch planares Au_2H_6 (Abb 22.23f) soll nach Berechnungen bei tiefen Temperaturen existieren.



(a) **AuH** (b) **AuH_3** (c) **AuH_5** (d) **$[AuH_2]^-$** (e) **$[AuH_4]^-$** (f) **$[Au_2H_6]$**

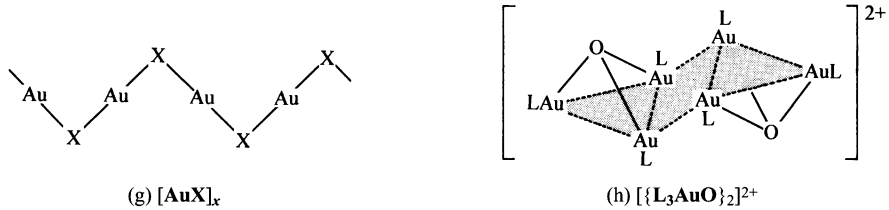
Abb. 22.23

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 22.6). Unter den Halogenverbindungen des Goldes entsteht Gold(I)-chlorid AuCl beim Erhitzen von Gold(III)-chlorid auf 250 °C ($AuCl_3 \longrightarrow AuCl + Cl_2$) als blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver. Analog bildet sich gelbes Gold(I)-bromid AuBr durch Erhitzen von $AuBr_3$ und kräftig gelbes Gold(I)-iodid AuI beim Versetzen einer Gold(III)-Salzlösung mit Kaliumiodid ($Au^{3+} + 3\,I^- \longrightarrow AuI + I_2$), ferner aus den Elementen. Gold(I)-fluorid AuF ließ sich bisher nicht in fester Phase gewinnen. Es entsteht beim Leiten von Au-Dampf, CF_4 und O_2 durch ein heißes Plasma (8000–10 000 °C) im Zuge des Abkühlens neben CO in der Gasphase.

Strukturen. AuX (X = Cl, Br, I) bildet anders als CuX (ZnS-Struktur) und AgX (NaCl-Struktur) polymere Zick-Zack-Ketten (Abb 22.24g) mit kovalenten AuX-Bindungen, linearen XAuX-Gruppen und aurophilen AuAu-Wechselwirkungen (s. oben: ∢AuXAu = 92° (Cl), 77° (Br), 72° (I)).

Beim Erwärmen zerfällt AuX (X = Cl, Br, I) leicht in seine Elemente ($AuX \longrightarrow Au + \frac{1}{2}X_2$, während AuF disproportioniert ($3\,AuF \longrightarrow 2\,Au + AuF_3$). In Wasser disproportioniert AuCl



(g) **$[AuX]_x$** (h) **$[\{L_3AuO\}_2]^{2+}$**

Abb. 22.24

Tab. 22.6 Halogenide, Oxide und Sulfide des Goldes (ΔH_f in kJ mol^{-1}).[a]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
Au(I)	AuF Nur in der Gasphase nachgewiesen	AuCl, hellgelb metastabil[b] ΔH_f −34 kJ Kette, KZ 2	AuBr, hellgelb metastabil[b] ΔH_f −14 kJ Kette, KZ 2	AuI, gelb Zers. 100 °C ΔH_f +0.8 kJ Kette, KZ 2	Au_2O (?), violett	Au_2S, schwarz Zers. 197 °C
Au(III)	AuF_3, golden[c] Smp. 200 °C ΔH_f −348 kJ Spirale, KZ 4	$AuCl_3$, rot[c] ΔH_f −118 kJ Dimer, KZ 4	$AuBr_3$, rotbraun ΔH_f −54.4 kJ Dimer, KZ 4	– nur AuI_4^-	Au_2O_3, braun Zers. 160 °C ΔH_f −81 kJ	Au_2S_3, schwarz Zers. 197 °C
Au(V)	AuF_5, rot[d]	–	–	–	–	–

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1735).
b Hinsichtlich Au und AuX_3 (bei Raumtemp.).
c Man kennt auch $Au_3F_8 = Au^{II}(Au^{III}F_4)_2$ (vgl. Ag_3F_8) sowie $AuCl_2 = Au^I[Au^{III}Cl_4]$
d Ketten aus eckenverknüpften AuF_6-Oktaedern.

beim Erwärmen in Au und $AuCl_3$ (Entsprechendes gilt für AuBr), während es in Anwesenheit von Liganden L wie Cl^- oder PR_3, AsR_3, SbR_3 Gold(I)-Komplexe LAuCl mit digonal-koordinierten Au-Atomen bildet, die vielfach über schwache AuAu-Bindungen oligo- oder polymerisiert vorliegen ($d^{10}d^{10}$-Wechselwirkungen; vgl. S. 1731):

$$3\,AuCl \xrightarrow[\Delta]{(H_2O)} 2\,Au + AuCl_3; \quad AuCl + L \longrightarrow LAuCl$$

Phosphane, Arsane und Stibane $ER_3 = L$ bilden mit AuX (X = Cl, aber auch Br, I) allerdings nicht nur digonal-strukturierte Komplexe des Typus LAuX und $L_2Au^+X^-$, sondern auch trigonal-planar strukturierte Komplexe L_2AuX und $L_3Au^+X^-$ sowie tetraedrisch strukturierte Komplexe L_3AuX und $L_4Au^+X^-$ (z. B. Ph_3PAuCl, $(Ph_3P)_2Au^+X^-$, $(Ph_3P)_2AuCl$, $(Ph_3P)_3Au^+BF_4^-$, $(Ph_3P)_3AuCl$, $(Ph_3P)_4Au^+BPh_4^-$; X = Tetracyanochinodimethanid). Die Bildung dissoziierter Komplexformen wird hierbei durch weniger weiche Lewis-Basen X^- wie Cl^- (aber nicht Br^-, I^-) sowie insbesondere ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^- begünstigt, die Bildung von Komplexformen mit der Koordinationszahl > 2 des Goldes erst durch weniger sperrige Liganden ER_3 ermöglicht. Die Substitution von Halogenid in AuX durch voluminösere Reste führt zur Umwandlung der Ketten in Ringe (z. B. ist $AuN(SiMe_3)_2$ tetramer).

Komplexe des Typs LAuCl (L insbesondere Phosphan) eignen sich für Aurierungen (Übertragungen der LAu-Gruppe). So bildet das aus LAuCl (L = Ph_3P) und $AgBF_4$ in Methanol zugängliche Salz $LAu^+BF_4^-$ ($LAuCl + AgBF_4 \longrightarrow AgCl + LAuBF_4$) mit Kalilauge das bei 221 °C schmelzende, in $CHCl_3$ und CH_2Cl_2 lösliche und in Alkoholen bzw. Ethern sowie Kohlenwasserstoffen wenig bis nicht lösliche Salz $(LAu)_3O^+BF_4^-$. Es enthält das Kation $[(LAu)_3O]^+$ (schwache $d^{10}d^{10}$-Wechselwirkungen; AuAu-Abstände im Bereich 3.03–3.21 Å), das im Festkörper dimer (Abb. 22.24h) vorliegt. Das Monokation lässt sich offensichtlich weiter zum Dikation $(LAu)_4O^{2+}$ aurieren. Auch führt die Einwirkung von $(LAu)_3O^+BF_4^-$ auf Ammoniak zu $(LAu)_4N^+$ und $(LAu)_5N^{2+}$, die von LAuCl auf $C(BR_2)_4$ zu $(LAu)_5C^+$ und $(LAu)_6C^{2+}$ (vgl. Abb. 22.22). Bezüglich der bei der Reduktion von Komplexen LAuCl (L insbesondere Phosphan) entstehenden Goldcluster siehe weiter unten.

Cyanide (S. 2084). Das beim Auflösen von Gold in einer Kalium-cyanid-Lösung bei Luftzutritt entstehende Kalium-dicyanoaurat(I) $K[Au(CN)_2]$ dient zur galvanischen Vergoldung und enthält linear gebaute $Au(CN)_2^-$-Anionen (k). Das durch Erwärmen mit Salzsäure daraus gebildete, unlösliche Gold(I)-cyanid AuCN stellt ein lineares Polymeres (i) dar:

$$-Au-C{\equiv}N-Au-C{\equiv}N-Au-C{\equiv}N^- \qquad [N{\equiv}C-Au-C{\equiv}N]^-$$

(i) $[AuCN]_x$ (k) $[Au(CN)_2]$

Azide (S. 2087). Das mit dem Goldpseudohalogenid AuCN verwandte Gold(I)-azid AuN_3 ist in Form von Azidokomplexen $[Au(N_3)_2]^-$ isolierbar (z. B. $AsPh_4^+$-Salz).

Chalkogenverbindungen

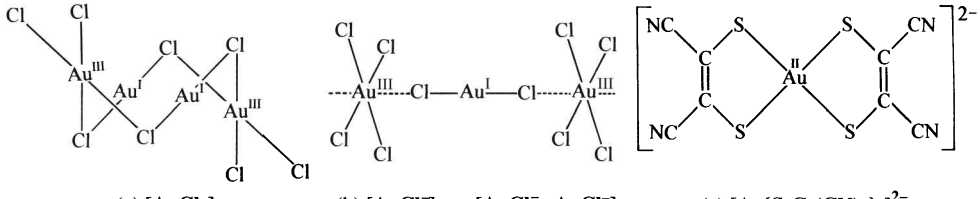
Unter den Goldchalkogeniden fällt dunkelviolettes Gold(I)-hydroxid AuOH bei Einwirkung von Kalilauge auf Gold(III)-Salzlösungen bei Gegenwart eines Reduktionsmittels (z. B. Schweflige Säure) aus: $Au^{3+} + 2\,e^- + OH^- \longrightarrow AuOH$ ($[Au(H_2O)_n]^+$ ist nur in der Gasphase, nicht in wässeriger Lösung nachweisbar). Es geht leicht in zersetzliches Gold(I)-oxid Au_2O über, das noch nicht eindeutig charakterisiert ist. Gut untersucht sind demgegenüber die Aurate(I) CsAuO (isostrukturell mit KAgO; enthält $Au_4O_4^{4-}$-Ringe mit linearen OAuO-Gruppen) sowie M_3AuO_2 (M = Rb, Cs; enthält lineare AuO_2^{3-}-Ionen). Beim Einleiten von H_2S in eine wässerige Au(I)-Lösung erhält man Gold(I)-sulfid Au_2S als schwarzen Niederschlag.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den Penteliden ist die Existenz des Goldnitrids Au_3N fraglich, nicht dagegen die der Goldphosphide Au_3P und Au_2P_3 (man kennt auch Goldarsenide und -antimonide). Nitridokomplexe des Golds kennt man bisher nicht. Als Beispiel für Tetrelide sei das Goldcarbid Au_2C_2 (explosives Acetylenderivat), als Beispiel für Trielide das Goldborid AuB_2 genannt. Man kennt ferner viele Au-Verbindungen mit stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Resten (z. B. $Au^I(N_3)$, $Au^{III}(N_3)_3$, $Au^I(N_3)_2^-$, $Au^{III}(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe, Organische Verbindungen des Golds; s. dort).

3.2.2 Gold(II)-Verbindungen (d^9)

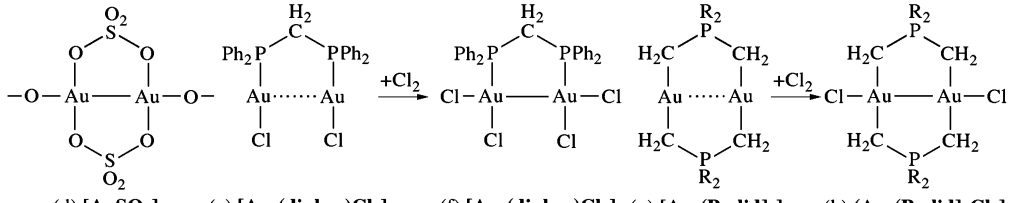
Man kennt eine Anzahl von Verbindungen, die man aufgrund ihrer Zusammensetzung für Gold(II)-Verbindungen halten könnte. Alle Anzeichen (z. B. Diamagnetismus) sprechen aber dafür, dass es sich – als Folge der Disproportionierungstendenz von Au^{2+} – wie im Falle der Verbindung AgO (S. 1720) nicht um Verbindungen des zwei-, sondern um Doppelverbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes handelt, z. B. $AuCl_2 \mathrel{\widehat{=}} Au^IAu^{III}Cl_4$ (Abb. 22.25a), $CsAuCl_3 \mathrel{\widehat{=}} Cs_2[Au^ICl_2][Au^{III}Cl_4]$ (Abb. 22.25b), $AuY \mathrel{\widehat{=}} Au^IAu^{III}Y_2$ (Y = O, S, Se). Nur wenige Formen echter mononuklearer Gold(II)-Komplexe sind bis jetzt bekannt geworden, z. B. in Gestalt des quadratisch-planar gebauten, grünen Dithiomaleodinitril-Komplexes $[AuS_2C_2(CN)_{22}]^{2-}$ (Abb. 22.25c) oder in Form eines »Phthalocyanin«-Komplexes. Ein Au^{II}-Ion in einer reinen Fluoridumgebung liegt des weiteren in $Au(SbF_6)_2$ vor (vgl. $Ag(SbF_6)_2$; S. 1719); in ähnlicher Weise ist das gemischt-valente Goldfluorid Au_3F_8 im Sinne von $Au^{II}(Au^{III}F_4)_2$ zu formulieren; offensichtlich enthält auch $CsAuCl_3$ unter hohem Druck Au^{2+}-Ionen. Des weiteren ließen sich die »Golddihalogenide« $AuCl_2$ und $AuBr_2$ in monomerer Form als kurzlebige Spezies in der Gasphase nachweisen, und schließlich bildet sich Au^{2+} wohl als Intermediat einiger Redoxübergänge $Au^+ \rightleftharpoons Au^{3+} + 2\,e^-$. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang die Bildung der auf S. 473 näher besprochenen Xenonkomplexe des zweiwertigen Goldes, z. B. $[AuXe_4]^{2+}[Sb_2F_{11}^-]_2$.



(a) $[AuCl_2]_4$ (b) $[AuCl_3^-]_{2r} \mathrel{\widehat{=}} [AuCl_2^- \cdot AuCl_4^-]_r$ (c) $[Au\{S_2C_2(CN)_2\}_2]^{2-}$

Abb. 22.25

Die Bildung diamagnetischer dinuklearer Ionen Au_2^{4+} aus zwei paramagnetischen Ionen $Au^{2+}(d^9)$ im Sinne einer »Radikaldimerisierung« $2\,Au^{2+} \rightleftharpoons Au{-}Au^{4+}$ kann eine Alternative zur Disproportionierung $2\,Au^{2+}(d^9) \rightleftharpoons Au^{+}(d^{10}) + Au^{3+}(d^8)$ sein. So liegt dem »Gold(II)-sulfat« $AuSO_4$ – anders als dem festen Dichlorid $AuCl_2$ (Abb. 22.25a) – ein dinuklearer Gold(II)-Komplex (Abb. 22.26d) zugrunde (jedes Au^{2+}-Ion ist zusätzlich mit einem O-Atom einer anderen $Au_2(SO_4)_2$-Einheit verknüpft und somit quadratisch-planar von 1 Au und 3 O koordiniert; $d_{AuAu} = 2.490$ Å). Des weiteren sind etwa die Komplexe in Abb. 22.26f und h bekannt, die sich durch Oxidation der Gold(I)-Komplexe (Abb. 22.26e und g) (R = Me, Et, Pr, Bu, *t*Bu, Ph) mit Halogenen oder verwandten Verbindungen X_2 (z. B. Cl_2, Br_2, I_2, $(SCN)_2$, $(R_2NCS)_2$ bilden und lange AuAu-Abstände (ca. 2.6 Å) sowie quadratisch-planar koordinierte Au-Atome aufweisen.



(d) $[AuSO_4]_x$ (e) $[Au_2(diphos)Cl_2]$ (f) $[Au_2(diphos)Cl_4]$ (g) $[Au_2(P\text{-}ylid)_2]$ (h) $(Au_2(P\text{-}ylid)_2Cl_2]$

Abb. 22.26

3.2.3 Gold(III)-Verbindungen (d^8)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 22.6 sowie S. 2074). Unter den Goldverbindungen ist das Gold(III)-chlorid $AuCl_3$ besonders wichtig. Es entsteht beim Überleiten von Chlor über feinverteiltes Gold bei 180 °C und bildet rote Nadeln, die unter erhöhtem Chlordruck bei 288 °C schmelzen (unter Normaldruck spaltet $AuCl_3$ bei 250 °C Chlor ab: $AuCl_3 \longrightarrow AuCl + Cl_2$).

Strukturen. Sowohl im Kristall wie im Dampf ist $AuCl_3$ (Gleiches gilt vom Bromid $AuBr_3$) dimer (Abb. 22.27a). Zum Unterschied von dimerem Aluminiumtrichlorid $AlCl_3$ liegen hier aber die beiden Chlorbrücken nicht oberhalb und unterhalb, sondern innerhalb der Papierebene; die über gemeinsame Kanten verknüpften Komplexeinheiten $AuCl_4$ sind mit anderen Worten nicht tetraedrisch, sondern quadratisch-planar (Abstände $AuCl_{exo}/AuCl_{endo} = 2.24/2.34$ Å). Damit unterscheiden sich $AuCl_3$ (und $AuBr_3$) strukturell vom Fluorid AuF_3, in welchem quadratisch-planare AuF_4-Einheiten über jeweils zwei *cis*-ständige Ecken untereinander zu einer polymeren spiralförmigen Kette verknüpft sind (Abb. 22.27b). Die parallel zueinander liegenden Spiralen sind über schwache Au ··F-Kontakte in der Weise verknüpft, dass jedes Au-Atom gestreckt-oktaedrisch von vier näher und zwei weiter entfernt lokalisierten F-Atomen umgegeben ist. Die in der Gasphase bzw. Tieftemperaturmatrix erzeugbaren monomeren Trihalogenide AuX_3 weisen wie AuH_3 (vgl. S. 1733) eine T-förmige (X = Cl, Br) bzw. wie $(H_2)AuH$ eine Y-förmige Struktur auf (X = I; AuI_3 enthält hiernach nicht drei-, sondern einwertiges Gold).

Eigenschaften. In Wasser löst sich das Chlorid mit gelbroter Farbe unter Bildung eines – auch durch Hydrolyse von $AuCl_4^-$ (s. unten) zugänglichen – Hydrats $AuCl_3(H_2O)$, das sich wie eine Säure $H[AuCl_3(OH)]$ verhält und beim Versetzen mit Silbernitrat ein schwer lösliches gelbes Silbersalz $Ag[AuCl_3(OH)]$ ergibt. In Salzsäure löst sich das Gold(III)-chlorid in analoger Weise mit hellgelber Farbe unter Bildung von Tetrachlorogoldsäure $H[AuCl_4]$, welche beim

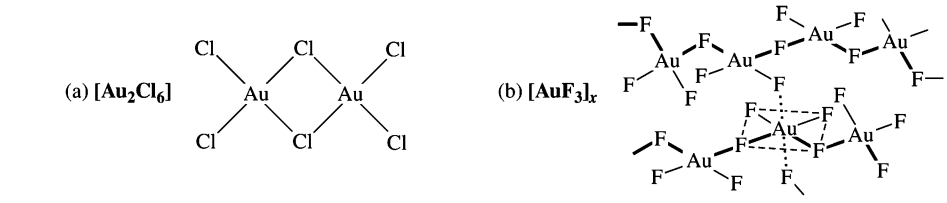


Abb. 22.27

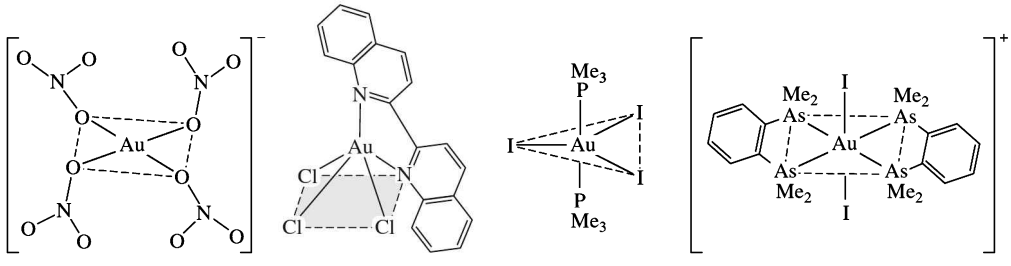


Abb. 22.28

Einengen der Lösung als Trihydrat $H[AuCl_4] \cdot 3\,H_2O = [H_7O_3]^+AuCl_4^-$ in Form langer, hellgelber, sehr zerfließlicher Nadeln erhalten werden kann. Die Salze dieser Säuren (»Tetrachloroaurate« $AuCl_4^-$; genutzt wird meist $K[AuCl_4]$) geben in wässeriger Lösung die gewöhnlichen Gold-Reaktionen, sodass man annehmen muss, dass das (quadratisch-planare) Komplex-Ion $AuCl_4^-$ nicht sehr beständig ist. Dementsprechend lassen sich Tetrachloro-aurate in andere quadratisch-planare Aurate(III) AuX_4^- (X^- z. B. Halogenid, Pseudohalogenid, Oxosäureanion), aber auch in quadratisch-planare Gold(III)-Komplexkationen AuL_4^{3+} (L z. B. NH_3, Pyridin, $H_2NCH_2CH_2NH_2$, 2,2′-Bipyridyl, *o*-Phenanthrolin) überführen. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang etwa das »Tetrathiocyanato-aurat« $[Au(SCN)_4]^-$ mit S-gebundener Rhodanidgruppe (analog: $K[Au(CN)_2(SCN)_2]$; aber $NEt_4[Au(CN)_2(NCS)_2]$), das »Tetranitrato-aurat« $[Au(NO_3)_4]^-$ (Abb. 22.28c), in welchem die Nitrat-Gruppe – ausnahmsweise – als einzähniger Ligand wirkt, sowie das Tetraammingold(III)-Kation $[Au(NH_3)_4]^{3+}$, das als schwache Säure wirkt ($pK_S = 7.5$). Beispiele für Gold(III)-Verbindungen, in welchen Gold die Koordinationszahl fünf und sechs zukommt, stellen die Komplexe von $AuCl_3$ mit 2,2′-Dichinolyl (Abb. 22.28d) (quadratisch-pyramidal) und von AuI_3 mit Trimethylphosphan (Abb. 22.28e) (trigonal-bipyramidal) sowie mit 1,2-Bis(dimethylarsanyl)benzol (Abb. 22.28f) (oktaedrisch) dar.

Durch Reduktionsmittel wie Wasserstoffperoxid, Hydroxylamin, Hydrazin, Schweflige Säure, Eisen(II)-Salze wird aus Gold(III)-Salzlösungen leicht elementares Gold als brauner bis schwarzer Niederschlag (zunächst Bildung eines blauen Kolloids) abgeschieden oder – in Anwesenheit von Liganden wie Gelatine, Albumin und anderen Peptiden, Polyvinylalkohol, Phosphanen wie sulfoniertem Triphenylphosphan – in ein rotes Kolloid übergeführt (vgl. S. 1741).

Analog $AuCl_3$ bildet sich Gold(III)-bromid $AuBr_3$ (Tab. 22.6) aus den Elementen. Es addiert Bromid zu quadratisch-planar gebautem »Tetrabromo-aurat« $[AuBr_4]^-$, das sich mit weiterem Bromid nicht – wie früher angenommen – zu oktaedrisch gebautem Hexabromo-aurat $[AuBr_6]^{3-}$, sondern zu $[AuBr_4]^-$ und Br_3^- vereinigt. Gold(III) weist ganz allgemein nur eine geringe Tendenz auf zur Erhöhung seiner Koordinationszahl über vier hinaus, sodass fünf- und sechszählige Gold(III)-Komplexe die seltene Ausnahme darstellen. Bei nucleophilen Substitionen wie dem Ersatz von Chlorid gegen Bromid in $[AuCl_4]^-$ bildet sich fünfzähliges Gold als

reaktive Zwischenstufe: $[AuCl_4]^- + 4\,Br^- \rightleftharpoons [AuBr_4]^- + 4\,Cl^-$ (das Gleichgewicht liegt auf der rechten Seite, da das Ion Br^- mit der weichen Säure Au^{3+} stabilere Komplexe bildet als das Ion Cl^-, welches eine weniger weiche Lewis-Base darstellt). Ein Gold(III)-iodid AuI_3 existiert nicht (Zerfall in AuI und I_2), aber ein »Tetraiodo-aurat« $[AuI_4]^-$, z. B. in Form von $NEt_4[AuI_4]$ (gewinnbar aus $NEt_4[AuCl_4]$ mit wasserfreiem Iodwasserstoff; quadratisch-planares AuI_4^-). Das Gleichgewicht $[AuI_2]^- + I_2 \rightleftharpoons [AuI_4]^-$ liegt in mit Iod gesättigter Lösung zu 25 % auf der rechten Seite. Es sind auch quadratisch-planare Komplexe von AuI_3 mit Neutralliganden bekannt (z. B. L = $AsMe_3$). Das Gold(III)-fluorid AuF_3 (Tab. 22.6; zur Struktur s. oben) entsteht u. a. durch Fluorierung von $AuCl_3$ bei 200 °C als orangefarbener, bis 500 °C beständiger kristalliner Festkörper. AuF_3 wirkt als starkes Fluorierungsmittel und reagiert mit Fluorid unter Bildung von quadratisch-planar gebautem »Tetrafluoro-aurat« $[AuF_4]^-$.

Cyanide (S. 2084). Durch Zugabe von KCN werden die gelben Gold(III)-Salzlösungen unter Bildung des beständigen, farblosen »Tetracyano-aurats« $[Au(CN)_4]^-$ (quadratisch-planarer Bau) entfärbt. Ein »Gold(III)-cyanid« $Au(CN)_3$ ist unbekannt.

Azide (S. 2087). Das mit letzterem Pseudohalogenid verwandte »Gold(III)-azid« $Au(N_3)_3$ ist ebenfalls nur als Azidokomplex $[Au(N_3)_4]^-$ isolierbar (z. B. $AsPh_4^+Au(N_3)_4^-$).

Chalkogenverbindungen

Versetzt man die Lösung eines Tetrachloro-aurats $AuCl_4^-$ mit Alkalilauge, so fällt gelbes Gold(III)-hydroxid $Au(OH)_3$ aus, das amphoter ist und sich in Säuren unter Bildung von »Gold(III)-Salzen« und im Überschuss von Alkalilauge MOH unter Bildung von »Tetrahydroxo-auraten« $[Au(OH)_4]^-$ löst. Es ist als solches nicht isolierbar, sondern geht beim Trocknen in der Wärme auf dem Wege über das braune Hydroxidoxid AuO(OH) in braunes wasserhaltiges Gold(III)-oxid Au_2O_3 (Tab. 22.6) über, welches sich oberhalb von 160 °C unter O_2-Abgabe zu Au_2O und Au zersetzt.

Das leuchtend gelbe, diamagnetische Aurat(III) $LaAuO_3$ bildet sich aus $Au_2O_3 \cdot 2\,H_2O$ und La_2O_3 in Anwesenheit von Sauerstoff (2 kbar) und KOH bei 600 °C. In $LaAuO_3$ sind die O^{2-}-Ionen wie die F^--Ionen in CaF_2 kubisch einfach gepackt, wobei $\frac{1}{3}$ der kubischen Lücken von La^{3+} und zugleich gemeinsame Flächen zweier benachbarter leerer Würfel von Au^{3+} zentriert werden (kubisches La^{3+}, quadratisch-planares Au^{3+}). Weitere Aurate(III) M^IAuO_2 (Ketten kantenverknüpfter AuO_4-Quadrate), bilden sich beim Erhitzen einer Mischung von feinverteiltem Gold mit M^IO_2 auf 420 °C (M^I = K, Rb, Cs) als hygroskopische Feststoffe. Darüber hinaus kennt man $Na_6Au_2O_6$ mit planaren $Au_2O_6^{6-}$-Gruppen aus kantenverknüpften AuO_4-Quadraten. Leitet man H_2S durch eine kalte Lösung von $AuCl_3$ in Diethylether, so entsteht schwarzes Gold(III)-sulfid Au_2S_3 (Tab. 22.6), das bei Zusatz von Wasser rasch in Schwefel sowie Au_2S bzw. Au zerfällt. Man kennt auch AuSe, Au_2Se_3, Au_2Te_3 und $AuTe_2$.

3.2.4 Gold(IV)- und Gold(V)-Verbindungen (d^7,d^6)

Bisher ist es nicht gelungen, Gold(IV)-Verbindungen zu isolieren (Au betätigt wie ein Nichtmetall in »mononuklearen« Verbindungen im Wesentlichen nur um 2 Einheiten differierende Oxidationsstufen, hier: −I, +I, +III, +V). Man nimmt jedoch an, dass der in Anwesenheit von Sauerstoff bewirkte Zerfall des Aurats $[AuMe_4]^-$ in Gold und Ethan ($AuMe_4^- + O_2 \longrightarrow Au + 2\,C_2H_6 + O_2^-$) auf dem Wege über »Goldtetramethyl« $AuMe_4$ als reaktives Reaktionszwischenprodukt verläuft.

Demgegenüber lassen sich Gold(V)-Komplexe in Substanz isolieren. So erhält man etwa das Salz $Cs[Au^VF_6]$ durch Druckfluorierung von $Cs[Au^{III}F_4]$ bei erhöhten Temperaturen:

$$Cs[Au^{III}F_4] + F_2 \longrightarrow Cs[Au^VF_6]\,.$$

Fluorierung von AuF_3 bei 400 °C in Gegenwart eines XeF_6-Überschusses ergibt ein analoges Komplexsalz $[Xe_2F_{11}]^+[Au^VF_6]^-$ (vgl. S. 468), das bei 110 °C mit CsF unter Entbindung von XeF_6 ebenfalls in das obige Cäsiumsalz $Cs[Au^VF_6]$ übergeht. Auch durch Reaktion von elementarem Gold mit KrF_2 bei 20 °C bzw. durch Umsetzung von Au mit einem O_2/F_2-Gemisch (1 : 3) bei 300–350 °C und 5 bar Druck erhält man Salze mit dem (oktaedrisch gebauten) AuF_6^--Ion, die ihrerseits durch Vakuumthermolyse in Gold(V)-fluorid AuF_5 übergehen:

$$7\,KrF_2 + 2\,Au \xrightarrow[-5\,Kr]{} 2\,[KrF]^+[Au^VF_6]^- \xrightarrow[-2\,Kr,\,-2\,F_2]{} 2\,AuF_5,$$

$$O_2 + 3\,F_2 + Au \longrightarrow O_2^+[Au^VF_6]^- \xrightarrow[-O_2,\,-\frac{1}{2}F_2]{} AuF_5.$$

Das Goldpentafluorid fällt in dunkelroten, diamagnetischen Kristallen an, die thermisch leicht in AuF_3 und F_2 übergehen. Es ist – als bisher einziges Pentafluorid – im festen Zustand dimer (zwei AuF_6-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; andere Pentafluoride EF_5 sind monomer (E = P, As, Cl, Br, I), tetramer (Nb, Ta, Cr, Mo, W, Tc, Re, Ru, Os, Rh, Ir, Pt) oder polymer (Bi, V, U)). In der Gasphase liegt AuF_5 di- und trimer (ca. 4 : 1) vor; das Monomere ist quadratisch-pyramidal gebaut. Ein »Gold(VI)-fluorid« AuF_6 – formal ein Oxidationsprodukt von AuF_6^- – soll nach Berechnungen nicht existieren (der linke Periodennachbar von Au, das Platin, bildet auch ein Hexafluorid, der rechte Periodennachbar, das Quecksilber, nur ein Difluorid).

3.2.5 Niedrigwertige Goldverbindungen

Gold(-I)-Verbindungen. Gold bildet – ähnlich wie seine rechten Periodennachbarn Quecksilber, Thallium, Blei, Bismut – eine Reihe binärer Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen (vgl. Anm.[13] sowie S. 1778, 1383, 1165, 948), welche sich mehr oder weniger ausgeprägt metallisch verhalten: die Valenzelektronen der elektropositiven Bindungspartner sind demzufolge in unterschiedlichem Ausmaße an elektronegatives Gold gebunden und im Leitungsband (S. 1670) frei beweglich (Elektronegativitäten EN von Li–Cs im Bereich 1.0–0.9, von Au 2.4; zum Vergleich EN von Cu, Ag: 1.9; Br/I: 2.7/2.2; aufgrund der – relativistisch begründeten – hohen EN, erwartet man für Au ein iod- bis bromanaloges Verhalten). In der Reihe LiAu – CsAu nimmt der metallische Verbindungscharakter ab, wobei die ungewöhnlichen Eigenschaften der Cäsium-Gold-Verbindung – nämlich u. a. die gelbbraune Farbe (statt metallischen Glanzes), das halbleitende Verhalten (statt metallischer Leitfähigkeit wie noch bei RbAu) sowie die Cäsiumchlorid-Struktur (starke Volumenkontraktion im Zuge der Verbindungsbildung aus Cs und Au) – nur mit einem hohen ionischen Bindungsanteil, d. h. einer Formulierung als Cäsiumaurid Cs^+Au^- vereinbar ist (Oxidationsstufe von Au: –I; $d^{10}s^2$-Elektronenkonfiguration; Entsprechendes gilt für »Tetramethylammonium-aurid« $NMe_4^+Au^-$ sowie »Bariumdiaurid« $Ba^{2+}2\,Au^-$). Das Aurid CsAu, das nach Berechnungen ohne »Relativistik« ein Metall wäre, schmilzt bei 590 °C unter Bildung einer Cs^+- und Au^--haltigen Flüssigkeit und siedet unter Bildung eines CsAu-haltigen Dampfes (CsAu-Dissoziationsenergie = 460 kJ mol^{-1}; zum Vergleich CsCl-Dampf: 444 kJ mol^{-1}).

In flüssigem Ammoniak löst sich das »Salz« CsAu unter Bildung einer gelben Lösung; nach Abkondensieren von NH_3 verbleibt $CsAu \cdot NH_3$ als tiefblaues, wasser- und luftempfindliches, oberhalb von –50 °C in CsAu und NH_3 übergehendes Ammoniakat. In $CsAu \cdot NH_3$ wechseln sich Schichten aus parallel angeordneten, von Cs^+-Ionen umgebenen ··AuAuAu ··-Zick-Zack-

[13] Binäre Alkalimetall-Gold-Verbindungen. $Li_{15}Au_4$, LiAu, Li_4Au; Na_2Au, NaAu, $NaAu_2$, $NaAu_5$; K_2Au, KAu, K_2Au_3, KAu_2KAu_5; RbAu, $RbAu_2$, Rb_3Au_7, $RbAu_5$; CsAu.

Ketten ($d_{AuAu} = 3.02$ Å) mit Schichten aus NH_3 ab; jedes NH_3-Molekül ist hierbei über sein freies Elektronenpaar mit 2 Cs^+-Ionen (aus benachbarten Schichten) verknüpft[14].

Durch Reaktion von MAu (M = K, Rb, Cs) mit Alkalimetalloxiden M_2O lassen sich durch Interdiffusion der Reaktanden rotbraune (Cs) bzw. schwarze (Rb, K), hydrolyse- und luftempfindliche Aurate(-I) M_3AuO gewinnen. K_3AuO und Rb_3AuO kristallisieren mit kubischer anti-$CaTiO_3$-Struktur (anti-Perowskit; dreidimensional-eckenverknüpfte OM_6-Oktaeder mit Au^- in kuboktaedrischen Lücken, vgl. S. 1801), Cs_3AuO mit hexagonaler anti-$CsNiCl_3$-Struktur (eindimensional-flächenverknüpfte OM_6-Oktaeder mit Au^- in antikuboktaedrischen Lücken). In diesem Zusammenhang seien auch die Aurate $M_7Au_5O_2$ (M = Rb, Cs) erwähnt, die sich im Sinne der Formulierung $[MAu]_4[M_3AuO_2]$ aus Aurid(−I)- sowie Aurat(+I)-Schichten aufbauen (bzgl. der Struktur von M_3AuO_2 vgl. S. 1735). Sie bilden sich aus Alkalimetallen, Gold und Alkalimetalloxiden bei 425 °C und stellen formal Produkte der Disproportionierung von Au gemäß

$$2\,Au + 2\,O^{2-} \longrightarrow Au^- + Au^{I}O_2^{3-}$$

dar, worin sich das halogenanaloge Verhalten von Gold eindrucksvoll dokumentiert (zum Vergleich: $Hal_2 + 2\,OH^- \rightleftharpoons Hal^- + Hal^{I}O^- + H_2O$; in $MAu/MAuO_2$ wird zur Strukturstabilisierung noch zusätzlich gemäß $M + Au \longrightarrow MAu$ gebildetes Aurid eingebaut)[15].

Gold(0)-Verbindungen. Die in der Gasphase bzw. Schmelzen bei hohen Temperaturen vorliegenden Goldatome Au und Digoldmoleküle Au_2 bzw. ikosaedrischen und verzerrt oktaedrischen Gold-Struktureinheinheiten lassen sich in einer Inertgasmatrix bei tiefen Temperaturn isolieren, vereinigen sich aber im Zuge des Abdampfens der Matrix zu kompaktem Gold. Nach Berechnungen weisen die Goldatom-Cluster Au_n bis $n = 7$ oder 8 einen zweidimensionalen, planaren, ab $n = 7$ oder 8 einen dreidimensionalen Bau auf, wobei Goldclustern bestimmter Zahl und Anordnung der Au-Atome herausragende Stabilitäten zukommen sollen (z. B. Au_{20}, Au_{32})[16]. Vgl. hierzu die Erzeugung von nanokristallinen Goldclustern auf Oberflächen (S. 1726). Durch Anlagerung geeigneter Liganden lässt sich die Bildung von kompakten Gold mehr oder weniger behindern. Vergleichsweise labil sind die in einer Neonmatrix nachgewiesenen Goldatom-Komplexe $Au(O_2)$ und $Au(O_2)_2$ mit side-on gebundenem Sauerstoff (es konnten auch die Spezies AuO und OAuO nachgewiesen werden), weniger labil die oberhalb von −196 °C zersetzlichen Komplexe Au(CO), $Au(CO)_2$ und $Au(CO)_3$ mit end-on gebundenem Kohlenmonoxid und vergleichsweise stabil der oberhalb von −20 °C unter Bildung von Gold zerfallende Komplex (Abb. 22.29a) mit einem starren, planaren, vierzähnigen Liganden. Durch Reduktion des Gold(I)-Komplexes

---

[14] Die noch nicht ganz verstandenen Bindungsverhältnisse ließen sich etwa damit deuten, dass sich die Goldanionen nach teilweiser Abgabe ihrer Elektronen an NH_3 (blaue Farbe wie im Falle von Na/NH_3-Lösungen) zu Ketten verknüpfen. Die intermetallische Phase Na_2Au weist lineare Ketten mit einem AuAu-Abstand von 2.76 Å auf

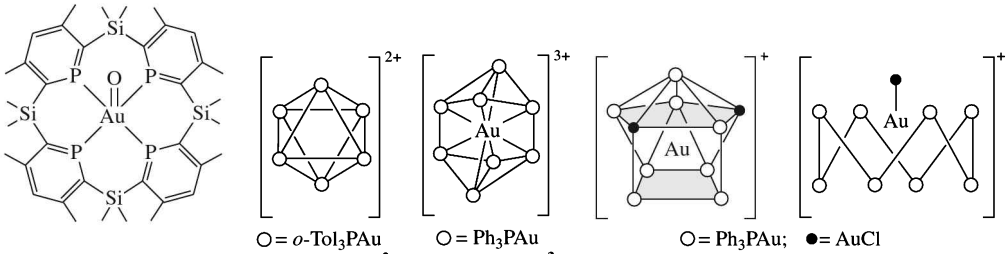
[15] Gold als Halogen. Das »halogenanaloge« Verhalten von Gold zeigt sich u. a. in der Elektronegativität (Au/Br: 2.4/2.7), Elektronenaffinität (Au/Br −2.3/−3.4 eV), Ionisierungsenergie (Au/Br: 9.2/11.8 eV), Dissoziationsenergie von E_2 (Au/Br: 221/194 kJ mol^{-1}), negativen Oxidationsstufe (CsAu/CsBr), Disproportionierung im Alkalischen (s. oben), Bildung isotyper Alkaliaurid- und -halogenidoxide, strukturellen Ähnlichkeit von Elementauriden (ber.) mit Elementhalogeniden (z. B. EAu_4 mit E = Si, Ti, Zr, Hf, Th, U: tetraedrisch; $SiAu_3$: pyramidal; EAu_2: gewinkelt). – Gold als Chalkogen. Wenn Gold einem Halogen gleicht, sollte sich Au^+ »chalkogenanalog« verhalten. In diesem Sinne lassen sich die massenspektrometrisch nachgewiesenen Spezies CAu^+, CAu_2^{2+} und CAu_3^+ als Analoga von CO, CO_2 und CO_3^{2-} betrachten ($C{=}Au^+$, $Au{=}C{=}Au^{2+}$, $C(-Au)_3^+$) und $SiAu_4$, $TiAu_4$ usw. als Analoga von SiO_4^{4-}, TiO_4^{4-} usw. – Gold als Wasserstoff. Viele Hydrido- und $AuPR_3$-Komplexe weisen erstaunlich ähnliche Strukturen auf (z. B. $HCo(CO)_4$/$R_3PAuCo(CO)_4$; vgl. hierzu S. 1732). Auch leiten sich von Elementwasserstoffen EH_n und ihren Protonenaddukten $AuPR_3$-Derivate ab (z. B. $H{-}H/R_3PAu{-}AuPR_3$, $H_3O^+/(R_3PAu)_3O^+$; vgl. hierzu S. 1732). Den side-on H_2-Komplexen entsprechen side-on $R_3PAuAuPR_3$-Komplexe (z. B. $[\eta^2\text{-}Au_2(PPh_3)_2Cr(CO)_4(PPh_3)]$ mit $d_{AuAu} = 2.694$ Å).

[16] Au_{20}, gewinnbar durch Entladung der durch Laser-Verdampfung von Gold in Helium erhältlichen Au_{20}^--Ionen, ist als »kompakter« tetraedrischer Ausschnitt aus einer kubisch-dichtesten Au-Atompackung zu beschreiben (Schichtfolge: $A_{10}B_6C_3A_1$). Au_{32} leitet sich von C_{60} (S. 1005) durch Ersatz jeder der 32 Flächen gegen ein Au-Atom ab und bildet mithin eine »Hohlkugel«, deren Au-Oberflächenatome teils 5, teils 6 Au-Atomnachbarn haben. Metallzentrierten Hohlkugeln aus Au-Atomen wie WAu_{12} oder $MoAu_{22}$ (Au-Ikosaeder) soll ebenfalls höhere Stabilität zukommen. Letztere Cluster, deren Goldschale gemäß der Formulierung $M^{6+}Au_{12}^{6-}$ insgesamt $12 \times 1 + 6 = 18$ Elektronen zukommt (vgl. 18-Elektronenregel), lassen sich durch Laserverdampfung von M/Au in Helium gewinnen.

Ph_3PAuI mit Natriumnaphthalenid $NaC_{10}H_8$ in THF soll der diamagnetische Digoldmolekül-Komplex $Ph_3P-Au-Au-PPh_3$ entstehen (AuAu-Abstand 2.76 Å; AuAuP-Winkel nicht 180°, sondern 129°; nach Berechnungen ist $H_3P-Au-Au-PH_3$ linear mit $d_{AuAu} = 2.55$ Å). Lineares $R_3PAuAuPR_3$ liegt einer Reihe von Komplexen zugrunde.

In diesem Zusammenhang sei auch die Bildung von Goldkolloiden in Lösung genannt. Beispielsweise lassen sich wasserlösliche, tiefdunkelrote ligandenstabilisierte Goldcluster mit einem Durchmesser von ca. 18 nm = 180 Å dadurch gewinnen, dass man eine wässerige Lösung von $HAuCl_4$ mit Trinatriumcitrat in der Siedehitze reduziert und die gebildete, nicht sehr stabile Lösung kolloidalen Golds durch Zugabe des wasserlöslichen Phosphans PPh_2R oder PR_3 ($R = m\text{-}C_6H_4(SO_3Na)_2$) stabilisiert (das nach Ethanolzugabe ausfallende Goldkolloid enthält Au und PPh_2R im Molverhältnis ca. 20 : 1). Auch die als »flüssiges Gold« bezeichneten, durch Behandlung von Chlorogold(III)-Komplexen mit sulfonierten Terpenen gebildeten goldhaltigen Terpenlösungen enthalten Gold-Clusterverbindungen. Die Lösungen zersetzen sich bereits bei niedrigen Temperaturen unter Goldausscheidung und werden deshalb zum Vergolden von Porzellan oder Glas verwendet (vgl. hierzu auch den »Cassius'schen Goldpurpur«, S. 1728). Die Reduktion von $HAuCl_4$ mit Oxalsäure oder Hydroxylammoniumchlorid führt in Wasser zu blauen Goldkolloiden. Nach Versetzen der instabilen kolloidalen Goldlösungen mit H_2PtCl_6 bzw. H_2PdCl_6 und Hydroxylammoniumchlorid (Reduktionsmittel) werden die Goldkolloidteilchen mit Pt-Atomclustern bzw. einer Pd-Atomschale bedeckt. Eine Stabilisierung der gebildeten braunschwarzen, wasserlöslichen Bimetall-Kolloide mit Teilchendurchmessern von ca. 35 nm = 350 Å kann durch Zugabe von $p\text{-}H_2NC_6H_4SO_3Na$ erfolgen.

Goldclusterverbindungen. Ligandenstabilisierte Goldatomcluster mit Oxidationsstufen des Goldes im Bereich 0 bis +I sind bisher in großer Anzahl synthetisiert worden. Reduziert man etwa $o\text{-}Tol_3PAuX$ ($X = NO_3^-, PF_6^-, BF_4^-$) bzw. Ph_3PAuCl mit $NaBH_4$ in Ethanol, so resultieren die diamagnetischen Komplexkationen $[Au_6(Po-Tol_3)_6]^{2+}$ (Abb. 22.29b) (gelb) und $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ (Abb. 22.29c) (grün) mit der Oxidationsstufe $+1/3$ der Goldatome. Die Photolyse von Ph_3PAuN_3 führt in Ab- bzw. Anwesenheit von Ph_3AuCl zu $[Au_8(PPh_3)_8]^{2+}$ (mit $Au(PPh_3)$ überkappter und zentrierter $(Ph_3PAu)_6$-Sessel; vgl. Abb. 20.8f) bzw. $[Au_{11}Cl_2(PPh_3)_8]^+$ (Abb. 22.29d) (ersteres bzw. letzteres Clusterkation entsteht auch aus $Au_9(PPh_3)_8^{3+}$ (Abb. 22.29c) durch Einwirkung von PPh_3 bzw. Cl^-). Die Photolyse von Ph_3PAuN_3/Ph_3PAuCl liefert in Anwesenheit von $Na_2[CpV(CO)_3]$ demgegenüber das Kation $[Au_{10}Cl(PPh_3)_8]^+$ (Abb. 22.29e).



○ = o-Tol_3PAu ○ = Ph_3PAu ○ = Ph_3PAu; ● = AuCl

(a) $[Au(P)_4]$ (b) $[Au_6(PR_3)_6]^{2+}$ (c) $[Au_9(PR_3)_8]^{3+}$ (d) $[Au_{11}(PR_3)_8Cl_2]^+$ (e) $[Au_{10}(PR_3)_8Cl]^+$

Abb. 22.29

In entsprechender Weise lassen sich Verbindungen mit Goldatomclustern Au_n anderer Größen n darstellen (n z. B. 3–13). Bei ihnen sind die Goldatome jeweils an den Ecken von Polyedern mit Drei- oder Viereckpolyederflächen lokalisiert, und das Polyederzentrum ist ab 7 Goldatomen mit Gold zentriert (Näheres vgl. S. 1561). Die Größe und die Struktur der durch Clusteraufbau (Reduktion von Gold(I)-Verbindungen, Photolyse von Gold(I)-azid-Phosphanaddukten)

oder durch Clusterabbau (Einwirkung von Liganden auf Gold-Clusterverbindungen) zugänglichen Komplexe hängt wesentlich von der Sperrigkeit und der Lewis-Basizität der clustergebundenen Liganden ab. So bilden sich in Anwesenheit kleiner Liganden bevorzugt größere Cluster, in Anwesenheit sperriger Liganden bevorzugt kleinere Cluster. Auch können die Au-Atome z. B. eines 6atomigen Goldclusters $Au_6L_m^{p+}$ in Abhängigkeit vom Liganden L an den Ecken eines Oktaeders (L z. B. P*o*-Tol_3; vgl. Abb. 22.29b), eines zweifach-kantenüberkappten Tetraeders (L z. B. $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2$) oder eines Doppeltetraeders mit gemeinsamer Tetraederkante lokalisiert sein (L z. B. PPh_3).

Die Gold-Clusterverbindungen mit bis zu 7 Goldatomen leiten sich meist vom Tetraeder, von der trigonalen-Bipyramide, vom Oktaeder ab (vgl. z. B. Abb. 22.29b), solche mit 8–13 Goldatomen gemäß dem auf S. 1560 Besprochenen vom Ikosaeder, das mit einem Au-Atom zentriert ist (vgl. z. B. Abb. 22.29c, dessen Au-Gerüst mit dem in Abb. 20.8e wiedergegebenen identisch ist), solche mit mehr als 13 Goldatomen u. a. auch von zentrierten Kub- oder Antikuboktaedern ab (vgl. S. 1561).

Besonders große Goldcluster mit der Summenzusammensetzung $[Au_{55}Cl_6(PPh_3)_{12}]$ entstehen durch Reduktion von Ph_3PAuCl mit Diboran B_2H_6 in warmem Benzol und lassen sich in Form eines dunkelbraunen Pulvers isolieren. Nach eingehenden Studien weisen etwa 30 % des Produkts die wiedergegebene Stöchiometrie auf, während ca. 70 % aus Clustern mit weniger oder mehr als 55 Au-Atomen bestehen. Den Clustern, welche sich an Luft langsam in thermodynamisch stabiles Gold verwandeln und in Argonatmosphäre metastabil sind, liegen wohl kub- bzw. antikuboktaedrische oder ikosaedrische Au-Atompackungen zugrunde. Bezüglich des physiologischen Verhaltens von Au_{55}-Clustern (vgl. Physiologisches auf Seite 1725).

3.2.6 Organische Verbindungen des Golds

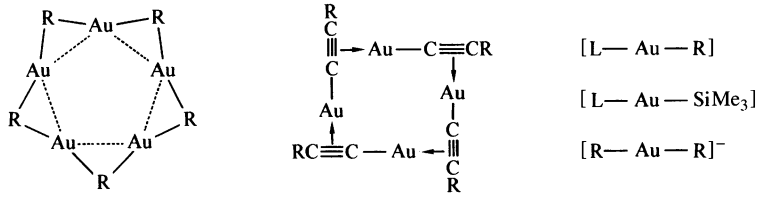
Gold(I)-organyle. Die thermische Stabilität der Monoorganyle MR der Münzmetalle nimmt in Richtung M = Cu > Ag > Au ab, sodass Gold(I)-organyle AuR bisher nur im Falle spezieller Reste R (z. B. Mesityl, Alkinyl) isoliert werden konnten. Stabiler und deshalb leichter gewinnbar sind demgegenüber Organoaurate(I) des Typus LAuR (L = Ligand wie R_3P, RNC) oder AuR_2^- (z. B. ist $Li(pmdta)^+AuMe_2^-$ mit pmdta = $Me_2NCH_2CH_2N(Me)CH_2CH_2NMe_2$ etwa bis 120 °C stabil).

Darstellung. Die Gewinnung organischer Gold(I)-Verbindungen kann analog der von Kupfer(I)- und Silber(I)-organylen (S. 1707, 1722) durch »Metathese« aus Gold(I)-Komplexen wie R_3PAuX (X = Halogen) und Lithiumorganylen LiR erfolgen:

$$R_3PAuX \xrightarrow[\text{Metathese}]{+LiR;\ -\ LiX} R_3PAuR \xrightarrow[\text{Addition}]{+LiR;\ -\ PR_3} LiAuR_2 .$$

Auf entsprechendem Wege lassen sich bei Verwendung von Lithiumsilylen $LiSiR_3$ (R z. B. Ph, $SiMe_3$) komplexstabilisierte Gold(I)-silyle $R_3PAuSiR_3$ erzeugen. Auch das Phosphorylid $[Me_3P{=}CH_2 \longleftrightarrow Me_3P^+ - CH_2^-]$ vermag R_3PAuX im Zuge einer »Metathesereaktion« in komplexstabilisiertes Gold(I)-organyl zu verwandeln: $2\,R_3PAuCl + 4\,CH_2{=}PMe_3 \longrightarrow 2\,[Au(CH_2PMe_3)_2]^+Cl^- + 2\,PR_3 \longrightarrow [Me_2P(CH_2)_2Au]_2 + 2\,PMe_4^+Cl^- + 2\,PR_3$ (vgl. hierzu Formel (Abb. 22.26g). Gold(I)-alkinyle (Goldacetylide) AuC≡CR und AuC≡CAu bilden sich durch »Metallierung« von Acetylenen HC≡CR und HC≡CH mit $AuBr_2^-$ in Anwesenheit von Basen (z. B. Acetat) als wasserunlösliche, gelbe Niederschläge. Mit Kohlenmonoxid CO, Isonitrilen RNC oder Alkenen $\geq C{=}C\leq$ reagieren Gold(I)-Verbindungen unter »Addition« und Bildung von Goldcarbonylen Au(CO)Cl und $[Au(CO)_n]X$ ($n = 1, 2, 3$; X^- = schwach koordinierendes Anion), von »Goldisonitrilen« Au(CNR)Cl und $[Au(CNR)_2]X$ sowie von »π-Komplexen« (Näheres S. 2174). Die Behandlung von Goldisonitrilen mit OH- bzw. NH-aciden Verbindungen führt zu »Goldcarbenen«, z. B.: $(ArNC)AuCl/MeOH \longrightarrow (ArNH)(MeO)C{-}AuCl$; $[(t\text{BuNC})_2Au]^+PF_6^-/t\text{BuNH}_2 \longrightarrow [(t\text{BuNH})_2C{-}Au{-}C(NHt\text{Bu})_2]^+PF_6^-$.

Strukturen. Unter den Gold(I)-organylen AuR ist »Gold(I)-mesityl« AuMes im Sinne von Abb. 22.30a pentamer (die Mesitylgruppen überbrücken jeweils AuAu-Gruppen unter Ausbildung von Zweielektronen-Dreizentrenbindungen), »Gold(I)-phenylacetylid« AuC≡CPh polymer und »Gold(I)-tert-butylacetylid« AuC≡C*t*Bu im Sinne von Abb. 22.30b tetramer (Verbrückung über π-Bindungen; unter geeigneten Bedingungen entsteht auch hexameres AuC≡C*t*Bu, wobei die Ringe ineinander verschränkt vorliegen). AuTip bildet in Anwesenheit von $Ag^+CF_3SO_3^-$ Hexamere $(AuTip)_6$ (vgl. Abb. 22.30a, wobei der Au_6-Ring mit Ag^+ zentriert ist. Benzol liefert mit Au^+ einen η^2-π-Komplex. Die Aurate LAuR wie R_3PAuR, $R_3PAuSiR_3$ oder AuR_2^- liegen andererseits monomer vor und weisen digonal strukturiertes Gold auf (Abb. 22.30c) ($AuMe_2^-$ ist isoelektronisch mit linearem $HgMe_2$, $TlMe_2^+$, $PbMe_2^{2+}$). In dem auf S. 1736 wiedergegebenen Diaurat (Abb. 22.26g) sind die beiden Goldatome durch schwache Au-Au-Wechselwirkungen miteinander verknüpft (Au-Au-Abstand 3.03 Å; vgl. S. 1731).



(a) **$(AuMes)_5$** (b) **$(AuCCR)_4$** (c) **[LAuR], $[AuR_2]^-$**

Abb. 22.30

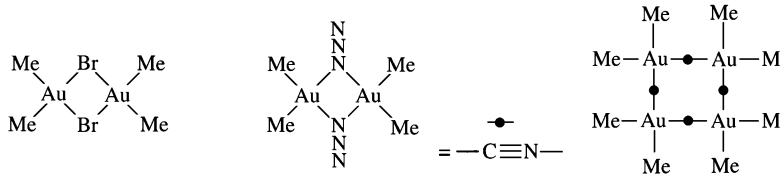
Gold(II)-organyle. Bezüglich einer der wenigen organischen Verbindungen mit Gold(II) vgl. Abb. 22.26g. Gold(III)-organyle. Den unkomplexierten Gold(III)-organylen AuR_3 kommt wie den donorfreien Gold(I)-organylen nur geringe Beständigkeit zu. Stabiler sind Derivate dieser Triorganyle des Typus R_3AuL, R_2AuX (stabilste Form der Gold(III)-organyle) und $RAuX_2$.

Darstellung. Die erwähnten organischen Gold(III)-Verbindungen lassen sich wie die organischen Gold(I)-Verbindungen durch »Metathese« aus Gold(III)-halogeniden (z. B. $AuBr_3$) und Lithiumorganylen LiR oder Grignard-Verbindungen RMgX gewinnen:

$$AuBr_3 \xrightarrow[\text{Metathese}]{+LiR;\ -\ LiBr} RAuBr_2 \xrightarrow[\text{Metathese}]{+LiR;\ -\ LiBr} R_2AuBr \xrightarrow[\text{Metathese}]{+LiR;\ -\ LiBr} AuR_3\,.$$

Die doppelte Umsetzung von R_2AuBr mit Silbersalzen AgX führt in einfacher Weise zu weiteren Diorganylgold-Verbindungen. Verbindungen des Typs $ArAuCl_2$ entstehen auch beim Vereinigen von $AuCl_3$ mit Aromaten (»Aurierung«), z. B.: $2\,AuCl_3 + C_6H_6 \longrightarrow PhAuCl_2 + H[AuCl_4]$.

Eigenschaften, Strukturen. Während sich das in Lösung bereitete »Goldtrimethyl« $AuMe_3$ bereits oberhalb −40 °C zersetzt, ist das Triphenylphosphan-Addukt Ph_3PAuMe_3 (aus $LiAuMe_2$, MeI und Ph_3P) bis 115 °C stabil ($ArPh_3$ ist nicht zugänglich). Es bildet mit LiMe das »Tetramethylaurat« $Li[AuMe_4]$. In beiden Komplexen wie auch anderen Goldorganylen weist das Gold stets eine quadratisch-planare Ligandenkoordination auf. Demgemäß sind etwa das »Phenylgolddichlorid« $PhAuCl_2$, das »Dimethylgoldbromid« $MeAuBr_2$ (Abb. 22.31d) sowie -»azid« Me_2AuN_3 (Abb. 22.31e) dimer, das »Dimethylgoldcyanid« Me_2AuCN tetramer (Abb. 22.31f) (da in letztem Molekül die Brücken −C≡N− linear sind, ist das ganze Molekül planar aufgebaut). In saurer wässeriger Lösung bildet sich aus Me_2AuX das vergleichsweise stabile »Dimethylauronium-Kation« $Me_2Au(H_2O)_2^+$.



(d) $[Me_2AuBr]_2$ (e) $[Me_2AuN_3]_2$ (f) $[(Me_2AuCN)_4]$

Abb. 22.31

Literatur zu Kapitel XXII

Das Kupfer

[1] **Münzmetalle**

D. Krug: »Metallische Münzwerkstoffe«, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 65–74.

[2] **Das Element Kupfer**

A. G. Massey: »Copper«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1–78; Compr. Coord. Chem. I/II: »Copper« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Copper«, »Copper Alloys«, »Copper Compounds«, **A 7** (1986) 471–593; Gmelin: »Copper«, Syst.-Nr. **60**. Vgl. auch Anm. 9, 12, 13.

[3] **Verbindungen des Kupfers**

R. Colton, J. H. Canterford: »Copper«, in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley 1969, 485–574; R. J. Doedens: »Structure and Metal-Metal Interactions in Copper(II) Carboxylate Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 209–231; H. S. Maslen, T. N. Waters: »The Conformation of Schiff-base Complexes of Copper(II): A Stereoelectronic View«, Coord. Chem. Rev. **17** (1975) 137–176; D. W. Smith: »Chlorocuprates(II)«, Coord. Chem. Rev. **21** (1976) 93–158; B. J. Hathaway: »Stereochemistry and Electronic Properties of the Copper(II) Ion«; Essays in Chemistry **2** (1971) 61–92; J. M. Lehn: »Perspektiven der Supramolekularen Chemie – Von der molekularen Erkennung zur molekularen Informationsverarbeitung und Selbstorganisation«, Angew. Chem. **102** (1990) 1347–1362; Int. Ed. **29** (1990) 1304; H. Müller-Buschbaum: »Zur Kristallchemie von Kupferoxometallaten«, Angew. Chem. **103** (1991) 741–761; Int. Ed. **30** (1991) 723; I. D. Salter: »Heteronuclear Cluster Chemistry of Copper, Silver and Gold« Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–343; S. Jagner, G. Helgesson: »On the Coordination Number of the Metal in Crystalline Halogenocuprates(I) and Halogenoargentates(I)«, Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 1–47; S. Dehnen, A. Eichhöfer, D. Fenske: »Chalcogen-Bridged Copper Clusters«, Eur. J. Inorg. Chem. (2002) 279–317; L. Que, jr., W. B. Tolman: »Biochemisch relevante rautenförmige Bis(μ-oxo)dimetall-Kerne in Kupfer- und Eisenkomplexen«, Angew. Chem. **114** (2002) 1160–1185; Int. Ed. **41** (2002) 1114; N. Kitajiama, Y. Moro-oka: »Copper-Dioxygen Complexes. Inorganic and Bioinorganic Perspectives«, Chem. Rev. **94** (1994) 737–757.

[4] **Kupfer in der Biosphäre**

H. Beinert: »Structure and Function of Copper Proteins«, Cord. Chem. Rev. **23** (1977) 119–129; H. Sigel (Hrsg.): »Metal Ions in Biological Systems. Copper Proteins«, Bd. **13**, Marcel Dekker, New York 1981; N. Kitajama: »Synthetic Approach of the Structure and Function of Copper Proteins«, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 1–77; M. N. Hughes: »The Biochemistry of Copper«, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 646–656; A. Messerschmidt: »Blue Copper Oxidase«, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 121–185.

[5] **Organische Verbindungen des Kupfers**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Copper« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Kupfer-, Silber,- Goldverbindungen«, **13/1** (1970); G. H. Posner: »An Introduction of the Synthesis Using Organocopper Reagents«, Wiley, New York (1980); J. F. Normant et. al.: »Organocopper Reagents for the Synthesis of Saturated and α,β-Ethylenic Aldehydes and Ketones«, Pure Appl. Chem. **56** (1984) 91–98; »Stoichiometric versus Catalytic Use of Copper(I)-Salts in the Synthetic Use of Main Group

Organometallics«, Pure Appl. Chem. **50** (1978) 709–715; P. P. Power: »The Structures of Organocuprates and Heteroorganocuprates and Related Species in Solution and in the Solid State«, Progr. Inorg. Chem. **39** (1991) 75–112; N. Krause, A. Gerold: »Regio- und stereoselektive Synthese mit Organokupferreagentien«, Angew. Chem. **109** (1997) 194–213; Int. Ed. **36** (1997) 186.

Das Silber

[6] **Das Element Silber**

N. R. Thompson: »Silver«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 79–128; Compr. Coord. Chem. I/II: »Silver« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Silver and silver alloys«, »Silver Compounds« **A 24** (1993); Gmelin: »Silver«, Syst.-Nr. **61**.

[7] **Verbindungen des Silbers**

J. H. Canterford, R. Colton: »Silver and Gold«, in »Halides of the second and third row transition metals«, Wiley 1969, 390–402; J. A. McMillan: »Higher Oxidation States of Silver«, Chem. Rev. **62** (1962) 65–80; I. D. Salter: »Chemistry of Copper, Silver and Gold«, Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–343; S. Jagner, G. Helgesson: »On the Coordination Number of the Metal in Crystalline Halogenocuprates(I) and Halogenoargentates(I)«, Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 1–47. W. Grochala, R. Hoffmann: »Existierende und hypothetische intermediärvalente Ag^{II}/Ag^{III}- und Ag^{II}/Ag^{I}-Fluoride als potentielle Supraleiter«, Angew. Chem. **113** (2001) 2816–2859; Int. Ed. **40** (2001) 2742; M. Jansen: »Homoatomare d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften«, Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098.

[8] **Organische Verbindungen des Silbers**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Silver« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Kupfer-, Silber-, Goldverbindungen«, **13/1** (1970).

[9] **Der photographische Prozess**

C. E. K. Mees, T. H. James: »The Theory of the Photographic Process«, Macmillan, New York 1966; M. Schellenberg, H. P. Schlunke: »Die Silberfarbbleich-Farbphotographie«, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 131–138; C. C. Van de Sande: »Farbstoffdiffusionssysteme in der Farbphotographie«, Angew. Chem. **95** (1983) 165–184; Int. Ed. **22** (1983) 191; J. F. Hamilton: »The Photographic Process«, Solid State Chem. **8** (1973) 167–188; H. Gernsheim, W. H. Fox: »Talbot and the History of Photography«, Endeavour **1** (1977) 18–22; Ullmann (5. Aufl.): »Photographie« **19** (1992) 1–159; D. D. Chapman, E. R. Schmitton: »Photographic Applications«, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 95–132; U. Nickel: »Wie entstehen farbige Sofortphotographien?«, Chemie in unserer Zeit **19** (1985) 1–10; J. Sýkora, J. Šima: »Photochemistry of Coordination Compounds«, Coord. Chem. Rev. **107** (1990).

Das Gold

[10] **Das Element Gold**

B. F. G. Johnson: »Gold«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1974) 128–186; R. J. Puddephatt: »The Chemistry of Gold«, Elsevier, Amsterdam 1978; Compr. Coord. Chem. I/II: »Gold« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Gold, Gold Alloys, and Gold Compounds«, **A 12** (1985) 499–533; Gmelin: »Gold«, Syst.-Nr. **62; Enzyclopedia of Inorg. Chem.**: »Gold«, Vol. **3**, Wiley, Chichester 1994, 1320–1340; P. Pyykkö: »Theoretische Chemie des Goldes«, Angew. Chem. **116** (2004) 4512–4557; Int. Ed. **43** (2004) 4412; H. Schmidbaur: »Gold«, Progr. Chem., Biochem, Techn., Wiley, Chichester 1999, 894; P. Pyykkö: »Relativistic Theory of Atoms and Molecules«, Bd. III, Springer, Berlin, 108–111; »Relativität, Gold, Wechselwirkungen zwischen gefüllten Schalen von $CsAu \cdot NH_3$«, Angew. Chem. **114** (2002) 3723–3728; Int. Ed. **41** (2002) 3573; P. Schwerdtfeger: »Relativistic Effects in Properties of Gold«, Heteroatomic Chem. **13** (2002) 578–584; M. Jansen: »Homoatomare d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften«, Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098. M.-Ch. Daniel, D. Astruc: »Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology«, Chem. Rev. **104** (2004) 293–346; G. Schmid, U. Simon: »Gold nanoparticles: assembly and electrical properties in 1–3 dimensions«, Chem. Commun. (2005) 697–710.

[11] **Verbindungen des Golds**

H. Schmidbaur: »Ist Gold-Chemie aktuell?«, Angew. Chem. **88** (1987) 830–843; Int. Ed. **15** (1976) 728; H. Schmidbaur, K. C. Dash: »Compounds of Gold in unusual Oxidation State«, Adv. Inorg. Chem. **25** (1982) 239–266; H. Schmidbaur: »Gold Chemistry is Different«, Interdisciplinary Science Rev. **17** (1992) 213–220; »The Fascinating Implications of New Results in Gold Chemistry«, Gold Bull. **23** (1990) 11–21; »High-carat Gold Compounds«, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 391–400; I. D. Salter: »Heteronuclear Cluster Chemistry of Copper, Silver, and Gold«, Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 249–342; K. P. Hall, D. M. P. Mingos: »Homo- and Heteronuclear Compounds of Gold« Progr. Inorg. Chem. **31** (1984) 237–325; D. Michael, D. M. P. Mingos, M. J. Watson: »Heteronuclear Gold Cluster Compounds«, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 327–399; J. Strähle: »Synthesis of cluster compounds by photolysis of Azido complexes«, J. Organomet. Chem. **488** (1995) 15–24; M. C. Gimeno, A. Laguna: »Three- and Four-Coordinate Gold(I) Complexes«, Chem. Rev. **97** (1997) 511–522; A. Laguna, M. Laguna: »Coordination Chemistry of Gold(II) complexes«, Coord. Chem. Rev. **195** (1999) 837–856; M.-J. Crawford, T. M. Klapötke: »Hydride und Iodide des Goldes«, Angew. Chem. **114** (2002) 2373–2375; Int. Ed. **41** (2002) 2269; M. Jansen: »Homoatomare d^{10}-d^{10}-Wechselwirkungen – Auswirkungen auf Struktur- und Stoffeigenschaften«, Angew. Chem. **99** (1987) 1136–1149; Int. Ed. **26** (1987) 1098; L. H. Gade: »In Käfigen, in Sandwichstrukturen oder an der Peripherie: bindende Wechselwirkungen zwischen d^{10}-Metallzentren von Thallium(I)«, Angew. Chem. **113** (2001) 3685–3688; Int. Ed. **40** (2001) 3573; A. Grohmann: »Gold in Ketten, Selbstorganisation eines Gold(I)-Catenans«, Angew. Chem. **107** (1995) 2279–2281; Int. Ed. **34** (1995) 2107; D. E. DeVos, B. F. Sels: »Gold-Redoxkatalyse für selektive Oxidation von Methan zu Methanol«, Angew. Chem. **117** (2005) 30–32; Int. Ed. **44** (2005) 30; V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng: »Molekulares Gold – mehrkernige Gold(I)-Komplexe«, Angew. Chem. **112** (2000) 4410–4412; Int. Ed. **39** (2000) 4240; S. Ahmad: »The chemistry of cyano complexes of gold(I) with emphasis on the Ligand scrambling reactions«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 231–243; G. Schmid, B. Corain: »Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactions«, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 3080–3098.

[12] **Organische Verbindungen des Golds**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Gold« (vgl. Vorwort); G. K. Anderson: »The Organic Chemistry of Gold«, Adv. Organomet. Chem. **20** (1982) 139–141; Houben-Weyl: Organische Kupfer-, Silber-, Goldverbindungen, **13/1** (1970); E. J. Fernandez, A. Laguna, M. E. Olmos: »Recent Development in Arylgold(I) Chemistry«, Adv. Organomet. Chem. **52** (2005) 77–142.

Kapitel XXIII

Die Zinkgruppe

Zur Zinkgruppe (II. Nebengruppe bzw. 12. Gruppe des Periodensystems) gehören die (diamagnetischen) Metalle Zink (Zn), Cadmium (Cd), Quecksilber (Hg) und Copernicium (Cn, Element 112). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Zn, Cd), auf S. 1764 (Hg) und im Kap. XXXVII (Cn) behandelt. Die Elemente Zn, Cd, Hg nehmen insofern eine Sonderstellung unter den Übergangselementen ein, als alle ihre Elektronenschalen in Analogie zu den Erdalkalimetallen (II. Hauptgruppe) eine stabile Elektronenzahl von $2n^2$ (2, 8, 18, 32) aufweisen (vollbesetzte s-, p-, d-, f-Unterschalen).

Im Unterschied zu den unedlen Erdalkalimetallen stellen die Metalle der Zinkgruppe edle Metalle dar, wie u. a. aus ihren höheren ersten Ionsierungsenergien und positiveren Normalpotentialen hervorgeht (vgl. Tafel III und IV)[1]. Mit wachsender Kernladung des Zinkgruppenmetalls steigt zudem wie im Falle der Kupfergruppenmetalle dessen edler Charakter, während bei den Erdalkalimetallen in gleicher Richtung der unedle Charakter zunimmt. Verglichen mit den Metallen der Kupfergruppe sind die der Zinkgruppe unedler, während umgekehrt die Erdalkalimetalle edleren Charakter zeigen als die Alkalimetalle. Innerhalb der II. Nebengruppe sind sich Zink und Cadmium chemisch sehr ähnlich; beide Elemente unterscheiden sich in ihren Eigenschaften aber deutlich vom Quecksilber. Vgl. hierzu auch S. 1768.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle der Zinkgruppe mit 0.007 (Zn), $2 \cdot 10^{-5}$ (Cd) und $8 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% (Hg) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 1800 : 5 : 2.

1 Das Zink und Cadmium

Geschichtliches. In Europa hat erstmals der sächsische Naturforscher und Arzt Georg Bauer, bekannt als Georgius Agricola (1494–1555), durch Zufall metallisches Zink in Händen gehabt. Genauere Kenntnis des metallischen Zinks besitzt man erst seit dem 18. Jahrhundert. Eine Gewinnung von Zink durch Reduktion von ZnO mit Holzkohle bei 1000 °C erfolgte aber offensichtlich in Indien bereits im 13. Jahrhundert, die entsprechende Herstellung von Messing (Cu/Zn-Legierung) aus Cu/Zn-Erzmischungen bereits im Altertum. Als Element erkannt wurde Zink 1746 durch A. S. Marggraf. Der Name rührt daher, dass das Zinkmineral Galmei häufig Zinken (Zacken) aufweist. T. Paracelsus gebrauchte daher das Wort Zinck für dieses Mineral, eine Bezeichnung, die dann auf das daraus gewinnbare Metall übertragen wurde. Der Name Cadmium rührt her von dem griechischen Wort kadmeia, das für Mineralien gebraucht wurde, die wie der (cadmiumhaltige) Galmei (gleicher

[1] Da die Außenelektronen der Zinkgruppenmetalle verglichen mit denen der Erdalkalimetalle (keine d-Elektronen in der zweit-, keine f-Elektronen in der drittäußersten Schale) aufgrund der größeren Kernladungszahl der Metalle und geringeren Elektronenabschirmung seitens der vorhandenen d- bzw. f-Elektronen fester gebunden sind, haben Zn, Cd, Hg neben höheren Ionisierungsenergien und positiveren Nomalpotentialen zudem kleinere Metallatom- sowie Ionenradien, schwächere, auf s^2-Wechselwirkungen beruhende Metallbindungen, größere Pauling-Elektronegativitäten und höhere Kovalenzanteile der Bindungen als Ca, Sr, Ba (Folge z. B. Unlöslichkeit der Oxide, Sulfide). Auch betätigen die Zinkgruppenmetalle anders als die Kupfergruppenmetalle keine über die Gruppenzahl hinausgehende Wertigkeit (II bei Zn, Cd, Hg; I bei Cu, Ag, Au), da die d-Elektronen nach Abgabe der s-Außenelektronen im Falle von Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} wegen der höheren Kern- und Ionenladung viel stärker gebunden werden als im Falle von Cu^+, Ag^+, Au^+. Vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 372.

Wortstamm) beim Verarbeiten mit Kupfererzen Messing ergaben. Entdeckt wurde das Cadmium 1817 von Friedrich Stromeyer (1776–1835), Professor der Chemie in Göttingen als Vorgänger F. Wöhlers, bei der Untersuchung eines gelblichen (Cd-haltigen) Zinkoxids, das ihm anlässlich einer Apothekenrevision in die Hände gekommen war. Elementares Cadmium wurde dann durch Reduktion des Oxids mit Kienruß erhalten.

i **Physiologisches.** Für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen ist Zink essentiell (biologisch nach Eisen am wichtigsten). Der Mensch enthält durchschnittlich 40 mg Zink pro kg (Blut 6–12, Leber 15–93, Gehirn 5–15, Prostata 9000 mg pro kg), wobei Zink Bestandteil von über 200 Enzymen ist. Zinkmangel äußert sich bei Säugern u. a. in Wachstumsverzögerungen, Veränderungen an Haut und Knochenbau (arthritisähnliche Erkrankungen), Atrophie der Samenbläschen, Verlust der Geschmacksempfindung (»Hypogensie«), Appetitmangel, Störungen des Immunsystems. Der Erwachsene benötigt etwa 22 mg Zn pro Tag, die im Allgemeinen mit der Fleisch-, Milch-, Fisch-, Getreidenahrung problemlos zur Verfügung stehen. Einige Pflanzenkrankheiten wie Rosettenkrankheit, Zwergwuchs, Chlorophyll-Defekt lassen sich durch geringe Zn-Gaben heilen. Zinküberschuss durch orale Aufnahme von 1–2 g Zn-Salzen führt beim Menschen zur vorübergehenden Übelkeit (Erbrechen, Durchfall), Schwindel, Kolik (Zn-Salze können sich z. B. bei der Aufbewahrung von Salaten, Früchten, Säften in verzinkten Behältern bilden). Einmaliges Einatmen von ZnO-Dämpfen verursacht das nach mehreren Stunden abklingende »Grießfieber«. Chronische Zn-Vergiftungen sind nicht mit Sicherheit bekannt. Zum Unterschied von Zink ist Cadmium in der Regel nicht essentiell und ausgesprochen giftig für Lebewesen (MAK-Wert $= 0.05\,\mathrm{mg\,m^{-3}}$. Cadmium kann Zink in einigen Enzymen mit der Folge einer deutlichen Aktivitätsminderung ersetzen. Kürzlich wurde zudem das erste Cd-spezifische Enzym aufgefunden; es wirkt in einer marinen Kieselalge als Carbonanhydrase (Katalyse der Hydratation von CO_2). Der Mensch enthält ca. 0.4 mg Cadmium pro kg (bei Rauchern ca. 0.8 mg) und nimmt mit der täglichen Nahrung ca. 0.03 mg auf (tolerierbarer Grenzwert ca. 0.07 mg; Cd-Ablagerung hauptsächlich in Leber und Nieren). Die orale Aufnahme von Cadmiumsalzen kann zum Erbrechen, zu Störungen im Gastrointestinaltrakt, Leberschädigungen und Krämpfen, die Inhalation von Cd-Dämpfen zu Reizungen der Luftwege und zu Kopfschmerzen führen. Chronische Vergiftungen haben Anosmie, Gelbfärbung der Zahnhälse, Anämie, Wirbelschmerzen und in fortgeschrittenen Stadien Knochenmarkschädigungen, Osteoporose und schwere Skelettveränderungen zur Folge (tödlich endende »Itai-Itai-Krankheit« in Japan).

1.1 Die Elemente Zink und Cadmium

Vorkommen

Zink und Cadmium kommen in der Natur nur gebunden vor. In der »Lithosphäre« finden sich beide Elemente kationisch vorwiegend in Form von Sulfiden und Oxosalzen. Das für die Verhüttung wichtigste Zinkerz ist das Zinksulfid ZnS, das in der Natur als kubische »Zinkblende« (»Sphalerit«) und als hexagonaler »Wurtzit« vorkommt. In zweiter Linie sind der »Zinkspat« (»edler Galmei«, »Smithsonit«) $ZnCO_3$ und das »Kieselzinkerz« (»Kieselgalmei«, »Hemimorphit«) $Zn_4(OH)_2[Si_2O_7]\cdot H_2O$ zu nennen. Die anderen Erze sind von untergeordneter Bedeutung. Die Hauptfundstätten der Zinkblende und des Zinkspats sind Polen (früheres Oberschlesien), Belgien, Frankreich, England, Australien, Kanada, Mexiko und die Vereinigten Staaten. Cadmium kommt in der Natur als »Cadmiumblende« (»Greenockit«) CdS und als »Cadmiumcarbonat« (»Otavit«) $CdCO_3$ vor, und zwar fast immer als Begleiter der Zinkblende ZnS und des Galmei $ZnCO_3$. Zink stellt ferner in der »Biosphäre« ein wichtiges Element vieler Enzyme dar (S. 1761, s. Tab. 23.1).

Tab. 23.1 Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Zink besteht aus 5, natürliches Cadmium aus 8 Isotopen:

Zn:	$^{64}_{30}$Zn (48.6 %),	$^{66}_{30}$Zn (27.9 %),	$^{67}_{30}$Zn (4.1 %),	$^{68}_{30}$Zn (18.8 %),	$^{70}_{30}$Zn (0.6 %),
Cd:	$^{106}_{48}$Cd (1.25 %),	$^{108}_{48}$Cd (0.89 %),	$^{110}_{48}$Cd (12.51 %),	$^{111}_{48}$Cd (24.13 %),	
	$^{112}_{48}$Cd (24.13 %),	$^{113}_{48}$Cd (12.22 %),	$^{114}_{48}$Cd (28.72 %),	$^{116}_{48}$Cd (7.47 %) .	

Die Nuklide $^{67}_{30}Zn$, $^{111}_{48}Cd$ und $^{113}_{48}Cd$ Cd dienen für NMR-Untersuchungen, die künstlichen Nuklide $^{65}_{30}Zn$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 243.6$ Tage), metastabiles $^{69m}_{30}Zn$ ($\tau_{½} =$ 13.9 Stunden), $^{109}_{48}Cd$ (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 450$ Tage), $^{115}_{48}Cd$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 53.5$ Stunden) und metastabiles $^{115}_{48}Cd$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 43$ Tage) als Tracer.

Darstellung

Zink. Die technische Darstellung von Zink kann auf trockenem Wege durch Reduktion von Zinkoxid mit Kohle oder – falls billiger Strom zur Verfügung steht – auf nassem Wege durch Elektrolyse von Zinksulfatlösungen erfolgen. Nach dem ersteren Verfahren werden etwa 60 %, nach dem letzteren 40 % der Welterzeugung gewonnen. Das erforderliche Zinkoxid wird aus der Zinkblende durch Rösten (S. 655) oder aus dem Zinkspat durch Brennen (S. 1461) erzeugt:

$$ZnS + 1\,\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow ZnO + SO_2 + 349.40\,kJ; \quad 71.05\,kJ + ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2.$$

Die Zinksulfatlösungen gewinnt man aus den so erhaltenen Zinkoxid-haltigen Produkten durch Behandeln mit Schwefelsäure:

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O.$$

Beim trockenen Verfahren (erstmals eingeführt 1749 durch A. S. Marggraf in Berlin) wird die geröstete Zinkblende (»Röstblende«) bzw. der gebrannte Galmei mit gemahlener Kohle im Überschuss vermischt und in geschlossenen Gefäßen (»Muffeln«) aus feuerfestem Ton (Schamotte) oder – vorteilhafter – im Gebläseschachtofen auf 1100–1300 °C erhitzt. Hierbei findet eine Reduktion des Oxids durch – zunächst aus ZnO und C gebildetes – Kohlenmonoxid zu elementarem Zink statt (23.1), worauf gebildetes CO_2 von überschüssigem Koks erneut in CO übergeführt wird (23.2):

$$196.1\,kJ + ZnO(f) + CO \rightleftharpoons Zn(g) + CO_2 \qquad (23.1)$$

$$172.6\,kJ + CO_2 + C \rightleftharpoons 2\,CO \quad \text{(Boudouard-Gleichgewicht)} \qquad (23.2)$$

$$368.7\,kJ + ZnO(f) + C \rightleftharpoons Zn(g) + CO.$$

Wegen der hohen Temperatur entweicht das Zink (Sdp. 908.5 °C) dampfförmig und wird in Vorlagen aus Schamotte, die vor den Muffeln angebracht sind (Abb. 23.1), zu flüssigem Metall kondensiert. Die Reste des Zinkdampfes (5–13 %) schlagen sich in außen auf die Vorlagen aufgesteckten Blechbehältern (»Vorstecktuten«) als Zinkstaub nieder. Die Beheizung der Zink-Muffelöfen erfolgt in der Regel mit Generatorgas, wobei die Verbrennungsluft im Gegenstrom durch die heißen Verbrennungsabgase vorgewärmt wird (vgl. S. 1941).

Der geschilderte, diskontinuierlich in liegenden Muffeln (Abb. 23.1) oder besser kontinuierlich in stehenden Muffeln durchgeführte Prozess ist der unvollkommenste aller Verhüttungsprozesse, da 10–15 % des im Erz ursprünglich enthaltenen Metalls verlorengehen, und zwar durch unvollständige Reduktion, durch Entweichen von Zinkdämpfen aus den Vorlagen und durch das Muffelmaterial sowie insbesondere durch Oxidation der Zinkdämpfe durch CO_2 während des Abkühlens (Umkehrung von (23.1)). Letztere Schwierigkeit lässt sich durch Vereinigung der Gase mit feinversprühten Bleitröpfchen (»Sprühkondensation«; »Bleitröpfchenschaum«) umgehen, wobei die hierdurch erzielte rasche Abkühlung (auf ca. 560 °C) nicht nur die Rückoxidation zurückdrängt, sondern auch die Bildung von Zinkstaub weitestgehend unterbindet. Nach letzterer Methode arbeitet in einem Gebläseschachtofen das »Imperial Smelting-Verfahren« (»Zink-Schachtofen-Verfahren«).

Das in den Vorlagen erhaltene flüssige Rohzink ist 97–98 %-ig und enthält stets mehrere Prozente Blei und einige Zehntelprozente Eisen, sowie kleine Mengen von Cadmium und Arsen. Die Reinigung dieses Rohzinks erfolgt durch fraktionierende Destillation, wobei Zink (Sdp.

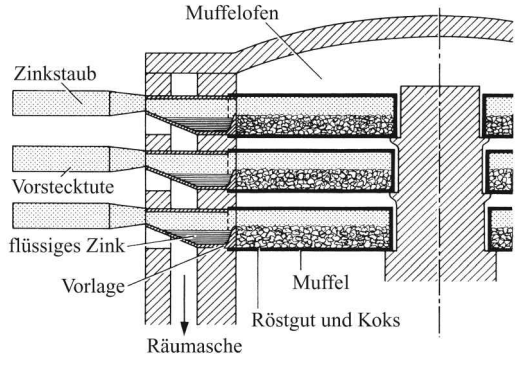


Abb. 23.1 Zink-Muffelofen.

908.5 °C) und Cadmium (Sdp. 767.3 °C) zuerst übergehen, während Blei (Sdp. 1751 °C) und Eisen (Sdp. 3070 °C) im Rückstand zurückbleiben. Das blei- und eisenfreie Zink wird dann nochmals destilliert und kondensiert, wobei sich der größte Teil des Zinks als Feinzink (99.99 %) verflüssigt, während sich das flüchtigere Cadmium zusammen mit Zinkdampf als »Cadmiumstaub« (~ 40 % Cd) niederschlägt.

Der bei der Zinkerzverhüttung in den luftkalten Blechtuten sich ansammelnde Zinkstaub stellt ein feines, graublaues Pulver von Zinkmetall dar, dessen Partikelchen von extem dünnen Oxidhäutchen umhüllt sind, sodass der Staub nicht ohne weiteres zu Metall zusammengeschmolzen werden kann. Er enthält zusammen mit dem erwähnten Cadmiumstaub etwa 90 % des Cadmiumgehaltes der ganzen Beschickung und bildet das Ausgangsmaterial für die Cadmiumgewinnung (s. unten).

Bei dem nassen Verfahren werden die durch Extrahieren von gerösteter Zinkblende oder gebranntem Galmei mit Schwefelsäure erhaltenen Zinksulfatlösungen unter Verwendung von Bleianoden und Aluminiumkathoden elektrolysiert, wobei sich das Zink als Elektrolytzink auf dem Aluminium niederschlägt und alle 24 Stunden abgezogen und umgeschmolzen wird. Das so gewonnene »Feinzink« ist wie das nach dem Trockenverfahren erhaltene und gereinigte 99.99 %-ig.

Die Abscheidung des Zinks aus den sauren Lösungen wird trotz der im Vergleich zu den Zn^{2+}-Ionen leichteren Entladbarkeit der H^+-Ionen durch die hohe Überspannung des Wasserstoffs (S. 258) am Zink ermöglicht. Um eine glatte Abscheidung des Zinks zu erzielen, müssen allerdings die verwendeten Zinksalzlösungen außerordentlich rein sein, da nur dann die Überspannung auftritt. Die Reinigung erfordert recht erhebliche Kosten und umfangreiche Anlagen. Daher hat die Elektrolyse das Muffelverfahren noch nicht ganz verdrängt. Bei Verwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial kann auf die Hochreinigung der Zinksalzlösungen verzichtet werden, da Zink dann durch Amalgambildung edler wird. Man erhält dabei auf dem Wege über das Zinkamalgam ein 99.999 %-iges, nur noch 0.001 % Verunreinigungen enthaltendes Feinstzink.

Cadmium. Entsprechend seines gemeinsamen Vorkommens mit Zink erfolgt die technische Darstellung von Cadmium stets als Nebenprodukt der Zinkgewinnung – sowohl beim trockenen, wie beim nassen Verfahren.

Bei der trockenen Zinkgewinnung wird Cadmium als edleres ($\varepsilon_{Cd} = -0.4025\,V$; $\varepsilon_{Zn} = -0.7626\,V$) und niedriger siedendes ($Sdp._{Cd} = 767.3\,°C$; $Sdp._{Zn} = 908.5\,°C$) Metall in Form des bei der Röstung von Zinkblende mitentstehenden Cadmiumoxids CdO leichter reduziert und nach der Reduktion zum Metall leichter verdampft. Daher destilliert es bei der Reduktion der Zinkerze (s. oben) bevorzugt aus der Muffel ab und verbrennt in den Vorlagen mit brauner Flamme zu Cadmiumoxid. Der in den ersten Stunden übergegangene Cadmiumoxid-haltige

Zinkstaub (3–4 % Cd) wird dann mit Koks vermischt und in besonderen, kleineren Muffeln bei mittlerer Rotglut destilliert. Hierbei geht zuerst das Cadmium über und kondensiert sich in der Vorlage teils als Metall, teils als Staub. Der an Cadmium angereicherte Staub wird nochmals mit Koks bei etwas höherer Temperatur destilliert und liefert weiteres Metall mit 99.5 % Cadmium, das in Form dünner Stangen aus Feincadmium in den Handel kommt.

Im Rahmen der nassen Zinkgewinnung verfährt man so, dass man aus den Zinksulfatlösungen das enthaltene Cadmium durch Zinkstaub fällt ($Zn + Cd^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cd$), den so gewonnenen Cadmiumschwamm oxidiert ($Cd + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CdO$) und dann in Schwefelsäure auflöst ($CdO + H_2SO_4 \longrightarrow CdSO_4 + H_2O$). Bei der Elektrolyse der auf diese Weise gewonnenen Cadmiumsulfatlösung unter Verwendung von Aluminiumkathoden und Bleianoden scheidet sich das Cadmium als sehr reines Elektrolytcadmium ab.

Physikalische Eigenschaften

Zink ist ein bläulich-silberglänzendes Metall der Dichte 7.140 g cm^{-3} und bildet eine Art hexagonal-dichtester Kugelpackung, die in Richtung der Gitterachse senkrecht zu den Kugelschichten gestreckt ist (gestrecktes Antikuboktaeder; die Abstände von Zn zu den 6 äquatorialen/6 axialen Zn-Atomen betragen 2.644/2.912 Å). Bei gewöhnlicher Temperatur ist es ziemlich spröde; bei 100–150 °C wird es aber so weich und dehnbar, dass es zu dünnem Blech ausgewalzt und zu Draht gezogen werden kann; oberhalb von 200 °C wird es wieder spröde. Der Schmelzpunkt liegt bei 419.6 °C, der Siedepunkt bei 908.5 °C. Zinkdampf ist nach der Dampfdichtebestimmung einatomig. Cadmium ist wie Zink ein bläulich-silberglänzendes ziemlich weiches Metall der Dichte 8.642 g cm^{-3}, welches bei 320.9 °C schmilzt und bei 767.3 °C unter Bildung eines einatomigen Dampfes siedet. Die Cd-Atome sind wie die Zn-Atome verzerrt hexagonal-dichtest gepackt (gestrecktes Antikuboktaeder; die Abstände von Cd zu den 6 äquatorialen/6 axialen Cd-Atomen betragen 2.979/3.293 Å).

Chemische Eigenschaften

An der Luft sind Zink und Cadmium beständig, da sie sich mit einer dünnen, festhaftenden Schutzschicht von Oxid und basischem Carbonat überziehen, die zum Unterschied von der entsprechenden grünen Kupfer- bzw. schwarzen Silberschutzschicht aus basischem Carbonat bzw. Sulfid farblos ist. Wegen dieser Luftbeständigkeit findet insbesondere Zink vielfach Verwendung für Dachbedeckungen sowie zum »Verzinken« von Eisenblech und Eisendraht (in Industriegegenden mit einem merklichen SO_2-Gehalt der Luft werden Zinkdächer allerdings ziemlich rasch infolge Bildung löslichen Zinksulfats zerfressen). Beim Erhitzen an der Luft verbrennen beide Metalle mit grünlich-blauer Lichterscheinung unter Bildung eines farblosen ZnO- bzw. braunen CdO-Rauches (Zn- und Cd-Staub reagieren bereits bei Raumtemperatur mit Luft):

$$Zn + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow ZnO + 348.5\,kJ; \quad Cd + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow CdO + 258.3\,kJ.$$

Ebenso setzen sich beide Metalle in der Wärme mit Halogenen, Schwefel oder Phosphor, aber nicht mit Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenstoff um.

Entsprechend ihrer Stellung in der Spannungsreihe entwickeln Zink ($E^\circ = -0.7626\,V$) bzw. Cadmium ($E^\circ = -0.4025\,V$) zum Unterschied vom links benachbarten edleren Kupfer ($E^\circ = +0.340\,V$) bzw. Silber ($E^\circ = +0.799\,V$) mit Säuren Wasserstoff:

$$M + 2\,HX \longrightarrow MX_2 + H_2 + \text{Energie}, \tag{23.3}$$

wovon man im Falle des Zinks zur H_2-Darstellung im Kipp'schen Apparat Gebrauch macht (S. 286).

Dass Zink mit Wasser nicht ebenfalls gemäß (23.3) (X = OH) unter Wasserstoffbildung reagiert ($Zn + 2\,HOH \longrightarrow Zn(OH)_2 + H_2$), ist auf die Bildung einer schützenden, schwerlöslichen

Hydroxidschicht auf der Oberfläche zurückzuführen (S. 254). Diese kann sich in saurer Lösung naturgemäß nicht ausbilden (Bildung von »Zinksalzen«; $Zn(OH)_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,H_2O$). Gleiches ist in alkalischer Lösung (Bildung von Zinkaten) der Fall ($Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow Zn(OH)_4^{2-}$), weshalb Zink nicht nur mit Säuren, sondern auch mit Laugen H_2 entwickelt. Im Falle des Cadmiums ist dies nicht der Fall, weil Cadmium als stärker basisches Metall keine analogen »Cadmate« bildet, sodass es insbesondere in Säuren unter Bildung von »Cadmiumsalzen« löslich ist. In nichtoxidierenden Säuren wie verdünnter Salz- oder Schwefelsäure löst es sich hierbei schwerer, in oxidierenden Säuren wie verdünnter Salpetersäure leichter auf. Bei Vergrößerung der Zinkoberfläche wird die Einwirkung des Wassers merklicher; so zersetzt oxidschichtfreier Zinkstaub Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur.

Sehr reines Zink entwickelt mit Säuren bei gewöhnlicher Temperatur fast keinen Wasserstoff. Dies rührt daher, dass die bei der Lösung von Zink gebildeten positiven Zink-Ionen ($Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$) eine Annäherung und Entladung der ebenfalls positiven Wasserstoff-Ionen ($2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow H_2$) am Zink erschweren. Berührt man aber das sehr reine Zink mit einem Platindraht, sodass die Elektronen zum Platin abfließen und sich hier mit den Wasserstoff-Ionen vereinigen können, so geht das Zink – unter Wasserstoffentwicklung am Platin – in Lösung. Beim gewöhnlichen Handelszink spielen die Verunreinigungen an Kupfer usw. die Rolle des Platins. Man kann solche Fremdmetalle auch künstlich auf Zink niederschlagen. So dienen z. B. mit Kupfersulfatlösung behandelte Zinkgranalien ($Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$) als »Zink-Kupfer-Paar« zu Reduktionszwecken.

Auch sonst kommt den durch die Verunreinigung von Metallen mit anderen Metallen bedingten »Lokalelementen« hohe praktische Bedeutung zu; so z. B. bei der Erscheinung der »Korrosion«, d. h. der allmählichen Zerstörung metallischer Werkstoffe durch chemische Einwirkung von außen. Auch hier wird die Auflösung von Metallen in Flüssigkeiten durch die Anwesenheit von Fremdmetallen (als Verunreinigungen, als Überzüge usw.) häufig beschleunigt. So rostet z. B. ein mit Zinn überzogenes Eisenblech (»Weißblech«) bei einer Beschädigung der Zinnhaut rascher als unverzinntes Eisen, weil in dem bei Zutritt von Wasser entstehenden Lokalelement das Eisen die elektronen-abgebende, d. h. sich oxiderende Elektrode darstellt. Dagegen bildet verzinktes Eisen bei einer Beschädigung der Zinkschicht keine Spur Eisenrost, weil Zink in der Spannungsreihe über dem Eisen steht und in diesem Fall daher das Zink die negative, sich auflösende Anode darstellt.

Verwendung, Legierungen, Zink-Batterien

Außer zur Erzeugung von Zink-Legierungen, unter denen die beim Kupfer (S. 1692) bereits besprochenen Zink-Kupfer-Legierungen (»Messing«) die wichtigsten sind, wird Zink (Weltjahresproduktion: Mehrere Megatonnen) zur »Verzinkung« von Eisenblech und -draht verwendet (Eintauchen in flüssiges Zink, Besprühen mit flüssigen Zink = Metallspritzverfahren, Erhitzen mit gepulvertem Zink, elektrolytische Verzinkung), ferner im »Zinkdruckguss«, Cadmium (Weltjahresproduktion: einige zig Kilotonnen) für galvanisch abgeschiedene »Cadmiumüberzüge« (insbesondere auf Eisen) sowie in der Technologie der »Kernreaktoren« (Brenn- und Kontrollstäbe). Verbindungen beider Elemente nutzt man als »Farben« (z. B. Zinkweiß ZnO, Cadmiumgelb CdS) und zur Herstellung von »Batterien« (s. unten), Verbindungen des Cadmiums zudem bei »Kunststoffen« in Form von Stearat zur Stabilisierung, in Form von Dithiocarbamat als Vulkanisationsbeschleuniger.

Zink-Batterien (S. 260). Galvanische Elemente mit Zinkelektroden als negativem Aktivmaterial beherrschen in Form von Kleinformat-Batterien schon lange den Weltmarkt (Analoges gilt für Elemente mit Cadmiumelektroden; vgl. bei Nickel, S. 2025). Eine Zelle der von Georges Leclanché (1839–1882) im Jahre 1860 entdeckten »Zink-Mangan-Batterie« (»Leclanché-Element«) besteht hierbei aus einem elektronenliefernden (also anodisch fungierenden) Zinkblechzylinder, der eine konzentrierte, durch saugfähige Stoffe eingedickte Elektrolytlösung von

Ammoniumchlorid enthält, darüber hinaus als elektronenaufnehmende Gegenelektrode einen aus Braunstein/Graphit/Schlacke zusammengepressten Stab (man bezeichnet die Zelle wegen des festen Elektrolyten auch als Trockenbatterie, wegen des eingelagerten Kohlenstoffs gelegentlich als »Zink-Kohle-Batterie«):

$$\begin{array}{rl} \text{Negativer Pol: } Zn + 2\,NH_4Cl & \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2\,H^+ + 2\,e^- \\ \text{Positiver Pol: } 2\,MnO_2 + 2\,H^+ + 2\,e^- & \rightleftharpoons 2\,MnO(OH) \\ \hline Zn + 2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2 & \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_2Cl_2] + 2\,MnO(OH) + \text{Energie.} \end{array}$$

Der am Graphit nebenbei gebildete Wasserstoff ($2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$), welcher zur Ausbildung einer Gegenspannung an der Kathode führen würde (»Polarisation«), wird durch den Braunstein oxidiert ($2\,MnO_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,MnO(OH)$; »Depolarisation«). Das für Taschenlampen, Taschenrechner, Blitzgeräte, Taschenradios, Filmkameras eingesetzte Trockenelement (1.5 V) ist in Form von Einzelzellen (Mono-, Baby-, Mignon-, Micro-, Ladyzelle) oder als normale Flachbatterie (3 Zellen; 4.5 V) sowie als Transistorblock (6 Zellen; 9 V) im Handel.

Das Funktionsprinzip der Alkali-Mangan-Batterie (»Alkaline«), welche die Zink-Mangan-Batterie mehr und mehr ersetzt, gleicht dem des Leclanché-Elements. Nur arbeitet man im alkalischen statt schwach sauren Milieu (KOH leitet den Strom besser als NH_4Cl), und der positive Pol (MnO_2/Graphit) umgibt den negativen Pol (Paste aus Zn und KOH): $Zn + 2\,MnO_2 \longrightarrow ZnO + Mn_2O_3 +$ Energie (der Einsatz von ultrareinem Zn verhindert die Bildung unerwünschten Wasserstoffs). In den für besonders kleine Geräte benötigten Knopfzellen nutzt man Platten aus gepresstem amalgamiertem Zn-Pulver als Anode, KOH als Elektrolyten und – hiervon getrennt durch ein Diaphragma – HgO/Graphit als Anode: $Zn + HgO + H_2O \longrightarrow Zn(OH)_2 + Hg +$ Energie (Zink-Quecksilber-Batterie). Letztere Zellen liefern verlässlich 1.35 V, und ihre Energiedichte ist etwa viermal höher als die der Alkaline und achtmal höher als die der Leclanché-Zellen.

Um die alkalischen, nicht aufladbaren Zn/Mn-Primärbatterien in aufladbare Zn/Mn-Sekundärbatterien umzuwandeln, beschränkt man die Entladereaktion durch Unterdimensionierung der Zn-Aktivmasse auf die (reversible) Reduktion von MnO_2 nur bis $MnO_{<1.6}$ ($MnO_{>1.6}$ lässt sich nicht mehr reversibel oxidieren). Letztere, als RAM-Zellen (von rechargeable alkaline manganese) bezeichnete, 1993 eingeführte Akkumulatoren gehören zu den meist verkauften sekundären Kleinformat-Zellen (zumindest in USA). Ein Vorteil der RAM-Zellen ist die geringe Selbstentladungsrate selbst bei hohen Temperaturen (wichtig für Schnellentladungen, für Nutzung in heißen Ländern).

Als weiteres Beispiel für Zn-Sekundärbatterien seien die Zink-Luft- und die Zink-Brom-Batterie genannt. Erstere Batterie ist wie folgt aufgebaut: Zn-Anode/KOH-Elektrolyt/ mit O_2 beladene poröse Kathode: $Zn + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O \rightleftharpoons Zn(OH)_2 +$ Energie. In der Zn/Br-Zelle spielt eine wässerige $ZnBr_2$-Lösung die Rolle der Aktivmasse sowie des Elektrolyten. Während der Ladung werden Br^- - und Zn^{2+} -Ionen an den Elektroden, welche selbst nicht an der elektrochemischen Reaktion beteiligt sind, zu Br und Zn umgesetzt (Energie $+ ZnBr_2 \longrightarrow Zn + Br_2$), wobei Br_2 vom Elektrolyten in Form von Polybromiden (Br_3^-, Br_5^-; s. dort) gebunden wird. Letztere setzen sich als Sumpf ab, der in einem Tank gespeichert und während der Entladung dem Reaktionsraum wieder zugeführt wird.

Zink und Cadmium in Verbindungen

In ihren Verbindungen treten Zink und Cadmium praktisch nur mit der Oxidationsstufe +II auf (z. B. ZnH_2, $ZnCl_2$, ZnO, $CdBr_2$, CdS). Für die Oxidationsstufe +I gibt es einige wenige Verbindungsbeispiele (vgl. S. 1762).

Zink und Cadmium existieren in wässriger Lösung nur in der zweiwertigen Stufe als Zn^{2+}-Ion (isoelektronisch mit Cu^+, Ni) und als Cd^{2+}-Ion (isoelektronisch mit Ag^+, Pd). Die Ionen liegen in Form des farblosen Hexahydrats $[M(H_2O)_6]^{2+}$ vor. Auch in ihren wasserfreien Ver-

bindungen sind beide Metalle in der Regel zweiwertig. Die wenigen bekannt gewordenen Verbindungsbeispiele mit einwertigem Zink bzw. Cadmium weisen eine sehr große Neigung zur Disproportionierung auf[2] (vgl. S. 1762). Im Falle von Cadmium folgt letzterer Sachverhalt aus dem Potentialdiagramm der Oxiationsstufen +II, +I und 0 in saurem Milieu, wonach Cd_2^{2+} in Wasser disproportionieren muss (s. Abb. 23.2).

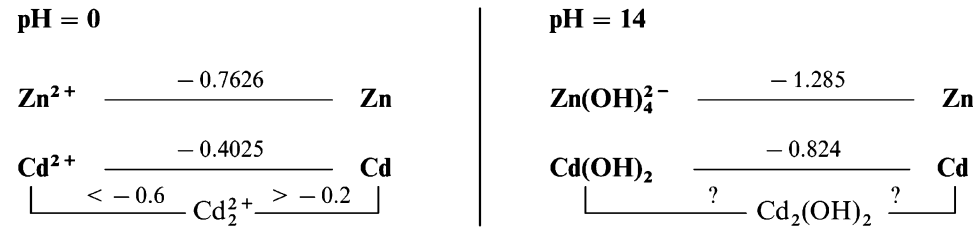


Abb. 23.2

Durch Komplexierung von Zn^{2+} bzw. Cd^{2+} mit geeigneten Liganden wie OH^-, CN^- oder NH_3 lässt sich die zweiwertige Stufe in Wasser zusätzlich stabilisieren (für OH^- vgl. Potentialdiagramm, pH = 14; E° für $Zn(CN)_4^{2-}/Zn = -1.26$, für $Cd(CN)_4^{2-}/Cd = -1.09$, für $Cd(NH_3)_4^{2+}/Cd = -0.622$ V).

Als Koordinationszahlen betätigt das Zink(II) bevorzugt vier (tetraedrisch in $Zn(NH_3)_4^{2+}$, $Zn(CN)_4^{2-}$; planar in Zn (Glycinyl)$_2$) sowie – bei hoher Ligandenkonzentration oder in Anwesenheit großer Gegenionen – sechs (oktaedrisch in $Zn(H_2O)_6^{2+}$, $Zn(NH_3)_6^{2+}$) und das größere Cadmium(II) sechs (oktaedrisch in $Cd(NH_3)_6^{2+}$) sowie – bei Koordination größerer Liganden – vier (tetraedrisch in $CdCl_4^{2-}$)[2]. Seltener beobachtet man die Koordinationszahlen zwei (digonal in $ZnMe_2$, $CdEt_2$), drei (trigonal-planar in $[MeZnNPh_2)_2]_2$), fünf (quadratisch-pyramidal in $[Zn(S_2CNEt_2)_2]_2$, $[Cd(S_2CNEt_2)_2]_2$; trigonal-bipyramidal in $[Zn(acac)_2(H_2O)]$, $CdCl_5^{3-}$) und größer sechs (z. B. verzerrt-dodekaedrisch in $Zn(NO_3)_4^{2-}$; pentagonal-bipyramidal in $[Cd(Chinolin)_2(NO_3)_2(H_2O)]$.

Die Zink- und Cadmiumsalze MX_2 (diamagnetisch; d^{10}) sind zum Unterschied von den benachbarten blauen Kupfer- bzw. orangefarbenen Silbersalzen MX_2 (paramagnetisch; d^9) farblos, falls die Liganden X nicht zu leicht polarisierbar sind und zu charge-transfer-Absorptionen Veranlassung geben (aus letzterem Grunde sind insbesondere Cadmiumsalze häufiger farbig). Zinksalze ZnX_2 und auch Cadmiumsalze CdX_2 weisen viele Ähnlichkeiten mit den ebenfalls farblosen und diamagnetischen Magnesiumsalzen MgX_2 auf (z. B. Bildung isomorpher Verbindungen). Zn^{2+} ist als Lewis-Säure jedoch deutlich weicher als Mg^{2+} und bildet sowohl mit harten Basen (z. B. O-Donoren) und mittelharten Basen (z. B. N-Donoren) als auch mit weichen Basen (z. B. Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}, CN^-) stabile Komplexe. Analoges gilt für Cd^{2+}. Es wirkt jedoch als Lewis-Säure etwas weicher als Zn^{2+}, was sich etwa darin zeigt, dass in $[Zn(NCS)_4]^{2-}$ die Rhodanid-Liganden N-gebunden, in $[Cd(SCN)_4]^{2-}$ aber S-gebunden vorliegen.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften der Zink- und Cadmiumionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Zinkgruppe S. 1545f und S. 1768 sowie Anm.[1].

[2] Alle Ionen mit d^{10}-Konfiguration (z. B. Zn^{2+}, Cd^{2+}; Cu^+, Ag^+) bilden bei 4 Liganden tetraedrische, bei 6 Liganden oktaedrische Komplexe, während Ionen mit d^9-Konfiguration (z. B. Cu^{2+}) bei 4 Liganden eine quadratisch-planare, bei 6 Liganden eine verzerrt-oktaedrische Anordnung ergeben (vgl. S. 1600, 1694).

1.2 Verbindungen des Zinks und Cadmiums

1.2.1 Zink(II)- und Cadmium(II)-Verbindungen (d^{10})

Wasserstoffverbindungen

Bei der Umsetzung von Lithium- oder Natriumhydrid LiH bzw. NaH mit Zinkbromid oder -iodid ZnX_2 in Tetrahydrofuran fällt Zinkdihydrid ZnH_2 als festes, farbloses binäres Hydrid aus (LiBr bzw. NaI bleibt in Lösung):

$$2\,MH + ZnX_2 \longrightarrow ZnH_2 + 2\,MX.$$

Das hochoxidable Hydrid zerfällt oberhalb von 90 °C – rasch bei 105 °C – in die Elemente. Wesentlich instabiler sind die homologen Verbindungen CdH_2 und HgH_2, die sich bereits unterhalb bzw. weit unterhalb 0 °C zersetzen (vgl. hierzu auch S. 301, 2067).

Auch durch Reaktion von Zinkdiiodid ZnI_2 mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ ist ZnH_2 in etherischer Lösung erhältlich ($ZnI_2 + 2\,LiAlH_4 \longrightarrow ZnH_2 + 2\,LiI + 2\,AlH_3$; analog soll sich CdH_2 bzw. HgH_2 aus CdI_2 bzw. HgI_2 bei sehr tiefen Temperaturen bilden). Setzt man Zinkate Li_nZnMe_{n+2} mit $LiAlH_4$ um, so entstehen, neben ZnH_2 die ternären Hydride $LiZnH_3$, Li_2ZnH_4 und Li_3ZnH_5 als farblose Pulver. Analog Berylliumwasserstoff BeH_2 ist schließlich durch Einwirkung von Diboran $(BH_3)_2$ auf Dialkylzink R_2Zn oder Zinkdialkoxide $Zn(OR)_2$ der Zinkwasserstoff in Form eines Boran-Addukts als Zinkboranat $Zn(BH_4)_2$ zugänglich (vgl. S. 1248):

$$ZnR_2 + 4\,BH_3 \longrightarrow Zn(BH_4)_2 + 2\,BH_2R.$$

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Gemäß Tab. 23.2 sind von Zink und Cadmium alle Zink- und Cadmiumdihalogenide MX_2 bekannt. Ihre Darstellung kann aus den Elementen, durch Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Zink bzw. Cadmium bei erhöhter Temperatur oder durch Auflösen der Metalle bzw. Metallcarbonate in den Halogenwasserstoffsäuren erfolgen. Die im letzteren Falle gebildeten Hydrate lassen sich u. a. durch Thionylchlorid in der Wärme entwässern. Wichtig ist insbesondere Zinkdichlorid $ZnCl_2$.

Eigenschaften. Unter den wasserfreien Salzen MX_2 lösen sich ZnF_2 und CdF_2 schlecht (1.62 bzw. 4.35 g pro 100 g H_2O bei 20 °C), die übrigen Dihalogenide gut in Wasser (ca. 400 g ZnX_2 bzw. 100 g CdX_2 in 100 g H_2O bei 20 °C; vgl. hierzu Magnesiumdihalogenide). Bis auf CdF_2 und CdI_2 bilden alle Dihalogenide Hydrate. $ZnCl_2$ kristallisiert aus wässeriger Lösung als Tetrahydrat $ZnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ aus (man kennt auch Hydrate $ZnCl_2 \cdot n\,H_2O$ mit $n = 1, 1.5, 2.5, 3$ sowie Ammoniakate wie $ZnCl_2(NH_3)_2$).Wässerige Lösungen von $ZnCl_2$ wirken schwach bis stark

Tab. 23.2 Halogenide, Oxide und Sulfide des Zinks sowie Cadmiums (2. Reihe: Smp./Sdp.)[a]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide[b]	Sulfide
Zn(II)	ZnF_2, farbl.	$ZnCl_2$, farbl.	$ZnBr_2$, farbl.	ZnI_2, farbl.	ZnO, farbl.	ZnS, farbl.[c]
	872/1500 °C	290/732 °C	394/650 °C	446/624 °C	Smp. 1975 °C	Sblp. 1180 °C
	$\Delta H_f = -765\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -415\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -329\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -208\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -349\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -206\,kJ\,mol^{-1}$
	Rutil, KZ 6	$ZnCl_2$-Str., KZ 4	$ZnCl_2$-Str.; KZ 4	$ZnCl_2$-Str., KZ 4	Wurtzit, KZ 4	Zinkblende, KZ 4
Cd(II)	CdF_2, farbl.	$CdCl_2$, farbl.	$CdBr_2$, hellgelb	CdI_2, farbl.	CdO, gelb	CdS, gelb
	1078/1748 °C	568/970 °C	570/863 °C	388/796 °C	Sblp. 1559 °C	Sblp. 1000 °C
	$\Delta H_f = -701\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -392\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -316\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -204\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -258\,kJ\,mol^{-1}$	$\Delta H_f = -162\,kJ\,mol^{-1}$
	Fluorit, KZ 8	$CdCl_2$-Str., KZ 6	CdI_2-Str., KZ 6	CdI_2-Str., KZ 6	NaCl-Str., KZ 6	ZnS-Str., KZ 4

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide und Tetrelide (vgl. S. 1761).
b Man kennt auch Peroxide.
c Zinkblende geht bei 1020 °C in Wurtzit über.

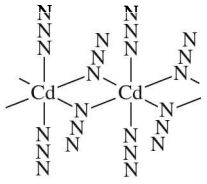
sauer (z. B. pH = 1 für $c = 6\,\mathrm{mol\,l^{-1}}$) und enthalten in verdünntem Zustande oktaedrisch gebaute $Zn(H_2O)_6^{2+}$-Ionen, in konzentrierter Form die Säure $[ZnCl_2(H_2O)_2]$ (vgl. $[AuCl_3(H_2O)]$ und $[PtCl_4(H_2O)_2]$) sowie tetraedrisch gebaute $ZnCl_4^{2-}$-Ionen. Konzentrierte $ZnCl_2$-Lösungen vermögen Stärke, Cellulose und Seide aufzulösen und lassen sich deshalb nicht durch Papier filtrieren. Mit Halogenid bilden die Dihalogenide »Halogenokomplexe« MX_3^- und MX_4^{2-}. Große Kationen wie $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ stabilisieren auch das trigonal-bipyramidal gebaute $CdCl_5^{3-}$-Ion.

Strukturen. Unter den wasserfreien Dihalogeniden kristallisieren ZnF_2 mit Rutil-, CdF_2 mit Fluorit-Struktur. Als Folge der Zunahme des Ionenradius in Richtung Zn^{2+}, Cd^{2+} erhöht sich in den Difluoriden somit die Koordinationszahl der Metallionen von 6 bei Zn^{2+} (oktaedrische Koordination) nach 8 bei Cd^{2+} (kubische Koordination). In analoger Weise wächst bei den verbleibenden Dihalogeniden MCl_2, MBr_2 und MI_2, die statt der salzartigen Raumstruktur weniger salzartige Schichtstrukturen einnehmen, die M^{2+}-Koordinationszahl von 4 bei Zn^{2+} auf 6 bei Cd^{2+}. Und zwar besetzen die Zn^{2+}- bzw. Cd^{2+}-Ionen jeweils tetraedrische bzw. oktaedrische Lücken jeder übernächsten Schicht hexagonal- oder kubisch-dichtest gepackter X^--Ionen (vgl. »$CdCl_2$-« und »CdI_2-Struktur«, S. 136). $ZnCl_2$ existiert auch in einer Raumstruktur (»α-$ZnCl_2$-Struktur«) mit Zn in $^1/_4$ der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Cl-Packung.

Verwendung. Mischungen von Zinkoxid und konzentrierter $ZnCl_2$-Lösung ergeben wie beim Magnesium (S. 1448) eine infolge Bildung von basischem Zinkchlorid Zn(OH)Cl erhärtende Masse, die man einst zu Zahnfüllungen verwandte. Da flüssiges $ZnCl_2$ viele Metalloxide zu lösen vermag, ist es in vielen metallurgischen Flussmitteln enthalten. So macht die beim Löten genutzte Mischung aus $ZnCl_2$ und NH_4Cl die Metalle blank, da sie die Metalloxid-Schicht entfernt: $ZnCl_2 + MO \longrightarrow M[ZnCl_2O]$. Weiterhin kann $ZnCl_2$ als Holzimprägnierungsmittel genutzt werden, da das Zn^{2+}-Ion ein Gift für Mikroorganismen ist und daher die Fäulnis des Holzes unterbindet (noch wirksamer ist für diesen Zweck das Elementhomologe $HgCl_2$). Schließlich dient $ZnCl_2$ in der Textilverarbeitung, z. B. um Textilien feuersicher zu machen.

Cyanide (S. 2084). Bei Zugabe von Cyanid zu Zn- bzw. Cd-Salzlösungen fällt farbloses Zinkdicyanid $Zn(CN)_2$ (anti-Cuprit-Struktur mit linearen Zn−C≡N−Zn-Gruppen und tetraedrisch koordiniertem Zn; Löslichkeit 0.5 mg pro 100 g Wasser bei 20 °C) und farbloses Cadmiumdicyanid $Cd(CN)_2$ aus (Struktur analog $Zn(CN)_2$; Löslichkeit 1.7 g pro 100 g Wasser bei 15 °C). In Mineralsäuren lösen sich die Cyanide unter HCN-Entwicklung und in Ammoniak unter Komplexbildung. In wässeriger KCN-Lösung entstehen das stabile farblose Tetracyanozinkat und -cadmat $K_2M(CN)_4$ (Stabilitätskonstanten ca. 10^{17}), aber offensichtlich keine Penta- oder Hexacyanokomplexe. Es lässt sich aber das Ion $Cd_2(CN)_7^{3-}$ (Bau: $(NC)_3Cd{-}C{\equiv}N{-}Cd(CN)_3$ mit tetraedrisch koordiniertem Cd-Ion) als farbloses Salz $[PPh_4]_3[Cd_2(CN)_7]$ isolieren. Die Tetracyanokomplexe spielen eine Rolle bei der elektrolytischen Abscheidung von Zink- oder Cadmiumüberzügen.

Azide (S. 2087). Als weitere Beispiele für Pseudohalogenide seien farbloses, zersetzliches Zinkdiazid $Zn(N_3)_2$ und farbloses, außerordentlich explosives Cadmiumdiazid $Cd(N_3)_2$ genannt, welche durch Komplexbildung mit Azidionen stabilisierbar sind. $M^I_2[Zn(N_3)_4]$ enthält hierbei isolierte Ionen $[Zn(N_3)_4]^{2-}$ mit tetraedrisch koordiniertem Zn^{2+}, $K_2Cd(N_3)_4$ anionische Ketten (Abb. 23.3a) aus $Cd(N_3)_6$-Oktaedern mit gemeinsamen gegenüberliegenden Kanten und $KCd(N_3)_3 \cdot H_2O$ (Abb. 23.3b) anionische Doppelketten (Abb. 23.3b) aus kantenverknüpften $Cd(N_3)_6$-Oktaedern (analog gebaut sind $RbCdCl_3$, NH_4CdCl_3 mit Cl in Abb. 23.3b anstelle von N_3).

(a) $[Cd(N_3)_4^{2-}]_x$ 

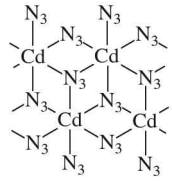
(b) $[Cd(N_3)_3^-]_x$ 

Abb. 23.3

Chalkogenverbindungen

Man kennt alle Chalkogenide MY des Zinks und Cadmiums. Sie haben mit Ausnahme des Cadmiumoxids (NaCl-Struktur) als »II/VI-Verbindungen« (S. 1403) Wurtzit- oder Zinkblende-Struktur (s. unten).

Sauerstoffverbindungen. Das praktisch wasserunlösliche Zinkoxid ZnO (Tab. 23.2 sowie S. 2088) kommt in der Natur als »Rotzinkerz« bzw. »Zinkit« vor (die rote Farbe geht auf Fe- oder Mn-Spuren zurück). Die technische Darstellung erfolgt in größerer Menge durch Verbrennen von Zinkdampf an der Luft, indem man Mischungen von oxidischem Zinkerz und Koks in einem Drehrohrofen bei Luftüberschuß der Flamme einer Kohlenstaubfeuerung entgegenschickt (»amerikanisches« Verfahren):

$$Zn + \frac{1}{2} O_2 \longrightarrow ZnO + 348.5\,kJ.$$

Die mit ZnO beladenen Reaktionsgase passieren eine Flugstaubkammer, in welcher sich das so genannte »Voroxid« absetzt, das in den Drehrohrofen zurückkehrt. Das gewonnene Produkt (»Zinkoxid«) besteht zu 90–95 % aus ZnO. Ein reineres Produkt (»Zinkweiß«) erhält man durch Verbrennen von dampfförmigem Reinzink (»französisches« Verfahren). Schließlich lässt sich »Zinkoxid« auch »naßchemisch« durch Fällung des Zinks aus gereinigten Zink-Salzlösungen als Hydroxid, basisches Carbonat oder Carbonat und anschließendem »Calcinieren« der Fällung erzeugen.

Strukturen. Beim Erhitzen nimmt das weiße Zinkoxid ZnO (Wurtzit-Struktur; Halbleiter mit einer Bandlücke von 3.2 eV) ohne Änderung der äußeren Struktur zunehmend eine gelbe Farbe an, die beim Abkühlen an der Luft wieder verschwindet (»Thermochromie«, S. 1774). Die Farbänderung ist auf eine geringfügige Abgabe von Sauerstoff unter Bildung des Oxids $Zn_{1+x}O$ (bei 800 °C: $Zn_{1+0.00007}O$) zurückzuführen. Die überzähligen Zinkatome des Defektoxids (n-Halbleiter) wandern dabei auf Zwischengitterplätze und bedingen die gelbe Stofffarbe durch Anregung der Zinkelektronen (vgl. S. 2088). Ferner lassen sich durch Erhitzen von ZnO mit Zinkdampf dotierte Kristalle $Zn_{1+x}O$ (x bis 0.03) erzeugen, deren Farben von gelb über grün und braun bis rot reichen. Außer sauerstoffarmem ZnO kennt man mit Zinkperoxid ZnO_2 (analog CdO_2) auch eine sauerstoffreiche Zn-Verbindung. Beim Glühen mit Cobaltoxid CoO geht ZnO in ein schön grünes Pulver (»Rinmans-Grün«) $ZnCo_2O_4$ mit Spinell-Struktur über.

Verwendung. Zinkoxid ZnO wurde unter dem Namen »Zinkweiß« (»Chinesischweiß«) als weiße Malerfarbe, die zum Unterschied von »Bleiweiß« $2\,PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ ungiftig, schwefelwasserstoff- und lichtbeständig ist, verwendet, ist aber heute weitestgehend vom besser deckenden (stärker lichtbrechenden) »Titanweiß« TiO_2 verdrängt. Man nutzt es heute hauptsächlich in der Gummiindustrie als Vulkanisationsaktivator. Weitere Anwendungsgebiete für ZnO: Zusatz zu Gläsern zur Erhöhung von deren chemischen Stabilität, Herstellung von Seifen (z. B. Zn-Stearat, -Palmitat für Farbtrockner, Kunststoffstabilisatoren, Fungizide), Erzeugung von Ferriten $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ (M = Mn, Ni; über den Zn-Gehalt lassen sich die magnetischen Eigenschaften des Ferrits steuern). Wegen der Fähigkeit, bei gewöhnlichen Temperaturen ultraviolettes Licht stark

zu absorbieren, kann ZnO als Zusatz von Sonnenschutz-Salben verwendet werden (vgl. S. 1683). Auch in anderen Salben (»Zinksalben«) und Pflastern (z. B.: »Leukoplast«) befindet sich ZnO als Bestandteil. Zinkperoxid ZnO_2 ist als Antiseptikum in vielen Kosmetika enthalten.

Beim Versetzen von Zinksalzlösungen mit Alkalilaugen fällt Zinkdihydroxid $Zn(OH)_2$ (6 Modifikationen) als weißer, gelatinöser Niederschlag aus, der sich sowohl in Säuren wie in Basen löst, also amphotere Eigenschaften hat. Im ersteren Fall bilden sich (sauer reagierende) Zinksalze $[Zn(H_2O)_6]X_2$, im letzteren (basisch reagierende) Hydroxozinkate $M_2[Zn(OH)_4]$ (bei geringeren OH^--Konzentrationen: $M[Zn(OH)_3(H_2O)]$):

$$Zn(OH)_2 + 2\,H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2\,H_2O; \quad Zn(OH)_2 + 2\,OH^- \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}.$$

In Ammoniak ist Zinkdihydroxid wie Kupferdihydroxid $Cu(OH)_2$ (S. 1702) unter Komplexsalzbildung $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ (in konz. NH_3-Lösungen: $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$) farblos löslich:

$$Zn(OH)_2 + 4\,NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2\,OH^-.$$

Beim Zusammenschmelzen von ZnO mit Alkali- bzw. Erdalkalimetalloxiden erhält man Zinkate wie etwa K_2ZnO_2 (enthält Ketten aus kantenverknüpften ZnO_4-Tetraedern), $SrZnO_2$ (enthält Schichten aus allseitig eckenverknüpften ZnO_4-Tetraedern) und $BaZnO_2$ (enthält eine dem Cristobalit ähnliche Raumstruktur aus eckenverknüpften ZnO_4-Tetraedern).

Analog ZnO entsteht Cadmiumoxid CdO (Tab. 23.2) beim Verbrennen von Cadmium an der Luft ($Cd + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CdO + 258\,kJ$), beim Rösten des Sulfids sowie beim Erhitzen des Hydroxids, Nitrats oder Carbonats als braunes, amorphes, leicht reduzierbares Pulver, das sich bei starkem Erhitzen in Sauerstoffatmosphäre in tiefrote, kubische Kristalle von NaCl-Struktur umwandelt und beim Erhitzen für sich seine Farbe bis fast nach Schwarz hin variiert (vgl. die analoge Farbänderung beim ZnO, oben, sowie S. 2088). Das (größere) Cd^{2+}-Ion (Cd^{2+}-Ionen in den (größeren) oktaedrischen Lücken der kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen) weist also im Oxidgitter zum Unterschied vom (kleineren) Zn^{2+}-Ion (Zn^{2+}-Ionen in der Hälfte der (kleineren) tetraedrischen Lücken der kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen) keine 4 : 4-, sondern eine 6 : 6-Koordination auf. Man verwendet CdO zur Herstellung dekorativer Gläser und Emaillen, in Nickel-Cadmium-Zellen (S. 2025) sowie als Katalysator für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Beim Versetzen von Cadmiumsalzlösungen mit Alkalilaugen bildet sich Cadmiumdihydroxid $Cd(OH)_2$ als weißer Niederschlag (kristallisiert: Brucit-Struktur, S. 1446). Es wirkt basischer als $Zn(OH)_2$ und ist in Säuren (Bildung von $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$) sowie in sehr starken Alkalilaugen (Bildung von $[Cd(OH)_4]^{2-}$) löslich. In Ammoniak löst es sich wie Zinkdihydroxid (s. oben) unter Komplexbildung: $Cd(OH)_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O \longrightarrow [Cd(NH_3)_4(H_2O)_2](OH)_2$ (in konzentrierten Ammoniaklösungen entstehen Hexaammin-Komplexkationen $[Cd(NH_3)_6]^{2+}$). Beim Zusammenschmelzen von CdO mit Metalloxiden erhält man Cadmate $BaCdO_2$ (ähnlich gebaut wie $BaZnO_2$) sowie $MCdO_2$ (M = Sn, Ti, Zr, Ce, Th; verzerrte Perowskitstruktur).

Zink- und Cadmiumsalze von Oxosäuren. Durch vorsichtiges oxidierendes Rösten von Zinkblende ($ZnS + 2\,O_2 \longrightarrow ZnSO_4$) oder durch Behandeln oxidischer Zinkerze mit Schwefelsäure ($ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$) lässt sich Zinksulfat $ZnSO_4$ gewinnen. Es kristallisiert aus Wasser in Form großer, farbloser Kristalle der Zusammensetzung $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O = [Zn(H_2O)_6]SO_4 \cdot H_2O$ als »Zinkvitriol« aus, welches mit anderen Vitriolen $MSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (M z. B. Mg, Fe) isomorph ist, mit Alkalisulfaten Doppelsulfate vom Typus $M_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (isomorph mit den entsprechenden Doppelsalzen des Magnesiums) bildet und sich vom Kupfervitriol $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ durch einen größeren Wassergehalt unterscheidet, da das Zink-Ion 6 Moleküle H_2O koordinativ bindet (auch gegenüber NH_3 kann Zn^{2+} die Koordinationszahl 6 betätigen). Die bakterientötende Wirkung des Zn^{2+}-Ions ermöglicht die Anwendung sehr verdünnter $ZnSO_4$-Lösungen (0.1–0.5 %) als Augenwasser bei Bindehautentzündungen (zum Teil im Gemisch mit Borwasser; S. 1290).

Andere wasserlösliche Zinksalze sind das Nitrat $Zn(NO_3)_2$, das Sulfit $ZnSO_3$, das Perchlorat $Zn(ClO_4)_2$ und das Acetat $Zn(OAc)_2$ (Ac = Acetylrest CH_3CO). Letzteres bildet bei der Destillation im Vakuum ein mit dem Oxoacetat des Berylliums (S. 1438) isomorphes »Oxoacetat« $Zn_4O(OAc)_6$. Beim Erhitzen auf 770 °C wird wasserfreies $ZnSO_4$ gemäß $ZnSO_4 \longrightarrow ZnO + SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ zersetzt. In analoger Weise zerfallen $ZnCO_3$ und $Zn(NO_3)_2$ bei 300 bzw. 140 °C: $ZnCO_3 \longrightarrow ZnO + CO_2$; $Zn(NO_3)_2 \longrightarrow ZnO + 2\,NO_2 + \frac{1}{2} O_2$. Dagegen ist das Diphosphat $Zn_2P_2O_7$ sehr stabil, weshalb man es zur gravimetrischen Bestimmung von Zn verwendet. Ähnlich wie von Zink existiert auch von Cadmium ein wasserlösliches Cadmiumsulfat $CdSO_4$, das als Vitriol $CdSO_4 \cdot 7\,H_2O$ aber auch als Hydrat der Zusammensetzung $3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$ isoliert werden kann. Darüber hinaus sind viele weitere Cadmiumsalze von Oxosäuren bekannt.

Feinkristalline Schichten aus Zinkphosphat $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (»Hopeit«) – zum Teil im Gemisch mit $Zn_2Fe(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (»Phosphophyllit«) – dienen als Korrosionsschutz und »Lackhaftgrund« für Haushaltsgeräte (Kühlschränke, Waschmaschinen) und Autokarosserien. Sie werden durch Behandlung der stählernen Werkstücke mit einer wässerigen Lösung von »Zinkdihydrogenphosphat« $Zn(H_2PO_4)_2$ gebildet (»Phosphatierung«).

Die Ausfällung von Hopeit auf dem Werkstück erfolgt hierbei durch Reduktion der im Gleichgewicht (23.4) gebildeten Protonen nach (23.5) mit dem Eisen des Werkstückes (»Beizreaktion«):

$$3\,Zn^{2+} + 2\,H_2PO_4^- + 4\,H_2O \rightleftharpoons Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4\,H_2O + 4\,H^+, \qquad (23.4)$$

$$2\,Fe + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{2+} + 2\,H_2. \qquad (23.5)$$

Die entstehenden Fe^{2+}-Ionen werden zum Teil durch Phosphoryllit-Bildung, zum Teil durch Reaktion mit zugesetzten Oxidationsmitteln wie Nitrit, Nitrat, Chlorat (Bildung von unlöslichem $Fe^{III}PO_4$) verbraucht (die Oxidationsmittel oxidieren zudem nach (23.5) gebildeten Wasserstoff zu Wasser). Für einfachen Korrosionsschutz ist nicht die besprochene »schichtbildende«, sondern nur eine »nichtschichtbildende« Phosphatierung durch Behandlung der Werkstücke mit einer Lösung von Alkalimetalldihydrogenphosphat MH_2PO_4 notwendig, wobei die Kationen der Korrosionsschutzschicht aus dem Werkstück stammen: $Fe + 2\,H_2PO_4^- \longrightarrow FePO_4 + HPO_4^{2-} + 1.5\,H_2$. Die aufgebrachten Schichten wirken – insbesondere in Verbindung mit Öl oder Metallseife – zugleich als »anorganisches Schmiermittel«, die gegebenenfalls die Reibung zwischen Werkzeug und Werkstück mindern. Gleichzeitig wird durch die Schichten eine Korrosion während der Bearbeitung des Werkstücks verhindert.

Das Zinksulfid ZnS (Tab. 23.2) kommt in der Natur als kubische Zinkblende (Sphalerit) und (weniger häufig) als hexagonaler Wurtzit vor (s. unten) und enthält als Mineral fast immer Fe und Cd als substitutionelle Verunreinigungen, daneben häufig seltenere Elemente wie In, Ga und Ge. Es fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinksalzlösungen als amorpher weißer Niederschlag ($L_{ZnS} = 1.1 \cdot 10^{-24}$) aus:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightleftharpoons ZnS + 2\,H^+.$$

sofern man die dabei entstehende freie Säure bindet. Bei längerem Stehen altert (vgl. S. 1111) der in Säuren leicht lösliche Niederschlag unter Bildung höherpolymerer Produkte, die sich in Säuren weniger leicht lösen und beim Erhitzen mit wässerigem H_2S unter Druck Zinkblende, beim Erhitzen mit gasförmigem H_2S Wurtzit ergeben.

Die Reinigung von ZnS kann durch endothermen Transport mit Iod im Temperaturgefälle 1000 → 900 °C erfolgen (vgl. S. 1657): $ZnS(f) + I_2(g) \rightleftharpoons ZnI_2(g) + \frac{1}{2} S_2(g)$. Der Transport wickelt sich hier gleichermaßen beim Einsatz eines stöchiometrichen Gemenges von Zink und Schwefel in Anwesenheit von Iod ab. Diese vorteilhafte transportunterstützte Synthese kristalliner Feststoffe aus den Elementen gelingt in vielen Fällen.

Gelbes Zinkselenid ZnSe (Smp. > 1100 °C) sowie rotes Zinktellurid ZnTe (Smp. 1239 °C, Halbleiter) werden aus den Elementen gewonnen. Beide Verbindungen zersetzen sich an feuchter Luft.

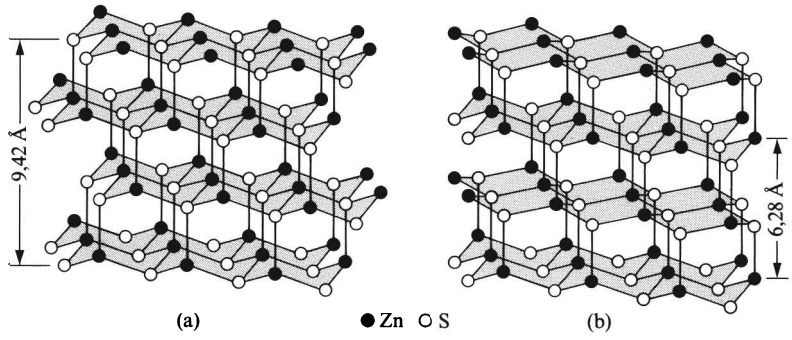


Abb. 23.4 Zinkblende- (a) und Wurtzit-Struktur (b) des Zinksulfids ZnS (Schraffur nur zur Strukturverdeutlichung).

Strukturen. Die kubische »Zinkblende-Struktur« bzw. hexagonale »Wurtzit-Struktur« leitet sich nach Abb. 23.4a bzw. b vom kubischen bzw. hexagonalen Diamantgitter ab (Abb. 15.2a bzw. b, S. 1003; abwechselnd Zn und S). Beide Strukturen unterscheiden sich lediglich in der gegenseitigen Orientierung der einzelnen ZnS_4- und SZn_4-Tetraeder. Man kann die Struktur der Zinkblende und des Wurtzits auch als eine kubisch- bzw. hexagonal-dichteste Kugelpackung von S^{2-}-Ionen beschreiben, in der jeweils die Hälfte aller tetraedrischen Lücken mit Zn^{2+}-Ionen besetzt ist. Man findet die »Zinkblende-Struktur« (Schichtenfolge A, B, C; A, B, C usw.) und die »Wurtzit-Struktur« (Schichtenfolge A, B; A, B usw.), von denen beim ZnS die erstere die Nieder-, die letztere die Hochtemperaturform ist:

$$\text{Zinkblende} \underset{}{\overset{1020\,^\circ\text{C}}{\rightleftharpoons}} \text{Wurtzit}$$

(ZnS-Abstände in beiden Fällen 2.35 Å), auch bei vielen anderen Verbindungen, insbesondere bei Verbindungen von Elementpaaren, deren eines Glied im Periodensystem um ebensoviele Gruppen vor den Elementen C, Si, Ge, Sn (IV. Gruppe) steht wie das zweite dahinter, sodass die Summe der Außenelektronen beider Bindungspartner gleich 8 wie bei zwei C-Atomen des Diamants ist (z. B. CuCl, CuBr, CuI, AgI; BeO, BeS, BeSe, BeTe, MgTe, ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe; BN, AlN, AlP, GaN, GaP, GaAs, InSb; vgl. I/VII-, II/VI-, III/V-Verbindungen, S. 1403).

Ersetzt man in der Zinkblende die Zinkatome hälftig durch Cu und hälftig durch Fe, so kommt man zum Kupferkies $CuFeS_2$; ersetzt man in diesem Kupferkies die Hälfte der Eisenatome durch Sn, so erhält man den Zinnkies Cu_2FeSnS_4. Auch in diesen Fällen liegen also Kugelpackungen von S-Ionen vor, in deren Lücken in diesem Falle Cu-, Fe- bzw. Sn-Ionen eingebaut sind.

Verwendung. Kristallisiertes Zinksulfid ZnS, welches Spuren von Kupfer oder Silber ($\sim 0.01\,\%$) enthält, hat wie die Sulfide der Erdalkalimetalle (S. 1463) die Fähigkeit, nach Belichtung im Dunkeln weiterzuleuchten. Diese Lumineszenz-Erscheinung (»Phosphoreszenz«) tritt auch beim Bestrahlen mit unsichtbaren Strahlen (ultraviolettes Licht, Röntgenstrahlen, Kathodenstrahlen, radioaktive Strahlen) auf. Daher benutzt man aktivierte Zinkblende (»Sidot'sche Blende«, benannt nach dem Entdecker T. Sidot) in dünner Schicht auf Plexiglas oder anderem durchsichtigem Material als Leuchtschirm zum Sichtbarmachen von Röntgenstrahlen und radioaktiven Zerfallsprodukten (S. 2232, 2241). Im Gemisch mit $BaSO_4$ dient ZnS als weiße Malerfarbe (»Lithopone«, S. 1473). Wegen seiner Ungiftigkeit kann es als Pigment zum Anfärben von Kinderspielzeug genutzt werden.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in alkalische oder mäßig saure Cadmiumsalzlösungen fällt Cadmiumsulfid CdS (Tab. 23.2) als schön gelber, amorpher Niederschlag aus ($L_{CdS} = 1.0 \cdot 10^{-28}$). Es kommt in der Natur sowohl mit Zinkblende- als auch Wurtzit-Struktur vor und dient in der Malerei unter dem Namen »Cadmiumgelb« als sehr dauerhafte gelbe

Farbe. Die auf gelbem CdS bzw. auf CdS-Mischphasen (+ ZnS: grünlich-gelb; + HgS oder CdSe: orange bis bordeaux-farben) basierenden, praktisch unlöslichen und deshalb wenig giftigen Cd-Pigmente gehören zu den thermostabilsten und brillantesten anorganischen Buntpigmenten. Sie werden zum Einfärben von Kunststoffen mit hoher Verarbeitungstemperatur (Polystyrol, -ethylen, -propylen usw.), von Lacken und von Gläsern genutzt. Dunkelrotes, wasserunlösliches, sehr giftiges Cadmiumselenid CdSe (Smp. 1350 °C) wird als »Cadmiumpigment« (meist gemischt mit CdS) sowie in Photozellen und Gleichrichtern als Halbleiter verwendet. Dunkelbraunes, nur in HNO_3 lösliches, gesundheitsschädliches Cadmiumtellurid CdTe dient ebenfalls als »Cadmiumpigment« und wird in der Halbleitertechnik zum Herstellen von Leuchtstoffen verwendet.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Aus der Klasse der Pentelide seien die Nitride Zn_3N_2/Cd_3N_2 (grau/schwarz; hydrolyse- und luftlabil; thermisch beständig bis ca. 600 °C; vgl. S. 747), die Azide $Zn(N_3)_2$/$Cd(N_3)_2$ (farblos, bilden Azidokomplexe $[M(N_3)_4]^{2-}$, vgl. S. 1756) sowie die Phosphide M_3P_2 (dunkelgrau; wasserlöslich, giftig; Smp. > 420/ca. 700 °C; gewinnbar aus den Elementen; man kennt auch M_7P_{10}, Cd_6P_7, MP_2, MP_4, Arsenide; vgl. S. 861, 948) genannt. Man nutzt Zn_3N_2 in Keramiken, Zn_3P_2 in photoelektrischen Solarzellen und als Rodentizid zur Bekämpfung von Nagetieren – insbesondere Ratten, Mäusen – (von lat. rodere = nagen, ... cida = ... töten). Rotbraune Nitridozinkate $M^{II}{}_2ZnN_2$ (M^{II} = Ca, Sr, Ba) bilden sich aus den Elementen (als N-Lieferant kann NaN_3 genutzt werden). Sie enthalten das mit CO_2 valenzisoelektronische Anion $[ZnN_2]^{4-} \mathrel{\widehat{=}} [N{=}Zn{=}N]^{4-}$. Darüber hinaus entsteht schwarzes LiZnN durch Erhitzen von Li_3N und Zn_3N_2 auf 400 °C im NH_3-Strom. Das Nitridozinkat baut sich aus ZnN_4-Tetraedern auf, die über gemeinsame N-Atome zu einer Zinkblende-Raumstruktur verknüpft sind (jedes N-Atom gehört 4 ZnN_4-Tetraedern an; Li besetzt tetraedrische Lücken im ZnN-Teilgitter); LiZnN kommt somit CaF_2-Struktur zu (geordnete Besetzung der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten N-Atompackung mit Zn und Li; Näheres S. 2098). Beispiele für Tetrelide sind die Carbide ZnC_2/CdC_2 (Salze des Acetylens; S. 1021). Die Tendenz zur Bildung von Trieliden ist im Falle von Zn und Cd offensichtlich nicht sehr groß.

Man kennt des weiteren viele Zn- sowie Cd-Verbindungen mit stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. Ammin-Komplexe sowie Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums, S. 1758, 1762).

Zink in der Biosphäre

Zn-haltigen Enzymen kommt eine große biochemische Bedeutung für Organismen zu (vgl. hierzu Physiologisches). So katalysiert etwa die »Carboxypeptidase A« (Molmasse rund 34000), welche ein tetraedrisch von zwei Histidin-N-Atomen, einem Glutamat-O-Atom und dem O-Atom eines H_2O-Moleküls koordiniertes Zn^{2+}-Ion aufweist, die Hydrolyse endständiger Peptidbindungen im Zuge der Verdauung von Proteinen (S. 1058): $\cdot\cdot NH{-}CHR'{-}CO{-}NH{-}CHR{-}CO_2^- + H_2O \longrightarrow \cdot\cdot NH{-}CHR'{-}CO_2^- + NH_3^+{-}CHR'{-}CO_2^-$. Der erste Schritt der Katalyse besteht wohl in einer Koordination von Zn^{2+} an die Carbonylgruppe $\rangle C{=}O$, wodurch der H_2O-Angriff am C-Atom dieser Gruppe erleichtert wird. Die »Caboanhydrase« (Molmasse rund 30000), welche tetraedrisch von Histidin-N-Atomen und einem Wasser-O-Atom koordiniertes Zn-Atom enthält, beschleunigt den Prozess: $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$ um den Faktor von rund 1 Million (in den roten Blutkörperchen wird die CO_2-Hydratation, in der Lunge die CO_2-Dehydratation katalysiert). Der erste Schritt der Katalyse besteht wohl in einer Deprotonierung des Zn^{2+}-gebundenen Wassers, worauf CO_2 rasch die Zn-gebundene OH^--Gruppe addiert: $CO_2 + OH^- \rightleftharpoons HCO_3^-$. Weitere Zn-haltige Enzyme sind »Superoxid-Dismutasen« »Malat«-, »Glutamat«- und »Alkohol-Dehydrogenasen«, »Phosphatasen«. Andere Enzyme wie die »Oxidoreduktasen« oder die für die Nucleinsäure-

synthese benötigten »Polymerasen« werden durch Zn^{2+} aktiviert. Wichtig sind ferner die so genannten »Zink-Finger-Proteine« (enthalten 9 oder 10, jeweils an 4 Aminosäuren koordinierte Zn^{2+}-Ionen), welche den ordnungsgemäßen Transfer des genetischen Materials im Zuge der Replikation der DNA (S. 1058) gewährleisten.

1.2.2 Zink(I)- und Cadmium(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$)

Zink(I)-Verbindungen. Zink zeigt in Gegenwart von Zinkchlorid bei 285–350 °C eine erhöhte Flüchtigkeit, die gemäß $Zn + ZnCl_2 \longrightarrow Zn_2Cl_2$ auf die Existenz eines Zink(I)-chlorids Zn_2Cl_2 (vgl. Hg_2Cl_2, S. 1770) hinweist, welches allerdings bei Raumtemperatur wieder in die Ausgangsstoffe Zn und $ZnCl_2$ disproportioniert. Bei der Umsetzung von Zn mit einer $ZnCl_2$-Schmelze bei 500–700 °C erhält man nach dem Abschrecken ein gelbes, diamagnetisches Glas, das nach Raman- und anderen Spektren Zn_2^{2+} in Form von Zn_2Cl_2 enthält. Eine isolierbare Zn(I)-Verbindung stellt Cp*Zn–ZnCp* dar (Cp* = C_5Me_5; vgl. S. 1763). – Cadmium(I)-Verbindungen. Als Beispiel für die selten auftretende Einwertigkeit des Cadmiums sei die diamagnetische Verbindung $Cd_2[AlCl_4]_2$ angeführt, die sich beim Auflösen von Cd in geschmolzenem $CdCl_2$ ($Cd + CdCl_2 \longrightarrow Cd_2Cl_2$) und Zugabe von $AlCl_3$ ($Cd_2Cl_2 + 2\,AlCl_3 \longrightarrow Cd_2(AlCl_4)_2$ bildet und deren Cd_2^{2+}-Ion in Wasser sofort zu Cd und Cd^{2+} disproportioniert. Beim schwereren Homologen, dem Quecksilber, beobachtet man diese Einwertigkeit in Form von Hg_2X_2-Verbindungen weit häufiger (vgl. S. 1768). – Niedrigwertige Zn- und Cd-Verbindungen liegen auch in den Alkali- und Erdalkalimetall-Zink- und -Cadmium-Verbindungen M_mZn_n und M_mCd_n vor (vgl. niedrigwertige Hg-Verbindungen, S. 1777), in welchen Zn und Cd formal Oxidationsstufen < 0 zukommen.

1.2.3 Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums

i **Geschichtliches.** Edward Frankland entdeckte die flüssigen Zinkdialkyle $ZnMe_2$ und $ZnEt_2$ im Jahre 1849 beim Versuch, aus Alkyliodiden mithilfe von Zink die Radikale Me· und Et· in Freiheit zu setzen, nachdem bereits zuvor »halbmetallorganische Verbindungen« mit σ-Arsen-Kohlenstoff-Bindungen ($Me_2AsOAsMe_2$: L. C. Cadet 1760; $Me_2AsAsMe_2$, Me_2AsX: R. W. Bunsen 1840) und »metallorganische Verbindungen« mit π-Platin-Kohlenstoff-Bindungen ($(C_2H_4)PtCl_3^-$: W. C. Zeise 1827) dargestellt worden waren.

Die zinkorganischen Verbindungen sind deshalb von historischer Bedeutung, weil sie die ersten überhaupt dargestellten »metallorganischen Verbindungen« mit σ-Metall-Kohlenstoff-Bindung waren (vgl. Geschichtliches). Sie wurden für synthetische Zwecke zwar weitgehend von den ein halbes Jahrhundert später (um 1900) entdeckten Grignard-Verbindungen (S. 1450) verdrängt, sind aber wegen ihres schonenden Reaktionsverhaltens gegenüber bestimmten organischen funktionellen Gruppen (s. unten) auch heute noch für selektive Alkylierungen und Arylierungen von Interesse. Cadmiumorganische Verbindungen wirken hierbei chemisch noch schonender.

Darstellung. Analog den magnesiumorganischen Verbindungen RMgX und MgR_2 (S. 1450) gewinnt man die Organylzinkhalogenide RZnX durch Einwirkung von Organylhalogeniden RX (R insbesondere Alkyl; X insbesondere I, aber auch Br) in Kohlenwasserstoffen unter Inertatmosphäre (N_2, CO_2) auf mit Kupfer aktiviertes Zink (»Direktverfahren«) und anschließend aus RZnX durch thermische »Dismutation« Zinkdiorganyle ZnR_2 (die Methode ist zur RCdX- und R_2Cd-Gewinnung weniger geeignet). Darüber hinaus entstehen sowohl ZnR_2 als auch Cadmiumdiorganyle CdR_2 einerseits durch »Metathese« aus Zink- bzw. Cadmiumdihalogeniden MX_2 und Lithiumorganylen LiR oder Grignard-Verbindungen RMgX, andererseits

durch »Transmetallierung« aus Zink bzw. Cadmium und Quecksilberdiorganylen HgR_2:

$$Zn \xrightarrow[\text{Direktverfahren}]{+\ RX} RZnX \xrightarrow[\text{Dismutation}]{x\,2;\ -\ ZnX_2} ZnR_2;$$

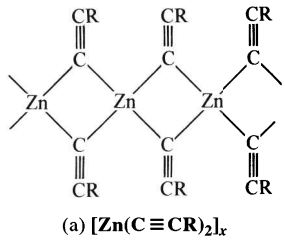
$$MX_2 \xrightarrow[\text{Metathese}]{+\ 2\,LiR;\ -\ 2\,LiX} MR_2 \xleftarrow[\text{Transmetallierung}]{+\ HgR_2;\ -\ Hg} M.$$

Eigenschaften. Die Zink- sowie Cadmiumdiorganyle stellen farblose, in organischen Medien gut lösliche unpolare Flüssigkeiten oder niedrigschmelzende Feststoffe dar, z. B.:

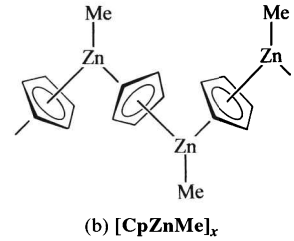
»Dimethylzink«	$ZnMe_2$	Smp./Sdp.	−29/46 °C	»Dimethylcadmium«	$CdMe_2$	Smp./Sdp.	−4.5/106 °C
»Diethylzink«	$ZnEt_2$	Smp./Sdp.	−28/114 °C	»Diethylcadmium«	$CdEt_2$	Smp.	−21 °C
»Diphenylzink«	$ZnPh_2$	Smp./Sdp.	107/280 °C	»Diphenylcadmium«	$CdPh_2$	Smp.	174 °C

Die Zinkorganyle sind vergleichsweise thermostabil und lichtbeständig, entzünden sich an der Luft zum Teil von selbst und reagieren mit Wasser stürmisch, die Cadmiumdiorganyle sind weniger temperaturbeständig als ihre Zinkanaloga, zersetzen sich am Licht, entzünden sich an Luft normalerweise nicht, reagieren aber mit Wasser. Mit Donoren D wie Ethern, Aminen, Organylanionen bilden die Diorganyle Komplexe des Typus R_2MD und R_2MD_2. Die »Tetraorganylcadmiate« CdR_4^{2-} sind hierbei instabiler als die »Tetraorganylzinkate« ZnR_4^{2-}.

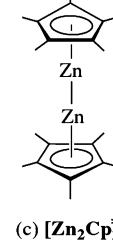
Strukturen. Anders als die Magnesiumdiorganyle MgR_2 treten die weniger Lewis-aciden Zinkdiorganyle ZnR_2 und noch weniger Lewis-aciden Cadmiumdiorganyle CdR_2 (R = Alkyl, Aryl) stets monomer mit linearem Molekülbau R−M−R auf. Polymeren Bau weisen demgegenüber Acetylide $Zn(C{\equiv}CR)_2$ auf (Abb. 23.5a). Entsprechendes gilt für das Cyclopentadienid CpZnMe (Abb. 23.5b), in welchem der Cyclopentadienylrest pentahapto (η^5) an Zink geknüpft ist. In $ZnCp_2$ ist ein Cp-Rest π-, der andere σ-gebunden (monomer in der Gasphase und Lösung, polymer analog (Abb. 23.5b) in fester Phase. In diesem Zusammenhang sei das durch Reaktion von $ZnCp^*_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) mit $ZnEt_2$ bei −10 °C in Et_2O gewinnbare Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zink $ZnCp^*_2$ (Abb. 23.5c) mit formal einwertigem (aber ebenfalls »zweibindigem«) Zink erwähnt (erste isolierte Zn(I)-Verbindung).



(a) $[Zn(C{\equiv}CR)_2]_x$



(b) $[CpZnMe]_x$



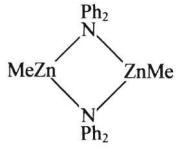
(c) $[Zn_2Cp^*_2]$

Abb. 23.5

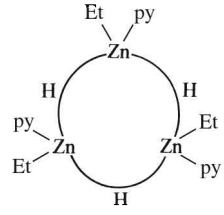
Die Donoraddukte R_2MD wie $Me_2Zn(OMe_2)$ weisen trigonal-planaren, die Donoraddukte R_2MD_2 wie $Bu_2Zn(Me_2NCH_2CH_2NMe_2)$ oder $ZnMe_4^{2-}$ tetraedrischen Bau auf.

Reaktivität. Zinkdiorganyle werden anstelle von Lithium- und Magnesiumorganylen eingesetzt, wenn unter relativ milden und nichtbasischen Bedingungen organyliert werden soll (z. B. $NbCl_5 + ZnMe_2 \longrightarrow Me_2NbCl_3 + ZnCl_2$), die noch milder wirkenden Cadmiumdiorganyle, wenn Carbonsäurechloride in Ketone überführt werden sollen ($2\,R'COCl + CdR_2 \longrightarrow 2\,R'COR + CdCl_2$; Cadmiumorganyle addieren sich anders als Magnesiumorganyle nicht an >C=O und verwandte Gruppen). Eine wichtige Rolle spielen wegen ihrer vergleichsweise hohen Stabilität darüber hinaus Organozinkcarbenoide wie ICH_2ZnI (aus $CH_2I_2 + Zn$) als Überträger von Carbenen auf organische Doppelbindungssysteme (Bildung von Cyclopropanen).

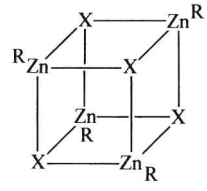
Derivate. Die durch Reaktion der Zink- bzw. Cadmiumdiorganyle R_2M mit ZnH_2, $ZnCl_2$, HOR oder HNR_2 gemäß $MR_2 + MX_2 \longrightarrow 2\,RMX$ bzw. $MR_2 + HX \longrightarrow RMX + RH$ zugänglichen Hydride RZnH, Halogenide RMHal, Alkoxide RMOR, Amide $RMNR_2$ sind in der Regel über MXM-Brücken assoziiert und bilden z. B. Dimere (Abb. 23.6d), Trimere (Abb. 23.6e), Tetramere (Abb. 23.6f) oder Polymere.



(d) **[MeZnNPh$_2$]$_2$**



(e) **[EtZnH·py]$_3$**



(f) **[RZnHal]$_4$, [RZnOR]$_4$**

Abb. 23.6

2 Das Quecksilber

Geschichtliches. Elementares Quecksilber war bereits den alten Ägyptern (als Cu- und Sn-Amalgam) bekannt, die alten Griechen und Römer verstanden bereits Hg aus HgO zu gewinnen). Das Symbol Hg für das Quecksilber leitet sich ab vom griechischen Namen Hydrargyrum = Wassersilber (flüssiges Silber): hydor (griech.) = Wasser, argyros (griech.) = Silber. Der deutsche Name Quecksilber (quick = beweglich) besagt dasselbe. Die im Englischen und Französischen gebräuchlichen Namen mercury und mercure für Quecksilber gehen zurück auf die Alchemistenzeit, in der man die Metalle mit den Planeten und der Mythologie verknüpfte und dem Quecksilber das Symbol des »beweglichen« Handelsgottes Merkur gab.

Physiologisches (vgl. [5]). Quecksilber und Quecksilberverbindungen sind für Lebewesen nicht essentiell (der Mensch enthält normalerweise kein Quecksilber, s. unten), aber stark toxisch. Und zwar wirken Quecksilberdämpfe (MAK-Wert = 0.1 mg m^{-3}) viel giftiger als flüssiges Quecksilber, lösliche Quecksilber-Verbindungen viel giftiger als unlösliche (bei vergleichbarer Löslichkeit wächst die Giftigkeit in Richtung anorganischer Hg(I)-, anorganischer Hg(II)-, organischer Hg(II)-Verbindungen; MAK-Wert in letzterem Falle = 0.01 mg m^{-3}, ber. auf Hg). Akute Quecksilbervergiftungen geben sich in leichtem Bluten des Zahnfleischs, einem dunklen Saum von HgS im Zahnfleisch, Kopfschmerzen und Verdauungsstörungen, chronische Quecksilbervergiftungen anfangs durch ein feines Zittern der Hände (»Quecksilber-Zittern«), schwere Magen- und Darmkoliken, Nierenversagen, Gedächtnisschwäche, später durch schwerste Schädigungen des zentralen Nervensystems und Verblödung sowie schließlich durch den Tod zu erkennen. Quecksilber sollte daher stets in geschlossenen Behältern aufbewahrt und nur in gut belüfteten Räumen gehandhabt werden, zumal Quecksilber nur sehr langsam im Harn ausgeschieden wird ($\tau_{1/2}$ = 80–100 Tage). Als Mittel (»Antidot«) gegen Hg-Vergiftungen können Tierkohle (bindet Hg-Salze), Penicillamin (= 2-Amino-3-methyl-3-thiobuttersäure) oder Dimercaprol verabreicht werden. Mit der Giftwirkung des Quecksilbers ist naturgemäß auch eine Heilwirkung verbunden. Daher wurden Hg und Hg-Verbindungen seit T. Paracelsus vielfach in der Medizin angewandt. Feinverteiltes Hg war z. B. in der »grauen Salbe« enthalten, die bei Hautkrankheiten sowie als Spezifikum gegen Syphilis Anwendung fand. Gelbes HgO war Bestandteil einer »gelben Salbe«, die man bei der Entzündung der Augenlidränder benutzte. Die bei Hautaffektionen und in der Augenheilkunde verwendete »Quecksilberpräcipitatsalbe« enthielt $Hg(NH_2)Cl$ als wirksame Komponente. Hg_2Cl_2 diente als Abführmittel ($HgCl_2$ lässt sich wegen seiner Giftigkeit nur äußerlich als Antiseptikum anwenden). Heute spielen Hg und Hg-Verbindungen in der Medizin kaum noch eine Rolle. Besondere Bedeutung im biogeochemischen Kreislauf von Quecksilber, dessen Vorhandensein in der Umwelt zur Hälfte teils natürliche Ursachen (z. B. Vulkanismus, Gesteinsverwitterung), zur Hälfte anthropogene Ursachen hat (Gewinnung von Hg, Chloralkalielektrolyse, Fungizide,

Verbrennung fossiler Brennstoffe), kommt der biologischen Methylierung von Hg(II)-Salzen zu löslichen $MeHg^+$-Salzen durch Mikroorganismen zu (vgl. S. 1781). Letztere Salze gelangen über die Nahrungskette (Meerestiere vermögen MeHgX gut zu speichern) in die menschliche Blutbahn, wo sich $MeHg^+$ an Zentren mit freien SH-Gruppen bindet und dadurch die Wirkung vieler Enzyme blockiert (möglicherweise erfolgt zudem Reaktion mit den N-Atomen von Uracil und Thymin der Gene, da MeHgX auch mutagen wirkt). Zu spektakulären Fällen chronischer Hg-Vergiftungen kam es insbesondere in Japan (Minamata, Niigata) als Folge des Einleitens von Hg-haltigen Industrieabwässern ins Meer und Verzehrens dadurch »verseuchter« Meeresfische und im Irak als Folge des Verzehrens von mit Ethylquecksilber-*p*-toluol-sulfonanilid gebeiztem Weizen. Auch andere Lebewesen werden naturgemäß durch aufgenommene MeHgX-Salze geschädigt (z. B. hemmt $MeHg^+$ bereits in äußerst geringen Konzentrationen die Photosynthese in Phytoplankton).

2.1 Das Element Quecksilber

Vorkommen

Das Quecksilber kommt in der Natur hauptsächlich gebunden in Form von Sulfiden als »Zinnober« HgS und als »Levingstonit« $Hg[Sb_4S_7]$ (= »$HgS \cdot 2\,Sb_2S_3$«), seltener gediegen in Tröpfchen – eingeschlossen in Gesteinen – vor. Die europäischen Hauptfundorte sind Almadén (Spanien), Idria (Krain) und der Bezirk von Monte Amiata (Toscana). In Deutschland findet sich etwas Quecksilber in der Rheinpfalz.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Quecksilber besteht aus den 7 Isotopen $^{196}_{80}Hg$ (0.2 %), $^{198}_{80}Hg$ (10.1 %), $^{199}_{80}Hg$ (17.0 %; für NMR), $^{200}_{80}Hg$ (23.1 %), $^{201}_{80}Hg$ (13.2 %; für NMR), $^{202}_{80}Hg$ (29.6 %) und $^{204}_{80}Hg$ (6.8 %). Die künstlichen Nuklide $^{197}_{80}Hg$ (Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 65$ Stunden) und $^{203}_{80}Hg$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 46.59$ Tage) werden für Tracerexperimente und in der Medizin genutzt.

Darstellung

Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung von Quecksiber dient fast immer der Zinnober. Die zinnoberhaltigen Erze werden in Schachtöfen (großstückige Erze) oder in Schüttröstöfen (feinere Erzsorten) bei Luftzutritt erhitzt, wobei das entstehende Quecksilber zusammen mit dem gleichzeitig gebildeten Schwefeldioxid dampfförmig entweicht:

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2.$$

Die Quecksilberdämpfe werden dann in wassergekühlten Röhrenkondensatoren aus glasiertem Steinzeug kondensiert, wobei sich das flüssige Quecksilber in mit Wasser gefüllten, zementgefütterten Eisenkästen sammelt. Das auf diese Weise bei der Destillation gewonnene Quecksilber, das in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel kommt, ist sehr rein und bedarf keiner Raffination mehr. Beim weniger edlen Zink und Cadmium führt die Röstung zu den Oxiden ZnO und CdO (vgl. S. 1757 und S. 1758). Beim edleren Quecksilber ist das Oxid (das bereits oberhalb 400 °C zerfällt, S. 14) bei der Rösttemperatur nicht beständig.

Ein Teil des Quecksilberdampfes kondensiert sich nicht zu flüssigem Metall, sondern zu einem aus Quecksilber, Quecksilbersalzen, Flugstaub, Ruß und Teer bestehenden Staub (»Stupp«). Dieser – zu etwa 80 % aus Quecksilber bestehende – Stupp wird durch eine eiserne Presse (»Stupp-Presse«) gepresst, wobei 80 % des Quecksilbergehaltes in einen Sammelbehälter ausfließen. Der Stupprückstand wird wieder den Röstöfen zugeführt.

Unreines Quecksilber wird zweckmäßig in der Weise gereinigt, dass man es durch ein mit 20 %-iger Salpetersäure gefülltes, senkrecht gestelltes, langes Glasrohr hindurchtropfen lässt, wobei die Salpetersäure die verunreinigenden Metalle herauslöst, und es dann nach dem Waschen und Trocknen im Vakuum destilliert.

Physikalische Eigenschaften

Quecksilber ist das einzige bei Raumtemperatur flüssige Metall (Ga bzw. Cs schmelzen bei 29.78 bzw. 28.45 °C). Es erstarrt bei −38.84 °C und siedet bei 356.6 °C unter Bildung eines einatomigen Dampfes, in welchem sich allerdings Spuren diatomarer Spezies Hg_2 nachweisen lassen. Wegen seiner hohen Dichte (13.595 bzw. 13.534 g cm^{-3} bei 0° bzw. 25 °C) dient das silberglänzende Metall zum Füllen von Barometern und Manometern (eine Hg-Säule von 76 cm hält dem normalen Luftdruck das Gleichgewicht; die im Vergleich zu Zn und Cd fast doppelt so hohe Dichte von Hg beruht auf der Lanthanoid-Kontraktion, s. dort). Die elektrische Leitfähigkeit ist verhältnismäßig gering[3].

Der Dampfdruck des Quecksilbers beträgt bei Zimmertemperatur nur 0.0013 mbar. Immerhin enthält aber eine mit Hg-Dampf gesättigte Luft hiernach rund 15 mg Hg je m^3. Da die Quecksilberdämpfe sehr giftig sind, genügen die in schlechtgelüfteten chemischen und physikalischen Laboratorien aus verspritztem Quecksilber in die Luft gelangenden Quecksilberdampfmengen vielfach zur Hervorrufung chronischer Quecksilbervergiftungen (s. unten).

Durch elektrische Entladungen wird der Quecksilberdampf zu intensivem Leuchten angeregt, wobei er ein an ultravioletten Strahlen reiches Licht ausstrahlt, das bei Umhüllung des Lichtbogens mit Quarz- oder Uviolglas (gewöhnliches Glas absorbiert ultraviolettes Licht) großenteils nach außen austreten kann. Derartige »Quecksilberlampen« dienen als Lichtquellen in der Reproduktionstechnik sowie zur Auslösung photochemischer Reaktionen und zu Heilzwecken (»künstliche Höhensonne«). Das geisterbleiche Aussehen von Menschen im Quecksilberbogenlicht beruht darauf, dass Quecksilber im sichtbaren Bereich nur gelbe, grüne und blaue, aber keine roten Linien ausstrahlt (vgl. S. 462).

Struktur. Die Hg-Atome in festem Quecksilber sind wie die Zn- und Cd-Atome in festem Zink und Cadmium verzerrt-dichtest-gepackt, doch bildet Hg – anders als Zn und Cd (S. 1751) – eine Art kubisch-dichtester Kugelpackung, die in Richtung der Gitterachsen senkrecht zu den Kugelschichten gestaucht ist (gestauchtes Kuboktaeder; die Abstände von Hg zu den 6 äquatorialen/6 axialen Hg-Atomen betragen 3.465/2.993 Å). Neben dieser rhomboedrischen Modifikation (α-Hg) existiert unterhalb 79 K (−194 °C) noch eine tetragonale (β-Hg), die allerdings – kinetisch bedingt – nur bei Anwendung hoher Drücke (> 4 kbar) entsteht. Die Hg-Atome bilden in β-Hg eine innenzentrierte tetragonale Kristallstruktur aus (die Abstände von Hg zu den 8 Hg-Atomen der tetragonalen Zelle betragen 3.158 Å, zum Hg im Zentrum der darüber und darunter liegenden Zelle 2.825 Å; $KZ_{\alpha\text{-Hg}} = 6 + 6$ und $KZ_{\beta\text{-Hg}} = 2 + 8$).

Chemische Eigenschaften

Reines, silberglänzendes Quecksilber verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, während sich unreines Quecksilber an der Luft mit einem Oxidhäutchen überzieht. Die durch die Oxidhaut bewirkte Veränderung der Oberflächenspannung des Quecksilbers hat z. B. zur Folge, dass Hg (das in reinem Zustande beim Schütteln in einem Glasgefäß die Wandungen nicht benetzt) nach dem Überleiten von Ozon (Bildung eines Oxidhäutchens) beim Schwenken des Gefäßes an der Glaswand unter Ausbildung eines silberglänzenden Hg-Spiegels haftet. Oberhalb von 300 °C vereinigt sich Quecksilber mit Sauerstoff zum Oxid HgO, das bei noch stärkerem Erhitzen (oberhalb von 400 °C) wieder in die Elemente zu zerfallen beginnt (S. 14). Mit Halogenen und mit Schwefel verbindet sich Quecksilber leicht, mit Phosphor, Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff nicht. In Wasser und Salzlösungen löst sich Quecksilber in Gegenwart von Luft spurenweise. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es praktisch nicht, von verdünnter Salpetersäure ohne H_2-Entwicklung langsam angegriffen (vgl. S. 245f, 833).

---

[3] Der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 mm^2 Querschnitt und 106.300 cm Länge bei 0 °C (entsprechend 14.4521 g Hg) stellt die Einheit des elektrischen Widerstandes (»1 Ohm«) dar (Kehrwert: »1 Siemens« als Einheit der elektrischen Leitfähigkeit), benannt nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm (1787–1854).

Viele Metalle lösen sich in Quecksilber unter Bildung von »weichen« Legierungen auf, die man in diesem Falle als »Amalgame« bezeichnet (von griech. amalgos = weich, gamos = Vereinigung, Hochzeit; arab. al-gina = Akt der körperlichen Vereinigung). Sie sind bei kleineren Metallgehalten flüssig, bei größeren Metallgehalten fest. Natrium-Quecksilber-Legierungen sind bereits bei Gehalten von $> 1.5\,\%$ Na fest. Die Amalgambildung erfolgt bei einigen Metallen (z. B. Zinn) unter Wärmeverbrauch, meist aber unter merklicher Wärmeentwicklung. Besonders heftig ist die Reaktion bei der Natrium- und Kaliumamalgam-Bildung. Unter den Nebengruppenmetallen ergeben bevorzugt die schwereren Metalle Amalgame, während die leichteren mit Ausnahme von Mangan und Kupfer in Quecksilber unlöslich sind, weshalb man Hg auch in Eisenbehältern aufbewahren kann.

Verwendung, Amalgame

Reines Quecksilber (Weltjahresproduktion: mehrere Kilotonnen) wurde in großem Umfange für die – heute mehr und mehr durch das Membranverfahren abgelöste – »Chloralkali-Elektrolyse« nach dem Amalgamverfahren (S. 480) gebraucht. Weiterhin dient es zur Füllung von »Thermometern« und »Hochvakuumpumpen«, für »elektrische Kontrollinstrumente«, zur »Goldherstellung« sowie im Labor. Der Einsatz seiner Verbindungen als »Farbmittel« bzw. als »Schädlingsbekämpfungsmittel« ist wegen deren Giftigkeit stark zurückgegangen. Unter den Amalgamen dienen Alkalimetall- sowie Zinkamalgame als »Reduktionsmittel« in wässerigen Lösungen. Da reines Natriumamalgam durch Wasser nur langsam zersetzt wird, katalysiert man bei der Chloralkali-Elektrolyse (S. 478) die Zersetzung durch Eisen oder Graphit. Die früher vielfach als Zahnfüllmassen verwendeten Silberamalgame wurden verlassen, da sie im Laufe der Zeit unter Freiwerden von Quecksilber angegriffen werden, was bei der Giftigkeit des Quecksilbers (s. oben) bedenklich ist. Aus dem gleichen Grunde ist man von der früher üblichen Belegung der Spiegel mit Zinnamalgam ganz abgekommen und benutzt jetzt nur noch Silberspiegel.

Quecksilber in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Quecksilber mit den Oxidationsstufen $< \mathrm{I}$ (vgl. S. 1777), +I (z. B. Hg_2Cl_2, $Hg_2(NO_3)_2$) und +II auf (z. B. $HgCl_2$, HgO, HgS). Die Verbindungen des einwertigen Quecksilbers enthalten im Sinne der Formulierungen $X-Hg-Hg-X$ (linear) bzw. $Hg-Hg^{2+}2\,X^-$ immer einen Dimetallatom-Cluster, wogegen die Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers gemäß $X-Hg-X$ (linear) bzw. $Hg^{2+}2\,X^-$ aufgebaut sind.

Aus den Normalpotentialen für die Systeme Hg/Hg(I) und Hg(I)/Hg(II) geht gemäß nachfolgenden Potentialdiagrammen hervor, dass sich aus Hg und Hg^{2+} in wässriger Lösung bei den Einheiten der Ionenkonzentrationen Hg_2^{2+} bildet (s. Abb. 23.7).

Dementsprechend können Hg(I)-Salze durch Einwirkung von Hg auf Hg(II)-Salze gewonnen werden ($K = c_{Hg_2^{2+}}/c_{Hg^{2+}} = 87$). Die Reaktion kehrt sich allerdings um (Zerfall von Hg(I)-Salzen in Hg und Hg(II)-Salze), wenn etwa infolge Schwerlöslichkeit (z. B. HgO, HgS) oder mangelnder elektrolytischer Dissoziation (z. B. $Hg(CN)_2$) die Konzentration von Hg^{2+} in merklich größe-

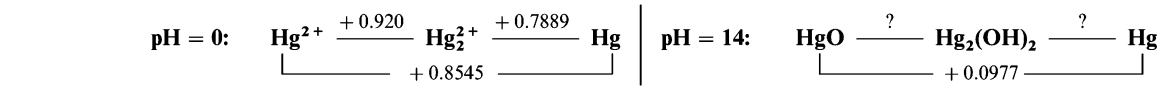


Abb. 23.7

rem Ausmaß herabgesetzt ist als die von Hg_2^{2+}, sodass sich das Gleichgewicht $Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ nach der linken Seite verschiebt. Da dies sehr häufig der Fall ist, z. B.:

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow[-\,H_2O]{+\,2\,OH^-} Hg_2O \longrightarrow Hg + HgO, \quad Hg_2^{2+} \xrightarrow{+\,2\,NH_3} Hg_2(NH_3)_2^{2+} \longrightarrow Hg + Hg(NH_3)_2^{2+},$$

$$Hg_2^{2+} \xrightarrow[-\,2\,H^+]{+\,H_2S} Hg_2S \longrightarrow Hg + HgS, \quad Hg_2^{2+} \xrightarrow{+\,2\,CN^-} Hg_2(CN)_2 \longrightarrow Hg + Hg(CN)_2,$$

sind stabile Hg(I)-Verbindungen auf solche Fälle beschränkt, in denen das Gleichgewicht $Hg + Hg^{2+} \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ z. B. infolge Schwerlöslichkeit der Hg(I)-Verbindung (wie bei den Hg(I)-halogeniden und Hg(I)-sulfat) oder infolge Komplexbildung des Hg(I)-Ions (wie beim Hg(I)-nitrat und Hg(I)-perchlorat) umgekehrt nach der rechten Seite hin verschoben ist. Letzteres Verhalten spiegelt sich in Potentialdiagrammen, z. B.:

$$HgCl_{2(ges.)} \xrightarrow{+0.53} Hg_2Cl_2 \xrightarrow{+0.2676} Hg, \quad HgI_4^{2-} \xrightarrow{+0.116} Hg_2I_2 \xrightarrow{-0.0405} Hg,$$

$$HgBr_4^{2-} \xrightarrow{+0.306} Hg_2Br_2 \xrightarrow{+0.1397} Hg, \quad Hg_{(aq)}^{2+} \xrightarrow{+0.920} Hg_{2(aq)}^{2+} \xrightarrow{-0.7889} Hg.$$

Man nutzt eine Halbzelle mit Hg-Elektrode, die mit einer an Hg_2Cl_2 (Kalomel, s. unten) gesättigten KCl-Lösung in Kontakt steht (»Kalomel-Elektrode«, »Kalomel-Halbzelle«), anstelle einer Normalwasserstoffelektrode (S. 243) häufig zu Potentialmessungen: $2\,Hg + 2\,Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2 + 2\,e^-$ ($E^\circ + 0.241$ V bei Vorliegen einer gesättigten KCl-Lösung). Die bevorzugte Koordinationszahl von Quecksilber ist zwei (linear in Hg_2Cl_2, $HgCl_2$, $Hg(NH_3)_2^{2+}$). Es betätigt aber auch die Koordinationszahlen drei (trigonal-planar in HgI_3^-), vier (tetraedrisch in $Hg(SCN)_4^{2-}$), fünf (trigonal-bipyramidal in Hg(terpy)Cl_2, quadratisch-pyramidal in $Hg[N(C_2H_4NMe_2)_3]I$), sechs (oktaedrisch in $[Hg(H_2O)_6]^{2+}2\,ClO_4^-$, $Hg[C_6H_4(AsMe_2)_2]_2(SCN)_2$) und größer sechs (z. B. verzerrt quadratisch-antiprismatisch in $Hg(NO_2)_4^{2-}$). Meist sind 6 Liganden verzerrt-oktaedrisch um das Hg^{2+}-Ion so angeordnet, dass 2 digonal-koordinierte, deutlich kovalent gebundene Liganden kürzere, 4 quadratisch-koordinierte, vorwiegend elektrovalent gebundene Liganden längere bis sehr lange Koordinationsbindungen ausbilden. In letzten Fällen betätigt Quecksilber somit näherungsweise die Koordinationszahl 2 (z. B. enthält $Hg(NH_3)_2Cl_2$ digonal gebautes $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, s. unten). Die beiden kovalenten Bindungen resultieren hierbei aus einer Überlappung der beiden digonal ausgerichteten sp-Hybridorbitale der Hg-Atome mit Atom- bzw. Hybridorbitalen der Hg-gebundenen Reste in HgX_2 oder Liganden in HgL_2^{2+}. In ersteren Fällen stammen die Bindungselektronen hälftig von Hg und X, in letzteren Fällen von L (Entsprechendes gilt für Hg(I)-Verbindungen Hg_2X_2 oder $Hg_2L_2^{2+}$).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Quecksilberionen Hg_2^{2+} und Hg^{2+} (beide farblos und diamagnetisch) vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Zinkgruppe untereinander und mit den Erdalkalimetallen vgl. S. 1545f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Quecksilber und dessen Verbindungen weisen (analog dem benachbarten Gold und dessen Verbindungen, S. 1729) eine Reihe außergewöhnlicher Eigenschaften auf, sodass sich das schwere Homologe Hg chemisch deutlich von den leichteren, sich chemisch gleichenden Homologen Cd und Zn unterscheidet. Z. B. ist Quecksilber unter allen Elementen das einzige flüssige Metall. Auch besitzt nur Quecksilber unter den Elementen der II. Nebengruppe ein positives Redoxpotential (vgl. Anh. VI) und ist damit viel edler als Zink und Cadmium. Seine Pauling-Elektronegativität (1.9) ist unter den Zinkgruppenmetallen am höchsten, seine erste Ionisierungsenergie (s. unten) unter allen Nebengruppenmetallen am größten. Schließlich neigt Quecksilber als Folge seiner vergleichsweise hohen Elektronegativität – anders als die leichteren Homologen – zur Ausbildung deutlich kovalenter Bindungen, wie sich etwa in der Bildung von Hg(I)-Verbindungen mit stabilen HgHg-Gruppen, in der Flüchtigkeit vieler Hg(II)-Verbindungen (z. B. $HgCl_2$ mit

Tab. 23.3

[eV]			$M \longrightarrow M^+ + e^-$			$M^+ \longrightarrow M^{2+} + e^-$			$M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^-$		
Cu	Zn	Ga	7.725	9.393	5.998	20.29	17.96	20.51	36.84	39.72	30.71
Ag	Cd	In	7.576	8.992	5.786	21.48	16.90	18.87	34.83	37.47	28.02
Au	Hg	Tl	9.22	10.44	6.107	20.52	18.76	20.43	30.05	34.20	29.83

Molekülgitter) und der Hydrolyse- und Luftbeständigkeit von Quecksilberamiden und -imiden sowie organischer Quecksilberverbindungen zeigt (vgl. hierzu das bei den Hg(II)-Verbindungen Gesagte, S. 1772).

Die erwähnten und nicht erwähnten außergewöhnlichen Quecksilbereigenschaften (vgl. Tafel IV) gehen wie beim Gold (S. 1729) u. a. darauf zurück, dass die d- und insbesondere s-Außenelektronen des Quecksilbers durch die f-Elektronen der drittinnersten Schale schlecht abgeschirmt werden und dass durch relativistische Effekte (S. 372) die s-Außenelektronen eine zusätzliche Energieabsenkung ($\widehat{=}$ Orbitalkontraktion), die d-Außenelektronen eine schwache Energieanhebung ($\widehat{=}$ Orbitalexpansion) erfahren.

Demgemäß vergrößert sich der Metallatomradius beim Übergang von Cd nach Hg weniger stark (von 1.49 nach 1.62 um 0.13 Å) als beim Übergang von Zn nach Cd (von 1.33 nach 1.49 um 0.16 Å). Auch steigt die Ionisierungsenergie (Abspaltung eines s-Elektrons: $M \longrightarrow M^+ + e^-$), die beim Übergang von Zn nach Cd aufgrund des größeren Kernabstands der 5s- gegenüber den 4s-Elektronen abnimmt, beim Übergang von Cd nach Hg aufgrund der relativistischen 6s-Energieabsenkung sogar wieder an. Analoges gilt für die 2. Ionisierungsenergie (Abspaltung des zweiten s-Elektrons: $M^+ \longrightarrow M^{2+} + e^-$), während die 3. Ionisierungsenergie (Abspaltung eines d-Elektrons: $M^{2+} \longrightarrow M^{3+} + e^-$) wegen der relativistischen 5d-Energieanhebung in Richtung Zn, Cd, Hg einsinnig abnimmt (s. Tab. 23.3).

Die 1. Ionisierungsenergien der benachbarten Metalle der Kupfer-, Zink- und Galliumgruppe weisen bei der Zinkgruppe ein Maximum auf, was für die besondere Stabilität der abgeschlossenen s^2-Außenschale dieser Gruppe spricht (entfernt: Edelgascharakter). Diese »Helium«-Elektronenkonfiguration des Hg-Atoms wird auch von den nachfolgenden Hauptgruppenelementen Tl, Pb, Bi usw. in ihren gegenüber den Gruppennummern III, IV, V usw. um zwei Einheiten niedrigeren Wertigkeiten +1, +2, +3 usw. erstrebt (»Effekt des inerten Elektronenpaars«; vgl. hierzu das Goldanion Au^-). Da die 1. Ionisierungsenergie in die Elektronegativität der Elemente mit eingeht, ist diese im Falle von Hg mit der Folge vergleichsweise hoch, dass die von Hg ausgehenden Bindungen deutliche Kovalenzanteile aufweisen.

Die große Beständigkeit der Zweiwertigkeit der Zinkgruppenelemente erklärt sich u. a. damit, dass die Summe der 1. und 2. Ionisierungsenergie vergleichsweise klein ist (kleiner als im Falle der entsprechenden Elemente der Kupfergruppe). Die Nichterreichbarkeit von Wertigkeiten >II wird andererseits dadurch verständlich, dass die Summe der 1., 2. und 3. Ionisierungsenergie der Zinkgruppenmetalle wegen der hohen 3. Ionisierungsenergien vergleichsweise hoch ist (höher als im Falle der entsprechenden Elemente der Kupfergruppe).

Die starke Bindung der d-Elektronen an die Zn-, Cd- und Hg-Kerne ist auch der Grund dafür, dass die M^{2+}-Ionen in der Regel keine Komplexe mit Liganden wie CO, NO oder Alkenen bilden, für deren Stabilität »Rückbindungen« vom Metall zum Liganden wesentlich sind. Da die polarisierende Wirkung der M^{2+}-Ionen in Richtung Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+} zunimmt, vereinigen sich die Ionen in gleicher Richtung bevorzugt mit zunehmend weicheren Lewis-basischen Donoren. Bezüglich der Bevorzugung der Koordinationszahl zwei bei Hg(II)-Komplexen vgl. das bei Au(I)-Komplexen Besprochene (S. 1731).

Die starke Bindung der s-Außenelektronen an den Hg-Kern ist auch der Grund für die nur schwachen Quecksilber-Quecksilber-Kontakte im elementaren Quecksilber und für die starken HgHg-Kontakte in Hg(I)-Verbindungen (die Atomisierungsenergien betragen im Fal-

le von Zn/Cd/Hg = 131/112/61 kJ mol^{-1}, die Kraftkonstanten im Falle von $Zn_2^{2+}/Cd_2^{2+}/Hg_2^{2+}$ = 0.6/1.1/2.5 N cm^{-1}). Da – anders als im Falle von Gold – auch die d-Außenelektronen des Quecksilbers vergleichsweise fest an den Hg-Kern gebunden sind (Abnahme des relativistischen Effekts und Zunahme der Kernladung in Richtung Au, Hg), weist Hg wie Cd eine silberglänzende Farbe auf, während das benachbarte Element Au zum Unterschied von silberglänzendem Ag gelbglänzend ist (vgl. S. 1730).

2.2 Verbindungen des Quecksilbers

2.2.1 Quecksilber(I)-Verbindungen ($d^{10}s^1$)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 23.4). Unter den Quecksilberhalogeniden kann Quecksilber(I)-chlorid Hg_2Cl_2 (HgHg-Abstand 2.53 Å) durch Sublimieren eines äquivalenten Gemischs von Quecksilber(II)-chlorid und Quecksilber oder durch Versetzen einer Quecksilber(I)-Salzlösung mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid als AgCl-ähnlicher (»käsiger«) Niederschlag erhalten werden:

$$HgCl_2 + Hg \rightleftharpoons Hg_2Cl_2; \quad Hg_2^{2+} + 2\,Cl^- \longrightarrow Hg_2Cl_2.$$

Im sublimierten Zustande stellt es eine weiße, faserig-kristalline, bei 383 °C sublimierende, wasserunlösliche Substanz dar. Am Licht färbt sich Quecksilber(I)-chlorid wie Silberchlorid (S. 1722) infolge Abscheidung von Metall dunkel. Beim Übergießen mit Ammoniak wird es schwarz, da es sich dabei in ein Gemenge von weißem Quecksilber(II)-amid-chlorid $Hg(NH_2)Cl$ (S. 1773) und feinverteiltem, schwarzem metallischem Quecksilber verwandelt:

$$Hg_2Cl_2 + NH_3 \longrightarrow Hg + Hg(NH_2)Cl + HCl(\xrightarrow{+\,NH_3} NH_4Cl).$$

Wegen dieser Schwarzfärbung trägt das Quecksilber(I)-chlorid auch den Namen »Kalomel«[4]. Man benutzt die Reaktion, die schon den Alchemisten bekannt war, zum analytischen Nachweis von Hg(I), indem man das mit Salzsäure gefällte Hg_2Cl_2 mit Ammoniakwasser übergießt und durch die dabei auftretende Schwarzfärbung von AgCl unterscheidet.

Tab. 23.4 Halogenide, Oxide und Sulfide des Quecksilbers (2. Reihe: Smp./Sdp.).[a]

	Fluoride[b]	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
HgX_2	HgF_2, farblos	$HgCl_2$, farblos	$HgBr_2$, farblos	HgI_2, rot[c]	HgO, rot[d]	HgS, rot[e]
	Zers. 645 °C	280/303 °C	238/318 °C	257/351 °C	Zers.	Smp. 850 °C
	$\Delta H_f = -294$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -224$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -171$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -106$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -91$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -56.9$ kJ mol^{-1}
	Fluorit, KZ 8	Monomer, KZ 2	Monomer, KZ 2	Schicht, KZ 4	Kette, KZ 2	Spirale, KZ 2 + 4
Hg_2X_2	Hg_2F_2, gelb	Hg_2Cl_2, farblos	Hg_2Br_2, farblos	Hg_2I_2, gelb	–	–
	Smp. 570 °C	Zers. 383 °C	Zers. 345 °C	Smp. 290 °C		
	ΔH_f ca. −440 kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -265$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -171$ kJ mol^{-1}	$\Delta H_f = -106$ kJ mol^{-1}		
	Monomer, KZ 2	Monomer, KZ 2	Monomer, KZ 2	Monomer, KZ 2		

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide und Tetrelide (vgl. S. 1772).
b Nach Berechnungen soll ein HgF_4 existieren.
c Rotes HgI_2 geht bei 127 °C in gelbes HgI_2 (ΔH_f −103 kJ mol^{-1}) über; Monomer, KZ 2.
d Orthorhombische Form mit Zick-Zack-Ketten geht bei 220 °C in eine metastabile, hexagonale, gelbe Form über (Spirale KZ = 2 + 4, ΔH_f −90.5 kJ mol^{-1}); man kennt auch Peroxide.
e α-Form ≙ verzerrte NaCl-Struktur; geht bei 344 °C in schwarzes β-HgS mit Zinkblende-Struktur, KZ 4, über (ΔH_f −53.6 kJ mol^{-1}).

[4] Kalonid von kalos (griech.) = schön; melas (griech.) = schwarz. Präzipitat von praetipitatum (lat.) = Niederschlag.

Noch schwerer löslich als Quecksilber(I)-chlorid sind Quecksilber(I)-bromid Hg_2Br_2 (HgHg-Abstand 2.58 Å) und Quecksilber(I)-iodid Hg_2I_2 (HgHg-Abstand 2.69 Å). Auch hier nimmt also wie bei den Silberhalogeniden die Löslichkeit mit steigender Atommasse des Halogens ab, was auch in der Wasserlöslichkeit von Quecksilber(I)-fluorid Hg_2F_2 (wasserunbeständig; HgHg-Abstand 2.51 Å) und Silberfluorid zum Ausdruck kommt.

Strukturen. Die festen Hg(I)-halogenide Hg_2X_2 bilden Kristallstrukturen mit linearen X−Hg−Hg−X-Molekülen. Die Dampfdichte oberhalb von 400 °C entspricht einer rel. Molekülmasse von 237 und damit der Molekülformel HgCl (M_r = 236.04). Dies rührt aber daher, dass sich der Dampf bei dieser Temperatur aus einem äquimolekularen gasförmigen Gemisch von Quecksilber (M_r = 200.59) und Quecksilber(II)-chlorid (M_r = 271.49) zusammensetzt: $Hg_2Cl_2 \rightleftharpoons Hg + HgCl_2$ (Rückreaktion der Hg_2Cl_2-Synthese; ein in den Dampf gebrachtes Goldblättchen wird amalgamiert). Verhindert man die Dissoziation durch sorgfältige Trocknung, so entspricht die Dampfdichte der Formel Hg_2Cl_2 (der Dampf ist diamagnetisch; HgCl wäre paramagnetisch). Die in geschmolzenem Quecksilber(II)-chlorid als Lösungsmittel gemessene Gefrierpunktserniedrigung von gelöstem Hg(I)-chlorid stimmt mit der Formel Hg_2Cl_2 überein.

Azide, Cyanide (S. 2084, 2087). Ein thermolabiles, farbloses Quecksilber(I)-azid $Hg_2(N_3)_2$ bildet sich bei der Einwirkung von HN_3 auf $Hg_2(NO_3)_2$. Anstelle von $Hg_2(CN)_2$ erhält man $Hg(CN)_2$.

Chalkogenverbindungen

Beim Versetzen einer Quecksilber(I)-nitratlösung mit Alkalilauge bildet sich über das bei 0 °C einigermaßen haltbare Quecksilber(I)-hydroxid $Hg_2(OH)_2$ hinweg gemäß $Hg_2(NO_3)_2 \longrightarrow Hg_2(OH)_2 \longrightarrow Hg_2O$ das Quecksilber(I)-oxid Hg_2O, das in Quecksilber(II)-oxid und metallisches Quecksilber zerfällt: $Hg_2O \longrightarrow Hg + HgO$.

Darüber hinaus kennt man einige Quecksilber(I)-Salze von Oxosäuren. So entsteht bei der Einwirkung von kalter verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber (s. oben) oder bei der Einwirkung von Quecksilber auf Quecksilber(II)-nitratlösung Quecksilber(I)-nitrat $Hg_2(NO_3)_2$:

$$Hg + Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons Hg_2(NO_3)_2. \qquad (23.6)$$

Da es durch Wasser unter Abscheidung eines gelben basischen Salzes $Hg_2(OH)NO_3$ hydrolytisch gespalten wird: $Hg_2(NO_3)_2 + HOH \rightleftharpoons Hg_2(OH)NO_3 + HNO_3$, ist es nur in verdünnter Salpetersäure ohne Zersetzung löslich. Aus der Lösung kristallisiert das Quecksilber(I)-nitrat in Form eines wasserlöslichen Dihydrats $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$, welches das kovalente Ion $[H_2O{-}Hg{-}Hg{-}OH_2]^{2+}$ mit kovalent gebundenen H_2O-Molekülen enthält (HgHg-Abstand 2.508 Å), das dem Diammoniakat $[H_3N{-}Hg{-}NH_3]^{2+}$ des zweiwertigen Quecksilbers (etwa im schmelzbaren Präzipitat, S. 1773) entspricht. Auch das (ebenfalls leichtlösliche) Dihydrat des Quecksilber(I)-perchlorats, $Hg_2(ClO_4)_2$ enthält das Ion $[H_2O{-}Hg{-}Hg{-}OH_2]^{2+}$. Weitere bekannte Hg(I)-Salze sind das schwerlösliche Sulfat Hg_2SO_4 (HgHg-Abstand 2.500 Å), das Bromat $Hg_2(BrO_3)_2$ (2.507 Å), das Acetat $Hg_2(CH_3CO_2)_2$ (2.50 Å) und das Dihydrogenphosphat $Hg_2(H_2PO_4)_2$ (2.499 Å). Ganz allgemein lassen sich schwerlösliche Hg(I)-Verbindungen wie die erwähnten Halogenide oder Salze von Oxosäuren bequem durch Zugabe der entsprechenden Anionen zu den Lösungen von Hg(I)-nitrat darstellen.

Die Existenz von Quecksilber(I)-sulfid Hg_2S (Analoges gilt für Hg_2Se oder Hg_2Te) ist nicht gesichert. Die Verbindung entsteht wohl bei der Einwirkung von trockenem H_2S auf Hg_2Cl_2 oder $Hg_2(OAc)_2$ als schwarzes Pulver, das sich bei 0 °C in Hg und HgS zersetzt.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Beispiele für Pentelide bilden die vergleichsweise thermolabilen Nitride $Hg^{I}{}_3N$ (grau, hydrolyseempfindlich), $Hg^{II}{}_3N_2$ (aus HgO und NH_3) und Azide $Hg^{I}{}_2(N_3)_2$, $Hg^{II}(N_3)_2$ (vgl. S. 1771, 1776; Bildung des Azidokomplexes $[Hg(N_3)_3]^-$ möglich) sowie die deutlich stabileren Phosphide und Arsenide $Hg^{I}{}_3P$, $Hg^{II}{}_3P_2$, $Hg^{II}{}_3As_2$. Vgl. hierzu auch das Kation $Hg^{II}{}_2N^+$ der »Millon'schen Base« sowie Ammin-, Amido- und Imido-Komplexe (S. 1773). Beispiele für Tetrelide sind die thermolabilen Carbide HgI_2C_2 (gewinnbar als Hydrat aus $Hg_2(OAc)_2$ und C_2H_2 in Wasser) und $Hg^{II}C_2$ (gewinnbar aus K_2HgI_4 und C_2H_2 in Wasser). Quecksilber weist keine Tendenz zur Bildung von Trieliden auf.

Bezüglich Hg-Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Resten vgl. Organische Verbindungen des Quecksilbers (S. 1780).

2.2.2 Quecksilber(II)-Verbindungen (d^{10})

Nachfolgend werden die Halogen-, Pseudohalogen- und Chalkogenverbindungen von zweiwertigem Quecksilber abgehandelt. Bezüglich der Hg(II)-pentelide und -tetrelide s. oben.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

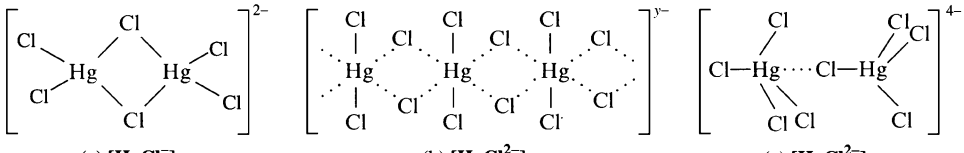
Unter den Quecksilberhalogeniden sublimiert Quecksilber(II)-chlorid $HgCl_2$ (»Sublimat«) bei der Darstellung in der Technik durch Erhitzen von Quecksilbersulfat und Natriumchlorid als weiße, zum Unterschied von Quecksilber(I)-chlorid in Wasser ziemlich leicht lösliche (6.6 g in 100 g H_2O), bei 280 °C schmelzende und bei 303 °C siedende Substanz ab:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl \longrightarrow HgCl_2 + Na_2SO_4,$$

welche durch Reduktionsmittel wie $SnCl_2$ leicht zu Hg(I)-chlorid (weiß) und darüber hinaus zu Hg (schwarz) reduzierbar ist. Mit Chloriden bildet $HgCl_2$ Chlorokomplexe u. a. der Zusammensetzung $HgCl_3^-$ und $HgCl_4^{2-}$. (Zur Bildung von $HgCl_2$-Addukten mit PR_3, SR_2 und anderen Donoren s. unten.)

Strukturen. $HgCl_2$ besteht sowohl im Dampf (HgCl-Abstand 2.28 Å) als auch in fester Phase (HgCl-Abstand 2.25 Å) und in der wässrigen Lösung aus linear gebauten, isolierten Molekülen Cl−Hg−Cl. In fester Phase vervollständigen 4 entferntere Cl-Atome (d_{HgCl} = 3.38 (2×), 3.46 Å (2×)) eine verzerrt-oktaedrische Hg-Koordination. Es resultiert eine verzerrte CdI_2-Schichtstruktur.

In den von $HgCl_2$ abgeleiteten Chlorokomplexen $HgCl_3^-$ liegen – abhängig vom Gegenion – teils polymere $[HgCl_3^-]_x$-Ionen vor (z. B. $NH_4[HgCl_3]$: über gemeinsame Ecken zu zweidimensionalen Schichten verbrückte $HgCl_6$-Oktaeder mit kurzen axialen und langen äquatorialen Bindungen), teils auch isolierte $HgCl_3^-$-Ionen (z. B. $NMe_4[HgCl_3]$: planar-koordiniertes Hg), isolierte $Hg_2Cl_6^{2-}$-Ionen (z. B. $[Co(en)_2Cl_2]_2[Hg_2Cl_6]$: über eine gemeinsame Kante gemäß Abb. 23.8a verbrückte $HgCl_4$-Tetraeder) und andere Ionen. Auch die Chlorokomplexe $HgCl_4^{2-}$ weisen teils polymeren (z. B. Abb. 23.8b), teils isolierten Bau auf (z. B. Abb. 23.8c).



(a) $[HgCl_3^-]_2$ (b) $[HgCl_4^{2-}]_x$ (c) $[HgCl_4^{2-}]_2$

Abb. 23.8

Von Interesse ist schließlich der Komplex $[Cr(NH_3)_6][HgCl_5]$, in welchem isolierte trigonal-bipyramidale $HgCl_5^{3-}$-Einheiten auftreten.

Reaktion mit Wasser. Die wässrige Lösung von Quecksilber(II)-chlorid leitet den elektrischen Strom nur wenig, d. h. das Quecksilber(II)-chlorid ist in wässriger Lösung nur sehr wenig ionisiert. Daher verhalten sich derartige Lösungen in mancher Hinsicht anders als normale Salzlösungen. Schüttelt man z. B. Quecksilberoxid mit einer Alkalichloridlösung, so wird die Lösung infolge Freiwerdens von Alkalihydroxid (Bildung von undissoziiertem $HgCl_2$) stark alkalisch:

$$2\,Cl^- + Hg(OH)_2 \rightleftharpoons HgCl_2 + 2\,OH^-.$$

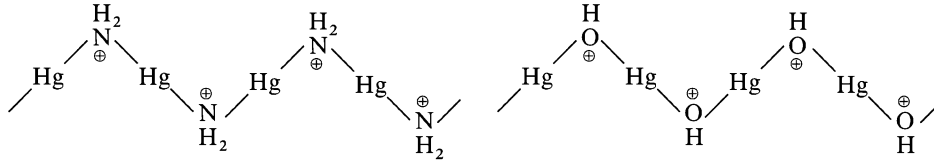
In Umkehrung dieses Gleichgewichts werden Quecksilber(II)-chlorid-Lösungen durch Alkalilaugen nur bei Anwendung eines beträchtlichen Überschusses an OH^- quantitativ hydrolysiert.

Reaktion mit Ammoniak. Bei der Einwirkung von gasförmigem oder stark angesäuertem Ammoniak geht $HgCl_2$ gemäß $HgCl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow Hg(NH_3)_2Cl_2$ in das weiße »schmelzbare Präzipitat«[4] $[Hg(NH_3)_2]Cl_2$ (Smp. 300 °C) über, das sich aus isolierten, in saurer Lösung beständigen, linearen Kationen $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$ aufbaut (lineare Koordination am Hg, tetraedrische Koordination am N, freie Rotation der NH_3-Moleküle um die Hg–N-Achse):

$$H_3\overset{\oplus}{N}-Hg-\overset{\oplus}{N}H_3,$$

wobei das Zentralmetall zusätzlich von vier Cl^--Ionen schwach koordiniert wird (kubisch-einfache Cl^--Packung mit Hg in der Mitte von Cl^--Quadraten und NH_3 in allen Würfeln). In Anwesenheit eines Überschusses an $NH_4^+X^-$ mit X^- z. B. NO_3^-, ClO_4^- lässt sich aus $HgCl_2$ auch das Ion $Hg(NH_3)_4^{2+}$ aufbauen.

Behandlung von $HgCl_2$ mit wässrigem Ammoniak gibt gemäß $HgCl_2 + 2\,NH_3 \longrightarrow Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$ das weiße »unschmelzbare Präzipitat«[4] $[HgNH_2]Cl$, das lange, gewinkelte Kation-Ketten $(HgNH_2^+)_x$ (Abb. 23.9d) bildet (lineare N–Hg–N-Gruppierungen), die den $(HgO)_x$-Ketten (s. unten) bzw. den $(HgOH^+)_x$-Ketten in basischen Hg(II)-Salzen entsprechen (O durch isoelektronisches NH_2^+ bzw. OH^+ ersetzt) und im Kristall durch die Cl^--Ionen zusammengehalten werden. Beim Kochen der Lösung geht dieses Präzipitat gemäß $2\,Hg(NH_2)Cl \longrightarrow Hg_2NCl + NH_4Cl$ in eine Verbindung $[Hg_2N]Cl$ über, ein Chlorid der »Millon'schen Base« $[Hg_2N]OH$, deren $[Hg_2N]^+$-Kationen ein kovalentes dreidimensionales Netzwerk von Cristobalit-Struktur (SiO_2) aufbauen, in dessen großen kanalförmigen Hohlräumen sich die Cl^--Ionen sowie auch Hydratwasser aufhalten (vgl. S. 1101). Die HgN-Abstände sind in allen drei genannten Verbindungen ähnlich (~ 2.06 Å) und entsprechen kovalenten Einfachbindungen.



(d) $[HgNH_2^+]_x$ (e) $[HgOH^+]_x$

Abb. 23.9

Verwendung. Sublimat $HgCl_2$ ist ein sehr starkes Gift, das in Mengen von 0.2–0.4 g einen erwachsenen Menschen tötet. Wegen seiner pilztötenden Wirkung dient es als Imprägnierungsmittel zum Konservieren von Holz und wegen seiner antiseptischen Wirkung als Desinfektionsmittel bei der Behandlung kleiner Wunden. Zu diesem Zwecke kommt es in Form von »Sublimatpastillen« in den Handel, die kein reines Quecksilber(II)-chlorid darstellen, sondern aus einem

Gemisch von Sublimat und Natriumchlorid bestehen. Der Natriumchloridgehalt verhindert eine hydrolytische Spaltung des Sublimats in wässriger Lösung gemäß

$$HgCl_2 + HOH \rightleftharpoons Hg(OH)Cl + HCl$$

und damit eine durch die hierbei gebildete Säure verursachte ätzende Wirkung der Lösung, da sich aus Natriumchlorid und Sublimat ein »Chlorokomplex« $Na_2[HgCl_4]$ bildet, der nicht der Hydrolyse unterliegt. Zugleich ist dieses Komplexsalz leichter löslich als das reine Quecksilber(II)-chlorid und wird auch nicht wie dieses durch Leitungswasser mit der Zeit unter Fällung von Oxidchloriden (Abfangen von HCl durch das Hydrogencarbonat des Leitungswassers: $H^+ + HCO_3^- \longrightarrow H_2O + CO_2$) zersetzt.

Sonstige Halogenide (Tab. 23.4). Anders als das kovalent gebaute Quecksilber(II)-chlorid ist das farblose aus den Elementen oder durch Disproportionierung von Hg_2F_2 bei 450 °C zugängliche, als mildes Fluorierungsmittel wirkende Quecksilber(II)-fluorid HgF_2 (Tab. 23.4) ionogen aufgebaut (Fluorit-Struktur) und wird von Wasser als Salz einer schwachen Säure und sehr schwachen Base vollständig zersetzt. Andererseits ist die schon beim Quecksilber(II)-chlorid kaum noch ausgeprägte Salznatur der aus den Elementen erhältlichen Verbindungen Quecksilber(II)-bromid $HgBr_2$ und insbesondere Quecksilber(II)-Iodid HgI_2 (Tab. 23.4; Strukturen analog $HgCl_2$, S. 1772) ganz verschwunden, sodass sie mit verdünnter Alkalilauge bzw. Silbernitrat keine Reaktion auf Quecksilber- bzw. Halogenid-Ionen ergeben (keine Bildung von HgO bzw. AgX).

Das Diiodid kommt in zwei enantiotropen Modifikationen, einer gelben und einer roten, vor. Der Umwandlungspunkt liegt bei 127 °C, unterhalb dieser Temperaturen ist die rote ($KZ_{Hg} = 4$, s. unten), oberhalb die gelbe Form ($KZ_{Hg} = 2 + 4$, s. unten) die beständigere (»Thermochromie«):

$$HgI_{2\,rot} \overset{127\,°C}{\rightleftharpoons} HgI_{2\,gelb}.$$

Bei der Darstellung von Quecksilber(II)-iodid durch Verreiben der Elemente bei Zimmertemperatur erhält man die rote Modifikation; dagegen entsteht bei der Vereinigung von Quecksilberdampf und Ioddampf bei erhöhter Temperatur unter Leuchterscheinung die gelbe Form. Beim Versetzen einer Quecksilber(II)-Salzlösung mit Kaliumiodid fällt zuerst – der Ostwald'schen Stufenregel (S. 609) entsprechend – gelbes Quecksilber(II)-iodid aus, das aber bald rot wird.

Analoge Farbänderungen zeigen auch zwei Komplexverbindungen des Quecksilber(II)-iodids mit Kupfer(I)- bzw. Silber(I)-iodid:

$$Cu_2[HgI_4]_{rot} \overset{17\,°C}{\rightleftharpoons} Cu_2[HgI_4]_{schwarz}, \quad Ag_2[HgI_4]_{hellgelb} \overset{35\,°C}{\rightleftharpoons} Ag_2[HgI_4]_{orange}.$$

Auch das einfache Quecksilber(II)-iodid HgI_2 gehört formal als »autokomplexes Salz« $Hg[HgI_4]$ zu dieser Reihe der komplexen Iodide. Wegen der verhältnismäßig großen Umwandlungsgeschwindigkeit kann man die obigen (und viele andere) Verbindungen als – optische Thermometer verwenden, um z. B. das Heißwerden von Apparaturteilen anzuzeigen.

Das in Wasser sehr schwer lösliche Quecksilber(II)-iodid (0.006 g in 100 g H_2O) löst sich im Überschuss von Kaliumiodid leicht unter Bildung einer farblosen Lösung von »Kaliumtetraiodomercurat(II)« $K_2[HgI_4]$ auf:

$$HgI_2 + 2\,KI \longrightarrow K_2[HgI_4].$$

dem ein tetraedrisches $[HgI_4]^{2-}$-Ion zugrunde liegt. Eine mit Kalilauge alkalisch gemachte Lösung dieses Komplexsalzes dient unter dem Namen »Nesslers Reagens« als außerordentlich empfindliches Reagens auf Ammoniak (z. B. in Trinkwasser als »Verwesungsprodukt« eiweißhaltiger Substanzen), da bereits Spuren von Ammoniak die Lösung infolge Bildung von $[Hg_2N]I$, einem Iodid der Millon'schen Base $[Hg_2N]OH$ (S. 1773, 1777), orangebraun färben, während größere Ammoniakmengen orangebraune bis tiefbraune Fällungen ergeben:

$2\,HgI_2 + NH_4OH \longrightarrow [Hg_2N]OH + 4\,HI$. Die Farbreaktion kann auch zur »quantitativen Bestimmung kleiner Ammoniakmengen« verwendet werden, da man aus der Intensität der Farbe durch Vergleich mit der durch eine bekannte Ammoniakmenge hervorgerufenen Färbung auf den Ammoniakgehalt der untersuchten Lösung schließen kann[5].

Strukturen. Zum Unterschied von $HgCl_2$ (isolierte $HgCl_2$-Moleküle in Dampf und Kristall) bildet das Iodid HgI_2 nur im Dampfzustand (HgI-Abstand 2.57 Å) lineare Einzelmoleküle, während im Kristall unterhalb 127 °C eckenverknüpfte HgI_4-Tetraeder (HgI-Abstand 2.78 Å) vorliegen, die dadurch zustandekommen, dass in einer kubisch-dichtesten Packung von I^--Ionen in die Hälfte der tetraedrischen Lücken übernächster I^--Schichten Hg^{2+}-Ionen eingebaut sind. Bei 127 °C geht rotes HgI_2 in eine gelbe Form über (s. oben) mit isolierten HgI_2-Molekülen. Das Bromid $HgBr_2$ bildet insofern einen Übergang von der $HgCl_2$- zur HgI_2-Struktur, als darin zwar wie bei $HgCl_2$ isolierte lineare Moleküle Br–Hg–Br mit einem HgBr-Abstand von 2.48 Å (im Dampfzustand 2.40 Å) zu erkennen sind, dass aber vier weitere Br-Atome anderer $HgBr_2$-Moleküle in einem wesentlich größeren HgBr-Abstand von 3.23 Å nach Art der $CdCl_2$-Struktur die Koordinationsanordnung um das Hg^{2+}-Ion zu einem (verzerrten) Oktaeder $HgBr_6$ ergänzen. In wässriger Lösung existieren die kovalenten Moleküle $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgI_2 praktisch ausschließlich in Form undissoziierter HgX_2-Moleküle.

Donoren D wie R_2S oder R_3P depolymerisieren HgX_2 (X = Cl, Br, I) analog $CuCl_2$ (S. 1700) unter Bildung z. B. von (f), (g) oder (h) mit jeweils tetraedrischer Hg-Koordination (s. Abb. 23.10).

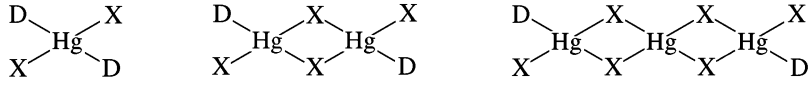


Abb. 23.10

Cyanide (vgl. S. 2084). Durch Erwärmen von Quecksilber(II)-oxid und Wasser mit Cyaniden kann Quecksilber(II)-cyanid $Hg(CN)_2$ gewonnen werden:

$$HgO + H_2O + M(CN)_2 \longrightarrow Hg(CN)_2 + M(OH)_2.$$

Wegen seiner minimalen elektrolytischen Dissoziation zeigt es keine der gewöhnlichen Quecksilberreaktionen außer der Fällung von Quecksilbersulfid HgS, das ein extrem kleines Löslichkeitsprodukt (s. unten) besitzt. Es ist aus linearen Molekülen N≡C–Hg–C≡N aufgebaut (HgC--Abstand 1.986 Å) und bildet mit überschüssigem Cyanid tetraedrische Cyano-Komplexe $[Hg(CN)_4]^{2-}$. Wie Sublimat kann es in der Medizin als Antiseptikum verwendet werden, und zwar zum Unterschied von $HgCl_2$ auch zur Desinfektion metallischer Instrumente (Metalle wie Fe, Ni, Cu setzen aus $HgCl_2$ Quecksilber in Freiheit).

Aus $Hg(NO_3)_2$-Lösungen fällt bei Zusatz von Alkalithiocyanat Quecksilber(II)-thiocyanat $Hg(SCN)_2$ als ziemlich schwer löslicher, farbloser, kristalliner Niederschlag aus, der sich beim Erhitzen unter Hinterlassung eines sehr voluminösen, aus N, C und S bestehenden Rückstandes außerordentlich stark aufbläht (»Pharaoschlangen«). Mit überschüssigem Thiocyanat bildet das kovalente, lineare $Hg(SCN)_2$-Molekül einen tetraedrischen Thiocyanatokomplex $[Hg(SCN)_4]^{2-}$.

[5] Hier wie in anderen Fällen erfolgt dabei der Farbvergleich (»Kolorimetrie«; vom lat. color = Farbe) zweckmäßig in einem »Kolorimeter«, welches es gestattet, festzustellen, bei welcher Schichtdicke der untersuchten farbigen Lösung Farbgleichheit mit der Vergleichslösung vorliegt. Dann sind in beiden – von oben betrachteten – Schichten gleichviele farbige Teilchen enthalten, sodass sich die Schichtdicken umgekehrt wie die Konzentrationen des farbigen Stoffs verhalten (»Beer'sches Gesetz«; vgl. S. 189).

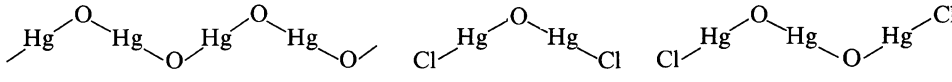
Azide (S. 2087). Die Reaktion von $HgCl_2$ mit NaN_3 führt zu farblosem Quecksilber(II)-azid $Hg(N_3)_2$ und darüber hinaus zum Azidokomplex $[Hg(N_3)_3]^-$.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindugnen (vgl. Tab. 23.4 sowie S. 2088). Unter den Quecksilberchalkogeniden entsteht Quecksilber(II)-oxid HgO beim Erhitzen von Quecksilber an der Luft auf 300–350 °C ($Hg + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow HgO$; Wiederzerfall oberhalb 400 °C) sowie beim Erhitzen von Hg(I)-nitrat auf 350 °C ($Hg_2(NO_3)_2 \longrightarrow 2\,HgO + 2\,NO_2$) und beim Versetzen einer Hg(II)-Salzlösung mit heißer Sodalösung ($Hg(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow HgO + 2\,NaNO_3 + CO_2$) als rotes kristallines Pulver, beim Versetzen von einer Hg(II)-Salzlösung mit kalter Alkalilauge ($Hg^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Hg(OH)_2 \longrightarrow HgO + H_2O$) dagegen als gelber amorpher Niederschlag.

Der Farbunterschied ist nicht auf eine unterschiedliche Struktur zurückzuführen, sondern wird hauptsächlich durch die verschiedene Korngröße der beiden Präparate bedingt (es spielen auch Gitterdefekte eine gewisse Rolle). Und zwar ist das gelbe Oxid ($\Delta H_f = -90.52\,kJ\,mol^{-1}$) feiner verteilt als das rote ($\Delta H_f = -90.90\,kJ\,mol^{-1}$), wie sich überhaupt ganz allgemein die Farbe einer Substanz mit zunehmendem Zerteilungsgrad der Probe aufhellt. Beim Erhitzen färbt sich das gelbe Oxid infolge Kornvergrößerung rot; die rote Farbe bleibt dann beim Abkühlen erhalten. Bei 220 °C wandelt sich rotes orthorhombisches in gelbes hexagonales HgO um, das auch beim Behandeln von K_2HgI_4 mit NaOH bei 50 °C als metastabile Modifikation entsteht. Mit $HgCl_2$ bildet HgO basische Chloride $HgCl_2 \cdot n\,HgO$, z. B. ein $HgCl_2 \cdot 2\,HgO$.

Strukturen. Kristallines Quecksilber(II)-oxid HgO baut sich aus Zickzack-Ketten (Abb. 23.11i) auf (vgl. hierzu die isovalenzelektronischen Gold(I)-halogenide AuX, S. 1733), die im Falle der orthorhombischen/hexagonalen Form planar/spiralig konformiert sind. Der Abstand HgO beträgt 2.03 Å, was einer Einfachbindung (ber. 2.16 Å) entspricht; die OHgO-Gruppe ist linear, der Winkel am O-Atom ein Tetraederwinkel. Bei den basischen Chloriden $HgCl_2 \cdot n\,HgO$ ist die Kette an den Enden mit Cl abgesättigt (Abb. 23.11k, l), beim Mercurat(II) Na_2HgO_2 liegen lineare $O{-}Hg{-}O^{2-}$-Inseln vor.



(i) **$[HgO]_x$** (k) **$HgO \cdot HgCl_2$** (l) **$2HgO \cdot HgCl_2$**

Abb. 23.11

In Wasser löst sich HgO ein wenig ($10^{-4}\,mol\,l^{-1}$) zu einer Lösung, die man als Lösung von Quecksilber(II)-hydroxid $Hg(OH)_2$ (extrem schwache Base, Basenkonstante $1.8 \cdot 10^{-22}$) anspricht, welches als solches aber nicht isolierbar ist.

Quecksilber(II)-Salze von Oxosäuren. Hg(II)-Salze werden in Wasser wegen des schwach basischen Charakters der zugrunde liegenden Base $Hg(OH)_2$ leicht hydrolysiert. Solche Lösungen müssen daher angesäuert werden, um stabil zu sein, da ansonsten sehr leicht basische Salze u. a. der Formel Hg(OH)X ausfallen, die mehrkernige, hydroxoverbrückte Kationen $[HgOH^+]_x$ des in Abb. 23.9e wiedergegebenen Typs enthalten.

Unter den Hg(II)-Salzen wird Quecksilber(II)-sulfat $HgSO_4$ durch Erhitzen von Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten,

$$Hg + 2\,H_2SO_4 \longrightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2\,H_2O$$

und aus schwefelsaurer Lösung auskristallisiert. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es Doppelsalze der Zusammensetzung $HgSO_4 \cdot M_2SO_4 \cdot 6\,H_2O$, welche mit den analog zusammengesetzten Doppelsalzen des Magnesiums, Eisens usw. isomorph sind. Quecksilber(II)-nitrat

$Hg(NO_3)_2$ kristallisiert aus der Lösung von Quecksilber in heißer Salpetersäure in großen, farblosen, rhombischen Kristallen der Zusammensetzung $Hg(NO_3)_2 \cdot 8\,H_2O$ aus. Bei hohen NO_3^--Konzentrationen bildet sich der Komplex $[Hg(NO_3)_4]^{2-}$ (verzerrt quadratisch-antiprismatische Koordination von Hg mit O-Atomen).

Versetzt man Quecksilber(II)-nitrat-Lösungen mit Ammoniak, so erhält man nicht wie mit Alkalilaugen gelbes Quecksilberoxid, sondern ein unlösliches, gelblichweißes, von der »Millon'schen Base« $[Hg_2N]OH$ abgeleitetes Salz $[Hg_2N]NO_3$ (vgl. S. 1773): $2\,Hg(NO_3)_2 + NH_3 \longrightarrow [Hg_2N]NO_3 + 3\,HNO_3$. Auch viele andere Salze der Millon'schen Base (die in freiem Zustande durch Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf HgO gewonnen werden kann) sind bekannt, z. B. das Chlorid, Bromid, Iodid und Perchlorat. Die Anionen sind dabei wie im Falle des Chlorids (S. 1773) zusammen mit etwaigem Kristallwasser in den großräumigen Kanälen des SiO_2-analogen NHg_2-Netzwerks untergebracht. Sowohl die Millon'sche Base selbst wie ihre Salze sind wenig beständig und explodieren teilweise in trockenem Zustande auf Stoß oder Schlag.

Sonstige Chalkogenverbindungen. In der Natur findet sich das Quecksilber(II)-sulfid HgS in roten hexagonalen Kristallen als »Zinnober«[6] (α-HgS) sowie – selten – in einer schwarzen Modifikation als »Metacinnabarit« (β-HgS). Letztere Form bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Quecksilber(II)-Salzlösungen als schwarzer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag ($Hg^{2+} + S^{2-} \rightleftharpoons HgS$; $L_{HgS} = 1.6 \cdot 10^{-54}$). Auch bei der Reaktion von wasserunlöslichem HgO (s. oben) mit H_2S entsteht wegen der hohen Affinität von Hg(II) zu Schwefel rasch HgS[7].

Da die rote Modifikation als die beständigere in Lösungsmitteln schwerer löslich als die unbeständige schwarze Form ist, gelingt es, das schwarze Quecksilbersulfid durch Erwärmen mit einer zur vollkommenen Auflösung unzureichenden Lösungsmittelmenge in roten Zinnober umzuwandeln, indem sich die schwarze Form in dem Maße nachlöst, in welchem die rote infolge Übersättigung der Lösung ausfällt. Als Lösungsmittel benutzt man in der Technik zur Herstellung derartigen »künstlichen Zinnobers«, der wegen seiner prachtvollen roten Farbe für Malereizwecke dient, Natriumsulfidlösungen. Auch durch Sublimation von schwarzem Quecksilbersulfid kann Zinnober künstlich gewonnen werden, da letzterer einen geringeren Dampfdruck besitzt als ersteres.

Analog HgS bildet sich grauschwarzes Quecksilber(II)-selenid HgSe (Smp. 790 °C) beim Einleiten von H_2Se in Hg(II)-Salzlösungen, während Quecksilber(II)-tellurid HgTe (Schmp. 670 °C) aus den Elementen gewonnen wird.

Strukturen. Das rote Sulfid HgS (α-HgS) bildet wie hexagonales HgO (Abb. 23.11i) eine gewinkelte Kettenstruktur (HgS-Abstand 2.36 Å). Diese $(HgS)_x$-Ketten sind im Kristall so angeordnet, dass jedes Hg-Atom in weiterem Abstand (3.10 bzw. 3.30 Å) von 2 Paaren weiterer S-Atome aus zwei benachbarten Ketten unter Ausbildung eines verzerrten HgS_6-Oktaeders umgeben ist (verzerrtes Steinsalzgitter). Schwarzem HgS (β-HgS) kommt wie dem Selenid HgSe und Tellurid HgTe eine Zinkblende-Struktur zu.

HgS vermag weiteres Sulfid unter Bildung von Thiomercuraten wie z. B. Na_2HgS_2 und K_2HgS_2 (isolierte lineare Anionen $SHgS^{2-}$), Ba_2HgS_3 (unendliche Ketten $[HgS_3^{4-}]_x$ aus eckenverknüpften HgS_4-Tetraedern) oder K_6HgS_4 und Rb_6HgS_4 (isolierte tetraedrische HgS_4^{6-}-Gruppen) aufzunehmen.

2.2.3 Niedrigwertige Quecksilberverbindungen

Quecksilber(<1)-Verbindungen. Bei der Oxidation von Quecksilber mit Arsenpentafluorid in flüsigem SO_2 bilden sich gemäß $n\,Hg + 3\,AsF_5 \longrightarrow Hg_n(AsF_6)_2 + AsF_3$ Salze $Hg_n(AsF_6)_2$, die

[6] Griech.: kinnabari; lat.: cinnabaris; altfranz.: cinobre; engl.: cinnabar; altdeutsch: zinober.

[7] In analoger Weise entstehen aus Mercaptanen RSH und HgO »Quecksilber(II)-mercaptide« $Hg(SR)_2$. Die Bezeichnung für RSH geht auf W. C. Zeise, dem Entdecker dieser Reaktion, zurück (1834): mercurium captans (lat.) = Quecksilber einfangend.

positiv geladene Quecksilbercluster enthalten: farbloses $Hg_2(AsF_6)_2$ (enthält $Hg-Hg^{2+}$-Ionen, Oxidationsstufe von Hg = +1.00, HgHg-Abstand 2.50 Å), gelbes $Hg_3(AsF_6)_2$ (enthält lineare $Hg-Hg-Hg^{2+}$-Ionen, Oxidationsstufe von Hg = +0.67, HgHg-Abstand 2.52 Å), dunkelrotes $Hg_4(AsF_6)_2$ (enthält fast lineare $Hg-Hg-Hg-Hg^{2+}$-Ionen, Oxidationstufe von Hg = +0.50, HgHg-Abstände 2.57 Å (außen) und 2.70 (innen)) und goldgelbes $Hg_{\approx 5.7}(AsF_6)_2$ (enthält eindimensional unendliche, fast lineare Hg-Atomketten, Oxidationsstufe von Hg = +0.35, HgHg-Abstand im Mittel 2.64 Å). Das Hg_3^{2+}-Kation liegt auch den Salzen $Hg_3(Sb_2F_{11})_2$ (gewinnbar aus Hg + SbF_5 in flüssigem SO_2) und $Hg_3(AlCl_4)_2$ (gewinnbar aus Hg + $HgCl_2$ in geschmolzenem $AlCl_3$) zugrunde. $Hg_{\approx 2.90}(SbF_6)_2$ enthält eindimensionale lineare Hg-Atomketten, $Hg_6(MF_6)_2$ (M = Nb, Ta) zweidimensionale, hexagonale Hg-Atomschichten. Bezüglich der Bindungsverhältnisse in den Kationen Hg_n^{2+} s. unten.

Quecksilber(<0)-Verbindungen.

Allgemeines. Quecksilber bildet wie seine Periodennachbarn Au, Tl, Pb, Bi eine Reihe binärer Verbindungen mit Alkali- und Erdalkalimetallen (vgl. Anm.[8] sowie S. 1739, 1383, 1165, 948), welche sich mehr oder weniger ausgeprägt metallisch verhalten: die Valenzelektronen der elektropositiven Bindungspartner sind in unterschiedlichem Ausmaße an elektronegatives Quecksilber gebunden (Besetzung von elektronenleeren 6p-Atomorbitalen) sowie zudem im Leitungsband frei beweglich (Elektronennegativitäten von Li – Cs im Bereich 1.0–0.9, von Hg 1.9; zum Vergleich: $EN_{Zn/Cd} = 1.6/1.7$). Im Unterschied zu den oben erwähnten salzartigen, transparenten, halbleitenden Hg(<I)-Verbindungen $Hg_n(AsF_6)_2$ mit kationischen Hg_n^{2+}-Clustern weisen demgemäß die – durchwegs luftempfindlichen Hg(<0)-Verbindungen M_mHg_n – nur partiell negativ geladene $Hg_n^{\delta-}$-Cluster auf und zeigen silberhellen, goldgelben bis schwarzroten metallischen Glanz, Paramagnetismus sowie elektrische Leitfähigkeit. Auch resultieren die »starken« Bindungen innerhalb der Hg_n^{2+}-Cluster ($d_{HgHg} \approx 2.5$ Å) aus Wechselwirkungen von s-Atomorbitalen (endständige Hg-Atome) mit sp-Hybridorbitalen (mittelständige Hg-Atome) und die »schwachen« Bindungen der $Hg_n^{\delta-}$-Cluster ($d_{HgHg} \approx 3.0$) hauptsächlich aus Überlappungen von p-Atomorbitalen (zum Vergleich: d_{HgHg} in elementarem Hg 3.3 Å). Als Folge hiervon betragen die HgHgHg-Winkel in ersteren Clustern ca. 180° und in letzteren Clustern vielfach 90° (Bildung von Hg_4-Quadraten).

Die zu den Amalgamen bzw. Mercuriden zu zählenden Verbindungen M_mHg_n (M = Alkali-, Erdalkalimetall) stellen keine typischen Legierungen dar, da sie stöchiometrisch zusammengesetzt sind (sehr enge Homogenitätsbereiche). Auch ist die Bildung der Amalgame aus den Elementen – wie die der Salze – mit einer deutlichen Volumenkontraktion von 20–30 % sowie einer Schmelzpunktserhöhung verbunden. Und schließlich existieren offensichtlich negativ geladene Hg_n-Cluster als Intermediate in flüssigem Ammoniak ($Mg(NH_3)_6Hg_{22}$ konnte isoliert werden).

Strukturen. Alkalimetallamalgame mit geringem Quecksilbergehalt (z. B. α/β-Na_3Hg, α-/β-/γ-Na_8Hg_3, Na_2Hg) sind durch isolierte, mit Alkalimetall-Kationen koordinierte, partiell negativ geladene Hg-Atome charakterisiert ($d_{HgHg} > 5$ Å); α-Na_3Hg/β-Na_3Hg kristallisieren mit Na_3As-/Li_3Bi-Struktur, α-/β-/γ-Na_8Hg_3 mit Na_3As-/Li_3Bi-Defektstruktur; die Partialladung der Hg-Atome beträgt – laut Berechnung – maximal –0.5). Alkalimetallamalgame mit mittlerem Quecksilbergehalt enthalten einerseits in Alkalimetall-Kationen eingebettete, partiell negativ geladene Hg_2-Hanteln (z. B. in Ca_5Hg_3, Sr_3Hg_2; KZ_{Hg} der mit Hg koordinierten Hg-Atome = 1), Hg_4-Quadrate (Abb. 23.12a) (z. B. in KHg, RbHg, CsHg, Na_3Hg_2; $KZ_{Hg} = 2$), Hg_8-Würfel (Abb. 23.12b) (in $Rb_{15}Hg_{16}$ neben Hg_4-Quadraten: $KZ_{Hg} = 3$) bzw. gewinkelte $[Hg_4]_x$-Zick-Zack-Leitern (Abb. 23.12c) (in α-NaHg: KZ = 3). Andererseits weisen die Amalgame mit mittlerem Hg-Gehalt auch dreidimensionale Hg_x-Netzwerke mit eingebetteten Alkalimetall-

[8] Binäre Alkalimetall-Quecksilber-Verbindungen (-Amalgame, -Mercuride): Li_3Hg, LiHg, $LiHg_3$; Na_3Hg, Na_8Hg_3, Na_3Hg_2, NaHg, $NaHg_2$; KHg, K_5Hg_7, KHg_2, K_3Hg_{11}, K_2Hg_7, K_7Hg_{31}, KHg_{11}; $Rb_{15}Hg_{16}$, RbHg, $RbHg_2$, Rb_5Hg_{19}, Rb_7Hg_{31}, $RbHg_{11}$; CsHg, $CsHg_2$, Cs_5Hg_{19}, Cs_3Hg_{20}.

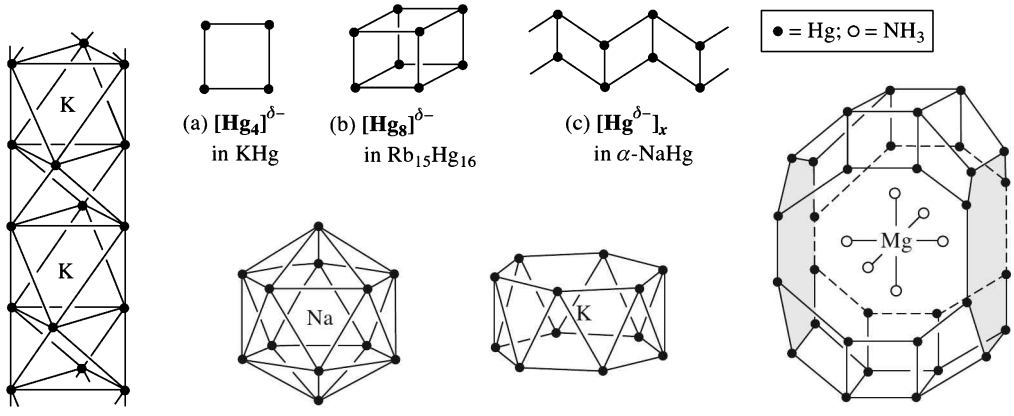


Abb. 23.12

Kationen auf. So kristallisieren γ-NaHg (Hochtemperaturform von α-NaHg) mit unverzerrter, β-NaHg mit verzerrter NaTl-Struktur (Diamantgitter der Hg-Atome, $KZ_{Hg} = 4$; analog γ-NaHg sind LiZn und LiCd gebaut) und LiHg mit verzerrter CsCl-Struktur (einfach kubisches Gitter der Hg-Atome; $KZ_{Hg} = 6$; analog LiHg sind SrCd, BaCd, SrHg, BaHg, gebaut). $NaHg_2$ bzw. KHg_2/$RbHg_2$/$CsHg_2$ ($LiHg_2$ ist unbekannt) enthalten Netzwerke aus miteinander verknüpften ebenen $C_{Graphit}$-Schichten aus Hg-Atomen (hexagonal-prismatisch-einfache Packung) bzw. aus miteinander verknüpften Ketten des in Abb. 23.12c wiedergegebenen Typs (in ersterem/letzterem Falle besteht das Netzwerk aus Hg_4- und Hg_6-/aus Hg_4- und Hg_8-Ringen).

Alkalimetallamalgame mit hohem Quecksilbergehalt bauen sich vielfach aus M^+-zentrierten Polyedern auf ($d_{HgHg} \geq 3.0$ Å), die über gemeinsame Flächen miteinander verknüpft sind. So enthält $K_2Hg_7K^+$-zentrierte Hg_6-Oktaeder; und zwar sind Stränge flächenverknüpfter Hg_6-Oktaeder abwechselnd mit K^+ besetzt oder leer (Abb. 23.12d) (zwischen den Strängen sind noch Kalium-Kationen eingelagert). In $NaK_{29}Hg_{48}$ (dem einzigen wohl definierten ternären Alkalimetallamalgam) finden sich Na^+-zentrierte Hg_{12}-Ikosaeder und K^+-zentrierte hexagonale Antiprismen (Abb. 23.12e). Das NH_3-haltige »Amalgam« $Mg(NH_3)_6Hg_{22}$ zeichnet sich durch besonders große $Mg(NH_3)_6^{2+}$-zentrierte Hg_{32}-Käfige aus (Abb. 23.12f), die über gemeinsame achteckige Flächen zu zweidimensionale Schichten verknüpft sind, welche ihrerseits zusammen mit Hg-Atomen ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Viele andere Amalgame mit hohem Hg-Gehalt enthalten M^+-zentrierte, miteinander zu dreidimensionalen Netzwerken verknüpfte Hg_n-Polyeder wie etwa Hg_{15}@K und Hg_{16}@K in K_7Hg_{31} oder Hg_{17}@Rb in Rb_9Hg_{19}.

Metallhaltige Quecksilbercluster. Quecksilber verbindet sich nicht nur gerne mit Nichtmetallen (Bildung von Halogeniden, Chalkogeniden, Penteliden, Organyliden, sondern auch mit Metallen der Übergangsreihen, wobei in letzteren Fällen Verbindungen mit metallhaltigen Hg-Clustern entstehen. Beispielsweise liefert die Umsetzung von $[RhCl(PMe_3)_3]$ mit Natriumamalgam die Verbindung $Hg_6[Rh(PMe_3)_3]_4$, in welcher vier Flächen eines Hg_6-Oktaeders durch $Rh(PMe_3)_3$-Gruppen überkappt vorliegen. $Hg_3[Os_3(CO)_{11}]_3$ enthält andererseits einen planaren Hg_3Os_9-Cluster, bestehend aus einem zentralen, von drei Os_3-Dreiecken koordierten Hg_3-Dreieck.

2.2.4 Organische Verbindungen des Quecksilbers

Geschichtliches. Die quecksilberorganischen Verbindungen wurden aufgrund ihrer Luft- und Wasserbeständigkeit vergleichsweise früh entdeckt (1852 durch E. Frankland) und wegen ihrer pharmakologischen Wirkungen (Verwendung als Fungizide, Antiseptika, Bakterizide) sehr eingehend studiert.

Die organische Chemie des Quecksilbers ist auf die Oxidationsstufe +II, d. h. auf Verbindungen des Typus HgR_2 und RHgX beschränkt. Spezies Hg_2R_2 mit der Oxidationsstufe +I des Quecksilbers stellen wie Verbindungen Zn_2R_2 und CdR_2 die seltene Ausnahme dar. Allerdings kennt man Komplexe von Hg_2^{2+} mit Aromaten.

Darstellung. Die Gewinnung der Quecksilberdiorganyle HgR_2 kann wie die der Zink- und Cadmiumdiorganyle nach dem »Direktverfahren« aus Natriumamalgam Na_xHg und Organylhalogeniden RX erfolgen (auch zur Gewinnung von »Quecksilberdisilylen« $(R_2Si)_2Hg$ geeignet), ferner nach dem »Metatheseverfahren« aus Quecksilberdihalogeniden HgX_2 und Lithiumorganylen LiR oder Grignardverbindungen RMgX, wobei als isolierbare Zwischenstufen Organylquecksilberhalogenide RHgX entstehen, die auch gemäß $R_2Hg + HgX_2 \rightleftharpoons 2\,RHgX$ ($K = 10^5$–10^{11}) erhältlich sind:

$$Hg \xrightarrow[\text{Direktverfahren}]{+\,2\,Na,\ +\,RX;\ -\,2\,NaX} HgR_2 \xleftarrow[\text{Metathese}]{+\,LiR;\ -\,LiX} RHgX \xleftarrow[\text{Metathese}]{+\,LiR;\ -\,LiX} HgX_2.$$

Monoorganylquecksilber-Verbindungen RHgX lassen sich auch durch »Mercurierung« von Aromaten ArH in wässerigen Säuren wie $HClO_4$ sowie von Alkenen in Solventien HY wie H_2O, HOR, HOAc, HNR_2 mit Quecksilberdiacetat $Hg(OAc)_2$ oder -dinitrat $Hg(NO_3)_2$ gewinnen:

$$Hg(OAc)_2 \xrightarrow[\text{Mercurierung}]{+\,ArH;\ -\,HOAc} ArHgOAc;\ Hg(OAc)_2/HY \xrightarrow[\text{Solvomercurierung}]{+\,RCH{=}CH_2;\ -\,HOAc} \underset{\displaystyle Y\quad H}{RCH\text{-}CHHgOAc}.$$

Wegen der Möglichkeit des Ersatzes der HgOAc-Reste durch Wasserstoff, Halogene oder andere Gruppen (Einwirkung von $NaBH_4$ oder Hal_2 usw.) ist die Mercurierung bedeutungsvoll für die synthetische organische Chemie (die Addition von YHgOAc erfolgt in Markownikov-Richtung; vgl. hierzu Hydroborierung, S. 1246).

Salzartige Hg(II)-Verbindungen wie $Hg(SbF_6)_2$ bilden mit Alkenen sowie Aromaten Komplexe, z. B.: $Hg(SbF_6)_2 + 2\,C_6H_6 \longrightarrow (C_6H_6)_2Hg(SbF_6)_2$ (Medium: flüssiges SO_2; Benzol offensichtlich η^2-gebunden).

Eigenschaften. Die quecksilberorganischen Verbindungen HgR_2 stellen farblose, toxisch wirkende in Wasser schlecht lösliche Flüssigkeiten (z. B. »Dimethylquecksilber« $HgMe_2$, Sdp. 92.5 °C, $d_{HgC} = 2.083$ Å) bzw. tiefschmelzende Feststoffe (z. B. »Diphenylquecksilber« $HgPh_2$, Sblp. 121.8 °C) dar, die hydrolyse- und luftbeständig sind, aber bei Einwirkung von Wärme oder Licht leicht unter Hg-Ausscheidung zerfallen, da die HgC-Bindungen in der Regel vergleichsweise schwach sind (Bindungsenthalpien um 60 kJ mol^{-1}; die MC-Bindungsstärke nimmt in Richtung ZnC, CdC, HgC ab). Dass HgR_2 trotzdem unter Normalbedingungen nicht mit Wasser und Sauerstoff reagiert, hängt damit zusammen, dass die HgO-Bindungen vergleichbar schwach wie die HgC-Bindungen sind (thermodynamischer Grund) und dass sich die Organyle HgR_2 hinsichtlich O-Donatoren äußerst schwach Lewis-acid verhalten (kinetischer Grund; die MR_2-Lewis-Acidität sinkt in Richtung ZnR_2, CdR_2, HgR_2).

Die quecksilberorganischen Verbindungen RHgX (X = Cl, Br, I, CN, SCN, OH, NO_3, ClO_4 usw.) stellen kristalline Feststoffe dar, unter denen Verbindungen mit kleinen Alkylresten R bei vermindertem Druck sublimierbar und Verbindungen mit harten X-Liganden wasserlöslich sind.

Strukturen. Die Moleküle HgR_2 und RHgX existieren in monomerer Form und sind linear gebaut (sp-Hybridisierung). Sie zeigen kovalenten Charakter, außer im Falle der Verbindungen

RHgX mit harten Liganden X wie F, NO_3, $\frac{1}{2}$ SO_4, die im Sinne von $RHg^{\delta+}X^{\delta-}$ ionisch strukturiert sind und in Wasser unter Bildung von $RHg(H_2O)^+$ und X^- dissozieren. In analoger Weise bildet RHg^+ mit vielen anderen Donoren D linear gebaute Komplexe $RHgD^+$ und mit einigen zweizähnigen Donoren D_2 wie α,α'-Bipyridin sogar planare Komplexe $RHgD_2^+$. Die Zweibindigkeit des Quecksilbers in den Diorganylen bleibt auch in »Bis(cyclopentadienyl)quecksilber« $HgCp_2$ erhalten, in welchem die C_5H_5-Reste monohapto (η^1) an Quecksilber gebunden sind. Allerdings wandert (fluktuiert) Hg rasch im Zuge einer »Haptotropie« von einem zum nächsten C-Atom des Cp-Ring (s. Abb. 23.13).

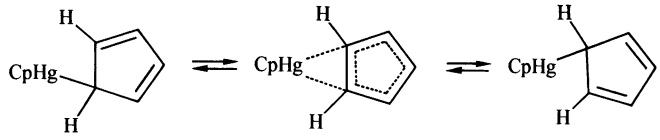


Abb. 23.13

Leichter als zweiwertiges Quecksilber betätigen zweiwertiges Zink und Cadmium Koordinationszahlen größer zwei; in $ZnCp_2$ und $CdCp_2$ liegen demgemäß ein Cp-Rest pentahapto, der andere monohapto gebunden vor.

Reaktivität. Diorganoquecksilber-Verbindungen HgR_2 übertragen ihre Organylgruppen sehr leicht gemäß

$$\frac{n}{2}\,R_2Hg + M \longrightarrow MR_n + \frac{n}{2}\,Hg$$

auf andere Metalle wie Alkali-, Erdalkalimetalle, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Sb, Bi, Se, Te, sodass man solche »Transmetallierungen« zur Herstellung anderer metallorganischer Verbindungen nutzen kann. Da HgR_2 andererseits thermisch oder photochemisch leicht unter homolytischer HgC-Spaltung zerfällt:

$$HgR_2 \xrightarrow{\text{Energie}} Hg + 2\,R^{\bullet}$$

verwendet man die quecksilberorganischen Verbindungen vielfach als »Quellen für Radikale« (R = Alkyl, Aryl, Silyl, Germyl usw.). Ferner wirken Quecksilberorganyle $RHgCHal_3$ mit einem Trihalogenmethylrest als »Quellen für Carbene« ($RHgCHal_3 \longrightarrow RHgHal + CHal_2$; »Seyferth-Reagens«), die sich etwa mit Alkenen oder Alkinen unter Cyclopropan- oder Cyclopropenbildung abfangen lassen. Von chemischem und biologischem Interesse sind schließlich Verbindungen MeHgX als »Quellen für das Methylquecksilber-Kation« $HgMe^+$. Es liegt in Wasser als Hydrat $MeHg(H_2O)^+$ vor (s. oben), welches seinerseits sauer wirkt und zur Kondensation neigt:

$$6\,H^+ + 6\,MeHgOH \rightleftharpoons 6\,MeHg(OH_2)^+ \xrightarrow{\mp 3\,H_3O^+} 3\,(MeHg)_2OH^+ \xrightarrow{\mp H_3O^+} 2\,(MeHg)_3O^+.$$

$MeHg^+$ stellt eine weiche Säure dar. Infolgedessen nimmt die Dissoziation $MeHgX \rightleftharpoons MeHg^+ + X^-$ in wässerigem Medium in der Reihenfolge MeHgSH < MeHgCN < MeHgI < MeHgBr < MeHgCl < $MeHgNO_2$ < MeHgF zu (Untersuchungen der Dissoziationsstabilität von MeHgX trugen wesentlich zur Entwicklung des Konzepts der harten und weichen Säuren und Basen bei; vgl. S. 275).

Die hohe Toxizität von Quecksilber-Verbindungen beruht, wie besprochen (S. 1764), darauf, dass HgX_2 von Mikroorganismen durch »Methylcobalamin« CH_3[Cob], einem Derivat des Vitamin B_{12}-Coenzyms, gemäß $Hg_{aq}^{2+} + CH_3[Cob] \longrightarrow CH_3Hg_{aq}^{+} + [Cob]_{aq}^{+}$ in wasserlösliches $MeHg^+$ verwandelt wird (vgl. S. 2003) und in dieser Form leicht in andere Organismen gelangt, wo $MeHg^+$ – wegen der hohen Affinität des Quecksilbers zu Schwefel – Thiolgruppen von Enzymen durch Mercurierung blockiert.

Literatur zu Kapitel XXIII

Das Zink und Cadmium

[1] **Die Elemente Zink und Cadmium**

B. J. Aylett: »Group IIB«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 187–328; Compr. Coord. Chem. I/II: »Zink«, »Cadmium« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Zinc, Zinc Alloys, Zinc Compounds«, **A28** (1995); »Cadmium and Cadmium Compounds«, **A4** (1985) 499–514; Gmelin: »Zinc«, Syst.-Nr. **32**; »Cadmium«, Syst.-Nr. **33**; H. Vahrenkamp: »Zink, ein langweiliges Element?«, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 73–84. Vgl. auch [2,3].

[2] **Zink in der Biosphäre**

R. H. Prince: »Some Aspects of Bioinorganic Chemistry of Zinc«, Adv. Inorg. Radiochem. **22** (1979) 349–440; Compr. Coord. Chem. I/II; »Zink« (vgl. Vorwort); J. H. Mennear: »Cadmium Toxicity«, Dekker, New York 1979; E. Kimura: »Macrocyclic Polymeric Zinc(II) Complexes as Advanced Models for Zinc(II) Enzymes«, Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 443–491.

[3] **Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Zink«, »Cadmium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Verbindungen des Zinks und Cadmiums« **13/2** (1973/74); B. J. Wakefield: »Alkyl Derivatives of the Group II Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 341–425; N. I. Sheverdina, K. A. Kocheskov: »The Organic Compounds of Zinc and Cadmium«, North Holland, Amsterdam 1967; P. R. Jones, P. J. Desio: »The Less Familiar Reactions of Organocadmium Reagents«, Chem. Rev. **78** (1978) 491–516.

Das Quecksilber

[4] **Das Element Quecksilber**

B. J. Aylett: »Group II B«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 187–328; Compr. Coord. Chem. I/II: »Mercury« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Mercury, Mercury Alloys and Mercury Compounds«, **A16** (1990) 269–298; Gmelin: »Mercury«, Syst.-Nr. **34**; C. A. McAuliffe (Hrsg.): »The Chemistry of Mercury«, Macmillan, London 1977; R. Winter: »Flüssige Metalle«, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 185–192; Vgl. [6,7].

[5] **Physiologisches**

G. Tölg, I. Lorenz: »Quecksilber – ein Problemelement für den Menschen«, Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 150–156; D. L. Rabenstein: »The Aqueous Solution Chemistry of Methylmercury and its Complexes«, Acc. Chem. Res. **11** (1978) 100–107; L. T. Friberg, J. J. Vostal: »Mercury in the Environment«, CRC Press, Cleveland 1972; D. L. Rabenstein: »The Chemistry of Methylmercury Toxicology«, J. Chem. Ed. **55** (1978) 292–296.

[6] **Verbindungen des Quecksilbers**

D. Grdenic: »The Structural Chemistry of Mercury«, Quart. Rev. **19** (1965) 303–328; H. L. Roberts: »Some General Aspects of Mercury Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 309–339; P. A. W. Dean: »The Coordination Chemistry of the Mercury Halides«, Progr. Inorg. Chem. **24** (1978) 109–178; J. D. Corbett: »Homopolyatomic Ions of the Post-Transition Elements – Synthesis, Structure and Bonding«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 129–158; D. Breitinger, K. Brodersen: »Entwicklung und Problematik der Chemie der Quecksilber-Stickstoff-Verbindungen«, Angew. Chem. **82** (1972) 379–389; Int. Ed. **9** (1972) 357; H.-J. Deiseroth: »Alkalimetall-Amalgame«, Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 83–86; ‚Discrete and Extended Metal Clusters in Alloys with Mercury and Other Group 12 Elements, in M. Driess, H. Nöth: »Molecular Clusters of Main Group Elements«, Wiley-VCH, Weinheim 2004, 169–187; L. H. Gade: »Quecksilber, struktureller Baustein und Quelle lokalisierter Reaktivität in Metallclustern«, Angew. Chem. **105** (1993) 25–42; Int. Ed. **32** (1993) 24.

[7] **Organische Verbindungen des Quecksilbers**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Mercury« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Verbindungen des Quecksilbers« **B/2** (1973/1974); B, J. Wakefield: »Alkyl Derivatives of the Group II Me-

tals«, Adv. Inorg. Radiochem. **11** (1968) 341–425, L. G. Makarova, A. N. Nesmeyanov: »The Organic Compounds of Mercury«, North Holland, Amsterdam 1967; R. C. Larock: »Organoquecksilber-Verbindungen in der organischen Synthese«, Angew. Chem. **90** (1978) 28–38; Int. Ed. **17** (1978) 27.

Kapitel XXIV

Die Scandiumgruppe

Zur Scandiumgruppe (III. Nebengruppe bzw. 3. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Scandium (Sc), Yttrium (Y), Lanthan (La) und Actinium (Ac). Die auf das Lanthan folgenden 14 Elemente der Atomnummern 58–71 (»Lanthanoide«; Ausbau der 4f-Schale) und die auf das Actinium folgenden 14 Elemente der Atomnummern 90–130 (»Actinoide«; Ausbau der 5f-Schale) werden auf S. 2288 und S. 2312 behandelt.

Vom chemischen Standpunkt aus sind die (von seltenen Ausnahmen abgesehen nur dreiwertigen) Elemente der III. Nebengruppe den unmittelbar vorausgehenden Metallen der II. Hauptgruppe (2. Gruppe: Calcium, Strontium, Barium, Radium) ähnlicher als den Metallen der erst später folgenden III. Hauptgruppe (3. Gruppe: Gallium, Indium, Thallium) und schließen sich ganz den Eigenschaften des Aluminiums aus der III. Hauptgruppe an (vgl. S. 1327). Elektrochemisch sind sie unedler als das leichtere Aluminium, wobei ihr unedler Charakter wie bei den – insgesamt unedleren – Elementen der II. Hauptgruppe mit steigender Atommasse zunimmt. Vgl. hierzu auch S. 1787.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Scandiumgruppe mit $2.1 \cdot 10^{-3}$ (Sc), $3.2 \cdot 10^{-3}$ (Y), $3 \cdot 10^{-3}$ (La) und $6 \cdot 10^{-14}$ (Ac) Gew.-% beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von ca. $1 : 1 : 1 : 10^{-11}$.

1 Die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium

Geschichtliches Das von Mendelejew 1871 vorausgesagte »Eka-Bor« wurde 1879 von dem Schweden Lars Frederik Nilson im schwedischen Mineral Gadolinit und Euxenit als neue »Erde« (= Oxid) entdeckt. Zu Ehren seines skandinavischen Vaterlandes gab er dem Element den Namen Scandium (man bezeichnet Ge, Ga, Sc wegen ihrer Benennung nach Nationen scherzhaft auch als »patriotische Elemente«). Elementares Scandium konnte erstmals 1937 durch Elektrolyse einer Schmelze aus Lithium-, Kalium- und Scandiumchlorid gewonnen werden. – Yttrium wurde im Jahre 1794 von dem Finnen Johann Gadolin in einem 7 Jahre zuvor bei Ytterby in Schweden aufgefundenen Mineral Ytterbit (später Gadolinit genannt) als Oxid (»Yttererde«) entdeckt. Elementares Yttrium erhielt erstmals F. Wöhler 1828 durch Reduktion des Trichlorids mit Kalium. Die Namen Yttrium (wie auch Erbium, Terbium, Ytterbium) leiten sich von dem Ort Ytterby ab, der Fundstätte der Yttererde (in den Schären nördlich von Stockholm). – Lanthan wurde 1839 von C. G. Mosander entdeckt, der in mehrjähriger, sehr mühsamer Arbeit die von seinem Lehrer J. J. Berzelius 1803 aus einem (später als »Cerit« bezeichneten) schwedischen Mineral isolierte Ceriterde in Oxide von Cer, Didym (= Neodym + Praseodym) und Lanthan trennen konnte (vgl. S. 2288). Da das im letztgenannten Oxid enthaltene Element infolge Fehlens spezifischer Reaktionen schwierig aufzufinden war, gab er dem Element den Namen Lanthan (von griech. lanthanein = verborgen sein). Durch Reduktion des von ihm erstmals gewonnenen Trichlorids mit Kalium gelang ihm auch die erstmalige Darstellung des elementaren Lanthans. In relativ reiner Form wurde Lanthan erst 1923 durch Elektrolyse einer Halogenidschmelze erhalten. – Actinium wurde 1899 von A. Debierne in Pechblenderückständen entdeckt und trägt wie das Radium seinen Namen nach seiner radioaktiven Strahlung (vom griech. aktinoeis = strahlend).

i **Physiologisches** Die Metalle der Scandiumgruppe sind für den Menschen und andere Organismen nicht essentiell (der Mensch enthält keines dieser Elemente). Yttrium gilt als giftig (MAK-Wert = $5\,mg\,m^{-3}$, Actinium ruft wegen seiner von ihm ausgehenden radioaktiven Strahlung Schädigungen hervor (vgl. S. 2334).

Vorkommen

Das Scandium, Yttrium und Lanthan sind zwar ebenso häufig wie Blei, Cobalt oder Kupfer, kommen aber in der Natur so feinverteilt vor, dass sie für seltene Elemente gehalten werden. In den meisten Mineralien liegen sie – in dreiwertiger Form – an die Oxo-Anionen Phosphat, Silicat oder – seltener – Carbonat gebunden vor. Man kennt nur ein einziges Scandium-reiches Mineral, den in Norwegen und auf Madagaskar vorkommenden »Thortveitit« $(Sc,Y)_2[Si_2O_7]$ mit durchschnittlich 35 (Norwegen) bzw. 20 Gew.-% (Madagaskar) Sc_2O_3. Yttrium sowie Lanthan finden sich stets vergesellschaftet mit den Lanthanoiden Ln^{3+} (vgl. S. 2288) und zwar Yttrium mit den schweren Lanthanoiden (»Yttererden«) als »Xenotim« $(Ln,Y)PO_4$, »Gadolinit« $(Ln^m,Y^m)_2(Be^{II}Fe^{II})_3[Si_2O_{10}]$ oder »Euxenit« (einem Th- und Ca-haltigen Niobat, Titanat und Tantalat des Yttriums), Lanthan mit den leichteren Lanthanoiden (»Ceriterden«) als »Monazit« $(Ln,La,Th)[(P,Si)O_4]$, »Bastnäsit« $(Ln,La)[CO_3F]$ oder »Cerit« und »Orthit« (komplizierter zusammengesetzte Cersilicate). Ein an Yttrium reiches Mineral stellt der »Thalenit« $Y_2[Si_2O_7]$ dar, der dem Thortveitit (s. oben) entspricht. Das Actinium findet sich als radioaktives Zerfallsprodukt des Urans (S. 2312) in sehr geringen Mengen (etwa 0.1 %) des Radiumgehaltes) in Uranerzen (0.15 mg Ac in 1000 kg Pechblende).

Isotope (vgl. Anh. III). Nachfolgende Zusammenstellung gibt Massenzahlen und Häufigkeiten der natürlich vorkommenden Isotope des Scandiums (1 Nuklid), Yttriums (1 Nuklid) und Lanthans (2 Nuklide) zusammen mit wichtigen künstlich hergestellten Isotopen dieser Elemente sowie Anwendungen der Nuklide in der NMR-Spektroskopie und der Tracer-Technik wieder. Alle bisher bekannten 24 Isotope des Actiniums (Massenzahlen 209–232; je zwei Kernisomere der Massenzahlen 216 und 222, drei Kernisomere der Massenzahl 217) sind radioaktiv und teils α-, teils β^--Strahler (Halbwertszeiten von 8 Nanosekunden bis zu 21.77 Jahren). Natürlich treten die Nuklide $^{227}_{89}Ac$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 21.77$ Jahre) und $^{228}_{89}Ac$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 6.13$ Stunden in Spuren auf. Das Nuklid $^{227}_{89}Ac$ wird für NMR-Untersuchungen, das Nuklid $^{225}_{89}Ac$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 10.0$ Tage) für Tracer-Experimente genutzt (s. Tab. 24.1).

Darstellung

Die technische Darstellung der Elemente der Scandiumgruppe erfolgt hauptsächlich auf chemischem Wege, ferner – nur im Falle von Scandium – auch auf elektrochemischem Wege. Zur Gewinnung von Scandium geht man zum Teil von Thortveitit aus, der in Scandiumtrifluorid oder -trichlorid verwandelt wird, zum Teil von Sc-haltigen, im Zuge der Urangewinnung (S. 2314) anfallenden Nebenprodukten. Die eigentliche Darstellung erfolgt dann durch Schmelzelektrolyse einer Mischung von $ScCl_3$, KCl und LiCl an einer Zinkkathode oder durch Reduktion von ScF_3 mit Calcium in Gegenwart von Zink und LiF bei 1100 °C (Tantaltiegel, He-Atmosphäre).

Tab. 24.1

$_{21}Sc$	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{39}Y$	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.	$_{57}La$	Gew.-%	$\tau_{1/2}$	Verw.
^{44}Sc	künstl.	3.92 h (β^-)	Tracer	^{88}Y	künstl.	106.6 d (β^+)	Tracer	^{138}La	0.09	stabil	NMR
^{45}Sc	100	stabil	NMR	^{89}Y	100	stabil	NMR	^{139}La	99.91	stabil	NMR
^{46}Sc	künstl.	83.80 d (β^-)	Tracer	^{90}Y	künstl.	64 h (β^-)	Tracer	^{140}La	künstl.	40.22 h (β^-)	Tracer
^{47}Sc	künstl.	3.43 d (β^-)	Tracer								

In beiden Fällen erhält man eine Sc/Zn-Legierung, aus der sich das Zink (Sdp. 909 °C unterhalb des Sc-Schmelzpunktes (1539 °C) abdestillieren lässt. Eine Reinigung des Metalls kann durch Destillation im Hochvakuum bei 1700 °C erfolgen.

Als Ausgangsmaterial für die technische Gewinnung von metallischem Yttrium oder Lanthan dienen die Fluoride MF_3, die sich etwa aus Xenotimsand (Y) oder Monazitsand (La) durch Aufschluss mit Schwefelsäure, Abtrennung der dabei gebildeten Sulfate nach dem Ionenaustauschverfahren, Fällung von Yttrium oder Lanthan als Oxalat, Verglühen der Oxalate zu Oxiden und Fluoridierung der Oxide mit Fluorwasserstoff im Drehrohrofen gewinnen lassen (Näheres vgl. S. 2291). Die Reduktion der Fluoride YF_3 und LaF_3 zum Metall erfolgt mit Calcium, wobei Calciumlegierungen entstehen, aus denen im Hochvakuum Calcium bei 1000–1200 °C abdestilliert wird. Durch Schmelzen im Lichtbogen kann aus den verbleibenden Metallschwämmen kompaktes Yttrium und Lanthan gewonnen werden.

Die Darstellung des Actiniums erfolgt künstlich durch Bestrahlung von Radium mit Neutronen:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{227}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow[42.2\,\mathrm{min}]{-\beta^-} {}^{227}_{89}\mathrm{Ac}\,.$$

Das reine Metall (bisher nur in Grammmengen isoliert), das wegen seiner Radioaktivität im Dunkeln leuchtet (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 21.77$ Jahre), lässt sich aus dem Oxid nach Umwandlung in das Fluorid AcF_3 oder Chlorid $AcCl_3$ durch Reduktion mit Lithium oder Kalium gewinnen.

Physikalische Eigenschaften

Alle Glieder der Scandiumgruppenelemente sind silberglänzende, an Luft bleigrau anlaufende relativ weiche Metalle. Und zwar stellen Scandium (Dichte $= 2.985\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) und Yttrium (Dichte $= 4.472\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) Leichtmetalle, Lanthan (Dichte $= 6.162\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) und Actinium (Dichte $= 10.07\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) Schwermetalle dar, die mit hexagonal-dichtester (Sc, Y, La) bzw. kubisch-dichtester (Ac) Metallatompackung kristallisieren (Sc: kein Modifikationswechsel bis über 1000 °C; Y: Umwandlung bei 1478 °C in eine kubisch-raumzentrierte Metallatompackung; La: Umwandlung bei 310/868 °C in eine kubisch-dichteste/kubisch raumzentrierte Metallatompackung). Die Metalle lassen sich zu Folien sowie Blechen walzen und sind gegen Atmosphärilien bei Raumtemperatur wegen Bildung einer Oxidschutzschicht beständig. Die Schmelz-/Siedepunkte betragen für Scandium 1539/2832 °C, für Yttrium 1523/3337 °C, für Lanthan 920/3454 °C, für Actinium 1050/3300 °C, die elektrischen Leitfähigkeiten [$\Omega^{-1}\,\mathrm{cm}^{-1}$] $1.64 \cdot 10^4$ (Sc), $1.75 \cdot 10^4$ (Y), $1.75 \cdot 10^5$ (La), ? (Ac). Lanthan wird unterhalb −268 °C supraleitend. Vgl. Tafeln IV und V.

Chemische Eigenschaften

Alle Elemente der Scandiumgruppe sind starke Reduktionsmittel (stärker als Aluminium: E° für $Al/Al^{3+} = -1.676\,V$ und $-2.310\,V$ für $pH = 0$ und 14). Sie werden deshalb an der Luft rasch matt (Bildung einer schützenden Oxidhaut) und verbrennen bei erhöhter Temperatur glatt zu Oxiden M_2O_3. Ferner reagieren sie mit Halogenen bereits bei Raumtemperatur, mit den meisten anderen Nichtmetallen in der Wärme. Wasser reduzieren sie in feinverteiltem Zustand oder beim Erhitzen unter Wasserstoffentwicklung; auch sind sie in verdünnten Säuren unter H_2-Entwicklung löslich.

Verwendung, Legierungen

Scandium hat bisher keine Anwendung gefunden. Andererseits stellt Yttrium ein großtechnisches Produkt dar und wird z. B. in der »Reaktortechnik« aufgrund seines geringen Neutroneneinfangquerschnitts für gezogene Rohre zur Aufnahme von Uranstäben sowie in Form von Kon-

trollstäben genutzt. Des weiteren dienen Yttriumoxide als »Luminophore«[1], nämlich mit Eu^{3+} aktiviertes Y_2O_3 (rote Fluoreszenz) für Fernsehbildröhren und Leuchtstofflampen, mit Tb^{3+} aktiviertes Y_2O_2S (grüne und blaue Fluoreszenz) für Fernsehbildröhren und Radarröhren, mit Ce^{3+} aktiviertes $Y_3Al_5O_{12}$ (gelbe Fluoreszenz) für Lichtpunktabtastströhren. Dichte »Y_2O_3-Keramik« (Smp. 2432 °C) zeichnet sich durch hervorragende Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen aus. Eine Y/Co-Legierung ist zurzeit eine der besten Materialien für »Permanentmagnete«. Yttriumgranate $Y_3M_5O_{12}$ dienen als »Mikrowellenfilter« in Radarsystemen (M = Fe) sowie als »Schmucksteine« (M = Al; Diamantersatz), das Yttriumcuprat $YBa_2Cu_3O_7$ stellt einen »Supraleiter« mit einer Sprungtemperatur von 95 K dar. Unter den Legierungen von Lanthan wirken $LaCo_5$ als »Dauermagnet«, $LaNi_5$ als »Wasserstoffspeicher«. Hochreines La_2O_3 dient wegen seines hohen Brechungsindex als Additiv zu optischen »Gläsern« für Kameralinsen. Mit seltenen Erden dotierte La-Verbindungen fluoreszieren bei Elektronenstrahlanregung mit roter Farbe. In diesem Zusammenhang hat $LaCl_3$ in der Festkörperspektroskopie Bedeutung erlangt (beim Einbau kleiner Mengen von Actinoidtrichloriden in $LaCl_3$-Einkristalle lassen sich die Fluoreszenzspektren der betreffenden Actiniode bei tiefen Temperaturen anregen). Vgl. bzgl. Sc, Y, La auch Interstitielle Verbindungen (S. 308). Actinium findet in Verbindung mit Beryllium Verwendung zur »Erzeugung von Neutronen« für die Aktivierungsanalyse u. a. von Erzen, Legierungen.

Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium in Verbindungen

In ihren Verbindungen betätigen die Elemente der Scandiumgruppe praktisch nur die Oxidationsstufe +III (z. B. MF_3, M_2O_3, $M(OH)_3$). Zwar bilden die Metalle Verbindungen wie ScH_2, ScI_2, ScO, YH_2, YC_2, LaH_2, LaI_2, LaS, LaC_2, in denen sie zweiwertig zu sein scheinen. Diese Verbindungen sind aber metallische Leiter und dementsprechend als $M^{3+}[(H^-)_2e^-]$, $M^{3+}[(I^-)_2e^-]$, $M^{3+}[(O^{2-})e^-]$, $M^{3+}[(S^{2-})e^-]$ oder $M^{3+}[(C{\equiv}C^{2-})e^-]$ mit dreiwertigen Metallionen zu formulieren. Es sind nur einige echte niedrigwertige Elementclusterhalogenide mit formalen Oxidationsstufen von M kleiner +III bekannt. Somit verhalten sich die Scandiumgruppenmetalle als Übergangselemente atypisch, da man für letztere u. a. die Bildung der Oxidationsstufe +II (Abgabe der beiden s-Außenelektronen) erwartet.

Die allgemeine Reaktionsfähigkeit (der unedle Charakter) der Elemente der Scandiumgruppe wächst mit steigender Ordnungszahl von Scandium über Yttrium bis Lanthan und sinkt dann – u. a. als Folge relativistischer Effekte (S. 372) – wieder zum Actinium hin ab, wie unter anderem aus den nachfolgend wiedergegebenen Potentialdiagrammen für den Übergang der Metalle in wässeriger Lösung in den dreiwertigen Zustand bei pH = 0 (erste Zeile) und 14 (zweite Zeile) hervorgeht:

pH = 0:	Sc^{3+}	$\xrightarrow{-2.03}$	Sc	Y^{3+}	$\xrightarrow{-2.37}$	Y	La^{3+}	$\xrightarrow{-2.38}$	La	Ac^{3+}	$\xrightarrow{-2.13}$	Ac
pH = 14:	$Sc(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.60}$	Sc	$Y(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.85}$	Y	$La(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.80}$	La	$Ac(OH)_3$	$\xrightarrow{-2.5}$	Ac

Die bevorzugte Koordinationszahl von Scandium(III) ist sechs (oktaedrisch in $[ScF_6]^{3-}$, $[Sc(OSMe_2)_6]^{3+}$, $[Sc(bipy)_3]^{3+}$, $[Sc(acac)_3]$ mit bipy = 2,2′-Bipyridyl, acac = Acetylacetonat). Es treten aber auch niedriger und höher koordinierte Komplexe des Scandiums auf

[1] Luminophore (»Leuchtstoffe«) emittieren nach Bestrahlung die gespeicherte Energie augenblicklich (»Lumineszenz«) oder bis zu mehrere Stunden verzögert (»Phosphoreszenz«) in Form sichtbaren Lichts. Sie bestehen aus feinen, 1 bis 5 µm großen Teilchen aus farblosen Oxiden, Oxidsulfiden, Sulfiden, Phosphaten, Halogeniden vorwiegend der Erdalkalimetalle, des Zinks oder Yttriums, in welche Aktivatoren (Übergangsmetall, Lanthanoide) als Leuchtzentren und gegebenenfalls Sensibilisatoren (z. B. Sb^{3+}, Pb^{2+}, Ce^{3+}) in Konzentrationen von 10^{-2} bis 10^{-4} g mol^{-1} eingebaut sind (Gewinnung durch Glühen homogen vermahlener Rohstoffmischungen bei 1000 °C bis 1400 °C). Beispiele für Luminophore, die jeweils in dünner Schicht aufgebracht werden, sind neben den erwähnten Y-haltigen Stoffen Y_2O_3, Y_2O_2S und $Y_3Al_5O_{12}$ mit Mn^{4+} aktiviertes $Mg_2GeO_4 \cdot 1.5\,MgO \cdot 0.5\,MgF_2$ (rot; Hg-Hochdrucklampen), mit Mn^{2+}/Sb^{3+} aktiviertes $Ca_5(PO_4)_3(Cl,F)$ (blau und gelborange; Leuchtstofflampen), $CaWO_4$ ohne Aktivator (blauviolett; für Leuchtstofflampen), Sn^{2+} aktiviertes $(Sr,Mg)_3(PO_4)_2$ (rosarot; für Leuchtstofflampen, Hg-Hochdrucklampen), mit Eu^{2+} aktiviertes BaF(Cl,Br) (blau, in der Röntgentechnik), mit Mn^{2+} aktiviertes Zn_2SiO_4 (grün; für Oszillographen), mit Ag^+/Cl^- bzw. Cu^+/Cl^- aktiviertes ZnS (grün; für Radarröhren), mit Zn^{2+} aktiviertes ZnO (grün; für Lichtpunktabtastströhren).

(KZ z. B. fünf in $Sc(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$ und neun in $[Sc(NO_3)_5]^{2-}$). Bevorzugte Koordinationszahlen von Yttrium(III) und Lanthan(III) sind acht (quadratisch-antiprismatisch in $[Y(H_2O)_8]^{3+}$, $[Y(acac)_3(H_2O)_2]$; dodekaedrisch in $[Y(acac^F)_4]^-$ mit $acac^F = CF_3COCHCCF_3^-$; kubisch in $[La(bipyO_2)_4]^{3+}$ mit $bipyO_2$ = 2,2′-Bipyridyldioxid) und neun (dreifach-überkappt-trigonalprismatisch in $[Y(OH)_3]$, $[La(H_2O)_9^{3+}$, $LaCl_3$. Man kennt jedoch auch Komplexe, in welchen dreiwertiges Yttrium und Lanthan Koordinationszahlen kleiner acht (z. B. sechs in $[M(NCS)_6]^{3-}$ und sieben in $[Y(acac)_3(H_2O)]$ mit oktaedrischem bzw. überkappt-oktaedrischem Bau) und größer neun aufweisen (z. B. zehn in $[Y(NO_3)_5]^{2-}$ und $[La(EDTA)(H_2O)_4]$ mit EDTA = Ethylendiamintetraacetat; zwölf in $La_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$).

Die zu elektronegativeren Partnern ausgehenden Bindungen der Elemente der Scandiumgruppe sind im wesentlichen elektrovalenter Natur. Die Metallionen M^{3+} stellen hierbei harte Lewis-Säuren dar, die bevorzugt mit harten Lewis-Basen wie F^- oder O-haltigen Liganden Komplexe bilden, wobei die Stabilität der Komplexe ML_n für M^{3+} in Richtung Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+} abnimmt (z. B. Stabilitätskonstanten der 1 : 1-Komplexe von M^{3+} und $EDTA^{4-} = 10^{23}$ (Sc), 10^{18} (Y), 10^{16} (La)). Insgesamt gleicht die Komplexchemie von Sc^{3+} mehr der von Al^{3+}, die Komplexchemie von Y^{3+} bzw. La^{3+} mehr der der Lanthanoid-Ionen Ln^{3+}, da die Radien von Sc^{3+} und Al^{3+} sowie die von Y^{3+}, La^{3+} und Ln^{3+} in ähnlichen Bereichen liegen (0.7–0.9 bzw. 1.0–1.2 Å; vgl. S. 2290 sowie Anh. IV).

Vergleichende Betrachtungen

Wie bereits erwähnt (S. 1784), ähneln die Metalle Sc, Y, La, Ac der III. Nebengruppe in ihren Eigenschaften vielfach mehr den Anfangsgliedern B und Al der III. Hauptgruppe, als dies die Endglieder Ga, In, Tl der III. Hauptgruppe tun (vgl. hierzu das zu Beginn des Kapitels XVI Gesagte). Dies betrifft allerdings nur die dreiwertigen Stufen M^{3+}, für welche die Außenelektronen im Falle von B^{3+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+} übereinstimmend einer mit 8 Elektronen vollbesetzten s- und p-Unterschale angehören, während sich die Außenelektronen im Falle von Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+} in mit 18 Elektronen vollbesetzten s-, p- und d-Unterschalen befinden. So nimmt etwa in Richtung B, Al, Sc, Y, La (III. Haupt- und III. Nebengruppe) wie in Richtung Be, Mg, Ca, Sr, Ba der unedle Charakter der Elemente E sowie die Basizität der Hydroxide $E(OH)_3$ einsinnig zu und die Wasserlöslichkeit der Sulfate $E_2(SO_4)_3$ einsinnig ab, während in Richtung B, Al, Ga, In, Tl (III. Hauptgruppe) der unedle Elementcharakter ab Al abnimmt, die Basizität von $E(OH)_3$ beim Übergang von Al nach Ga hin sinkt und sich die Sulfatlöslichkeiten in Richtung E = Ga, In, Tl erhöhen.

In der nullwertigen Stufe befinden sich die drei Valenzelektronen von Ga, In und Tl andererseits wie die der leichteren Homologen B und Al in einer s- (2 Elektronen) und p-Nebenschale (1 Elektron), die betreffenden drei Elektronen von Sc, Y, La und Ac in einer s- (2 Elektronen) und einer d-Nebenschale (1 Elektron), weshalb man ja auch erstere Elemente zur III. Haupt-, letztere zur III. Nebengruppe rechnet. Naturgemäß kommen dem p-Außenelektron der Borgruppenelemente etwas andere Bindungseigenschaften als dem d-Außenelektron der Scandiumgruppenelemente zu, was sich in unterschiedlichen Element-Eigenschaftsänderungen beim Übergang von B und Al zu Sc, Y, La, Ac bzw. zu Ga, In, Tl äußert. So nimmt etwa die Atomisierungsenergie der Metalle in Richtung B, Al, Ga, In, Tl (563, 326, 277, 243, 182 kJ mol^{-1}) einsinnig ab, beim Übergang von Al (326 kJ mol^{-1}) zu Sc, Y, La (378, 421, 431 kJ mol^{-1}) aber abrupt zu. Offensichtlich führen also die Wechselwirkungen der d-Elektronen zu stärkeren Bindungen als die der p-Elektronen. Unterschiede zwischen den Elementen der III. Haupt- und Nebengruppen bestehen auch in der Beständigkeit von Zwischenwertigkeiten. So bilden Ga, In, Tl Verbindungen des Typs MX mit einwertigen Metallen (Abgabe des p-Außenelektrons), während Sc, Y, La solche des Typs MX_2 mit (formal) zweiwertigen Metallen (Abgabe der beiden s-Elektronen) anstreben.

2 Verbindungen des Scandiums, Yttriums, Lanthans und Actiniums

Wasserstoffverbindungen

Die Metalle Sc, Y, La und Ac nehmen Wasserstoff bei 200 °C und darunter unter Bildung elektrisch gut leitender, nicht-stöchiometrischer dunkelfarbiger, spröder binärer Hydride bis zur Grenzstöchiometrie ScH_2, YH_2, LaH_2, AcH_2 auf (S. 312, 2067), in welchen die H-Atome tetraedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Packung von M^{3+}-Ionen besetzen (Abgabe eines Metallelektrons an das Leitungsband des Hydrids (vgl. Interstitielle Verbindungen, S. 308)). YH_2 und LaH_2 vermögen unter Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit weiteren Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie YH_3 und LaH_3 (blauschwarze Stoffe) aufzunehmen, in welchen die H-Atome tetraedrische und oktaedrische Lücken einer kubisch-dichtesten (La) bzw. hexagonal-dichtesten Packung (Y) von M^{3+}-Ionen besetzen. Bezüglich der Boran-Addukte $M(BH_3)_3$ vgl. S. 1248, 2067.

Halogenverbindungen

Von Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium ist jeweils ein Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid MX_3 bekannt (bezüglich Farbe, Smp., Sdp., ΔH_f vgl. Tab. 24.2; von AcX_3 sind die Kenndaten noch nicht sicher bekannt). Ferner existieren niedrigwertige Chloride und Bromide der Zusammensetzung $MX_{<2}$, sowie elektrisch-leitende Iodide $MI_2 = M^{3+}[(I^-)_2e^-]$. Die Darstellung der wasserfreien Halogenide MX_3 erfolgt mit Vorteil aus den Elementen (im Falle der Fluoride besser M_2O_3 + gasförmiges HF), die der Hydrate $MX_3 \cdot n\,H_2O$ durch Auflösen der Oxide M_2O_3

Tab. 24.2 Halogenide und Oxide von Sc, Y, La[a]

	Fluoride	Chloride[b]	Bromide[b]	Iodide[c]	Oxide[c]
Sc	ScF_3, weiß	$ScCl_3$, weiß	$ScBr_3$, weiß	ScI_3, gelb	Sc_2O_3, weiß
	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp. 970 °C	Smp. 953 °C	Smp. 2403 °C
	1552/1607 °C	968/1342 °C			
	–	ΔH_f −925.7 kJ mol^{-1}	ΔH_f −623.0 kJ mol^{-1}	ΔH_f ca. −600 kJ mol^{-1}	ΔH_f −1910 kJ mol^{-1}
	VF_3-Strukt., KZ 6[d]	$CrCl_3$-Strukt., KZ 6[d]	BiI_3-Strukt., KZ 6[d]	BiI_3-Strukt., KZ 6[d]	(vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d]
Y	YF_3, weiß	YCl_3, weiß	YBr_3, weiß	YI_3, gelb	Y_2O_3, weiß
	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp. 2432 °C
	1155/2230 °C	721/1507 °C	904/1470 °C	997/1310 °C	
	ΔH_f −1720 kJ mol^{-1}	ΔH_f −1001 kJ mol^{-1}	–	ΔH_f −599.5 kJ mol^{-1}	ΔH_f −1907 kJ mol^{-1}
	YF_3-Strukt., KZ 9[d]	$CrCl_3$-Strukt., KZ 6[d]	BiI_3-Strukt.? KZ 6[d]	BiI_3-Strukt., KZ 6[d]	(vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d]
La	LaF_3, weiß	$LaCl_3$, weiß	$LaBr_3$, weiß	LaI_3, gelb	La_3O_3, weiß
	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.	Smp./Sdp.
	1493/2330 °C	860/1730 °C	783/1580 °C	779/1405 °C	2256/4200 °C
	–	ΔH_f −1104 kJ mol^{-1}	–	ΔH_f −700.9 kJ mol^{-1}	ΔH_f −1918 kJ mol^{-1}
	LaF_3-Strukt., KZ 11[d]	UCl_3-Strukt., KZ 9[d]	UCl_3-Strukt., KZ 9[d]	$PuBr_3$-Strukt., KZ 8[d]	(vgl. Ln_2O_3-Strukt.)[d]

a Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1791).

b Man kennt auch niedrigwertige Chloride und Bromide von Sc, Y und La der Stöchiometrie $MX_{<2}$ (z. B. $ScCl_{1.7}$, $ScCl_{1.6}$, $ScCl_{1.4}$, ScCl).

c Man kennt auch Iodide der Stöchiometrie $MI_2 = M^{3+}[(I^-)_2e^-]$ (z. B. metallisch blauschwarzes ScI_2 und LaI_2; Smp. 892 und 820 °C) und Oxide der Stöchiometrie $MO = M^{3+}[(O^{2-})e^-]$ (z. B. goldgelbes LaO).

d VF_3-Struktur = verzerrte ReO_3-Struktur: oktaedrische Koordination (S. 1828); YF_3-Struktur = verzerrte UCl_3-Struktur (S. 2338) mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Koordination; LaF_3-Struktur: fünffach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination; YCl_3- ($CrCl_3$-, $AlCl_3$-) bzw. BiI_3-Struktur: Y bzw. Bi in oktaedrischen Lücken jeder übernächsten Schicht einer kubisch-dichtesten bzw. hexagonal-dichtesten Metallatompackung (S. 953, 1345); $PuBr_3$-Struktur = UCl_3-Struktur: Schichtenstruktur mit Pu in zweifach überkappt-trigonal-prismatischen Lücken der Koordinationszahl 8.

in Halogenwasserstoffsäure (die Entwässerung der Hydrate ist infolge Hydrolyse meist nur im HX-Strom möglich). Beim Zusammenschmelzen von MX_3 und M bilden sich die erwähnten Halogenide mit geringem Halogengehalt.

Strukturen. Wie im Falle der Erdalkalimetalldihalogenide wächst die Koordinationszahl der Metallionen der Trihalogenide von Elementen der Scandiumgruppe mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls und – weniger einschneidend – mit abnehmender Ordnungszahl des Halogens (vgl. Tab. 24.2). Hierbei bilden die Fluoride MF_3 (einschließlich AcF_3), das Chlorid $LaCl_3$ und das Bromid $LaBr_3$ Raumstrukturen, die verbleibenden Halogenide MX_3 Schichtstrukturen aus (vgl. Tab. 24.2). Die niedrigwertigen Iodide kristallisieren mit CdI_2-Struktur (ScI_2) bzw. $MoSi_2$-Struktur (LaI_2), die niedrigwertigen Scandiumchloride (Entsprechendes gilt für die Bromide) enthalten andererseits Metallcluster von Scandiumatomen: ScCl (schwarz, Schichtstruktur mit der Schichtfolge ... ClScScClClScScCl...; schwächere ScSc-Bindungen innerhalb und stärkere zwischen den Scandiumschichten), $Sc_7Cl_{10} = ScCl_{1.4}$ (mit Chlorid komplexierte, positivgeladene Doppelketten von Sc_6-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten sowie – parallel hierzu – negativ-geladene Ketten von $ScCl_6$-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten), $Sc_2Cl_3 = ScCl_{1.5}$ (Struktur unbekannt), $Sc_5Cl_8 = ScCl_{1.6}$ (mit Chlorid komplexierte Ketten von Sc_6-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten sowie – parallel hierzu – negativ-geladene Ketten von $ScCl_6$-Oktaedern mit gemeinsamen Kanten), $Sc_7NCl_{12} = Sc^{3+}[Sc_6(@N)Cl_{12}]^{3-}$ (früher als $Sc_7Cl_{12} = ScCl_{1.7}$ formuliert; der Bau des (hier) mit N^{3-} zentrierten Sc_6Cl_{12}-Clusters entspricht dem von isoelektronischem $Nb_6Cl_{12}^{2+}$ bzw. $Tc_6Cl_{12}^{2+}$ (S. 1838); das zentrale Atom kann auch C oder B sein). Entsprechende Strukturen kommen wohl auch den niedrigwertigen Chloriden und Bromiden von Yttrium und Lanthan zu (z. B. YX, Y_2X_3, LaBr).

Eigenschaften. Die Fluoride MF_3 sind in Wasser schlecht, die übrigen Halogenide (»zerfließlich«) gut löslich. ScF_3 löst sich anders als YF_3 und LaF_3 in Anwesenheit von überschüssigem Fluorid unter Bildung von $[ScF_6]^{3-}$. Es sind auch andere Halogenokomplexe $[ScCl_6]^{3-}$, $[YF_4]^-$, $[LaF_4]^-$, $[LaF_6]^{3-}$, $[LaCl_6]^{3-}$ gewinnbar. Beim Erhitzen der Hydrate $MX_3 \cdot n\,H_2O$ bilden sich Halogenidoxide MOX. Bezüglich der Verwendung von $LaCl_3$ vgl. S. 1787).

Chalkogenverbindungen

Die Oxide M_2O_3 (vgl. Tab. 24.2) bilden sich beim Verbrennen von Sc, Y, La, Ac an der Luft oder beim Glühen der Oxalate, Nitrate und anderer Salze als weiße Pulver (sechsfache Metallkoordination im Falle von Sc_2O_3 und Y_2O_3 mit O-Atomen, siebenfache im Falle von La_2O_3. Bezüglich der Verwendung von Y_2O_3 u. a. als Luminophor und als Keramik vgl. S. 1786. Lanthanoxid La_2O_3 reagiert in frisch bereitetem Zustande mit Wasser so heftig, dass es sich ähnlich wie gebrannter Kalk löschen lässt; geglüht kann man es zu Tiegeln verarbeiten. Die Trihydroxide $M(OH)_3$ erhält man durch Zugabe von Alkalimetallhydroxid zu den Metallsalzlösungen in Form gelatinöser Niederschläge (L für $Sc(OH)_3/Y(OH)_3/La(OH)_3 = 1 \cdot 10^{-23}/8 \cdot 10^{-23}/1 \cdot 10^{-20}$). $Sc(OH)_3$ ist eine schwache Base (schwächer als $Al(OH)_3$; Sc-Salze hydrolysieren in Wasser stark), $La(OH)_3$ eine starke Base $La(OH)_3$ absorbiert an der Luft CO_2). $Y(OH)_3$ nimmt eine Mittelstellung hinsichtlich seiner Basizität ein. Mit Säuren reagieren die Trihydroxide unter »Salzbildung« (in saurer Lösung liegen neben hydratisiertem Sc_3^+ auch hydratisierte Ionen $Sc(OH)^{2+}$, $Sc(OH)_2^+$, $Sc_2(OH)_2^{4+}$, $Sc_3(OH)_4^{5+}$ und $Sc_3(OH)_5^{4+}$ vor):

$$M(OH)_3 + 3\,H^+ + n\,H_2O \longrightarrow [Sc(H_2O)_6]^{3+}, [Y(H_2O)_8]^{2+}, [La(H_2O)_9]^{3+}.$$

Nur $Sc(OH)_3$ und Sc_2O_3 wirken auch als Säuren und setzen sich mit Alkalimetallhydroxiden bzw. Oxiden zu »Scandaten« um:

$$Sc(OH)_3 + 3\,OH^- \longrightarrow [Sc(OH)_6]^{3-}; \; Sc_2O_3 + n\,O^{2-} \longrightarrow 2\,[ScO_2]^- \text{bzw. } 2\,[ScO_3]^{3-}.$$

Bei der Reaktion von Sc, Y, La und Ac mit Schwefel-, Selen- oder Tellurdampf bilden sich Sulfide, Selenide und Telluride der Stöchiometrie MY bzw. M_2Y_3.

Salze von Oxosäuren. Beim Auflösen der Hydroxide $M(OH)_3$ in verdünnter Schwefelsäure und Eindunsten der Lösungen kristallisieren die »Sulfate« $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ (geht bei Entwässerung in ein Penta-, Tetra- und Dihydrat bzw. – bei 250 °C – in wasserfreies Sulfat über und bildet Doppelsulfate des Typus $MSc(SO_4)_2$ sowie $M_3Sc(SO_4)_3$), $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8\,H_2O$ (bildet Doppelsulfate) und $La_3(SO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ aus. Die Löslichkeit der Sulfate nimmt wie im Falle der Sulfate der links benachbarten Erdalkalimetalle mit steigender Atommasse ab.

In analoger Weise wie die Sulfate lassen sich Salze anderer Oxosäuren (»Nitrate«, »Carbonate«, »Oxalate«, »Phosphate«) der dreiwertigen Elemente der Scandiumgruppe durch Auflösen der Trihydroxide in den entsprechenden Säuren gewinnen. Die Schwerlöslichkeit der Oxalate kann zur Fällung der dreiwertigen Ionen genutzt werden. In einer wässerigen Oxalatlösung löst sich $Sc_2(ox)_3$ gut, $Y_2(ox)_3$ mittelmäßig und $La_2(ox)_3$ schlecht unter Komplexsalzbildung auf.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Die Elektronegativitäten von Sc (1.2), Y (1.1), La (1.1), Ac (1.0) sind kleiner als die von Al (1.5) bzw. liegen im Bereich von Na (1.0), Mg (1.2). Demgemäß kommt den aus den Elementen gewinnbaren, sehr stabilen, hochschmelzenden Verbindungen der Sc-Gruppenelemente mit den nicht- oder halbmetallischen Pentelen, Tetrelen und Trielen ein vergleichsweise hoher elektrovalenter Bindungscharakter zu. Gleichwohl sind die Nitride MN (NaCl-Struktur; formal liegen dreiwertige Sc-Gruppenelemente vor; S. 747), Phosphide MP (NaCl-Struktur, S. 861), Carbide MnC ($n = 3, 2, 1$; Besetzung oktaedrischer Lücken einer kubisch-dichtesten M-Atompackung) bzw. MC_2 (CaC_2-Struktur mit Acetylenidionen; man kennt auch $M_2C_3 \mathrel{\widehat{=}} M_4(C_2)_3$; vgl. S. 1021) und Boride MB_n ($n = 2, 4, 6, 12$; vgl. S. 1222) Metalle oder Halbleiter. Sie dienen u. a. als Hydrierungskatalysatoren für Alkine (z. B. YC_2, LaC_2, zur Herstellung elektrisch leitender Keramiken (z. B. YC_2, LaC_2, für die Umwandlung *ortho*-$H_2 \rightleftharpoons$ *para*-H_2 (z. B. ScC).

Neben Nitriden der Sc-Gruppenmetalle kennt man Nitridometallate (S. 2098): $[Sc^{III}N_2]^{3-}$ (blassgelb; Li^+-Ionen in einem Raumnetz aus vierfach eckenverknüpften ScN_4-Tetraedern in $Li_3Sc^{III}N_2$ (vgl. SiO_2); gewinnbar gemäß $LiN_3 + ScN \rightleftharpoons Li_3ScN_2$: Hin-/Rückreaktion bei 750/780 °C). Der Verbindung $InNLa_3$ kommt $CaTiO_3$-Struktur zu (kubisch-dichteste La_3In-Packung vom geordneten Cu_3Au-Typ (S. 1691) mit N in oktaedrischen Lücken NLa_6; ferner kennt man auch $InCLa_3$). Auch bilden die Sc-Gruppenelemente flüchtige Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. $[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$; gewinnbar aus MCl_3 und $LiN(SiMe_3)_2$; pyramidaler Bau(!) mit M an der Pyramidenspitze und ∢NMN um 115°; Bildung von Donoraddukten möglich), des weiteren mit kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

Organische Verbindungen des Scandiums, Yttriums und Lanthans

Unter den wenigen bisher gewonnenen Triorganylen von Sc, Y und La seien genannt: »Trialkylmetalle« MR_3 (R z. B. CH_2tBu, CH_2SiMe_3, $CH(SiMe_3)_2$; Ditetrahydrofuranate $MR_3(THF)_2$ mit trigonal-bipyramidalem Bau gewinnbar), »Triphenylmetalle« MPh_3 (M = Sc, Y; für M = La in Form von $LiLaPh_4$ isoliert) und »Tricyclopentadienylmetalle« MCp_3 (gewinnbar aus MCl_3 und NaCp in THF). Im Falle von $ScCp_3$ bzw. $LaCp_3$ sind $M(\eta^5\text{-Cp})_2$-Gruppen über η^1,η^1- bzw. η^5,η^2-gebundene Cp-Gruppen zu Ketten verknüpft. Die Derivate Cp_2MX haben dimeren Bau: $Cp_2M(\mu\text{-X})_2MCp_2$ (X u. a. H, Cl, CN, OMe, NH_2, Alkyl). Die Verbindung $M(\eta^6\text{-Mes}^*)_2$ (M = Sc, Y; $Mes^* = 2,4,6\text{-}C_6H_2tBu_3$) stellen die ersten Beispiele für Organyle mit nullwertigen Elementen der Scandiumgruppe dar.

Literatur zu Kapitel XXIV

[1] **Die Elemente Scandium, Yttrium, Lanthan und Actinium und ihre Verbindungen**

R. C. Vickery: *»Scandium, Yttrium and Lanthanum«*, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 329–353; Compr. Coord. Chem. I/II, and Compr. Organomet. Chem. I/II/III: *»Scandium, Yttrium, Lanthanium, Actinium«* (vgl. Vorwort); Gmelin: *»Sc, Y, La-Lu; Rare Earth Elements«*, Syst.-Nr. **39**; C. T. Horovitz (Hrsg.): *»Scandium: Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology and Technology«*, Acad. Press, New York 1975; G. A. Melson, R. W. Stotz: *»The Coordination Chemistry of Scandium«*, Coord. Chem. Rev. **7** (1971) 133–160; P. R. Meeham, D. R. Aris, G. R. Willey: *»Structural chemistry of Sc(III): an ovierwiew«*, Coord. Chem. Rev. **181** (1999) 121–146; H. Gysling, M. Tsutsui: »Organolanthanides and Organoactinides«, Adv. Organomet. Chem. **9** (1970) 361–395.

Kapitel XXV

Die Titangruppe

Zur Titangruppe (IV. Nebengruppe bzw. 4. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Titan (Ti), Zirconium (Zr), Hafnium (Hf) und Rutherfordium (Rf, Eka-Hafnium, Element 104). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Ti), auf S. 1809 (Zr, Hf) und im Kap. XXXVII (Rf) besprochen.

Die Elemente der Titangruppe schließen sich, abgesehen von der um 1 Einheit erhöhten Wertigkeit, in ihren Eigenschaften an die unmittelbar vorausgehende III. Nebengruppe (3. Gruppe) an, treten allerdings in mehreren Oxidationsstufen auf und zeigen eine höhere Komplexbildungstendenz. Auch zu den Elementen der IV. Hauptgruppe (14. Gruppe) besteht noch eine gewisse Verwandtschaft, mit dem Unterschied, dass die Metalle der IV. Nebengruppe viel unedler sind.

Während Titan und Zirconium 4 Stellen nach einem Edelgas (Ar bzw. Kr) folgen, steht Hafnium 18 Stellen nach einem solchen (Xe), weil sich hier noch die Gruppe der 14 Lanthanoide (Ausbau der 4f-Schale) einschiebt. Da mit diesem Einbau (Erhöhung der – von den f-Elektronen nur unvollkommen abgeschirmten – Kernladungszahl um 14 Einheiten) eine Kontraktion der Atome (»Lanthanoid-Kontraktion«, S. 2295) verbunden ist, haben Zirconium und Hafnium trotz ihrer um den Faktor 2 verschiedenen Atommasse praktisch gleiche Metallatom- (Zr: 1.59, Hf: 1.56 Å) und Ionenradien (Zr^{IV}: 0.86, Hf^{IV}: 0.85 Å für KZ 6), was einerseits eine um den Faktor 2 größere Dichte des Hafniums (Zr: 6.51, Hf: 13.31 g cm^{-3}) und andererseits eine außerordentliche Ähnlichkeit der chemischen Eigenschaften von Zirconium und Hafnium zur Folge hat (vgl. S. 1810). Diese Ähnlichkeit war der Grund dafür, dass das Hafnium als geringfügiger Mineral-Begleiter des Zirconiums erst 134 Jahre nach letzterem entdeckt wurde (S. 1809).

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Titangruppe mit 0.42 (Ti), 0.016 (Zr) und 0.0003 Gew.-% (Hf) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis Ti : Zr : Hf von rund 1400 : 50 : 1.

1 Das Titan

1.1 Das Element Titan

Geschichtliches. Titan wurde 1791 von dem Engländer William Gregor (in einem Eisensand aus Cornwall, der das Mineral Ilmenit enthielt) und 4 Jahre später (1795), unabhängig hiervon, von dem Deutschen Martin Heinrich Klaproth (im Mineral Rutil) entdeckt, der dem Element nach den mythologischen Titanen, den ersten Söhnen der Erde, den Namen gab. Elementares Titan wurde erstmals von J. J. Berzelius 1825 durch Reduktion von K_2TiF_6 mit Natrium als schwarzes Pulver gewonnen. Die erste technische Darstellung erfolgte 1938 durch W. Kroll (s. unten).

Physiologisches. Titan ist für Organismen nicht essentiell (der Mensch enthält normalerweise kein Titan) und gilt als nicht toxisch.

Vorkommen

Titan gehört nicht zu den seltenen Elementen, sondern ist häufiger als selbst so wohlbekannte Elemente wie Stickstoff, Chlor, Kohlenstoff, Phosphor, Fluor, Mangan, Schwefel, Barium, Chrom, Zink, Nickel, Kupfer (vgl. S. 83) und steht in der Reihenfolge der Häufigkeit an 10. Stelle nach dem Magnesium und Wasserstoff. Da es aber in der Natur sehr verteilt und daher jeweils nur in kleinen Konzentrationen – und zwar nur in gebundener Form als Oxid – vorhanden ist, macht seine Anreicherung Schwierigkeiten. Besonders verbreitet ist das Titan in eisenhaltigen Erzen, namentlich im »Ilmenit« $FeTiO_3$ (S. 1802; schwarzes, körniges, in USA, Kanada, Australien, Skandinavien, Malaysia abgebautes Material). Weiterhin kommt das Titan in der Natur als »Titanit« $CaTiO[SiO_4]$, als »Perowskit« $CaTiO_3$ (S. 1801) und vor allem als Titandioxid TiO_2 vor. Letzteres Mineral existiert in drei verschiedenen Kristallformen: gewöhnlich als tetragonaler »Rutil«[1] (technisch wichtigstes vorwiegend in Australien gewonnenes Ti-Mineral neben Ilmenit), seltener als tetragonaler »Anatas«[1] und rhombischer »Brookit«[1]; S. 1801).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Titan besteht aus den 5 Isotopen $^{46}_{22}Ti$ (8.2 %), $^{47}_{22}Ti$ (7.4 %; für NMR), $^{48}_{22}Ti$ (73.8 %), $^{49}_{22}Ti$ (5.4 %; für NMR) und $^{50}_{22}Ti$ (5.2 %). Das künstliche Nuklid $^{44}_{22}Ti$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 48$ Jahre) wird in der Tracertechnik genutzt.

Darstellung

Die Darstellung des Titans kann nicht durch Reduktion des Oxids mit Kohlenstoff erfolgen, da sich hierbei Carbid TiC (Smp. 3070 °C) bzw. bei Anwesenheit von Luft zusätzlich noch Nitrid TiN (Smp. 950 °C) – in Form kupferroter Mischkristalle $TiC \cdot 4\,TiN$ – bildet. Als Titanschwamm erhält man das Metall jedoch bei der Reduktion von Titantetrachlorid mit Magnesium (»Kroll-Prozess«). Die technische Gewinnung beinhaltet hiernach die Herstellung von $TiCl_4$ aus TiO_2, die Reduktion von $TiCl_4$ zu Ti[2] sowie gegebenenfalls die Reinigung des erhaltenen Titans.

Herstellung von Titantetrachlorid aus Titanoxiden. $TiCl_4$ (S. 1798) entsteht beim Überleiten von Chlor über ein glühendes Gemenge von Koks und Titandioxid bei 700–1000 °C:

$$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2\,CO + 80.4\,kJ. \qquad (25.1)$$

Wichtigster technischer Rohstoff für diesen Prozess ist der Ilmenit $FeTiO_3$, der natürlich meist in Verbindung mit Fe_3O_4 vorkommt (normalerweise 42–60 % TiO_2 und 58–40 % Eisenoxide). Da der hohe Eisengehalt bei der Chlorierung stört, erfolgt zunächst eine Anreicherung des TiO_2-Gehalts.

Hierzu wird das $FeTiO_3/Fe_3O_4$-Gemisch im elektrischen Lichtbogenofen (S. 848) bei hohen Temperaturen mit Koks reduziert, wobei flüssiges Eisen entsteht, das sich am Boden des Ofens ansammelt und periodisch abgestochen wird. Abstechen der auf dem Eisen schwimmenden flüssigen Ti-haltigen Phase liefert eine Titanschlacke (80–87 % TiO_2), die gemahlen, mit Kokspulver vermischt und dann mit Chlor bei 700–1000 °C umgesetzt wird (die Chlorierung erfolgt entweder stationär in einem Ofen oder nicht-stationär in einem, durch eine heiße Zone führenden Fließbett im Cl_2-Gegenstrom).

Das gebildete rohe, eisenhaltige Titantetrachlorid ($2\,FeTiO_3 + 7\,Cl_2 + 6\,C \longrightarrow 2\,TiCl_4 + 2\,FeCl_3 + 6\,CO$) wird durch fraktionierende Destillation gereinigt.

---

[1] Rutil: von rutilus (lat.) = rötlich, nach der roten Farbe des natürlichen Rutils; Anatas: von anateinein (griech.) = emporstrecken; Brookit: nach dem engl. Kristallographen H. J. Brook (1771–1857).

[2] Mit CaH_2 lässt sich TiO_2 auch direkt zu Ti bzw. Titanhydriden $TiH_{<2}$ reduzieren (»Hydrimet-Verfahren«, S. 323). $TiO_2 + 2\,CaH_2 \longrightarrow Ti + 2\,CaO + 2\,H_2$.

Reduktion von Titantetrachlorid zu Titan. Das auf die oben beschriebene Weise gewonnene $TiCl_4$ leitet man in einen auf 900–1000 °C erhitzten, unter einer Helium- oder Argonatmosphäre stehenden Eisenbehälter, an dessen Boden sich ein Bad aus flüssigem Magnesium (Smp. 650 °C) befindet. Gemäß

$$TiCl_4 + 2\,Mg \longrightarrow Ti + 2\,MgCl_2 + 479.8\,kJ$$

setzt sich hierbei das Titantetrachlorid mit dem Magnesium in exothermer Reaktion zu Titanschwamm sowie zu Magnesiumchlorid um, welches sich als Flüssigkeit (Smp. 714 °C) am Boden des Behälters ansammelt und periodisch abgestochen wird. Die Aufbereitung des aus dem Reaktionsgefäß herausgespanten und vermahlenen Titanschwamms, der aus ca. 55–65 % Ti, 25 % $MgCl_2$ und 10–20 % Mg besteht, erfolgt durch Auslaugen mit 10 %-iger Salzsäure bzw. mit Königswasser oder – besser – durch Abdestillation von $MgCl_2$ und Mg im Vakuum. Im letzteren Falle erhält man ein Titan, das im Mittel noch 0.0002 % H, 0.05 % O, 0.007 % N, 0.07 % Cl, 0.08 % Mg, 0.13 % Fe, 0.03 % Si und 0.1 % C enthält.

Das erhaltene $MgCl_2$ wird der Elektrolyse zur Gewinnung von Magnesium (S. 1441), das seinerseits wieder in den Kroll-Prozess zurückgeht, zugeführt. Insgesamt wird somit Titantetrachlorid in Titan und Chlor übergeführt: $804.7\,kJ + TiCl_4 \longrightarrow Ti + 2\,Cl_2$.

Statt mit Magnesium wird die Reduktion von $TiCl_4$ in der Technik auch mit Natrium im Temperaturbereich 801 °C (Smp. von NaCl) bis 881 °C (Sdp. von Na) durchgeführt: $TiCl_4 + 4\,Na \longrightarrow Ti + 4\,NaCl + 810.3\,kJ$. Die Vorteile dieses Verfahrens sind: niedrigerer Schmelzpunkt des Reduktionsmittels, höhere Reaktionsgeschwindigkeit, leichtere Auslaugung des Titanschwamms. Als Nachteil erweist sich, dass gebildetes NaCl wegen seines hohen Schmelzpunktes (801 °C) nicht abgestochen werden kann.

Auch durch Schmelzelektrolyse in Alkalimetallchloriden als Elektrolyt lässt sich $TiCl_4$ in Titan umwandeln. Elektrolytische Verfahren zur Gewinnung von Titan spielen insbesondere zur Aufarbeitung von Titanschrott (Anode) eine Rolle (Abscheidung von reinem Titan an einer Stahlkathode). Bedeutung könnte die schmelzelektrolytische Darstellung von Titan aus gesintertem oder gepresstem TiO_2-Pulver in Calciumchlorid als Elektrolyt erlangen (TiO_2-beladene Kathode, Graphitanode, 800–950 °C, 2.8–3.2 V Elektrodenspannung).

Reinigung von Titan. Sehr reines Titan ist durch thermische Zersetzung des Tetraiodids erhältlich:

$$376\,kJ + TiI_4 \longrightarrow Ti + 2\,I_2\,.$$

Hierzu (vgl. Transportreaktionen, S. 1657) erwärmt man nach dem »Verfahren von van Arkel und de Boer« in einem evakuierten, einer Wolfram-Glühlampe ähnlichen Gefäß eine Mischung von pulverförmigem Titan und wenig Iod auf 500 °C, wobei sich das Tetraiodid bildet, welches verdampft und sich an einem elektrisch auf 1600 °C erhitzten, sehr dünnen Wolframdraht zersetzt. Das Titan scheidet sich am Wolframdraht mit der Zeit in Form eines Stabes ab; das freiwerdende Iod bildet mit dem Titanpulver immer wieder von neuem Iodid (vgl. hierzu »Halogenlampen«, S. 1868). Eine Ultrareinigung des gebildeten Titans kann durch »Elektromigration«[3] erfolgen.

[3] Bei dem Verfahren der »Elektromigration« wird der metallene Aufwachsstab (z. B. Ti, Zr, Hf, V, Th) zwischen zwei massive Cu-Elektroden eingespannt und im Hochvakuum ($< 10^{-8}$ mbar) durch einen Gleichstrom auf eine ca. 50 °C unter dem Schmelzpunkt liegende Temperatur erhitzt. Dabei wandern die elektropositiven Verunreinigungen zur Kathode, die elektronegativen zur Anode, während das Mittelstück nach einiger Zeit mit einer Reinheit von > 99.99 % hinterbleibt (vgl. das »Zonenschmelzen«, S. 1064).

Physikalische Eigenschaften

Reines Titan ist silberglänzend, duktil und gut schmiedbar, schmilzt bei 1667 °C, siedet bei 3285 °C, leitet den elektrischen Strom sowie die Wärme sehr gut (besser als Scandium) und besitzt als »Leichtmetall« die Dichte 4.506 g cm^{-3} (vgl. Tafel IV). Unter Normalbedingungen kristallisiert es mit hexagonal-dichtester Metallatompackung (α-Ti), oberhalb 882.5 °C mit kubisch-innenzentrierter Packung (β-Ti).

Chemische Eigenschaften

Eine charakteristische Eigenschaft von Titan ist seine Korrosionsbeständigkeit gegen Atmosphärilien (Luft, Wasser usw.), die sich dadurch erklärt, dass es sich leicht durch Überziehen mit einer äußerst dünnen zusammenhängenden Oxidschutzhaut chemisch wie die Nachbarelemente Sc, V, Cr passiviert. Beim Erhitzen verbrennt es andererseits lebhaft; in fein verteiltem Zustand ist es sogar pyrophor.

Setzt man eine frische Bruchfläche von Titan der Einwirkung von Sauerstoff von 25 bar bei Zimmertemperatur aus, so verbrennt das Metall spontan und vollständig zum Dioxid. Das Phänomen ist auf oberflächliches Schmelzen des Titans infolge der Reaktionswärme und schnelle Diffusion des gebildeten Oxids in das geschmolzene Metall zurückzuführen, wobei immer wieder eine neue Metalloberfläche für die weitere Verbrennung zur Verfügung steht. Zirconium verhält sich in dieser Hinsicht ganz analog, weil auch hier das Oxid im geschmolzenen Metall löslich ist, während Magnesium und Aluminium, bei denen dies nicht der Fall ist, keine analoge Erscheinung zeigen.

Ähnlich wie sich Titan bei Erwärmung mit Sauerstoff zu TiO_2 vereinigt, reagiert es mit den meisten anderen Nichtmetallen, z. B. mit Wasserstoff zu TiH_2 (reversibler Prozess), mit Stickstoff zu TiN (Titan »brennt« in Stickstoff), mit Halogenen zu $TiHal_4$, mit Schwefel zu TiS_2, mit Kohlenstoff zu TiC, mit Silicium zu TiSi, mit Bor zu TiB. Bereits durch Spuren von H, O, N bzw. C wird das Metall spröde, was seine Verarbeitung erheblich erschwert.

Gemäß seinen Normalpotentialen (siehe Potentialdiagramme, unten) ist Titan ein unedles Metall (unedler als Zink, etwas edler als Scandium, vgl. Anh. VI). Trotzdem löst es sich wegen der erwähnten Passivierung meist nicht in kalten Mineralsäuren auf. In heißer Salzsäure bildet sich demgegenüber violettes $TiCl_3$, in Flusssäure – selbst in der Kälte – farbloses H_2TiF_6. Durch wässeriges Alkali wird Titan selbst beim Erhitzen nicht angegriffen.

Verwendung, Legierungen

Da Titanmetall (Weltjahresproduktion: über 100 Kilotonnen) die Qualität von Aluminiumlegierungen und von rostfreiem Stahl in sich vereinigt und weitere »hervorragende Eigenschaften« wie große mechanische Festigkeit bei geringem Gewicht, hohem Schmelzpunkt, niedrigem thermischen Ausdehnungskoeffizienten, Korrosionsbeständigkeit gegenüber Atmosphärilien, Meerwasser, Bleichlaugen, Salpetersäure, Königswasser besitzt, ist es seit 1945 als besonders vielseitig geeigneter – wenn auch vergleichsweise teurer – Werkstoff in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Technische Verwendung findet das Titan demgemäß in der Stahlindustrie zur Herstellung eines »Titanstahls«, der besonders widerstandsfähig gegen Stöße und Schläge ist und daher u. a. zur Herstellung von Eisenbahnrädern und von Turbinen dienen kann. Ferner verwendet man Titan – gegebenenfalls mit geringen Mengen anderer Metalle wie Al, Sn legiert – als Werkstoff im Flugzeug- und Schiffsbau, in der Raketen- und der Reaktor-Technik, in der Medizin (Knochennägel, Prothesen, Nadeln aus 90 % Ti/6 % Al/4 % V, wegen geringer Scherfestigkeit nicht für Schrauben, Platten geeignet), sowie für chemische Industrieanlagen. Auch sind Kochtöpfe, Uhr-Armbänder, Modeschmuck aus Titan im Handel. Eine besondere Anwendung findet Titan bei der Herstellung dünner und leichter Brillengläser hoher Brechkraft, darüber hinaus bei farbigem Mischschmuck, den man erhält, wenn man eine $(NH_4)_2SO_4$-Lösung auf dem Metall elektro-

chemisch zersetzt. Elektroden aus mit Edelmetallen oder Edelmetalloxiden überzogenem Titan (»aktivierte Elektroden«) finden bei der Chloralkali-Elektrolyse, der Perchlorat-Herstellung, der Elektrodialyse, der Galvanotechnik usw. Anwendung. Unter den Titan-Verbindungen werden TiB, TiN, TiC als »Hartstoffe« (vgl. Interstitielle Verbindungen), TiO_2 als »Weißpigment« genutzt.

Titan in Verbindungen

In seinen Verbindungen betätigt Titan insbesondere die Oxidationsstufe +IV (z. B. $TiCl_4$, TiO_2), ferner +III (z. B. $TiCl_3$, Ti_2O_3) sowie +II (z. B. $TiCl_2$, TiO). Man kennt allerdings auch Verbindungen mit Titan in den Oxidationsstufen +I, 0, −I und −(II (zum Beispiel $[Ti(NR_2)_2((N_2)]_2^-$ mit $R = SiMe_3$; $[Ti(bipy)_3]$, $[Ti(bipy)_3]^-$ mit bipy = 2,2′-Bipyridyl; $[Ti(CO)_6]^{2-}$).

Während die Titan(II)-Verbindungen nur in fester Form, nicht dagegen wassergelöst beständig sind (Wasserstoffentwicklung), existieren die Titan(III)- und Titan(IV)-Verbindungen auch in wässriger Lösung, und zwar Ti(III) als violettes Hexahydrat $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, Ti(IV) in saurer Lösung in Form farbloser hydratisierter Ionen $[Ti(OH)_2]^{2+}$ und $[Ti(OH)_3]^+$. Die Instabilität der zweiwertigen Titanstufe in Wasser ergibt sich auch aus Potentialdiagrammen der Oxidationsstufen +IV, +III, +II und 0 des Titans (s. Abb. 25.1) für den sauren und alkalischen Bereich, wonach Ti^{2+} aus Wasser Wasserstoff freisetzen muss (Analoges gilt für elementares Titan; Ti^{3+} ist bei pH 14 instabil).

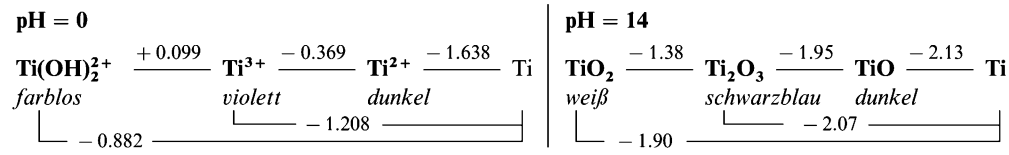


Abb. 25.1

Weder Ti^{2+} noch Ti^{3+} vermögen in Wasser in eine höhere und eine niedrigere Oxidationsstufe zu disproportionieren. Die bevorzugte Koordinationszahl von Titan(IV) ist sechs (oktaedrisch in TiF_6^{2-}, TiO_2). Es betätigt aber auch die Zahlen vier (tetraedrisch in $TiCl_4$), fünf (trigonal-bipyramidal in $[TiOCl_2(NMe_3)_2]$, quadratisch-pyramidal in TiF_4^{2-}, TiO(porphyrin)), sieben (pentagonal-bipyramidal in $[TiCl(S_2CNMe_2)_3]$, überkappt-trigonal-prismatisch in $[Ti(O_2)F_5]^{3-}$) und acht (dodekaedrisch in $Ti(NO_3)_4$, $Ti(S_2CNEt_2)_4$). Titan(III) tritt u. a. mit den Zähligkeiten drei (trigonal-planar in $Ti[N(SiMe_3)_2]$), fünf (trigonal-bipyrimidal in $[TiBr_3(NMe_3)_2]$) und sechs (oktaedrisch in TiF_6^{3-}, $TiCl_3(THF)_3$), Titan (II,I,0,-I) mit der Zähligkeit sechs auf (oktaedrisch in $TiCl_2$, $[Ti(bipy)_3]$, $[Ti(bipy)_3^-]$. Die 6-fach koordinierten Ti(−II)- und 7-fach koordinierten Ti(0)-Verbindungen besitzen Edelgas-Elektronenkonfiguration.

Die Bindungen des besonders beständigen vierwertigen Titans weisen deutliche kovalente Anteile auf, weswegen z. B. $TiCl_4$ – anders als das höchstoxidierte Chlorid des Periodennachbarn Scandium – molekular gebaut und unter Normalbedingungen flüssig ist. Die vierwertige Titanstufe ähnelt dabei entfernt der vierwertigen Zinnstufe (Ionenradius Ti^{4+} 0.745, Sn^{4+} 0.830 Å für KZ = 6; Atomradius Ti(IV) 1.32, Sn(IV) 1.40 Å).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften der Titanionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Titangruppe S. 1544f und S. 1810.

1.2 Verbindungen des Titans

1.2.1 Titan(IV)-Verbindungen (d^0)

Wasserstoffverbindungen

Ein dem Silicium-, Germanium- und Zinntetrahydrid entsprechendes Titantetrahydrid TiH_4 ließ sich bisher nicht gewinnen. Seine Existenz konnte jedoch in der Gasphase nachgewiesen werden. Mit Lithiumalanat $LiAlH_4$ reagiert Titantetrachlorid andererseits in etherischer Lösung bei −110 °C unter Bildung eines farblosen, festen, etherunlöslichen AlH_3-Addukts $Ti(AlH_4)_4 = TiH_4 \cdot 4\,AlH_4$ (»Titan(IV)-alanat«), das oberhalb von −90 °C in Titan, Aluminium und Wasserstoff zu zerfallen beginnt.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Darstellung. Unter den Titanhalogeniden (Tab. 25.1) wird Titantetrachlorid $TiCl_4$ großtechnisch durch »Carbochlorierung« von TiO_2 bei 700–1000 °C gewonnen (vgl. S. 1794), analog entsteht das Tetrabromid $TiBr_4$ durch »Carbobromierung« von TiO_2:

$$TiO_2 + 2\,C + 2\,Cl_2 \longrightarrow TiCl_4 + 2\,CO; \quad TiO_2 + 2\,C + 2\,Br_2 \longrightarrow TiBr_4 + 2\,CO.$$

Die Darstellung des Tetrafluorids TiF_4 und Tetraiodids TiI_4 erfolgt andererseits durch »Halogenidierung« bei über 100 °C:

$$TiCl_4 + 4\,HF \longrightarrow TiF_4 + 4\,HCl; \quad 3\,TiO_2 + 4\,AlI_3 \longrightarrow 3\,TiI_4 + 2\,Al_2O_3.$$

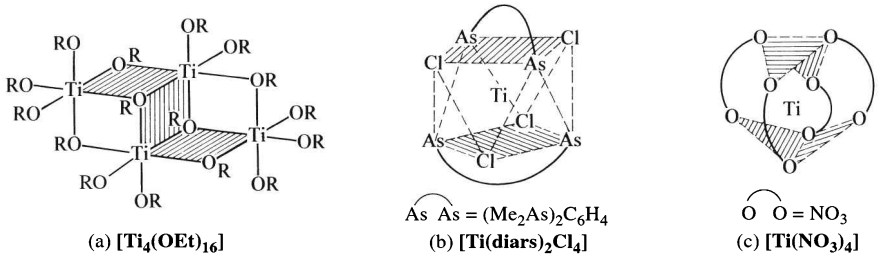
Eigenschaften (vgl. Tab. 25.1). $TiCl_4$ stellt wie $SnCl_4$ eine stechend riechende, wasserhelle, an feuchter Luft rauchende farblose Flüssigkeit dar, welche durch Wasser leicht unter Bildung von hydratisiertem Titandioxid zersetzt wird: $TiCl_4 + 2\,H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4\,HCl$ (durch Einwirkung von As_2O_3 oder Cl_2O lässt sich $TiOCl_2$ gewinnen, z. B.: $TiCl_4 + Cl_2O \longrightarrow TiOCl_2 + 2\,Cl_2$). Die Hydrolysetendenz wächst hierbei in Richtung TiF_4 (farblos), $TiCl_4$ (farblos), $TiBr_4$ (orangefarben), TiI_4 (rotbraun), sodass von TiF_4 sogar ein Hydrat $TiF_4 \cdot 2\,H_2O$ isoliert werden kann.

Tab. 25.1 Halogenide, Oxide und Sulfide des Titans (zweite Zeile Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ mol^{-1})[a]

	Fluoride	Chloride[b]	Bromide[b]	Iodide	Oxide[c]	Sulfide[d]
Ti(II)	–	$TiCl_2$, schwarz[c] 1035/1500 °C ΔH_f −477 kJ CdI_2-Typ, KZ 6	$TiBr_2$, schwarz[c] Zers. 400 °C ΔH_f −398 kJ CdI_2-Typ, KZ 6	TiI_2, schwarz Zers. 400 °C ΔH_f −255 kJ CdI_2-Typ, KZ 6	TiO, bronzef. 1737/3227 °C ΔH_f −517 kJ NaCl-Typ, KZ 6	TiS, goldbraun Smp. 1927 °C NiAs-Typ, KZ 6
Ti(III)	TiF_3, violett Dispr. 0/IV 950 °C ΔH_f −1319 kJ ≈ VF_3-Typ, KZ 6	α-$TiCl_3$, violett[e] Dispr. II/IV 475 °C ΔH_f −691 kJ BiI_3-Typ, KZ 6	$TiBr_3$, violett Dispr. II/IV 400 °C ΔH_f −553 kJ BiI_3-Typ, KZ 6	TiI_3, violett Dispr. II/IV 350 °C ΔH_f −335 kJ NbI_3-Typ, KZ 6	Ti_2O_3, schwarz Smp. 2127 °C ΔH_f −1537 kJ Korund-Str., KZ 6	Ti_2S_3, schwarz ≈ NiAs-Typ, KZ 6
Ti(IV)	TiF_4, weiß Sblp. 284 °C ΔH_f −1549 kJ SnF_4-Typ, KZ 6	$TiCl_4$, farblos -24.1/136.5 °C ΔH_f −750.6 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	$TiBr_4$, orangef. 38.3/233.5 °C ΔH_f −649 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	TiI_4. rotbraun 155/377 °C ΔH_f −427 kJ T_d-Symmetrie, KZ 4	TiO_2, weiß[f] Smp. 1843 °C ΔH_f −945 kJ Rutil-Typ, KZ 6	TiS_2, bronzef. CdI_2-Typ, KZ 6

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide,Tetrelide und Trielide (vgl. S. 1805).
b Man kennt auch schwarze, hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Chloride sowie Bromide Ti_7X_{16}, die im Sinne von $TiX_4 \cdot 6\,TiX_2$ zwei- und vierwertiges Titan enthalten, wobei die Ti^{2+}-Ionen an den Ecken eines Dreiecks lokalisiert sind.
c Man kennt ferner »Suboxide« Ti_2O, Ti_3O, Ti_6O (O in Lücken einer hexagonal-dichten Ti-Atompackung) sowie Magnéli-Phasen Ti_nO_{2n-1} mit Scherstruktur (n = 3–10, 20).
d Man kennt ferner Sulfide im Bereich TiS bis TiS_2 wie Ti_3S_4, Ti_4S_5, Ti_4S_8, Ti_8S_9 (Ti in oktaedrischen Lücken dichtester S-Atompackungen).
e Braunes β-$TiCl_3$ (flächenverknüpfte Oktaeder) geht bei ca. 300 °C in α-$TiCl_3$ über.
f Außer Rutil (Dichte = 4.27 g cm^{-3}) kennt man Anatas (Smp. 1560 °C; Dichte = 3.9 g cm^{-3}; ΔH_f ca. −955 kJ mol^{-1}) und Brookit (Dichte = 4.17 g cm^{-3}; Anatas und Brookit gehen beide beim Erhitzen in Rutil über).

Wie $SnCl_4$ bildet $TiCl_4$ mit vielen Donoren wie Ethern R_2O, Aminen NR_3, Phosphanen PR_3, Arsanen AsR_3, Phosphorylhalogeniden POX_3 stabile Komplexe wie etwa $[TiCl_4 \cdot 2\,PR_3]$ (R z. B. Et, Ph; oktaedrisch) oder $[TiCl_4(OPCl_3)_2]$ (oktaedrisch, $OPCl_3$-Liganden in *cis*-Stellung), $[TiCl_4(OPCl_3)]_2$ (zwei Cl-Brücken zwischen den beiden oktaedrisch koordinierten Ti-Atomen). Umsetzung von $TiCl_4$ mit Alkoholen ROH ergibt gemäß $TiCl_4 + 2\,HOR \longrightarrow TiCl_2(OR)_2 + 2\,HCl$ und $TiCl_2(OR)_2 + 2\,HOR \longrightarrow Ti(OR)_4 + 2\,HCl$ Titansäureester $TiCl_2(OR)_2$ und $Ti(OR)_4$, die durch ihre oligomere Natur charakterisiert sind. So ist etwa der Ethylester $Ti(OEt)_4$ in festem Zustand tetramer (Abb. 25.2a), in Benzollösung trimer. Koordinationszahlen größer sechs liegen etwa in dem aus $TiCl_4$ und *o*-Bis(dimethylarsanyl)benzol $(Me_2As)_2C_6H_4$ (diars) zugänglichen Komplex $[TiCl_4(diars)_2]$ (Abb. 25.2b) (antikubisch) und in dem aus $TiCl_4$ und N_2O_5 erhältlichen Tetranitrat $Ti(NO_3)_4$ (Abb. 25.2c) (dodekaedrisch) vor. Durch Anlagerung von Alkalichloriden an $TiCl_4$ entstehen die gelben »Hexachlorotitanate« $M^I_2[TiCl_6]$ mit oktaedrischem $TiCl_6^{2-}$-Ion. Auch TiF_4 und $TiBr_4$ bilden solche Halogenokomplexe TiX_6^{2-}, während TiI_4 dazu nicht befähigt ist.



(a) **$[Ti_4(OEt)_{16}]$** (b) **$[Ti(diars)_2Cl_4]$** (c) **$[Ti(NO_3)_4]$**

Abb. 25.2

Strukturen. In der Gasphase sind die Tetrahalogenide TiX_4 monomer und weisen tetraedrischen Bau auf (T_d-Molekülsymmetrie). TiF_4 liegt in fester Phase als fluoridverbrücktes Polymer mit TiF_6-Oktaedern vor (vgl. SnF_4, S. 1175) während $TiCl_4$, $TiBr_4$, TiI_4 die TiX_4-Tetraederstruktur beibehalten und Molekülgitter bilden.

Verwendung. $TiCl_4$ kommt große Bedeutung als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Titan (S. 1794), Titandioxid (s. unten) und Ziegler-Natta-Katalysatoren (S. 1368, 1807) zu. Ferner dient es als Edukt für die meisten technisch wichtigen titanorganischen Verbindungen (s. dort). Das Iodid TiI_4 spielt eine Rolle bei der Reinigung von Titan nach van Arkel und de Boer (S. 1795).

Cyanide (S. 2084). Braunes Titan(IV)-cyanid $Ti(CN)_4$ entsteht durch Einwirkung von Ac–CN (Ac = CH_3CO) auf $Ti(OiPr)_4$ in Aceton als in organischen Medien unlösliches Pulver.

Azide (S. 2087). Die Reaktion von TiF_4 mit Me_3SiN_3 liefert in Acetonitril das mit dem Pseudohalogenid $Ti(CN)_4$ verwandte Titan(IV)-azid $Ti(N_3)_4$. Es fällt als amorpher orangefarbener, explosiver Festkörper an, welcher sich – anders als $Si(N_3)_4$ bzw. $Ge(N_3)_4$ – nicht aus isolierten, sondern aus N-verbrückten $Ti(N_3)_4$-Molekülen aufbaut. Mit $Ph_4P^+N_3^-$ bilden sich aus $Ti(N_3)_4$ in CH_3CN die orangefarbenen Azidokomplexe $Ti(N_3)_5^-$, bzw. $Ti(N_3)_6^{2-}$ (trigonal-pyramidaler bzw. oktaedrischer Bau; die Thermostabilität nimmt mit wachsendem Azidgehalt der Verbindungen zu: $[PPh_4^+]_2[Ti(N_3)_6]$ schmilzt bei 191 °C ohne Zersetzung).

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (S. 2088). Unter den Titanoxiden (Tab. 25.1) existiert Titandioxid TiO_2 in drei Modifikationen als Rutil, Anatas und Brookit (vgl. Geschichtliches auf Seite 1793), unter denen erstere beiden Formen begehrte Weißpigmente sind (s. unten).

Darstellung. Natürlich vorkommendes TiO_2 ist meist mit Eisenoxiden verunreinigt und deshalb dunkel bis schwarz. Es muss vor seiner Verwendung als Weißpigment gereinigt werden. TiO_2 wird technisch darüber hinaus in großem Maße aus Ilmenit $FeTiO_3$ nach dem älteren Sulfatverfahren (ca. $^2/_3$ der Welterzeugung) sowie nach dem neueren Chloridverfahren, das auch zur Reinigung von TiO_2 genutzt wird, gewonnen.

Zur Herstellung von TiO_2 nach dem Sulfatverfahren behandelt man die aus Ilmenit $FeTiO_3$ durch Reduktion mit Koks bei über 1200 °C erhältliche Titanschlacke (vgl. Ti-Darstellung) mit konzentrierter Schwefelsäure bei 100–180 °C und behandelt den hierbei gewonnenen Aufschlusskuchen – gegebenenfalls unter Zusatz von Eisenschrott zur Reduktion von dreiwertigem Eisen ($2\,Fe^{3+} + Fe \longrightarrow 3\,Fe^{2+}$; Fe^{3+} würde neben TiO_2 in störender Weise als braunes $Fe(OH)_3$ ausfallen) – mit Wasser bei Temperaturen unterhalb 85 °C, wobei Ti in Form von Titanylsulfat $TiOSO_4$ in Lösung geht. Nach Lösungsfiltration kristallisiert man dann durch Abkühlen $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (»Grünsalz«) aus, das abgetrennt und zum Teil auf dem Wege über SO_2 wieder in Schwefelsäure zurückverwandelt wird (vgl. S. 655). Anschließend hydrolysiert man gelöstes $TiOSO_4$ durch Erwärmen auf 95–110 °C und fällt durch gleichzeitiges Eindampfen der Lösung Titandioxid-Hydrat $TiO_2 \cdot x\,H_2O$ aus, welches in Drehrohröfen bei 800–1000 °C zu feinkörnigem Anatas, oberhalb 1000 °C zu grobkörnigem Rutil gebrannt wird (in Anwesenheit von Rutilkeimen entsteht bei 800–1000 °C feinkörniger Rutil).

Zur Erzeugung von TiO_2 nach dem Chloridverfahren führt man Ilmenit $FeTiO_3$ oder auch natürlichen Rutil mit Chlor und Koks bei 950 °C zunächst in Titantetrachlorid über (s. oben), welches nach seiner Reinigung durch Destillation mit Wasserdampf bei erhöhter Temperatur oder mit Sauerstoff bei 1000–1400 °C zu feinkörnigem Rutil umgesetzt wird:

$$TiCl_4 + 2\,H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4\,HCl, \quad TiCl_4 + O_2 \longrightarrow TiO_2 + 2\,Cl_2 + 145\,kJ.$$

Letzteres Verfahren ist wegen der Rückbildung von Chlor, welches zur erneuten Chlorierung von Ilmenit bzw. TiO_2 verwendet werden kann, bevorzugt.

Der nicht als Weißpigment dienende Brookit lässt sich hydrothermal (S. 1100) aus amorphem TiO_2 in Anwesenheit von Natriumhydroxid erzeugen.

Eigenschaften. Rutil (vgl. Tab. 25.1), die häufigste Form des Titandioxids in der Natur, ist eine weiße, in der Hitze gelbe bis orangegelbe bei rund 1843 °C unter merklichem O_2-Partialdruck schmelzende Verbindung (Zusammensetzung beim Smp. $TiO_{1.985}$; Smp. unter O_2-Druck: 1892 °C). Die ebenfalls weißen TiO_2-Modifikationen Anatas und Brookit (Tab. 25.1) verwandeln sich, ehe sie schmelzen, in Rutil. Eine besonders charakteristische, für die Verwendung als Weißpigment erwünschte Eigenschaft von Rutil und Anatas sind deren hohe Brechungsindizes von 2.80 und 2.55 (andere Weißpigmente zum Vergleich: 2.37/2.01/1.64 im Falle von Zinkblende ZnS/Zinkit ZnO/Baryt $BaSO_4$).

Bei hohen Temperaturen (900 °C und darüber) lässt sich Rutil mit Wasserstoff oder Titan zu den Oxiden Ti_nO_{2n-1} ($n = > 9$ bis 4: Magnéli-Phasen; $n = 3$: Ti_3O_5; $n = 2$: Ti_2O_3), $TiO_{0.7-1.3}$, $TiO_{< 5}$ reduzieren. In ihnen hat Titan die Oxidationsstufen +IV/+III, +III, +III/+II, +II, +II/0 (bezüglich der Strukturen s. weiter unten sowie S. 2087). In analoger Weise lässt sich Na_2TiO_3 (s. unten) mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen zu schwarzblauen, metallisch-glänzenden, den elektrischen Strom leitenden, chemisch beständigen »Titanbronzen« $Na_{0.2-0.3}TiO_2$ reduzieren (vgl. Wolframbronzen, S. 1881).

TiO_2 besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften, wobei der saure Charakter schwächer, der basische stärker als beim Siliciumdioxid ausgeprägt ist. So löst es sich in starken Säuren unter Bildung von »Titan-Salzen«, z. B. konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von wasserzersetzlichem »Titan(IV)-sulfat« $Ti(SO_4)_2$ (farblos, auch gemäß $TiCl_4 + 6\,SO_3 \longrightarrow Ti(SO_4)_2 + 2\,S_2O_5Cl_2$ zugänglich), in konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von hydratisiertem »Titan(IV)-nitrat«, das sich beim Behandeln mit N_2O_5 in die oben bereits erwähnte hydrolyseempfindliche wasserfreie Verbindung $Ti(NO_3)_4$ (Abb. 25.2c) (farblos, Smp. 58 °C) überführen lässt.

In schwefelsaurer Lösung liegt Ti(IV) in Form von $[Ti(OH)_2]^{2+}$ und $[Ti(OH)_3]^{+}$-Ionen vor, die zusätzlich komplexgebundenes Wasser und/oder Hydrogensulfat enthalten (z. B. $[Ti(OH)_2(HSO_4)]^{+}_{aq}$, $[Ti(OH)_3(HSO_4)]_{aq}$). Ein reines hydratisiertes Ti(IV)-Ion $[Ti(H_2O)_6]^{4+}$ existiert auch bei sehr kleinem pH-Wert der Lösung nicht. Aus den schwefelsauren Ti(IV)-Lösungen, die etwa beim Behandeln von Titan(IV)-sulfat $Ti(SO_4)_2$ mit Wasser entstehen, lässt sich das Titanoxidsulfat (Titanylsulfat) $TiOSO_4 \cdot H_2O$ gewinnen. Eine schwefelsaure Lösung von Ti(IV) ist das beste »Reagens auf Wasserstoffperoxid« (und umgekehrt), da die vorliegenden farblosen hydratisierten Ti(IV)-Ionen in orangegelbe hydratisierte Ionen $[Ti(O_2)OH]^{+}$ übergeführt werden:

$$[Ti(OH)_3]^{+} + H_2O_2 \longrightarrow [Ti(O_2)OH]^{+} + 2\,H_2O.$$

In $TiOSO_4$ liegen $-Ti-O-Ti-O-Ti-O$-Zickzackketten vor, wobei die Titanatome zusätzlich mit Sulfat und Wasser in der Weise koordiniert sind, dass sich eine KZ = 6 für jedes Titanatom ergibt. Eine Ti=O-Gruppierung mit doppelt gebundenem Sauerstoff liegt in TiO(porphyrin) vor (TiO-Abstand 1.619 Å). Die Peroxogruppe in $Ti(O_2)(OH)^{+}$ ist »side-on« (S. 560, 2093) an das Ti gebunden. Es lassen sich aus den Lösungen kristalline Titanperoxid-Salze (Peroxotitanyl-Salze) wie $[Ti(O_2)(SO_4)_2]^{2-}$, $[Ti(O_2)F_5]^{3-}$ fällen.

Beim Schmelzen von Titandioxid mit Alkalihydroxiden oder -carbonaten bilden sich andererseits Ortho- und Metatitanate(IV) $M^{I}_4TiO_4$ und $M^{I}_2TiO_3$, die durch Wasser leicht wieder zu Titandioxid (hydratisiert) hydrolysiert werden: $Na_4TiO_4 + (2+x)\,H_2O \longrightarrow 4\,NaOH + TiO_2 \cdot x\,H_2O$. Als weitere, durch Zusammenschmelzen von Metalloxiden und Titandioxid erhältliche Mischoxide der Zusammensetzung $M^{II}TiO_3$ und $M^{II}_2TiO_4$ seien $MgTiO_3$, $MnTiO_3$, $FeTiO_3$, $CoTiO_3$, $NiTiO_3$ mit Ilmenit-Struktur ($FeTiO_3$-Struktur), $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ und $BaTiO_3$ mit Perowskit-Struktur ($CaTiO_3$-Struktur) sowie Mg_2TiO_4, Zn_2TiO_4, Mn_2TiO_4 mit Spinell-Struktur ($MgAl_2O_4$-Struktur) genannt.

Strukturen. Wie auf S. 134 angedeutet, kann man die »Rutil-Struktur« als eine (etwas verzerrte) hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen beschreiben, deren oktaedrische Lücken zur Hälfte so mit Ti-Ionen gefüllt sind, dass diese ihrerseits eine raumzentrierte tetragonale Elementarzelle bilden. Dabei ergeben sich in Richtung einer Gitterachse lange Ketten von TiO_6-Oktaedern, in denen jedes Oktaeder zwei (gegenüberliegende) Kanten mit zwei anderen Oktaedern gemeinsam hat und die untereinander über die sechs Oktaederecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft sind (vgl. Abb. 6.11). Jedes Ti-Ion ist auf diese Weise oktaedrisch von 6 O- und jedes O-Ion trigonal-planar von 3 Ti-Ionen umgeben, was zur Zusammensetzung $TiO_{6/3} = TiO_2$ führt. Die Rutilstruktur wird bevorzugt von ionischen Metalldioxiden MO_2 und -difluoriden MF_2 eingenommen, bei denen das Ionenradienverhältnis eine oktaedrische Kationenkoordination begünstigt (vgl. S. 138), z. B. von TiO_2, VO_2, NbO_2, CrO_2, MoO_2, WO_2, MnO_2, RuO_2, OsO_2, IrO_2, GeO_2, SnO_2, PbO_2, TeO_2 und MnF_2, FeF_2, CoF_2, NiF_2, PdF_2, ZnF_2, MgF_2.

Der »Brookit-« und »Anatas-Struktur« liegt anders als der Rutil-Struktur eine kubisch-dichteste O-Atompackung zugrunde, deren oktaedrische Lücken so zur Hälfte mit Ti-Ionen gefüllt sind, dass jeder TiO_6-Oktaeder nicht nur zwei (Rutil), sondern drei (Brookit) oder sogar vier Kanten (Anatas) mit anderen TiO_6-Oktaedern gemeinsam hat.

In den »Magnéli-Phasen« sind Rutil-Blöcke mit einer Stärke von n TiO_6-Oktaedern in der Weise gegeneinander versetzt, dass TiO_6-Oktaeder an Flächen zusammenstoßender Blöcke vermehrt gemeinsame Kanten aufweisen. Durch eine derartige kristallographische »Scherung« nimmt naturgemäß das Molverhältnis von Sauerstoff zu Metall ab (vgl. S. 1877, 2088); die mit der O-Atomabnahme verbundene Verringerung der Ladung des Anionenteilgitters wird durch Ersatz einer entsprechenden Zahl vier- durch dreiwertige Ti-Atome ausgeglichen.

In der »Perowskit-Struktur« $CaTiO_3$ bilden die Ionen Ca^{2+} und O^{2-} zusammen eine kubisch-dichteste Packung, in deren O_6-Oktaeder-Lücken die kleinen Ti^{4+}-Ionen untergebracht sind. Man kann die Perowskit-Struktur aber auch von der ReO_3-Struktur (Abb. 28.10) ableiten, indem man

in die Mitten der Kuboktaeder einer entsprechenden TiO_3-Anordnung die Ca-Atome einfügt. Andere Doppeloxide mit Perowskit-Struktur sind $SrTi^{IV}O_3$, $BaTi^{IV}O_3$, $CaZr^{IV}O_3$ und $CuSn^{IV}O_3$ sowie $YAl^{III}O_3$, $LaAl^{III}O_3$, $LaGa^{III}O_3$; $NaNb^{V}O_3$, $NaW^{V}O_3$; $KI^{V}O_3$. Die Perowskitstruktur tritt bei vielen ABO_3-Oxiden (Summe der Ladungen von A und B = 6) auf, bei denen eines der beiden Kationen eine dem O^{2-} vergleichbare Größe aufweist (KZ 12) und das andere wesentlich kleiner ist (KZ 6). Auch Doppelfluoride wie $KZnF_3$ oder $KNiF_3$ kristallisieren in der Perowskitstruktur.

Die »Ilmenit-Struktur« $FeTiO_3$ leitet sich von der des Korunds (α-Al_2O_3) dadurch ab, dass die Al-Atome des Korunds (etwas verzerrte hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen) abwechselnd gegen Ti- und Fe-Atome ausgetauscht sind (vgl. S. 1356). Auch viele andere Metalltitanate $M^{II}TiO_3$ kristallisieren in der Ilmenit-Struktur (M^{II} z. B. = Co, Ni, Mn, Cd, Mg). Die Ilmenitstruktur tritt bei vielen ABO_3-Oxiden auf, wenn beide Kationen A und B (Summe ihrer Ladungen gleich 6) annähernd gleich groß sind, z. B. bei $FeVO_3$, $LiNbO_3$, α-$NaSbO_3$, $CrRhO_3$, $FeRhO_3$, $NiMnO_3$, $CoMnO_3$.

Über die »Spinell-Struktur« (kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen) wurde bereits auf S. 1358 berichtet.

Titanate(IV) kristallisieren auch mit anderen Strukturen als den erwähnten. So enthält Ba_2TiO_4 (ausnahmsweise) isolierte TiO_4-Tetraeder, homologes Sr_2TiO_4 demgegenüber Schichten aus eckenverknüpften TiO_6-Oktaedern. Titanat-Schichten weisen auch $K_2Ti_2O_5$ und $Na_2Ti_3O_7$ auf, während dem Mischoxid $Na_2Ti_7O_{15}$ eine Titanat-Raumstruktur zugrunde liegt.

Verwendung. Rutil – und in geringerem Ausmaß – Anatas TiO_2 (Weltjahresproduktion: mehrere Megatonnen) sind wegen ihrer außerordentlich hohen, für großes Aufhellungs- und Brechungsvermögen sorgenden Brechungsindizes, ihrer Ungiftigkeit und chemischen Beständigkeit die meistverwandten »Weißpigmente« (vgl. S. 1131). Kaum ein weiß gefärbter oder hell getönter Gegenstand unserer Umwelt enthält keine TiO_2-Pigmente. So stellt man Lacke, Anstrichstoffe, Kunststoffe, Druckfarben, Fasern, Papiere, Baustoffe, Email, Keramik, Puder, Salben, Zahnpasten, Salamis (weiße Umhüllung), Zigarren (weiße Asche) unter Verwendung von TiO_2-Pigmenten in Form hochkonzentrierter, fließfähiger, pumpbarer und volumetrisch dosierbarer Suspensionen her. Durch eine Reihe von Maßnahmen (Dotierung des $TiOSO_4$-Hydrolysats mit Zn^{2+}, Al^{3+}, Zr(IV), Si(IV) vor dem Glühen, Auffällen farbloser Verbindungen wie SiO_2, ZrO_2, $Al(OH)_3$ auf die Pigmentteilchen) wird noch die Wetterstabilität und Dispergierbarkeit der TiO_2-Pigmente verbessert (insbesondere UV-bestrahlter Anatas führt auf dem Wege der Bildung von OH- und O_2H-Radikalen zum beschleunigten Abbau des organischen Pigmentbindemittels und zu einer – als Kreidung bezeichneten – Freilegung der TiO_2-Teilchen. Wegen guter dielektrischer Eigenschaften findet TiO_2 auch in der »Elektroindustrie« (z. B. in Kondensatoren), ferner wegen seines schönen Aussehens zur Herstellung von »Schmuck« Verwendung. Ferner stellt TiO_2 im Bereich der »Buntpigmente« für Keramik, Email, Lacke, Kunststoffe vielfach das Wirtsgitter für farbgebende Übergangsmetallionen dar, z. B. das von »Chrom-Rutil-Gelb« $(Ti,Cr,Sb)O_2$, von »Nickel-Rutil-Gelb« $(Ti,Ni,Sb)O_2$, von »Mangan-Rutil-Braun« $(Ti,Mn,Sb)O_2$, von »Vanadium-Rutil-Schwarz« $(Ti,V,Sb)O_2$ oder von »Pseudobrookit-Gelb« $Fe_2O_3 \cdot x\,TiO_2$. In gleicher Weise dienen die blauschwarzen »Magnéli-Phasen« Ti_nO_{2n-1} als Buntpigmente[4].

Das Bariumtitanat $BaTiO_3$ (aus $BaCO_3$ und TiO_2 bei 1000 °C) zeichnet sich unter den Perowskiten durch außergewöhnliche dielektrische Eigenschaften aus (Dielektrizitätskonstante bis 10 000; die ferro- und piezoelektrischen Eigenschaften von $BaTiO_3$ sind die Folge davon, dass die Ti^{4+}-Ionen für die in $BaTiO_3$ aufgeweiteten Oktaederlücken zu klein sind). Man verwendet es u. a. zur Herstellung von Kompaktkondensatoren und keramischen Umwandlern in Mikrophonen, Tonabnehmern usw.

[4] Weitere wichtige Wirtsgitter für Buntpigmente sind außer dem erwähnten Rutilgitter, das auch den Pigmenten $(Zr,V)O_2$ (gelb), $(Sn,Cr)O_2$ (violett) und $(Sn,Sb)O_2$ (grau) zugrunde liegt, u. a. das Spinellgitter (vgl. S. 1358), das Korundgitter (z. B. rot bis schwarzbraunes $(Fe,Cr)_2O_3$, rosafarbenes $(Al,Mn)_2O_3$, braunes $(Fe,Mn)_2O_3$) und das Zirkongitter (z. B. blaues $(Zr,V)SiO_4$, gelbes $(Zr,Pr)SiO_4$, rosafarbenes $(Zr,Fe)SiO_4$).

Wegen der leichten Hydrolysierbarkeit der Titansäureester $Ti(OR)_4$ (»organische Titanate«; $Ti(OR)_4 + 2\,H_2O \longrightarrow TiO_2 + 4\,HOR$) nutzt man diese zum Aufbringen wasserabweisender, dünner, transparenter, festhaftender TiO_2-Überzüge auf eine Reihe von Materialien (Textilien, Farben, Glas, Emaillen) sowie zur Herstellung nicht laufender (»thixotroper«) Farben.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Bei der Umsetzung von Titantetrachlorid mit Schwefelwasserstoff bildet sich das diamagnetische, bronzefarbene, hydrolysestabile Titandisulfid TiS_2 (Tab. 25.1), welches eine CdI_2-Schichtstruktur aufweist (Halbleiter vom *n*-Typ) und sich mit geeigneten Stoffen zu Intercalationsverbindungen vereinigt. Ein schwarzes, graphitähnliches Titantrisulfid TiS_3 entsteht aus den Elementen bis 600 °C. In analoger Weise lassen sich Selenide $TiSe_2$ (CdI_2-Struktur) und $TiSe_3$ und das Tellurid $TiTe_2$ (CdI_2-Struktur) gewinnen.

1.2.2 Titan(III)-Verbindungen (d^1)

Wasserstoffverbindungen

Ein Titantrihydrid TiH_3 konnte ebenso wie das Tetrahydrid TiH_4 (S. 1798) bisher nicht isoliert werden. Man kennt aber ein schwarzes Addukt TiH_3L_2 des Hydrids mit dem Liganden $L_2 = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (gewinnbar aus $(PhCH_2)_4Ti$ und H_2 bei 200 bar in L_2-haltigem Benzol). Ferner wird das Trichlorid $TiCl_3$ – wie auch das Tetrachlorid $TiCl_4$ – durch Lithiumboranat in das BH_3-Addukt $Ti(BH_4)_3 = TiH_3 \cdot 3\,BH_3$ (»Titan(III)-boranat«; vgl. S. 1248, 2068), die bisher flüchtigste Ti(III)-Verbindung, übergeführt: $TiCl_3 + 3\,LiBH_4 \longrightarrow Ti(BH_4)_3 + 3\,LiCl$. Die BH_4-Gruppen des oberhalb 20 °C in TiB_2 zerfallenden Doppelhydrids wirken in festem $Ti(BH_4)_3$ offensichtlich als zweizähnige Liganden (TiH_6-Oktaeder), in gasförmigem $Ti(BH_4)_3$ als dreizähnige Liganden (TiH_9-Gerüst mit C_{3v}-Symmetrie). $Ti(BH_4)_3$ addiert in Monoglym $MeOCH_2CH_2OMe$ eine zusätzliche Boranatgruppe unter Bildung von $[Ti(BH_4)_4]^-$.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. Tab. 25.1). Darstellung, Strukturen. Leitet man ein Gemisch von $TiCl_4$-Dampf und Wasserstoff durch ein auf 500 °C erhitztes Rohr, so entsteht dunkelviolettes, kristallines Titantrichlorid α-$TiCl_3$ (»BiI_3-Schichtstruktur« mit kantenverknüpften $TiCl_6$-Oktaedern). Wird andererseits $TiCl_4$ mit Aluminiumalkylen in inerten organischen Medien reduziert, so erhält man das braune, ebenfalls kristalline β-$TiCl_3$ (Kettenstruktur mit flächenverknüpften $TiCl_6$-Oktaedern; »ZrI_3-Struktur«). In analoger Weise lassen sich das violette Fluorid TiF_3 (aus $TiH_{<2}$ + HF bei 700 °C; »VF_3-Struktur« = verzerrte »ReO_3-Struktur«), das schwarzviolette Bromid $TiBr_3$ (»BiI_3- sowie ZrI_3-Struktur«) und das dunkelviolette Iodid TiI_3 (»ZrI_3-Struktur«) gewinnen (vgl. hierzu auch S. 2074).

Eigenschaften. (vgl. Tab. 25.1) Abgesehen von TiF_3 (magnetisches Moment = 1.75 BM, entsprechend dem Vorliegen einer d^1-Elektronenkonfiguration) weisen die Trihalogenide nur kleinen Paramagnetismus auf (antiferromagnetisches, auf Titan-Titan-Wechselwirkungen deutendes Verhalten; Neél-Temperaturen 217, 180 und 434 K für $TiCl_3$, $TiBr_3$, TiI_3). β-$TiCl_3$ wandelt sich ohne Lösungsmittel bei 250–300 °C und in inerten Medien bei 40–80 °C in stabiles α-$TiCl_3$ um, das seinerseits bei 475 °C in Titan(IV)- und Titan(II)-chlorid disproportioniert. In analoger Weise gehen $TiBr_3$ und TiI_3 beim Erhitzen in die zwei- und vierwertige, TiF_3 aber in die null- und vierwertige Stufe über (Tab. 20.2; im Vakuum lassen sich TiF_3 und $TiCl_3$ bei 930 bzw. 425 °C sublimieren). Unter den sauerstoffempfindlichen Trihalogeniden bildet $TiCl_3$ mit Wasser wie Chrom(III)-chlorid (S. 1856) Hydrate von grüner ($[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl$) und violetter Farbe ($[Ti(H_2O)_6]Cl_3$).

Komplexe des dreiwertigen Titans (μ_{mag} 1.6–1.8 BM, entsprechend einem ungepaarten Elektron) haben meist die Zusammensetzung TiL_6^{3+}, $TiX_2L_4^+$, TiX_3L_3 oder TiX_6^{3-}, sind oktaedrisch

gebaut und weisen in Abhängigkeit vom Liganden L Farben (vgl. S. 1609) im Bereich purpurrot (z. B. $Ti(H_2O)_6^{3+}$) über blau (z. B. $TiCl_3(NCMe)_3$), grün (z. B. $TiCl_3(py)_3$), blaugrün (z. B. $TiCl_3(THF)_3$), purpurfarben (z. B. TiF_6^{3-}) und orangefarben (z. B. $TiCl_6^{3-}$) bis dunkelviolett auf (z. B. $Ti(NCS)_6^{3-}$).

Cyanide (vgl. S. 2084). Lässt man auf TiX_3 in flüssigem Ammoniak Alkalimetallcyanide einwirken, so bilden sich graugrüne Komplexe der Zusammensetzung $K_3Ti(CN)_6$ ($KZ_{Ti} = 6$) sowie $M^I{}_4TiCN_7$ (M^I = K, Rb, Cs, $KZ_{Ti} = 7$). Kalium-hexacyanotitanat(III) $K_3Ti(CN)_6$ lässt sich mit Kalium in flüssigem Ammoniak zu Kalium-tetracyanotitanat(II bzw. 0) reduzieren: $K_4Ti(CN)_6$, $K_4Ti(CN)_4$.

Chalkogenverbindungen

Intensiv schwarzblaues Dititantrioxid Ti_2O_3 (Titan-(III)-oxid; »α-Al_2O_3-Struktur«) bildet sich durch Reduktion von TiO_2 mit Wasserstoff bei 1000 °C oder mit Titan bei 1600 °C. In analoger Weise erhält man aus TiO_2 und H_2 bei 900 °C schwarzblaues Ti_3O_5. Beide Oxide (Tab. 25.1 sowie S. 2088) stellen Halbleiter dar, die bei 200 °C (Ti_2O_3) bzw. 175 °C (Ti_3O_5) in einen metallischleitenden Zustand übergehen.

Das in Säuren schlecht lösliche Ti(III)-oxid verhält sich basischer als das Ti(IV)-oxid ($Ti_2O_3 + 6\,H^+ + 9\,H_2O \longrightarrow 2\,Ti(H_2O)_6^{3+}$). Ganz allgemein enthalten die violetten Titan(III)-Salzlösungen das oktaedrisch gebaute, paramagnetische Hexaaqua-Ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (bezüglich der Farbe vgl. Ligandenfeld-Theorie). Auch in den Titanalaunen wie $CsTi^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ tritt das Hexaaqua-Ion auf. Wässerige $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$-Lösungen wirken schwach sauer $[Ti(H_2O)_6]^{3+} \longrightarrow [Ti(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ (K_S ca. $5 \cdot 10^{-3}$; in konz. HCl liegt $[TiCl(H_2O)_5]^{2+}$ vor). Sie lassen sich leicht zu solchen des vierwertigen Titans oxidieren und wirken daher reduzierend (E° für $Ti^{3+}/Ti(OH)_2^{2+} = +0.099$ V), z. B. auf Fe^{3+} ($\longrightarrow Fe^{2+}$) oder auf Sauerstoff ($\longrightarrow H_2O$). Von dieser Reduktionswirkung macht man in der Maßanalyse Gebrauch (»Titanometrie«), etwa zur analytischen Bestimmung von Eisen.

Schwarzes Dititantrisulfid Ti_2S_3 (»Titan(III)-sulfid«; NiAs-Defektstruktur; Tab. 25.1) entsteht beim Erhitzen von TiS_2 auf 1000 °C im Vakuum.

1.2.3 Titan(II)-Verbindungen (d^2)

Wasserstoffverbindungen

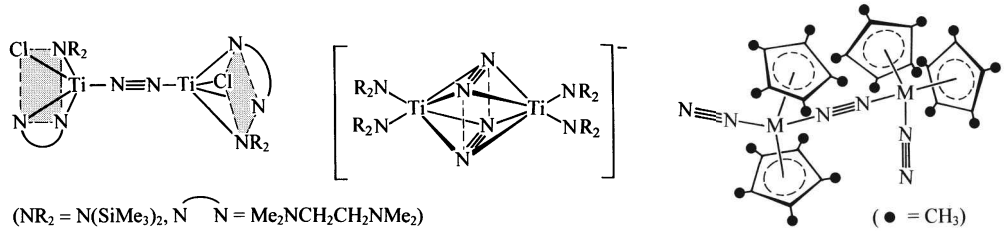
Titan absorbiert bei 300–500 °C Wasserstoff reversibel bis zur Grenzstöchiometrie eines Titandihydrids TiH_2 (H in tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Ti-Atompackung; vgl. S. 308, 2068). Das Hydrid fällt als graues, luft- und wasserbeständiges Pulver an, das seinen Wasserstoff bei 1000 °C wieder vollständig verliert (»Wasserstoffspeicher«) und sich oberhalb 400 °C an der Luft entzündet. Matrixisoliertes monomeres TiH_2 ist linear gebaut. Das technisch aus den Elementen gewonnene Hydrid der ungefähren Zusammensetzung $TiH_{1.95}$ wird zur Desoxidation von Metallen, zur Herstellung von reinem Titanpulver, von äußerst feinteiligem Titannitrid oder eines festen Verbunds zwischen Keramik (Glas, Porzellan) und Metallen, des weiteren zur Beschichtung von Legierungen (Korrosionsschutz) und zur Gewinnung von geschäumten Metallen verwendet.

Halogenverbindungen

Schwarzes Titandichlorid $TiCl_2$ entsteht durch Disproportionierung von $TiCl_3$ bei 500 °C ($2\,TiCl_3 \longrightarrow TiCl_2 + TiCl_4$; wegen seiner Flüchtigkeit ist $TiCl_4$ leicht abtrennbar). Entsprechend $TiCl_2$ erhält man das schwarze Bromid $TiBr_2$ oder das schwarzbraune Iodid TiI_2. Die Dihalogenide (»CdI_2-Struktur«; vgl. S. 2074), deren sehr kleiner Paramagnetismus wieder auf TiTi-Wechselwirkungen deutet, zersetzen Wasser als starkes Reduktionsmittel. $TiCl_2$ weist in $AlCl_3$-

Schmelzen oder in NaCl-Kristallen – laut Elektronenspektren – oktaedrische Ti^{2+}-Umgebung und d^2-Elektronenkonfiguration auf.

Die Dihalogenide vermögen Liganden wie $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (tmeda) unter Bildung von Komplexen zu addieren, z. B.: $TiCl_2 + 2\,tmeda \longrightarrow TiCl_2(tmeda)_2$. Der nach Substitution eines Cl- gegen den NR_2-Liganden ($R = SiMe_3$) hieraus gemäß: $TiCl_2(tmeda)_2 + LiNR_2 \longrightarrow TiCl(NR_2)(tmeda) + tmeda + LiCl$ erhältliche Komplex $TiCl(NR_2)$ (tmeda) lagert molekularen Stickstoff unter Bildung des braunen Komplexes (Abb. 25.3a) an (NN-Abstand des end-on gebundenen Stickstoffs 1.289 Å; fast lineare TiNNTi-Gruppierung; quadratisch-pyramidal koordiniertes Ti). Überschüssiges $LiNR_2$ verwandelt $TiCl_2(tmeda)_2$ in Anwesenheit von N_2 unter Reduktion des Titans von der zwei- zur einwertigen Stufe in den purpurschwarzen LTi(I,II)-Stickstoffkomplex (Abb. 25.3b) (NN-Abstand der side-on gebundenen Stickstoffmoleküle 1.379 Å; verzerrt trigonal-prismatische Ti-Koordination; vgl. S. 2013).



(a) $[(tmeda)_2(NR_2)_2Cl_2Ti_2(N_2)_2]$ (b) $[(NR_2)_4Ti_2(N_2)_2]^-$ (c) $[Cp^*_4Ti_2(N_2)_3]$

Abb. 25.3

Chalkogenverbindungen

Das aus Ti und TiO_2 bei 1500 °C zugängliche bronzefarbene Titanmonoxid TiO[5] (verzerrte NaCl-Struktur; metastabil; vgl. Tab. 25.1) stellt eine nichtstöchiometrische Verbindung mit Leerstellen sowohl im Kationen- als auch Anionenteilgitter dar: $TiO_{0.7}$ bis $TiO_{1.3}$ (in den Oxiden $TiO_{0.86}$/$TiO_{1.00}$/$TiO_{1.20}$ sind z. B. 11/15/22 % der Ti-Plätze und 23/15/6 % der O-Plätze unbesetzt; vgl. S. 2088). Lösungen von TiO sind in verdünnter Salzsäure bei 0 °C kurze Zeit beständig und zersetzen sich dann unter H_2-Entwicklung ($Ti^{2+} + H^+ \longrightarrow Ti^{3+} + \frac{1}{2} H_2$; $E^\circ = -0.369$ V).

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, thermostabilen, hochschmelzenden Titannitriden TiN (goldgelb; Smp. 2950 °C, NaCl-Struktur; man kennt auch Ti_2N mit anti-Rutilstruktur; ein Nitrid Ti_3N_4 des vierwertigen Titans (vgl. Si_3N_4, Ge_3N_4) ist noch unbekannt; vgl. S. 747), Titanphosphiden TiP (≈ NiAs-Struktur; man kennt auch Ti_3P, Ti_5P, TiP_2 und Arsenide; vgl. S. 948), Titancarbiden TiC (titanähnlicher spröder Stoff, Smp. um 3140 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch Ti_2C mit defekter NaCl-Struktur; vgl. S. 1021), Titansiliciden $TiSi_2$ (Smp. 1545 °C; man kennt auch TiSi, Ti_5Si_3; vgl. S. 1068) und Titanboriden TiB_2 (metallisch-braun, Smp. 2980 °C, härtestes Borid; man kennt auch Ti_4B_3, TiB, TiB_5; vgl. S. 1222) zählen die Nitride,

[5] Man kennt zudem niedrigwertige Titanverbindungen. So ist Sauerstoff in elementarem Titan bis zu einer Zusammensetzung $TiO_{0.5}$ (u. a. Ti_2O, Ti_3O, Ti_6O mit den Oxidationsstufen $+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{3}$, $+\frac{1}{6}$ des Titans) löslich. In diesen »Titansuboxiden« besetzen O^{2-}-Ionen einen Teil der oktaedrischen Lücken der hexagonal-dichtesten Ti-Atompackung. Reduziert man $TiCl_4$ in Anwesenheit von 2,2′-Bipyridyl (bipy) in Tetrahydrofuran, so erhält man $Ti(bipy)_3$ und $Ti(bipy)_3^-$ (Oxidationsstufen von Titan formal 0, −I; d^4- bzw. d^5-Elektronenkonfiguration), durch Reduktion von $K_3Ti(CN)_6$ mit K in fl. NH_3 $K_4Ti(CN)_4$ (nullwertiges Ti), durch Abschrecken eines Ti-Atomdampfes, CO und viel Edelgas auf 10–15 K $Ti(CO)_6$ (nullwertiges Ti), durch Reduktion von $TiCl_4$ in $MeOCH_2CH_2OMe$ mit $KC_{10}H_8$/THF in Anwesenheit von CO und Kronenether $Ti(CO)_6^{2-}$ (Oxidationsstufe von Ti −II).

Carbide, Boride zu den Hartstoffen (S. 1889), wobei die elektrisch leitenden Nitride und Carbide analog den Hydriden TiH, TiH_2 interstitielle Verbindungen (S. 308) darstellen und demgemäß Homogenitätsbereiche aufweisen (z. B. $TiN_{0.6-1.0}$, $Ti_{0.8-1.0}C$). Aus TiN (Analoges gilt für ZrN) werden Tiegel für Schmelzen von Lanthanlegierungen gefertigt. Dünne goldgelbe TiN-Beschichtungen dienen zur Erhöhung der Verschleißfestigkeit von Werkzeugen, Maschinenteilen, zur Auskleidung von Reaktoren und für dekorative Überzüge. TiC (neben WC technisch wichtigster Hartstoff) dient zur Festigkeitserhöhung von Edelstählen in der Kerntechnik und in Form von (Ti,W)C bzw. (Ti,Ta,W)C bzw. (Ti,Ta,Nb,W)C für widerstandsfähige Spitzen schnelllaufender Werkzeuge. TiB_2 findet als Elektroden- und Tiegelmaterial bei elektrometallurgischen Prozessen, als Ersatz für Diamantstaub sowie für Beschichtungen Verwendung. Durch Einlagerung von TiB_2-Partikel in Al lassen sich die Eigenschaften (z. B. Härte) des Aluminiums verbessern; die »leichte« Legierung $Al \cdot x\,TiB_2$ nutzt man demgemäß anstelle schwerer Legierungen wie Stahl z. B. beim Fahrrad-, Motoren-, Flugzeugbau (Gewinnung in flüssigem Al nach $3\,K_2TiF_6 + 6\,KBF_4 + 10\,Al \longrightarrow 3\,TiB_2 + 4\,K_3AlF_6 + 6\,AlF_3$: ISPRAM-Verfahren = *in situ* processing of aluminum matrix composites).

Außer Ti-Nitriden existieren auch Nitridotitanate (vgl. S. 2101): $[Ti^{IV}N_3]^{5-}$ (gelb; Kettenfragmente aus TiN_4-Tetraedern mit gemeinsamen N-Atomen in Li_5TiN_3; letzterer Verbindung kommt anti-Fluorit-Struktur zu: $N_3[Li_5Ti] \mathrel{\widehat{=}} Ca_3F_6$ mit kubisch dichtester N-Atompackung und Ti sowie Li in jeder Tetraederlücke; gewinnbar aus Li_3N und TiN), $[Ti^{IV}{}_4N_{12}]^{20-}$ (rotbraun; Ringe aus vier eckenverknüpften TiN_4-Tetraedern (vgl. cyclische Tetrasilicate) in $Ba_{10}Ti_4N_{12}$; gewinnbar aus Ba_3N_2, TiN, N_2), $[Ti^{IV}N_2]^{2-}$ (schwarz; Schichten aus allseits basiskantenverknüpften quadratischen TiN_5-Pyramiden mit N-Spitzen abwechselnd nach oben und unten in $SrTiN_2$; gewinnbar aus Sr_2N und TiN).

Des weiteren kennt man Ti-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. $Ti(N_3)_4$, $Ti(N_3)_6^{2-}$; Ammin-Komplexe) sowie kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

1.2.4 Organische Verbindungen des Titans

Im Unterschied zu den Tetraorganylen SiR_4 des Siliciums (IV. Hauptgruppe) verhalten sich die Tetraorganyle TiR_4 des Titans (IV. Nebengruppe) vergleichsweise hydrolyse- und oxidationsempfindlich sowie Lewis-sauer, darüber hinaus thermolabil (Verbindungen TiR_4, in welchen R ein β-H-Atom aufweist, sind – wie etwa $TiEt_4$ – unzugänglich, vgl. S. 1061). Andererseits sind Di- und Triorganyle TiR_3 und TiR_2 des Titans thermostabiler als die des Siliciums.

Titan(IV)-organyle. Unter den Titantetraorganylen TiR_4 ließ sich »Tetramethyltitan« $TiMe_4$ (tetraedrischer Bau nach ab initio Berechnungen) bisher nicht in Substanz, sondern nur in Form gelber bis roter Donoraddukte $TiMe_4 \cdot D$ bzw. $TiMe_4 \cdot 2\,D$ isolieren (D = OR_2, NR_3, PR_3). So bildet sich durch Reaktion von $TiCl_4$ mit LiMe in Diethylether bei −78 °C eine orangefarbene, bis ca. −20 °C metastabile Lösung von $TiMe_4 \cdot 2\,OEt_2$ (oktaedrische Struktur), aus der trigonal-bipyramidal gebautes $TiMe_4 \cdot OEt_2$ (Ether axial gebunden) in Form orangefarbener Kristalle gewonnen werden kann, die oberhalb −75 °C unter Bildung eines orangefarbenen Öls schmelzen (Sublimation bei −30 °C/Hochvakuum möglich). Beim Versetzen der etherischen $TiMe_4$-Lösungen mit LiMe entstehen hellgrünes $Li(OEt_2)_2^+[TiMe_5]^-$ und gelbgrünes $Li(OEt_2)_3^+[Ti_2Me_9]^-$ (ein Salz mit dem $[TiMe_6]^{2-}$-Ion ist bisher unbekannt). Ersteres Salz enthält zwei unterschiedlich gebaute Anionen, in welchen gemäß Abb. 25.4a die Ti-Atome verzerrt-trigonal-bipyramidal bzw. verzerrt-quadratisch-pyramidal von Me-Gruppen koordiniert sind (nach Berechnungen sollte $TiMe_5^-$ analog $TaMe_5$ quadratisch-pyramidalen Bau aufweisen; vgl. hierzu S. 347). Die Anionen $[Ti_2Me_9]^-$ bestehen näherungsweise aus zwei trigonal-bipyramidalen $TiMe_5$-Gruppen mit einer gemeinsamen axialen, fast planaren, asymmetrisch zwischen den Ti-Atomen lokalisierten Methylgruppe (Abb. 25.4b).

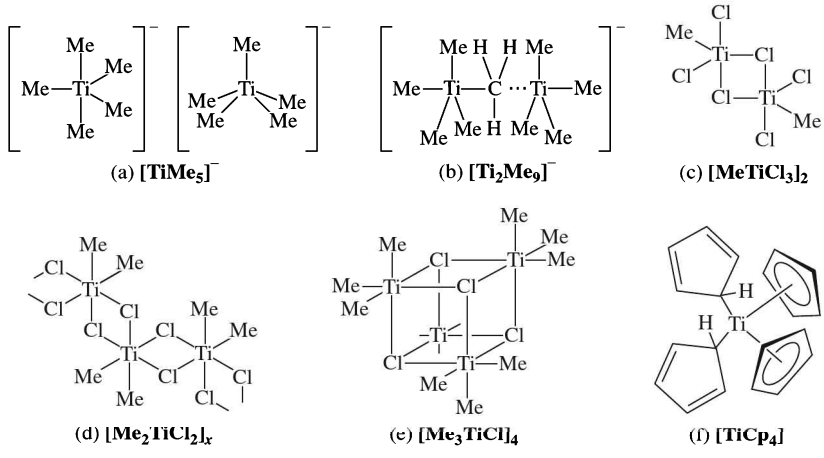


Abb. 25.4

Anders als $TiMe_4$ ist gelbes »Tetraphenyltitan« $TiPh_4$ in etherischer Lösung selbst bei Raumtemperatur metastabil (in fester Phase nur unterhalb −10 °C). Noch stabiler sind Tetraorganyle TiR_4 mit sperrigen Gruppen R wie CH_2Ph (rote Kristalle; Smp. 70 °C), CH_2SiMe_3 (gelbgrüne Flüssigkeit) oder 1-Norbornyl C_7H_{11} und insbesondere das aus $TiCl_4$ und NaCp gewinnbare, hydrolyse- und luftstabile violette bis grünschwarze »Tetracyclopentadienyltitan« $TiCp_4$ (Smp. 128 °C), in welchem zwei Cp-Reste im Sinne der Formel in Abb. 25.4f monohapto, die beiden anderen pentahapto gebunden vorliegen (rascher gegenseitiger Übergang: $\eta^5 \rightleftharpoons \eta^1$; rasche Wanderung von Ti um den η^1-gebundenen Ring).

Thermostabiler als die Tetraorganyle sind auch die Derivate $R_{4-n}TiX_n$. Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die Zwischenprodukte der Reaktion von $TiCl_4$ mit LiMe in Diethylether: Schwarzes, dimeres »Methyltitantrichlorid« $MeTiCl_3$ (Abb. 25.4c) mit trigonal-bipyramidaler Koordination der Ti-Atome (im schwarzen Etherat $[MeTiCl_3 \cdot OEt_2]_2$ ist jedes – nunmehr oktaedrisch koordiniertes – Ti-Atom in Abb. 25.4c zusätzlich mit einem Et_2O-Molekül koordiniert); dunkelviolettes, polymeres »Dimethyltitandichlorid« Me_2TiCl_2 (Abb. 25.4d) mit oktaedrischer Koordination der Ti-Atome; dunkelrotes, tetrameres im Sinne von Abb. 25.4e kubisch gebautes »Trimethyltitanchlorid« Me_3TiCl (im orangefarbenen, monomeren Etherat $Me_3TiCl \cdot OEt_2$ ist Ti trigonal-bipyramidal koordiniert; Cl und OEt_2 in axialer Position).

Besonders thermostabil und für die Chemie von hoher Bedeutung sind unter den Derivaten $R_{4-n}TiX_n$ die »Dicyclopentadienyltitandihalogenide« Cp_2TiX_2 (X = F, Cl, Br, I; Farbe gelb/rot/dunkelrot/schwarz; Smp. 280/291/313/317 °C) mit pentahaptogebundenen Cp-Gruppen. Die beiden Halogenatome der aus $TiCl_4$ und NaCp gewinnbaren Verbindungen lassen sich leicht durch zwei andere anionische Gruppen wie SCN, N_3, OR, SR, NR_2, S_3 oder auch einer dianionische Gruppe wie Y_2^{2-} (Y = S, Se; $n = 3, \geq 5$) ersetzen (vgl. hierzu auch $Cp_2{}^*TiY_n$, unten).

Titan(III)-organyle. Ähnlich wie die Titantetraorganyle TiR_4 sind auch die Titantriorganyle TiR_3 insbesondere mit sperrigen Gruppen R wie $CH(SiMe_3)_2$ (blaugrün, luftempfindliche Kristalle) oder mit Cp-Resten (grüne Kristalle; zwei Cp-Reste pentahapto, ein Rest dihapto gebunden) thermostabil. – Derivate $R_{3-n}TiX_n$ wie z. B. die Verbindungen Cp_2TiX und $Cp_2{}^*TiX$ ($Cp = C_5H_5$, $Cp^* = C_5Me_5$ jeweils pentahapto gebunden; X = Cl, Br, I; dimer/monomer im ersten/zweiten Falle). Man kennt auch ein $Cp \cdot TiH$, das mit elementarem Selen oder Tellur (= Y) unter Bildung von $Cp_2{}^*Ti{-}Y{-}TiCp_2{}^*$ bzw. $Cp_2{}^*Ti(-Y-Y-)$ sowie $Cp_2{}^*Ti(-Se-Se-Se-)$ abreagiert.

Das aus $TiCl_4$ und $AlEt_3$ in Heptan entstehende, ethylgruppenhaltige β-$TiCl_3$ (»braune Suspension«; R′ in Abb. 25.5 zunächst Et) ist ein bei Raumtemperatur wirksamer hetero-

gener Katalysator aus der Gruppe der »Ziegler-Natta-Katalysatoren« zur stereospezifischen, isotaktischen bzw. syndiotaktischen Polymerisation von Olefinen $H_2C{=}CHR$ (R = organischer Rest bzw. auch Wasserstoff; bei isotaktischen/syndiotaktischen/ataktischen Polymeren ... $-CH_2-CHR-CH_2-CHR-$... befinden sich die Reste R auf der gleichen Seite/alternierend auf beiden Seiten/ungeordnet auf beiden Seiten). Die vielmalige Einschiebung der Olefine $H_2C{=}CHR$ in TiC-Bindungen führt im vorliegenden Falle an der Katalysatoroberfläche unter Normalbedingungen zu hochwertigen isotaktischen Polyolefinen mit Molmassen von 10^5–10^6 g nach folgendem Mechanismus (die auf S. 1366 besprochene $AlEt_3$-katalysierte Polymerisation von $H_2C{=}CH_2$ erfolgt bei 1000 bis 3000 bar zu Polyethylen mit Molmassen von 10^3–10^4 g).

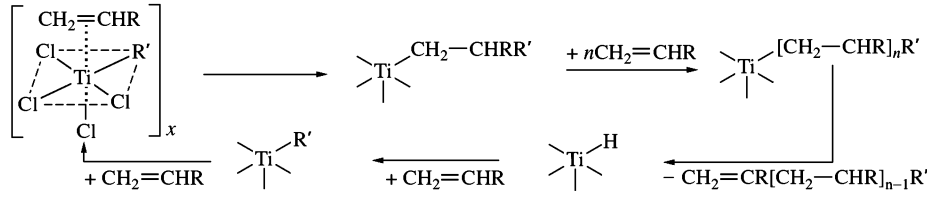
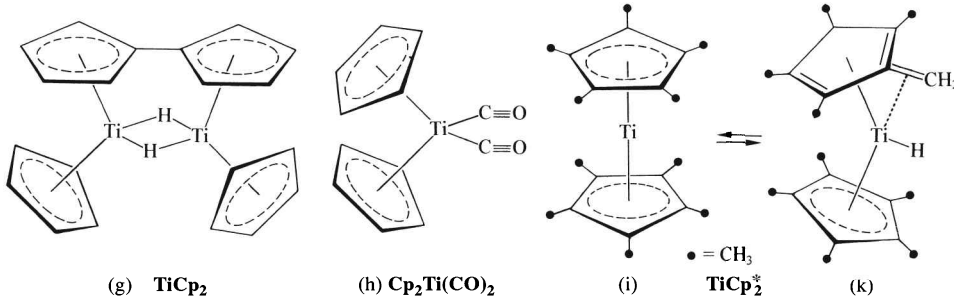


Abb. 25.5

Titan(II)-organyle. Aus der noch kleinen Gruppe der Titandiorganyle TiR_2 seien »Diphenyltitan« $TiPh_2$ (schwarz, gewinnbar durch thermische Zersetzung von festem $TiPh_4$ bei –10 °C), »Dibenzyltitan« $Ti(CH_2Ph)_2$ (gewinnbar durch Thermolyse von $Ti(CH_2Ph)_4$) und »Bis(trimethylsilyl methyl)titan« $Ti(CH_2SiMe_3)_2$ (gewinnbar aus $TiCl_3$ und $LiCH_2SiMe_3$) genannt. Während sowohl ein Tetra- als auch ein Tricyclopentadienyltitan $TiCp_4$ und $TiCp_3$ zugänglich sind, existiert kein »Dicyclopentadienyltitan« $TiCp_2$. Dem durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 mit Na oder durch Thermolyse von Cp_2TiMe_2 bzw. Cp_2TiPh_2 gebildeten grünen kristallinen Produkt kommt nämlich die Struktur in Abb. 25.6g zu; es enthält demnach nicht zwei-, sondern dreiwertiges Titan. Man kann aber ein rotes kristallines Dicarbonyl-Addukt (Abb. 25.6h) des »Titanocens« $TiCp_2$ durch Reduktion von Cp_2TiCl_2 in Anwesenheit von CO sowie ein kristallines Decamethylderivat $TiCp^*_2$ (Abb. 25.6i) des Titanocens durch Reduktion von $Cp^*_2TiCl_2$ mit $KC_{10}H_8$ in THF gewinnen. Gelbes $TiCp^*_2$ steht in Lösung bei Raumtemperatur mit dem grünen, durch intramolekulare Insertion von Ti in eine CH-Bindung gebildetem Isomer (Abb. 25.6k) im Gleichgewicht.

$TiCp^*_2$ bildet mit N_2 Komplexe des Typs $Cp^*_2Ti-N{\equiv}N-TiCp^*_2$ sowie $(Cp^*_2Ti)_2(N_2)_3$ (vgl. Abb. 25.3c). Bezüglich weiterer organischer Verbindungen des Titans (z. B. CO-, C_5H_5-, C_6H_6-Komplexe) vgl. S. 2109, 2189, 2208.



(g) **$TiCp_2$** (h) **$Cp_2Ti(CO)_2$** (i) **$TiCp^*_2$** (k)

Abb. 25.6

2 Das Zirconium und Hafnium

Geschichtliches. Das Zirconium wurde erstmals 1789 von M. H. Klaproth als Dioxid aus dem Mineral Zirkon $ZrSiO_4$ isoliert. Die erstmalige Darstellung elementaren Metalls gelang 1824 J. J. Berzelius durch Reduktion von K_2ZrF_6 mit Kalium. Reines Zr erhielten 1925 A. E. van Arkel und J. H. de Boer mithilfe des von ihnen entwickelten Iodidzerfallsprozesses (vgl. S. 1795). Der Name des Elements soll sich entweder von zargun (pers.) = goldfarben oder vom Mineral Zirkon ableiten. Hafnium ist in der Natur häufiger als Actinium, Quecksilber, Cadmium, Bismut, Silber, Gold und Platin, wird aber wegen der Gleichheit der Zr^{4+}- und Hf^{4+}-Ionenradien vom Zirconium so getarnt, dass es erst im 20. Jahrhundert aufgespürt wurde. Und zwar konnten G. v. Hevesy und D. Coster 1923 mithilfe der Röntgenspektroskopie zeigen, dass – wie Niels Bohr 1922 prophezeite – alle Zirconium-Mineralien das – fälschlicherweise zunächst bei den Lanthanoiden gesuchte – Element 72 enthielten. Hevesy gab dem neuen Element den Namen nach Hafniae (lat.) = Kopenhagen, der Stadt, in der er es entdeckte und in der die Bohr'sche Theorie entwickelt wurde, die den Weg seiner Auffindung wies (Hf ist das erste mithilfe der Röntgenspektroskopie entdeckte Element). Die Gewinnung elementaren Hafniums gelang dann Hevesy nach fraktionierender Kristallisation eines Gemischs komplexer Fluoride von Zr und Hf (z. B. Löslichkeiten von $(NH_4)_2[MF_6] = 1.050$ (M = Zr), 1.425 mol dm^{-3} (Hf) bei 20 °C) mit anschließender Reduktion des Hafniumfluorids mit Natrium.

Physiologisches. Das Zirconium ist für Organismen nicht essentiell (der Mensch enthält ca. 4 mg kg^{-1}) und gilt als nicht toxisch, wirkt aber möglicherweise cancerogen (MAK-Wert = 5 mg m^{-3}, ber. auf Zr). Zr(IV) wird, falls durch den menschlichen Verdauungstrakt resorbiert, an Plasmaproteine gebunden und in den Knochen gespeichert. Auch Hafnium ist für Organismen nicht essentiell (der Mensch enthält normalerweise kein Hf) und nicht giftig.

2.1 Die Elemente Zirconium und Hafnium

Vorkommen

Das Zirconium kommt in der Natur nur gebunden, und zwar hauptsächlich als Silicat $ZrSiO_4$ (»Zirkon«, »Alvit«) und als Dioxid ZrO_2 (»Zirkonerde«, »Baddeleyit«) vor. Wichtige Fundstätten liegen in Australien, USA, Brasilien. Das Hafnium findet sich nicht in Form selbständiger Mineralien, sondern nur als Begleiter des Zirconiums mit Gehalten von 1–5 Gew.-% Hf (ca. 2 % des Zr-Gehalts; in Alvit kann der Hf-Gehalt den von Zr übersteigen).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Zirconium besteht aus 5, natürliches Hafnium aus 6 Isotopen:

Zr: $^{90}_{40}Zr$ (51.45 %), $^{91}_{40}Zr$ (11.32 %), $^{92}_{40}Zr$ (17.19 %), $^{94}_{40}Zr$ (17.28 %), $^{96}_{40}Zr$ (2.76 %)

Hf: $^{174}_{72}Hf$ (0.2 %), $^{176}_{72}Hf$ (5.2 %), $^{177}_{72}Hf$ (18.6 %), $^{178}_{72}Hf$ (27.1 %), $^{179}_{72}Hf$ (13.7 %), $^{180}_{72}Hf$ (35.2 %)

Unter ihnen sind die Nuklide $^{96}_{40}Zr$ (β^--Strahler; $\tau_{½} > 3.6 \cdot 10^{17}$ Jahre) und $^{174}_{72}Hf$ (α-Strahler; $\tau_{½} = 2 \cdot 10^{15}$ Jahre) schwach radioaktiv, die Nuklide $^{91}_{40}Zr$, $^{177}_{72}Hf$ und $^{179}_{72}Hf$ für NMR-Untersuchungen geeignet. Die künstlichen Nuklide $^{95}_{40}Zr$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 65$ Tage), $^{97}_{40}Zr$ (β^--Strahler; $\tau_{½} =$ 17 Stunden), $^{172}_{72}Hf$ (Elektroneneinfang; $\tau_{½} \approx 5$ Jahre), $^{175}_{72}Hf$ (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 70$ Tage), $^{181}_{72}Hf$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 42.5$ Tage) und $^{182}_{72}Hf$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 9 \cdot 10^6$ Jahre) dienen für Tracerexperimente.

Darstellung

Die technische Gewinnung von Zirconium erfolgt analog der Gewinnung von Titan (S. 1794), indem man Zirconiumdioxid ZrO_2 (erhältlich mittels alkalischen Aufschlusses von $ZrSiO_4$) durch Carbochlorierung bzw. Zirconiumcarbonitrid Zr(C,N) (erhältlich aus ZrO_2 oder $ZrSiO_4$ mit Koks im Lichtbogenofen) durch Chlorierung in Zirconiumtetrachlorid $ZrCl_4$ überführt und

dieses anschließend mit Magnesium in einer He-Atmosphäre bei erhöhter Temperatur (Kroll-Prozess) zu Zirconiumpulver reduziert, das gegebenenfalls nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer auf dem Wege der Bildung und des Zerfalls von Zirconiumtetraiodid gereinigt wird ($Zr + 2\,I_2 \rightleftharpoons ZrI_4$; man erhält Aufwachsstäbe bis zu 5 cm Durchmesser und 25 kg Masse). Das so erzeugte, noch hafniumhaltige Zirconium wird in der Regel genutzt bzw. weiter verarbeitet. In der Reaktor-Technik benötigt man andererseits hafniumfreies Zirconium (vgl. Verwendung). Die Abtrennung des Hafniums vom Zirconium erfolgt (i) durch Extraktionsverfahren (Nutzung der höheren Löslichkeit von Hafniumthiocyanat in organischen Phasen, der leichteren Adsorption von $HfCl_4$ an Silicagel); (ii) durch Ionenaustauscher (bevorzugte Eliminierung von Zr(IV) mit einer 0.09-molaren Citronensäurelösung in 0.45-molarer Salpetersäure, vgl. S. 2293); (iii) durch fraktionierende Destillation der $POCl_3$-Komplexe von $ZrCl_4$ und $HfCl_4$. Die Reduktion von $HfCl_4$ mit Magnesium (Kroll-Prozess) liefert dann elementares Hafnium, das gegebenenfalls nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer gereinigt wird ($Hf + 2\,I_2 \rightleftharpoons HfI_4$, Gefäßtemperatur 400–600 °C, W-Draht 1750 °C). Technisch fällt Hafnium derzeit nur als Nebenprodukt der Herstellung von Hf-freiem Zr (»reactor grade zirconium«) an.

Physikalische Eigenschaften

Reines Zirconium ist wie reines Hafnium ein verhältnismäßig weiches, biegsames, walz-, hämmer- und schmiedbares, den elektrischen Strom und die Wärme besser als der linke Periodennachbar leitendes, silbrig-glänzendes Metall (Zr ähnelt äußerlich rostfreiem Stahl). Beide Metalle kristallisieren unter Normalbedingungen mit hexagonal-dichtester Metallatompackung (α-Zr, α-Hf), bei erhöhter Temperatur (β-Zr: > 876 °C; β-Hf: > 1775 °C) mit kubisch-raumzentrierter Packung. Die Schmelz- und Siedepunkte beider Metalle liegen in vergleichbaren Bereichen (Zr: 1857/4200 °C; Hf: 2227/4450 °C). Entsprechendes gilt u. a. für die Ionisierungsenergien, Atomradien, Ionenradien, Schmelz- und Verdampfungsenthalpien (vgl. Tafel IV). Beide Elemente unterscheiden sich jedoch erheblich bezüglich ihrer Dichten (6.508 und 13.31 g cm^{-3}), ihrer Sprungtemperaturen (0.55 und 0.08 K) und ihrer Fähigkeit zur Neutronenabsorption (bei Hf 600 mal größer).

Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie Titan sind auch das Zirconium und das Hafnium korrosionsbeständige Metalle, da sie sich wie dieses durch Überziehen mit einer äußerst dünnen zusammenhängenden Oxidschutzhaut vor dem Angriff von Atmosphärilien schützen. In Pulverform verbrennen die Metalle unterhalb Rotglut zu Oxiden MO_2, Nitriden MN und Nitridoxiden, während die kompakteren Metalle von Sauerstoff oder Stickstoff unter Atmosphärendruck erst bei Weißglut oxidiert werden (bei wesentlich niedrigeren Temperaturen erfolgt die Oxidation unter O_2-Druck; vgl. bei Titan). In analoger Weise reagieren Zr und Hf in der Wärme auch mit anderen Nichtmetallen wie Wasserstoff ($\longrightarrow MH_2$), Kohlenstoff ($\longrightarrow$ MC) oder Halogen ($\longrightarrow MHal_4$; mit Chlorgas z. B. unter Feuererscheinung). Bereits Spuren von gebundenem H, O, N bzw. C machen die Metalle spröde.

Verwendung, Legierungen

Metallisches Zirconium (Weltjahresproduktion: einige Megatonnen) findet wegen seiner überaus hohen Korrosionsbeständigkeit in der chemischen Verfahrenstechnik zur Herstellung spezieller »Apparateteile« (Spinndüsen, Ventile, Pumpen, Rührer, Rohre, Verdampfer, Wärmeaustauscher) und in der Reaktortechnik beim Bau von »Atomreaktoren« sowie »Brennelementumhüllungen« Verwendung (in letzterem Falle muss Zr wegen des höheren Hf-Neutroneneinfangquerschnitts Hf-frei sein; meist nutzt man Legierungen mit 1.5 % Zinn oder anderen Metallen). Weiterhin dient es als »Getter« (Fangstoff) zur Beseitigung von Spuren Sauerstoff und Stickstoff

aus Glühlampen sowie Ultrahochvakuumanlagen (»Getterpumpen«) und in der »Metallurgie« zur Beseitigung von Sauerstoff, Stickstoff sowie Schwefel aus Stahl. – Zirconiumdioxid ZrO_2 dient u. a. zur Herstellung von »Pigmenten« (Druckfarben) und »Feuerfestmaterialien« (Keramik, Email, Glas). – Hafnium (Weltjahresproduktion: 100 Tonnenmaßstab) wird wegen seines hohen Neutroneneinfangquerschnitts (600 mal größer als bei Zr) als »Neutronenabsorber« in Reaktorkontroll- und -regelstäben sowie der Wiederaufbereitung von bestrahlten Kernbrennstoffen eingesetzt. Ferner dient es als »Getter« (s. oben) sowie als festigkeitssteigender Zusatz zu Legierungen von Nb, Ta, Mo, W. Vgl. auch interstitielle Verbindungen, S. 308.

Zirconium und Hafnium in Verbindungen

In ihren Verbindungen betätigen Zirconium und Hafnium bevorzugt die Oxidationsstufe +IV (z. B. ZrF_4, ZrO_2, $HfCl_4$, HfO_2). Doch treten beide Metalle auch in den Stufen +III (z. B. $ZrCl_3$, HfI_3) +II (z. B. ZrF_2, ZrO, $HfCl_2$, HfS), +I (z. B. ZrCl, HfBr), 0 und < 0 auf (z. B. $K_5[M(CN)_5]$, $[M(bipy)_3]$, $[M(Toluol)_2(PMe_3)]$, $[Zr(bipy)_3]^-$, $[Zr(bipy)_3]^{2-}$, $[Zr(CO)_6]^{2-}$).

Wie aus den Normalpotentialen hervorgeht (vgl. Potentialdiagramme), sind Zirconium und Hafnium wie Titan unedle Metalle (edler als Yttrium und Lanthan; vgl. Anh. VI), wobei der unedle Charakter in Richtung Ti, Zr, Hf zunimmt (vgl. wachsenden unedlen Charakter in Richtung Sc, Y, La, S. 1787).

pH = 0:	$Ti(OH)_2^{2+}$	$\xrightarrow{-0.882}$	Ti	Zr(IV)	$\xrightarrow{-1.55}$	Zr	Hf(IV)	$\xrightarrow{-1.70}$ Hf
pH = 14:	TiO_2(aq)	$\xrightarrow{-1.90}$	Ti	ZrO_2(aq)	$\xrightarrow{-2.36}$	Zr	HfO_2(aq)	$\xrightarrow{-2.50}$ Hf

Wegen ihrer Passivierung lösen sie sich aber wie Titan weder in kalten Mineralsäuren (Ausnahme: Flusssäure), noch in kalten wässerigen Alkalien. Anders als im Falle von Titan existiert keine wässerige Chemie des dreiwertigen Zirconiums und Hafniums, da Zr^{3+} und Hf^{3+} Wasser zu Wasserstoff reduzieren.

Häufig anzutreffende Koordinationszahlen von Zirconium(IV) und Hafnium(IV) sind sechs (oktaedrisch in Li_2ZrF_6, $ZrCl_4$, MCl_6^{2-}, trigonal-prismatisch in $[Zr(S_2C_6H_4)_3]^{2-}$), sieben (pentagonal-bipyramidal in $(NH_4)_3[ZrF_7]$, überkappt-trigonal-prismatisch in $Ba_2Zr_2F_{12}$) und acht (dodekaedrisch in K_2ZrF_6, $[Hf(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$, $[M(ox)_4]^{4-}$, quadratisch-antiprismatisch in $Zr(acac)_4$, $[Cu(H_2O)_6]_2[ZrF_8]$, zweifach überkappt-trigonal-prismatisch in $TlZrF_5$, $(N_2H_6)ZrF_6$). Man kennt jedoch auch Verbindungen, in denen die Metalle die Zähligkeiten fünf (trigonal-bipyramidal in $[ZrCl_5]^-$) und vier aufweisen (tetraedrisch in $MCl[N(SiMe_3)_2]_3$ und in gasförmigem MCl_4).

Bezüglich der Elektronenkonfigurationen, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften der Zirconium- und Hafniumionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Titangruppe S. 1544f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Ähnlich wie die Metalle der Scandiumgruppe (III. Nebengruppe) ähneln auch die Metalle der Titangruppe (IV. Nebengruppe) – wenn auch etwas weniger deutlich – in manchen Eigenschaften (z. B. wachsender unedler Charakter der Metalle sowie zunehmende Basizität der Tetrahydroxide; vgl. hierzu die Alkali- und Erdalkalimetalle sowie -hydroxide) mehr den Anfangsgliedern C und Si der zugehörigen Hauptgruppe, als dies die Endglieder der Hauptgruppe tun. In anderen Eigenschaften wie den Atomisierungsenergien, den Schmelz- und Siedepunkten, der Stabilität von Zwischenwertigkeiten schließen sich aber umgekehrt die schwereren Hauptgruppenelemente denen der leichteren an (vgl. hierzu S. 1788 und Tafel III sowie IV). So verstärkt das bei den Metallen der Titangruppe gegenüber den Metallen der Scandiumgruppe neu hinzukommende d-Elektron die Metallbindungen zusätzlich (vgl. S. 1870), und zwar in Richtung Ti, Zr, Hf

in wachsend stärkerem Ausmaß. Infolgedessen steigen etwa die Siedepunkte sowie Atomisierungsenergien der Elemente beim Übergang von der 3. zur 4. Nebengruppe sowie von Ti über Zr nach Hf, während bei den Hauptgruppenelementen die betreffenden Kenndaten zwar beim Übergang von der 3. zur 4. Hauptgruppe zunehmen (zusätzliches p-Außenelektron), aber innerhalb der Kohlenstoffgruppe ähnlich wie im Falle der Alkali- und Erdalkalimetalle mit wachsender Ordnungszahl der Elemente abnehmen.

Bereits angesprochen wurde das ähnliche physikalische und chemische Verhalten von Zirconium und Hafnium (S. 1793), das auf die vergleichbaren Atom- und Ionradien beider Metalle im null- und vierwertigen Zustand zurückgeht. Die geringe Ausdehnung der Hf-Atome und -Ionen ist hierbei eine Folge der schlechten Abschirmung der Kernladung durch die 4f-Elektronenschale (zwischen La und Hf schieben sich 14 Lanthanoide mit ihren f-Elektronen ein), wodurch die 6s- und 5d-Außenelektronen der nullwertigen und die 5s- sowie 5p-Außenelektronen des vierwertigen Hafniums einer starken elektrostatischen Anziehung durch die positive Hf-Kernladung unterliegen (zwischen Y und Zr schieben sich keine f-Elemente ein, sodass bei Zr für die Zr-Außenelektronen diese zusätzliche Anziehung fehlt). Die radienvergrößernden und -verkleinernden relativistischen Effekte (6s-Orbitalkontraktion; 5d- und 4f-Orbitalexpansion; vgl. S. 372) heben sich im Falle von Hf gerade auf und tragen somit nichts zur sog. »Lanthanoid-Kontraktion« im Falle nullwertigen Hafniums bei.

2.2 Verbindungen des Zirconiums und Hafniums

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Die bisher flüchtigsten Zr- und Hf-Verbindungen sind das Zirconium- und Hafnium(IV)-boranat $M(BH_4)_4$, die sich aus MCl_4 und $LiBH_4$ in Diethylether als farblose, hydrolyse- und lichtinstabile, niedrig-schmelzende Verbindungen ($Zr(BH_4)_4$: Smp. 28.7 °C, Sdp. extrap. 123 °C) gewinnen lassen und sich in der Wärme unter MB_2-Bildung zersetzen. In den »fluktuierenden« Molekülen $M(BH_4)_4$ (T_d-Molekülsymmetrie) koordinieren die BH_4-Gruppen – jeweils über 3 H-Brücken – das Zentralmetall tetraedrisch (vgl. S. 1248, 2068). Die den Doppelhydriden (»$MH_4 \cdot 4\,BH_3$«) zugrundeliegenden Tetrahydride MH_4 sind unbekannt.

Bei 100 °C absorbieren Zirconium und Hafnium Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie eines Zirconium- und Hafniumdihydrids MH_2. Bei 1000 °C geben die Hydride ihren Wasserstoff wieder vollständig ab. Die H-Atome besetzen in MH_2 die tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten M-Atompackung (S. 306). Allerdings ist diese Phase nur bei hohen Temperaturen (ZrH_2: > 900 °C; HfH_2: > 407 °C) oder – bei Raumtemperatur – mit H-Atomunterschuss stabil ($ZrH_{< 1.61}$; $HfH_{< 1.80}$). Mit zunehmender Unterschreitung der Temperaturen, bei welchen MH_2 existieren, tritt zunehmende Verzerrung des Metallgitters ein (Bildung einer verzerrt-tetragonalen = tetragonal-innenzentrierten Phase).

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 2074). Wie aus Tab. 25.2 hervorgeht, kennt man von Zirconium und Hafnium – mit Ausnahme von ZrF, HfF_n ($n = 1,2,3$), HfI_n ($n = 1,2$) – alle binären Halogenide MX_4, MX_3, MX_2 und MX.

Darstellung. Unter den »Tetrahalogeniden« stellt man nur die Chloride $ZrCl_4$ bzw. $HfCl_4$ und Bromide $ZrBr_4$ bzw. $HfBr_4$ mit Vorteil aus Zirconium- bzw. Hafniumdioxid MO_2, Chlor oder Brom X_2 und Koks bei hohen Temperaturen dar: $MO_2 + 2\,X_2 + 2\,C \longrightarrow MX_4 + 2\,CO$ (»Carbochlorierung« oder »Carbobromierung«), die Fluoride ZrF_4 bzw. HfF_4 und Iodide ZrI_4 bzw. HfI_4 durch Behandeln von MCl_4 mit HF sowie von MO_2 mit AlI_3 bei erhöhter Temperatur. Durch Reduktion der Tetrahalogenide mit Zirconium oder Hafnium bzw. mit Wasserstoff lassen sich unter geeigneten Bedingungen die »Tri-«, »Di-« und »Monohalogenide« erzeugen.

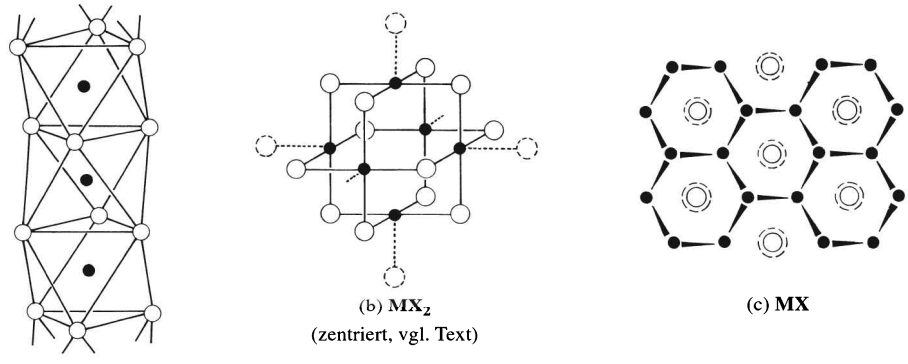
Tab. 25.2 Halogenide, Oxide und Sulfide von Zirconium und Hafnium[a] (ΔH_f in kJ mol^{-1})

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide	Sulfide
M(I)	–	ZrCl, schwarz ZrCl-Typ, KZ 6	ZrBr, schwarz ZrCl-Typ, KZ 6	ZrI, schwarz	–	–
	–	HfCl, schwarz ZrCl-Typ, KZ 6	HfBr, schwarz ZrCl-Typ, KZ 6	–	–	Hf_2S anti-NbS_2- Raumstrukt., KZ 6
M(II)	ZrF_2, schwarz Dispr. 0/IV 800 °C	$ZrCl_2$, schwarz[b] Dispr. 0/IV 650 °C ΔH_f −500 kJ Hexamer, KZ 5	$ZrBr_2$, schwarz Dispr. 0/IV 400 °C ΔH_f −410 kJ Hexamer, KZ 5	ZrI_2, schwarz Dispr. 0/IV 600 °C ΔH_f −280 kJ Hexamer, KZ 5	ZrO verzerrte NaCl-Typ, KZ 6	ZrS NaCl-Typ, KZ 6
	–	$HfCl_2$, schwarz Dispr. 0/IV 400 °C Hexamer? KZ 5	$HfBr_2$, schwarz Dispr. 0/IV 400 °C Hexamer? KZ 5		HfO	HfS
M(III)	ZrF_3, blaugrau Dispr. 0/IV 850 °C ReO_3-Typ, KZ 6	$ZrCl_3$, dunkelblau[c] Dispr. II/IV 475 °C ΔH_f −710 kJ ZrI_3-Typ, KZ 6	$ZrBr_3$, dunkelblau Dispr. II/IV 300 °C ΔH_f −729 kJ ZrI_3-Typ, KZ 6	ZrI_3, dunkelblau Dispr. II/IV 275 °C ΔH_f −524 kJ ZrI_3-Typ, KZ 6	–	–
	–	$HfCl_3$, dunkelblau Dispr. II/IV $\Delta H_f < -475$ kJ ZrI_3-Typ? KZ 6	$HfBr_3$, schwarz Dispr. II/IV 350 °C $\Delta H_f < -475$ kJ ZrI_3-Typ? KZ 6	HfI_3, schwarz Dispr. II/IV ΔH_f −475 kJ ZrI_3-Typ, KZ 6	–	–
M(IV)	ZrF_4, weiß Smp. 932 °C ΔH_f −1913 kJ Raumstr., KZ 8	$ZrCl_4$, weiß Smp. 437 °C ΔH_f −981.8 kJ Kette, KZ 6	$ZrBr_4$, weiß Smp. 450 °C ΔH_f −760 kJ Kette, KZ 6	ZrI_4, gelb Smp. 500 °C ΔH_f −485.3 kJ Kette, KZ 6	ZrO_2, weiß[d] $^{2710}/_{4300}$ °C[f] ΔH_f −1089 kJ Raumstr., KZ 7	ZrS_2, violett[e] CdI_2-Str., KZ 6
	HfF_4, weiß Smp. 1025 °C ΔH_f −1932 kJ Raumstr., KZ 8	$HfCl_4$, weiß Smp. 434 °C ΔH_f −992 kJ Kette? KZ 6	$HfBr_4$, weiß Smp. 424.5 °C ΔH_f −837 kJ Kette? KZ 6	HfI_4, gelb Smp. 449 °C Kette, KZ 6	HfO_2, weiß[d] 2812/5100 °C[f] ΔH_f −1146 kJ Raumstr., KZ 6	HfS_2[e], violett[e] CdI_2-Str., KZ 6

a Man kennt auch Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide und Trielide (vgl. S. 1816).
b Fremdatomhaltig, vgl. Text; man kennt auch ein $ZrCl_{2.5} = Zr_6Cl_{15}$.
c Man kennt auch eine weitere $ZrCl_3$-Modifikation mit »BiI_3-Struktur«
d α-ZrO_2 (monoklin) ⇌ (1100 °C) ⇌ β-ZrO_2 (tetragonal) ⇌ (2300 °C) ⇌ γ-ZrO_2 (kubisch, CaF_2-Struktur); α-HfO_2 (monoklin) ⇌ (1790 °C) ⇌ β-HfO_2 (tetragonal) ⇌ (1900 °C) ⇌ γ-HfO_2 (kubisch).
e Man kennt auch orangefarbenes ZrS_3 und HfS_3
f Smp./Sdp.

Strukturen (vgl. Tab. 25.2 sowie S. 2074). In gasförmigem Zustande sind die »Tetrahalogenide« MX_4 des Zirconiums und Hafniums wie die des Titans monomer und weisen tetraedrische Struktur auf (T_d-Molekülsymmetrie). In kondensierter Phase bilden die Tetrachloride, -bromide und -iodide eine kubisch-dichteste Halogenidpackung, in der $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken in der Weise von Zr- bzw. Hf-Ionen besetzt sind, dass Zick-Zack-Ketten von ZrX_6-Oktaedern mit je 2 gemeinsamen, zueinander *gauche*-ständigen Kanten (vgl. S. 2076) zustandekommen. Den Tetrafluoriden liegt andererseits keine Ketten-, sondern eine Raumstruktur mit den Zr- bzw. Hf-Ionen in antikubischen Lücken einer Fluoridpackung zugrunde. In analoger Weise nehmen auch unter den »Trihalogeniden« MX_3 die Trifluoride eine Raumstruktur (»ReO_3-Struktur«) ein, während die Trichloride, -bromide und -iodide Ketten (Abb. 25.7a) aus flächenverknüpften MX_6-Oktaedern bilden, die so zusammengelagert sind, dass die X-Atome in festem ZrX_3 eine hexagonal-dichteste Packung bilden (»ZrI_3-Struktur«). Die Zr-Atome besetzen somit in der hexagonal-dichtesten X-Atompackung alle Oktaederlücken jeder übernächsten »Röhre« (vgl. das auf S. 125 sowie S. 2077 Besprochene).

Unter den »Dihalogeniden« MX_2 ist die Struktur von ZrF_2 noch unbekannt. Das Chlorid, Bromid und Iodid des Zirconiums (möglicherweise auch des Hafniums) bilden Hexamere Zr_6X_{12}, in welchen die 6 Zr-Atome gemäß Abb. 25.7b die Ecken eines Oktaeders und die 12 X-Atome die Plätze über den Oktaederkanten besetzen (»ZrI_2-Struktur«; vgl. hierzu S. 2078 $PdCl_2$-,



(a) MX_3 (b) MX_2 (zentriert, vgl. Text) (c) MX

● = Zr, Hf ○ = Cl, Br, I; bei (c) oberhalb und unterhalb der Papierebene

Abb. 25.7

$PtCl_2$-Struktur). Die Zr_6X_{12}-Cluster sind dabei so angeordnet, dass jeweils X-Atome benachbarter Zr_6X_{12}-Einheiten durch Addition die Koordinationszahl der Zr-Atome auf Fünf erhöhen (quadratisch-pyramidale Zr-Umgebung). Allerdings sind die Zr_6-Oktaeder durch Fremdatome Z wie H, Br, B, C, N Cr, Mn, Fe, Co zentriert, sodass die wahren Formeln der Dihalogenide $Zr_6X_{12}Z$ lauten (die reinen Phasen mit Z = Nichtmetall sind dunkelorangefarben bis rot, mit Z = Metall grün bis blau, die schwarzen Produkte stellen Gemische dar). In Zr_6Cl_{15} sind (leere) $Zr_6Cl_{12}^{3+}$-Einheiten mit der Oxidationsstufe +1.5 der Zr-Atome über jeweils $\frac{6}{2}$ Cl^--Ionen verbrückt; in (leerem) $Zr_6Cl_{12}(PMe_2Ph)_6$ bzw. (leerem) $[Zr_6X_{18}H_5]^{3-}$ (X = Cl, Br) mit den Oxidationsstufen +2.0 bzw. ca. 1.7 der Zr-Atome sind andererseits die 6 Zr ··X-Gruppen in (Abb. 25.7b) durch $Zr{-}PR_3$- bzw. ZrX-Gruppen ersetzt (die Protonen letzterer Anionen überkappen Flächen des Zr_6-Oktaeders).

Die »Monohalogenide« MX schließlich enthalten gemäß Abb. 25.7c von Halogenid-Ionen eingehüllte Zr-Doppelschichten, die analog den Schichten im grauen Arsen (S. 980) strukturiert sind. Charakteristisch für die Chloride, Bromide und Iodide der drei-, zwei- und einwertigen Metalle sind gewisse Metall-Metall-Wechselwirkungen (z. B. ZrZr-Abstand in ZrCl 3.03 Å, in Zr-Metall 3.19 Å).

Eigenschaften. Unter den Zirconium- und Hafniumhalogeniden, deren physikalische Eigenschaften der Tab.20.3 entnommen werden können, bildet Zirconiumtetrachlorid $ZrCl_4$, ein weißes, an der Luft rauchendes Pulver, das durch Wasser zu einem basischen Chlorid $ZrOCl_2$ hydrolysiert wird, dessen wasserlösliches Hydrat $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ (Struktur s. unten, Abb. 25.8e) ein vielbenutztes Zirconiumsalz darstellt. In analoger Weise setzen sich die anderen Tetrachloride, -bromide und -iodide zu basischen Salzen um, während die Tetrafluoride mit Wasser u. a. Hydrate $MF_4 \cdot 3\,H_2O$ bilden (dodekaedrische Koordination von Zr bzw. Hf: $[(H_2O)_3F_3Zr(\mu\text{-}F)_2ZrF_3(H_2O)_3]$ und $[\,\cdot\cdot(\mu\text{-}F)_2HfF_2(H_2O)_2\,\cdot\cdot]_x \cdot x\,H_2O$). Die drei-, zwei- und einwertigen Zr- und Hf-Halogenide lösen sich andererseits in Wasser nur unter Wasserstoffentwicklung (Oxidation zur vierwertigen Stufe). Halogenid-Ionen werden von den Tetrahalogeniden MX_4 unter Bildung von Komplexen MX_{4+n}^{n-} addiert, deren Stabilitäten in Richtung Iodo-, Bromo-, Chloro-, Fluorometallate wachsen und in welchen Zirconium oder Hafnium die Koordinationszahlen sechs, sieben oder acht aufweisen, z. B. (in Klammern Koordinationsgeometrie): $M^I_2MX_6$ mit X = Cl, Br, I und Rb_2MF_6 (oktaedrisch), $Na_3ZrF_7/BaZrF_6$ (pentagonal-bipyramidal/überkappt-trigonal-prismatisch), $K_2ZrF_6/[Cu(H_2O)_6]_2ZrF_8/TlZrF_5$ (dodekaedrisch/antikubisch/zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch). Auch mit anderen Donoren (z. B. Ethern OR_2, Aminen NR_3, Phosphanen PR_3, Arsanen AsR_3, Acetylacetonat $acac^-$, Oxalat ox^{2-}) vereinigen sich die Tetrahalogenide zu Komplexen, z. B.: $[MCl_2(acac)_2]$ (oktaedrisch mit Cl in *cis*-Stellung), $[MCl(acac)_3]$ (pentagonal-bipyramidal), $[M(acac)_4]$ (antiku-

bisch), $Na_4[M(ox)_4] \cdot 3\,H_2O$ (dodekaedrisch). Die Tendenz von Zr(IV) und Hf(IV) zur Bildung von »Cyanokomplexen« ist offensichtlich wie die von Ti(IV) nicht besonders groß.

Cyanide, Azide (S. 2084, 2087). Ein Zirconium(IV)-cyanid $Zr(CN)_4$ entsteht offensichtlich analog $Ti(CN)_4$ durch Einwirkung von $CH_3C(O)-CN$ auf $Zr(OiPr)_4$ in Aceton. Auch bilden sich die Komplexe $M^I{}_5Zr(CN)_5$ mit dem Pentacyanozirconat(0) $Zr(CN)_5^{5-}$ durch Reduktion von $ZrBr_3$ und KCN bzw. RbCN in fl. NH_3: $4\,ZrBr_3 + 5\,M^ICN + 6\,NH_3 \longrightarrow M^I{}_5Zr(CN)_5 + 3\,ZrBr_3(NH_2) + 3\,NH_4Br$. Analog $Ti(N_3)_{4+n}^{n-}$ sind wohl auch entsprechende »Zirconium«- und »Hafniumazide« zugänglich.

2.2.3 Chalkogenverbindungen

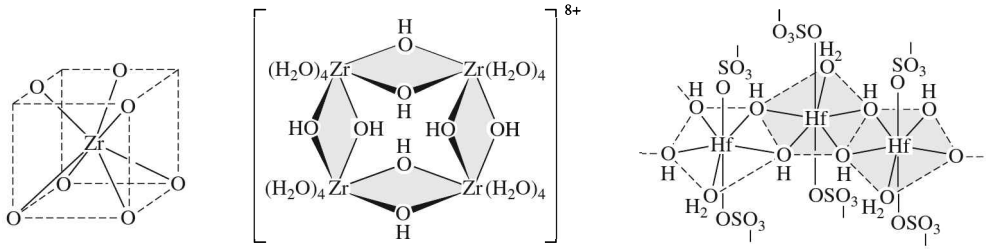
Sauerstoffverbindungen. Unter den Zr- und Hf-Chalkogeniden wurden Zirconiumdioxid ZrO_2 (in der Natur als »Baddeleyit«, »Zirkonerde«) und Hafniumdioxid HfO_2 (vergesellschaftet mit Baddeleyit) eingehend charakterisiert. Ihre Darstellung kann u. a. durch Hydrolyse der – im Zuge der Gewinnung von Zr und Hf anfallenden – Tetrachloride MCl_4 erfolgen. Die hierbei zunächst gebildeten Hydroxid-Hydrate gehen beim Glühen in Dioxide MO_2 über. Der Hauptrohstoff für ZrO_2 ist der Zirkon $ZrSiO_4$, aus dem nach Schmelzen mit Kalk und Koks (Reduktion von SiO_2) in der Technik reines ZrO_2 gewonnen wird.

Eigenschaften (Tab. 25.2). ZrO_2 und HfO_2 sind weiße, gegen Säuren und Alkalien sehr beständige Pulver, die sich erst bei sehr hohen Temperaturen zu glasartigen, dem Quarzglas ähnelnden Massen zusammenschmelzen lassen. Die aus sauren Zr(IV)- und Hf(IV)-Salzlösungen durch Ammoniak als voluminöse Niederschläge gefällten weißen Tetrahydroxid-Hydrate (s. unten) sind stärker basisch und schwächer sauer als die entsprechende Titanverbindung (wachsende Basizität und abnehmende Acidität in Richtung Titan-, Zirconium-, Hafniumdioxid-Hydrat) und sind infolgedessen in Alkalilaugen unlöslich. Als Basen lösen sie sich in starken Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure unter Bildung von Salzen auf, die u. a. in Form von »Zirconiumdichloridoxid« (»Zirconylchlorid«) $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$, »Hafniumdichloridoxid« $HfOCl_2 \cdot 8\,H_2O$, »Zirconiumdisulfat« $Zr(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$, »Hafniumdisulfat« $Hf(SO_4)_2 \cdot 4\,H_2O$ (Löslichkeitsprodukt geringer als das des Zirconiumsulfats), »basischem Zirconiumsulfat« $Zr(OH)_2SO_4$, »basischem Hafniumsulfat« $Hf(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$, »basischem Zirconiumnitrat« $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ auskristallisieren (aus MCl_4 und N_2O_5 erhält man die reinen Nitrate $M(NO_3)_4$).

Beim Schmelzen mit Alkalimetallhydroxiden oder -oxiden wirken ZrO_2 und HfO_2 als Säuren und gehen in Zirconate(IV) bzw. Hafnate(IV) über, die wie Na_2MO_3 und Na_4MO_4 durch Wasser leicht zersetzt werden und wie $CaMO_3$ und Ca_2MO_4 Doppeloxide mit Perowskit- bzw. Spinell-Struktur (S. 1801, 1358) darstellen.

Strukturen. Die unter normalen Bedingungen stabilen monoklinen MO_2-Modifikationen (α-MO_2) des Zirconiums und Hafniums kristallisieren nicht wie TiO_2 im Rutilgitter ($KZ_{Ti} = 6$), sondern besitzen eine komplexere Struktur. Und zwar ist Zr(IV) sowie Hf(IV) jeweils von sieben O-Atomen umgeben ($KZ_M = 7$), von denen gemäß Abb. 25.8d vier O-Atome die Ecken einer Würfelfläche drei O-Atome eine Ecke und zwei Kantenmitten der gegenüberliegenden Fläche des Würfels mit Zr sowie Hf in der Würfelmitte besetzen; erstere vier O-Atome sind jeweils von vier M-Atomen tetraedrisch, letztere drei O-Atome von drei M-Atomen planar koordiniert. Bei 1100 °C (Zr) bzw. 1790 °C (Hf) verwandeln sich die α-Formen in tetragonales β-MO_2, bei 2300 bzw. 1900 °C die β-Formen in kubisches γ-MO_2 (CaF_2-Struktur; $KZ_M = 8$).

Das in Wasser lösliche Zirconylchlorid-Octahydrat $ZrOCl_2 \cdot 8\,H_2O$ stellt strukturell näherungsweise einen Ausschnitt aus der Struktur von γ-ZrO_2 dar: es enthält gemäß $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}\,8\,Cl^- \cdot 12\,H_2O$ Kationen (Abb. 25.8e), in welchen Zr^{4+}-Ionen durch Paare von OH^--Ionen zu einem Ring verknüpft sind; jedes Zr-Atom ist dodekaedrisch-verzerrt antikubisch von 4 OH^-- und 4 H_2O-Liganden koordiniert ($KZ_{Zr} = 8$). Das Kation (Abb. 25.8e) liegt



(d) Ausschnitt aus α-ZrO_2 (e) $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ (f) $[Hf(OH)_2(H_2O)(SO_4)]_x$

Abb. 25.8

als solches oder in deprotonierter Form auch einigen anderen Zirconium-Salzen zugrunde. So stellt das bei NH_3-Zugabe zu Zr-Salzen zunächst ausfallende Tetrahydroxid-Hydrat $Zr(OH)_4 \cdot aq$ offensichtlich $[Zr_4(OH)_8(OH)_8(H_2O)_8]$ dar (durch Alterung geht es in $ZrO(OH)_2 \cdot aq$, durch Erhitzen in ZrO_2 über). In $Zr(OH)_2SO_4$ bzw. $Zr(OH)_2(NO_3)_2 \cdot 4\,H_2O$ sind die Zr^{4+}-Ionen durch Paare von OH^--Ionen nicht zu Ringen, sondern zu unendlichen Zick-Zack-Ketten verknüpft, die durch Sulfat- bzw. Nitrat-Ionen verbunden werden. Jedes Zr-Atom ist dadurch antikubisch (Sulfat) oder dodekaedrisch (Nitrat) von 8 O-Atomen der Liganden OH^-, H_2O und SO_4^{2-} bzw. NO_3^- koordiniert. Nicht in jedem Falle gleichen die Strukturen von Zr- und Hf-Salzen einander. So ist etwa Hf in $Hf(OH)_2SO_4 \cdot H_2O$ nicht antikubisch, sondern gemäß Abb. 25.8f pentagonal-bipyramidal von 7 O-Atomen der Liganden OH^-, H_2O und SO_4^{2-} koordiniert.

Verwendung. ZrO_2 (Jahresweltproduktion: einige Megatonnen) dient wie TiO_2 als »Weißpigment« (hauptsächlich für weißes Porzellan). Wegen seiner chemischen, thermischen und mechanischen Widerstandsfähigkeit findet es jedoch insbesondere als »Keramik« im Ofenbau zur Herstellung von Schmelztiegeln (z. B. Stahlindustrie), Auskleidungen, Stranggussdüsen und anderen chemischen Geräten Verwendung. Allerdings setzt man hierzu nicht monoklines α-ZrO_2 ein, dessen Umwandlung in tetragonales β-ZrO_2 bei 1000–1200 °C unter Sinterung zum Zerfall der ZrO_2-Keramik führen würde, sondern das durch Zusatz von 10–15 % CaO oder MgO stabilisierte kubische γ-ZrO_2 (bis 2600 °C nutzbar). Die hohe elektrische Leitfähigkeit eines mit ca. 15 % Y_2O_3 stabilisierten Zirconiumdioxids (»Nernst-Masse«) nutzte man früher bei »Nernst-Lampen«, weil Nernst-Stifte aus ZrO_2/Y_2O_3 nach elektrischer Erwärmung auf 1000 °C ein blendend-weißes Licht ausstrahlen. Heute setzt man ZrO_2/Y_2O_3 noch als Lichtquelle in IR-Apparaten sowie als »Widerstandsheizelemente« und »Feststoffelektrolyte« (z. B. in Brennstoffzellen) ein. Bezüglich der Verwendung von ZrO_2/Y_2O_3 als λ-Sonde vgl. S. 809. Hf-freies ZrO_2 dient in der Reaktortechnik als »Neutronenreflektor«. »ZrO_2-Fasern« nutzt man wegen ihrer Thermostabilität zur Wärmedämmung von Hochtemperaturanlagen.

Sonstige Chalkogenverbindungen (vgl. Tab. 25.2). Außer den Dioxiden sind von Zr und Hf Monoxide MO(NaCl-Struktur) bekannt, die beim Erhitzen von M und MO_2 bei 1550–1900 °C im Vakuum entstehen. ZrO findet Verwendung in Feuchtigkeitssensoren. Die aus Zr bzw. Hf und Schwefel, Selen oder Tellur zugänglichen Sulfide (Tab. 25.2) und ähnlich zusammengesetzten Selenide oder Telluride stellen nichtstöchiometrische Phasen dar. Unter ihnen haben die metallisch-glänzenden violetten Disulfide MS_2 (CdI_2-Struktur) Halbleitereigenschaften.

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, sehr stabilen und hochschmelzenden Zirconium- und Hafniumnitriden MN (Smp. 2585/3350 °C, NaCl-Struktur; man kennt auch die Phasen M_3N_4 mit formal vierwertigem Zr, Hf; vgl. S. 747), -phosphiden MP (NaCl-Struktur; man kennt auch M_3P, M_2P, M_3P_2, MP_2, ferner Arsenide), -carbiden MC (Smp. 3420/3930 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch Zr_2C mit defekter NaCl-Struktur; vgl. S. 1021), -siliciden MSi_2 (Smp. 1550/

1545 °C; man kennt auch Zr_3Si, Hf_2Si, Hf_3Si_2, M_5Si_4, MSi; vgl. S. 1068) sowie -boriden MB_2 (Smp. 3040/3200 °C; man kennt auch MB, ZrB_6, ZrB_{12}; vgl. S. 1222) zählen die Nitride, Carbide und Boride zu den Hartstoffen (S. 1889), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide analog MH_2 nichtstöchiometrische Interstitielle Verbindungen (S. 308) darstellen. Unter ihnen dienen die Nitride MN, die Supraleiter mit vergleichsweise hohen Sprungtemperaturen von 16.8 bzw. 10.0 K sind, als Elektrodenmaterial für elektrische Röhren, $ZrSi_2$ zur Herstellung von »Zirconiumsilicat« $ZrSiO_4$ ($ZrSi_2 + 3\,O_2 \longrightarrow ZrSiO_4 + SiO_2$; findet als »nicht geschrumpfte« Oxidkeramik Verwendung).

Außer Zr- und Hf-nitriden existieren Nitridometallate (vgl. S. 2101): $[M^{IV}N_2]$ (dunkelrot/orangerot, grün; Schichten aus allseitig basiskantenverknüpften quadratischen MN_5-Pyramiden mit N-Spitzen abwechselnd nach unten und oben in $BaZrN_2$, $BaHfN_2$; Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $SrZrN_2$, $SrHfN_2$; gewinnbar aus Ba_2N/Sr_2N und ZrN, HfN; man kennt auch Li_2ZrN_2).

Darüber hinaus existieren Zr- und Hf-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (vgl. Ammin-Komplexe) und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu nachfolgendes Unterkapitel).

2.2.5 Organische Verbindungen des Zirconiums und Hafniums

Zirconium- und Hafniumorganyle

Ähnlich wie die Titantetraorganyle sind auch die Zirconium- und Hafniumtetraorganyle MR4 normalerweise (R z. B. Me) instabil und nur mit sperrigen Organylgruppen (R z. B. $PhCH_2$, Me_3CCH_2, Me_3SiCH_2, 1-Norbornyl C_7H_{11}), in komplexierter Form (z. B. trigonal-prismatisch gebautes $[MMe_6]^{2-}$) oder mit Cyclopentadienylgruppen C_5H_5 isolierbar. Das »Tetracyclopentadienylzirconium« enthält dabei – anders als $TiCp_4$ – drei pentahapto- und einen monohaptogebundenen Cp-Rest, während »Tetracyclopentadienylhafnium« $HfCp_4$ wie $TiCp_4$ strukturiert ist (zwei η^5- und zwei η^1-gebundene Cp-Reste). Die wichtigsten Derivate der Tetraorganyle stellen die »Dicyclopentadienylmetalldihalogenide« und verwandte Verbindungen Cp_2MX_2 (X = Halogen, OR, SR, NR_2) dar. Zirconium- und insbesondere Hafniumtri- bzw. -diorganyle MR_n ($n = 3, 2$) sind weniger bekannt als solche des Titans und enthalten in der Regel Cyclopentadienyl-Liganden sowie hiermit verwandte Gruppen. »Tri-« und »Dicyclopentadienylmetalle« MCp_3 und MCp_2 lassen sich nicht gewinnen. Das Decamethylderivat $ZrCp^*_2$ von $ZrCp_2$ liegt offenbar vollständig in einer isomeren Form vor (vgl. Abb. 25.6k, Zr anstelle Ti). Nachgewiesen werden konnten Verbindungen des Typs Cp_2MR und $CpMR_2$ mit sperriger Alkylgruppe R sowie Donoraddukte einiger Tri- und Diorganylmetallverbindungen wie $[Cp_2ZrR(N_2)]$, $[Cp_2RZr{-}N{\equiv}N{-}ZrRCp_2]$ (R = CH_2SiMe_3), $[Cp^*_2Zr{-}N{\equiv}N{-}ZrCp^*_2]$, $[\{Cp^*_2Zr(N_2)\}_2(N_2)]$ (vgl. Abb. 25.3c). Das Diorganyl $Zr(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2$ enthält formal nullwertiges Zr.

Katalytische Prozesse mit Beteiligung von Zr-organylen

Von technischer Bedeutung ist die Hydrozirconierung von Alkenen mit Cp_2ZrHCl, die zu – ihrerseits in Alkohole und andere Produkte überführbaren – »Dicyclopentadienylalkylzirconiumchloriden« führt: $Cp_2ZrHCl + CH_2{=}CHR \longrightarrow Cp_2Zr(CH_2CH_2R)Cl$ (ZrC-Spaltung mit Halogen, H_2O_2 usw. zu XCH_2CH_2R, $HOCH_2CH_2R$). Ferner vermag das aus Cp_2ZrCl_2 und $(MeAlO)_n$ (MAO = Methylalumoxan) in Anwesenheit von Alkenen gebildete (solvatisierte) Kation Cp_2ZrMe^+ (Struktur des Gegenions unbekannt) als Katalysator der Alkenpolymerisation zu wirken, z. B.:

$$Cp_2ZrMe^+ \xrightarrow{+\,CH_2{=}CH_2} Cp_2Zr(C_2H_4)Me^+ \xrightarrow{CH_2{=}CH_2} Cp_2Zr(C_2H_4)_{n+1}Me^+ \xrightarrow[-\,CH_2{=}CH(C_2H_4)_nMe]{} Cp_2ZrH^+$$

(H) über π-Komplex (H) über π-Komplexe (H) (H)

Gebildetes Cp_2ZrH^+ wirkt dann auf gleiche Weise als Polymerisationskatalysator (Ersatz von Me durch H in der Gleichung). Gute Katalysatoren R_2ZrMe^+ (R_2 z. B. über Ethylene verbrückte

Cp-Derivate) vermögen Propylen in guter Ausbeute in – erwünschtes – isotaktisches Polypropylen umzuwandeln.

Literatur zu Kapitel XXV

Das Titan

[1] **Das Element Titan**

R. J. H. Clark: »Titanium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 355–417; Compr. Coord. Chem. I/II: »Titanium« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Titanium and Titanium Alloys«, »Titanium Compounds«, **A27** (1995); Gmelin: »Titanium«, Syst.-Nr. **41**; R. J. H. Clark: »The Chemistry of Titanium and Vanadium«, Elsevier, New York 1968; R. I. Jaffee, N. E. Promisel (Hrsg.): »The Science, Technology and Applications of Titanium«, Pergamon Press, New York 1970. Vgl. auch Anm. [4].

[2] **Verbindungen des Titans**

T. Mukaiyama: »Titantetrachlorid in der organischen Synthese«, Angew. Chem. **89** (1977) 858–866; Int. Ed. **16** (1977) 817; R. Colton, J. H. Canterford: »Titanium« in Halides of the First Row Transition Metals, Wiley 1969, 37–106; P. Mountford: »New titanium imido chemistry«, Chem. Commun. (1997) 2127–2134; mehrere Autoren: »Properties of Nanostructured TiO_2 working Elektrode«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 1161–1530.

[3] **Organische Verbindungen des Titans**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); G. P. Pez, J. N. Amor: »Chemistry of Titanocene and Zirconocene«, Adv. Organomet. Chem. **19** (1981) 2–50; H. Sinn, W. Kaminsky: »Ziegler-Natta Catalysis«, Adv. Organomet. Chem. **18** (1980), S. 99–149; J. Boor: »Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations«. Acad. Press, New York 1979; G. Erker: »Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums«, Angew. Chem. **101** (1989) 411–426; Int. Ed. **28** (1989) 397; M. T. Reetz: »Organotitanium Reagents in Organic Synthesis. Simple Means to Adjust Reactivity and Selectivity of Carbanions«, Topics Curr. Chem. **106** (1982) 1–54; Houben-Weyl: »Organische Titanverbindungen« **13/7** (1975).

Das Zirconium und Hafnium

[4] **Die Elemente Zirconium und Hafnium**

D. C. Bradley, P. Thornton: »Zirconium and Hafnium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 419–490; Compr. Coord. Chem. I/II: »Zirconium, Hafnium« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Zirconium and Zirconium Compounds«, **A28** (1995); »Hafnium and Hafnium Compounds«, **A12** (1989) 559–569; Gmelin: »Zirconium«, Syst.-Nr. **42**; »Hafnium«, Syst.-Nr. **43**.

[5] **Verbindungen des Zirconiums und Hafniums**

E. M. Larsen: »Zirconium and Hafnium Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 1–133; D. A. Miller, R. D. Bereman: »The Chemistry of d^1-Complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium and Hafnium«, Coord. Chem. Rev. **9** (1972) 107–143; T. E. MacDermott: »The Structural Chemistry of Zirconium Compounds«, Coord. Chem. Rev. **11** (1973) 1–20; G. Erker: »Metallocen-Carbenkomplexe und verwandte Verbindungen des Titans, Zirkoniums und Hafniums«, Angew. Chem. **101** (1989) 411–426; Int. Ed. **28** (1989) 397; R. P. Ziebarth, J. D. Corbett: »Centered Zirconium Chloride Clusters. Synthetic and Structural Aspects of a Broad Solid-State Chemistry«, Accounts Chem. Res. **22** (1989) 256–262; P. Kleinschmidt: »Zirkonsilicat-Farbkörper«, Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 182–190; J. H. Canterford, R. Colton: »Zirconium and Hafnium« in »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, S. 110–144.

[6] **Organische Verbindungen des Zirconiums und Hafniums**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Zirconium, Hafnium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Zirconium-, Hafnium-Verbindungen«, **13/7** (1975); D. J. Cardin, M. F. Lappert, C. L. Raston: »Chemistry of Organo-Zirconium and -Hafnium Compounds«, Horwood, Chichester 1986.

Kapitel XXVI

Die Vanadiumgruppe

Zur Vanadiumgruppe (V. Nebengruppe bzw. 5. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Vanadium (V), Niobium (Nb), Tantal (Ta) und Dubnium (Db; Eka-Tantal, Element 105). Sie werden zusamen mit ihren Verbindungen unten (V), auf S. 1831 (Nb, Ta) und im Kap. XXXVII (Db) behandelt.

Wie im Falle der links benachbarten Titangruppe (vgl. S. 1793) sind auch bei der Vanadiumgruppe wegen der vorher (nach dem Lanthan) erfolgten Lanthanoid-Kontraktion (S. 2026) die Atom- und Ionenradien (vgl. Anh. IV) und damit die chemischen Eigenschaften der beiden schweren Glieder, hier des Niobiums und Tantals, einander sehr ähnlich (wenn auch nicht ganz in demselben Ausmaß wie bei Zirconium und Hafnium), sodass die beiden Metalle in der Natur vergesellschaftet und schwer zu trennen sind. Dagegen weichen die Verbindungen des Niobiums und Tantals nach Formel und Struktur von denen des leichteren Vanadiums in bemerkenswerter Weise ab. Vgl. hierzu auch S. 1833.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Elemente der Vanadiumgruppe mit 0.013 (V), 0.0019 (Nb) und 0.0002 Gew.-% (Ta) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis 65 : 10 : 1.

1 Das Vanadium

Geschichtliches. Das Vanadium wurde 1801 von A. M. del Rio als Bestandteil eines mexikanischen Bleierzes vermutet und dann 1830 vom Schweden Nils Gabriel Selfström (1787–1845) in einem schwedischen Eisenerz entdeckt. Selfström gab ihm wegen der Vielfalt seiner Verbindungsarten nach Freja, der nordischen Göttin der Schönheit, die den Beinamen Vanadis trug, den Namen. Elementares Vanadium wurde erstmals 1867 von H. Roscoe durch Reduktion von Vanadiumdichlorid mit Wasserstoff gewonnen.

Physiologisches. Vanadium bzw. dessen Verbindungen sind für Menschen, Tiere und Pflanzen essentiell und – in größeren Mengen – giftig (MAK-Wert = 0.05 mg V_2O_5 pro m^3. Der Mensch enthält etwa 0.3 mg pro kg (hauptsächlich in den Zellkernen und Mitochondrien von Leber, Milz, Nieren, Hoden, Schilddrüsen) und sollte täglich 1–2 mg Vanadium zu sich nehmen (besonders V-reich sind linolsäurehaltige Öle). Seescheiden (Ascidien) reichern Vanadium im Meer bis zur 10^7fachen Konzentration an. Auch Fliegenpilze akkumulieren Vanadium. Vanadium greift einerseits in anionischer Form als Vanadat(V) kompetitiv zu Phosphat(V) in den biologischen P-Stoffwechsel ein (Inhibierung oder Stimulierung von Enzymen) und tritt andererseits in kationischer Form als VO_2^+, VO^{2+} und V^{3+} mit biogenen Liganden wie Proteinen in Wechselwirkung. Die längere Einnahme überphysiologischer Mengen an Vanadiumverbindungen führen zur grünschwarzen Verfärbung der Zunge, Asthma, Übelkeit, Krämpfen und gegebenenfalls Bewusstlosigkeit (»Vanadismus«). Als therapeutisch wirksam erwiesen sich Peroxovanadate wie $[VO(O_2)_2(ox)]^{3-}$ oder $[VO(O_2)_2]_2^{2-}$ als Cytostatika für bestimmte Leukämie-Formen.

1.1 Das Element Vanadium

Vorkommen

Spuren von Vanadium finden sich – ausschließlich in gebundener Form – in zahlreichen Eisenerzen, Tonen, Basalten und Ackerböden. Unter den ausgesprochenen Vanadiumerzen der »Lithosphäre« sind zu nennen: der in Peru vorkommende »Patronit« VS_4, der mit dem Apatit $Ca_5(PO_4)_3F$ isomorphe »Vanadinit« $Pb_5(VO_4)_3Cl$, der in Colorado vorkommende »Roscoelit« (»Vanadiumglimmer«) $K(Al,V)_2(OH,F)_2[AlSi_3O_{10}]$ und das Uranerz »Carnotit« $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1.5\,H_2O$. Die wichtigsten Lagerstätten finden sich in Südafrika, China, Russland und USA. Auch in der »Biosphäre« ist Vanadium weit verbreitet (siehe Physiologisches auf der vorherigen Seite) und kommt als Folge hiervon in bestimmten Erdölsorten (vor allem den venezuelanischen und kanadischen) vor.

Isotope (vgl. III). Natürlich vorkommendes Vanadium besteht aus den Isotopen $^{50}_{23}V$ (0.250 %; radioaktiv, Elektroneneinfang, $\tau_{1/2} = 6 \cdot 10^{15}$ Jahre; für NMR-Untersuchungen) und $^{51}_{23}V$ (99.750 %; für NMR). Die künstlich erzeugten Nuklide $^{48}_{23}V$ (β^+-Strahler; $\tau_{1/2} = 16.0$ Tage) und $^{49}_{23}V$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 330$ Tage) dienen für Tracerexperimente.

Darstellung

Die technische Darstellung des Metalls erfolgt durch Reduktion von Vanadiumpentaoxid V_2O_5 mit Aluminium oder Ferrosilicium (Bildung von weniger reinem Vanadium) sowie mit Calcium (Bildung von reinem Vanadium):

$$V_2O_5 + 5\,Ca \xrightarrow{950\,^\circ C} 2\,V + 5\,CaO.$$

Statt V_2O_5 kann auch das aus diesem Oxid erhältliche Vanadiumtrichlorid VCl_3 mit Magnesium zu einem Vanadiumschwamm reduziert werden (vgl. Ti-Gewinnung, S. 1794).

Die als technische Rohstoffe für V_2O_5 benötigten Vanadiumerze (V-Gehalt normalerweise $< 12\,\%$) werden durch oxidierendes Rösten mit Alkalisalzen (meist NaCl oder Na_2CO_3) bei 850 °C, Auslaugen der hierbei gebildeten Alkalivanadate mit Wasser, Fällen von $V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ aus der Vanadatlösung mit Schwefelsäure bei pH = 2–3 und Rösten von $V_2O_5 \cdot x\,H_2O$ bei 700 °C in schwarzes, pulverförmiges Divanadiumpentaoxid umgewandelt. V_2O_5 stellt darüber hinaus ein technisches Nebenprodukt der Uranaufbereitung dar (vgl. S. 2314). Die Reduktion mit Al führt zu einer Al/V-Legierung, aus der Al im Vakuum bei 1700 °C abdestilliert wird, die Reduktion mit Fe/Si wird in Anwesenheit von $CaCO_3$ durchgeführt, um SiO_2 in Form von $CaSiO_3$ abtrennen zu können.

In Form einer Eisenlegierung mit etwa 50 % V (»Ferrovanadium«) wird Vanadium im elektrischen Ofen durch Reduktion von Vanadium- und Eisenoxid mit Kohle gewonnen und als Zusatz zur Fabrikation eines zähen, harten, schmiedbaren, schlagfesten Spezialstahls (»Vanadiumstahl«) verwendet.

Die Reindarstellung von Vanadium erfolgt nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer (S. 1795) über die Sublimation und thermische Zersetzung des aus Vanadium und Iod zugänglichen Vanadiumtriiodids VI_3. Auch eine elektrolytische Raffination des Vanadiums ist möglich (V-Anoden, geschmolzenes NaCl als Elektrolyt, Ta- oder Mo-Kathoden).

Physikalische Eigenschaften

Reines Vanadium (kubisch-raumzentriert; Dichte $6.092\,g\,cm^{-3}$) ist stahlgrau-metallisch, nicht brüchig, sehr weich, lässt sich kalt bearbeiten, schmilzt bei 1915 °C, siedet bei 3350 °C und ist in seinen Eigenschaften dem links benachbarten Titan sehr ähnlich. Geringe Mengen von eingelagertem H, C, N, O erhöhen den Schmelzpunkt und die Sprödigkeit von V, Nb, Ta beträchtlich; so schmilzt z. B. Vanadium mit 10 % C bei etwa 2700 °C.

Chemische Eigenschaften

An der Luft bleibt Vanadium wochenlang blank infolge der Bildung einer sehr dünnen Oxidschutzschicht. Es wird aber in der Hitze von Sauerstoff unter Bildung von V_2O_5 angegriffen. Auch mit anderen Nichtmetallen reagiert es bei mehr oder minder hohen Temperaturen, so mit Fluor und Chlor bei Raum- und leicht erhöhter Temperatur zu VF_5 bzw. VCl_4, mit Stickstoff und Kohlenstoff bei Weißglut zu VN bzw. VC.

Von nichtoxidierenden Säuren wird es – abgesehen von Flusssäure – trotz seines unedlen Charakters (vgl. Potentialdiagramm, unten) wegen der erwähnten Passivierung bei Raumtemperatur nicht angegriffen, während es sich in oxidierenden Säuren (heißer Salpetersäure, konzentrierter Schwefelsäure, Königswasser) löst. Auch Alkalischmelzen wirken lösend.

Verwendung, Legierungen

Seine wichtigste Anwendung findet Vanadium (Weltjahresproduktion: um fünfzig Kilotonnen) in Form der Legierung Ferrovanadium (s. oben) als »Stahlzusatz« (Baustähle $< 0.2\,\%$; Werkzeugstähle bis 0.5 %, Schmelzdrehstähle bis 5 % V). Der Zusatz führt zur V_4C_3-Bildung, wodurch der Stahl feinkörniger, verschleißfester und – bei hohen Temperaturen – zäher wird, sodass er sich gut für die Herstellung von mechanisch beanspruchten Werkzeugen oder Federn eignet. Einige Vanadiumlegierungen dienen als »Hochtemperaturwerkstoffe« (z. B. Legierungen mit Ti), als »Magnetstähle« (z. B. Legierungen mit Fe und Co) und als »Hüllwerkstoffe für Kernbrennelemente«. Unter den Verbindungen des Vanadiums finden Oxide als »heterogene Katalysatoren« bei der Schwefelsäureproduktion (S. 654), bei der Rauchgasentstickung und bei der Hydrierung in organischen Medien, ferner lösliche Komplexe als »homogene Katalysatoren« bei zahlreichen organischen Prozessen (z. B. Ethylenpolymerisation) Verwendung. Vgl. auch Interstitielle Verbindungen (S. 308).

Vanadium in Verbindungen

In seinen Verbindungen betätigt Vanadium insbesondere die Oxidationsstufen +V, +IV, +III und +II (z. B. VF_5, V_2O_5, VCl_4, VO_2, VBr_3, V_2O_3, VI_2, VO). Man kennt jedoch auch Verbindungen, in welchen Vanadium die Oxidationsstufen +I, 0, −I und −III aufweist (z. B. $[CpV(CO)_4]$, $[V(bipy)_3]^+$, $[V(CO)_6]$, $[V(bipy)_3]$, $[V(CO)_6]^-$, $[V(CN)_5(NO)]^{5-}$, $[Ph_3SnV(CO)_5]^{2-}$, $[V(bipy)_3]^{3-}$). Die beständigste und wichtigste Stufe ist neben der vierwertigen insbesondere die fünfwertige, die in ihren Eigenschaften nur geringe Ähnlichkeiten zur entsprechenden Stufe des Phosphors aufweist.

Reduziert man Vanadium(V) in saurer wässriger Lösung, welche das Vanadium in Form von farblosen Kationen $[V^{V}O_2(H_2O)_4]^+$ enthält, so färbt sie sich unter Bildung von Salzen des vier-, drei- und zweiwertigen Vanadiums mit den Kationen $[V^{IV}O(H_2O)_5]^{2+}$, $[V^{III}(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ zunächst blau, dann grün und schließlich grauviolett (vgl. unten). An der Luft werden diese niedrigen Oxidationsstufen wieder zur Stufe des fünfwertigen Vanadiums oxidiert. Der darin zum Ausdruck kommende leichte Wechsel der Oxidationsstufe, der dem Vanadium eigentümlich ist, bedingt seine Verwendbarkeit als sauerstoffübertragender Katalysator bei Oxidationsreaktionen (vgl. Verwendung von Vanadium). Dieser Sachverhalt ergibt sich auch aus nachfolgenden Potentialdiagrammen für $pH =< 0$ sowie 14 (s. Abb. 26.1).

Die V^{2+}-Salze, die mit den Cr^{3+}-Salzen isoelektronisch sind, entwickeln hiernach in wässeriger Lösung Wasserstoff, wobei im sauren Milieu die violette Farbe nach Grün umschlägt. Zwischenoxidationsstufen sind – laut Potentialdiagramm – disproportionierungsstabil. Hingewiesen sei auf die hohe Tendenz fünfwertigen Vanadiums zum Übergang in vierwertiges Vanadium, das unter Normalbedingungen die stabilste Stufe des Systems darstellt (VO_2^+ oxidiert in stark saurer Lösung Cl^- zu Cl_2).

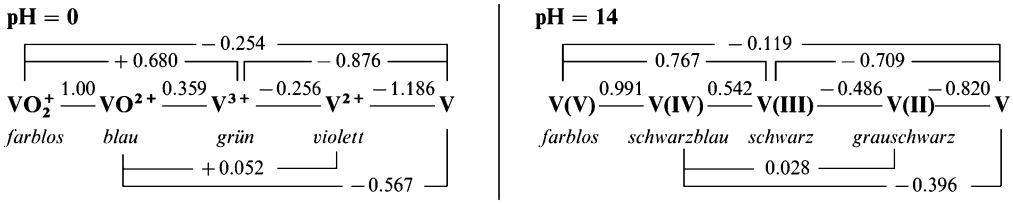


Abb. 26.1

Die vorherrschende Koordinationszahl des Vanadiums in seinen Verbindungen ist sechs (oktaedrisch in $[V^{V}F_6]^-$, $V^{V}F_5$(f), $V^{IV}O_2$, $[V^{IV}Cl_4(bipy)]$, $V^{III}F_3$, $[V^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[V^{III}(CN)_6]^{3-}$, $[V^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, $[V^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[V^{I}(bipy)_3]^+$, $[V^0(CO)_6]$, $[V^{-I}(CO)_6]^-$; trigonal-prismatisch in $V^{II}S$). Darüber hinaus beobachtet man bei V(III,IV,V)-Verbindungen aber auch die Koordinationszahlen vier (tetraedrisch in $V^{V}OCl_3$, $V^{IV}Cl_4$, $[V^{III}Cl_4]^-$) und fünf (trigonal-bipyramidal in $V^{V}F_5$(g), $[V^{IV}OCl_2(NMe_3)_2]$, $[V^{III}Cl_3(NMe_3)_2]$; quadratisch-pyramidal in $[V^{V}OF_4]^-$, $[V^{IV}O(acac)_2]$). Selten sind die Koordinationszahlen drei (z. B. trigonal-planar in $V^{III}[N(SiMe_3)_2]_3$), sieben (z. B. pentagonal-bipyramidal in $[V^{V}O(NO_3)_3(CH_3CN)]$, $[V^{V}O(S_2CNEt_2)_3]$, $[V^{III}(CN)_7]^{4-}$) und acht (z. B. dodekaedrisch in $[V^{V}(O_2)_4]^{3-}$, $[V^{IV}Cl_4(diars)_2]$). Die 5fach koordinierten V(−III), 6-fach koordinierten V(−I) und 7-fach koordinierten V(I)-Komplexverbindungen besitzen Edelgas-Elektronenkonfiguration.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Vanadiumionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Vanadiumgruppe S. 1544f und S. 1833.

1.2 Verbindungen des Vanadiums

1.2.1 Vanadium(V)-Verbindungen (d^0)

Halogenverbindungen

Von den binären Halogenverbindungen (vgl. Tab. 26.1) ist im Falle des fünfwertigen Vanadiums nur das aus den Elementen bei 300 °C darstellbare, farblose, viskose (vgl. SbF_5), in Wasser mit rotgelber Farbe lösliche, bei 19.5 °C in einen weißen Feststoff übergehende und bei 48.3 °C siedende Vanadiumpentafluorid VF_5 bekannt (Gaszustand: trigonale Bipyramide mit D_{3h}-Molekülsymmetrie; Kristall: Ketten aus *cis*-eckenverknüpften VF_6-Oktaedern, vgl. S. 2076).

Von VF_5 sowie hypothetischen VCl_5 bzw. VBr_5 leiten sich hydrolyseempfindliche Halogenokomplexe MVF_6 (VF_6^--Oktaeder; VCl_6^- und VBr_6^- sind unbekannt) sowie hydrolyseempfindliche Oxidhalogenide VOX_3 und VO_2X (vgl. Tab. 20.5) ab: gelbes VOF_3 (im Dampf dimer, im Festzustand polymer), braunes VO_2F (polymer im Sinne $VO_2^+F^-$), gelbes $VOCl_3$ (tetraedrisch; VO/VCl-Abstände 1.57/2.14 Å), orangefarbenes VO_2Cl, tiefrotes $VOBr_3$ (tetraedrisch). Das Vanadiumtrichloridoxid $VOCl_3$ bildet mit Donoren wie NEt_3 oder MeCN Addukte des Typus $VOCl_3(NEt_3)_2$ und $VOCl_3(NCMe)_2$ (oktaedrisch).

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 2088). Das – in Sauerstoffatmosphäre – beständigste der Oxide des Vanadiums (vgl. Tab. 26.1) ist das Divanadiumpentaoxid V_2O_5, das aber gleichwohl oxidierende Wirkung besitzt und beispielsweise mit konzentrierter Salzsäure Chlor entwickelt (Unterschied zu Diphosphorpentaoxid). Sonstige Vanadium(V)-chalkogenide sind unbekannt. Darstellung. V_2O_5 entsteht beim Verbrennen des feinverteilten Metalls in überschüssigem

Tab. 26.1 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Vanadium[b].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
V(V)	VF_5, farblos Smp./Sdp. 19.5/48.3 °C $\Delta H_f = -1481\,kJ\,mol^{-1}$ Ketten-Strukt., KZ 6	–	–	–	V_2O_5, orangefarben[c] Smp./Sdp. 677/1750 °C $\Delta H_f = -1552\,kJ\,mol^{-1}$ Raumstruktur, KZ 6
V(IV)	VF_4, grün Smp. 325 °C $\Delta H_f = -1340\,kJ\,mol^{-1}$ Schicht-Strukt., KZ 6	VCl_4, rotbraun Smp./Sdp. −28/≈ 150 °C $\Delta H_f = -570\,kJ\,mol^{-1}$ T_d-Symmetrie, KZ 4	VBr_4, purpurrot Zers. −23 °C ΔH_f (g) $= -454\,kJ\,mol^{-1}$ T_d-Symmetrie, KZ 4	–	VO_2, blauschwarz[c]) Smp. 1967 °C $\Delta H_f = -714\,kJ\,mol^{-1}$ Rutil-Strukt., KZ 6
V(III)	VF_3, gelbgrün Smp. ca. 1400 °C Raum-Strukt., KZ 6	VCl_3, rotviolett Dispr. II/IV 400 °C $\Delta H_f = -581\,kJ\,mol^{-1}$ BiI_3-Strukt., KZ 6	VBr_3, schwarz Dispr. II/IV $\Delta H_f = -447\,kJ\,mol^{-1}$ BiI_3-Strukt., KZ 6	VI_3, braunschwarz Zers. 300 °C $\Delta H_f = -280\,kJ\,mol^{-1}$ BiI_3-Strukt., KZ 6	V_2O_3, schwarz Smp. 1970 °C $\Delta H_f = -1229\,kJ\,mol^{-1}$ Korund-Strukt., KZ 6
V(II)	VF_2, blau Rutil-Strukt., KZ 6	VCl_2, blassgrün Smp. 1350 °C $\Delta H_f = -460\,kJ$ CdI_2-Strukt., KZ 6	VBr_3, orangebraun Sblp. 800 °C $\Delta H_f = -347\,kJ$ CdI_2-Strukt., KZ 6	VI_2, rotviolett Smp. ≈ 800 °C $\Delta H_f = -252\,kJ$ CdI_2-Strukt., KZ 6	VO, grauschwarz Smp. 950 °C $\Delta H_f = -431\,kJ$ NaCl-Strukt., KZ 6

a Halogenidoxide. Gelbes $V^{V}OF_3$ (Smp. 300 °C, Sdp. 480 °C; Schicht-Struktur), braunes $V^{V}O_2F$ (Smp. 350 °C), gelbes $V^{IV}OF_2$; gelbes $VVOCl_3$ (Smp. −79.5, Sdp. 127 °C, ΔH_f −741 kJ mol^{-1}, tetraedrischer Bau), orangefarbenes $V^{V}O_2Cl$ (Zers. 180 °C, pyramidaler Bau, ΔH_f −777 kJ mol^{-1}), grünes $V^{IV}OCl_2$ (Ketten-Struktur, ΔH_f −691 kJ mol^{-1}), gelbbraunes $V^{III}OCl$ (Sdp. 127 °C, Schicht-Struktur, ΔH_f −600 kJ mol^{-1}), tiefrotes $V^{V}OBr_3$ (Smp. −59, Sdp. 170 °C, tetraedrischer Bau), gelbbraunes $V^{IV}OBr_2$ (Zers. 180 °C, Ketten-Struktur), violettes $V^{III}OBr$ (Zers. 480 °C, Schicht-Struktur).
b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1830).
c Man kennt auch von V_2O_5 und VO_2 abgeleitete, sauerstoffärmere Phasen V_nO_{2n+1} (n z. B. 3, 4, 6) und V_nO_{2n-1} (Magnéli-Phasen; $n = 4$–9).

Sauerstoff und beim Glühen vieler Vanadiumverbindungen an der Luft (z. B. $2\,NH_4VO_3 \longrightarrow V_2O_5 + 2\,NH_3 + H_2O$). In ersterem Falle ist V_2O_5 häufig durch »niedrigere« Oxide V_nO_{2n+1} verunreinigt, in letzterem Falle bildet sich »stöchiometrisches« V_2O_5.

Eigenschaften (Tab. 26.1). Das, wie besprochen, gewonnene V_2O_5 stellt ein orangefarbenes (charge-transfer-Übergang), in Wasser unter saurer Reaktion nur wenig lösliches, bei 677 °C unzersetzt schmelzendes und in Basen nicht lösliches Pulver dar, welches aus der Schmelze in orangefarbenen, rhombischen Nadeln auskristallisiert und leicht kolloide Lösungen mit stäbchenförmigen Ultramikronen (vgl. S. 181) bildet.

Beim Erhitzen gibt V_2O_5 in reversibler Reaktion leicht Sauerstoff unter Bildung schwarzer Oxide V_nO_{2n+1} (z. B. isoliert mit $n = 3,4,6$) ab. Als Folge hiervon wirkt das V_nO_{2n+1}-System (wichtig: V_6O_{13}) als heterogener Katalysator bei Oxidationen mit Luft oder Wasserstoffperoxid (z. B. Überführung von SO_2 in SO_3, Dehydrierung organischer Stoffe) sowie bei Reduktionen mit Wasserstoff (z. B. Hydrierung von Olefinen, Aromaten). V_2O_5 lässt sich bei erhöhter Temperatur durch Alkali- und Erdalkalimetalle bzw. durch ein VO_4^{3-}/VO_2-Gemisch zu farbigen, metallisch leitenden »Vanadiumbronzen« M_xVO_y (Oxidationsstufe von Vanadium im Bereich +V bis +VI) reduzieren.

V_2O_5 besitzt sowohl saure wie basische Eigenschaften, wobei der saure Charakter überwiegt (wässrige V_2O_5-Suspensionen reagieren sauer). Demgemäß vereinigt sich das Pentaoxid in stark alkalischer Lösung analog P_2O_5 zu farblosen Vanadaten(V) M_3VO_4 wie $Na_3VO_4 \cdot 10\,H_2O$, die mit den entsprechenden Phosphaten(V), Arsenaten(V) und Manganaten(V) isomorph sind und das tetraedrisch gebaute Vanadat-Ion VO_4^{3-} enthalten. Bei Zusatz von Säure zu den Vanadatlösungen erfolgt auf dem Wege über die – nur in stark verdünnten Lösungen existenzfähigen – protonierten Formen des Vanadats HVO_4^{2-}, $H_2VO_4^-$ und H_3VO_4 (»Orthovanadium(V)-säure«) Kondensation unter Wasserabspaltung, wobei Salze von »Oligo«- und »Polyvanadiumsäuren« entstehen. Durch besondere Stabilität zeichnen sich dabei im pH-Bereich 13 bis 8 die farblosen »Monovanadate« HVO_4^{2-}, »Divanadate« $V_2O_4^{4-}$, »Meta-« und »Polyvanadate« $(VO_3^-)_n$ mit $n = 3,4,x$

$$\underset{}{VO_4^{3-}} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\times 2\,\uparrow\downarrow \mp H_2O}{HVO_4^{2-}} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\times n\,\uparrow\downarrow \mp nH_2O}{H_2VO_4^-} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} \underset{\times 10\,\uparrow\downarrow \pm 7H^+}{H_3VO_4} \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} VO_2^+ + 2H_2O$$

$$V_2O_7^{4-} \qquad V_nO_{3n}^{n-} \qquad HV_{10}O_{28}^{5-} + 12H_3O^+ .$$

Abb. 26.2

aus, während im pH-Bereich 6 bis 2 die orangefarbenen »Decavanadate« $V_{10}O_{28}^{6-}$, $HV_{10}O_{28}^{5-}$ und $H_2V_{10}O_{28}^{4-}$ sowie schließlich die hydratisierten Dioxovanadium(V)-Salze existent sind; schematisch in Abb. 26.2 (vgl. hierzu Isopolysäuren).

Letztere Salze enthalten das blassgelbe, gewinkelte Vanadyl(V)-Ion VO_2^+, das in Form des Tetrahydrats $[VO_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt. Beim längeren Erhitzen der Decavanadat-Lösungen fallen unlösliche Vanadate wie $Na_6V_{10}O_{28} \cdot 18\,H_2O$, KV_3O_8, $K_3V_5O_{14}$ oder KVO_3 aus, bei pH = 2 bildet sich ein (in Säuren und Basen löslicher) Niederschlag von hydratisiertem V_2O_5. Ein Beispiel für ein Vanadyl(V)-Salz ist $VO_2[NO_3]$, Beispiele für Vanadyl(V)-Komplexe sind $[VO_2(H_2O)_4]^+$ und $[VO_2(ox)_2]^{3-}$. Salze von V^{5+} mit Oxosäuren existieren nicht.

Strukturen. In V_2O_5 sind quadratisch-pyramidale VO_5-Gruppen (Abstände $VO_{axial/basal}$ = 1.54/1.77 2 02Å) kanten- und eckenverknüpft zu Schichten vereinigt, die über lange Bindungen V ··O-axial (2.81 Å) miteinander schwach verbunden sind. Jedes V-Atom ist damit verzerrt oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben. Die Phasen V_nO_{2n+1} leiten sich von V_2O_5 durch Scherung ab (vgl. S. 1877, 2088).

Die Mono-, Di- und Metavanadate VO_4^{3-}, $V_2O_7^{4-}$ und $V_4O_{12}^{4-}$ sind wie die entsprechenden Phosphate PO_4^{3-}, $P_2O_7^{4-}$ und $P_4O_{12}^{4-}$ (S. 901, 922) gebaut (tetraedrische Umgebung von Vanadium mit Sauerstoff). Auch im Polyvanadat KVO_3 liegen VO_4-Tetraeder vor, die über Ecken zu unendlichen Ketten verknüpft sind (Abb. 26.3b). Das Decavanadat-Ion $V_{10}O_{28}^{6-}$ (z. B. in $Ca_3V_{10}O_{28} \cdot 18\,H_2O$) setzt sich aus zehn miteinander kondensierten VO_6-Oktaedern (kantenverknüpft; vgl. Abb. 26.3a), das Polyvanadat $KVO_3 \cdot H_2O$ aus miteinander kondensierten, trigonal-bipyramidal gebauten VO_5-Baugruppen (kantenverknüpft; vgl. Abb. 26.3c) zusammen (man kennt auch ein Ion $V_{12}O_{32}^{4-}$). Die Vanadate $K_3V_5O_{14}$ und KV_3O_8 enthalten schichtförmige Anionen (verzerrt oktaedrische Umgebung des Vanadiums mit Sauerstoff, vgl. V_2O_5). Das Dioxovanadium(V)-Ion VO_2^+, das in Wasser als Tetrahydrat $[VO_2(H_2O)_4]^+$ vorliegt, ist gewinkelt und enthält V=O-Doppelbindungen.

Peroxoverbindungen (S. 2093). Bei der Zugabe von H_2O_2 zu sauren Vanadium(V)-Lösungen bilden sich Peroxoverbindungen, in welchen Wassermoleküle oder Oxogruppen durch »side-on« gebundene Peroxogruppen ersetzt sind, z. B. gelbes $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ in neutraler bis alkalischer Lö-

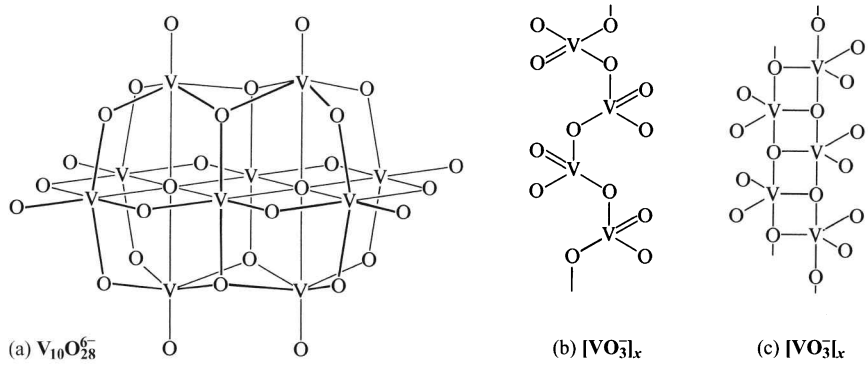


Abb. 26.3 Strukturen des Decavanadats $V_{10}O_{28}^{6-}$ (a) und Metavanadats $[VO_3^-]_x$ in KVO_3 (b) und $KVO_3 \cdot H_2O$ (c) (bezüglich $V_{10}O_{28}^{6-}$ vgl. auch Abb. 27.12d).

sung und rotbraunes $[V(O_2)_4]^{3-}$ in stark saurer Lösung. Aus derartigen Lösungen konnten u. a. Salze mit den Anionen $[VO_2(O_2)_2]^{3-}$ (oktaedrische Anordnung der O-Atome), $[VO(O_2)_2(NH_3)]^-$ (pentagonal-pyramidal), $[VO(O_2)_2(ox)]^{3-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[V(O_2)_4]^{3-}$ (dodekaedrisch) isoliert werden.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Ähnlich wie mit den schwereren Halogenen (vgl. Tab. 26.1) bildet fünfwertiges Vanadium auch mit den schwereren Chalkogenen keine binären Verbindungen. Man kennt jedoch vom gelben Vanadat(V) VO_4^{3-} abgeleitete rotviolette Thiovanadate(V) VS_4^{3-} und violette Selenovanadate(V) VSe_4^{3-}, die durch Festkörperreaktion aus den Elementen oder durch Reaktion einer wässerigen Vanadatlösung mit H_2S bzw. H_2Se gewinnbar sind (in letzterem Falle entstehen zunächst der Reihe nach die isolierbaren Anionen $VO_{4-n}Y_n^{3-}$ mit $n = 1$–3 und Y = S, Se, z. B. orangegelbes $VO_2S_2^{3-}$, rotes VOS_3^{3-}, rotes $VO_2Se_2^{3-}$, rotviolettes $VOSe_3^{3-}$).

1.2.2 Vanadium(IV)-Verbindungen (d^1)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (Tab. 26.1 und S. 1822).

Darstellung. Als höchste binäre Halogenide des Vanadiums lassen sich Vanadiumtetrachlorid und -bromid VCl_4 und VBr_4 aus den Elementen bei 300 °C oder durch Disproportionierung von VCl_3 bzw. VBr_3 oberhalb 300 °C gewinnen (wegen der Zersetzlichkeit des Bromids in fester Phase wird es durch Kondensation des VBr_4-Gases an auf −78 °C gekühlten Flächen isoliert). Durch Fluoridierung von VCl_4 mit HF in Trichlorfluormethan erhält man das Vanadiumtetrafluorid VF_4. Ein Tetraiodid VI_4 ist unbekannt.

Außer Tetrahalogeniden existieren auch Dihalogenidoxide VOF_2 (gewinnbar aus $VOBr_2$ + HF), $VOCl_2$ (gewinnbar nach $V_2O_5 + 3\,VCl_3 + VOCl_3 \longrightarrow 6\,VOCl_2$), $VOBr_2$ (gewinnbar durch Thermolyse von $VOBr_3$).

Eigenschaften, Strukturen. Während dem grünen, wenig flüchtigen und in unpolaren Lösungsmitteln unlöslichen, hygroskopischen, festen VF_4 eine Schichtstruktur zukommt (über Fluorid verbrückte VF_6-Oktaeder), liegt rotbraunes, öliges, in Wasser mit blauer Farbe als $VOCl_2$ lösliches, flüssiges VCl_4 und purpurrotes, zersetzliches VBr_4 auch in kondensierter Phase in Form tetraedrisch gebauter Moleküle vor (die gefundenen magnetischen Momente entsprechen der d^1-Elektronenkonfiguration). Beim Erhitzen disproportioniert VF_4 in das Tri- und Pentafluorid, während VCl_4 ab Raumtemperatur und VBr_4 oberhalb −23 °C in festes Trihalogenid und Halogen übergehen (in der Gasphase sind beide Halogenide disproportionierungsstabil). Die Tetrahalogenide wirken als Lewis-Säuren und bilden mit Donoren D eine Vielzahl paramagnetischer (μ_{mag} 1.7–1.8 BM) Komplexe, z. B. $[VX_6]^{2-}$ (X = F, Cl; oktaedrisch), $[VCl_4 \cdot 2\,D]$ (D z. B. Pyridin, Acetonitril; oktaedrisch), $[VCl_4(diars)_2]$ (dodekaedrisch).

Cyanide (vgl. S. 2084). In Anwesenheit großer Kationen wie Cs^+ oder NMe_4^+ bildet sich aus $VOSO_4$ und NaCN in wässeriger Lösung das Pentacyanooxovanadat(IV) $[VO(CN)_5]_3^-$ (oktaedrischer Bau). Salze mit dem Hexacyanovanadat(IV) $[V(CN)_6]^{2-}$ sind unbekannt.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 2088). Beim Erhitzen mit gelinden Reduktionsmitteln wie mit Kohlenoxid, Schwefeldioxid oder Oxalsäure geht Divanadiumpentaoxid in das schwarzblaue Vanadiumdioxid VO_2 (Tab. 26.1) über. Es wirkt wie TiO_2 amphoter und reagiert mit starken Säuren unter Bildung von »Vanadyl(IV)-Salzen« $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, mit starken Basen unter Bildung von »Hydroxovanadaten(IV)« $[VO(OH)_3]^-$.

Strukturen. VO_2 besitzt eine verzerrte Rutilstruktur, welche durch Paare aneinander gebundener V-Atome charakterisiert ist. Bei 70 °C wandelt sich das Dioxid unter Aufbrechen der VV-Bindungen und starker Erhöhung des Paramagnetismus sowie der elektrischen Leitfähigkeit in eine Modifikation um, der ein unverzerrtes Rutilgitter zugrunde liegt. Analog TiO_2 lässt sich VO_2 bei erhöhten Temperaturen mit H_2, C oder CO zu Oxiden V_nO_{2n-1} ($n = 9$ bis 4: Magnéli-Phasen; $n = 3$: V_3O_5) reduzieren, denen Scherstrukturen wie den entsprechenden Phasen Ti_nO_{2n-1} zukommen (s. dort und S. 2088; Ti(IV) und Ti(III) durch V(IV) und V(III) ersetzt).

Das blaue Oxovanadium(IV)-Ion VO^{2+}, das hydratisiert in Form von $[VO(H_{22}O)_5]_2^+$ in wässriger Lösung und in Salzen wie $VO(SO_4) \cdot 5\,H_2O$, ferner nicht hydratisiert in Salzen VOY (Y z. B. SO_4, MoO_4, Se_2O_5) vorliegt, enthält zum Unterschied von TiO^{2+}, das nur in hydratisierter Form $Ti(OH)_2^{2+} \cdot aq$ oder in polymerer Form $-Ti-O-Ti-O-$ auftritt (S. 1801), eine VO-Doppelbindung (VO-Abstand 1.57–1.68 Å).

In VOY bilden die VO^+-Ionen lineare Ketten $\cdot\cdot V{=}O \cdot\cdot V{=}O \cdot\cdot$ ($d_{VO/O\,...\,V} = 1.6/2.5$ Å), in welchem die V-Atome verzerrt-oktaedrisch von einem doppelt sowie einem schwach gebundenen O-Atom der Kette und von 4 O-Atomen der Anionen Y koordiniert vorliegen. $[VO(H_2O)_5]^{2+}$ bildet eine quadratische $VO(H_2O)_4$-Pyramide mit dem O-Atom an der Pyramidenspitze; ein weiter entferntes H_2O-Molekül ergänzt die Pyramide zu einem verzerrten Oktaeder ($\tau_{1/2}$ für Austausch von $O_{axial}/H_2O_{basal}/H_2O$ entfernt in Wasser ca. $10^4/10^{-3}/10^{-11}$ s). Bei Zusatz einer Base zu den Vanadyl(IV)-Lösungen erfolgt zunehmende Deprotonierung von $[VO(H_2O)_5]^{2+}$, verbunden mit einem Übergang in das Hydroxovanadat(IV)-Ion $[VO(OH)_3]^-$, das formal ein Deprotonierungsprodukt der nicht existenten »Vanadium(IV)-säure« (Vanadiumtetrahydroxid) $H_4VO_4 = V(OH)_4$ darstellt (in nachfolgender Gleichung wurden die H_2O-Moleküle der Übersichtlichkeit halber weggelassen):

$$\underset{\text{pH}\ <3}{2\,VO^{2+}} \xrightleftharpoons{\pm 2\,OH^-} \underset{3\text{–}6}{2\,VO(OH)^+} \rightleftharpoons (VO)_2(OH)_2^{2+} \xrightleftharpoons{\pm 3\,OH^-} \underset{6\text{–}10}{(VO)_2(OH)_5^-} \xrightleftharpoons{\pm OH^-} \underset{>10}{2\,VO(OH)_3^-}.$$

Aus den wässrigen Lösungen fällt im pH-Bereich 4–8 das Oxid VO_2 aus, während sich aus alkalischen Lösungen mit pH > 8 u. a. das Isopolyvanadat(IV)-Ion $V_{18}O_{42}^{12-}$ z. B. in Form von $Na_{12}V_{18}O_{42} \cdot 24\,H_2O$ isolieren lässt. Es besteht aus 18 quadratisch-pyramidalen OVO_4-Baueinheiten, die im Sinne der Abb. 20.38a über gemeinsame Basissauerstoffatome unter Kantenverknüpfung (vgl. 26.4c) miteinander zu einer kugelförmigen Clusterschale kondensiert sind (kürzere O=V-, längere V–O-Abstände; die Metallzentren sind antiferromagnetisch gekoppelt). Der große Hohlraum innerhalb des Ions (Abstand vom Clusterzentrum zu den O-Zentren bzw. V-Zentren der Peripherie: 3.675 bzw. 3.750 Å) ermöglicht den Einschluss von Anionen X^- wie Cl^-, Br^-, I^- oder EO_4^{n-} wie VO_4^{3-}, SO_4^{2-} im Zuge der Bildung der $V_{18}O_{42}^{12-}$-Kugelschale. So konnten wasserlösliche Salze mit den Anionen $[H_4V_{18}O_{42}(Br)]^{9-}$, $[H_4V_{18}O_{42}(I)]^{9-}$, $[H_9V_{18}O_{42}(VO_4)]^{6-}$ isoliert werden (vgl. hierzu Einschlussverbindungen von Teilchen in wasserunlöslichen oxidierten Festkörpern (z. B. Zeolithe, S. 1122)) oder von Kationen in Makrocyclen (S. 1524). Die Knüpfung der Ionen an $V_{18}O_{42}^{12-}$ erfolgt über lange schwache Bindungen zu den V(IV)-Ionen hin, deren quadratisch-pyramidale Koordination hierdurch zu einer verzerrt-oktaedrischen ergänzt wird (vgl. Struktur von $VO(H)_2O_5^{2+}$, oben).

Als Folge der schwachen aber endlichen Wirt-Gast-Beziehungen wirken die in $V_{18}O_{42}^{12-}$ eingeschlossenen Anionen als Templat (s. dort) für die Organisation der Hohlkugel. Sie führen etwa im Falle der kugelsymmetrischen Halogenid-Ionen zur Bildung einer $V_{18}O_{42}$-Clusterschale mit $D_{4d} = S_{8v}$-Symmetrie (O-Atome an den Ecken eines Antirhombenkuboktaeders; vgl. Abb. 26.4a), im Falle der tetraedrisch strukturierten VO_4^{3-}- und SO_4^{2-}-Ionen zur Bildung einer $V_{18}O_{42}$-Clusterschale mit T_d-Symmetrie (O-Atome an den Ecken eines Rhombenkubokta-

eders; vgl. Abb. 26.4b)[1]. Andere Anionen (oder auch Kationen bzw. Moleküle) induzieren – insbesondere in Anwesenheit von Vanadium(V), das Vanadium(IV) teilweise ersetzen kann – zudem Polyvanadatschalen von anderer Größe und Form. Beispiele sind Salze mit Anionen wie: $[V_{15}O_{36}(Cl)]^{6-}$ bzw. $[V_{15}O_{36}(CO_3)]^{7-}$ (D_{3h}-Symmetrie, acht V(IV)- und sieben V(V)-Zentren), $[V_{12}O_{32}(CH_3CN)]^{4-}$, $[H_2V_{18}O_{44}(N_3)]^{5-}$, $[HV_{22}O_{54}(ClO_4)]^{6-}$, $[V_{30}O_{74}(V^{II}{}_4O_8)]^{10-}$. Gewinnbar durch Erhitzen von V_2O_5 in Wasser mit N_2H_4 und dem einzuschließenden Partner.

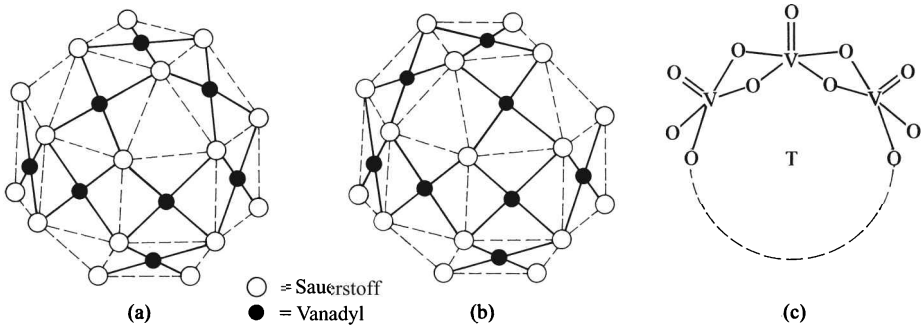


Abb. 26.4 $V_{18}O_{42}^{I}$-Clusterschalen mit der T_d-Symmetrie des Antirhombenkuboktaeders (a) bzw. der D_{4d}-Symmetrie des Rhombenkuboktaeders (b) sowie Bildung von Clusterschalen aus quadratisch-pyramidalen OVO_4-Einheiten um ein Templat T.

Der Grund dafür, dass Vanadat(IV) zu »hohlen Clusterschalen« kondensiert, die sogar Anionen einschließen können, beruht auf der singulären Bevorzugung des Vanadiums(IV) zur Ausbildung tetragonal-pyramidal strukturierter OVO_4-Gruppen in den Isopolyvanadaten(IV) (vgl. Abb. 26.4c) und der Tendenz von OVO_4 zur Wechselwirkung mit einem weiteren Donor. Da andererseits Vanadat(V), Molybdat(VI), Wolframat(VI) usw. in Polykondensaten eine oktaedrische MO_6-Koordination anstreben, bilden die Isopolyvanadate(V), -molybdate(VI), -wolframate(VI) usw. »gefüllte Clusterschalen« (vgl. hierzu S. 1824, 1881f). Die beobachtete Strukturvielfalt der gemischten Polyvanadate(IV,V), geht andererseits darauf zurück, dass in ihnen (i) die V(IV)- und V(V)-Zentren in nahezu beliebigem Verhältnis vorliegen können und (ii) die V-Atome hierbei vielfältige Koordinationsgeometrien einnehmen (V(V): tetraedrisch, trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal, oktaedrisch; V(IV): quadratisch-pyramidal, oktaedrisch). Zum Beispiel besteht das – als Ellipsoid geformte – Clusterschalenanion des aus Amoniumvanadat in Wasser bei 70 °C nach Versetzen mit Hydraziniumsulfat langsam auskristallisierende schwarze $(NH_4)_8[V_{19}O_{41}(OH)_9] \cdot 11\,H_2O$ aus zwölf $V^{IV}O_6$-Oktaedern, sechs $V^{V}O_4$-Tetraedern sowie einer zentralen $V^{V}O_4$-Einheit (D_3-Symmetrie ohne das Clusterzentrum).

Komplexe. Das Vanadyl(IV)-Kation VO^{2+} bildet als harte Lewis-Säure bevorzugt Komplexe mit Fluorid, Chlorid, O- oder N-haltigen Donoren, die grün bis blaugrün sind. Meist ist Vanadium in ihnen verzerrt-oktaedrisch koordiniert (doppelt gebundenes O-Atom an der Spitze einer quadratischen Bipyramide, s. oben). Man beobachtet jedoch gelegentlich auch trigonal-bipyramidale Koordination, z. B. $[VOCl_2(NMe_3)_2]$ (NMe_3-Liganden axial). Der Paramagnetismus der Komplexe entspricht einem ungepaarten d-Elektron. Bezüglich der Farbe der Komplexe vgl. Ligandenfeld-Theorie.

[1] Das Rhombenkuboktaeder sowie – als Grenzfall – das Antirhombenkuboktaeder gehören wie das Kub- sowie Antikuboktaeder (S. 1562), die Prismen sowie Antiprismen usw. zu den dreizehn (vierzehn) »Archimedischen Körpern«, die sich von den fünf »Platonischen Körpern« (S. 170; äquivalente Flächen, Kanten, Ecken) dadurch unterscheiden, dass sie nur äquivalente Polyederecken aufweisen (allgemein gilt für Polyeder: Flächenzahl = Kantenzahl − Eckenzahl + 2). Beide Polyedergruppen gehören – mit Ausnahme des Antirhombenkuboktaeders (»14. Archimedischer Körper«, entdeckt 1930) zu den »uniform konvexen Körpern«, worunter man Polyeder mit symmetrieäquivalenten Ecken versteht (man kennt darüber hinaus 92 »nicht-uniform konvexe Körper« mit mindestens zwei Arten von unterschiedlichen Ecken; im Antirhombenkuboktaeder sind die Ecken zwar nicht symmetrieäquivalent, aber insofern äquivalent, als an jeder Ecke 3 Quadrate und 1 Dreieck zusammenstoßen).

Sonstige Chalkogenverbindungen. Vanadium bildet keine dem Dioxid entsprechenden Sulfide, sondern nur die diamagnetische Verbindung VS_4, in welcher Disulfidgruppen S_2^{2-} vorliegen (verzerrt kubische Koordination der V- mit S-Atomen, VV-Bindungen). Das Selenid VSe_2 (CdI_2-Struktur) und das Tellurid VTe_2 stellen elektrische Leiter dar.

1.2.3 Vanadium(III)- und Vanadium(II)-Verbindungen (d^2, d^3)

Wasserstoffverbindungen

Vanadium[2] absorbiert bei 300–400 °C bei Normaldruck Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie eines Vanadiumhydrids VH, unter Wasserstoffdruck bis zur Grenzstöchiometrie VH_2 (Wasserstoff in tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten V-Atompackung; vgl. S. 308). Bei sehr hohen Temperaturen wird H_2 wieder vollständig abgegeben. Bzgl. der Addukte $VH(PF_3)_5$ und $VH_2 \cdot 2\,BH_3$ vgl. u. a. Tab. 32.1.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

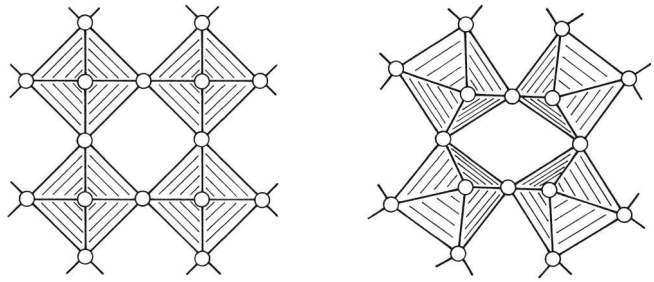
Halogenide. Gemäß Tab. 26.1 sind von Vanadium alle Trihalogenide VX_3 und Dihalogenide VX_2 bekannt. Ihre Darstellung erfolgt im Falle von VCl_3, VBr_3 und VI_3 aus den Elementen, im Falle von VF_3 durch Fluoridierung von VCl_3 mit HF und im Falle der Dihalogenide durch Reduktion der Trihalogenide.

Eigenschaften (vgl. Tab. 26.1). Unter den Tri- und Dihalogeniden, die alle farbig sind (vgl. Tab. 26.1 und Ligandenfeld-Theorie, S. 1592) ist VF_3 wasserunlöslich und luftstabil, während alle übrigen Halogenide hygroskopisch und oxidationsempfindlich sind. Sie lösen sich in Wasser unter Bildung der oktaedrisch gebauten Ionen $[V(H_2O)_6]^{3+}$ und $[V(H_2O)_6]^{2+}$. Auch die isolierbaren Hydrate $VX_2 \cdot 6\,H_2O$ (X = Br, I) enthalten das $[V(H_2O)_6]^{2+}$-Ion, wogegen die Hydrate $VX_3 \cdot 6\,H_2O$ (X = Cl, Br) nicht die Struktur $[V(H_2O)_6]X_3$, sondern den Aufbau *trans*-$[VX_2(H_2O)_4]X \cdot 2\,H_2O$ haben, den man auch bei entsprechenden Hydraten von Fe(III) (S. 1948) und Cr(III) (S. 1856) findet. Die Dihalogenide VX_2 (X insbesondere Cl) in wässrigen und nichtwässrigen Lösungsmitteln stellen kräftige, vielfach genutzte Reduktionsmittel für organische und anorganische Substrate dar (z. B. $2\,RX \longrightarrow R{-}R$, $ArN_3 \longrightarrow ArNH_2$, $R_2SO \longrightarrow R_2S$, $H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^-$; $H_2O \longrightarrow H_2$). In Anwesenheit von $Mg(OH)_2$ vermag V^{2+} sogar molekularen Stickstoff zu Hydrazin und – darüber hinaus – zu Ammoniak zu reduzieren.

Strukturen (vgl. S. 2074). Sowohl VF_3 als auch VF_2 bilden Raumstrukturen mit oktaedrischen VF_6-Baueinheiten aus, und zwar kristallisiert das Trifluorid mit »VF_3«-, das Difluorid mit »Rutil-Struktur«. Die »VF_3-Struktur« (= FeF_3-Struktur) leitet sich von der in (Abb. 26.5a) wiedergegebenen, durch Eckenverknüpfung von MX_6-Oktaedern nach den drei Raumrichtungen zustandekommenden, z. B. auch von NbF_3 und TaF_3 (X = F) eingenommenen »ReO_3-Struktur« (X = O; MOM- bzw. MFM-Winkel = 180°) durch gegenseitige Verkippung der MX_6-Oktaeder ab: (Abb. 26.5a) → (Abb. 26.5b) (jeweils Erweiterung der angedeuteten Oktaederverknüpfung nach den drei Raumrichtungen; MFM-Winkel um 150°). Ähnlich wie »Metalltrifluoride« MF_3 unverzerrte und verzerrte Raumstrukturen des Typus (Abb. 26.5a und b) bilden (der Endpunkt der Verzerrung liegt dann vor, wenn die F-Atome eine hexagonal-dichteste Packung wie in der

[2] Man kennt zudem niedrigwertige Vanadiumverbindungen mit Vanadium der Wertigkeiten −III, −II, −I, 0, +I (formal d^8- d^7-, d^6-, d^5-, d^4-Elektronenkonfiguration; z. B. $[V(bipy)_3]^n$ (n = 1+, 0, 1−, 3− : gewinnbar durch Reduktion von $[V(bipy)_3]_2^{+}$ mit Alkalimetallen), $K_2V(CN)_2 \cdot 0.5\,NH_3$ (aus VBr_3, KCN und Kalium in fl. NH_3), $[V(CO)_6]^n$ (n = 0, 1−), $[V^{-II}(NO)_2(CN)_4]^{4-}$, $[V(N_2)_6]_2$ (gewinnbar durch Cokondensation von V-Atomen und N_2-Molekülen bei tiefen Temperaturen), $[(diphos)(CO)_3V^{I} \equiv Y \equiv V^{I}(CO)_3(diphos)]$ (VYV-Gruppe linear für Y = S, Se, gewinkelt für Y = Te(165.9 °C); kurze VY-Abstände von 2.172 (S), 2.298 (Se), 2.522 Å (Te); diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$; gewinnbar aus $[V(CO)_4(diphos)]^-$ und H_2S, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}).)

»RhF_3-Struktur« mit MFM-Winkeln von 132° einnehmen), existieren auch die mit Schichtstruktur kristallisierenden »Metalltetrafluoride« MF_4 unverzerrt gemäß Abb. 26.5a (»SnF_4-Struktur«; z. B. NbF_4) und verzerrt gemäß Abb. 26.5b (»VF_4-Struktur« z. B. VF_4, RuF_4; leicht gewellte Schichten; die Oktaederschichten ober- und unterhalb der Papierebene in Abb. 26.5a und b fehlen bei der MF_4-Struktur).



(a) **ReO_3-Struktur** (b) **VF_3-Struktur**

Abb. 26.5 Veranschaulichung des Übergangs ReO_3-Struktur (z. B. NbF_3, TaF_3) ⟶ VF_3-Struktur (z. B. VF_3) (analoge Oktaederschichten liegen ober- und unterhalb der Papierebene; jeweils Eckenverknüpfung).

Die übrigen Tri- und Dihalogenide des Vanadiums weisen Schichtstrukturen auf, und zwar kristallisieren VCl_3, VBr_3 und VI_3 mit »BiI_3-Struktur«, VCl_2, VBr_2 und VI_2 mit »$CdCl_2$-Struktur«. Offensichtlich bestehen in letzteren Halogeniden Vanadium-Vanadium-Wechselwirkungen, da die magnetischen Verbindungsmomente kleiner sind, als bei Anwesenheit von zwei oder drei ungepaarten d-Elektronen zu erwarten wäre.

Komplexe des dreiwertigen Vanadiums (μ_{mag} 2.75–2.85 BM) weisen Zusammensetzungen wie VL_6^{3+}, $VX_2L_4^+$, VX_3L_3 oder VX_6^{3-} auf und sind oktaedrisch gebaut. Ihre Farben reichen von blauviolett (z. B. $V(H_2O)_6^{3+}$) über grün (z. B. $VCl_3(NCMe)_3$, VF_6^{3-}) sowie orangefarben (z. B. $VCl_3(THF)_3$) bis violettrosa (z. B. VCl_6^{3-}) und beruhen auf zwei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich, die auf d-d-Übergänge zurückgehen (eine dritte Bande liegt im Ultravioletten; Näheres S. 1609f). Neben oktaedrisch koordinierten V(III)-Komplexen existieren u. a. auch solche mit tetraedrischem Bau (z. B. VCl_4^-, VBr_4^-), mit trigonal-bipyramidalem Bau (z. B. $VCl_3(NMe_3)_2$, $VBr_3(NMe_3)_2$), mit trigonal-planarem Bau (z. B. $V[N(SiMe_3)_2]_3$ oder mit pentagonal-bipyramidalem Bau (z. B. $V(CN)_7^{4-}$, s. unten)).

Analog den Komplexen des dreiwertigen Vanadiums sind auch die des zweiwertigen Vanadiums (μ_{mag} 3.8–3.9 BM) meist oktaedrisch strukturiert und z. B. vom Typus VL_6^{2+}, VX_2L_4. Die magnetischen und spektroskopischen Eigenschaften komplex-gebundenen Vanadiums(II) gleichen denen des isoelektronischen Chroms(III) (jeweils drei d-Elektronen; s. dort). Auch verlaufen Substitutionsreaktionen am V(II)-Zentrum ähnlich langsam wie am Cr(III)-Zentrum. Besonderes Interesse beansprucht der Komplex $V(form)_2$ mit form = Di-*p*-tolylformamidato $Tol{-}N{=}CH{=}N{-}Tol^-$, der nicht monomer, sondern im Sinne von $V(\mu\text{-form})_4V$ dimer gebaut ist, wobei die beiden Vanadium(II)-Atome durch eine Dreifachbindung V≡V sowie durch vier brückenständige form-Liganden miteinander verknüpft sind (VV-Abstand = 1.978 Å; zum Vergleich VV-Einfachbindung ca. 2.45 Å; vgl. hierzu S. 2081).

Cyanide (vgl. S. 2084). Gibt man zu einer wässrigen Lösung von VCl_3 Kaliumcyanid, so bildet sich paramagnetisches Heptacyanovanadat(III) $[V(CN)_7]^{4-}$ (zwei ungepaarte d-Elektronen; 16 Elektronensystem), in welchem Vanadium pentagonal-bipyramidal von sieben CN^--Gruppen umgeben ist. Der Komplex lässt sich durch Zink zum gelben, oktaedrisch gebauten Hexacyanovanadat(II) $[V(CN)_6]_4^-$ (drei ungepaarte d-Elektronen; 15 Elektronensystem) oder mit Kalium in fl. NH_3 zu polymerem Dicyanovanadat(0) $[V(CN)_2]_2^-$ reduzieren.

Chalkogenverbindungen

Beim Glühen im Wasserstoffstrom verwandelt sich das Divanadiumpentaoxid in das glänzend schwarze, hochschmelzende, basische, in Säuren unter Bildung von $[V(H_2O)_6]^{3+}$ lösliche Divanadiumtrioxid V_2O_3 (Korund-Struktur, meist mit O-Defizit; vgl. Tab. 26.1 sowie S. 2088) und darüber hinaus in das grauschwarze, metallisch glänzende und leitende, basische, in Säuren unter Bildung von $[V(H_2O)_6]^{2+}$ lösliche, nichtstöchiometrische Vanadiummonoxid VO (verzerrte NaCl-Struktur; vgl. TiO).

Das grüne, sechsfach hydratisierte Vanadium(III)-Ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$, das gemäß $2\,[V(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons 2\,[V(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 2\,H^+ \rightleftharpoons [V_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+} + 2\,H^+ + 2\,H_2O$ sauer wirkt, liegt außer in sauren wässerigen V(III)-Salzlösungen auch in den Alaunen $M^IV^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, das violette Vanadium(II)-Ion $[V(H_2O)_6]^{2+}$ außer in wässrigen V(II)-Salzlösungen auch in den Doppelsalzen $M^I{}_2V^{II}(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (»Tutton'sche Salze«) vor. Versetzt man $[V(H_2O)_6]^{3+}$- bzw. $[V(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen mit Natronlauge, so fällt in ersterem Falle ab pH ca. 4 V_2O_3, in letztem Falle ab pH ca. 7 VO aus. Vanadium bildet ferner Sulfide, Selenide und Telluride wie V_nY_{n+1} ($n = 2,3,7$), VY, V_5Y_4 (Y = S, Se, Te). Bezüglich eines V(III)-Komplexes mit zentraler $[V_3(\mu_3\text{-}S)(\mu\text{-}S_2)_3]^+$-Einheit vgl. S. 1889.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren Vanadiumnitriden VN (Smp. 2350 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch V_8N, V_2N; S. 148), Vanadiumphosphiden VP (NiAs-Struktur; man kennt auch V_3P, V_2P, VP_2, VP_4, darüber hinaus Arsenide, Antimonide, Bismutide; S. 948), Vanadiumcarbiden VC (Smp. 2684 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch V_2C, V_4C_3, V_6C_5, V_8C_7; S. 1021), Vanadiumsiliciden VSi_2 (Smp. 1680 °C; man kennt auch V_3Si, V_5Si_3, V_6Si_5; S. 1068) und Vanadiumboriden VB_2 (Smp. 2684 °C; man kennt auch V_3B, V_4B_3, VB, V_3B_4; vgl. S. 1222) zählen die Nitride, Carbide, Boride zu den Hartstoffen, wobei analog VH und VH_2 (S. 1828) die metallreichen Nitride und Carbide elektrisch leitende, interstitielle Verbindungen (S. 308) darstellen. Unter ihnen wird das spröde VC als Kornwachstuminhibitor in (W,Co)-Legierungen, das Nitrid VN in Schneidwerkzeugen aus Stahl verwendet. V_3Si besitzt als Supraleiter eine hohe Sprungtemperatur.

Darüber hinaus existieren Nitridovanadate (S. 2101): $[VVN_4]^{7-}$ (gelb; isolierte Einheiten aus VN_4-Tetraedern in Li_7VN_4; letzterer Verbindung kommt anti-Fluorit-Struktur zu: $N_4[Li_7V] \mathrel{\widehat{=}} Ca_4F_8$ mit kubisch-dichtester N-Atompackung und V sowie Li in jeder Tetraederlücke; gewinnbar aus Li_3N und VN), $[V^VN_3]^{4-}$ (rot; Ketten aus verknüpften VN_4-Tetraedern in Ca_2VN_3, Sr_2VN_3, Ba_2VN_3; gewinnbar aus $M^II_3N_2$, LiN und VN), $[V^{III}N_3]^{6-}$ (braun; trigonal-planare VN_3-Einheiten in Ca_3VN_3, Sr_3VN_3, Ba_3VN_3; gewinnbar aus M^II_2N und VN).

Des weiteren kennt man V-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. Ammin-Komplexe) sowie kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. nachfolgendes Unterkapitel).

1.2.4 Organische Verbindungen des Vanadiums

Vanadium(II)-organyle. Beispiele für donorfreie Vanadiumdiorganyle VR_2 bieten nur »Bis(cyclopentadienyl)vanadium« VCp_2 (beide C_5H_5-Reste pentahapto-gebunden) und dessen Derivate (vgl. S. 2189). Unter den donorhaltigen Diorganylen seien das Organovanadat(II) $[VPh_6]^{4-}$ ($Li(OEt_2)^+$-Salz) sowie das Addukt von »Dimethylvanadium« VMe_2 mit zwei Donoren diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$, das wohl wie $[Me_2M(diphos)_2]$ (M = Ti, Cr, Mn) ein oktaedrisch-koordiniertes M^II-Zentrum mit transständigen Me-Gruppen aufweist (vgl. S. 2159). Als Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit VC-Bindung seien genannt: $[CpV^I(CO)_4]$, $[V^0(CO)_6]$, $[V^0(\eta^6\text{-Mes})_2]$, $[V^{-I}(CO)_6]^-$, $[V^{-III}(CO)_6]^{3-}$. Näheres S. 2108f, S. 2208.

Vanadium(III)-organyle. Als Beispiele der Vanadiumtriorganyle VR_3 seien die aus Cp_2VHal mit LiR zugänglichen Verbindungen Cp_2VR (R z. B. CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3, Ph, C_6F_5) genannt.

Leichter zugänglich sind Donoraddukte des Typus $[VR_3(THF)]$ unter denen das tiefblaue aus $VCl_3(THF)_3$ und MesMgBr in THF zugängliche $[VMes_3(THF)]$ mit tetraedrisch koordiniertem V(III) bis 100 °C stabil ist. Von Interesse ist des weiteren das aus $VCl_3(THF)_3$ und Neopentyllithium $LiCH_2tBu$ = LiNp synthetisierbare Triorganyl VNp_3, das in Anwesenheit von molekularem Stickstoff in Form des N_2-Addukts $Np_3V-N\equiv N-VNp_3$ stabilisiert werden kann.

Vanadium(IV)- und (V)-organyle. Beispiele für Vanadiumtetraorganyle VR_4 bieten $[(VCH_2SiMe_3)_4]$ und [V(1-norbornyl)$_4$]. »Vanadiumpentaorganyle« VR_5 sind unbekannt. Doch bilden V(IV) und V(V) eine Reihe von Verbindungen, in welchen Vanadium außer mit organischen zudem mit anorganischen Gruppen verbunden ist, z. B.: $[Me_3(SiCH_2)_3V^V{=}O]$ und $[Mes_3V^V{=}O]$ (tetraedrisch; gewinnbar durch Luftoxidation von $V(CH_2SiMe_3)_3$ bzw. $VMes_3(THF)$, s. oben), $[Mes_3V^{IV}-O-V^{IV}Mes_3]$ (gewinnbar aus $Mes_3V{=}O$ und $VMes_3(THF)$; rot), $[Cp_2V^{IV}Hal_2]$ und $[Cp_2V^VCl_2]^+AsF_6^-$ (schwarz). Von Interesse ist auch das Organovanadat(V) $[VMe_6]^-$.

2 Das Niobium und Tantal

i **Geschichtliches.** Entdeckt wurde Niobium 1801 durch den englischen Chemiker Charles Hatchett in einem in Columbien vorkommenden Mineral, Tantal 1802 durch den schwedischen Forscher Anders Gustaf Ekeberg in einem in Massachusetts aufgefundenen Mineral. Nachdem beide Elemente in der Folgezeit für identisch gehalten wurden, wies Heinrich Rose 1844 ihre unterschiedliche Natur nach. Der Name Tantal wurde von Ekeberg gewählt, weil Ta_2O_5 mit Säuren kein Salz bildet und daher unter der Säure »schmachten muss und seinen Durst nicht löschen kann wie Tantalus in der Unterwelt«. Das Niobium (vielfach auch kurz: Niob), das in der Natur stets mit dem Tantal vergesellschaftet ist, wurde von Rose nach der Tantalustochter Niobe benannt (im ausländischen Schrifttum wurde Niobium früher – nach einem Vorschlag von Ch. Hatchett – auch als Columbium (Cb) bezeichnet, nach dem in Columbien vorkommenden Columbit $(Fe,Mn)(NbO_3)_2$). Elementares Tantal gewann erstmals J. J. Berzelius 1815 (Reduktion des Fluorids mit Kalium), elementares Niobium C. W. Bloomstrand 1864 (Reduktion des Chlorids durch Wasserstoff). Reines Niobium und Tantal erhielt W. von Bolton 1907 durch Reduktion der Fluorometallate mit Natrium.

i **Physiologisches.** Das Niobium und Tantal sind nicht essentiell (der Mensch enthält ca. 0.8 mg Nb pro kg und kein Ta). Die Metalle verhalten sich gegen Körperflüssigkeiten völlig indifferent. Niobium-Verbindungen gelten als toxisch (physiologische Funktionen bisher wenig bekannt).

2.1 Die Elemente Niobium und Tantal

Vorkommen

In der Natur finden sich Niobium hauptsächlich als Eisenniobat $(Fe,Mn)(NbO_3)_2$ und Tantal als Eisentantalat $(Fe,Mn)(TaO_3)_2$ in dem gleichen Mineral, das nach dem jeweils überwiegenden Metall als »Niobit« (»Columbit«, »Pyrochlor«) oder als »Tantalit« (»Tapiolith«, »Mikrolith«, »Thoreaulith«) bezeichnet wird.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Niobium besteht praktisch nur aus dem Nuklid $^{93}_{41}Nb$ (für NMR; enthält 10^{-11} % radioaktives $^{92}_{41}Nb$: β^--Strahler; $\tau_{½} = 2 \cdot 10^4$ Jahre), natürliches Tantal aus dem Nuklid $^{181}_{73}Ta$ (für NMR; enthält 0.012 % radioaktives $^{180}_{73}Ta$: Elektroneneinfang, β^--Strahler; $\tau_{½}$ über $1 \cdot 10^{12}$ Jahre). Das künstliche Nuklid $^{182}_{73}Ta$ β^--Strahler; $\tau_{½} = 115.1$ Tage) dient für Traceruntersuchungen.

Darstellung

Die freien Metalle erhält man technisch durch elektrochemische Reduktion (Schmelzelektrolyse) der komplexen Fluoride $K_2[NbOF_5]$ und $K_2[TaF_7]$ sowie durch chemische Reduktion dieser Fluoride mit Natrium bei 800 °C oder den aus ihnen zugänglichen Oxiden Nb_2O_5 und Ta_2O_5 mit Kohlenstoff bei 1700–2300 °C; schematisch:

$$MF_5 + 5\,Na \longrightarrow M + 5\,NaF; \qquad M_2O_5 + 5\,C \longrightarrow 2\,M + 5\,CO.$$

Die Gewinnung der benötigten Fluoride erfolgt aus den Nb- und Ta-haltigen Erzen am besten durch Aufschluss mit einem Gemisch von konzentrierter Fluss- und Schwefelsäure in der Siedehitze. Die Trennung von hierbei gebildeten komplexen Fluoriden $[NbOF_5]^{2-}$ und $[TaF_7]^{2-}$ gelingt durch » fraktionierende Kristallisation« der Dikalium-Salze, von denen das Nb-Salz in Wasser leicht-, das Ta-Salz in Wasser schwerlöslich ist (Verfahren von M. C. Marignac , 1866). Eine wesentliche Rolle spielt jedoch heute (ab 1955) nur noch die »fraktionierende Extraktion« beider komplexen Fluoride aus der verdünnten wässerigen HF-Phase mit Ketonen (z. B. Methylisobutylketon), wobei zunächst das Niobiumfluorid, anschließend – nach Absenken des pH-Werts und Ersatz von Me(*i*Bu)CO – das Tantalfluorid in die organische Phase übergeht. Aus den Extrakten lässt sich durch Zusatz von KF sehr reines $K_2[NbOF_5]$ bzw. $K_2[TaF_7]$ oder durch Zusatz von Ammoniak Nb_2O_5- bzw. Ta_2O_5-Hydrat fällen und – wie oben besprochen – zu freiem Niobium bzw. Tantal reduzieren.

Auch durch »fraktionierende Destillation« der Pentachloride $NbCl_5$ und $TaCl_5$, die sich durch Chlorierung der Nb- und Ta-haltigen Erze mit Chlor in Anwesenheit von Koks bei hohen Temperaturen gewinnen lassen, können Nb und Ta getrennt werden. Die Reduktion der Chloride zu Metall kann dann mit Natrium bei 800 °C erfolgen. In Form von Eisenlegierungen werden Niobium (»Ferroniobium«) und Tantal (»Ferrotantal«) durch Reduktion von Nb- und Ta-haltigen Erzen mit Aluminium gewonnen.

Physikalische Eigenschaften

Das metallische, hellgrau glänzende, bei 2468 °C schmelzende und bei 4758 °C siedende Niobium (kubisch-raumzentriert; Dichte = 8.581 g cm^{-3} gleicht an Härte dem Schmiedeeisen, lässt sich gut walzen und schweißen und ist in Säuren – selbst in Königswasser – unlöslich. Die gleiche chemische Widerstandsfähigkeit und stahlähnliche Festigkeit zeigt das Tantal (kubisch-raumzentriert; Dichte = 16.677 g cm^{-3}; Smp. 3000 °C; Sdp. 5534 °C), das noch dehnbarer als das Niobium ist und einen weit höheren Schmelzpunkt als dieses besitzt. Wegen dieses hohen Schmelzpunktes wurde das Tantal eine Zeit lang als Glühdraht in den »Tantallampen« verwendet; heute dient für diese Zwecke das noch höher schmelzende Wolfram (Smp. 3410 °C). Geringe Mengen von eingelagertem H, C, N, O erhöhen den Schmelzpunkt und die Sprödigkeit von Nb und Ta beachtlich.

Chemische Eigenschaften

Wie Vanadium werden auch Niobium und Tantal von Luft bei Raumtemperatur wegen der Bildung einer dünnen, schützenden Oxidhaut nicht angegriffen, reagieren aber bei 300 °C mit Sauerstoff zu Pentaoxiden M_2O_5. Ebenso werden sie von anderen Nichtmetallen wie den Halogenen oder – bei sehr hohen Temperaturen – auch von Stickstoff oder Kohlenstoff oxidiert.

Verwendung, Legierungen

Das Niobium (Weltjahresproduktion: einige zig Kilotonnen) findet hauptsächlich als Legierungsbestandteil zur Herstellung von temperaturbeständigen Werkstoffen (FeNb-, FeNbTa-Stähle für Autos, Hochspannungsmasten, Rohrleitungen), Supraleitern (Nb_3Cu; Nb/Ti; Nb/Zr),

Kernbrennstabumhüllungen (Zr/tantalfreies Nb), Thermoelementen (Nb/W für Temperaturen bis 2000 °C) Verwendung. Ebenso ist Tantal (Weltjahresproduktion: einige Kilotonnen) ein temperaturbeständiger Werkstoff (Ta/Nb für den Triebwerksbau, Ta/W mit Hf-, Nb/Zr-, Nb-Zusätzen für den Raketenbau). Seine große chemische Beständigkeit (bei nicht zu hohen Temperaturen) macht das elementare Tantal als Platinersatz und Werkstoff zur Herstellung chemischer und anderer Geräte (Spatel, Schalen, Spinndüsen) sowie zahnärztlicher und chirurgischer Instrumente und Materialien (Knochennägel, Prothesen, Klammern, Kiefernschrauben) geeignet. Erwähnungswert ist weiterhin die Verwendung von Tantal für Auskleidungen (z. B. Reaktionskessel), zur Herstellung von Kondensatorplatten sowie als Fasermaterial. Vgl. auch Interstitielle Verbindungen (S. 308).

Niobium und Tantal in Verbindungen

Wie Vanadium treten auch Niobium und Tantal in ihren chemischen Verbindungen mit den Oxidationsstufen +V, +IV, +III, +II, +I, 0, −I und −III auf (z. B. MF_5, M_2O_5, MCl_4, MO_2, MBr_3, MO, $[CpM(CO)_4]$, $[M(bipy)_3]$, $[M(CO)_6]^-$, $[M(CO)_5]^{3-}$), wobei hier die fünfwertige Stufe die beständigste ist. Die Stabilität der mittleren Oxidationsstufe nimmt in der Reihenfolge V, Nb, Ta ab. Darüber hinaus kennt man eine Reihe von Halogeniden und Metalloxidationsstufen im Bereich +II/+III und +I/+II (z. B. $MX_{1.83}$, $MX_{2.33}$, $MX_{2.67}$).

Anders als von Vanadium kennt man von Niobium und Tantal keine Chemie in wässriger Lösung. Wie den Potentialdiagrammen für pH = 0 entnommen werden kann, sind Niobium und Tantal unedle Metalle, wobei der unedle Charakter der Elemente der V. Nebengruppe geringer als der der benachbarten Elemente der IV. Nebengruppe ist, aber ähnlich wie der der Metalle der IV. und III. Nebengruppe in Richtung wachsender Ordnungszahlen zunimmt (S. 1787, 1811). Hinsichtlich des Übergangs M/M(III) und M/M(V) werden die Potentiale in Richtung V, Nb, Ta negativer; dreiwertiges Tantal (E° für Ta/Ta^{3+} negativ) würde Wasser zu H_2 reduzieren und wäre in Wasser – anders als Ti(III) und Nb(III) – zudem disproportionierungsinstabil (s. Abb. 26.6).

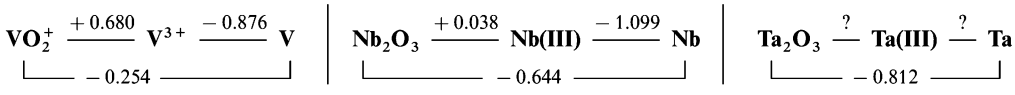


Abb. 26.6

Wegen ihrer Passivierung lösen sich Nb und Ta wie V nicht in kalten Mineralsäuren (Ausnahme Fluorwasserstoffsäure). Heiße Mineralsäuren wirken jedoch wie Alkalischmelzen auf die Metalle oxidierend ein. Als Koordinationszahlen von Nb und Ta in M(V)-, M(IV)-, M(III)- und M(II)-Verbindungen findet man vielfach sechs (oktaedrisch in $[M^VF_6]^-$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[NbIII_2Cl_9]^{3-}$; trigonal-prismatisch in $[M^V(S_2C_6H_4)_3]^-$, $LiNb^{III}O_2$). Selten beobachtet man auch die niedrigen Koordinationszahlen fünf (trigonal-bipyramidal in $M^VF_5(g)$, quadratisch-pyramidal in $M^V(NMe_2)_5$) und – bei Niobium – vier (tetraedrisch in $ScNb^VO_4$, $Nb^{IV}(NEt_2)_4$), häufiger die Koordinationszahlen sieben (pentagonal-bipyramidal in $K_3[Nb^VOF_6]$, $[Ta^VS(S_2CNEt_2)_3]$, $K_3[Nb^{IV}F_7]$; überkappt-trigonal-prismatisch in $K_2[M^VF_7]$; überkappt-oktaedrisch in $[Ta^IH(CO)_2(dmpe)_2]$) und acht (dodekaedrisch in $[M^V(O_2)_4]^{3-}$, $[Nb^{IV}Cl_4(diars)_2]$, $[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$; antikubisch in $[M^VF_8]^{3-}$).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Niobium- und Tantalionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Vanadiumgruppe S. 1544 f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die Analogie der V. Neben- und Hauptgruppe beschränkt sich in der Hauptsache auf die maximale Fünfwertigkeit und den sauren Charakter der Pentaoxide. Während aber in der Stickstoffgruppe die Beständigkeit der fünfwertigen Stufen mit steigender Atommasse des Elements (im Mittel) vom Phosphor bis zum Bismut hin abnimmt, steigt sie bei der Vanadiumgruppe in gleicher Richtung, sodass die Vanadium(V)- zum Unterschied von den Tantal(V)-Verbindungen ziemlich leicht reduzierbar sind.

Das gegenüber den Titangruppenmetallen bei den Vanadiumgruppenmetallen neu hinzukommende d-Elektron verstärkt die Bindungen im Metall zusätzlich (vgl. S. 1811, 1870), sodass Schmelz- und Siedepunkte sowie Atomisierungsenergien bei letzteren Metallen höher als bei ersteren sind (Maximalwerte bei Vanadium innerhalb der 3. Nebenperiode); innerhalb beider Gruppen nehmen die betreffenden Kenndaten mit steigender Ordnungszahl des Elements zu (vgl. Tafel IV).

Wie eingangs bereits erwähnt, weicht das leichteste Glied der IV. Nebengruppe, das Vanadium, in seinen Eigenschaften (z. B. Sublimationsenthalpie, Atom- und Ionenradius, Elektronegativität, Normalpotential, Bindungsenthalpie von Verbindungen; vgl. Tafel IV) merklich von den schwereren, untereinander viel ähnlicheren Gliedern, dem Niobium und Tantal, ab.

2.2 Verbindungen des Niobiums und Tantals

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Hydride der Zusammensetzung $MH_{>2}$ sind unbekannt, doch lassen sich einige Phosphan-Addukte der betreffenden Wasserstoffverbindungen herstellen. So kann etwa $TaCl_5$ mit H_2 in Gegenwart von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (= dmpe) in den Komplex $[TaH_5(dmpe)_2]$ umgewandelt werden, der seinerseits durch Reduktion mit *t*Bu−O−O−*t*Bu in $[TaH_4(dmpe)_2]$ übergeht (vgl. Tab. 32.1). Andererseits absorbieren Niobium und Tantal bei 300–400 °C unter Normaldruck Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie MH und unter Druck bis zur Grenzstöchiometrie MH_2 (nur für M = Nb verwirklichbar). Letztere binären Hydride stellen Einlagerungsverbindungen dar (H in tetraedrischen Lücken einer tetragonal-flächenzentrierten ($MH_{<1}$) bzw. kubisch-flächenzentrierten M-Atompackung, vgl. S. 308, 2068). Bei hoher Temperatur wird Wasserstoff wieder vollständig abgegeben.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Pentahalogenide (Tab. 26.2). Niobium und Tantal bilden mit allen vier Halogenen »Pentahalogenide« MX_5 (d^0), die u. a. aus den Elementen zugänglich sind. Sie stellen thermostabile, hydrolyseempfindliche, luftstabile, im Vakuum sublimierbare Feststoffe dar, deren Schmelz- und Siedepunkte in Richtung MF_5, MCl_5, MBr_5, MI_5 ansteigen (vgl. Tab. 26.2; die Sublimation muss im Falle der Bromide und Iodide in

Gegenwart von Halogenen erfolgen). In gleicher Richtung vertieft sich die Verbindungsfarbe und verkleinert sich die Bildungsenthalpie (die Halogenide NbX_5 sind jeweils farbiger und thermodynamisch weniger stabil als entsprechende Halogenide TaX_5; vgl. Tab. 26.2).

Strukturen (vgl. S. 2074). In den Pentafluoriden MF_5 liegen $(MF_5)_4$-Einheiten des Typus (Abb. 26.7a) mit jeweils 4 zu einem Ring über F-Brücken verknüpften MF_5-Molekülen vor (oktaedrische Anordnung von je 6 F-Atomen um die an den Ecken eines Quadrats angeordneten Nb- bzw. Ta-Atome; nahezu lineare M−F−M-Gruppierungen; bzgl. der MF_5-Strukturen vgl. S. 2076). Diese tetrameren Struktureinheiten bleiben in der (hochviskosen) Schmelze erhalten, während im Dampf Monomere (trigonal-bipyramidal) existieren. Die Pentachloride, -bromide und -iodide MX_5 (X = Cl, Br, I) sind zum Unterschied von den tetrameren Pentafluoriden in fes-

Tab. 26.2 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Niobium und Tantal[b]

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
M(V)	NbF_5, weiß	$NbCl_5$, gelb	$NbBr_5$, orangefarben	NbI_5, messingfarben	Nb_2O_5, weiß[c]
	Smp./Sdp. 79/234 °C	Smp./Sdp. 203.4/247.4 °C	Smp./Sdp. 254/365 °C		
	ΔH_f −1810 kJ mol^{-1}	ΔH_f −796 kJ mol^{-1}	ΔH_f −556 kJ mol^{-1}	ΔH_f −270 kJ mol^{-1}	ΔH_f −1901 kJ mol^{-1}
	Tetramer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Raumstruktur, KZ 6
	TaF_5, weiß	$TaCl_5$, weiß	$TaBr_5$, hellgelb	TaI_5, schwarz	Ta_2O_5, weiß
	Smp./Sdp. 97/229 °C	Smp./Sdp. 215.9/232.9 °C	Smp./Sdp. 256/344 °C	Smp./Sdp. 496/543 °C	Smp. 1872 °C
	ΔH_f −1902 kJ mol^{-1}	ΔH_f −857 kJ mol^{-1}	ΔH_f −598 kJ mol^{-1}	ΔH_f −293 kJ mol^{-1}	ΔH_f −2047 kJ mol^{-1}
	Tetramer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Dimer, KZ 6	Raumstrukt., KZ 6, 7
M(IV)	NbF_4, schwarz	$NbCl_4$, violettschwarz	$NbBr_4$, dunkelbraun	NbI_4, dunkelgrau	NbO_2, blauschwarz
	Dispr. < III/V 400 °C	Dispr. III/V 800°		Smp. 503 °C	
		ΔH_f −695 kJ mol^{-1}		ΔH_f −260 kJ mol^{-1}	ΔH_f −797 kJ mol^{-1}
	SnF_4-Strukt., KZ 6	Kette, KZ 6	Kette, KZ 6	Kette, KZ 6	Rutil-Strukt., KZ 6
	–	$TaCl_4$, dunkelgrün	$TaBr_4$, dunkelblau	TaI_4, dunkelgrau	TaO_2, dunkelgrau
		Dispr. III/V	Smp. 392 °C		
		ΔH_f −702 kJ mol^{-1}	ΔH_f −520 kJ mol^{-1}		
		Kette, KZ 6	Kette, KZ 6	Kette ? KZ 6	Rutil-Strukt., KZ 6
M(III)	NbF_3, schwarz	$NbCl_3$, schwarz	$NbBr_3$, schwarz	NbI_3, schwarz	–
	sauerstoffhaltig	nichtstöchiometr.[d]	nichtstöchiometr.[d]	Dispr. < III/IV 510 °C	
		ΔH_f −586 kJ mol^{-1}			
	ReO_3-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	
	TaF_3, schwarz	$TaCl_3$, schwarz	$TaBr_3$, schwarz	–	–
	sauerstoffhaltig	nichtstöchiometr.	nichtstöchiometr.		
		ΔH_f −540 kJ mol^{-1}	Dispr. 220 °C		
	ReO_3-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt.? KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt.? KZ 6		
M(< III)	–	Nb_3Cl_8, grün[e]	Nb_3Br_8, schwarz[e]	Nb_3I_8, schwarz[e]	NbO, grau
		ΔH_f −538 kJ mol^{-1}			ΔH_f −406 kJ mol^{-1}
		Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	Nb_3Cl_8-Strukt., KZ 6	NaCl-Defektstr., KZ 6
	Nb_6F_{15}, braun[e]	$Nb_6Cl_{14(15)}$, dunkel [e f]	$Nb_6Br_{14(15)}$, dunkel [e]	Nb_6I_{11}, dunkel [e]	TaO, dunkel
		Ta_6Cl_{15}, dunkel[d e]	$Ta_6Br_{14(15)}$, dunkel[e]	$Ta_6I_{14(15)}$, dunkel[e]	NaCl-Defektstr., KZ 6

a Halogenidoxide: M^VOX_3 (mit Ausnahme von $TaOI_3$); M^VO_2X (mit Ausnahme von NbO_2Br); $M^{IV}OX_2$ (mit Ausnahme von $TaOF_2$).
b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (vgl. S. 1841).
c Sauerstoffärmere Phasen: $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ (n = 5–8).
d Phasenbreiten $NbCl_{2.67-3.13}$, $NbBr_{2.67-3.03}$.
e $M_3X_8 \mathrel{\widehat{=}} M_6X_{16} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.67}$; $M_6X_{15} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.50}$; $M_6X_{14} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.33}$; $M_6X_{11} \mathrel{\widehat{=}} MX_{1.83}$. Man kennt in Form von Hydraten auch $M_6X_{16} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.67}$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br), sodass also $NbCl_{2.67}$ und $NbBr_{2.67}$ in unterschiedlichen Formen mit Nb_3- bzw. Nb_6-Cluster existiert.
f ΔH_f für Nb_6Cl_{14} sowie Ta_6Cl_{15} 475 kJ mol^{-1}.

tem (und gelöstem) Zustand dimer (Abb. 26.7b), während sie im gasförmigen Zustande ebenfalls trigonal-bipyramidale Monomere MX_5 bilden.

Komplexe. Die Pentafluoride MF_5 bilden mit Donoren D monomere Komplexe $MF_5 \cdot D$ (oktaedrisch; z. B. $[NbF_5(OEt_2)]$) und dimere Komplexe $(MF_5 \cdot 2\,D)_2 = [MF_4 \cdot 4\,D]^+[MF_6^-]$. Mit Alkalimetallfluoriden M^IF erhält man Fluorokomplexe des Typus $M^I[MF_6]$ (oktaedrisches MF_6^--Ion), $M^I{}_2[MF_7]$ (überkappt-trigonal-prismatisches MF_7^{2-}-Ion) und $M^I{}_3[MF_8]$ (quadratisch-antiprismatisches MF_8^{3-}-Ion). In wässrigem Fluorowasserstoff bilden sich bei niedriger/hoher/sehr hoher HF-Konzentration die Ionen $[MOF_5]^{2-}/[MF_6^-]/[MF_7^{2-}]$. Die Pentachloride MCl_5 ergeben mit Donoren D die oktaedrisch gebauten, monomer löslichen Addukte $MCl_5 \cdot D$ (z. B. $[NbCl_6]^-$, $[NbCl_5(OR_2)]$, $[TaCl_5(SR_2)]$). Wie $AlCl_3$ sind sie wirksame Friedel-Crafts-Katalysatoren. Die Neigung zur Bildung von Addukten $MX_5 \cdot D$ nimmt in Richtung MF_5, MCl_5, MBr_5, MI_5 ab und ist bei den Pentaiodiden bereits sehr klein.

Halogenidoxide (Tab. 26.2). Die geringere Flüchtigkeit des Niobiumtrichloridoxids $NbOCl_3$ im Vergleich zum Niobiumpentachlorid $NbCl_5$ ist darauf zurückzuführen, dass hier im festen Zustand die planaren Nb_2Cl_6-Gruppen des Pentachlorids (Abb. 26.7b) gemäß Abb. 26.7c durch die senkrecht dazu angeordneten O-Atome zu langen Ketten verbrückt werden (im Gaszustand ist

$NbOCl_3$ wie $NbCl_5$ monomer). Analoges gilt für die übrigen Halogenidoxide MOX_3. Die Fluoriddioxide MO_2F sind deshalb erwähnenswert, weil sie die gleiche Struktur besitzen wie das isoelektronische Rhenium(VI)-oxid ReO_3 (ReO_6-Oktaeder mit gemeinsamen O-Atomen zu anderen ReO_6-Oktaedern nach allen drei Richtungen des Raums; vgl. Abb. 28.10). Die Trifluoridoxide MOF_3 bilden sich bei der partiellen Hydrolyse von MF_5 bzw. der thermischen Zersetzung von $MF_3(SO_3F)_2$ bei 175 °C (Nb) oder 225 °C (Ta). Insbesondere $NbOF_3$ neigt zur Komplexbildung mit F^- ($\longrightarrow$ $NbOF_4^-$, $NbOF_5^{2-}$, $NbOF_6^{3-}$). Das Ion $NbOF_5^{2-}$ entsteht auch beim Lösen von Nb_2O_5 in Flusssäure (vgl. S. 1832).

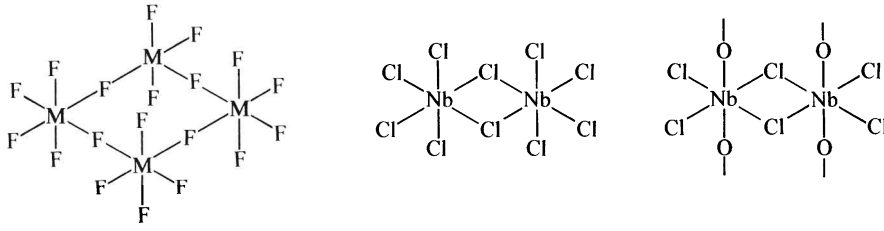


Abb. 26.7

Tetrahalogenide (Tab. 26.2). Mit Ausnahme von TaF_4 sind alle »Tetrahalogenide« MX_4 (d^1) von Niobium und Tantal bekannt (Tab. 26.2). Das Tetrafluorid NbF_4 entsteht bei der Reduktion von NbF_5 mit Nb als schwarzer, nicht flüchtiger, sehr hygroskopischer, paramagnetischer Festkörper. Zum Unterschied von NbF_4 enthalten die durch Reduktion der entsprechenden Pentahalogenide gewinnbaren dunkelfarbigen, hydrolyseempfindlichen, bei höheren Temperaturen disproportionierenden Tetrachloride, -bromide und -iodide von Nb und Ta Metall-Metall-Bindungen und sind infolgedessen diamagnetisch.

Strukturen. Während NbF_4 eine Schichtstruktur (Abb. 26.8d) aufweist (»SnF_4-Struktur«; über gemeinsame F-Atome in einer Ebene verbrückte NbF_6-Oktaeder), liegen in MX_4 (X = Cl, Br, I) Kettenstrukturen (Abb. 26.8e) aus kantenverknüpften MX_6-Oktaedern vor, wobei sich kurze mit langen MM-Bindungen abwechseln (z. B. NbNb-Abstände in $NbCl_4$ = 3.029 und 3.794 Å).

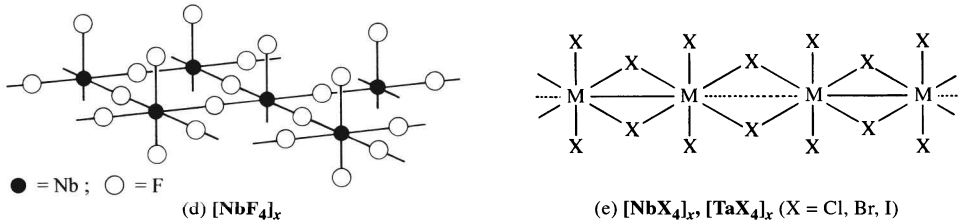


Abb. 26.8

Komplexe. Mit Fluorid bildet NbF_4 den Halogenokomplex $[NbF_7]^{3-}$ (pentagonal-bipyramidal), während MCl_4 und MBr_4 mit Chlorid und Bromid zu Addukten $[MX_6]^{2-}$ (oktaedrisch) zusammentritt. Höhere Koordinationszahlen erlangen die Metalle letzterer Halogenide mit Chelatliganden wie $(Me_2As)_2C_6H_4$ (= diars), z. B. $[MCl_4(diars)_2]$ (dodekaedrisch).

Trihalogenide (Tab. 26.2). Mit Ausnahme von TaI_3 kennt man alle »Trihalogenide« MX_3 (d^2) von Niobium und Tantal (Tab. 26.2). Ihre Darstellung erfolgt durch Reduktion der Pentahalogenide MX_5 mit H_2, Al oder M bzw. durch Disproportionierung der Tetrahalogenide: $2\,MX_4 \longrightarrow MX_5 + MX_3$. Bei den Trichloriden und -bromiden handelt es sich um nichtstöchiometrische Verbindungen mit MM-Bindungen (zur Struktur s. unten); NbI_3 ist stöchiometrisch gebaut, NbF_3 und TaF_3 konnten bisher nicht in reiner Form gewonnen werden. Mit Halogeniden bilden die Trihalogenide paramagnetische Komplexe der Zusammensetzung $[M_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br, I; zwei MX_6-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche; D_{3h}-Symmetrie), in welchen die Metallatome durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft vorliegen (2 ungepaarte Elektronen). Als Beispiele für mononukleare Komplexe seien genannt: $[NbCl_3(py)_3]$, $[NbBr_3(PMe_2Ph)_3]$, $[TaX_3(PMe_3)_3]$ mit X = Cl, Br, I (oktaedrisch; jeweils 2 ungepaarte Elektronen).

Niedrigwertige Halogenide (Tab. 26.2). Zum Unterschied von den Trihalogeniden existieren von Niobium und Tantal keine donorfreien »Dihalogenide« MX_2 (d^3), sondern nur Komplexe der Zusammensetzung $MX_2 \cdot 4\,D$ wie z. B. $[MCl_2(dmpe)_2]$ und $[MCl_2(PMe_3)_4]$ (oktaedrisch mit den Cl-Atomen in *trans*-Stellung). Man kennt ferner Komplexe $MX \cdot 6\,D$ der Monohalogenide MX (d^4), z. B. $[MX(CO)_2(dmpe)_2]$ (M = Nb, Ta; X = Cl, Br; dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$) und $[MCl(CO)_3(PMe_3)_3]$ (M = Nb, Ta); jeweils überkappt-trigonal-prismatisch. Statt der binären Halogenide MX_2 erhält man bei der weitestgehenden Reduktion höherwertiger Niobium- und Tantalhalogenide mit Niobium und Tantal gemäß Tab. 26.2 dunkelfarbige »gemischtvalente Halogenide« der Zusammensetzung $MX_{2.67/2.50/2.33/1.83}$, die teils M_3-, teils M_6-Metallcluster enthalten.

Strukturen der gemischtvalenten Halogenide. Die »Triniobiumoctahalogenide« $Nb_3X_8 \mathrel{\widehat{=}} NbX_{2.67}$ bilden Schichtstrukturen. Und zwar besetzen die Nb-Atome jeweils $^3/_4$ der oktaedrischen Lücken zwischen jeder übernächsten Schicht hexagonal-dichtester Chlorid-, Bromid- bzw. Iodidpackungen in der Weise, dass Nb_3X_{13}-Einheiten (Abb. 26.8f) aus drei miteinander kantenverknüpften NbX_6-Oktaedern entstehen (die Nb_3X_{13}-Einheiten sind über gemeinsame X-Atome mit benachbarten Nb_3X_{13}-Einheiten verbrückt). Von den 15 der aus den drei Nb-Atomen stammenden Elektronen werden 8 von den X-Atomen ($\longrightarrow X^-$) und 6 von den drei NbNb-Bindungen des dreigliederigen Nb-Rings verbraucht (die Nb-Atome des Nb_3-Rings sind außer durch Einfachbindungen durch drei X-Brücken unterhalb der NbNb-Bindungen und durch ein X-Atom oberhalb der Nb_3-Fläche verknüpft, in Abb. 26.8f durch Fettdruck hervorgehoben), während ein Elektron den Paramagnetismus der Verbindung bedingt. In oxidierten Formen des Triniobiumoctahalogenids Nb_3X_8 fehlen einige Nb-Atome; statt der Nb_3-Ringe liegen dann einige Nb_2-Einheiten wie in NbX_4 (Abb. 26.8e) vor. In diesem Sinne stellen die oben erwähnten Niobiumtrihalogenide NbX_3 nur einen beliebigen Punkt innerhalb einer breiten homogenen Phase dar, aus der sich – ab einer Grenzstöchiometrie (vgl. Tab. 26.2, Anm. c) – letztendlich die Niobiumtetrahalogenide NbX_4 abscheiden. Entsprechendes gilt offensichtlich auch für die nichtstöchiometrischen Tantaltrihalogenide TaX_3 (Tritantaloctahalogenide $Ta_3X_8 \mathrel{\widehat{=}} TaX_{2.67}$ existieren nicht, s. Abb. 26.9).

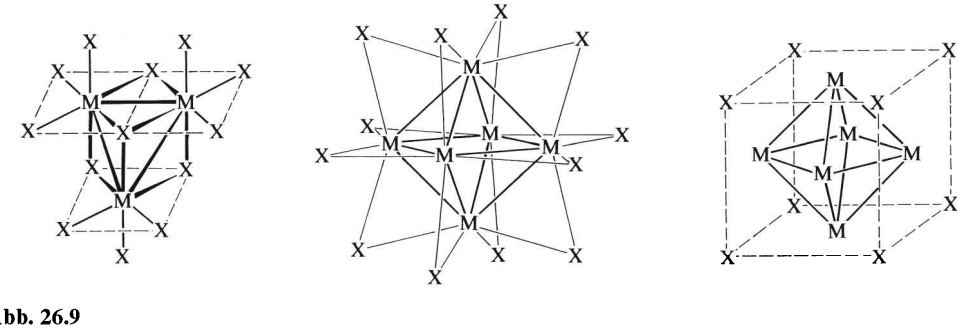


Abb. 26.9

Die Halogenide $M_6X_{14} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.33}$ (M = Nb, X = Cl, Br; M = Ta, X = Br, I) enthalten gemäß der Formulierung $[M_6X_{12}]X_2$ (nur 2 der 14 Halogenid-Ionen lassen sich in wässerigen M_6X_{14}-Lösungen unmittelbar mit Ag^+ ausfällen) eine diamagnetische Kationeinheit $[M_6X_{12}]^{2+}$ mit nicht zentrierter »ZrI_2-Struktur«, bei der sechs Nb- bzw. Ta-Atome oktaedrisch zu einem Metallcluster (S. 1559) vereinigt sind (16 Clusterelektronen; MM-Abstand in Nb_6Cl_{14} 2.89–2.96, in Ta_6I_{14} 2.80–3.08 Å), wobei jede der 12 Kanten des Oktaeders von einem X-Atom überspannt wird (Abb. 26.9g). Die Cluster $[M_6X_{12}]^{2+}$ liegen in festem M_6X_{14} über die beiden freien Halogenid-Ionen miteinander zu Schichten verknüpft vor: $M_6X_{14} = [M_6X_{12}]X_{4/2}$ (vier M-Atome von M_6X_{14} haben somit fünf, zwei M-Atome vier Halogenidnachbarn). Die freien Halogenid-Ionen lassen sich durch andere Anionen ersetzen. Mit Wasser bilden die Halogenide ferner Hydrate $M_6X_{14} \cdot 8\,H_2O$, mit Halogeniden Komplexe $[M_6X_{18}]^{4-}$, in welchen jedes M-Atom von $[M_6X_{12}]^{2+}$ zusätzlich mit einem H_2O-Molekül bzw. X^--Ion koordiniert vorliegt. Die diamagnetischen $[M_6X_{12}]^{2+}$-Ionen (grün) lassen sich in wässriger Schwefelsäure durch Iod, Chlor, Sauerstoff, Vanadium(V), Cobalt(III) usw. zu paramagnetischen $[M_6X_{12}]^{3+}$-Ionen (gelb) und – darüber hinaus – diamagnetischen $[M_6X_{12}]^{4+}$-Ionen (rotbraun) ohne eingreifende Änderung der Cluster-Struktur (Abb. 26.9g) oxidieren. Eine Reduktion letzterer Ionen erfolgt umgekehrt mit Chrom(III) oder Vanadium(II).

$$\underset{\text{grün}}{[M_6X_{12}]^{2+}} \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{[M_6X_{12}]^{3+}} + e^- \rightleftharpoons \underset{\text{rotbraun}}{[M_6X_{12}]^{4+}} + 2\,e^-.$$

Die paramagnetische Kationeinheit $[M_6X_{12}]^{3+}$ ist am Aufbau der Halogenide $[M_6X_{12}]X_3 = M_6X_{15} \mathrel{\widehat{=}} MX_{2.50}$ (M = Nb, X = Cl, Br; M = Ta, X = Cl, Br, I) beteiligt, in welcher (in fester Phase) Cluster $[M_6X_{12}]^{3+}$ (15 Clusterelektronen, 1 ungepaartes Elektron) über die drei freien Halogenid-Ionen miteinander zu einer Raumstruktur verknüpft sind $M_6X_{15} = [M_6X_{12}]X_{6/2}$ (alle M-Atome von M_6X_{15} haben fünf Halogenidnachbarn). Andererseits liegen die diamagnetischen Kationeinheiten $[M_6X_{12}]^{4+}$ (14 Clusterelektronen) u. a. den aus den Halogeniden $M_6X_{16} = MX_{2.67}$ nach Addition von zwei Halogenid-Ionen oder von Wassermolekülen hervorgehenden Halogenokomplexen $[M_6X_{18}]^{2-} = [M_6X_{12}]^{4+}6\,X^-$ (isolierbar als NR_4^+-Salze) oder Hydraten $[M_6X_{12}]X_4 \cdot n\,H_2O$ zugrunde (M jeweils Nb, Ta; X = Cl, Br).

Niobium bildet keine Iodide Nb_6I_{14}, Nb_6I_{15} und Nb_6I_{16}, sondern die Verbindung $Nb_6I_{11} \mathrel{\widehat{=}} NbI_{1.83}$. Sie enthält im Sinne von $[Nb_6I_8]I_3$ eine paramagnetische Kationeinheit $[Nb_6I_8]^{3+}$ (19 Clusterelektronen, ein ungepaartes Elektron bei niedrigen, drei ungepaarte Elektronen bei hohen Temperaturen), welche aus einem Nb-Oktaeder besteht, dessen acht Flächen von I-Atomen überspannt werden (Abb. 26.9h). Die Verknüpfung der einzelnen Cluster erfolgt über die freien Iodid-Ionen zu einem Raumnetzverband: $Nb_6I_{11} = [Nb_6I_8]I_{6/2}$ (alle Nb-Atome haben fünf Iodidnachbarn). Bei 300 °C setzt sich Nb_6I_{11} mit Wasserstoff zu HNb_6I_{11} um (H in der Mitte des Nb_6-Oktaeders). Durch Cäsium lässt sich der dem Iodid Nb_6I_{11} zugrundeliegende Cluster $[Nb_6I_8]^{3+}$ reduzieren: $[Nb_6I_8]^{3+} + e^- \rightleftharpoons [Nb_6I_8]^{2+}$.

Cyanide (vgl. S. 2084) sind von Niobium(V,IV,III) bekannt. Und zwar addiert Niobiumpentachlorid das Pseudohalogenid CN^- unter Bildung des Komplexes $[Nb^VCl_5(CN)]^-$ (oktaedrisch), während die elektrochemische Reduktion von $NbCl_5$ in methanolischer Lösung in Gegenwart von Cyanid zum Cyanokomplex $[Nb^{III}(CN)_8]^{5-}$ führt, der sich an Luft oder in Gegenwart von Wasserstoffperoxid zum lichtempfindlichen Cyanokomplex $[Nb^{IV}(CN)_8]^{4-}$ oxidieren lässt (beide Komplex-Ionen sind in Salzen $K_{5(4)}[Nb(CN)_8] \cdot 2\,H_2O$ dodekaedrisch (D_{2d}-Symmetrie), in Lösung antikubisch (D_{4d}-Symmetrie) gebaut).

Azide (S. 2087). Die Pentafluoride NbF_5 und TaF_5 reagieren mit Me_3SiN_3 in fl. SO_2 bei –20 °C zu gelbem, bei Raumtemperatur festem und thermostabilem, aber explosivem (stoßempfindlichem) Niobium- bzw. Tantalpentaazid $M(N_3)_5$ (trigonal-bipyramidal; die analoge Reaktion mit stärker oxidierend wirkendem VF_5 verläuft – wohl als Folge der Oxidation von Azid – uneinheitlich).

Auch die aus $M(N_3)_5$ und $PPh_4^+N_3^-$ erhältlichen orangegelben Komplexe $[M(N_3)_6]^-$ (oktaedrisch) sind bei Raumtemperatur thermostabil.

Die Pentaazide $M(N_3)_5$ weisen besondere Strukturmerkmale auf: während etwa in $As(N_3)_5$ oder $Sb(N_3)_5$ (trigonal-bipyramidal) alle fünf MNN-Gruppierungen stark gewinkelt und die axialen MN-Abstände länger als die äquatorialen sind, beobachtet man in $Nb(N_3)_5$ und $Ta(N_3)_5$ zwar gewinkelte äquatoriale, aber fast lineare axiale MNN-Gruppierungen, darüber hinaus fünf fast gleiche MN-Abstände. Zur Erklärung des Sachverhalts wird angenommen, dass das Azid-Anion an ein frühes oder mittleres Übergangsmetall-Kation M^{n+} über ein, zwei oder drei Elektronenpaare des α-N-Atoms koordiniert sein kann, wobei in gleicher Richtung der MNN-Winkel wächst (s. Abb. 26.10).

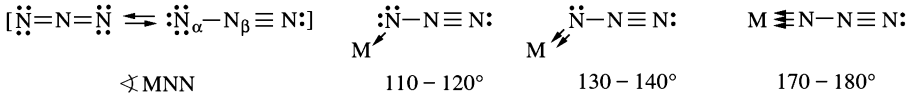


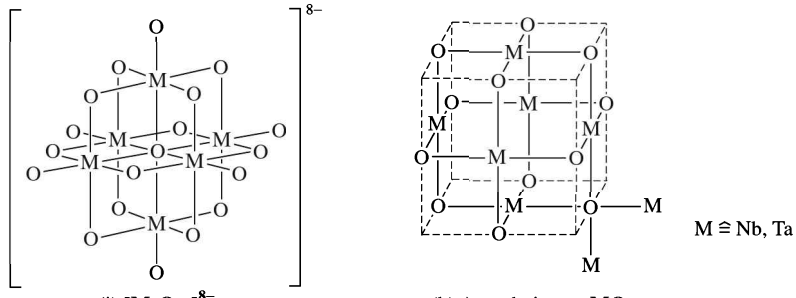
Abb. 26.10

Insgesamt soll die Azidkoordination dem d^n-konfigurierten Metallkation durch Wechselwirkung der α-N-Elektronenpaare eine $d^{10}s^2$- (Zwölfer-) Außenelektronenschale erbringen (späte Übergangsmetall-Kationen streben eine $d^{10}s^2p^6$- (Achtzehner-) Außenschale an; die Azidgruppen können natürlich auch durch Brückenbildung Elektronen liefern, vgl. $Cd(N_3)_3^-$). Die Beziehung »$12 = d^n + Z' \times 1 + Z'' \times 2 + Z''' \times 3$« ($Z'$, Z'', Z''' = Zahl der ein-, zwei-, dreifach wechselwirkenden N_3-Gruppen) ermöglicht hierbei Strukturvorhersagen. Und zwar sollten – in Übereinstimmung mit dem Experiment – die Zentren von d^0-$M(N_3)_5$ (M = Nb, Ta) zwei lineare und drei mittelstark gewinkelte MNN-Gruppen aufweisen ($3 \times 2 + 2 \times 3 = 12$), während d^0-$M(N_3)_4$ (M = Zr, Hf; $4 \times 3 = 12$) bzw. d^6-$Fe(N_3)_2$ ($6 + 2 \times 3 = 12$) vier bzw. zwei lineare und d^0-$M(N_3)_6^-$ (M = Ta, Nb; $6 \times 2 = 12$) bzw. d^0-$M(N_3)_6$ (M = Mo, W; $6 \times 2 = 12$) sechs mittelstark gewinkelte MNN-Gruppen enthalten.

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. S. 2088). Unter den Sauerstoffverbindungen des Niobiums und Tantals (Tab. 26.2) stellen die aus den Elementen bei hohen Temperaturen zugänglichen Pentaoxide M_2O_5 (d^0) weiße, wasserunlösliche, luftstabile, relativ reaktionsträge Feststoffe mit vergleichsweise komplexen Strukturen dar (man kennt insbesondere von Nb_2O_5 viele Modifikationen). Ta_2O_5 lässt sich hierbei durch die Transportreaktion $Ta_2O_5(f) + 6\,HCl(g) \rightleftharpoons 2\,TaOCl_3(g) + 3\,H_2O(g)$ im Temperaturgefälle 1000–600 °C reinigen (in analoger Weise kann die Reinigung der Oxide von V, Nb, Cr, Mo, W, Re in höheren Oxidationsstufen erfolgen).

Als saure Oxide werden Nb_2O_5 und Ta_2O_5 von Säuren nicht angegriffen. Eine Ausnahme bildet lediglich Fluorwasserstoff, der M_2O_5 unter Bildung von Fluorokomplexen löst (vgl. Darstellung von Nb, Ta). Basen reagieren demgegenüber unter drastischen Bedingungen mit M_2O_5. Die durch Zusammenschmelzen mit überschüssigen Alkalimetallhydroxiden oder -carbonaten erhaltenen Niobate(V) bzw. Tantalate(V) lösen sich in Wasser in Form der »Isopolyoxoanionen« $[M_6O_{19}]^{8-}$, die oberhalb der pH-Werte 7 (Nb) bzw. 10 (Ta) stabil sind (bei pH-Werten < 11 geht $Nb_6O_{19}^{8-}$ in $HNb_6O_{19}^{7-}$ und $H_2Nb_6O_{19}^{6-}$ über). Unterhalb von pH = 7 bzw. 10 fallen aus den Lösungen die wasserhaltigen Pentaoxide aus, bei sehr hohen pH-Werten existieren möglicherweise auch diskrete Niobat- und Tantalat-Ionen MO_4^{3-}. Aus den alkalischen Lösungen lassen sich Salze wie $K_8M_6O_{19} \cdot 16\,H_2O$ auskristallisieren, welche Ionen $[M_6O_{19}]^{8-}$ enthalten, die aus sechs kantenverknüpften MO_6-Oktaedern aufgebaut sind (Abb. 26.11i) (bezüglich eines Polyedermodells vgl. Abb. 27.12).



(i) $[M_6O_{19}]^{8-}$ (k) Ausschnitt aus **MO**

Abb. 26.11

Schmelzen aus Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 und $M^I{}_2O$ im Molverhältnis 1 : 1 sind anders als die oben beschriebenen Schmelzen praktisch wasserunlöslich. Nach ihrer Extraktion mit Wasser hinterbleiben »Niobate« M^INbO_3 bzw. »Tantalate« M^ITaO_3, die keine isolierten NbO_3^- bzw. TaO_3^--Ionen enthalten, sondern Doppeloxide mit Perowskit-Struktur ($CaTiO_3$) darstellen. In analoger Weise sind Niobate $M^{II}(NbO_3)_2$ und Tantalate $M^{II}(TaO_3)_2$ zweiwertiger Metalle M wie Fe oder Mn Doppeloxide. Die Lanthanoidniobate und -tantalate $LnNbO_4$ und $LnTaO_4$ enthalten demgegenüber isolierte MO_4^{3-}-Ionen. Die Metallate $LiNbO_3$ und $LiTaO_3$ sind attraktive Alternativen zu SiO_2 als Frequenzfilter (z. B. in der Holographie).

Die Pentaoxide Nb_2O_5 und Ta_2O_5 sind schwerer zu reduzieren als V_2O_5 und ergeben hierbei die in Tab. 26.2 ausgeführten, wasser- und säureunlöslichen Dioxide MO_2 (d^1), denen eine verzerrte Rutil-Struktur zukommt, in welcher Paare von M-Atomen jeweils näher benachbart sind (vgl. hierzu VO_2). Im Falle von Niobium existieren zwischen Nb_2O_5 und NbO_2 noch Phasen der Zusammensetzung $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ mit $n = 5$–8. Auch erhält man durch Einwirkung von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen auf M_2O_5 farbige, metallisch leitende »Niobium«- und »Tantalbronzen«.

Weitergehende Reduktion führt zu den Monoxiden MO (d^3) mit defekter NaCl-Struktur (vgl. S. 2088): gemäß Abb. 26.11k fehlen in der NaCl-Elementarwürfelzelle (M besetzt Ecken und Flächenmitten, O Kantenmitten und das Würfelzentrum) alle M-Atome an den Ecken sowie das O-Atom im Würfelzentrum, das heißt $Nb_{0.75}O_{0.75}$. Die verbleibenden M-Atome in den Flächenmitten bilden einen oktaedrischen M_6-Cluster mit MM-Bindungen, dessen Kanten durch Sauerstoff überspannt werden (vgl. hierzu Abb. 26.9g, M = Nb und wohl auch Ta, X = O); die M_6-Cluster sind ihrerseits über gemeinsamen Ecken zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, worin dann die O-Atome jeweils 4 Oktaederkanten überkappen und demgemäß quadratisch-planar von M koordiniert sind (Abb. 26.11k). In der Ausbildung von Clusterstrukturen bei niedrigwertigen Niobium- und Tantalhalogeniden bzw. -oxiden dokumentiert sich die hohe NbNb- bzw. TaTa-Bindungsenergie der Metalle Nb und Ta, die auch hohe Sublimationsenthalpien der Elemente zur Folge hat. Aufgrund der deutlich niedrigeren VV-Bindungsenergie in Vanadiummetall vermag VO noch ein NaCl-entsprechendes Ionengitter ohne VV-Bindungen auszubilden. Über O-Atome verbrückte Nb_6O_{12}-Einheiten bzw. Aggregate dieser Einheiten mit isolierten bzw. über gemeinsame Ecken verknüpften Nb_6-Cluster liegen auch niedrigwertigen Niobaten zugrunde, z. B. $Mg_3Nb_6O_{11}$ (diskrete Nb_6O_{12}-Einheiten mit Nb_6-Oktaeder), $K_2Al_2Nb_{11}O_{21}$ (diskrete $Nb_{11}O_{30}$-Einheiten mit Nb_{11}-Cluster aus zwei kondensierten Nb_6-Oktaedern), $BaNb_4O_6$ (Schichten mit zweidimensional kondensierten Nb_6-Oktaedern, die von O-Atomen umhüllt sind, [5]).

Sonstige Chalkogenverbindungen. Niobium und Tantal bilden eine große Anzahl von Sulfiden, Seleniden und Telluriden, z. B. MY_4 (Y = Se, Te; vgl. VS_4), MY_3 (Y = S, Se), MY_2 (Y = S, Se, Te; strukturverwandt mit MoS_2; CdI_2, $CdCl_2$), MY (Y = S, Se, Te; NiAs-Struktur).

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen gewinnbaren, sehr stabilen und hochschmelzenden Niobium- und Tantalnitriden MN (Smp. 2205/3095 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch M_4N_5, M_5N_6, $Ta^{III}{}_2N_3$ und $Ta^{V}{}_3N_5$ (rot; vgl. S. 747), -phosphiden MP (man kennt auch M_3P, M_2P, MP_2 und Arsenide, Antimonide, Bismutide; S. 861, 948), -carbiden MC (Smp. 3613/3985 °C; NaCl-Struktur; man kennt auch M_2C, Nb_3C_2, M_4C_3; S. 1021), -siliciden MSi_2 (Smp. 1950/2300 °C; man kennt auch Nb_7Si, M_3Si, Ta_2Si, M_5Si_3; S. 1068)) sowie -boriden MB_2 (Smp. 3000/3150 °C; man kennt auch Ta_2B, M_3B_2, M_4B_3, MB, M_3B; vgl. S. 1222) zählen die Nitride, Carbide, Boride zu den Hartstoffen (S. 1889), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide nicht stöchiometrische Einlagerungsverbindungen darstellen. Die Carbide NbC sowie TaC (bzw. Mischkristalle beider Carbide) werden wegen ihrer Zunderbeständigkeit anstelle von TiC in Schneidwerkzeugen, darüber hinaus – wie VC – in Keramiken als Kornwachstumsinhibitoren verwendet. NbB- sowie Ta_5Si_3-Elektroden sind sehr widerstandsfähig (z. B. Ta_5Si_3 für Brennstoffzellen). NbN besitzt als Supraleiter eine vergleichsweise hohe Sprungtemperatur von 16.8 K (Analoges gilt für Nb_7Si).

Außer Nb- und Ta-nitriden existieren aus Li_3N, $M^{I}NH_2$, $M^{II}{}_2N$, $M^{III}{}_3N_2$ und Nb, Ta bzw. Nb-, Ta-Verbindungen zugängliche Nitridometallate $[M^{V}N_4]^{7-}$ (farblos bis hellgelb; isolierte MN_4-Tetraeder in Li_7MN_4, $Li_3Sr_2MN_4$, $Li_3Ba_2MN_4$), $[Nb^{V}{}_2N_7]^{11-}$ (orangefarben; Nb_2N_7-Einheiten aus zwei NbN_4-Tetraedern mit gemeinsamem N-Atom in $Ba_{16}(NbN_4)_3(Nb_2N_7)$), $[M^{V}N_3]^{4-}$ (farblos bis gelb; über gemeinsame N-Atome zu Ketten verknüpfte MN_4-Tetraeder in Li_4TaN_3, Sr_2MN_3, Ba_2MN_3), $[M^{V}N_2]^{-}$ (gelb; Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $NaMN_2$; Raumnetze aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in KMN_2, $RbMN_2$, $CsMN_2$, (vgl. SiO_2)), $[M^{IV}N_2]^{2-}$ (Schichten aus kantenverknüpften MN_6-Oktaedern in $CaTaN_2$), $[M^{III}N_2]^{3-}$ (grau; Schichten aus kantenverknüpften trigonalen MN_6-Prismen, verknüpft durch oktaedrisch von N koordinierten Sc^{3+}-Ionen in $ScTaN_2$). Näheres Kap. XXXII.

Niobium und Tantal bilden darüber hinaus Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (vgl. z. B. $M(N_3)_5$, $M(N_3)_6^-$; S. 1354) und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu nächstes Unterkapitel).

2.2.5 Organische Verbindungen des Niobiums und Tantals

Beispiele für organische Nb- und Ta-Verbindungen sind u. a.: »Pentamethylniobium« und -tantal MMe_5 (M = Nb; sehr instabil; M = Ta: explosiv; stabiler sind die Addukte MMe_5(diphos) mit diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$). Sie sind anders als trigonal-bipyramidal strukturiertes $SbMe_5$ und $BiMe_5$ quadratisch-pyramidal gebaut (C_{4v}-Molekülsymmetrie mit Abständen TaC_{ax}/TaC_{ba} = 2.18/2.11 Å). Auch die Komplexe $[MMe_6]^-$ (M = V, Nb, Ta; trigonal-prismatisch) weisen andere Strukturen als die verwandten Komplexe $[M'Me_6]^-$ (M' = As, Sb, Bi; oktaedrisch) auf. Als weitere Nb- und Ta-organische Verbindungen seien genannt: »Cyclopentadienylmetalle« wie MCp_4 (zwei C_5H_5-Ringe η^5-, zwei η^1-gebunden), $(\eta^5\text{-Cp})_2MX_3$, $(\eta^5\text{-Cp})_2MX_2$ (X jeweils Cl, Br), $NbCp_2$ = $[(\eta^5\text{-}C_5H_5)(\eta^5\text{-}C_5H_4)NbH]_2$ und $(\eta^5\text{-Cp})_2MeTa{=}CH_2$, ferner »Carbonylmetallate« $[M(CO)_6]^-$, $[M(CO)_5]^{3-}$ und »Cyanoverbindungen« (s. oben). Näheres S. 2108, 2189, 2208.

Literatur zu Kapitel XXVI

Das Vanadium

[1] **Das Element Vanadium**

R. J. H. Clark: »Vanadium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 491–551; Compr. Coord. Chem. I/II; »Vanadium« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Vanadium and Vanadium Compounds«, **A27** (1995); Gmelin: »Vanadium«, Syst.-Nr. **48**; R. J. H. Clark: »The Chemistry of Titanium and Vanadium«, Elsevier, New York 1968. Vgl. auch Anm. [2,3].

[2] **Verbindungen des Vanadiums**

M. T. Pope, B. W. Dale: »Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates«, Quart. Rev. **22** (1968) 527–548; J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler: »Thermochemistry and Oxidation Potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum«, Chem. Rev. **71** (1971) 127–137; K. F. Jahr, J. Fuchs: »Neue Wege und Ergebnisse der Polysäureforschung«, Angew. Chem. **78** (1966) 725–735; Int. Ed. **5** (1966) 689; D. L. Kepert: »Isopolyanions and Heteropolyanions«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; P. Hagenmuller: »Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; A. Müller: »Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Zügen«, Angew. Chem. **103** (1991) 56–70; Int. Ed. **30** (1991) 34; R. Colton, J. H. Canterford: »Vanadium« in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley 1969, S. 107 – 160; M. I. Khan, J. Zubieta: »Oxovanadium and Oxomolybdenum Clusters Incorporating Oxygen-Donor Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–150; T. Hirao (Hrsg.): »Aspects of vanadium science and biological chemistry of vanadium«, Coord. Chem. Rev. **237** (2003) 1–286; M. Sokolov, V. P. Fedin: »Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 925–944.

[3] **Organische Verbindungen des Vanadiums**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Vanadium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Vanadiumverbindungen«, **13/7** (1975).

Das Niobium und Tantal

[4] **Die Elemente Niobium und Tantal**

D. Brown: »The Chemistry of Niobium and Tantalum«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 553–622; Compr. Coord. Chem. I/II: »Niobium«, »Tantalum« (vgl. Vorwort); L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Postel, J. G. Riess: »Niobium and Tantalum«, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 585–697; Ullmann: »Niobium and Niobium Compounds«, **A17** (1991) 251–264; »Tantalum and Tantalum Compounds«, **A26** (1994); Gmelin: »Niobium«, Syst.-Nr. **49**; »Tantalum«, Syst.-Nr. **50**; A. G. Quarrell: »Niobium, Tantalum, Molybdenum, and Tungsten«, Elsevier, New York 1961; N. Prokupuk, D. F. Shriver: »The Octahedral M_6Y_8- and M_6Y_{12}-Clusters of Group 6 and 5 Transition Metals«, Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 1–50. Vgl. auch Anm. [5,6].

[5] **Verbindungen des Niobiums und Tantals**

J. H. Canterford, R. Colton: »Niobium and Tantal« in »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, 145–205; M. T. Pope, B. W. Dale: »Isopoly-vanadates, -niobates, and -tantalates«, Quart. Rev. **22** (1968) 527–548; J. O. Hill, I. G. Worsley, L. G. Hepler: »Thermochemistry and Oxidation Potentials of Vanadium, Niobium, and Tantalum«, Chem. Rev. **71** (1971) 127–137; F. Fairbrother: »The Chemistry of Niobium and Tantalum«, Elsevier, New York 1967; »The Halides of Niobium and Tantalum«, in V. Gutman: »Halogen Chemistry« **3** (1967) 123–178 (Acad. Press, London); D. A. Miller, R. D. Boreman: »The Chemistry of d^1-Complexes of Niobium, Tantalum, Zirconium, and Hafnium«, Coord. Chem. Rev. **9** (1972) 107–143; D. L. Kepert: »Isopolyanions and Heteropolyanions«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; J. Köhler, G. Svensson, A. Simon: »Reduzierte Oxoniobate mit Metallclustern«, Angew. Chem. **104** (1992) 1463–1483. Int. Ed. **3** (1992) 1437; M. Sokolov, V. P. Fedin: »Chalcogenide clusters of vanadium, niobium and tantalum«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 925–944.

[6] **Organische Verbindungen des Niobiums und Tantals**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Niobium, Tantalum« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Niobium- und Tantalverbindungen«, **13/7** (1975).

Kapitel XXVII

Die Chromgruppe

Zur Chromgruppe (VI. Nebengruppe bzw. 6. Gruppe des Periodensystems) gehören die Elemente Chrom (Cr), Molybdän (Mo), Wolfram (W) und Seaborgium (Sg, Eka-Wolfram, Element 106). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Cr), auf S. 1867 (Mo, W) und im Kap. XXXVII behandelt.

Wie bei den vorausgehenden Nebengruppen (vgl. S. 1793 und S. 1819) sind sich auch hier aus den dort schon erörterten Gründen (praktisch gleiche Atom- und Ionenradien von Mo und W infolge der Lanthanoid-Kontraktion, S. 2026) die beiden schwereren Glieder (Molybdän und Wolfram) hinsichtlich ihres Vorkommens, ihrer Häufigkeit, ihrer Metallurgie und ihrer Eigenschaften sehr ähnlich, während das leichte Glied (Chrom) in seinem Verhalten etwas stärker von den beiden höheren Homologen abweicht (vgl. S. 1870).

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle der Chromgruppe mit $1.2 \cdot 10^{-2}$ (Cr), $1.4 \cdot 10^{-4}$ (Mo) und $6.4 \cdot 10^{-4}$ (W) beteiligt, entsprechend einem Massenverhältnis von rund 100 : 1 : 1.

1 Das Chrom

1.1 Das Element Chrom

Geschichtliches. Im Rotbleierz wurde das Chrom im Jahre 1797 von dem französischen Chemiker Louis Nicolas Vauquelin entdeckt. Er erzeugte 1798 durch Reduktion eines aus dem Erz zunächst gewonnenen Chromoxids mit Kohlenstoff erstmals (mit C verunreinigtes) elementares Chrom. Reines Chrom wurde von Hans Goldschmidt 1894 aluminothermisch gewonnen. Der Name Chrom leitet sich von der für das Element charakteristischen Vielfalt der Farben seiner Verbindungen ab: chroma (griech.) = Farbe.

Physiologisches. Chrom bzw. dessen Verbindungen sind für den Menschen, der etwa 0.03 mg pro kg enthält, essentiell (täglicher Bedarf: 0.05–0.5 mg Cr). Sie haben für ihn und Säugetiere, zusammen mit dem Insulin, Bedeutung für den Glucoseabbau im Blut. Von toxikologischer Bedeutung sind nur die Chrom(VI)-Verbindungen (CrO_3, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$), die – auf die Haut oder Schleimhäute gebracht – zu schlecht heilenden Geschwüren und – oral aufgenommen – zu Magen-/Darmentzündungen, Durchfall, Kollaps, Leber- und Nierenschäden führen. Chrommetall sowie Chrom(III)-Verbindungen sind demgegenüber weder hautreizend noch mutagen oder cancerogen.

Vorkommen

Chrom kommt in der »Lithosphäre« nur gebunden, und zwar hauptsächlich als »Chromeisenstein« (»Chromit«) $FeCr_2O_4$ (Fe^{2+} meist teilweise durch Mg^{2+} ersetzt, Cr^{3+} durch Al^{3+} und Fe^{3+}; vgl. S. 1358), seltener als »Rotbleierz« (»Krokoit«) $PbCrO_4$ (S. 1160) und Chromocker Cr_2O_3 (S. 1858) vor. Die Hauptfundorte sind Südafrika, die Philippinen und Kleinasien. Bezüglich Chrom in der »Biosphäre« vgl. Physiologisches.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Chrom besteht aus den Isotopen $^{50}_{24}Cr$ (4.35 %), $^{52}_{24}Cr$ (83.79 %), $^{53}_{24}Cr$ (9.50 %, für NMR) und $^{54}_{24}Cr$ (2.36 %). Das künstliche Nuklid $^{51}_{24}Cr$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 27.8$ Tage) wird als Tracer und in der Medizin genutzt.

Darstellung

Rohstoffe. Zur Gewinnung von Chrom und Chromverbindungen (insbesondere Chromate, Chromoxide) geht man ausschließlich von Chromeisenstein (Chromit) $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$, einem schwarzen Spinell aus. Er enthält als Nebenbestandteile gemäß der Formulierung $(Fe^{II},Mg)(Cr^{III},Al^{III},Fe^{III})_2O_4$ außer Eisen und Chrom vor allem Magnesium und Aluminium, ferner kleine Mengen Calcium, Silicium sowie (gegebenenfalls) Vanadium und wird hauptsächlich in Südafrika (ca. 75 %) und Simbawe-Rhodesien (ca. 20 %), aber auch in Albanien, Brasilien, Finnland, Indien, Iran, Madagaskar, Philippinen, Türkei und Russland gefördert (Weltjahresproduktion: Zig Megatonnenmaßstab). Etwa drei Viertel der Förderung dienen zur Herstellung von Ferrochrom (s. unten), je ein Achtel zur Erzeugung von Feuerfestprodukten (s. dort) und von metallischem Chrom sowie anderen Chromverbindungen.

Die technische Darstellung von »metallischem Chrom« erfolgt sowohl auf chemischem Wege aus Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 als auch auf elektrochemischem Wege aus Chrom(III)- bzw. Chrom(VI)-Salzlösungen.

Herstellung von Chrom auf chemischem Wege. Zur Gewinnung des für die chemische Darstellung von Chrom benötigten Chrom(III)-oxids aus Chromeisenstein muss Eisen abgetrennt werden. Hierzu führt man das enthaltene Eisen(II)-oxid durch Oxidation mit Sauerstoff in wasserunlösliches Eisen(III)-oxid, das Chrom(III)-oxid zugleich auf dem Wege über wasserlösliches Chromat(VI) Na_2CrO_4 in Dichromat(VI) $Na_2Cr_2O_7$ über, schematisch:

$$Cr_2O_3 + 1\tfrac{1}{2}\,O_2 \xrightarrow[-\,2\,CO_2]{+\,2\,Na_2CO_3} 2\,Na_2CrO_4 \xrightarrow[-\,Na_2SO_4]{+\,H_2SO_4} Na_2Cr_2O_7 + H_2O. \qquad (27.1)$$

Gewonnenes Dichromat wird dann durch Koks, Schwefel oder Ammoniumchlorid zu Dichromtrioxid und letzteres anschließend mit Aluminium oder Kohlenstoff zu Chrom reduziert:

$$Cr_2O_3 + 2\,Al \longrightarrow 2\,Cr + Al_2O_3 + 536\,kJ; \quad 809\,kJ + Cr_2O_3 + 3\,C \longrightarrow 2\,Cr + 3\,CO. \qquad (27.2)$$

Zur Gewinnung von Ferrochrom, einer Chromeisenlegierung, reduziert man direkt Chromeisenstein mit Koks.

Herstellung von Dichromat aus Chromeisenstein. In der Technik werden 100 Teile feingemahlener Chromeisenstein $Fe^{II}Cr^{III}_2O_4$ (FeO-/Cr_2O_3-/MgO-/Fe_2O_3-/Al_2O_3-/SiO_2-Gehalte meist 8–22/40–55/9–15/3–8/9–16/2–6 %) mit 60–75 Teilen fein gemahlener Soda sowie 50–200 Teilen eines Magerungsmittels (meist Fe_2O_3) gut gemischt und unter reichlicher Luftzufuhr in Drehrohr- oder Ringherdöfen auf 1000–1100 °C erhitzt[1]:

$$4\,FeCr_2O_4 + 8\,Na_2CO_3 + 7\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe_2O_3 + 8\,Na_2CrO_4 + 8\,CO_2.$$

Der Fe_2O_3-Zuschlag verhindert das Zusammenschmelzen von Soda und Natriumchromat (Smp. 792 °C) und hält auf diese Weise die Masse porös, sodass die Luft ungehindert als Oxidationsmittel hinzutreten kann. Das entstehende, in Naßrohr-Mühlen gemahlene Röstgut wird mit Wasser ausgelaugt, wobei nur Natriumchromat Na_2CrO_4 (gegebenenfalls etwas Natriumvanadat) in Lösung gehen, während Al, Si, V (Hauptmenge), Fe und Mg als Natriumaluminat, -silicat, -vanadat, Fe_2O_3 und $Mg(OH)_2$ zurückbleiben und mit Dreh- oder Bandfiltern abgetrennt

[1] Heizmaterialien sind Schweröl, Erdgas oder Braunkohlenstaub. Die Aufschlussmischung ($FeCr_2O_4$, Na_2CO_3) und die Heizgase (überschüssige Luft, Brennstoffe) werden im Gegenstrom geführt. Die Verweilzeit der Aufschlussmischung beträgt im Ofen rund 4 Stunden. Die austretenden Gase enthalten bis zu 10 % der Aufschlussmischung als Staub, der durch elektrostatische Gasreinigung zurückgehalten wird.

werden[2]. Die filtrierte Lösung mit ca. 500 g Na_2CrO_4 pro Liter wird zwecks Bildung des chromreicheren Natriumdichromats $Na_2Cr_2O_7$ noch heiß mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt (bis zum pH-Wert 3; vgl. (27.1)) und anschließend teilweise eingedampft. Hierbei fällt praktisch alles gebildete Natriumsulfat aus[3]. Nach weiterem Konzentrieren der Lösung auf ca. 1600 g $Na_2Cr_2O_7$ pro Liter kristallisiert beim Erkalten Natriumdichromat als Dihydrat $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ je nach Schnelligkeit der Abkühlung in feinen orangeroten Nadeln oder in großen Kristallen aus. Es stellt das wichtigste Chromat dar, das in andere technisch wichtige Chromverbindungen überführt wird, u. a. in das zur Gewinnung von metallischem Chrom wichtige Chrom(III)-oxid Cr_2O_3.

Herstellung von Chrom(III)-oxid aus Dichromat. Die Reduktion von $Na_2Cr_2O_7$ zu Cr_2O_3 kann durch Erhitzen des Dichromats mit Kohlenstoff (in Form organischer Stoffe, Holzkohle), Schwefel oder Ammoniumchlorid bei 800–1000 °C erfolgen:

$$2\,Na_2Cr_2O_7 + 3\,C \longrightarrow 2\,Cr_2O_3 + 2\,Na_2CO_3 + CO_2,$$
$$Na_2Cr_2O_7 + S \longrightarrow Cr_2O_3 + Na_2SO_4,$$
$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,NH_4Cl \longrightarrow Cr_2O_3 + 2\,NaCl + 4\,H_2O + N_2.$$

Das nach letzterem Verfahren gewonnene Dichromtrioxid ist – anders als das nach der ersten bzw. zweiten Methode gewonnene Produkt – schwefelarm und wird (da für Anwendungen meist schwefelarmes Chrom benötigt wird) bevorzugt zur Chrom-Darstellung eingesetzt.

Reduktion von Chrom(III)-oxid zu Chrom. Zur Erzeugung von Chrom durch Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminium gemäß (27.2) (»aluminothermischer Prozess«, »Thermitverfahren«) zündet man ein Gemisch aus Dichromtrioxid, Aluminiumgrieß, gebranntem Kalk (zur Schlackenbildung) und Oxidationsmitteln wie $K_2Cr_2O_7$, CrO_3, $KClO_4$, BaO_2 (zur Gewinnung zusätzlicher, zum Schmelzen von Chrom benötigter Wärme) in Behältern, die mit feuerfestem Material ausgekleidet sind. Die Reaktion ist nach ca. 10 Minuten beendet. Während des Abkühlens der Reaktionsprodukte trennt sich die spezifisch leichtere Schlacke von spezifisch schwererem, 97–99 %-igem, flüssigem Chrommetall (Hauptverunreinigungen: Si, Al, Fe), das nach Erstarren als Block entnommen wird (ein aluminothermischer Ansatz von 1560 kg Cr_2O_3, 662 kg Al, 25 kg CaO, 340 kg $K_2Cr_2O_7$ liefert ca. 1060 kg Cr, des weiteren 1450 kg Schlacke für feuerfeste Steine oder Schleifmittel).

Schwieriger als die Reduktion von Cr_2O_3 mit Aluminium gestaltet sich die Reduktion mit Kohlenstoff, da bei der erforderlichen hohen Temperatur der stark endothermen Reaktion (27.2) Carbide gebildet werden. Ein vergleichsweise kohlenstoffarmes Chrom erhält man beim 4–5 tägigen Erhitzen von Briketts aus Chrom(III)-oxid und der berechneten Menge Kohlenstoff im rohrförmigen Vakuumofen auf 1275–1400 °C (Graphitabheizelemente) bei Drücken von 0.3 mbar (»Simplex-Prozess«). Das gemäß (27.2) gebildete Kohlenoxid wird hierbei abgepumpt.

Herstellung von Ferrochrom. Das zur Herstellung chromhaltiger, nicht rostender Spezialstähle dienende Chrom wird nicht als solches, sondern als Ferrochrom mit ca. 60 % Cr zugesetzt. Letzteres erhält man durch Erhitzen von Briketts oder Pellets aus $FeCr_2O_4$, Koks und Quarz im elektrischen Ofen auf 1600–1700 °C. Das hierbei neben Gichtgas (CO) zunächst gebildete Chromeisencarbid $(Fe,Cr)C_x$ (»Ferrochrom carbure«; x ca. 0.4) muss noch im Sauerstoffkonverter (vgl. Eisendarstellung) durch Einblasen von O_2 in das flüssige Carbid entkohlt werden (»Ferrochromsuraffine«).

---

[2] Der Rückstand wird entweder – nach Trocknung – der Aufschlussmischung als Magerungsmittel wieder zugeführt oder zur Abtrennung von restlichem Chromit mit Reduktionsmitteln wie $FeSO_4$ oder SO_2 behandelt.

[3] $Na_2Cr_2O_7$ bildet sich auch durch Einpressen von CO_2 in die Na_2CrO_4-Lösung bei 7–15 bar: $2\,Na_2CrO_4 + 2\,CO_2 + H_2O \rightleftharpoons Na_2Cr_2O_7 + 2\,NaHCO_3$. Das ausfallende $NaHCO_3$ kann durch Calcinieren oder durch NaOH-Zusatz in Soda verwandelt werden, die in den Aufschluss zurückgeführt wird.

Herstellung von Chrom auf elektrochemischem Wege. Die zur Gewinnung von kompaktem Chrom auf elektrolytischem Wege benötigten Chrom(III)-Salzlösungen erhält man durch Auflösen von Chrom(III)-oxid (s. oben) oder – vorteilhafter – von Ferrochrom (s. oben) in Schwefelsäure. In letzterem Falle wird das neben Cr^{3+} gebildete Fe^{2+} durch Zusatz von Ammoniumsulfat zur Lösung als – in der Kälte auskristallisierendes – Ammoniumeisensulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (s. dort) abgetrennt. Anschließend kristallisiert man den Chromalaun $NH_4Cr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ aus, löst ihn wieder auf und scheidet aus der Lösung elektrochemisch Elektrolytchrom ab (Diaphragmazelle, Edelstahlkathode). Es muss durch einen Entgasungsprozess noch von »eingelagertem« Wasserstoff befreit werden.

Zur elektrochemischen Erzeugung von Chromüberzügen (z. B. auf Stahl) taucht man den betreffenden – meist vorher elektrolytisch vernickelten – Gegenstand als Kathode in eine schwefelsaure Lösung von Chrom(VI)-säure ein (sollte ca. 300 g CrO_3 pro Liter enthalten):

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 12\,e^- \longrightarrow 2\,Cr + 7\,H_2O.$$

Die auf diese Weise »galvanisch verchromten« Gegenstände sind wesentlich widerstandsfähiger gegen Luft und mechanische Beanspruchungen als vernickelte und zeigen einen schönen bläulichen, jedoch etwas kalt wirkenden Metallglanz.

Reinigung von Chrom. Die Reinigung von Chrom erfolgt nach dem Verfahren von van Arkel und de Boer (S. 1657) auf dem Wege über Chrom(II)-iodid CrI_2 (Bildung bei 900 °C, Zerfall bei 1000–1300 °C).

Physikalische Eigenschaften

Chrom (α-Cr: kubisch-raumzentriert; β-Cr: hexagonal-dichtest) ist ein silberglänzendes, im reinen Zustande zähes, dehn- und schmiedbares, bei Verunreinigung mit H oder O hartes, sprödes Metall der Dichte 7.14 g cm^{-3}, das bei 1903 °C schmilzt und bei etwa 2640 °C siedet. Bezüglich weiterer Kenndaten vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Chrom oxidiert sich bei gewöhnlichen Temperaturen weder an der Luft noch unter Wasser. Deshalb werden vielfach andere Metalle durch Überziehen mit einer dünnen (0.3 µm) starken Chromschicht (»Verchromen«) vor der Oxidation geschützt (s. oben). Bei erhöhten Temperaturen reagiert Chrom mit den meisten Nichtmetallen, so mit Chlor ($\longrightarrow CrCl_3$), Sauerstoff ($\longrightarrow Cr_2O_3$), Schwefel ($\longrightarrow$ Sulfide wie CrS), Stickstoff ($\longrightarrow$ Nitride wie CrN), Kohlenstoff ($\longrightarrow$ Carbide wie CrC), Silicium ($\longrightarrow$ Silicide wie CrSi), Bor ($\longrightarrow$ Boride wie CrB).

Das Verhalten des Chroms gegen Säuren hängt von seiner Vorbehandlung ab. Taucht man Chrom in starke Oxidationsmittel wie Salpetersäure oder Chromsäure oder macht man das Metall in einer wässerigen Lösung zur Anode, so löst es sich nach dem Herausnehmen nicht in verdünnten Säuren auf. Sein Normalpotential beträgt in diesem »passiven« Zustand +1.33 V, entsprechend einer Stellung in der Spannungsreihe zwischen den edlen Metallen Quecksilber (+0.86 V) und Gold (+1.50 V). Macht man das passive Chrom aber zur Kathode oder taucht man es in eine reduzierende Lösung, so löst sich das so behandelte Chrom in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung auf, da es in diesem »aktiven« Zustand (in welchem es z. B. Cu, Sn und Ni aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze zu verdrängen vermag) ein Normalpotential von nur −0.74 V besitzt, entsprechend einer Stellung in der Spannungsreihe zwischen den unedlen Metallen Zink (−0.76 V) und Eisen (−0.44 V).

Man erklärt diese Erscheinung in Analogie zum Aluminium (S. 1333) durch die Annahme einer äußerst dünnen, zusammenhängenden Chrom(III)-oxid-Schutzhaut auf dem passiven Metall, welche bei der chemischen oder anodischen Oxidation gebildet und bei der chemischen oder kathodischen Reduktion wieder entfernt wird, entsprechend einem Potential E° von +1.33 V für

das passive (Vorgang Cr(III) ⟶ Cr(VI) + e^-) und von −0.74 V für das aktive Metall (Vorgang Cr ⟶ Cr(III) + 3 e^-). Unter bestimmten Bedingungen (Gegenwart katalytisch wirkender dritter Substanzen) kann die Schutzschicht periodisch gebildet und zerstört werden. Dann beobachtet man in verdünnten Säuren eine rhythmische – d. h. abwechselnd zu- und abnehmende – Wasserstoffentwicklung.

Verwendung, Legierungen

Chrom (Jahresweltproduktion: einige zig Kilotonnen) ist ein wichtiger Legierungsbestandteil z. B. in Form des Ferrochroms (wichtigstes Legierungselement für die Herstellung nichtrostender und hitzebeständiger Stähle) oder in Form von eisenfreien, hitzebeständigen Chrom-Nickel- und Chrom-Cobalt-Legierungen. Metallisches Chrom dient in geringem Umfange zur Herstellung von Turbinenschaufeln und von Metallkeramiken (»Cermets«, z. B. aus 77 % Cr und 23 % Al_2O_3). Bezüglich des »Verchromens« s. oben. Vgl. auch Interstitielle Verbindungen (S. 308).

Chrom in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Chrom hauptsächlich mit den Oxidationsstufen +II, +III und VI auf (z. B. $CrCl_2$, $CrCl_3$, Cr_2O_3, CrO_3, CrO_2Cl_2), doch existieren auch Verbindungen mit den Oxidationsstufen +IV und +V (z. B. $CrCl_4$, CrO_2, CrF_5) sowie +I, 0, −I und −II (z. B. $Cr(CNR)_6^+$, $Cr(PF_3)_6$, $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$, $Cr(CO)_5^{2-}$). Die wichtigsten Verbindungen neben den Chrom(III)-Verbindungen sind die von sechswertigem Chrom abgeleiteten Chromate und Dichromate, welche in ihrer Zusammensetzung den Sulfaten und Disulfaten der VI. Hauptgruppe entsprechen und auch in der Natur vorkommen (Rotbleierz). In der niedrigen zweiwertigen Stufe besitzt das Chrom rein basischen Charakter (Kationenbildung) und starke Reduktionskraft, in der hohen sechswertigen Stufe ist es rein sauer und von großem Oxidationsvermögen; die mittlere, besonders stabile dreiwertige Oxidationsstufe ist sowohl hinsichtlich ihres Säure-Base- wie ihres Redox-Verhaltens amphoter.

Die Verbindungen des dreiwertigen Chroms Cr^{3+} sind sehr beständig gegen Oxidation und Reduktion in saurer wässriger Lösung, sodass die Chromate(VI) bei ihrer Oxidationswirkung und die Chrom(II)-Salze wie auch das elementare Chrom bei ihrer Reduktionswirkung in Chrom(III)-Verbindungen übergehen. In alkalischer Lösung ist die Oxidationswirkung der Chromate viel geringer, die Reduktionswirkung des elementaren Chroms viel höher. Dieser Sachverhalt lässt sich den nachfolgend wiedergebenen Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Chroms bei pH = 0 und 14 entnehmen (vgl. Anh. V), wonach die Tendenz zur Komproportionierung von Cr(VI) und Cr(0) unter Bildung von Chrom(III) im sauren Milieu größer, im alkalischen Milieu kleiner ist, und Cr(III) keinerlei Neigung zur Disproportionierung in irgendeine höhere und tiefere Oxidationsstufe aufweist (s. Abb. 27.1).

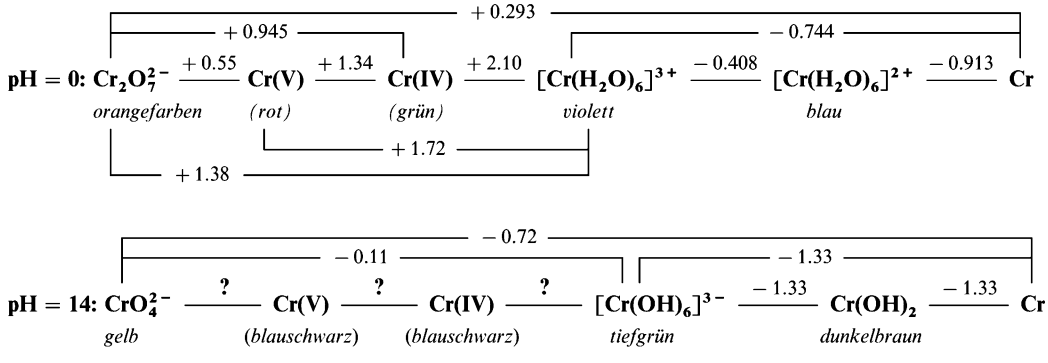


Abb. 27.1

In der Übergangsreihe Ti^{3+}, V^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+} sind die beiden vor Cr^{3+} stehenden Ionen Reduktionsmittel, die drei nach Cr^{3+} folgenden Ionen Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramme bei den betreffenden Elementen), da Ti^{3+} und V^{3+} durch Abgabe von Elektronen eine Edelgasschale (Ar) zu erreichen suchen, während Mn^{3+}, Fe^{3+} und Co^{3+} durch Aufnahme von Elektronen ihre – bereits stärker an den Atomrumpf gebundene – 3d-Schale aufzufüllen bestrebt sind (vgl. hierzu S. 1870).

In saurer Lösung stellt Chrom(VI) hinsichtlich Cr(III) ein starkes Oxidationsmittel dar (zum Vergleich: E° für SO_4^{2-}/SO_2 bzw. $SeO_4^{2-}/H_2SeO_3 = +0.158$ bzw. +1.15 V für pH = 0), während Cr(III) in alkalischer Lösung hinsichtlich Cr(VI) eher schwach reduzierende Eigenschaften aufweist (zum Vergleich SO_4^{2-}/SO_3^{2-} bzw. $SeO_4^{2-}/SeO_3^{2-} = -0.936$ bzw. +0.03 V bei pH = 14).

Von einer Chemie des Chroms(V) und des Chroms(IV) in wässeriger Lösung kann man wegen der leichten Disproportionierung von Cr(V) bzw. Cr(IV) zu Cr(III) und Cr(VI) nicht sprechen. Demgegenüber ist Chrom(II) in saurer Lösung disproportionierungsstabil (vgl. Potentialdiagramm), wird allerdings durch Luftsauerstoff zu Cr(III) oxidiert (E° für $O_2/H_2O = +1.229$ V).

Die vorherrschende Koordinationszahl von Chrom(VI) ist vier (tetraedrisch in $Cr^{VI}O_3$, $Cr^{VI}O_4^{2-}$, $Cr^{VI}O_2Cl_2$), von Chrom(III) sechs (oktaedrisch in $[Cr^{III}(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr^{III}(acac)_3]$; pentagonal-pyramidal in $[Cr^{VI}O(O_2)_2(py)]$ und von Chrom(II) sechs, fünf, vier (low-spin: oktaedrisch in $[Cr^{II}(CN)_6]^{4-}$; high-spin: verzerrt-oktaedrisch in $[Cr^{II}(en)_3]^{2+}$, quadratisch-pyramidal in $[Cr^{II}(NH_3)_4(H_2O)]^{2+}$, planar in $[Cr^{II}(S_2C_2H_4)_2]^{2-}$). Man kennt aber auch Verbindungen des sechswertigen Chroms mit den Koordinationszahlen sechs und sieben (oktaedrisch in $[Cr^{VI}O_2F_4]^{2-}$, pentagonal-bipyramidal in $[CrO(O_2)_2(bipy)]$ und des dreiwertigen Chroms mit den Koordinationszahlen drei, vier und fünf (trigonal-planar in $[Cr^{III}(N\mathit{i}Pr_2)_3]$, tetraedrisch in $[Cr^{III}Cl_4]^-$, trigonal-bipyramidal in $[Cr^{III}Cl_3(NMe_3)_2]$). Chrom(IV,V) betätigt die Koordinationszahlen vier bis acht (tetraedrisch in $Cr^{IV}Cl_4$, $Cr^{V}O_4^{3-}$; quadratisch-pyramidal in $[Cr^{V}OCl_4]^-$, trigonal-bipyramidal in $Cr^{V}F_5$; oktaedrisch in $[Cr^{IV}F_6]^{2-}$, $[Cr^{V}OCl_5]^{2-}$; pentagonal-bipyramidal in $[Cr^{IV}(O_2)_2(NH_3)_3]$; dodekaedrisch in $[Cr^{IV}H_4(diphos)_2]$, $[Cr^{V}(O_2)_4]^{3-}$), Chrom(I,0,−I) die Koordinationszahl sechs (oktaedrisch in $[Cr^{I}(CNR)_6]^+$, $[Cr^{0}(bipy)_3]$, $[Cr^{I-}{}_2(CO)_{10}]^{2-}$). Die 5-fach koordinierten Cr(−II)-, 6-fach koordinierten Cr(0)- und 7-fach koordinierten Cr(II)-Komplexverbindungen besitzen die Elektronenfiguration des Kryptons.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Chromionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Chromgruppe S. 1544f und S. 1870.

1.2 Verbindungen des Chroms

1.2.1 Chrom(VI)-Verbindungen (d^0)

Im sechswertigen Zustand bildet Chrom mit Halogenen keine Verbindungen, mit Chalkogenen nur Oxochromate(VI) wie M_2CrO_4, $M_2Cr_2O_7$ und – davon abgeleitet – Chrom(VI)-oxid CrO_3, Chrom(VI)-halogenidoxide wie $CrOF_4$, CrO_2Cl_2 (Tab. 27.1) und einige Derivate, ferner Peroxochromate(VI) wie $CrO(O_2)_2$, $MHCrO_2(O_2)_2$ sowie mit Pentelen nur Nitridochromate(VI) wie M_6CrN_4 und Iminochromate(VI) $M_2Cr(NR)_4$, aber kein hiervon abgeleitetes Chrom(VI)-nitrid CrN_2.

Chromate(VI). Darstellung. Die technische Gewinnung von Chromaten CrO_4^{2-} und Dichromaten $Cr_2O_7^{2-}$ erfolgt durch oxidierenden Aufschuss des Chromeisensteins $FeCr_2O_4$ mit Soda und Luft, wobei auf dem Wege über »Natriumchromat« Na_2CrO_4 hygroskopisches »Natriumdichromat« $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ erhalten wird (Näheres S. 1846). Durch Umsetzung mit Kaliumchlorid kann es in nicht-hygroskopisches »Kaliumdichromat« $K_2Cr_2O_7$, durch Reaktion mit Ammoniumchlorid in »Ammoniumdichromat« $(NH_4)_2Cr_2O_7$ umgewandelt werden:

$$Na_2Cr_2O_7 + 2\,KCl \quad \text{bzw.} \quad 2\,NH_4Cl \longrightarrow 2\,NaCl + K_2Cr_2O_7 \quad \text{bzw.} \quad (NH_4)_2Cr_2O_7.$$

Große technische Bedeutung hat auch die Regenerierung von Chromat aus den in den Farbstoff-Fabriken anfallenden schwefelsauren Chrom(III)-sulfat-Lösungen. Sie erfolgt ausschließlich auf elektrolytischem Wege durch anodische Oxidation:

$$2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- . \qquad (27.3)$$

Man verwendet Blei-Elektroden: Kathoden- und Anodenraum sind durch ein Diaphragma voneinander getrennt. Im Kathodenraum erfolgt bei der Chromsäure-Regenerierung eine Wasserstoffentwicklung, also Abnahme der Säure-Konzentration ($6\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 3\,H_2$), im Anodenraum dagegen gemäß (27.3) eine Zunahme der Wasserstoffionen-Konzentration. Daher verfährt man in der Praxis so, dass man jeweils nur die säurereiche Anodenflüssigkeit zu neuen Oxidationszwecken benutzt, während die an Säure verarmte Kathodenflüssigkeit anschließend in den Anodenraum und die ausgebrauchte Chromatlösung des Oxidationsbetriebes in den Kathodenraum übergeführt werden usw. Im Laboratorium benutzt man zur Oxidation von Chrom(III)-oxid zu Chromat Salpeter als Oxidationsmittel, wobei die Gelbfärbung der »Oxidationsschmelze« als »Nachweis für Chrom(III)-Verbindungen« genutzt wird:

$$\overset{+III}{Cr_2O_3} + 2\,Na_2CO_3 + 3\,\overset{+V}{K}NO_3 \longrightarrow 2\,Na_2\overset{+VI}{Cr}O_4 + 3\,\overset{+III}{K}NO_2 + 2\,CO_2 .$$

Unter den Eigenschaften der Chromate seien das Kondensations-, Redox- und Säure-Base-Verhalten besprochen:

Kondensations-Verhalten. Säuert man die verdünnte Lösung eines Chromats CrO_4^{2-} mit verdünnter Säure an, so schlägt die gelbe Farbe der Chromatlösung in die orangene Farbe des Dichromats $Cr_2O_7^{2-}$ um, da das beim Ansäuern primär entstehende Hydrogenchromat ($CrO_4^{2-} + H^+ \longrightarrow HCrO_4^-$ nicht wie das entsprechende Hydrogensulfat HSO_4^- erst in der Hitze und bei Wasserausschluss, sondern bereits in wässeriger Lösung und bei Zimmertemperatur Wasser abspaltet ($2\,HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7^{2-}$; $K = 10^{2.2}$):

$$\underset{\text{gelb}}{2\,CrO_4^{2-}} + 2\,H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{orange}}{Cr_2O_7^{2-}} + H_2O . \qquad (27.4a)$$

Entsprechend diesem Gleichgewicht (27.4a) enthält jede Chromatlösung auch Dichromat-Ionen $Cr_2O_7^{2-}$ und jede Dichromatlösung auch Chromat-Ionen CrO_4^{2-}. Durch Vergrößerung und Verkleinerung der Wasserstoffionen-Konzentration (Zusatz von Säure oder Base) kann das Gleichgewicht nach rechts und links verschoben werden (pH > 8: praktisch nur CrO_4^{2-}; pH 2–6: $HCrO_4^-$ und $Cr_2O_7^{2-}$ im Gleichgewicht; pH < 1: $Cr_2O_7^{2-}$ sowie dessen Kondensationsprodukte, s. unten). Von dieser Gleichgewichtsverschiebung macht man zur »Trennung von Barium und Strontium« Gebrauch, indem man in einer Dichromatlösung durch Einstellung eines bestimmten pH-Wertes (mit Natriumacetat abgestumpfte essigsaure Lösung) eine Chromationen-Konzentration erzeugt, die zur Ausfällung des schwerer löslichen Bariumchromats ($L_{BaCrO_4} = 8.5 \cdot 10^{-11}$), nicht aber zur Überschreitung des größeren Löslichkeitsprodukts von Strontiumchromat ($L_{SrCrO_4} = 3.6 \cdot 10^{-5}$) ausreicht.

In konzentrierter und stärker saurer Lösung findet eine Kondensation über die Stufe des Dichromats hinaus unter Bildung von »Trichromat« $Cr_3O_{10}^{2-}$ ($Cr_2O_7^{2-} + CrO_4^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_3O_{10}^{2-} + H_2O$), »Tetrachromat« $Cr_4O_{13}^{2-}$ ($2\,Cr_2O_7^{2-} + 2\,H^+ \rightleftharpoons Cr_4O_{13}^{2-} + H_2O$) und noch höheren Polychromaten $[Cr_nO_{3n+1}]^{2-}$ statt (vgl. etwa die analoge Kondensation der Kieselsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure); allgemein:

$$2\,Cr_nO_{3n+1}^{2-} + 2\,H^+ \longrightarrow Cr_{n'}O_{3n'+1}^{2-} + H_2O . \quad (n' = 2n) \qquad (27.5b)$$

Parallel damit verschiebt sich die Farbe der Lösung von ursprünglich gelb über orange nach hochrot. Versetzt man schließlich eine konzentrierte Chromatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man das intensiv rote, polymere Chromsäure-Anhydrid $(CrO_3)_x$ (s. unten).

Redox-Verhalten. Die charakteristischste Eigenschaft der Chromate ist ihre starke oxidierende Wirkung, da sie ein großes Bestreben haben, bei Zugabe oxidierbarer Stoffe (z. B. H_2SO_3, HNO_2) in die Stufe des dreiwertigen (grünen) Chroms überzugehen:

$$CrO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\,e^- \longrightarrow Cr^{3+} + 4\,H_2O, \tag{27.6a}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 14\,H^+ + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 7\,H_2O. \tag{27.6b}$$

Die Oxidationswirkung ist in saurer Lösung besonders stark (vgl. Potentialdiagramm auf S. 1848). Daher finden schwefelsaure Dichromatlösungen in der Analytik für Redox-Titrationen (Dichromatometrie; z. B. zur Fe-Bestimmung) und in der Technik (z. B. in Farbstoff-Fabriken) Verwendung zu Oxidationszwecken.

Im Laboratorium benutzte man konzentrierte »Chromschwefelsäure« wegen ihrer starken Oxidationswirkung zum Reinigen verschmutzter Glasgeräte. Beim längeren Stehen scheidet sich aus Chromschwefelsäure rotes, nadelförmiges CrO_3 sowie braunes, pulverförmiges CrO_2SO_4 aus. Es lässt sich auch $CrO_2(HSO_4)_2$ isolieren.

Säure-Base-Verhalten. Die den normalen Chromaten zugrunde liegende Chromsäure H_2CrO_4, die zum Unterschied von der (stärkeren) Schwefelsäure H_2SO_4 nur in verdünnter wässeriger Lösung bekannt ist, ist in erster Stufe ($H_2CrO_4 \rightleftharpoons H^+ + HCrO_4^-$) stark ($pK_1 = -0.61$), in zweiter Stufe ($HCrO_4^- \rightleftharpoons H^+ + CrO_4^{2-}$) dagegen nur wenig dissoziiert ($pK_2 = 6.488$). Dementsprechend reagieren die Alkalichromate in wässeriger Lösung alkalisch:

$$CrO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons HCrO_4^- + OH^-.$$

Die Hydrogenchromate $HCrO_4^-$, die zum Unterschied von den Hydrogensulfaten HSO_4^- nur in wässeriger Lösung bekannt sind und bei pH-Werten von 2–6 mit den Dichromaten $Cr_2O_7^{2-}$ im Gleichgewicht stehen (s. oben), reagieren in rein wässeriger Lösung schwach sauer. Die – ebenfalls nur in verdünnter Lösung existierende – Dichromsäure $H_2Cr_2O_7$ ist stärker sauer (pK_1 = groß; $pK_2 = 0.07$) als die Chromsäure H_2CrO_4.

Isolierbare Salze der Chromsäure enthalten die Ionen CrO_4^{2-} (tetraedrischer Bau mit Doppelbindungscharakter der CrO-Bindungen; CrO-Abstände = 1.66 Å), $Cr_2O_7^{2-}$ (zwei CrO_4-Tetraeder mit gemeinsamem O-Atom: $O_3Cr{-}O{-}CrO_3$; CrO-Abstände = 1.63 und 1.79 Å (Brücke); CrOCr-Winkel = 126°), $Cr_3O_{10}^{2-}$ und $Cr_4O_{13}^{2-}$ (Kette aus CrO_4-Tetraedern mit gemeinsamen Ecken; CrOCr-Winkel um 120°).

Dichromate sind jeweils leichter löslich als Monochromate. Vergleichsweise gut lösen sich die Alkalimetallchromate. Das schwerstlösliche Chromat ist das rote »Quecksilber(I)-chromat« Hg_2CrO_4. Es löst sich zum Unterschied von allen anderen schwerlöslichen Chromaten (z. B. »Bleichromat« $PbCrO_4$, »Bariumchromat« $BaCrO_4$, »Silberchromat« Ag_2CrO_4) auch nicht in verdünnter Salpetersäure und wird zur »quantitativen Fällung und Bestimmung von Chrom« benutzt, da es beim Glühen in das direkt wiegbare Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 übergeht.

Verwendung. Wie erwähnt, finden Chromate in der organischen Chemie (z. B. in Farbstoff-Fabriken) als starke »Oxidationsmittel« Verwendung. Auch dienen sie als »Korrosionsschutzpigmente« (z. B. $SrCrO_4$, basisches $ZnCrO_4$ bzw. basisches $3\,ZnCrO_4 \cdot K_2CrO_4$) und stellen »Ausgangsmaterialien« für Gerbstoffe, Cr(III)-Salze, Holzimprägnierungsmittel dar. Einige Bleichromate sind wegen ihrer brillanten Farbtöne, ihrer hohen Farbstärke sowie Lichtechtheit, ihrem großen Deckvermögen und ihrer chemischen Beständigkeit geschätzte »Buntpigmente« für Lacke, Druckfarben, Keramiken, Kunststoffe, so etwa »Chromgelb« (in Form von goldgelbem $PbCrO_4$ (frühere Postwagenfarbe) oder hellgelbem monoklinem bzw. grünstichig gelbem orthorhombischen $Pb(Cr,S)O_4$), »Molybdatorange« bzw. »Molybdatrot« $Pb(Cr,Mo,S)O_4$ und »Chromorange« bzw. »Chromrot« $PbCrO_4 \cdot PbO$. Man stellt die Pigmente durch Mischfällungsreaktionen her und verbessert die Lichtechtkeit, Temperaturbeständigkeit und Chemikalienresistenz durch geeignete chemische Nachbehandlung. Durch Abmischen von Chromgelb mit

Berliner Blau oder Phthalocyaninblau entstehen die »Chromgrün-Pigmente«. Wegen des Blei- und Chromatgehalts sind die erwähnten Farben allerdings giftig.

Chrom(VI)-oxid (vgl. S. 2088). Darstellung, Eigenschaften. Zur technischen Darstellung von Chromtrioxid CrO_3 erhitzt man eine Mischung von $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2\,H_2O$ und konz. H_2SO_4 bis auf 200 °C und trennt anschließend spezifisch schwereres, flüssiges CrO_3 (Schmp. 197 °C) vom spezifisch leichterem, flüssigem $NaHSO_4$ (Schmp. 170 °C). Das äußerst giftige (schleimhautkrebserregende) Trioxid bildet lange, dunkelrote, in Wasser leicht lösliche, bei 197 °C schmelzende Nadeln, die sich in viel Wasser mit gelber Farbe zu Chromsäure H_2CrO_4, in wenig Wasser mit gelblichroter bis roter Farbe zu Polychromsäuren $H_2Cr_nO_{3n+1}$ lösen (s. oben). Mit Halogeniden bildet CrO_3 leichthydrolysierbare »Halogenochromate« $[CrO_3X]^-$. Es zersetzt sich ab 220 °C über Zwischenstufen (Cr_3O_8, Cr_2O_5, Cr_5O_{12}, CrO_2; vgl. Tab. 27.1) leicht in Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 und Sauerstoff nach

$$39\,\text{kJ} + 2\,CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 1\frac{1}{2}\,O_2$$

und stellt wegen der leichten Sauerstoffabgabe ein sehr kräftiges Oxidationsmittel dar. So kann man beispielsweise eine wässerige Lösung nicht durch Papierfilter filtrieren, da diese oxidiert werden. Methanol entzündet sich beim Auftropfen auf CrO_3 von selbst. Leitet man trockenes Ammoniak über CrO_3-Kristalle, so wird es unter Feuererscheinung zu Stickstoff oxidiert:

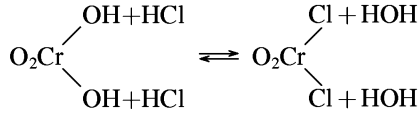
$$2\,NH_3 + 2\,CrO_3 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 3\,H_2O + 726.4\,\text{kJ}. \qquad (27.7)$$

Erhitzt man daher einen großen Ammoniumdichromat-Kristall an einer Stelle: $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow 2\,NH_3 + 2\,CrO_3 + H_2O$, so schreitet die gemäß (27.7) beginnende Reaktion unter lebhaftem Glühen und Rauschen (Stickstoffentwicklung) und unter Bildung von lockerem, grünem Cr_2O_3-Pulver durch die ganze Masse hindurch fort.

Struktur. $(CrO_3)_x$ ist ähnlich wie $(SO_3)_x$ aus einer Kette von CrO_4-Tetraedern aufgebaut (vgl. S. 642), die je zwei Tetraederecken mit anderen CrO_4-Tetraedern teilen, sodass jedes Cr von vier O und die Hälfte dieser O von zwei Cr umgeben ist, entsprechend einer Zusammensetzung $CrO_2O_{2/2} = CrO_3$. Die CrO-Bindungen innerhalb der Kette (CrO-Abstand 1.748 Å) entsprechen Einfachbindungen, die terminalen CrO-Bindungen (CrO-Abstand 1.599 Å) Doppelbindungen. Andere Struktur (oktaedrische Umgebung) besitzen MoO_3 und WO_3 (vgl. S. 1876).

Verwendung Man nutzt CrO_3 zur galvanischen Verchromung, als Oxidationsmittel, im Holzschutz, zur Herstellung von CrO_2 sowie Cr-haltiger Katalysatoren.

Chrom(VI)-halogenidoxide. Darstellung, Eigenschaften. Als Chlorid der Chromsäure kann das (lichtempfindliche) Chromylchlorid CrO_2Cl_2 (Tetraeder-Struktur) durch Einwirkung von Salzsäure auf Chromsäure gewonnen werden:



(27.8)

Da die Reaktion umkehrbar ist, und das Chromylchlorid durch Wasser leicht wieder rückwärts in Chromsäure und Salzsäure zerlegt wird, muss man bei der Darstellung das entstehende Wasser durch konzentrierte Schwefelsäure binden. Dementsprechend erhitzt man ein Gemisch von Kaliumchromat (oder -dichromat) und Kaliumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure. Das stark oxidierend wirkende Chromylchlorid destilliert dabei als dunkelrote Flüssigkeit vom Siedepunkt 116.7 °C und Erstarrungspunkt –96.5 °C.

In analoger Weise entsteht aus Kaliumchromat und wasserfreier Flusssäure das gasförmige, rotbraune, sehr stabile Chromylfluorid CrO_2F_2, das sich bei 30 °C zu einem tiefvioletten

Feststoff (Smp. 31.6 °C) kondensieren lässt. In beiden Fällen treten als Zwischenstufen der Chromylhalogenid-Bildung starke einbasige »Halogeno-chromsäuren« der Formel $CrO_2(OH)X$ auf (X = F, Cl), deren Salze $M[CrO_3X]$ sich wohlkristallisiert isolieren lassen. Auch ein durch Fluorierung von Cr gewinnbares Chromtetrafluoridoxid $CrOF_4$ ist bekannt, ein Chromylbromid bzw. -iodid CrO_2Br_2 bzw. CrO_2I_2 unbekannt ($H_2CrO_4 + 2\,HBr/2\,HI \longrightarrow CrO_2 + 2\,H_2O + Br_2/I_2$).

Strukturen. CrO_2F_2 und CrO_2Cl_2 bilden Monomere mit tetraedrischer Koordination des Chroms ($d_{CrO/CrX} = 1.58/1.74$ bzw. 1.57/2.12 Å; $\sphericalangle OCrO/XCrX = 102/119°$ bzw. 105/113°).

Verwendung. In der analytischen Chemie macht man von der umkehrbaren Reaktion (27.8) zum »Nachweis von Chloriden« neben Bromiden und Iodiden Gebrauch, indem man die auf Chloride zu prüfende Substanz nach Zusatz von Dichromat mit konzentrierter Schwefelsäure (Verschiebung des Gleichgewichts (27.8) nach rechts) erhitzt und die entstehenden Dämpfe in Natronlauge (Verschiebung des Gleichgewichts (27.8) nach links) einleitet. Die Anwesenheit von Chloriden gibt sich dabei durch die Bildung von gelbem Chromat zu erkennen, das als solches nachgewiesen werden kann. Bromide und Iodide gehen bei der Reaktion zum Unterschied von den Chloriden in elementares Brom und Iod über. Chromylchlorid dient des weiteren als Oxidations- und Chlorierungsmittel, zur Synthese von Cr(III)-Komplexen, Cr-haltigen Farbstoffen, ferner zur Epoxidation von Olefinen.

Peroxochromate(VI) (vgl. S. 2093). Durch vorsichtiges Zugeben von 30 %-igem Wasserstoffperoxid zu sauren Chromatlösungen unter Eiskühlung werden Peroxochromate(VI) $MHCrO_6$ gewonnen:

$$HCrO_4^- + 2\,H_2O_2 \longrightarrow HCrO_6^- + 2\,H_2O.$$

Sie bilden blauviolette, diamagnetische Kristalle und unterscheiden sich in ihrem Aufbau dadurch von den Chromaten, dass zwei Sauerstoffatome des Chromat-Ions (a) unter Erhalt der Sechswertigkeit des Chroms durch O_2-Gruppen (Peroxo-Gruppen) ersetzt sind (b):

(a) $\left[\begin{matrix} & O & \\ O & Cr & O \\ & O & \end{matrix}\right]^{2-}$ (b) $\left[\begin{matrix} & O_2 & \\ O & Cr & O \\ & O_2 & \end{matrix}\right]^{2-}$ (c) $\left[\begin{matrix} & O_2 & \\ O_2 & Cr & O_2 \\ & O_2 & \end{matrix}\right]^{2-}$ (d) $\left[\begin{matrix} & O & \\ O & Cr & \\ & O & \end{matrix}\right]_x$ (e) $\left[\begin{matrix} & O_2 & \\ O & Cr & \\ & O_2 & \end{matrix}\right]$

Produkte einer vollständigen Substitution der Sauerstoffatome in CrO_4^{2-} (a) durch Peroxogruppen, die Peroxochromate(VI) CrO_8^{2-} (c), entstehen möglicherweise als Zwischenprodukte der zu roten, paramagnetischen Peroxochromaten(V) CrO_8^{3-} führenden Einwirkung von 30 %-igem Wasserstoffperoxid auf alkalische Chromatlösungen (s. unten).

Die blauen, wässerigen Lösungen der Peroxochromate(VI) CrO_6^{2-} zersetzen sich leicht unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung der ursprünglichen Chromate: $HCrO_6^- \longrightarrow HCrO_4^- + O_2$. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasserstoffperoxid erfolgt in saurer Lösung darüber hinaus eine Reduktion bis zur Stufe des grünen dreiwertigen Chroms ($2\,HCrO_6^- + 3\,H_2O_2 + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,Cr^{3+} + 8\,H_2O + 5\,O_2$).

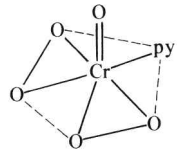
Man kann das Peroxochromat-Ion $HCrO_6^- = CrO_5(OH)^-$ der Peroxochromate(VI) $M[HCrO_6]$ (M z. B. = K, NH_4, Tl(I)) auch als Additionsverbindung eines Peroxids CrO_5 an OH^- ansehen, wobei sich dieses Peroxid CrO_5 (e) vom Chromoxid CrO_3 (d) durch Ersatz zweier Sauerstoffatome durch Peroxogruppen ableitet. Schüttelt man wässrige blaue Peroxochromat-Lösungen mit Ether aus, so lässt sich dieses Chrom(VI)-peroxid CrO_5 als beständige blaue »Ether-Anlagerungsverbindung« $CrO_5(OR_2)$ in den Ether überführen:

$$CrO_5(OH)^- + OR_2 \rightleftharpoons CrO_5(OR_2) + OH^-. \qquad (27.9)$$

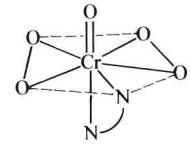
Hiervon macht man zum analytischen »Nachweis von Chromaten und Dichromaten« Gebrauch, indem man eine mit Ether versetzte schwefelsaure Wasserstoffperoxidlösung mit der auf Chromat zu prüfenden Lösung schüttelt; die Anwesenheit von Chromat macht sich dann durch eine

intensive Blaufärbung der – spezifisch leichteren und daher auf der wässrigen Lösung schwimmenden – Etherschicht bemerkbar.

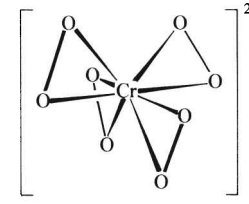
Durch bloße Zugabe von Hydroxid OH^- kann das Peroxid $CrO_5(OR_2)$ in Umkehrung von (27.9) wieder in die Peroxochromate $CrO_5(OH)^-$ rückverwandelt werden. Bei Zufügen von Pyridin (py) zur etherischen Lösung von $CrO_5(OR_2)$ lässt sich das diamagnetische, in Benzol monomer lösliche Pyridinat $CrO_5(py)$ erhalten: $CrO_5(OR_2) + py \longrightarrow CrO_5(py) + OR_2$, dessen Moleküle (Analoges gilt für $CrO_5(OR_2)$ und $CrO_5(OH)^-$) eine pentagonale Pyramide mit einem O-Atom an der Spitze bilden (Abb. 27.2f). Das aus $CrO_5(OH_2)$ und 2,2′-Bipyridyl (bipy) zugängliche Addukt $Cr(O_5)(bipy)$ weist andererseits einen pentagonal-bipyramidalen Bau (Abb. 27.2g) auf, während das als Zwischenprodukt der Umsetzung von H_2O_2 mit alkalischen CrO_4^{2-}-Lösungen postulierte Peroxochromat CrO_8^{2-} wohl verzerrt-dodekaedrische Struktur (Abb. 27.2h) besitzt (O_2-Gruppen in den Ecken eines Tetraeders).



(f) **[$CrO(O_2)_2py$]**



(g) **[$CrO(O_2)_2bipy$]**



(h) **[$Cr(O_2)_4]^{2-}$**

Abb. 27.2

1.2.2 Chrom(V)- und Chrom(IV)-Verbindungen (d^1, d^2)

Man kennt von fünfwertigem ähnlich wie von sechswertigem Chrom außer einem Oxid und einigen Chromaten, Peroxochromaten sowie Halogenidoxiden nur wenige Verbindungen (z. B. ein Pentafluorid). Vierwertige Chromverbindungen sind zwar etwas zahlreicher und beständiger aber doch noch relativ selten. Für beide Oxidationsstufen existiert keine wässrige Chemie; allerdings treten sie bei vielen Redoxreaktionen in Wasser als Reaktionszwischenprodukte auf.

Halogenverbindungen

Unter den Chromhalogeniden des fünfwertigen Chroms (Tab. 27.1) ist das Chrompentafluorid CrF_5 die einzige binäre Verbindung. Es stellt einen karmesinroten, stark oxidierend wirkenden, flüchtigen Feststoff dar, der durch direkte Einwirkung von Fluor auf Chrom bei 400 °C und 200 bar gewonnen werden kann. CrF_5 liegt wie VF_5 in der Gasphase monomer (trigonal-bipyramidal), in kondensierter Phase polymer vor (*cis*-verknüpfte CrF_6-Oktaeder; vgl. S. 2076) und bildet den »Fluorokomplex« CrF_6^- (oktaedrisch). Die zugehörigen hydrolyseempfindlichen, stark oxidierend wirkenden Chrom(V)-halogenidoxide $CrOF_3$ und $CrOCl_3$ (Tab. 27.1; $CrOCl_3$ disproportioniert oberhalb 0 °C in Cr(VI) und Cr(III)) ergeben mit Halogenid »Halogenokomplexe« $CrOX_4^-$ (für X = Cl: trigonal-bipyramidal) und $CrOX_5^{2-}$ (oktaedrisch). Von vierwertigem Chrom sind alle binären Chromtetrahalogenide CrX_4 bekannt (Tab. 27.1). α-CrF_4 ist ein grünschwarzer, durch Einwirkung von F_2 auf CrF_3, $CrCl_3$ oder Cr bei 300–350 °C gewinnbarer, bei 100 °C sublimierender, leicht hydrolysierbarer Feststoff, β-CrF_4 eine dunkelviolette, durch Langzeitthermolyse von CrF_5 (130 °C, 5 Monate) erhältliche kristalline Verbindung. Erstere Verbindung baut sich aus Ketten *trans*-kantenverknüpfter CrF_6-Oktaeder auf, letzteres Fluorid aus Ringen von 4 *cis*-eckenverbrückten CrF_6-Oktaeder, die über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome zu Röhren verknüpft sind (jedem CrF_6-Oktaeder verbleiben zwei *cis*-ständige freie F-Atome). Die Tetrahalogenide $CrCl_4$, $CrBr_4$ und CrI_4 existieren nicht als Feststoffe, sondern

Tab. 27.1 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Chrom[b].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide[c]
Cr(VI)	–[d]	–	–	–	CrO_3, tiefrot Smp. 197 °C ΔH_f −590 kJ mol^{-1} Kette, KZ 4
Cr(V)	CrF_5, blutrot Smp./Sdp. 30/117 °C Kettenstr. KZ 6	–	–	–	Cr_2O_5, schwarz Zers.200 °C [c]
Cr(IV)	CrF_4, dunkelgrün Smp. 277 °C ΔH_f −1248 kJ mol^{-1} Kette, KZ 6	$CrCl_4$, braun Zers. −28 °C stabile Gasphase T_d-Symmetrie, KZ 4	($CrBr_4$) nur in der Gasphase stabil T_d-Symmetrie, KZ 4	(CrI_4) nur in der Gasphase stabil T_d-Symmetrie, KZ 4	CrO_2, schwarz Zers. > 200 °C ΔH_f −599 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt., KZ 6
Cr(III)	CrF_3, grün Smp. 1404 °C ΔH_f −1160 kJ mol^{-1} VF_3-Strukt., KZ 6	$CrCl_3$, violettrot Smp. 1152 °C ΔH_f −557 kJ mol^{-1} $CrCl_3$-Strukt., KZ 6	$CrBr_3$, dunkelgrün Smp. 812 °C BiI_3-Strukt.?, KZ 6	CrI_3, dunkelgrün Zers. 500 °C ΔH_f −205 kJ mol^{-1} BiI_3-Strukt., KZ 6	Cr_2O_3, grün Smp. 2275 °C ΔH_f −1140 kJ mol^{-1} Korund-Strukt., KZ 6
Cr(II)	CrF_2, blaugrün Smp. 894 °C ΔH_f −703 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt.[e], KZ 6	$CrCl_2$, weiß Smp./Sdp. 815/1120 °C ΔH_f −396 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt.[e], KZ 6	$CrBr_2$, weiß Smp. 842 °C ΔH_f −302 kJ mol^{-1} CdI_2-Strukt.[e], KZ 6	CrI_2, rotbraun Smp. 868 °C ΔH_f −157 kJ mol^{-1} CdI_2-Strukt.[e], KZ 6	CrO, schwarz Dispr. Cr/Cr(III) NaCl-Strukt.[e], KZ 6

a Man kennt eine Reihe von Chromhalogenidoxiden: rotes $Cr^{VI}OF_4$ (Smp. 55 °C), violettes $Cr^{VI}O_2F_2$ (Smp. 32 °C), rotes $Cr^{VI}O_2Cl_2$ (Smp. −96.5 °C, Sdp. 117 °C, $\Delta H_f = -580$ kJ mol^{-1}), rotes CrO_2Br_2 (Zers. unterhalb Raumtemp.), purpurfarbenes $Cr^{V}OF_3$ (Zers. 500 °C; Raumstruktur), dunkelrotes $Cr^{V}OCl_3$, grünes $Cr^{III}OCl$ und $Cr^{III}OBr$.

b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1863)

c Neben den aufgeführten Oxiden kennt man ferner farbige Peroxide $CrO_5 = CrO(O_2)_2$ und $CrO_4 = Cr(O_2)_2$ (nur in Form von Donoraddukten isolierbar: blaues $CrO_5 \cdot D$ und braunes $CrO_4 \cdot 3\,D$), schwarze III/VI- und II/III-Oxide wie $Cr_2O_5 = Cr^{III}{}_2Cr^{VI}{}_4O_{15}$, $Cr_5O_{12} = Cr^{III}{}_2Cr^{VI}{}_3O_{12}$ (kantenverknüpfte $Cr^{III}O_6$-Oktaeder, welche mit $Cr^{VI}O_4$-Tetraedern eckenverknüpft sind) und $Cr_3O_4 = Cr^{II}Cr^{III}{}_2O_4$ (vgl. Spinelle).

d CrF_6 soll neben $CrOF_4$ und CrF_5 (tiefrote Feststoffe) bei der Fluorierung von Chrom mit Fluor bei 400 °C und 350 bar als sehr unbeständiges, zitronengelbes, im Vakuum oberhalb etwa −100 °C in CrF_5 übergehendes Pulver entstehen. Tatsächlich handelt es sich aber wohl um CrO_2F_2/HF.

e Strukturen jeweils Jahn-Teller-verzerrt

nur im Dampfphasengleichgewicht des Trihalogenids mit Halogen ($2\,CrX_3 + X_2 \longrightarrow 2\,CrX_4$). Mit Fluoriden bildet CrF_4 »Fluorokomplexe« CrF_5^- (CrF_6-Oktaederkette mit gemeinsamen F-Atomen), CrF_6^{2-} (oktaedrisch) und CrF_7^{3-}. Bezüglich Strukturen vgl. S. 2074.

Sauerstoffverbindungen

Als reine Oxoverbindungen des fünfwertigen Chroms sind Chromate(V) wie Na_3CrO_4 und $Ba_3(CrO_4)_2$ bekannt, schwarze oder blauschwarze, hygroskopische Feststoffe, die unter Disproportionierung in Cr(VI) und Cr(III) hydrolysieren und paramagnetische, isolierte CrO_4^{3-}-Ionen von Tetraedergestalt enthalten. Die Verbindung KCr_3O_8 enthält kein Cr(V), wie man aus der Zusammensetzung schließen könnte, sondern ist ein Kalium-chrom(III)-chromat(VI) $KCr(CrO_4)_2$. Bezüglich des »Dichrompentaoxids« Cr_2O_5 s. unten.

Die roten Peroxochromate(V) M_3CrO_8 (vgl. S. 2091) entstehen bei der Einwirkung von 30 %-igem Wasserstoffperoxid auf alkalische Chromatlösungen unter Eiskühlung. Bei dieser Umsetzung wären eigentlich diamagnetische Peroxochromate(VI) der Zusammensetzung M_2CrO_8 mit sechswertigem Chrom zu erwarten (27.10). Diese sind aber nicht fassbar und gehen als starke Oxidationsmittel – formal unter Oxidation von OH^- zu H_2O_2 ($2\,OH^- \longrightarrow H_2O_2 + 2\,e^-$) gemäß (27.11) – in paramagnetische Peroxochromate(V) M_3CrO_3 mit fünfwertigem Chrom über

$(CrO_8^{2-} + e^- \longrightarrow CrO_8^{3-})^4$:

$$2\,CrO_4^{2-} + 8\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,CrO_8^{2-} + 8\,H_2O \qquad (27.10)$$

$$2\,CrO_8^{2-} + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,CrO_8^{3-} + H_2O_2 \qquad (27.11)$$

$$2\,CrO_4^{2-} + 7\,H_2O_2 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,CrO_8^{3-} + 8\,H_2O.$$

Die Reaktion verläuft über das oben (S. 1853) erwähnte Peroxochromat $HCrO_6^-$, welches mit weiterem Wasserstoffperoxid zum Peroxochromat CrO_8^{3-} reagiert: $HCrO_6^-$, (violett) + $1\frac{1}{2}\,H_2O_2 \rightleftharpoons CrO_8^{3-}$ (rot) + $2\,H^+ + H_2O$. Das wiedergegebene Gleichgewicht ist reversibel. Im (quasi-dodekaedrischen) Peroxochromat-Ion CrO_8^{3-} (vgl. Abb. 27.2h) sind die Sauerstoffatome O des CrO_4^{3-}-Ions durch Peroxogruppen O_2 ersetzt (tetraedrische Anordnung der vier O_2-Zentren um das Cr-Atom unter Ausbildung einer Dodekaeder-Struktur von acht O-Atomen).

Unter den Verbindungen mit vierwertigem Chrom besitzt das durch thermischen Abbau von Chromtrioxid CrO_3 unter Sauerstoffatmosphäre auf dem Wege über fünfwertiges »Dichrompentaoxid« Cr_2O_5 erhältliche, ferromagnetische, metallisch leitende, für Ton- und Videobänder als Magnetpigment[5] verwendete Chromdioxid CrO_2 Rutil-Struktur (Tab. 27.1; vgl. S. 2088). Von ihm leiten sich Chromate(IV) wie Ba_2CrO_4 und Sr_2CrO_4 als blauschwarze, luftbeständige, paramagnetische Verbindungen ab, welche isolierte, tetraedrische CrO_4^{4-}-Ionen enthalten und unter Disproportionierung in Cr(VI) und Cr(III) hydrolysieren. Darüber hinaus ist ein Chrom(IV)-peroxid $CrO_4 = Cr(O_2)_2$ bekannt (Tab. 27.1). Es entsteht in Form eines braunen Triammoniakats $[CrO_4(NH_3)_3]$ (pentagonale Bipyramide mit $2\,NH_3$-Molekülen an den beiden Spitzen und einem NH_3-Molekül in der Äquatorebene) gemäß $2\,(NH_4)_3CrO_8 \longrightarrow 3\,H_2O + 2\,[CrO_4(NH_3)_3] + 2\frac{1}{2}\,O_2$ beim Erhitzen von $(NH_4)_3CrO_8$ auf 50 °C und geht bei gelindem Erwärmen mit einer KCN-Lösung gemäß $[CrO_4(NH_3)_3] + 3\,CN^- \longrightarrow [CrO_4(CN)_3]^{3-} + 3\,NH_3$ in einen »Cyanokomplex« des Peroxids CrO_4 über. Erwähnenswerte Chrom(IV)-Verbindungen sind noch Alkoxide $Cr(OR)_4$ und Amide $Cr(NR_2)_4$ (R jeweils Alkylrest); bzgl. organischer Cr-Verb. vgl. S. 1866).

1.2.3 Chrom(III)-Verbindungen (d^3)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Vom dreiwertigen Chrom kennt man alle (aus den Elementen gewinnbaren) Halogenide CrX_3 (vgl. Tab. 27.1). Unter ihnen sublimiert wasserfreies Chromtrichlorid $CrCl_3$ beim Erhitzen von metallischem Chrom oder von Chrom(III)-oxid und Koks im Chlorstrom oberhalb von 1200 °C ab und kondensiert sich in Form glänzender, violettroter Kristallblättchen, welche im Chlorstrom bei 600 °C sublimieren und in Abwesenheit von Chlor bei gleicher Temperatur in $CrCl_2 + Cl_2$ zerfallen.

---

[4] Auch andere Metalle, z. B. Titan, Zirconium, Vanadium, Niobium, Tantal, Molybdän, Wolfram, Mangan und Uran sind imstande, Peroxoverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[M(O_2)_4]^{n-8}$ zu bilden, wobei n meist die höchstmögliche Wertigkeitsstufe (= Gruppennummer), gelegentlich (z. B. Cr, Mn) auch eine niedrigere Wertigkeit des Zentralatoms darstellt.

[5] Die magnetische Informationsspeicherung auf Bändern, Trommeln, Platten usw. beruht auf der Magnetisierung nadelförmiger, in organischen Bindemitteln verteilten Magnetpigmenten (Länge 0.15–0.1 µm, Durchmesser 0.03–0.1 µm) aus ferromagnetischem CrO_2 sowie Fe bzw. ferrimagnetischem γ-Fe_2O_3 sowie Fe_3O_4. Durch Form und Größe der Nadeln sowie Füllgrad des Bandes bestimmt man die Magneteigenschaften im Speichermedium, nämlich die »Koerzitivkraft« (Widerstand des Bandes gegen eine Um- oder Entmagnetisierung; erwünschte Werte zwischen 300–1500 Oersted $\approx$ 4–20 $A\,m^{-1}$) und die »Remanenz« (verbleibende Magnetisierung nach Abschalten des magnetisierenden Feldes; erwünschte Werte zwischen 1200–3200 Gauß = 0.12–0.32 Tesla).

Strukturen. Die schuppige Form der $CrCl_3$-Kristalle ist durch die Struktur (»$CrCl_3^-$«, »$AlCl_3^-$«, »YCl_3-Struktur«) bedingt: kubisch-dichteste Packung von Cl-Ionen, in der $^2/_3$ der oktaedrischen Lücken zwischen jeder übernächsten Cl-Schicht mit Cr-Ionen ausgefüllt sind. Dadurch besitzt der Kristall eine ausgeprägte Spaltbarkeit zwischen den nicht mit Cr-Ionen besetzten, nur durch van der Waals'sche Kräfte zusammengehaltenen Cl-Schichten. Die »$CdCl_2$-Schichtenstruktur« (S. 128) ist insofern mit der $CrCl_3$-Struktur verwandt, als beim $CdCl_2$ nicht $^2/_3$, sondern alle Oktaederlücken zwischen alternierenden Cl-Doppelschichten mit Metall-Ionen ausgefüllt sind. Eine ähnliche Struktur wie $CrCl_3$ besitzt $CrBr_3$ und die unter ca. −30 °C stabile »Tieftemperaturform von $CrCl_3$«, nur dass die Halogenid-Ionen hier wie in der CdI_2-Schichtenstruktur in einer hexagonal-dichtesten Kugelpackung angeordnet sind (»BiI_3-Struktur«, S. 953). CrF_3 hat eine dreidimensionale Raumstruktur (»RhF_3-Struktur«; vgl. S. 2010).

Eigenschaften. In reinem Zustande ist $CrCl_3$ in Wasser unlöslich. In Gegenwart von Spuren Chrom(II)-Salz oder – einfacher – von Spuren eines Reduktionsmittels löst es sich dagegen unter starker Wärmeentwicklung leicht als Hexahydrat $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit dunkelgrüner Farbe auf. Diese Erscheinung wird dadurch bedingt, dass durch Elektronenübergang vom gelösten Cr^{2+} ($Cr^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + e^-$) zum ungelösten Cr^{3+} ($e^- + Cr^{3+} \longrightarrow Cr^{2+}$) das Cr^{2+} als Cr^{3+} in Lösung verbleibt, und das leichter lösliche und deshalb in Lösung gehende Cr^{2+} seinerseits in gleicher Weise auf Cr^{3+} (Kristall) einwirkt usw. (vgl. S. 1638). Beim Stehen färbt sich die Lösung langsam heller blaugrün, um schließlich eine violette Farbe anzunehmen. Dieser Farbwechsel beruht auf einer »Hydrat-Isomerie« (S. 1581), indem das beim Lösen primär komplexgebundene Chlor allmählich im Austausch gegen Wasser in ionogen gebundenes Chlor übergeht (auch das Bromid $CrBr_3$ bildet zwei Hydrat-Isomere, ein violettes $[Cr(H_2O)_6]Br_3$ und ein grünes $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br \cdot 2\,H_2O$):

$$\underset{\text{dunkelgrün}}{[CrCl_3(H_2O)_3] \cdot 3\,H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{dunkelgrün}}{[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{hellblaugrün}}{[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{violett}}{[Cr(H_2O)_6]Cl_3}.$$

Beim Erwärmen der violetten Lösung spielt sich der umgekehrte Vorgang ab, sodass die Lösung wieder grün wird; nach dem Erkalten färbt sich die Lösung allmählich (im Laufe von Wochen) von neuem violett usw. (die handelsübliche Form ist $[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2\,H_2O$ mit Cl in *trans*-Stellung).

Die drei letztgenannten Chrom(III)-chlorid-Hydrate $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$ der obigen Komplexreihe, die sich mit Thionylchlorid $SOCl_2$ (S. 652) leicht zum wasserfreien Chrom(III)-chlorid entwässern lassen, können einzeln isoliert werden. Ihre Konstitution geht eindeutig aus dem Verhalten gegenüber Silbernitratlösung und beim vorsichtigen Entwässern im Exsiccator hervor, da jeweils nur die ionogen gebundenen (außerhalb der eckigen Klammer geschriebenen) Chloratome als Silberchlorid fällbar sind und die als Kristallwasser gebundenen (außerhalb der eckigen Klammer geschriebenen) Wassermoleküle leichter als die komplex gebundenen abgegeben werden. Auch folgt die Konstitution der einzelnen »Hydrat-Isomeren« aus dem elektrischen Leitvermögen (S. 60) und aus der Gefrierpunktserniedrigung (S. 59) der Lösung, da Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung bei gleicher molarer Konzentration naturgemäß mit der Zahl der Ionen wachsen, in die das Salz dissoziiert. Aus der Tatsache, dass in den mittleren Chrom(III)-chlorid-Hydraten der obigen Reihe die Zahl der locker gebundenen H_2O-Moleküle mit der Zahl der komplex gebundenen Cl-Atome übereinstimmt, kann man schließen, dass letztere die Hydratwasser binden.

Mit Ethern wie Tetrahydrofuran (THF) oder Alkoholen wie Ethanol (EtOH) bildet $CrCl_3$ »Ether-« bzw. »Alkoholaddukte« des Typus $CrCl_3(THF)_3$ (violett) bzw. $CrCl_3(EtOH)_3$, mit Chloriden »Chlorokomplexe« $CrCl_6^{3-}$ (Oktaeder) und $Cr_2Cl_9^{3-}$ (dunkelblau) = $Cl_3CrCl_3CrCl_3$ (zwei $CrCl_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Oktaederfläche); $Cr_2Cl_9^{3-}$ weist anders als $W_2Cl_9^{3-}$ keine Metall-Metall-Bindungen auf). Auch »Aminaddukte« des Typus $CrCl_3(NMe)_2$ (trigonale Bipyramide mit axialem NMe_3) sind bekannt.

Cyanide (vgl. S. 2084). Gibt man Chromtriacetat $Cr(O_2CCH_3)_3$ (gewinnbar aus CrO_3 und H_2O_2 in Eisessig) zu einer wässerigen Lösung von KCN, so entsteht wasserlösliches, gelbes Hexacyanochromat(III) $[Cr(CN)_6]^{3-}$ (oktaedrisch) als Kaliumsalz. Das in saurem Medium langsam über Zwischenstufen zu $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ hydrolysierende Anion lässt sich mit Kalium in flüssigem Ammoniak zu $[Cr(CN)_6]^{n-}$ ($n = 4,5,6$) reduzieren ($E°$ für $Cr^{III}(CN)_6^{3-}/Cr^{II}(CN)_6^{4-} = -1.28\,V$).

Azide (S. 2087). Das mit dem Pseudohalogenokomplex $[Cr(CN)_6]^{3-}$ verwandte violette Hexaazidochromat(III) $[Cr(N_3)_6]^{3-}$ entsteht – als bei 255 °C themolysierendes – Tetramethylammoniumsalz aus $CrCl_3 \cdot 6\,H_2O$, NaN_3 und NMe_4Cl in wässeriges H_2SO_4. Es existiert auch ein purpurfarbenes Hexaisothiocyanatochromat(III) $[Cr(NCS)_6]^{3-}$.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen. Beim Versetzen einer Chrom(III)-Salzlösung mit Ammoniak fällt Chromtrihydroxid $Cr(OH)_3$ als bläulich-graugrüner, wasserreicher Niederschlag aus. Als amphoteres Hydroxid löst es sich wie Aluminiumhydroxid $Al(OH)_3$ sowohl in Säuren wie in Basen auf. Im ersteren Falle entstehen oxidationsstabile Chrom(III)-Salze Cr^{3+} (in wässriger Lösung grün oder violett; vgl. S. 1859), im letzteren leicht (z. B. mit Br_2) zu gelben Chromatlösungen oxidierbare Hydroxochromate(III) $Cr(OH)_6^{3-}$ (tiefgrün):

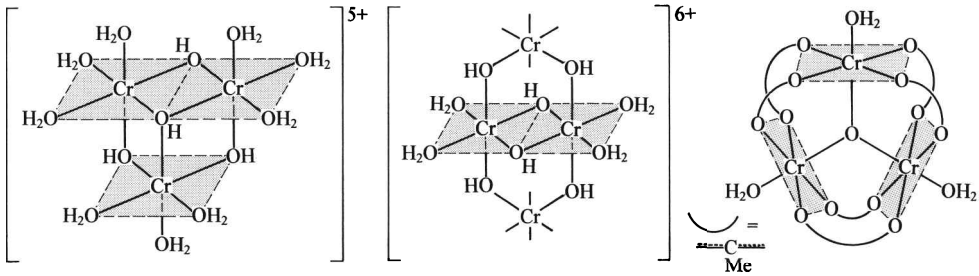
$$[Cr(H_2O)_6]^{3+} \xleftarrow{+\,3\,H^+,\,+\,3\,H_2O} Cr(OH)_3 \xrightarrow{+\,3\,OH^-} [Cr(OH)_6]^{3-}.$$

Das Hexaaqua-Ion $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ ist regulär-oktaedrisch gebaut und reagiert in wässeriger Lösung sauer ($pK_S = 3.95$). Das bei der Dissoziation auftretende Kation $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ kondensiert leicht über Hydroxobrücken auf dem Wege über $[(H_2O)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(H_2O)_5]^{4+}$ (CrOCr-Winkel ca. 165°) zu $[(H_2O)_4Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (a):

$$2\,[Cr(H_2O)_6]^{3+} \underset{+\,2\,H^+}{\overset{-\,2\,H^+}{\rightleftharpoons}} 2\,[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+} \underset{+\,2\,H_2O}{\overset{-\,2\,H_2O}{\rightleftharpoons}} [(H_2O)_4Cr\langle{}^{H\,O\,H}_{O}\rangle Cr(H_2O)_4]^{4+}$$

(a) $[Cr_2(\mu\text{-}OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$

Bei weiterer Basezugabe bilden sich dann aus dem zweikernigen Komplex höherkernige Hydroxokomplexe wie etwa $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (Abb. 27.3b) und $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (Abb. 27.3c) und schließlich dunkelgrüne Chrom(III)-hydroxid-Gele (s. oben). Im Komplex $[(H_2O)_4Cr(OH)_2Cr(H_2O)_4]^{4+}$ (oktaedrische Sauerstoffanordnung um jedes Cr-Ion) beträgt der Chrom-Chrom-Abstand > 3 Å, sodass keine Metall-Metall-Bindung (kein Metall-Cluster, S. 1864) vorliegt. Die Cr^{3+}-Ionen stoßen sich sogar ab und liegen demgemäß nicht in der Mitte des jeweiligen Sauerstoffoktaeders, sondern sind in Richtung der 4O-Atome der H_2O-Liganden



(b) $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (c) $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (d) $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^{+}$

Abb. 27.3

verschoben. Man beobachtet jedoch antiferromagnetische Spinwechselwirkungen zwischen den ungepaarten Elektronen beider Cr-Ionen (»Superaustausch«; S. 1668, 1984). Sauerstoff kann nicht nur zwei Cr-Atome wie in (a), sondern auch drei Chrom(III)-Einheiten wie im Komplex $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (Abb. 27.3b) oder im Komplex $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ (Ac = CH_3CO) (Abb. 27.3d) verknüpfen (trigonal-planare Anordnung von Cr um O; 2 Ac-Gruppen verbinden jeweils 2 – zusätzlich mit je einem H_2O koordinierte – Cr-Ionen des Cr_3O-Sterns) (Abb. 27.3d). Im Komplex $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (Abb. 27.3c) werden durch OH-Gruppen sogar vier Cr(III)-Gruppen verbrückt.

Beim Erwärmen geht das Chrom(III)-hydroxid unter Wasserabspaltung über CrO(OH) in das Chrom(III)-oxid Cr_2O_3 (vgl. S. 2088) über: $2\,Cr(OH)_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 3\,H_2O$. Dieses hinterbleibt als stabilstes Oxid des Chroms ganz allgemein beim Glühen höherer Sauerstoffverbindungen des Chroms (z. B. von $(NH_4)_2Cr_2O_7$, S. 1864) als graugrüner, in Wasser, Säuren und Alkalilaugen unlöslicher Rückstand und entsteht auch beim Verbrennen des Metalls im Sauerstoffstrom als eine bei 2275 °C schmelzende Verbindung von Korund-Struktur (vgl. Tab. 27.1), die als Halbleiter wirkt und unterhalb 35 °C antiferromagnetisch ist (bezüglich der Gewinnung durch Reduktion von Chromat mit Koks oder Schwefel vgl. bei Chromdarstellung):

$$39\,kJ + 2\,CrO_3 \longrightarrow Cr_2O_3 + 1\frac{1}{2}\,O_2; \quad 2\,Cr + 1\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Cr_2O_3 + 1140\,kJ.$$

Entsprechend seiner amphoteren Natur geht es beim Abrauchen mit Schwefelsäure in Chrom(III)-sulfat und beim Verschmelzen mit Alkalihydroxiden bei Luftabschluss in Chromate(III) (»Chromite«) CrO_2^- bzw. in oxidierendem Medium in Chromate(VI) CrO_4^{2-} über (S. 1849), während beim Zusammenschmelzen mit den Oxiden einer Reihe zweiwertiger Metalle wohlkristallisierte Doppeloxide $MO \cdot Cr_2O_3 = MCr_2O_4$ (»Chromitspinelle«; vgl. S. 1358) entstehen.

Verwendung. Dichromtrioxid Cr_2O_3 (Jahresweltproduktion: 50 Kilotonnenmaßstab) wird als grünes, hitze- und chemisch beständiges »Buntpigment« für Anstrichstoffe, Kunststoffe, Baustoffe, Email, Glasflüsse genutzt (mit wachsender Teilchengröße geht die Farbe von Grün nach Grünblau, durch Auffällen von Al- bzw. Ti-hydroxiden auf Cr_2O_3 von Grün nach Gelbgrün über). Cr_2O_3 dient darüber hinaus als »Feuerfestkeramik« in Form von Chromoxidsteinen (95 % Cr_2O_3) für spezielle Bedürfnisse und in Form von Chromkorundsteinen (5–10 % Cr_2O_3 neben Al_2O_3) für Hochofenteilbereiche. Ferner nutzt man Cr_2O_3-Pulver als »Poliermittel«. In großer Menge wird das Oxid zur »Herstellung von Chrom« benötigt. Schließlich bildet Cr_2O_3 mit Al_2O_3 Mischkristalle (Ionenradien von Al^{3+} 0.675, von Cr^{3+} 0.755 Å für KZ = 6), die mit geringerem Cr_2O_3-Gehalt als rosafarbene »Rubine« in der Natur vorkommen und auch synthetisch hergestellt werden (zur Farbe vgl. S. 1612). Die synthetischen Rubine spielen nicht nur als Edelsteine, sondern auch in der »Lasertechnik« (vgl. S. 194) eine Rolle, da große Rubin-Einkristalle bei Bestrahlung mit Licht geeigneter Frequenzen und bei bestimmter Versuchsanordnung (S. 195) zur Emission extrem intensiver, monochromatischer Strahlung angeregt werden, die im Nachrichtenwesen und als Energiequelle Verwendung finden kann.

Chrom(III)-Salze von Oxosäuren. Chrom(III) bildet mit allen Oxosäuren stabile Salze. Unter ihnen ist Chrom(III)-sulfat $Cr_2(SO_4)_3$ besonders wichtig. Es kommt in Form gelatineartiger, tiefdunkelgrüner Blätter (»in lamellis«) in den Handel, entsteht beim Auflösen von Chrom(III)-hydroxid in Schwefelsäure und kristallisiert bei längerem Stehenlassen der Lösung in Form violetter Kristalle der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 12\,H_2O$ aus, welche die Konstitution $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3$ besitzen. Die violette Farbe der wässrigen Lösung schlägt beim Erwärmen in grün um, da hierbei – in Analogie zu der beim Chrom(III)-chlorid geschilderten Erscheinung – komplex gebundenes Wasser durch Sulfatgruppen ersetzt wird.

»Chromalaun« $KCr(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ kristallisiert aus den mit Kaliumsulfat versetzten Chrom(III)-sulfatlösungen in Form großer, dunkelvioletter Oktaeder von bis zu mehreren Zen-

timetern Kantenlänge (unter geeigneten Kristallisationsbedingungen sogar in Form kilogrammschwerer Kristalle) aus (vgl. S. 1361). Er dient wie das Chrom(III)-sulfat und das »basische Chromsulfat« $Cr(OH)SO_4$ (gewinnbar durch Reduktion von $Na_2Cr_2O_7$ mit Anthracen, Melasse oder Schwefeldampf) zur Gerbung von Leder (»Chromgerbung«, »Chromleder«; im Zuge der Chromgerbung werden die −COOH-Gruppen des Kollagens der Tierhaut vernetzt (⟶ z. B. $-COO-Cr(H_2O)_4-OOC-$), was zu einer Erhöhung der Temperaturstabilität und Verringerung der Quellbarkeit des Materials führt).

Sonstige Chalkogenverbindungen. Beim Erhitzen von gepulvertem Chrom mit Schwefel oder von Chromtrichlorid bzw. Dichromtrioxid mit gasförmigem Schwefelwasserstoff bildet sich als »höchstes« Chromsulfid halbleitendes Dichromtrisulfid Cr_2S_3, (»Chromsesquisulfid« $CrS_{1.50}$), das beim Erhitzen über metallisch leitende intermediäre Phasen der ungefähren Zusammensetzung Cr_3S_4, Cr_5S_6, $Cr_7S_8 \mathrel{\widehat{=}} CrS_{1.33}$, $CrS_{1.20}$, $CrS_{1.14}$ letztendlich in Chrom(II)-sulfid CrS (Halbleiter) übergeht. Beim Erhitzen von Cr_2S_3 unter Schwefeldruck entsteht andererseits $Cr_5S_8 = CrS_{1.60}$. Die Strukturen von CrS_n ($n = 1.14$–1.60) leiten sich von der »NiAs-Struktur« (Ni in allen oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten As-Atompackung) ab. Und zwar fehlen in jeder übernächsten Schicht hexagonal-dichtest gepackter S-Atome mehr oder weniger viele Cr-Atome (z. B. $^2/_3$ in Cr_2S_3, $^1/_2$ in Cr_3S_4, $^1/_3$ in Cr_5S_6, $^1/_4$ in Cr_7S_8; bei – nicht erreichbarer – Entfernung aller Cr-Atome jeder übernächsten Schicht würde die Zusammensetzung CrS_2 mit CdI_2-Struktur resultieren). In Richtung Cr_2S_3 ⟶ Cr_7S_8 werden Cr(II)-Atome in das Sulfid-Gitter eingebaut, wobei zur Ladungsneutralisation einige vorhandene drei- durch zweiwertige Cr-Atome ausgetauscht werden müssen. In den Cr(III)/Cr(II)-sulfiden liegen CrCr-Metallbindungen vor.

Ähnliche Zusammensetzung und Struktur weisen auch die Selenide (Cr_7Se_{12}, Cr_5Se_8, Cr_2Se_3, Cr_3Se_4, Cr_7Se_8, CrSe) sowie Telluride auf ($CrTe_{\sim 2}$, Cr_5Te_8, Cr_2Te_3, Cr_3Te_4, Cr_5Te_6, Cr_7Te_8, CrTe).

Chrom(III)-Komplexe

Die Cr^{3+}-Ionen zeichnen sich durch eine hohe Tendenz zur Bildung von kationischen, neutralen oder anionischen klassischen Komplexen aus, von denen Tausende bekannt sind und in denen das Chrom fast immer sechsfach (oktaedrisch) koordiniert ist. Dreifach (trigonal-planar) koordiniert ist Cr^{3+} etwa in $[Cr(NiPr_2)_3]$, vierfach (verzerrt-tetraedrisch) in $[PCl_4^+][CrCl_4^-]$ und $[Cr(CH_2SiMe_3)_4]^-$, fünffach (trigonal-bipyramidal) in $[CrCl_3(NMe_3)_2]$. Am besten untersucht ist hier die Klasse der Komplexe mit Ammoniak NH_3 (»Amminkomplexe«). In dem »Grenz-Ion« $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ kann hierbei Ammoniak ganz oder teilweise durch Amine RNH_2, R_2NH, NR_3 (»Aminkomplexe«), Wasser (»Aquakomplexe«), Alkohole ROH, Ether OR_2, Halogenid bzw. Pseudohalogenid X^- und/oder mehrzähnige Liganden L−L (»Chelatkomplexe«; L−L z. B. Oxalat Ox^{2-}, Ethylendiamin en, 2.2′-Bipyridyl bipy, *o*-Phenanthrolin, β-Diketonate wie etwa Acetylacetonat $acac^-$, α-Aminosäureanionen) ersetzt sein, z. B. $[Cr(NH_3)_{6-n}(H_2O)_n]^{3+}$, $[Cr(NH_3)_{6-n}X_n]^{(3-n)+}$ ($n = 0$–6), $[Cr(L-L)_3]^{(3-n)+}$ ($n = 3, 0, -3$).

Als Beispiele wurden vorstehend bereits einige einkernige-Komplexe des dreiwertigen Chroms mit gleichen und unterschiedlichen Liganden wie $[CrCl_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(N_3)]^{3-}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ (*trans*-ständiges Chlor), $[Cr(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ erwähnt. Ein gemischtes mononukleares, NH_3-haltiges Cr(III)-Komplexion weist etwa das »Reinecke-Salz« $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4] \cdot H_2O$ auf, in welchem die beiden NH_3-Moleküle zwei gegenüberliegende Oktaederecken einnehmen und das man zur Salzbildung mit großen (organischen wie anorganischen) Kationen zwecks deren Reinabscheidung benutzt. Beispiele für mehrkernige Komplexe des dreiwertigen Chroms sind die bereits erwähnten Kationen $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (Formel (a) auf Seite 1858), $[Cr_3(OH)_4(H_2O)_9]^{5+}$ (Abb. 27.3b), $[Cr_4(OH)_6(H_2O)_{12}]^{6+}$ (Abb. 27.3c) und $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ (Abb. 27.3d), ferner das System $[(NH_3)_5Cr(\mu\text{-}OH)Cr(NH_3)_5]^{5+}$(rot) ⟷ $[(NH_3)_5CrOCr(NH_3)_5]^{4+}$(blau) + H^+ (Winkel CrOHCr/CrOCr = 166/≈ 180°). Beispiele für Chelatkomplexe sind etwa $[Cr(ox)_3]^{3-}$, $[Cr(acac)_3]$, $[Cr(en)_3]^{3+}$ und $[(en)_2Cr(\mu\text{-}OH)_2Cr(en)_2]^{4+}$.

Ein Charakteristikum der oktaedrischen Cr(III)-Komplexe ist ihre kinetische Stabilität hinsichtlich einer Substitution und Umlagerung von Liganden, wodurch in vielen Fällen eine Isolierung thermodynamisch instabiler Komplexe erst ermöglicht wird (vgl. hierzu Ligandenfeld-Theorie, S. 1592 (neben Cr^{3+} bilden vor allem Co^{3+}, Ru^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+}, Ir^{3+} und Pt^{4+} kinetisch beständige und vielseitig zusammengesetzte Komplexe). Wegen des sehr langsam erfolgenden Substituententauschs stellt die Umsetzung eines Cr(III)-Komplexes wie z. B. $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ mit Liganden in Wasser häufig keine gute Methode zur Synthese eines ligandenhaltigen Cr(III)-Komplexes dar (vgl. hierzu $CrCl_3$-Hydrate, oben). Zum erwünschten Cr(III)-Komplex gelangt man vielfach leichter durch Luftoxidation wässeriger $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen oder durch Reduktion wässeriger $Cr_2O_7^{2-}$-Lösungen in Anwesenheit der betreffenden Liganden. Auch durch direkte Einwirkung der Liganden auf die Trihalogenide CrX_3 unter Wasserausschluss in der Wärme (z. B. $CrX_3 + NH_3$; CrX_3-Schmelze + MX) lassen sich Cr(III)-Komplexe gewinnen.

Die einkernigen oktaedrischen Cr(III)-Komplexe weisen entsprechend der vorhandenen drei ungepaarten d-Elektronen des Chroms einen temperaturunabhängigen Magnetismus von ca. 3.87 BM auf (vgl. S. 1664). In mehrkernigen Komplexen beobachtet man als Folge antiferromagnetischer Spinwechselwirkungen der Cr(III)-Ionen (»Superaustausch«) kleinere und zudem temperaturabhängige magnetische Momente (z. B. $\mu_{mag.}$ für $[(NH_3)_5Cr{-}O{-}Cr(NH_3)]^{4-}$ = 1.3 BM bei 293 K und 0 bei 100 K, für $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+ = 2$ BM bei 293 K). Als Folge von d → d-Elektronenübergängen weisen oktaedrische Cr(III)-Komplexe in Abhängigkeit von den Liganden Farben von violett (z. B. $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3\,H_2O$) über purpur (z. B. $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4\,H_2O$) bis gelb (z. B. $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$) auf, die auf drei Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich zurückgehen (die hochfrequente dritte Bande ist häufig von einer charge-transfer-Bande überdeckt; Näheres S. 1613).

1.2.4 Chrom(II)-Verbindungen (d^4)

Da die Chrom(II)-Verbindungen[6] eine sehr große Neigung zeigen, in Chrom(III)-Verbindungen überzugehen und daher starke (und schnell wirkende) Reduktionsmittel darstellen (vgl. Potentialdiagramm, S. 1848), lassen sie sich umgekehrt aus Chrom(III)-Verbindungen nur durch Einwirkung starker Reduktionsmittel gewinnen. Die in einigen Fällen auch durch Oxidation von elementarem Chrom erhältlichen Verbindungen des zweiwertigen Chroms weisen – anders als die höheren Wertigkeiten – eine deutliche Tendenz zur Clusterbildung auf.

Wasserstoffverbindungen

Hydride der Zusammensetzung $CrH_{>2}$ sind unbekannt, doch lassen sich Phosphan-Addukte von Chromwasserstoffen mit bis zu 4 H-Atomen pro Cr-Atom gewinnen. Beispielsweise kann $CrCl_2$ in Gegenwart von $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (dmpe) durch molekularen Wasserstoff in das diamagnetische »Chromtetrahydrid« $[CrH_4(dmpe)_2]$ (Smp. 130 °C, dodekaedrischer Bau; D_{2d}-Molekülsymmetrie) und in Gegenwart von $P(OR)_3$ durch Hydrid in das »Chromdihydrid« $[CrH_2\{P(OR)_3\}_5]$ verwandelt werden (vgl. Tab. 32.1). Beispiele für Boran- und Carbonyl-Addukte des Dihydrids sind $Cr(BH_4)_2 = CrH_2 \cdot 2\,BH_3$ (als Ditetrahydrofuranat; aus $CrCl_3 + B_2H_6$ in Tetrahydrofuran) und $CrH_2(CO)_5$ (nur in Lösung; vgl. S. 2136).

Andererseits bilden sich im Zuge der elektrolytischen Abscheidung von Chrom aus schwefelsauren CrO_3-Lösungen binäre Hydride bis zur Grenzstöchiometrie $CrH_{<1}$ (anti-NiAs-Struktur; hexagonal-dichteste M-Packung) bzw. $CrH_{<2}$ (anti-Li_2O-Struktur; kubisch-dichteste

[6] Man kennt zudem niedrigwertige Chromverbindungen mit Chrom in den Wertigkeiten −II, −I, 0, +I (formal d^8-, d^7-, d^6-, d^5-Elektronenkonfiguration) wie $[Cr(bipy)_3]^n$ ($n = 1+, 0$; gewinnbar durch Reduktion von $[Cr(dipy)_3]^{2+}$ mit Na in THF), $K_6[Cr^0(CN)_6]$ (gewinnbar aus $K_6[Cr(CN)_6]$ durch Reduktion mit K in fl. NH_3), $[Cr(CNR)_6]^n$ ($n = 1+, 0$; gewinnbar durch Reduktion von $Cr(OAc)_3$ in THF mit Na in Anwesenheit von RNC), $[Cr^0(CO)_6]$, $[Cr^0(C_6H_6)_2]$, $[Cr^{-I}{}_2(CO)_{10}]^{2-}$ sowie $[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}$, $[Cr^0(N_2)_2(dmpe)_2]$ (dmpe = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$), $[Cr(NO)_4]$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

M-Packung), die bei hohen Temperaturen in Chrom und Wasserstoff zerfallen (vgl. Cr-Darstellung sowie S. 308).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (Tab. 27.1 sowie S. 2074). Unter den Chrom(II)-halogeniden (Tab. 27.1) lässt sich wasserfreies Chromdichlorid $CrCl_2$ (verzerrte »Rutilstruktur«; CrCl-Abstände $= 4 \times 2.39$ und 2×2.90 Å) durch Reduktion von wasserfreiem Chromtrichlorid mit Wasserstoff bei 600 °C oder durch Oxidation von Chrom mit Chlorwasserstoff bei 1000 °C darstellen; Analoges gilt für die Gewinnung von CrF_2 (verzerrte »Rutilstruktur«), sowie für $CrBr_2$ (verzerrte »CdI_2-Struktur«), während CrI_2 (verzerrte »CdI_2-Struktur«) aus den Elementen gewonnen wird, z. B.:

$$Cr + 2\,HCl \longrightarrow CrCl_2 + H_2; \quad CrCl_3 + \frac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow CrCl_2 + HCl.$$

Wasserhaltiges $CrCl_2$ erhält man andererseits durch Reduktion einer salzsauren Cr(III)-chlorid-Lösung mit Zink bei Luftausschluss, wobei die gebildete Lösung mit dem himmelblauen $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$-Ion (Absorptionsbande bei 700 nm) viel schneller als irgendein anderes Absorptionsmittel Sauerstoff aufnimmt, aber auch bei Ausschluss von Sauerstoff in der salzsauren Lösung in Anwesenheit katalytisch aktiver Verunreinigung unter Wasserstoffentwicklung wieder in grünes Cr(III)-chlorid $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ übergeht (E° für $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0.408$, für H_2/H^+ in saurer Lösung $= -0.000$ V):

$$2\,Cr^{3+} + Zn \longrightarrow 2\,Cr^{2+} + Zn^{2+}; \quad Cr^{2+} + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + \frac{1}{2}\,H_2.$$

Dagegen sind sehr reine (aus reinstem Elektrolytchrom und Säuren herstellbare), neutrale Cr(II)-Salzlösungen unter Luftabschluss unbegrenzt haltbar (E° für H_2/H^+ in neutraler Lösung $= -0.414$ V).

Die hygroskopischen Chromdihalogenide nehmen leicht Wasser unter Bildung von $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ oder gasförmiges Ammoniak unter Bildung von $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$ auf und reagieren mit Alkali- und Erdalkalimetallhalogeniden zu »Halogenokomplexen« u. a. des Typus M^ICrF_3 (hellblau; ferromagnetisch; Perowskitstruktur mit tetragonal-gestauchten CrF_6-Oktaedern), M^ICrX_3 (X = Cl, Br, I; gelb bis braun; antiferromagnetisch; polymere Kette aus flächenverknüpften CrX_6-Oktaedern), $M^I{}_2CrX_4$ (X = Cl, Br; grün bis braun, ferromagnetisch; K_2NiF_4-Struktur mit Schichten aus eckenverknüpften, tetragonalgedehnten CrX_6-Oktaedern), $(R_3NH)_2CrX_4$ (X = Cl, Br; gelb bis grün, antiferromagnetisch; Inseln aus drei flächenverknüpften CrX_6-Oktaedern: $X_3CrX_3CrX_3CrX_3$), Tl_4CrI_6 (Inseln aus CrI_6-Oktaedern). Chromdichlorid bildet in Toluol mit $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ (dmpe) den gelbgrünen Komplex $[CrCl_2(dmpe)_2]$ (Smp. 270 °C; oktaedrisch; Cl in *trans*-Stellung), der mit Methyllithium in Diethylether unter Substitution von Chlorid in den orangeroten Komplex $[Cr^{II}Me_2(dmpe)_2]$ (Smp. 195 °C; oktaedrisch; Me in *trans*-Stellung), mit Natriumamalgam in THF und Anwesenheit von N_2 oder CO unter Reduktion in die orangeroten Komplexe $[Cr^0(N_2)_2(dmpe)_2]$ und $[Cr^0(CO)_2(dmpe)_2]$ (oktaedrisch; N_2 und CO in *trans*-Stellung) sowie mit Wasserstoff in Anwesenheit von BuLi unter Oxidation in gelbes $[Cr^{IV}H_4(dmpe)_2]$ (Smp. 130 °C; dodekaedrisch) übergeht.

Cyanide (vgl. S. 2084). Bei Zugabe von Cyanid zu einer neutralen wässerigen Cr(II)-Salzlösung fällt dunkelgrünes $Cr(CN)_2 \cdot 2\,H_2O$ aus, das sich im Vakuum bei 100 °C zu hellbraunem Chromdicyanid $Cr(CN)_2$ entwässern lässt und mit überschüssigem Cyanid zum low-spin Hexacyanochromat(II) $[Cr(CN)_6]^{4-}$ reagiert. Das blaue Natrium- bzw. grüne Kaliumsalz lässt sich mit Natrium bzw. Kalium in flüssigem NH_3 zu dunkelgrünem $M_6[Cr(CN)_6]$ reduzieren. Aus Acetonitrilverbindungen von $[Cr^{II}{}_2[OAc)_4]$ erhält man in Anwesenheit von $NEt_4^+CN^-$ dunkelpurpurfarbenes Pentacyanochromat(II) $[Cr(CN)_5]^{3-}$. Das NEt_4-Salz enthält sowohl quadratisch-pyramidal als auch trigonal-bipyramidal koordiniertes, high-spin-Cr(II) (die Metallzentren oktaedrischer Cyanokomplexe sind normalerweise low-spin-konfiguriert). Unter CN^--Abspaltung

kann $[Cr(CN)_5]^{3-}$ in dunkelbraunes $[Cr_2(CN)_9]^{5-}$ übergehen (quadratisch-pyramidal koordiniertes Cr(II) mit gemeinsamer axialer CN-Gruppe: $[(CN)_4Cr-C\equiv N-Cr(CN)_4]^{5-}$).

Chalkogenverbindungen

Das mit Natronlauge aus Cr(II)-Salzlösungen fällbare Chromdihydroxid $Cr(OH)_2$ ist dunkelbraun und geht auch bei vorsichtigstem Wasserentzug unter H_2-Entwicklung teilweise in Cr_2O_3 über. Schwarzes Chromoxid CrO (vgl. Tab. 27.1, sowie S. 2088) entsteht bei der thermischen Zersetzung von $Cr(CO)_6$ (S. 2108) bei 250–550 °C im Vakuum und disproportioniert bei höheren Temperaturen in Cr und Cr_2O_3. Das kubische Chrom(II,III)-oxid Cr_3O_4 = »$CrO \cdot Cr_2O_3$« (»Chromitspinell«) erhält man neben Chrom aus $CrCl_2$ und Li_2O in LiCl/KCl-Schmelzen bei 400 °C.

Man kennt auch ein dem CrO entsprechendes Sulfid CrS, Selenid CrSe und Tellurid CrTe mit Halbleitereigenschaften, von denen letztere beiden Chalkogenide mit NiAs-Struktur kristallisieren, während CrS eine in Richtung PtS-Struktur verzerrte NiAs-Struktur einnimmt.

Chrom(II)-Salze von Oxosäuren. Die einfachen, hydratisierten Cr(II)-Salze der Oxosäuren lassen sich durch Reaktion der betreffenden verdünnten (nicht oxidierend wirkenden) Säuren mit reinem Chrommetall unter strengem Sauerstoffausschluss gewinnen. Verhältnismäßig beständig ist das leichtlösliche blaue Chrom(II)-sulfat $CrSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (isotyp mit $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$) und das grüne Chrom(II)-oxalat $CrC_2O_4 \cdot 2\,H_2O$, während sich ein Chrom(II)-nitrat $Cr(NO_3)_2$ wegen seiner Zersetzlichkeit (intramolekulare Redoxprozesse) nicht isolieren lässt. Bezüglich des dimeren, schwerlöslichen, roten Chrom(II)-acetats $Cr_2(OAc)_4 \cdot 2\,H_2O$ s. unten.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen zugänglichen stabilen, hochschmelzenden Chromnitriden CrN/Cr_2N (Smp. 1500/1590 °C; S. 747), Chromphosphiden CrP (man kennt auch Cr_3P, Cr_2P, CrP_2 sowie Arsenide; S. 861, 948), Chromcarbiden Cr_3C_2 (Smp. 1810 °C; man kennt auch Cr_4C, Cr_7C_3, CrC; S. 1021), Chromsiliciden $CrSi_2$ (Smp. 1520 °C; man kennt auch Cr_3Si, Cr_2Si, Cr_3Si_2, CrSi; S. 1068) und Chromboriden CrB/CrB_2 (Smp. 2050/2150 °C; man kennt auch Cr_3B, Cr_5B_3, Cr_4B_3, Cr_3B_4; S. 1222) zählen die Nitride, Carbide und Boride zu den Hartstoffen (S. 1889), wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide nicht stöchiometrische interstitielle Verbindungen (S. 308) darstellen. Man nutzt CrB, CrB_2 und Cr_3C_2 für Verschleißschutzschichten und zunderbeständige Verbundwerkstoffe.

Außer Cr-nitriden existieren Nitridochromate (S. 2101): $[Cr^{VI}N_4]^{6-}$ (braun, isolierte CrN_4-Tetraeder in Sr_3CrN_4, Ba_3CrN_4, Li_6CrN_4; letzterer Verbindung kommt anti-Fluorit-Struktur zu: $N_4[Li_6\square\,Cr] \mathrel{\widehat{=}} Ca_4F_8$ mit kubisch-dichtester N-Atompackung und Cr sowie Li in $^7/_8$ der Tetraederlücken; gewinnbar aus Sr_2N, Ba_2N, Li_3N und CrN in N_2-Atmosphäre), $[Cr^{V}N_4]^{7-}$ (schwarz; isolierte CrN_4-Tetraeder in $Ba_5CrN_4[N]$, wobei das isolierte N^{3-}-Ion oktaedrisch von sechs Ba^{2+}-Ionen umgeben ist; gewinnbar aus Li_3N, Ba_2N, CrN/Cr_2N in N_2-Atmosphäre), $[Cr^{V}{}_2N_6]^{8-}$ (schwarz, isolierte Cr_2N_6-Einheiten aus kantenverbrückten CrN_4-Tetraedern in $Li_4Sr_2Cr_2N_6$, $Ca_4Cr_2N_6$, $Ba_4Cr_2N_6$; gewinnbar aus den Elementen), $[Cr^{III}N_3]^{6-}$(grün, low-spin-d^3; trigonalplanare CrN_3-Einheiten in Ca_3CrN_3, Sr_3CrN_3, Ba_3CrN_3; gewinnbar aus Ca_3N_2, Sr_2N, Ba_2N und Cr bzw. Cr_2N), $[Cr_2N_6]^{1-}$ (schwarz; Cr-Oxidationsstufe formal +3.5; isolierte, gestaffelt konformierte $N_3Cr-CrN_3$-Einheiten (d_{CrCr} = 2.26 Å) in $Ca_6Cr_2N_6[H]$, wobei das isolierte H^--Ion oktaedrisch von sechs Ca^{2+}-Ionen umgeben ist: $[Ca_6H]^{11+}[Cr_2N_6]^{11-}$; gewinnbar aus Ca_3N_2, CrN und CaH_2), $[Cr^{I}N_3]^{8-}$ (Ketten aus eckenverknüpften quadratisch-planaren CrN_4-Einheiten in Ce_2CrN_3, Th_2CrN_3, U_2CrN_3). Näheres S. 2098.

Darüber hinaus bildet Chrom viele Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. $Cr(N_3)_6^{3-}$, Ammin-Komplexe) sowie mit kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Organische Verbindngen des Chroms).

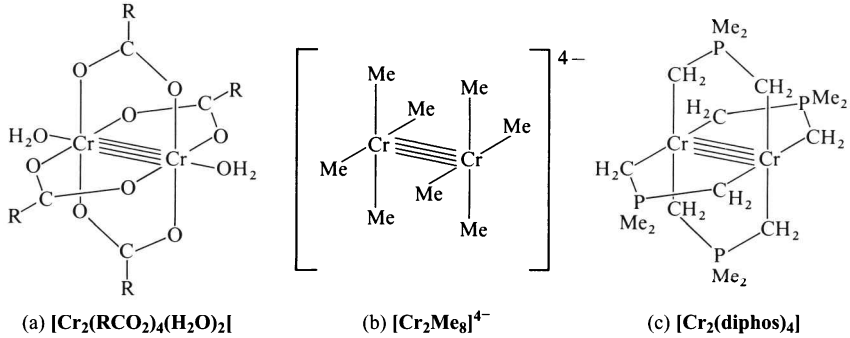
Chrom(II)-Komplexe

Von zweiwertigem Chrom sind ähnlich wie von dreiwertigem Chrom sehr viele Komplexe bekannt (s. oben), welche zum Teil einen hohen Paramagnetismus (klassische »high-spin-Komplexe«), zum Teil einen mittleren Paramagnetismus (klassische »low-spin-Komplexe«) oder praktisch keinen Paramagnetismus (nichtklassische »Dichrom(II)-Clusterkomplexe«) aufweisen.

Klassische high-spin-Komplexe. Liganden wie Wasser, Alkohole, Ether, Ammoniak (und dessen Derivate), Halogenid und Oxid (schwaches Ligandenfeld) bedingen im allgemeinen high-spin-Komplexe des Chroms(II) (vier ungepaarte Elektronen $\mu_{mag.} \approx 4.9\,BM$, vgl. S. 1664). Der in diesem Fall wirksame Jahn-Teller-Effekt (S. 1608) führt zu einer tetragonalverzerrt-oktaedrischen Anordnung von 6 Liganden (z. B. in $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Cr(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cr(en)_3]^{2+}$, $CrCl_2$, $[CrCl_4]^{2-}$) und im Grenzfall zu einer quadratisch-planaren Anordnung von 4 Liganden (z. B. in $[Cr(acac)_2]$, $[Cr(NR_2)_2(THF)_2]$ mit R = $SiMe_3$). Gelegentlich beobachtet man auch eine verzerrt-tetraedrische Vierer-Koordination (z. B. in $[CrCl_2(CH_3CN)_2]$) und eine trigonal-bipyramidale Fünfer-Koordination (z. B. in $[CrLBr]^+$ mit L = $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$). Die Komplexe sind meist blau bis grün (2 Absorptionsbanden im Bereich von 16 000–10 000 cm^{-1})[7].

Klassische low-spin-Komplexe. Mit Liganden wie Cyanid, α,α'-Bipyridin (bipy) und $(Me_2As)_2C_6H_4$ (diars) bilden sich low-spin-Komplexe des Chroms(II) (zwei ungepaarte Elektronen, $\mu_{mag.} = 3.2$–$3.3\,BM$, vgl. S. 1664). Als Beispiele letzteren Komplextyps seien $[Cr(CN)_6]^{4-}$, $[Cr(bipy)_3]^{2+}$ und $[CrCl_2(diars)_2]$ genannt (jeweils oktaedrische Ligandenanordnung).

Nichtklassische Komplexe (»Metallcluster«; vgl. S. 2081). Die zweikernigen Chrom(II)-Komplexe $Cr_2(RCO_2)_4 \cdot 2\,L$ wie z. B. das oben erwähnte Chrom(II)-acetat (Abb. 27.4a) sind zum Unterschied von den besprochenen blauen bis grünen, paramagnetischen einkernigen Komplexen rot und diamagnetisch (null ungepaarte Elektronen) und weisen eine kurze Cr−Cr-Bindung auf (2.3–2.5 Å; im Cr-Metall 2.58 Å). Noch kürzer ist der CrCr-Abstand im gasförmigen Cr(II)-acetat ohne axiale H_2O-Liganden (1.97 Å) oder in den ebenfalls diamagnetischen, ligandenärmeren Komplexen (Abb. 27.4b) $Cr_2Me_8^{4-}$ (1.98 Å) und (Abb. 27.4c) $Cr_2(Me_2P(CH_2)_2)_4$ (1.89 Å) (kleinste CrCr-Abstände um 1.83 Å).



(a) $[Cr_2(RCO_2)_4(H_2O)_2[$ (b) $[Cr_2Me_8]^{4-}$ (c) $[Cr_2(diphos)_4]$

Abb. 27.4

[7] Für high-spin-d^4-Komplexe erwartet man nur einen d → d-Übergang: $^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ (S. 1612). Tatsächlich spaltet der Grund- und angeregte Zustand wegen des wirksamen, zur tetragonalen Komplexverzerrung führenden Jahn-Teller-Effekts in jeweils zwei Zustände ($^5B_{1g}/{}^5A_{1g}$ bzw. $^5B_{2g}/{}^5E_g$) auf, wobei die beiden Absorptionen den Übergängen $^5B_{1g} \rightarrow {}^5A_{1g}$ sowie den sich überlagernden Übergängen $^5B_{1g} \rightarrow {}^5B_{2g}$ bzw. ^5E_g zugeordnet werden.

In den dinuklearen Cr(II)-Verbindungen sind die beiden Cr-Atome durch eine Vierfachbindung Cr≡Cr miteinander verknüpft, an welcher die insgesamt acht d-Elektronen (= 4 Elektronenpaare) beider Cr-Atome beteiligt sind und die – im Falle des Vorliegens kurzer CrCr-Bindungen eine σ-, zwei π- und eine δ-Bindung (S. 384, 1866) beinhalten ($\sigma^2\pi^4\delta^2$-Elektronenkonfiguration) (bezügl. der Cr(I)-Verbindung Cr_2Ar_2', in welcher die Cr-Atome durch eine Fünffachbindung Cr≡Cr verknüpft sind, vgl. S. 1866)[8]. Jedes Cr-Atom besitzt somit in den Komplexen des Typus (Abb. 27.4a) 4 Metall-Metall-Bindungselektronenpaare sowie 5 Ligandenelektronenpaare und erzielt hierdurch eine abgeschlossene 18er Außenschale (Kryptonschale). Im Falle der Komplexe Abb. 27.4b und c erreichen die Cr-Atome mit 16 Elektronen fast eine Edelgasschale.

Die Bindungsverhältnisse lassen sich im Sinne der »Theorie der lokalisierten Molekülorbitale« (S. 391) wie folgt beschreiben: Jedes Chromatom betätigt sechs, aus der Hybridisierung von $d_{x^2-y^2}$-, d_{z^2}-, s-, p_x-, p_y- und p_z-Atomorbitalen resultierende d^2sp^3-Hybridorbitale, von denen jeweils fünf mit Ligandenorbitalen überlappen (in den Komplexen Abb. 27.4b und c entfällt der fünfte Ligand), während das sechste Hybridorbital des Cr-Atoms mit einem entsprechenden Hybridorbital des benachbarten Cr-Atoms in Wechselwirkung tritt (Abb. 27.5a). Insgesamt resultieren aus dieser Orbitalinterferenz neben sechs (bzw. fünf) antibindenden σ^*-Molekülorbitalen sechs (bzw. fünf) bindende lokalisierte σ-Molekülorbitale für die fünf (bzw. vier) Ligandenelektronenpaare sowie eines der insgesamt vier Elektronenpaare der beiden Cr^{2+}-Ionen. Die

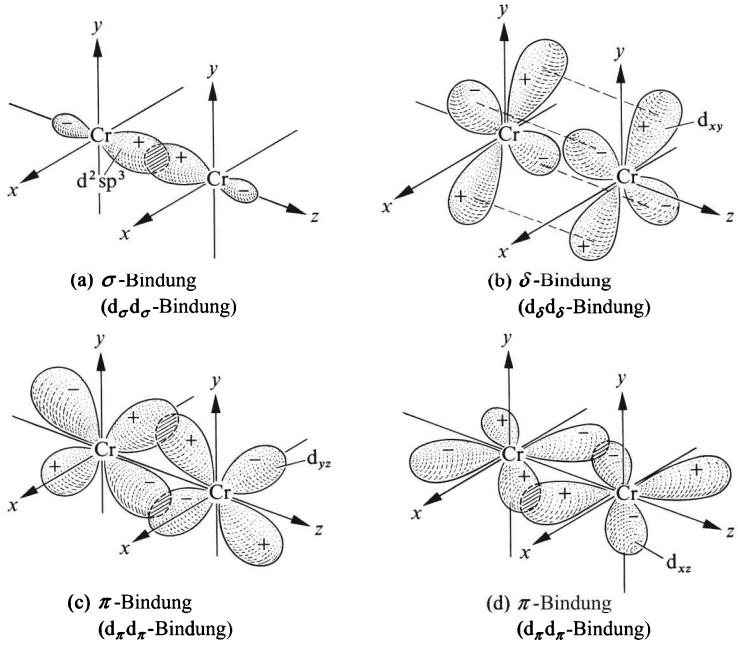


Abb. 27.5 Bindungsverhältnisse in zweikernigen Chrom(II)-Komplexen.

[8] Die Existenz von Metall-Metall-Bindungen und ihre Ordnung ergibt sich u. a. aus dem Metall-Metall-Bindungsabstand. So liegen etwa die Cr(II)-Atome im Komplex (Abb. 27.4a) nicht in der Mitte des durch die 5 Liganden sowie einem Cr-Atom gebildeten Oktaeders, sondern sind in Richtung aufeinander verschoben (vgl. hierzu das entgegengesetzte Verhalten der Cr-Atome im Falle des dinuklearen (keine CrCr-Bindung enthaltenden) Cr(III)-Komplexes $[Cr_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, S. 1858). Das Verhältnis von Bindungslänge zum doppelten Metalleinfachbindungsradius (formal shortness- oder FS-Verhältnis) liegt im Falle von Cr(II)-Clustern im Bereich (1.83–2.53)/2.58 = 0.70–0.98 (z. B. 0.89/0.76/0.73 im Falle von Abb. 27.4a, b, c). Darüber hinaus zeichnen sich Metall-Metall-Mehrfachbindungen durch hohe Bindungsenergien (bis über 450 kJ mol^{-1}) und hohe Kraftkonstanten aus.

beiden lokalisierten, bindenden π-Molekülorbitale sowie das δ-Molekülorbital für die verbleibenden drei d-Elektronenpaare der Cr^{2+}-Ionen ergeben sich dann (neben zwei π^* und einem δ^*-MO; jeweils unbesetzt und antibindend) durch Interferenz der nicht in die Hybridisierung mit einbezogenen d_{yz}-Orbitale ($\rightarrow \pi$-MO; Abb. 27.5c), d_{xz}-Orbitale ($\rightarrow \pi$-MO; Abb. 27.5d) und d_{xy}-Orbitale ($\rightarrow \delta$-MO; Abb. 27.5b; der elektronische Übergang $\delta^2 \rightarrow \delta^1\delta^{*1}$ bedingt die Farbe der Cluster mit CrCr-Vierfachbindung). Aus der oktaedrischen Orientierung der sechs d^2sp^3-Hybridorbitale längs der drei Raumachsen und der Orientierung des d_{xy}-Atomorbitals längs der Winkelhalbierenden im *xy*-Achsenkreuz folgt damit, dass die in Richtung der *x*- und *y*-Achse angeordneten Liganden zweikerniger Chrom(II)-Komplexe eine ekliptische und nicht die sterisch günstigere gestaffelte Konformation (S. 771) einnehmen (vgl. z. B. $Cr_2Me_8^{4-}$ (27.5b); läge nur eine $\sigma^2\pi^4$-Dreifachbindung vor, so würde eine gestaffelte Konformation eingenommen, vgl. $(Me_2N)_3Mo{\equiv}Mo(NMe_2)_3$ auf S. 1892).

Zum gleichen Ergebnis führt eine Betrachtung der Bindungsverhältnisse der dinuklearen Cr(II)-Komplexe im Sinne der »Ligandenfeldtheorie« (S. 1592): Umgibt man ein Cr^{2+}-Ion, das sich im Ursprung eines Koordinatenkreuzes befinden solle, in der Weise quadratisch mit 4 Liganden, dass diese auf der *x*- und *y*-Achse liegen, so spalten die fünf entarteten d-Atomorbitale in ein besonders energiearmes d_{z^2}-Orbital sowie energiereichere d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale, ein noch energiereicheres d_{xy}-Orbital und ein besonders energiereiches $d_{x^2-y^2}$-Orbital auf (S. 1600). Bei der Vereinigung zweier derartiger Komplexeinheiten zu einem dinuklearen Molekül interferieren jeweils nur d-Orbitale gleicher Sorte (vgl. hierzu S. 383f), wobei die Orbitalwechselwirkung mit steigender Energie der d-Orbitale abnimmt und im Falle der $d_{x^2-y^2}$-Orbitale praktisch verschwindet. Somit resultiert aus der Interferenz d_{z^2}/d'_{z^2} ein energieärmeres σ-Molekülorbital (starke σ-Bindung; Abb. 27.5a), aus der Interferenz d_{xz}/d'_{xz} bzw. d_{yz}/d'_{yz} je ein weniger energiearmes π-Molekülorbital (schwache π-Bindung; Abb. 27.5c, d) und aus der Interferenz d_{xy}/d'_{xy} ein energiereiches δ-Molekülorbital (sehr schwache δ-Bindung; Abb. 27.5b). Bei Koordination der Cr-Atome mit je einem weiteren auf der z-Achse lokalisierten Liganden nimmt die Energie der d_{z^2}-Atomorbitale und damit die des σ-Molekülorbitals zu. Als Folge hiervon sinkt die Stärke der σ-Bindung und damit die der CrCr-Bindung, was eine CrCr-Abstandsvergrößerung bedingt.

1.2.5 Organische Verbindungen des Chroms

Chrom(IV)-organyle. Vierwertiges Chrom bildet überraschend stabile organische Verbindungen CrR_4 (R z. B. *t*Bu, CH_2SiMe_3, 1-Norbornyl C_7H_{11}). Sie stellen flüchtige, monomere, tetraedrisch gebaute, blaue, paramagnetische Substanzen dar.

Chrom(III)-organyle. Die Alkyle des dreiwertigen Chroms CrR_3 sind recht unbeständig und werden durch Komplexbildung (z. B. $Li_3[CrMe_6]$) etwas stabilisiert. Erheblich beständiger sind Komplexe der Chrom(III)-aryle wie $CrPh_3 \cdot 3\,THF$, die durch Einwirkung von Grignardverbindungen auf $CrCl_3 \cdot 3\,THF$ gewinnbar sind.

Chrom(II)-organyle. Die organischen Verbindungen des zweiwertigen Chroms CrR_2 sind ähnlich wie die des dreiwertigen Chroms CrR_3 nicht sehr beständig. Etwas stabiler sind derartige Verbindungen nur mit sperrigen Alkylresten (R z. B. CH_2SiMe_3) oder mit Arylresten (R z. B. Ph, Tol: polymere gelbe Substanzen). Auch die Komplexbildung führt zu einem Stabilitätsgewinn: vgl. hierzu z. B. $[CrPh_2(PEt_3)_2]$ (vier ungepaarte Elektronen), $[Cr(CN)_6]^{4-}$ (s. oben; zwei ungepaarte Elektronen), dimeres $Li_2[CrMe_4]$ (Abb. 27.4b; keine ungepaarte Elektronen), $[\eta^1\text{-}Cp \cdot CrH_4]_4$ ($Cp^* = C_5Me_5$; Cr_4H_4-Cubanstruktur) sowie $Cr(C_5H_5)_2$ (η^5-gebundene Cyclopentadienylreste).

Chrom(I)-organyle. Die Reduktion von $[Ar'CrCl]_2$ ($Ar' = 2,6\text{-}Dip_2C_6H_3$, Dip = 2,6-*i*Pr$C_6H_3$) mit KC_8 in THF liefert planares, *trans*-abgewinkeltes $Ar'Cr{\equiv}CrAr'$ (dunkelrot; thermostabil bis über 200 °C; saurerstofflabil) mit einer CrCr-Fünffachbindung. Letztere resultiert aus einer Über-

lappung der fünf d-Orbitale beider Cr-Atome (d_σ: d_{x^2}/d_{x^2}; d_π: d_{xy}/d_{xy}, d_{xz}/d_{xz}; d_σ: $d_{x^2-y^2}/d_{x^2-y^2}$; Cr−Ar′: s–sp). Für die CrCr-Bindung liefert jedes Cr-Atom 5 Elektronen, für die CrAr′-Bindung 1 Elektron; in der Verbindung kommen dann jedem Cr-Atom 12 Elektronen zu. Als weitere Cr(I)- und noch niedrigwertigere Chromorganyle seien genannt $[Cr^{I}(CNR)_6]^{2+}$, $[Cr^{0}(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ und $[Cr^{-II}(CO)_5]^{2-}$ (vgl. Kap. XXXVII).

2 Das Molybdän und Wolfram

Geschichtliches. Elementares Molybdän gewann erstmals P. J. Hjelm 1782 durch Reduktion des von K. W. Scheele 1778 aus Molybdänglanz bei Behandlung mit Salpetersäure erhaltenen Oxids (»Wasserbleyerde« MoO_3) mit Kohlenstoff. Das griechische Wort molybdos für Blei, das ursprünglich für Bleiglanz und andere wie Blei abfärbende Minerale (z. B. Graphit, Molybdänglanz) gebraucht wurde, ist im Namen des Elements Molybdän erhalten geblieben, obwohl die Metalle Blei und Molybdän sonst wenig miteinander gemeinsam haben. – Elementares Wolfram wurde erstmals von den Brüdern J. J. und F. d'Elhuyar 1783 durch Reduktion eines aus Wolframit durch K. W. Scheele isolierten Oxids (WO_3) mit Kohlenstoff dargestellt. Schon bei G. Agricola findet sich für das heute als Wolframit bezeichnete Mineral der Name lupi spuma (lat.) = Wolf-Schaum, Wolf-Rahm, weil der häufig in Zinnerzen vorkommende Wolframit das Erschmelzen des Zinns erschwerte, indem er dieses verschlackte, es gleichsam »auffraß«. Aus Wolf-Rahm wurde dann der Name Wolfram für das darin enthaltene Metall. Vom Namen Tungstein (schwedisch = schwerer Stein) stammt der im Englischen und Französischen gebräuchliche Name Tungsten für Wolfram.

Physiologisches. Molybdän ist für Menschen und Tiere essentiell. Der Mensch enthält ca. 0.07 mg Mo pro kg und sollte täglich etwa 2 µg pro kg zu sich nehmen. Höhere Mo-Aufnahmen können zu Durchfall und Wachstumsstörungen führen (MAK-Wert: 5 mg lösliche bzw. 15 mg unlösliche Mo-Verbindungen pro m^3, jeweils bezogen auf Mo). Biologisch wirken die im Körper gebildeten organischen Molybdänverbindungen als Atmungskatalysatoren. Molybdän begünstigt ferner die Kariesschützende Fluorid-Einlagerung in Zahnschmelz. Darüber hinaus ist Molybdän als Bestandteil der Enzyme Nitrogenase und Nitratreduktase an der Stickstoff-Fixierung durch Blaualgen und Knöllchenbakterien sowie der Nitratassimilation und -dissimilation in grünen Pflanzen und Bakterien beteiligt. Molybdändüngung bewirkt aus diesem Grunde Ertragssteigerungen. Das Wolfram ist für Menschen und Tiere nicht essentiell (der Mensch enthält normalerweise kein Wolfram), aber toxisch (MAK-Werte in USA: 1 mg lösliche bzw. 5 mg unlösliche W-Verbindungen pro m^3, jeweils bezogen auf W). Wolfram bewirkt in biologischer Sicht als »Antagonist des Molybdäns« einen Aktivitätsverlust der molybdänhaltigen Atmungskatalysatoren.

2.1 Die Elemente Molybdän und Wolfram

Vorkommen

In der »Lithosphäre« finden sich Molybdän und Wolfram nur gebunden, und zwar insbesondere als Oxide (Mo, W) bzw. davon abgeleiteten Molybdaten und Wolframaten, ferner als Sulfid (Mo). Molybdän ist darüber hinaus in der »Biosphäre« weitverbreitet (vgl. Physiologisches). Das wichtigste Erz des Molybdäns ist der »Molybdänglanz« (»Molybdänit«) MoS_2, der sich hauptsächlich in Nordamerika (Colorado) und in Norwegen, aber auch in Kanada, Chile und Deutschland (Erzgebirge) findet. Ferner kommt »Gelbbleierz« (»Wulfenit«) $PbMoO_4$ in geringen Mengen vor (z. B. in Kärnten, Oberbayern). Sehr selten ist »Powellit« $Ca(Mo,W)O_4$. Die wichtigsten Erze des Wolframs sind der »Wolframit« $(Mn,Fe^{II})WO_4$ (eine isomorphe Mischung von »Hübnerit« $MnWO_4$ und »Ferberit« $FeWO_4$), der »Scheelit« (»Tungstein«, »Scheelspat«) $CaWO_4$, das »Scheelbleierz« (»Stolzit«) $PbWO_4$ und der »Wolframocker« (»Tuneptit«) $WO_3 \cdot H_2O$. Die Hauptfundstätten liegen in China und Nordamerika. Man findet Wolframerze ferner in Südkorea, Bolivien, Portugal, Deutschland (Erzgebirge), Russland.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Molybdän besteht aus den 7 Isotopen $^{92}_{42}$Mo (14.84 %), $^{94}_{42}$Mo (9.25 %), $^{95}_{42}$Mo (15.92 %; für NMR), $^{96}_{42}$Mo (16.86 %), $^{97}_{42}$Mo (9.55 %; für NMR), $^{98}_{42}$Mo (24.13 %) und $^{100}_{42}$Mo (9.63 %), natürliches Wolfram aus den 5 Isotopen $^{180}_{74}$W (0.10 %), $^{182}_{74}$W (26.3 %), $^{183}_{74}$W (14.3 %; für NMR), $^{184}_{74}$W (30.7 %) und $^{186}_{74}$W (28.6 %). Die künstlich gewonnenen Nuklide $^{99}_{42}$Mo (β^--Strahler; $\tau_{½} = 66.69$ Stunden), $^{185}_{74}$W (β^--Strahler; $\tau_{½} = 75$ Tage) und $^{187}_{74}$W (β^--Strahler; $\tau_{½} = 23.9$ Stunden) nutzt man für Tracerexperimente.

Darstellung

Die reinen Metalle Molybdän und Wolfram gewinnt man technisch durch Reduktion der Trioxide mit Wasserstoff bei 1000 bzw. 800 °C in Stufen (über MO_2) als stahlgraue Pulver:

$$MoO_3 + 3\,H_2 \xrightarrow{1000\,°C} Mo + 3\,H_2O + 112\,kJ; \quad WO_3 + 3\,H_2 \xrightarrow{800\,°C} W + 3\,H_2O + 14\,kJ,$$

welche man in feste Stücke presst und zu kompaktem Metall in einer Wasserstoffatmosphäre schmilzt oder elektrisch sintert.

Die Gewinnung der benötigten Oxide MoO_3 und WO_3 erfolgt durch oxidierendes Rösten von Molybdänglanz MoS_2 bei 400–650 °C mit Luft: $MoS_2 + 3\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,SO_2 + MoO_3$ (»Rösterz«) bzw. von Wolfram-Mineralien (insbesondere Wolframit $(Mn,Fe)WO_4$) mit Soda bei 800–900 °C. Das in letzterem Falle gebildete wasserlösliche Natriumwolframat Na_2WO_4 (z. B. $3\,MnWO_4 + 3\,Na_2CO_3 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Mn_3O_4 + 3\,Na_2WO_4 + 3\,CO_2$) lässt sich durch Ansäuern des wässerigen, Na_2WO_4-haltigen Röstgut-Extrakts in das Oxid-Hydrat $WO_3 \cdot H_2O$ verwandeln. Konzentrate von Scheelit $CaWO_4$ mit mehr als 65 % WO_3 können bei 80 °C auch mit konzentrierter Salzsäure aufgeschlossen werden: $CaWO_4 + 2\,HCl \longrightarrow CaCl_2 + WO_3 \cdot H_2O$ (Abfiltration des unlöslichen Oxid-Hydrats). Zur Reinigung der Trioxide laugt man das MoO_3-Rösterz bzw. das WO_3-Hydrat mit Ammoniak-Lösung aus und fällt dann Molybdän(VI) bzw. Wolfram(VI) als Paramolybdat $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4\,H_2O$ sowie Parawolframat $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}] \cdot 4\,H_2O$, welche man durch Erhitzen auf 600 °C in die Trioxide MoO_3 und WO_3 umwandelt. Reines MoO_3 lässt sich auch aus dem Rösterz absublimieren.

Zur Herstellung von Wolfram-Glühdrähten wird Wolframtrioxid oder Wolframblauoxid (aus Parawolframat und H_2 bei 450 °C erhaltenes Gemenge aus Wolframbronze und Wolframsuboxiden) nach Zusatz der »Dopingelemente« K, Si und Al in Form von Kaliumsilicat- sowie Aluminiumsalz-Lösung mit Wasserstoff in 2 Stufen zu α-Wolframpulver reduziert, welches nach Verpressung zu Stäben unter Schutzgas bei 1100–1300 °C »vorgesintert« und dann durch Stromdurchgang unter H_2-Gas bei 3000 °C »dichtgesintert« wird. Hierbei dampfen die zugegebenen Dopingelemente vollständig, Spurenverunreinigungen teilweise ab (Dichte des erhaltenen Wolframs 17–18 g cm^{-3}, statt theoretisch 19.3 g cm^{-3} wegen des Verbleibs einer Restporosität). Die Sinterstäbe werden bei erhöhter Temperatur durch Hämmern und Walzen und dann durch mehrstufiges Ziehen zu Drähten weiterverarbeitet. Da die Duktilität der Wolframstäbe mit abnehmendem Durchmesser zunimmt, kann die Verarbeitungstemperatur von zunächst 1600 °C kontinuierlich gesenkt werden. Eine beachtliche Steigerung der Glühfadentemperatur und damit der Lichtausbeute ermöglichen in den so genannten Halogenlampen sehr geringe (praktisch unsichtbare) Mengen an Iod durch Rücktransport der verdampften, an der Innenseite des Lampenkolbens abgeschiedenen Metalls über Wolframiodide, welche sich am heißeren Glühfaden in Wolfram und Iod zersetzen (Vorteile: der Lampenkolben wird nicht mehr geschwärzt, der Glühfaden behält seinen ursprünglichen Durchmesser).

Das zur Herstellung von »Molybdänstahl« dienende Molybdän (kleinere Zusätze von Mo erhöhen die Härte und Zähigkeit des Stahls) wird dem Eisen nicht als solches, sondern in Form von »Ferromolybdän«, eine durch Zusammenschmelzen von Molybdän- und Eisenoxid mit Koks im elektrischen Ofen entstehende Legierung mit 50–85 % Mo, zugesetzt. In analoger Weise entsteht Ferrowolfram mit 60–80 % W durch Zusammenschmelzen von Wolfram- und Eisenerz mit Koks im elektrischen Ofen.

Physikalische Eigenschaften

Molybdän und Wolfram stellen weißglänzende, harte, in reinem Zustand dehnbare Metalle von großer mechanischer Festigkeit dar (Dichten 10.28 bzw. 19.26 g cm^{-3}), welche bei 2620 bzw. 3410 °C schmelzen und bei 4825 bzw. ca. 5700 °C sieden (Wolfram besitzt – abgesehen von Kohlenstoff – den höchsten Schmelzpunkt aller Elemente). Beide Metalle kristallisieren kubisch-raumzentriert (»α-W-Typ«, S. 128). Neben der α-Form existiert Wolfram noch in einer metastabilen β-Form mit speziellem kubischen Gitter (»V_3Si-Struktur«, S. 1676), die sich – abhängig von der Art stabilisierender Zusätze – bei 520–820 °C irreversibel in die stabilere α-Form verwandelt (tatsächlich handelt es sich bei β-Wolfram um das Oxid W_3O). Bezüglich weiterer Kenndaten von Molybdän und Wolfram vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Die Elemente Molybdän und Wolfram sind an der Luft infolge Passivierung sehr beständig; bei Rotglut verbrennen sie mit Sauerstoff zu den Trioxiden MoO_3 und WO_3. Auch mit vielen anderen Nichtmetallen reagieren sie in der Wärme, so mit Fluor (⟶ MoF_6,WF_6), Chlor (⟶ $MoCl_5$, WCl_6), Brom (⟶ $MoBr_3$, WBr_6) sowie mit Bor, Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff. Von nichtoxidierenden Säuren werden beide Elemente nicht gelöst (Passivierung). Oxidierende Säuren wie heiße konzentrierte Schwefelsäure oder Königswasser greifen Molybdän lebhaft, Wolfram nur sehr langsam an; dagegen löst sich Wolfram rasch in Wasserstoffperoxid oder in einem Gemisch aus Salpeter- und Flusssäure. Beim oxidierenden Schmelzen mit Alkalimetallhydroxiden gehen Molybdän in Molybdate und Wolfram in Wolframate über.

Verwendung, Legierungen

Die hauptsächlichste Anwendung finden Molybdän und Wolfram in Form von Ferromolybdän und -wolfram bei der Herstellung legierter Stähle (vgl. S. 1945). Reines Molybdän (Jahresweltproduktion: einige 100 Kilotonnen) wird u. a. als Material für Elektroden sowie für Katalysatoren (petrochemische Prozesse) verbraucht. Reines Wolfram (Jahresweltproduktion: über 50 Kilotonnen) findet wegen seines »hohen Schmelzpunktes« überall dort Verwendung, wo bei hohen Temperaturen noch hohe Festigkeit verlangt wird, so für Lampen- und Röhren-Glühdrähte (2–4 % der Weltproduktion), als Anodenmaterial in Röntgenröhren, als Heizleiter in Hochtemperaturöfen, für Raketendüsen und Hitzeschilde bei Raumkapseln. Wegen seiner »hohen Dichte« wird Wolfram auch dort benutzt, wo große Massen auf möglichst kleinem Raum untergebracht werden müssen (z. B. Trimmgewichte bei Schwungmassen in Armbanduhren). Durch besonders »hohe Härte« zeichnet sich »Widiametall« (ein Sinterwerkstoff aus Wolframcarbid und 10 % Cobalt) aus, das so hart wie Diamant ist. Vgl. auch Interstitielle Verbindungen (S. 308).

Molybdän und Wolfram in Verbindungen

In ihren Verbindungen treten Molybdän und Wolfram wie Chrom in den Oxidationsstufen +II, +III, +IV, +V, +VI auf (z. B. MCl_2, MCl_3, MO_2, MF_5, MF_6, MO_3). Die wichtigsten und beständigsten Verbindungen sind die des sechswertigen Molybdäns und Wolframs. Allerdings ist der für Chrom gut definierte zweiwertige Zustand für Molybdän und insbesondere Wolfram weniger vorherrschend, und die große Stabilität des dreiwertigen Chroms hat kein vergleichbares Gegenstück in der Mo- und W-Chemie. Die niedrigen Oxidationsstufen +I, 0, −I, und −II des Molybdäns und Wolframs sind etwa in den Verbindungen $[(C_6H_6)_2M]^+$, $[M(CO)_6]$, $[M_2(CO)_{10}]^{2-}$ und $[M(CO)_6]^{2-}$ realisiert.

Wie aus nachfolgenden Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen von Mo und W für pH = 0 und 14 in wässriger Lösung hervorgeht (vgl. auch Anh. V), sind Molybdän und Wolfram – ähnlich wie Chrom (vgl. Diagramm auf S. 1848) – unedle Metalle, wobei der unedle Charakter (der negative Wert des Potentials) der Elemente der VI. Nebengruppe ähnlich wie der

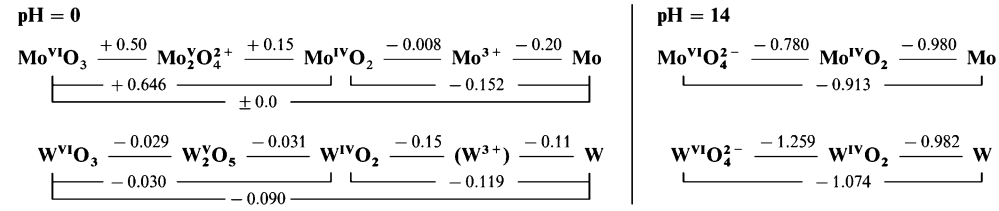


Abb. 27.6

der – insgesamt unedleren – Elemente der V. Nebengruppe in Richtung wachsender Ordnungszahlen und in Richtung steigender pH-Werte zunimmt (gilt nicht für alle W-Oxidationsstufen, s. Abb. 27.6).

Molybdän weist hierbei analog Chrom eine ausgeprägte wässrige Chemie auf, wobei im Wasser unterhalb pH = 2 folgende, nur Wasser, Hydroxid und/oder Oxid enthaltende ein- und mehrkernige Kationen existieren (im Falle von Mo(VI) liegen im pH-Bereich > 7 Anionen MoO_4^{2-}, im pH-Bereich 2–7 Anionen $Mo_2O_7^{2-}$, $Mo_7O_{24}^{6-}$, $Mo_8O_{26}^{4-}$ u. a. vor):

$[Mo^{II}_2(H_2O)_8]^{4+}$	$[Mo^{III}(H_2O)_6]^{3+}$	$[Mo^{III}_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$	$[Mo^{IV}_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$	$[Mo^{V}_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$	$[Mo^{VI}O_2(H_2O)_4]^{2+}$
rot	blaßgelb	grün	rot	gelb	farblos

Allerdings sind die zwei- und dreiwertigen Stufen nur unter extremem Sauerstoffanschluss beständig. Im Falle des Wolframs ließen sich niedrige Wertigkeiten in Wasser nicht mit Sicherheit nachweisen; auch enthalten höhere Wertigkeiten neben den Elementen des Wassers zusätzlich immer andere Donoren. Die Koordinationszahlen der zwei- bis sechswertigen Metalle Mo und W reichen von vier (tetraedrisch in $[M^{III}_2X_6]$ mit X = OR, NR_2, $[Mo^{IV}(NMe_2)_4]$, $[M^{VI}O_4]^{2-}$) und fünf (quadratisch-pyramidal in $[M^{IV}_2X_8]^{4-}$, trigonal-bipyramidal in $M^{V}Cl_5$ (g)), über sechs (oktaedrisch in $[M^{II}(diars)_2I_2]$, $[M^{III}_2Cl_9]^{3-}$, $[M^{V}F_6]^-$, $M^{VI}F_6$; trigonal-prismatisch in $M^{IV}S_2$, $[M^{VI}(S_2C_2H_2)_3]$) und sieben (überkappt-trigonal-prismatisch in $[Mo^{II}(CNR)_7]^{2+}$, pentagonal-bipyramidal in $[W^{VI}OCl_4(diars)]$ bis acht (dodekaedrisch in $[Mo^{III}(CN)_7(H_2O)]^{4-}$, $[M^{V}(CN)_8]^{3-}$) sowie höher. In seinen niedrigwertigen Verbindungen haben Mo und W meist die Koordinationszahl sechs. Die 5-fach koordinierten M(−II)-, 6-fach koordinierten M(0)-, 7-fach koordinierten M(II)-, 8-fach koordinierten M(IV)- und 9-fach koordinierten M(VI)-Komplexverbindungen haben Xenon- bzw. Radonelektronenkonfigurationen.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Molybdän- und Wolframionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Chromgruppe S. 1544f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Zwischen der VI. Neben- und Hauptgruppe gibt es außer der maximalen Sechswertigkeit und stöchiometrischen Analogien (z. B. SF_6/WF_6, SO_4^{2-}/MoO_4^{2-}) keine engere Verwandtschaft. Zudem sinkt in der Sauerstoffgruppe die Beständigkeit der sechswertigen Stufe ab Schwefel mit steigender Atommasse des Elements (im Mittel) von oben nach unten hin, während sie in der Chromgruppe in gleicher Richtung zunimmt, sodass etwa die Chromate zum Unterschied von den Wolframaten starke Oxidationsmittel sind (Sulfate wirken im Gegensatz zu Bismutaten als schwache Oxidationsmittel) und im Falle der Fluoride die Sechswertigkeit zwar bei Schwefel, aber nicht bei Chrom erreichbar ist. Dafür nimmt in Richtung Cr, Mo, W die Stabilität der Dreiwertigkeit ab, sodass die Komplexchemie des dreiwertigen Chroms vor der des dreiwertigen Wolframs besonders ausgedehnt und vielseitig ist.

Chrom, Molybdän und Wolfram sind hochschmelzende und -siedende Schwermetalle. Die Schmelz- und Siedepunktskurve der Übergangsmetalle erreicht in der 3. Periode bei Vanadium,

in der 4. und 5. Periode bei Molybdän bzw. Wolfram ihr Maximum (vgl. Tafel IV). Aus dem Abfall des Schmelz- und Siedepunktes (Abnahme der Atomisierungsenergie) beim Übergang von Vanadium zum Chrom und darüber hinaus zu Mangan, Eisen usw. bzw. von Molybdän sowie Wolfram zu Technetium sowie Rhenium und darüber hinaus zu Ruthium sowie Osmium usw. ist zu schließen, dass die 3d-Elektronen ab Chrom, die 4d- sowie 5d-Elektronen ab Technetium sowie Rhenium zunehmend wirkungsvoller an den Atomrumpf gebunden werden und somit als »innere Elektronen« trotz ihrer wachsenden Anzahl weniger zur Bildung von Metallbindungen zur Verfügung stehen. Dementsprechend erniedrigt sich auch die stabilste Oxidationsstufe beim Übergang von Vanadium über Chrom zu Mangan von +IV über +III nach +II. während im Falle der Übergänge Nb, Mo, Tc und Ta, W, Re die Stabilität der höchsten Oxidationsstufen (+V, +VI, +VII) erst zu- und dann wieder abnimmt.

Die zwischen Molybdän und Wolfram bei den Elementen La bis Lu erfolgende Lanthanoid-Kontraktion bedingt, wie angedeutet (S. 1844), dass Mo und W in ihren Eigenschaften (Sublimationsenthalpien, Atom- und Ionenradien, Elektronegativität, Normalpotentiale, Bildungsenthalpien von Verbindungen) sehr ähnlich sind, während sich das leichtere Chrom von ihnen merklich unterscheidet (vgl. Tafel IV).

Die Tendenz zur Bildung von Metallclustern wächst mit zunehmender Ordnungszahl und abnehmender Wertigkeit des Chromgruppenelements. So bildet Chrom ausschließlich in der zweiwertigen Stufe mit speziellen Liganden (insbesondere Carboxylat- und verwandte Chelatliganden), Molybdän und Wolfram zudem in der drei-, vier- und fünfwertigen Stufe mit verschiedensten Liganden Metallcluster. Da die Metallzentren der M^{V}-, M^{IV}-, M^{III}- und M^{II}-Komplexe 1, 2, 3 bzw. 4 d-Außenelektronen aufweisen, kann es bei den betreffenden Komplexen zu Clustern $M^{V}{}_2$, $M^{IV}{}_2$, $M^{III}{}_2$ bzw. $M^{II}{}_2$ mit Ein-, Zwei-, Drei- bzw. Vierfachbindung kommen (zum Beispiel $[Mo^{V}{}_2Cl_4(OR)_6]$, $[Mo^{IV}{}_2(OR)_8]$, $[Mo^{III}{}_2(OR)_6]$, $[M^{II}{}_2Cl_8]^{4-}$ oder zu Clustern $M^{IV}{}_3$, $M^{III}{}_4$ bzw. $M^{II}{}_6$ mit trigonal-planarem, tetraedrischem bzw. oktaedrischem Metallgerüst (zwei, drei, vier von M ausgehende MM-Einfach-Bindungen; z. B. $[Mo^{IV}{}_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$, $[Mo^{III}{}_4S_4(CN)_{12}]^{8-}$, $[M^{II}{}_6Cl_8]^{4+}$). Die MM-Abstände [Å] betragen rund (Abweichung ±0.05 bis ±0.1 Å; der CrCr-Abstand bezieht sich auf Cr_2^{4+} mit 8 Liganden):

	–		–		–	Cr≡Cr	1.9 Å
Mo–Mo	2.7 Å	Mo=Mo	2.4 Å	Mo≡Mo	2.2 Å	Mo≡Mo	2.1 Å
W–W	2.7 Å	W=W	2.6 Å	W≡W	2.3 Å	W≡W	2.2 Å

2.2 Verbindungen des Molybdäns und Wolframs

{indexMolybdänverbindungen!niedrigwertige

Nachfolgend werden Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogen-, Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen des zwei bis sechswertigen Molybdäns und Wolframs (d^4-, d^3-, d^2-, d^1-Elektronenkonfiguration)[9] ferner Komplexe sowie Organische Verbindungen von Mo und W besprochen.

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Binäre Hydride MH_n ($n = 1$–6; M = Mo, W) sind unbekannt (interstitielle Hydride MH und MH_2 werden nicht gebildet), doch lassen sich Phosphanaddukte der betreffenden Wasserstoffverbindungen gewinnen (vgl. Tab. 32.1), und zwar $[MoH_6(PR_3)_3]$ durch Reaktion von $MoCl_4(THF)_2$ mit $Na[AlH_2(OR_2)_2]$ in Tetrahydrofuran bei –80 °C und $[WH_6(PR_3)_3]$ durch Reaktion von WMe_6 mit molekularem Wasserstoff jeweils in Anwesenheit von Phosphan PR_3, ferner $[MH_4(PR_3)_4]$

[9] Man kennt auch niedrigwertige Molybdän- und Wolframverbindungen mit Metallen der Wertigkeiten –II, –I, 0, +I (d^8-, d^7-, d^6-, d^5-Elektronenkonfiguration), z. B. $[M^{-II}(CO)_4]^{2-}$, $[M^{-II}{}_2(CO)_{10}]^{2-}$, $M^0(CO)_6$, *cis*- und *trans*-$[M^0(N_2)_2(PR_3)_4]$, $[M^I(CO)_2(bipy)_2]^+$ (gewinnbar durch Oxidation von $M(CO)_6$ mit I_2 in Anwesenheit von 2,2′-Bipyridyl).

(die W-Verbindung lässt sich zu $[WH_5(PR_3)_4]^+$ protonieren) und $[MH_2(PMe_3)_5]$. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der klassische Wasserstoffkomplex $[WH_2(CO)_3(PR_3)_2]$ mit zwei Hydridliganden (R = Cyclohexyl C_6H_{11}), der im – sich langsam einstellenden – Gleichgewicht mit dem nichtklassischen Wasserstoffkomplex $[W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2]$ mit η^2-gebundenem H_2-Molekül steht ($d_{HH} = 0.86$ Å):

$$[W^{II}(H)_2(CO)_3(PR_3)_2] \rightleftharpoons [W^0(H_2)(CO)_3(PR_3)_2].$$

G. J. Kubar et al. entdeckten in diesem Zusammenhang erstmals die Existenz nichtklassischer Hydride (vgl. S. 2071).

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide

Sechswertige Stufe. Die Oxidationsstufe sechs ist mit Molybdän- und Wolframhexafluorid MF_6 (oktaedrisch; Tab. 27.2) vertreten, die beim schwachen Erwärmen von Mo oder W im Fluorstrom als farblose, hydrolyseempfindliche, diamagnetische Substanzen entstehen (MoF_6 wird unterhalb 17.4 °C fest, WF_6 oberhalb 17.1 °C gasförmig) und mit Fluoriden farblose, starre »Fluorokomplexe« MF_7^- und MF_8^{2-} bilden (überkappt-oktaedrisch und quadratisch-antiprismatisch; vgl. pentagonal-bipyramidales IF_7). Die Existenz eines Molybdänhexachlorids $MoCl_6$ (aus $MoO_3 + SO_2Cl_2$) ist noch unsicher. Dunkelblaues Wolframhexachlorid WCl_6 (Tab. 27.2) entsteht bei dunkler Rotglut aus den Elementen und stellt eine bei 275 °C schmelzende und bei 337 °C siedende Masse dar (der Dampf besteht aus WCl_6-Molekülen). Dunkelblaues Wolframhexabromid WBr_6 (Tab. 27.2) bildet sich bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit Brom. Bezüglich der Halogenidoxide MOX_4 und MO_2X_2 vgl. Tab. 27.2. Das Halogenid von MoF_6 und WCl_6 lässt sich leicht durch andere Reste Y unter Bildung von Derivaten MY_6 substituieren. So reagiert z. B. WCl_6 mit Me_3SiOR oder $LiNMe_2$ zu »Wolframhexaalkoxid« $W(OR)_6$ (R = Me, Et, *i*Pr, Ph) bzw. »Wolframhexadimethylamid« $W(NMe_2)_6$ mit $N(SiMe_3)_3$ zu »Wolframtrichloridnitrid« $WNCl_3$ (vgl. auch Bildung von $W(N_3)_6$, WMe_6; S. 1874, 1893).

Fünf- und vierwertige Stufe. Gelbes, u. a. aus den Elementen zugängliches flüchtiges Molybdän- bzw. Woframpentafluorid MF_5 ist im festen Zustand analog NbF_5 tetramer, blassgrünes Molybdäntetrafluorid MoF_4 (gewinnbar durch Erhitzen von MoF_6 in Benzol bei 110 °C) und rotbraunes Wolframtetrafluorid WF_4 (gewinnbar durch Disproportionierung von WF_5) analog NbF_4 polymer. Bei der Fluorierung von $Mo(CO)_6$ entsteht bei −75 °C zunächst das gemischtvalente Dimolybdännonafluorid Mo_2F_9, das bei 150 °C in MoF_4 und MoF_5 zerfällt. Die Penta- und Tetrafluoride bilden mit Fluorid die »Fluorokomplexe« $M^VF_6^-$, $M^VF_8^{3-}$, $M^{IV}F_6^{2-}$ und $M^{IV}F_7^{3-}$. Dunkelgrünes, paramagnetisches, leicht hydrolysierbares, flüchtiges Molybdän- bzw Wolframpentachlorid MCl_5 (gewinnbar aus den Elementen unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen) bildet in festem Zustand wie $NbCl_5$ dimere, chlorverbrückte, im Gaszustand monomere Moleküle. Erstere enthalten oktaedrisch-koordinierte Metallatome, die nicht durch MM-Bindungen verknüpft sind (μ_{mag} um 1.6 BM, entsprechend 1 d-Elektron), letztere trigonal-bipyramidale Metallatome. Die Pentachloride ergeben mit Chlorid grüne »Chlorokomplexe« MCl_6^- (oktaedrisch). Braunschwarzes Molybdäntetrachlorid α-$MoCl_4$ (erhältlich durch Disproportionierung von $MoCl_3$) und schwarzes Wolframtetrachlorid WCl_4 (gewinnbar durch Reduktion von WCl_6 mit Al oder P_4) bilden Ketten aus *trans*-kantenverknüpften MCl_6-Oktaedern) und weisen MM-Wechselbeziehungen auf (Paarung des Elektronenspins; diamagnetisch; abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen; vgl. S. 1889), das aus α-$MoCl_4$ bei 250 °C hervorgehende β-$MoCl_4$ (Ringe aus sechs *cis*-kantenverknüpften $MoCl_6$-Oktaedern) dagegen nicht (μ_{mag} ca. 2.4 BM; gleichlange MoMo-Abstände). Die Tetrachloride sind äußerst hydrolyse- und oxidationsempfindlich und bilden mit Chlorid »Chlorokomplexe« $MoCl_6^{2-}$ (dunkelgrün, oktaedrisch) und WCl_6^{2-} (rot, oktaedrisch). WCl_4 disproportioniert beim Erhitzen gemäß

Tab. 27.2 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Molybdän und Wolfram[b].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
M(VI)	MoF_6, farblos Smp./Sdp. 17.4/35 °C ΔH_f −1587 kJ mol^{-1} O_h-Symmetrie, KZ 6	$MoCl_6$(?), schwarz O_h-Symmetrie, KZ 6	–	–	MoO_3, weiß[c] Smp. 795 °C ΔH_f −746 kJ mol^{-1} Schichtstruk., KZ 6
	WF_6, hellgelb Smp./Sdp. 1.9/17.1 °C ΔH_f −1749 kJ mol^{-1} O_h-Symmetrie, KZ 6	WCl_6, dunkelblau Smp./Sdp. 275/337 °C ΔH_f −603 kJ mol^{-1} O_h-Symmetrie, KZ 6	WBr_6, dunkelblau Smp. 309 °C O_h-Symmetrie, KZ 6	–	WO_3, zitronengelb Smp. 1473 °C ΔH_f −843 kJ mol^{-1} ReO_3-Strukt., KZ 6
M(V)	MoF_5, gelb Smp. 67 °C Dispr. VI/IV 165 °C Tetramer, KZ 6	$MoCl_5$, schwarzgrün Smp./Sdp. 204/268 °C ΔH_f −528 kJ mol^{-1} Dimer, KZ 6	$MoBr_5$, dunkelblau Dimer, KZ 6	–	»Mo_2O_5«, dunkelblau[d]
	WF_5, gelb Dispr. VI/IV 20 °C Tetramer, KZ 6	WCl_5, dunkelgrün Smp./Sdp. 248/286 °C Dimer, KZ 6	WBr_5, dunkelbraun Smp./Sdp. 276/333 °C Dimer, KZ 6	–	»W_2O_5«, dunkelblau[d]
M(IV)	MoF_4, blassgrün[e] Dispr. Schichtstrukt., KZ 6	$MoCl_4$, braunschwarz[f] Dispr. III/V ΔH_f −481 kJ mol^{-1} Kette, KZ 6	$MoBr_4$, schwarz Zers. $MoBr_3/Br_2$ ΔH_f −322 kJ mol^{-1} Kette, KZ 6	MoI_4, schwarz Zers. 100 °C Kette? KZ 6	MoO_2, braunviolett ΔH_f −589 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt., KZ 6
	WF_4, rotbraun Dispr. 800 °C Raumstrukt.? KZ 6	WCl_4, schwarz Dispr. II/V 300 °C ΔH_f −469 kJ mol^{-1} Kette, KZ 6	WBr_4, schwarz ΔH_f −348 kJ mol^{-1} Kette? KZ 6	WI_4, schwarz 	WO_2, braun Smp./Sdp. 1500/1730 °C ΔH_f −590 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt., KZ 6
M(III)	MoF_3, gelbbraun Smp. > 600 °C VF_3-Strukt., KZ 6	$MoCl_3$, schwarzrot Dispr. II/IV 500 °C ΔH_f −387 kJ mol^{-1} verzerrt $CrCl_3$, KZ 6	$MoBr_3$, dunkelgrün Smp. 977 °C ZrI_3-Strukt., KZ 6	MoI_3, schwarz Smp. 927 °C	Mo_2O_3
	–	WCl_3, dunkelrot Smp. 550 °C Dispr. II/V 50 °C $[M_6X_{12}]X_6$-Strukt.	WBr_3, schwarz Zers. > 90 °C zu WBr_2 ΔH_f −172 kJ mol^{-1} $[M_6X_8]X_6$-Strukt.[g]	WI_3 Zers. Raumtemp.	
M(II)	–	$MoCl_2$, gelb[g] Zers. > 530 °C ΔH_f −282 kJ mol^{-1} $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	$MoBr_2$, gelbrot[g] Smp. 842 °C ΔH_f −261 kJ mol^{-1} $[M_6X_8]X_6$-Strukt.	MoI_2[g] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	MoO, schwarz NaCl-Strukt., KZ 6
	–	WCl_2, grau Zers. 0/IV 500 °C $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	WBr_2, gelb[h] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	WI_2, braun[h] $[M_6X_8]X_4$-Strukt.	–

a Von den Halogenidoxiden seien genannt: $MoOF_4$ (weiß; aus MoO_3 + F_2; Smp./Sdp. 97/186 °C; über F verbrückte $MoOF_5$-Oktaederketten bildet $MoOF_5^-$), $MoOCl_4$ (grün; aus MoO_3 + $SOCl_2$; Smp./Sdp. 103/159 °C), WOF_4 (weiß; Smp./Sdp. 101/186 °C; bildet WOF_5^-), $WOCl_4$ (rot; Smp./Sdp. 211/233 °C), $WOBr_4$ (dunkelbraun; Smp. 277 °C). – MoO_2F_2 (weiß; aus MoO_2Cl_2 + HF; Sblp. 270 °C; bildet $MoO_2F_4^{2-}$), MoO_2Cl_2 (blassgelb; aus MoO_2 + Cl_2; Smp./Sdp. 175/250 °C), MoO_2Br_2 (rotbraun), WO_2F_2 (weiß; bildet $WO_2F_4^{2-}$), WO_2Cl_2 (blassgelb; Smp. 265 °C), WO_2Br_2 (rot; Dispr. WO_3/$WOBr_4$ ab 200 °C), WO_2I_2 (dunkelbraun). – $MoOCl_3$ (schwarz; Zers. > 200 °C; bildet $MoOCl_5^{2-}$), $MoOBr_3$ (schwarz, Sblp. 270 °C im Vakuum), $WOCl_3$ (olivgrün), $WOBr_3$ (dunkelbraun). – MoO_2Cl (blauschwarz).

b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1889).

c α-Form. Metastabiles gelbes β-MoO_3 mit ReO_3-Struktur.

d Zufällige Zusammensetzung von Oxiden MO_{2-3} (meist M_nO_{3n-1} oder M_nO_{3n+2}: Mo_4O_{11}, Mo_5O_{14}, Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, $Mo_{10}O_{29}$, $Mo_{13}O_{38}$; $W_{10}O_{29}$, $W_{20}O_{58}$, $W_{40}O_{119}$, $W_{50}O_{148}$).

e Man kennt auch ein grünes Mo_2F_9 das beim Erhitzen in MoF_4 und MoF_5 disproportioniert.

f α-Form. β-$MoCl_4$ enthält Hexamere aus sechs miteinander kantenverknüpften $MoCl_6$-Oktaedern.

g $[W_6Br_8]^{6+} \cdot 2\,Br^- \cdot 2\,(Br_4)^{2-}$.

h α-Formen. Man kennt auch β-Formen, zudem $[Mo_5Cl_{13}]^{2-}$ und $[Mo_4I_{11}]^{2-}$, die sich von Halogeniden der Zusammensetzung $[Mo_5Cl_{11}] = MoCl_{2.20}$ und $[Mo_4I_9] = MoI_{2.25}$ ableiten.

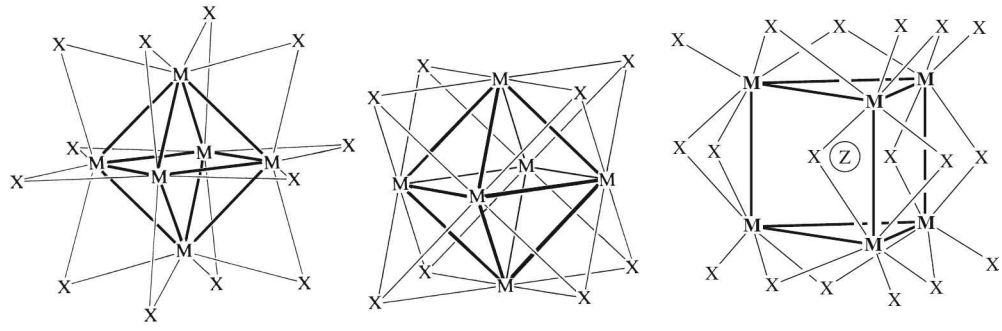
$3\,WCl_4 \longrightarrow WCl_2 + 2\,WCl_5$. Von WCl_4 leiten sich »Alkoxide« $M(OR)_4$ ab, denen die dimere Struktur $[(RO)_3M(\mu\text{-}OR)_2M(OR)_3]$ (MoMo-Doppelbindung; $d_{MoMo} = 2.52$ Å) und die tetramere Struktur $[W_4(\mu\text{-}OR)_4(\mu_3\text{-}OR)_2(OR)_{10}]$ zukommt (WW-Einfachbindungen; d_{WW} ca. 2.7 Å). Bezüglich MBr_5, MBr_4 sowie MI_4, ferner MOX_3 sowie MO_2X vgl. Tab. 27.2.

Drei- und zweiwertige Stufe. Darstellung, Eigenschaften. Unter den Halogeniden MX_3 und MX_2 (M = Mo, W) kennt man zwar nur ein Fluorid (MoF_3), jedoch alle Chloride, Bromide, Iodide (vgl. Tab. 27.2). Gelbbraunes Molybdäntrifluorid MoF_3 erhält man aus MoF_6 und Mo bei 400 °C. Es bildet »Fluorokomplexe« MoF_6^{3-} (oktaedrisch). Durch Reduktion von $MoCl_5$ mit H_2 oder Mo bzw. Oxidation von WCl_2 mit Cl_2 bei 400 °C entstehen andererseits dunkelrotes Molybdän- und Wolframtrichlorid MCl_3. Beide Verbindungen ergeben mit Chlorid bzw. Donoren »Chlorokomplexe« MCl_6^{3-} (oktaedrisch) und $M_2Cl_9^{3-}$ (siehe unten) bzw. »Addukte« *mer*-$MCl_3 \cdot 3\,D$ (D z. B. py, THF). Das durch elektrolytische Reduktion aus MoO_3 in konz. HCl/KCl erhältliche, in trockener Luft beständige, hydrolyse- und oxidationsempfindliche Komplexsalz K_3MoCl_6 stellt ein wichtiges Ausgangsprodukt der Mo(III)-Chemie dar ($+ H_2O/+ CN^-/+ NCS^- \longrightarrow [Mo(H_2O)_6]^{3+}/[Mo(CN)_7]^{4-}/[Mo(NCS)_6]^{3-}$). Molybdän- und Wolframtribromid MBr_3 sind aus $MoBr_4$ und Mo sowie WBr_2 und Br_2 gewinnbar. Gelbes Molybdän- und graues Wolframdichlorid MCl_2 lassen sich durch Dispropoportionierung des Tetrachlorids MCl_4 oder durch Chlorierung von Mo mit Phosgen $COCl_2$ bei 750 °C gewinnen. Molybdän- und Wolframtribromid MBr_3 sowie -diiodid MI_2 entstehen aus $MoCl_2$ und NaBr sowie NaI bzw. durch Disproportionierung von WBr_4 bzw. durch Reaktion von W mit I_2 bei Rotglut.

Strukturen (S. 2074). MoF_3 besitzt »VF_3-Schichtstruktur«. Sowohl $MoCl_3$ als auch $[M_2Cl_9]^{3-}$ enthalten – anders als $CrCl_3$ und $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ – Mo_2- bzw. W_2-Metallatomcluster. In $MoCl_3$ liegt eine kubisch-dichteste Cl^--Packung vor, in welcher Mo(III)-Ionen paarweise benachbarte oktaedrische Lücken übernächster Cl^--Schichten besetzen (verzerrte »$CrCl_3$-Struktur«, $d_{MoMo} = 2.76$ Å), in $[M_2Cl_9]^{3-}$ sind zwei MCl_6-Oktaeder über eine gemeinsame Fläche miteinander verknüpft ($d_{MoMo/WW} = 2.67/2.41$ Å; letzterem Abstand entspricht eine WW-Dreifachbindung; wegen der hohen Bildungstendenz von $W_2Cl_9^{3-}$ bereitet die Synthese von WCl_6^{3-} Schwierigkeiten). WCl_3 hat demgegenüber eine hexamere Struktur (s. unten). Die Strukturen von $CrBr_3$ (BiI_3-Schichtstrukturen), $MoBr_3$ (ZrI_3-Kettenstruktur), WBr_3 (hexamere Clusterstruktur, s. unten) unterscheiden sich nicht nur untereinander, sondern auch von den – ebenfalls nicht übereinstimmenden – Strukturen der Halogenide $CrCl_3$ ($CrCl_3$-Schichtstruktur), $MoCl_3$ (s. oben) und WCl_3 (s. oben).

$MoCl_2$ und WCl_2 besitzen wie $MoBr_2$ und MoI_2 und zum Unterschied von polymerem $CrCl_2$ die sechsfache Molmasse M_6X_{12}. Die Verbindungen enthalten gemäß der Formulierung $[M_6X_8]X_4 \mathrel{\widehat{=}} [M_6X_8]X_2X_{4/2}$ über Halogenid in zwei Raumrichtungen verbrückte $[M_6X_8]^{4+}$-Metallcluster (4 der 12 X^--Ionen sind mit Ag^+ fällbar und können gegen andere Anionen, z. B. OH^-, ausgetauscht werden). Die 8 X^--Ionen von $M_6X_8^{4+}$ besetzen die Ecken eines Würfels, in dessen Flächenmitten die 6 M^{2+}-Ionen angeordnet sind, welche so ein Oktaeder bilden (Abb. 27.7b; $d_{MoMo} = 2.62$–2.64 Å). Die Summe der Bindungselektronen im Cluster beträgt $6 \times 6(M) + 8(X) - 4(\text{positive Ladungen}) = 40$ Elektronen. Zieht man hiervon $8 \times 2 = 16$ Elektronen für die 8 Bindungen zu den Halogenid-Ionen ab, so verbleiben für den M_6-Metallkäfig – wie gefordert – 24 Elektronen, die sich auf die 12 MM-Bindungen des M_6-Oktaeders verteilen.

Der $[Mo_6X_8]^{4+}$-Cluster ist gegen Oxidation stabil ($MoCl_2$ wird von Königswasser nicht angegriffen), wogegen der $[W_6X_8]^{4+}$-Cluster leicht oxidiert werden kann, sodass er ein wirksames Reduktionsmittel darstellt, das z. B. Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzt. Die Reaktion von $[W_6Cl_6]Cl_4 \mathrel{\widehat{=}} WCl_2$ mit Chlor bei 150 °C führt hierbei zu einem Produkt der Zusammensetzung WCl_3, das im Sinne der Formulierung $[W_6Cl_{12}]Cl_6$ den Cluster $[W_6Cl_{12}]^{6+}$ (Abb. 27.7a) enthält. Die Reaktion von $[W_6Br_8]Br_4 = WBr_2$ mit Brom führt andererseits zu Produkten der Zusammensetzung W_6Br_{14}, W_6Br_{16} und W_6Br_{18} ($\mathrel{\widehat{=}} WBr_{2.33}$, $WBr_{2.67}$, WBr_3), die im Sinne der



(a) $[M_6X_{12}]^{6+}$ (b) $[M_6X_8]^{6+}$ (c) $[Z@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (Z = C, N)

Abb. 27.7 Strukturen (a) der Clustereinheit $[M_6X_{12}]^{6+}$ in WCl_3 und (b) der Clustereinheit $[M_6X_8]^{4+}$ in MX_2 (M = Mo, W; X = Cl, Br, I) sowie $[M_6X_8]^{6+}$ in WBr_3 und WI_3(?) und (c) der Clustereinheit in $[Z@W_6Cl_{18}]^{n-}$ (Z = C, N).

Formulierungen $[W_6Br_8]Br_6$, $[W_6Br_8]Br_4(Br_4)$ und $[W_6Br_8]Br_2(Br_4)_2$ den Cluster $[W_6Br_8]^{6+}$ enthalten (Abb. 27.7b; Br^-- bzw. Br_4^{2-}-Gegenionen).

Die $[M_6X_8]X_4$-Cluster vermögen ihrerseits unter Addition von zwei Halogeniden in die »Halogenokomplexe« $[M_6X_{14}]^{2-}$ überzugehen ($\widehat{=}$ Abb. 27.7b + sechs axial mit M verknüpfte X^--Ionen). In entsprechender Weise bilden sich unter Addition von Wasser bei gleichzeitigem Tausch der 4 labilen X^--Ionen »Hydrate« $[M_6X_8(H_2O)_6]^{4+}$.

Eine Substitution der 8 Halogenid-Ionen des Clusters $[M_6Cl_8]^{4+}$ ist u. a. durch Iodid I^-, Sulfid S^{2-}, Selenid Se^{2-} sowie Tellurid Te^{2-} möglich. In ersterem Falle entsteht etwa aus $MoCl_2$ oder WCl_2 in einer KI/LiI-Schmelze MoI_2 bzw. WI_2, in letzten Fällen gelangt man zu den Clusterionen $[Mo_6Y_8]^{4-}$ (Y = S, Se, Te), die leicht oxidiert werden können ($\longrightarrow$ $[Mo_6Y_8]^{2-}$) und die in den – auch in starken Magnetfeldern – bei tiefen Temperaturen supraleitend wirkenden »Chevrel-Phasen« M_xMoY_8 (z. B. MMo_6Y_8 mit M = Ca, Sr, Ba, Sn^{II}, Pb^{II}, Übergangsmetalle, Lanthanoide) vorliegen. In letzteren Phasen teilen sich im Sinne der Formulierung $[\{Mo_6Y_2Y_{6/2}\}Y_{6/2}]^{4-}$ Clustereinheiten $[Mo_6Y_8]^{4-}$ einige ihrer Y^{2-}-Ionen: sie sind zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft, wobei 6 der 8 flächenüberkappenden Y^{2-}-Ionen eines Clusters (Abb. 27.7b) zugleich die Rolle des fünften Y^{2-}-Liganden benachbarter Cluster übernehmen, sodass also jedes Mo^{6+}-Ion quadratisch-pyramidal von 5 Y^{2-}-Ionen koordiniert vorliegt. Die $[Mo_6S_8]^{2-}$-Ionen vermögen durch Addition von Sulfid in – ihrerseits verbrückte – Dimere $[Mo_{12}S_{18}]^{8-}$ überzugehen. Auch kennt man das Anion $[Mo_9S_{11}]^{2-}$, welches einen zentralen, aus zwei flächenverknüpften Mo_6-Oktaedern aufgebauten Mo_9-Cluster enthält.

Ausschnitte aus den $[Mo_6X_8]^{4+}$-Clustern stellen die »Halogenokomplexe« $[Mo_5Cl_{13}]^{2-}$ und $[Mo_4I_{11}]^{2-}$ dar (gewinnbar aus $Mo_2(OAc)_4$ und HX), welche einen quadratisch-pyramidalen bzw. einen verzerrt-tetraedrischen Cluster aus fünf bzw. vier Mo-Atomen enthalten. Bezüglich der Halogenokomplexe $[M_2X_8]^{4-}$ (X = Cl, Br; M = Mo, W) s. unten.

Die mit C- und N-Atomen (Z) zentrierten W_6-Cluster der schwarzen Verbindungen $[C@W_6Cl_{18}]$ und $[N@W_6Cl_{18}]^-$ (vgl. Abb. 27.7c) enthalten anstelle eines oktaedrisch strukturierten einen trigonal-prismatisch gebauten W_6-Cluster (auch in den Hartstoffen WC und WN sind die C-Atome trigonal-prismatisch von W-Atomen koordiniert; die mit Fremdatomen zentrierten Zr_6-Cluster der Zirconiumdihalogenide $(ZrCl_2)_6$ weisen demgegenüber oktaedrischen Bau auf, vgl. S. 1812). Die betreffenden Verbindungen lassen sich durch Reduktion von WCl_6 mit Bi in Anwesenheit der C- und N-Atomlieferanten wie CCl_4 und NaN_3 bei erhöhten Temperaturen gewinnen (z. B. $6\,WCl_6 + NaN_3 + 6\,Bi \longrightarrow Na[W_6NCl_{18}] + 6\,BiCl_3 + N_2$ bei 500 °C). In den zu $[C@W_6Cl_{18}]^{1-/2-/3-}$ und $[N@W_6Cl_{18}]^{2-/3-/4-}$ reduzierbaren Clustern (Abstände innerhalb/zwischen den W_3-Baueinheiten ca. 2.65/3.07 Å; zum Vergleich d_{WW} in $[W_6Cl_{14}]^{2-}$: 2.61 Å)

sind die Kanten innerhalb/zwischen den W_3-Baueinheiten durch 1 Cl/2 Cl überbrückt und jedes W-Atom zusätzlich mit einem exoständigen Cl-Atom verknüpft (Abb. 27.7c).

Pseudohalogenide

Cyanide (S. 2084). Bei der Luftoxidation wässeriger Mo(III)- bzw. W(III)-Salzlösungen entsteht in Anwesenheit von Cyanid gelbes, diamagnetisches Octacyanomolybdat(IV) bzw. -wolframat(IV) $[M(CN)_8]^{4-}$, dessen Salze in Abhängigkeit vom Gegenion teils dodekaedrisch, teils quadratisch-antiprismatisch strukturierte Anionen enthalten. Im Wasser hydrolysieren die Cyanokomplexe nur bei Bestrahlung (Bildung oktaedrischer Komplexe $[MO_2(CN)_4]^{2-}$). Durch Oxidation lassen sich die Anionen $[M(CN)_8]^{4-}$ in Octacyanomolybdat(V) bzw. -wolframat(V) $[M(CN)_8]^{3-}$ (dodekaedrisch sowie quadratisch-antiprismatisch) überführen. Heptacyanomolybdat(II) bzw. -wolframat $[M(CN)_7]^{5-}$ (schwarz; pentagonal-bipyramidal) entstehen andererseits aus $MoCl_6^{3-}$ und $W_2Cl_9^{3-}$ in Anwesenheit von Cyanid. Letzterer Komplex addiert als Base leicht ein Proton ($\longrightarrow$ $[HW(CN)_7]^{4-}$). Erwähnt sei auch das schwefelhaltige »Dodecacyanomolybdat« $[Mo_4S_4(CN)_{12}]^{8-}$ (Mo_4-Tetraeder, dessen Dreiecksflächen mit S überspannt sind; jedes Mo ist oktaedrisch von 3 S und 3 CN koordiniert). Der dem Cluster zugrundeliegende verzerrt-kubische $[Mo_4S_4]^{4+}$-Käfig liegt (in oxidierter Form) auch dem Komplex $[Mo_4S_4(H_2O)_{12}]^{5+}$ zugrunde.

Azide, Rhodanide (S. 2087). WCl_6 reagiert mit Rhodanid SCN^- zu Wolframhexaisothiocyanat $W(NCS)_6$ (oktaedrisch), MoF_6 bzw. WF_6 (CrF_6 existiert nicht) mit Me_3SiN_3 in Acetonitril bei −30 °C zu dunkelrotem, sehr explosivem, festem Molybdän- bzw. Wolframhexaazid $M(N_3)_6$ (oktaedrisch; bzgl. der Strukturverhältnisse vgl. S. 2087; teilsubstituiertes WCl_5N_3 erhält man durch Einwirkung von N_3^- auf WCl_6). Noch unbeständiger sind die aus $M(N_3)_6$ und $NMe_4^+N_3^-$ oder $PPh_4^+N_3^-$ erhältlichen roten Heptaazidokomplexe $[M(N_3)_7]^-$ (anders als überkappt-oktaedrisch gebautes MF_7^- pentagonal-bipyramidal oder überkappt-trigonal-prismatisch struktuiert); sie zerfallen in fl. SO_2 oder CH_3CN bei Raumtemperatur unter N_2-Eliminierung glatt in die dunkelroten Nitridotetraazidokomplexe $[MN(N_3)_4]^-$ (quadratisch-pyramidal).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen

Sechswertige Stufe (vgl. S. 2088). Darstellung. Das beim Rösten vieler Mo- und W-Verbindungen hinterbleibende pulverförmige weiße Molybdäntrioxid MoO_3 bzw. zitronengelbe Wolframtrioxid WO_3 (Tab. 27.2) schmilzt bei 795 °C bzw. 1473 °C (WO_3 bildet eine tiefgelbe Flüssigkeit; der Smp. des homologen Chromtrioxids CrO_3 liegt mit 197 °C deutlich niedriger). MoO_3 ist zudem im guten Vakuum um 800 °C sublimierbar, wobei der Dampf u. a. die Moleküle Mo_3O_9, Mo_4O_{12} und Mo_5O_{15} enthält (ab 1000 °C zersetzt sich MoO_3, ab 1300 °C WO_3 unter Sauerstoffabgabe).

Säuert man andererseits wässrige Lösungen von Molybdat MoO_4^{2-} oder Wolframat WO_4^{2-} (vgl. S. 1879) kräftig an, so fallen gelbes Molybdän- oder Wolframtrioxid-Dihydrat $MO_3 \cdot 2\,H_2O$ aus, die bei gelindem Erwärmen in Monohydrate $MO_3 \cdot H_2O$ (gelbe monokline Mo- bzw. W-, farblose trikline Mo-Verbindung) und beim starken Erhitzen über Zwischenstufen hinweg (z. B. farbloses monoklines/orthorhombisches $MoO_3 \cdot \frac{1}{2}\,H_2O$/$MoO_3 \cdot \frac{1}{3}\,H_2O$) in die wasserfreien Trioxide MO_3 übergehen. Die Hydrate – insbesondere $MO_3 \cdot H_2O = H_2MO_4$ – werden häufig als »Molybdän«- bzw. »Wolframsäure« bezeichnet.

Beim Erhitzen von MoO_3 bzw. WO_3 mit Molybdän bzw. Wolfram (ca. 700 °C), Wasserstoff (Mo: < 470 °C; W: 800 °C) oder ohne Reaktionspartner (Mo: > 1000 °C; W: > 1300 °C) gehen die Trioxide über violette bis blauschwarze, metallisch leitende Phasen MO_{3-2} schließlich in die Dioxide MO_2 über (Tab. 20.9), die ihrerseits von Wasserstoff bei höheren Temperaturen (Mo: > 470 °C; W: 1000 °C) weiter zum Metall reduziert werden (vgl. Darstellung

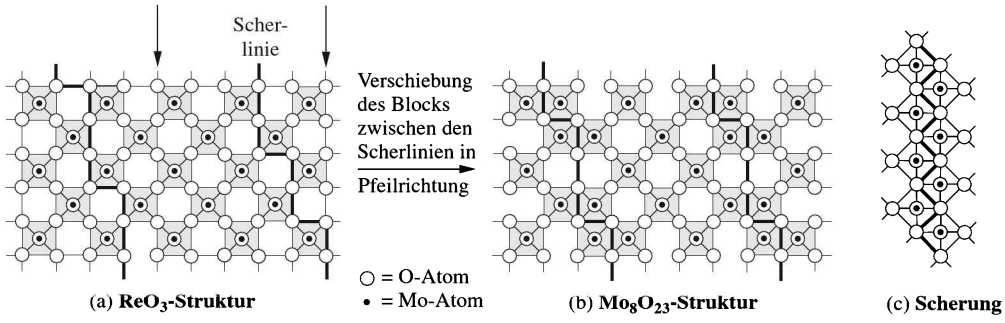


Abb. 27.8 Veranschaulichung einer Scherung: Übergang der ReO_3-Struktur (a) in die Mo_8O_{23}-Scherstruktur (b) (unter- und oberhalb der gezeichneten Oktaederschicht (Aufsicht) liegen entsprechende Schichten; die Oktaeder der einzelnen Schichten haben gemeinsame Ecken). (c) *cis*-kantenverknüpfte MoO_6-Oktaeder.

von Mo und W). Behandelt man andererseits frisch gefälltes Trioxid-Hydrat $MO_3 \cdot n\,H_2O$ oder MoO_3-Suspensionen mit Reduktionsmitteln wie Zinn(II), Zink in Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schweflige Säure oder Hydrazin, so erhält man gemäß $MO_3 + x\,H \longrightarrow MO_{3-x}(OH)_x$ tiefblaue, kolloide Lösungen von hydratisierten Mischoxiden des sechs- bis fünfwertigen Molybdäns bzw. Wolframs ($x = 0$ bis 1; »Molybdänblau«, »Wolframblau« bzgl. der Strukturen vgl. Isopolymetallate, S. 1880), die zum Teil M_3-Metallcluster enthalten. Die Reaktionen dienen als »empfindliche Nachweise von Molybdän- und Wolframsäuren bzw. von Reduktionsmitteln«.

Strukturen. Das Trioxid MoO_3 bildet eine selten anzutreffende Schichtstruktur, welche sich aus stark verzerrten MoO_6-Oktaedern aufbaut, die über gemeinsame *cis*-gelegene Oktaederkanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpft sind (vgl. Abb 27.8c), wobei die Ketten ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige Ecken der MoO_6-Oktaeder (in Abb 27.8c durch ⊙ symbolisiert) untereinander zu Schichten verbunden sind (MoO-Abstände = 1.671, 1.734, 1.948, 2.251 und 2.332 Å)[10]. Neben dieser normalen farblosen Modifikation (α-MoO_3) existiert zusätzlich eine gelbe Form (β-MoO_3), die sich z. B. durch Entwässern des Hydrats $MoO_3 \cdot \frac{1}{3}\,H_2O$ bei 300 °C im Sauerstoffstrom herstellen lässt. Sie besitzt analog dem Trioxid WO_3 eine ReO_3-Struktur (nach den 3 Raumrichtungen eckenverknüpfte ReO_6-Oktaeder, vgl. Abb 27.8a). Es existieren eine Reihe polymorpher WO_3-Modifikationen, denen aber allen eine (mehr oder minder verzerrte) ReO_3-Struktur zugrunde liegt.

Die gelben monoklinen Monohydrate $MO_3 \cdot H_2O$ (»Molybdänsäure« bzw. »Wolframsäure«) bilden im Sinne der Formulierung $[MO_{4/2}OH_2O]$ Schichten eckenverknüpfter MO_6-Oktaeder (vgl. Abb 27.8a), wobei jedes Mo von 4 O-Atomen, die jeweils zwei MO_6-Oktaedern gleichzeitig angehören, einem isolierten O-Atom sowie einem dazu *trans*-ständigen H_2O-Molekül umgeben ist. In den Dihydraten $MO_3 \cdot 2\,H_2O$ ist das zweite Wassermolekül zwischen den betreffenden Schichten eingelagert. Der Ersatz der M-gebundenen H_2O-Moleküle einer Schicht durch die endständigen O-Atome der benachbarten Schicht führt auf dem Wege über H_2O-ärmere Trioxide schließlich zu den wasserfreien gelben Trioxiden β-MoO_3 bzw. WO_3 mit ReO_3-Struktur. Das weiße trikline Monohydrat $MO_3 \cdot H_2O$ bildet im Sinne der Formulierung $[MoO_{3/3}O_2(H_2O)]$ Zick-Zack-Ketten *cis*-kantenverknüpfter MO_6-Oktaeder (vgl. Abb 27.8a und α-MoO_3), wobei jedes Mo von 3O-Atomen, die jeweils drei MoO_6-Oktaedern gleichzeitig angehören, zwei isolierten O-Atomen sowie einem H_2O-Molekül umgeben ist.

[10] Bei Vernachlässigung der beiden langen MoO-Abstände (2.30 Å) lässt sich die MoO_3-Struktur auch als Anordnung aus verzerrten MoO_4-Tetraedern beschreiben, wobei jedes Tetraeder mit zwei unmittelbar benachbarten Tetraedern eckenverknüpft ist. MoO_3 (Koordinationszahl von Mo = 4 + 2) ist somit strukturell zwischen CrO_3 (KZ = 4) und WO_3 (KZ = 6) angesiedelt.

Die Strukturen der Phasen MO_{3-2} (z. B. Mo_8O_{23}, Mo_9O_{26}, $W_{20}O_{58}$, $W_{24}O_{70}$, $W_{25}O_{73}$, $W_{40}O_{118}$) leiten sich von der ReO_3-Struktur (Abb 27.8a) durch Versetzung benachbarter, sich über den gesamten Kristall erstreckender, blockartiger Bereiche um jeweils eine Oktaederkante ab (Abb. 27.7b). Hierdurch resultiert aus der ReO_3-Struktur eine »Scherstruktur« mit Schichten aus Oktaedern, die nicht wie im Falle der ReO_3-Struktur nur ecken-, sondern auch teilweise kantenverknüpft sind (Übergang von der ReO_3-artigen MO_3- in die TiO_2-artige MO_2-Struktur; vgl. hierzu S. 2088). Durch die »Scherung« der ReO_3-Struktur nimmt das Molverhältnis von Sauerstoff zu Metall ab. Die mit der Sauerstoffabnahme verbundene Verringerung der Ladung des Anionenteilgitters wird durch Ersatz einer entsprechenden Zahl sechs- durch fünfwertiger Metallatome kompensiert, wobei die M(V)-Atome ihr d-Außenelektron in ein Leitungsband abgeben. Die Strukturen anderer Phasen MO_{3-2} weisen neben MO_6-Oktaedern auch MO_4-Tetraeder (z. B. Mo_4O_{11}) bzw. pentagonale MO_7-Bipyramiden auf (z. B. Mo_5O_{14}, $Mo_{17}O_{47}$, $W_{18}O_{49}$).

Eigenschaften. Die Trioxide MoO_3 sowie WO_3 sind in Wasser (saure Reaktionen) praktisch nicht, in Alkalilauge dagegen gut unter Bildung von Molybdat(VI) MoO_4^{2-} sowie Wolframat(VI) WO_4^{2-} löslich (beide Ionen tetraedrisch; die in kleiner Konzentration bei niedrigeren pH-Werten vorliegende protonierten Formen HMO_4^- und H_2MO_4 mit $pK_S = 3.9$ und 3.7 (Mo) bzw. 4.6 und 3.5 (W) enthalten wohl oktaedrisch koordinierte M-Atome $[MO_2(OH)_3(H_2O)]^-$ und $[MO_2(OH)_2(H_2O)_2]$). MoO_3 ist – anders als WO_3 – deutlich amphoter und löst sich in starken Säuren unter Bildung von Salzen wieder auf, welche das gewinkelte Dioxomolybdän(VI)-Ion (»Molybdänyl(VI)-Ion«) MoO_2^{2+} in hydratisierter Form $[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$ enthalten. Möglicherweise bildet WO_3 in stark saurem Milieu ein entsprechendes Kation in kleiner Konzentration:

$$MO_3 + 2\,OH^- \rightleftharpoons MO_4^{2-} + H_2O; \quad MoO_3 + 2\,H^+ \rightleftharpoons MoO_2^{2+} + H_2O.$$

Sowohl Mo(VI) als auch W(VI) weisen eine ausgeprägte wässerige Chemie auf, die auf S. 1880f eingehender besprochen wird.

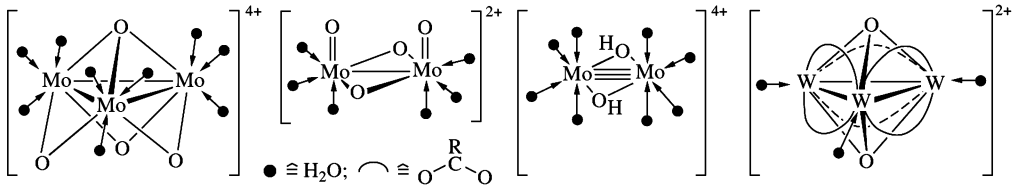
Fünf- und vierwertige Stufe (vgl. S. 2088). Darstellung. Bei der Reduktion von MoO_3 und WO_3 mit Wasserstoff unterhalb 470 °C (Mo) bzw. 800 °C (W) bildet sich auf dem Wege über »Mischoxide« MO_{3-2} (vgl. S. 1876) braunviolettes Molybdändioxid MoO_2 bzw. braunes Wolframdioxid WO_2 (vgl. Tab. 27.2). Die diamagnetischen, metallisch leitenden Festsubstanzen sind in nichtoxidierenden Säuren unlöslich, werden von konzentrierter Salpetersäure unter Oxidation zu den Trioxiden aufgelöst und disproportionieren beim Erhitzen:

$$MO_2 \underset{+\,H_2;\,-\,H_2O}{\overset{+\,HNO_3;\,-\,HNO_2}{\rightleftharpoons}} MO_3; \quad 3\,MO_2 \xrightarrow{T} M + 2\,MO_3.$$

Strukturen. Molybdän- und Wolframdioxid MO_2 kristallisieren mit Rutilstruktur, die allerdings dadurch verzerrt ist, dass M-Atome paarweise zusammenrücken und durch MM-Bindungen (MoMo/WW-Abstände = 2.51/2.49 Å) verknüpft sind. Bezüglich der Strukturen von MO_{3-2} (s. oben). Mit Metalloxiden wie ZnO ergibt MoO_2 Oxoverbindungen $M^{II}{}_2Mo^{IV}{}_3O_8$ (s. unten).

Eigenschaften. Fünf- und vierwertiges Molybdän weisen anders als fünf- und vierwertiges Wolfram eine ausgeprägte wässerige Chemie auf. Gibt man zu einer wässerigen Mo(VI)-Lösung Mo^{3+} in verdünnter Trifluormethansulfonsäure CF_3SO_3H, so erhält man das Molybdänyl(V)-Ion MoO_2^+ in dimerer Form als diamagnetisches, gelbes, hydratisiertes Tetraoxodimolybdän(V)-Ion $Mo_2O_4^{2+}$ (Abb. 27.9b), welches bei weiterer Zugabe von Mo^{3+} in das Molybdänyl(IV)-Ion MoO^{2+} übergeht, das in trimerer Form als diamagnetisches, dunkelrotes, hydratisiertes Tetraoxotrimolybdän(IV)-Ion $Mo_3O_4^{4+}$ (Abb. 27.9a) vorliegt. Ersteres Ion enthält einen Cluster aus zwei, letzteres Ion einen Cluster aus drei einfach miteinander zu einer Mo_2-Gruppe bzw. einem Mo_3-Dreiring verknüpften Mo^V- bzw. Mo^{IV}-Ionen (die $2 \times 1 = 2$ Außenelektronen der zwei Mo^V-Ionen ergeben 1 Zweielektronenbindung, die $3 \times 2 = 6$ Außenelektronen der drei Mo^{IV}-Ionen 3 Zweielektronenbindungen). Die beiden Mo-Atome in $Mo_2O_4^{2+}$ werden zusätzlich

durch zwei O-Atome verbunden (zwei O-Atome sind endständig), während die drei Mo-Atome in $Mo_3O_4^{4+}$ zusätzlich durch vier O-Atome verknüpft werden, von denen drei jeweils zwei Mo-Atomen zugeordnet sind und eines allen drei Mo-Atomen gemeinsam angehört (alternativ lässt sich die Struktur von $Mo_3O_4^{4+}$ von einem Mo_4O_4-Würfel, in dessen Ecken abwechselnd Mo- und O-Atome lokalisiert sind, dadurch ableiten, dass man eine Mo-Ecke entfernt). Entsprechende hydratisierte Ionen $W_2O_4^{2+}$ und $W_3O_4^{4+}$ des homologen Wolframs in fünf- und vierwertigem Zustand existieren nicht. Man kennt jedoch Komplexe dieser Ionen, so z. B. $[W_2O_4F_6]^{4-}$ mit dem zentralen Tetraoxodiwolfram(V)-Ion $W_2O_4^{2+}$ (WW-Abstand 2.62 Å) oder die durch Reaktion von $W(CO)_6$ (vgl. S. 2108) mit Carbonsäuren erhältlichen, luftbeständigen Komplexe $[W_3O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]^{2+}$ (Abb. 27.9d), die das gelbe Dioxotriwolfram(IV)-Ion $W_3O_2^{8+}$ enthalten. Letzteres weist einen W_3-Dreiringcluster mit WW-Einfachbindungen auf, dessen W-Atome zusätzlich durch jeweils ein O-Atom oberhalb und unterhalb der Ringebene verknüpft werden.



(a) $[Mo^{IV}_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$ (b) $Mo^{V}_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ (c) $[Mo^{III}_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (d) $[W^{IV}_3O_2(O_2CR_6(H_2O)_3]^{2+}$

Abb. 27.9

Vom Mo(V)-Kation (Abb. 27.9b) leiten sich wie vom homologen W(V)-Kation (s. oben) Komplexe ab, in denen Wassermoleküle durch andere Liganden ersetzt sind, z. B. $[Mo^{V}_2O_4(ox)_2H_2O_2]^{2-}$ (H_2O in der Molekülebene). Ferner stellen viele M(V)-Komplexe Substitutionsprodukte der aus dem Ion (Abb. 27.9b) unter Spaltung einer oder beider O-Brücken z. B. gemäß $[Mo_2O_4(H_2O)_6]^{2+} + 4\,H^+ + 2\,H_2O \rightleftharpoons [Mo_2O_3(H_2O)_8]^{4+} + 2\,H^+ + H_2O \rightleftharpoons 2\,[MoO(H_2O)_5]^{3+}$ gebildeten Kationen dar (z. B. $[Mo^{V}_2O_3(S_2COEt)_4]$, $[Mo^{V}OCl_4(H_2O)]^-$, $[Mo^{V}OX_5]^{2-}$ mit X = Cl, Br, NCS und $[W^{V}OX_5]^{2-}$ mit X = Cl, Br). Während die zweikernigen Komplexe alle diamagnetisch sind, also deutliche MM-Wechselwirkungen aufweisen, verhalten sich die einkernigen Komplexe paramagnetisch (1 ungepaartes Elektron).

Vom Mo(IV)-Kation (Abb. 27.9a) leiten sich ebenfalls eine Reihe von Substitutionsprodukten ab wie etwa die bei Zugabe von Oxalat, Fluorid oder Cyanid zu einer $[Mo_3O_4(H_2O)_9]^{4+}$-Lösung entstehenden Komplexe $[Mo_3O_4(ox)_3(H_2O)_3]^{2-}$, $[Mo_3O_4F_9]^{5-}$ und $[Mo_2O_4(CN)_9]^{5-}$. In analoger Weise lässt sich das Anion $[W_3O_4F_9]^{5-}$ synthetisieren. Die weiter oben erwähnte Oxoverbindung $Zn_2Mo^{IV}{}_3O_8$ enthält ebenfalls – durch 9 Oxid-Ionen ergänzte – Mo_3O_4-Untereinheiten.

Drei- und zweiwertige Stufe. Mo(II,III) weisen anders als W(II,III) eine ausgeprägte wässerige Chemie auf. Das blassgelbe Hexaaquamolybdän(III)-Ion $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ (oktaedrisch; paramagnetisch mit $\mu_{mag.} = 3.69$ Bohr'sche Magnetonen, entsprechend 3 ungepaarten d-Elektronen) entsteht langsam (in Tagen) durch Hydrolyse von $[MoCl_6]^{3-}$ oder rasch (in Minuten) durch Hydrolyse von $[Mo(HCO_2)_6]^{3-}$. Es ist in verdünnter CF_3SO_3H-Lösung (pH < 2) unter Sauerstoffausschluss beständig und liegt auch dem gelben Alaun $CsMo(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ zugrunde. Von Sauerstoff wird es in Wasser rasch zu gelbem $[Mo^{V}_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ oxidiert ($2\,Mo^{3+} + O_2 + 2\,H_2O \longrightarrow Mo_2O_4^{2+} + 4\,H^+$; vgl. Abb. 27.9b). Die assoziativ-aktivierte Substitution der H_2O-Moleküle durch andere Liganden erfolgt im Falle von $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$ rund 10^5-mal so rasch wie die entsprechende Substitution im Falle von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ (kleineres Zentralmetall, vgl. S. 1629). Nach Zugabe von Hydroxid zu einer $[Mo(H_2O)_6]^{3+}$-Lösung fällt Molybdäntrihydroxid $Mo(OH)_3$ aus, das sich zum Sesquioxid Mo_2O_3 (vgl. S. 2088) entwässern lässt.

Die Bildung von $Mo(OH)_3$ erfolgt wohl auf dem Wege über eine Deprotonierungs- und Kondensationsreaktion des hydratisierten Mo(III)-Ions: $2\,[Mo(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons 2\,[Mo(OH)(H_2O)_5]^{2+} + 2\,H^+ \rightleftharpoons [(H_2O)_4Mo(\mu\text{-}OH)_2Mo(H_2O)_4]^{4+} + 2\,H_2O + 2\,H^+$ (vgl. das Verhalten von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$). Letzterer Komplex, das grüne Octaaquadi-μ-hydroxydimolybdän(III)-Ion $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ (Abb. 27.9c), gewinnt man durch Reduktion von $Mo^{VI}O_4^{2-}$ oder $[Mo^{V}{}_2O_4(H_2O)_6]^{2+}$ mit Zink in saurem Medium. Es weist verzerrt-oktaedrisch von 2 OH und 4 H_2O koordiniertes Molybdän und eine MoMo-Dreifachbindung auf (s. unten).

Ein dem verzerrt-oktaedrisch gebauten Ion $[Cr(H_2O)_6]^{2+} \mathrel{\widehat{=}} [Cr(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (tetragonale Jahn-Teller-Verzerrung) entsprechendes Ion $[Mo(H_2O)_6]^{2+}$ existiert wohl wegen der Neigung des zweiwertigen Molybdäns zur Ausbildung von MoMo-Clustern mit einer Metall-Metall-Vierfachbindung (s. unten) nicht: $2\,[Mo(H_2O)_4(H_2O)_2]^{2+} \longrightarrow 2\,H_2O + [(H_2O)(H_2O)_4Mo{\equiv}Mo(H_2O)_4(H_2O)]^{4+}$. Das diamagnetische rote Octadimolybdän(II)-Ion $[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$ (vgl. Abb. 27.9d) lässt sich durch Hydrolyse des Sulfatokomplexes $[Mo(SO_4)_4]^{4+}$ (s. unten) gewinnen. Es ist unter Sauerstoff- und Lichtausschluss in verdünnter CF_3SO_3H-Lösung (pH < 2) haltbar (an Licht tritt Oxidation zu $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ unter H_2-Entwicklung ein). Jedes Mo-Atom ist im Komplex von einem Mo-Atom und vier H_2O-Molekülen quadratisch-pyramidal koordiniert; ein fünftes, sehr schwach mit Mo verknüpftes H_2O-Molekül ergänzt die Koordinationssphäre zum stark verzerrten Oktaeder. Die H_2O-Moleküle lassen sich durch andere Liganden wie z. B. SCN^- oder CrO_4^{2-} substituieren.

Molybdate(VI) und Wolframate(VI)

Oxomolybdate und - wolframate. Die durch Zugabe von MoO_3 sowie WO_3 zu Alkalilaugen gebildeten Molybdate und Wolframate haben in alkalischer bis neutraler Lösung oder in fester Form die Formeln M_2MoO_4 sowie M_2WO_4 und enthalten diskrete, tetraedrisch gebaute MO_4^{2-}-Ionen (MoO-Abstände in K_2MoO_4 1.76 Å; WO-Abstände in WO_4^{2-} vergleichbar lang). Ihre Oxidationskraft ist deutlich geringer als die der homologen Chromate CrO_4^{2-} (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1848 und S. 1870). Sie gehen beim Ansäuern unter Kondensation letztendlich in die Trioxide MO_3 über, bilden bei Zugabe geeigneter Liganden Komplexe (s. unten) und lassen sich bei erhöhter Temperatur zu Molybdän- und Wolframbronzen (s. unten) reduzieren.

Kondensationsreaktionen. Beim Ansäuern wandelt sich in Wasser gelöstes MoO_4^{2-} bzw. WO_4^{2-} ab pH ca. 7 sehr rasch (Mo) bzw. recht langsam (W) in ein Gleichgewichtsgemisch aus Polymolybdaten bzw. Polywolframaten um, und zwar insbesondere in nicht- oder teilprotoniertes Hepta-, Octa- und Oligomolybdat (letzteres 36-kernig) bzw. Tetra-, Deca- und Dodecawolframat (neben dem Wolframat $H_2W_{12}O_{40}^{6-}$ entsteht auch $H_2W_{12}O_{42}^{10-}$; als niedermolekulare Isopolysäureanionen lassen sich noch Dimolybdat $[Mo_2O_7]^{2-}$ und Tetrawolframat $[W_4O_{16}]^{8-}$, als höhermolekulare Spezies u. a. – Mo(V)-haltiges – $[Mo_{154}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$ und $[Mo_{368}O_{1032-x}(OH)_x(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]_8^{4-}$ nachweisen):

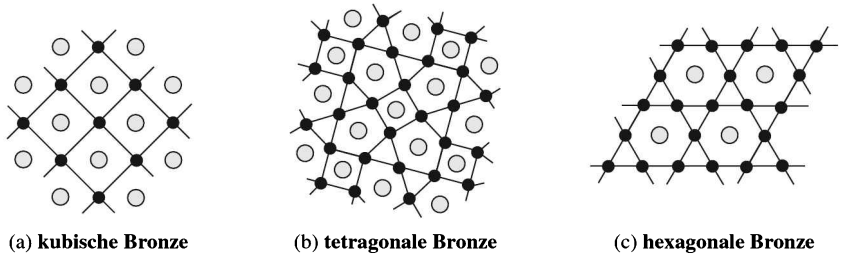
$$7\,[MoO_4]^{2-} \underset{\mp 4\,H_2O}{\overset{\pm 8\,H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_7O_{24}]^{6-} \underset{\mp 2\,H_2O}{\overset{\pm MoO_4^{2-},\pm 4\,H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_8O_{26}]^{4-} \underset{\mp 10\,H_2O}{\overset{\pm 28\,MoO_4^{2-},\pm 52\,H^+}{\rightleftharpoons}} [Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-},$$

$$7\,[WO_4]^{2-} \underset{\mp 4\,H_2O}{\overset{\pm 8\,H^+}{\rightleftharpoons}} [W_7O_{24}]^{6-} \underset{\mp 4\,H_2O}{\overset{\pm 3\,WO_4^{2-},\pm 8\,H^+}{\rightleftharpoons}} [W_{10}O_{32}]^{4-} \underset{}{\overset{\pm 2\,WO_4^{2-},\pm 2\,H^+}{\rightleftharpoons}} [H_2W_{12}O_{40}]^{6-}.$$

Die gebildeten Isopolymolybdate und -wolframate leiten sich von sehr starken »Isopolysäuren« ab und weisen in der Regel oktaedrisch koordinierte Metallzentren auf (Näheres zur Struktur s. unten). Noch stärkeres Ansäuern führt bei pH-Werten < 2 schließlich zur teilweisen Ausfällung der hochmolekularen Trioxid-Hydrate $MO_3 \cdot n\,H_2O$ (s. oben) und im Falle von $MoO_3 \cdot n\,H_2O$ schließlich zur Wiederauflösung des Niederschlags bei pH-Werten < 0 (außer Mo(VI) und W(VI) zeigen insbesondere V(V), V(IV), Nb(V), Ta(V) sowie U(VI) ein ähnliches Verhalten; bei Cr(VI) bricht die Kondensation zunächst bei $Cr_2O_7^{2-}$ ab).

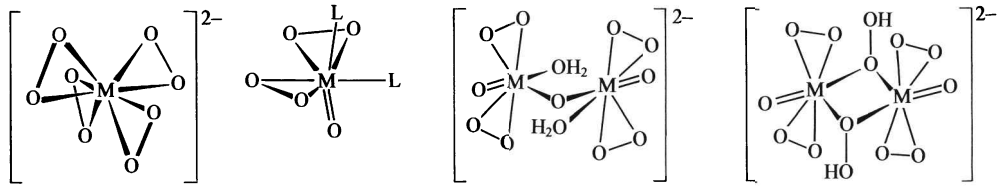
Komplexbildungsreaktionen. Eine Reihe von Donoren reagieren mit Molybdat MoO_4^{2-} und Wolframat WO_4^{2-} unter Substitution von Sauerstoff. Es können hierbei ein, zwei, drei oder alle vier O^{2-}-Ionen durch Liganden ersetzt werden, wobei Komplexe mit der MO_3-Gruppe (faciale Anordnung der O-Atome), der MO_2-Gruppe (*cis*-ständige Anordnung der O-Atome), der MO-Gruppe und der M(VI)-Ionen selbst entstehen (jeweils kurze, für Doppelbindungen sprechende MO-Abstände zwischen M und terminalen O-Atomen um 1.75 Å). So erhält man aus MoO_4^{2-} mit 6- bzw. 12 molarer Salzsäure oder mit Flusssäure die »Halogenokomplexe« $[MoO_2Cl_2(H_2O)_2]$ bzw. $[MoO_2Cl_4]^{2-}$ (oktaedrisch) oder $[MoO_3F]^-$, $[MoO_3F_2]^{2-}$, $[MoO_3F_3]^{3-}$, mit Wasserstoffperoxid »Peroxomolybdate« (s. unten), mit Schwefelwasserstoff »Thiomolybdate« $[MoO_{4-n}S_n]^{2-}$ (s. unten) und mit mehrzähnigen Liganden wie Oxalat, dien (= $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$), Ethylendiamintetraacetat (S. 1557) oder *ortho*-Aminomercaptobenzol *o*-$C_6H_4(NH_2)(SH)$ »Chelatkomplexe« wie z. B. $[MoO_3(dien)]$ (oktaedrisch) oder $[Mo(C_6H_4NHS)_3]$ (trigonal-prismatisch). Das $[MoO_2(oxinat)]$ von MoO_2^{2+} mit 8-Hydroxychinolin spielt eine wichtige Rolle bei der »gravimetrischen Mo-Bestimmung«. In analoger Weise leiten sich von WO_4^{2-} Halogenokomplexe wie $[WO_3X]^-$ (X = F, Cl), $[WO_3F_2]^{2-}$, $[WO_3F_3]^{2-}$, Peroxokomplexe (s. unten), Thiokomplexe $[WO_{4-n}S_n]^{2-}$ (s. unten) und Chelatkomplexe wie $[WO_3(dien)]$ ab.

Redoxreaktionen. Durch teilweise chemische oder elektrochemische Reduktion von geschmolzenen Alkalimetallmolybdaten oder -wolframaten mit Wasserstoff, Zink, Molybdän, Wolfram oder Strom kommt es zu intensiv gefärbten, als Deckfarben geschätzten Mischverbindungen (»Molybdän-« bzw. »Wolfram-Bronzen«) der Zusammensetzung M_xMoO_3 bzw. M_xWO_3 ($x = 0$ bis 1, in der Praxis 0.3 (blauviolett) bis 0.9 (goldgelb); M = Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Lanthanoid), welche den elektrischen Strom leiten, metallisches Aussehen besitzen und niedrige paramagnetische Suszeptibilitäten aufweisen (Wolframbronzen sind leichter zugänglich und chemisch beständiger als Molybdänbronzen). Den Strukturen der Wolfram- und Hochdruckmolybdänbronzen liegt ein dreidimensionales Netzwerk aus allseitig eckenverknüpften WO_6- bzw. MoO_6-Oktaedern zugrunde, deren Lücken in unterschiedlichem Ausmaße mit M-Kationen besetzt sind. Es existieren drei strukturelle Grundtypen: »kubische« (Abb. 27.10a), »tetragonale« (Abb. 27.10b) und »hexagonale« (Abb. 27.10c) Bronzen: wiedergegeben sind jeweils die M-Atome einer Schicht als graue und die Mo- bzw. W-Atome als schwarze Kugeln (nicht alle M-Plätze sind besetzt). Die nicht eingezeichneten O-Atome liegen auf den Linien und ober- sowie unterhalb von Mo bzw. W, wobei die Schichten über gemeinsame O-Atome untereinander verknüpft vorliegen (die Struktur in Abb. 27.8a geht damit in die Formel aus Abb. 27.10a – ohne M – über; mit voller M-Besetzung repräsentiert Abb. 27.10a den kubischen »Perowskit-Typ« $CaTiO_3$). Man kennt darüber hinaus »Verwachsungsbronzen«. In den Normaldruckmolybdänbronzen findet man auch kantenverknüpfte MoO_6-Oktaeder (vgl. Abb 27.8b, c). Die metallische Leitfähigkeit der Bronzen M_xMoO_3 und M_xWO_3 beruht darauf, dass die x Überschusselektronen an ein Leitungsband abgegeben werden, sodass also alle Mo- und W-Atome kristallographisch äquivalent und sechswertig sind.



(a) **kubische Bronze** (b) **tetragonale Bronze** (c) **hexagonale Bronze**

Abb. 27.10



(d) $[M(O_2)_4]^{2-}$ (e) $[MO(O_2)_2L_2]$ (f) $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (g) $[M_2O_2(O_2)_4(O_2H)_2]^{2-}$

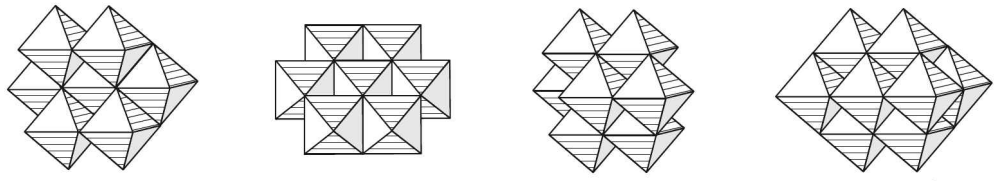
Abb. 27.11

Peroxomolybdate und -wolframate (vgl. S. 2093). Die Einwirkung von Wasserstoffperoxid auf wässrige Lösungen von Molybdat- und Wolframat MO_4^{2-} führt analog der Einwirkung von H_2O_2 auf CrO_4^{2-} je nach den Reaktionsbedingungen zu Peroxometallaten $[M(O_2)_4]^{2-}$ (Abb. 27.11d) (dodekaedrische Koordination von M mit O-Atomen; tetraedrische Koordination von M mit O_2-Gruppen) oder $[MO(O_2)_2(H_2O)_2]$ (Abb. 27.11e) (pentagonal-bipyramidale Koordination von M mit O-Atomen; trigonal-bipyramidale Koordination von M mit 1 O-, 2 H_2O-, 2 O_2-Gruppen). Allerdings wächst die Stabilität von $[M(O_2)_4]^{2-}$ hinsichtlich intramolekularer Redoxdisproportionierungen in Richtung M = Cr, Mo, W, sodass sich $[Mo(O_2)_4]^{2-}$ – anders als $[Cr(O_2)_4]^{2-}$ – bereits als (zersetzliches) braunrotes Zinksalz $[Zn(NH_3)_4][Mo(O_2)_4]$ isolieren lässt (Abstände MoO/OO = 1.97/1.55 Å). Auch bedingt die Tendenz von Mo(VI) und W(VI) zur Ausbildung höherer Koordinationszahlen, dass $[MO(O_2)_2]$ in wässrigem Milieu für M = Cr als Monohydrat, für M = Mo, W aber als Dihydrat vorliegt, wobei sich das komplex gebundene Wasser jeweils durch andere Liganden ersetzen lässt (im Falle von $CrO(O_2)_2$ ergeben nur Chelatliganden die Struktur in Abb. 27.11e). Schließlich enthalten H_2O_2/MO_4^{2-}-Lösungen für M = Mo, W gegebenenfalls auch dinukleare Peroxometallate $[M_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (Abb. 27.11f) und $[M_2O_2(O_2)_4(O_2H)_2]^{2-}$ (Abb. 27.11g).

Isopolymolybdate und -wolframate. Darstellung. Aus angesäuerten wässerigen Molybdat- und Wolframatlösungen (s. oben) lassen sich eine Reihe von »Isopolymolybdaten« kristallisieren, denen gute Wasserlöslichkeit, geringe Basizität, Strukturen mit dichten O-Atompackungen und Reduzierbarkeit zu »Isopolyblau« mit gemischt-relevantem Mo und W (M^{VI}/M^{V}; vgl. Mo- und W-Blau) gemeinsam sind. Der Kondensationsgrad und die Anordnung der Metallat-Einheiten in den isolierten Isopolymetallaten wird im wesentlichen durch die anwesenden Gegenkationen, die Metallatkonzentration, das Alter der Lösung und die Fällungstemperatur bestimmt. Die Strukturen der gelösten und gefällten Isopolymetallate gleichen sich zum Teil (z. B. $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_{16}]^{8-}$, $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$, $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$), zum Teil aber auch nicht. Die aus organischen Lösungsmitteln oder aus Schmelzen präparierten Isopolymetallate besitzen generell einen anderen Aufbau als die in Wasser gelösten Spezies.

Strukturen. Die Anionen der isolierten Isopolymolybdate bzw. -wolframate bilden sowohl mehr oder weniger ausgedehnte oligomere Inselstrukturen als auch polymere ein-, zwei- bzw. dreidimensionale Ketten-, Schicht- und Raumstrukturen. Die oligomeren Spezies existieren ihrerseits in Form kompakter Anordnungen aus vorrangig kantenverknüpften MO_6-Oktaedern, ferner (bei Isopolymolybdaten) in Form weniger dichter Anordnungen aus zusätzlich eckenverknüpften MO_6-Oktaedern (von den sechs mit M verknüpften O-Atomen sind in der Regel maximal zwei O-Atome endständig).

Unter den Isopolymolybdaten kommt dem in Form von Natrium-, Kalium-, Ammonium- und anderen Salzen aus wässeriger Lösung isolierbaren Heptamolybdat $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (»Paramolybdat«) die in Abb. 27.12a wiedergegebene »gewinkelte« Struktur zu, die einen Ausschnitt (7/10) der Struktur des Decavanadats = $[V_{10}O_{28}]^{6-}$ (Abb. 27.12d) darstellt. Die ursprünglich von Anderson für $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ vorgeschlagene »planare« Struktur (Abb. 27.12b) erwies sich nur für Heteromolybdate $[EMo_6O_{24}]^{n-12}$ aus E^{n+}-Kationen und dem Hexamolybdat $[Mo_6O_{24}]^{12-}$



(a) $[M_7O_{24}]^{6-}$ (b) $[M_7O_{24}]^{6-}$ (c) $[M_8O_{26}]^{4-}$ (d) $[V_{10}O_{28}]^{6-}$

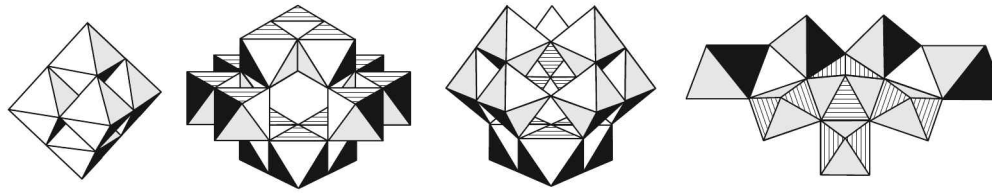
Abb. 27.12 Polyedermodelle: (a) des Heptamolybdats und -wolframats $[M_7O_{24}]^{6-}$, (b) des bisher nur als Heteropolymetallat (»Anderson-Evans-Ion«) nachgewiesenen Heptamolybdats und -wolframats $[M_7O_{24}]^{6-}$, (c) des β-Octamolybdats $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ und (d) des Decavanadats $[V_{10}O_{28}]^{6-}$.

(Abb. 27.12b ohne mittleres Mo(VI)) als zutreffend (s. unten). Das ebenfalls aus Wasser isolierbare β-Octamolybdat β-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ mit der in Abb. 27.12c wiedergegebenen Struktur kann ebenfalls als Ausschnitt (8/10) aus der Decavanadatstruktur (Abb. 27.12d) interpretiert werden, während sich das aus nichtwässrigem Milieu isolierte α-Octamolybdat α-$[Mo_8O_{26}]^{4-}$ von der in Abb. 27.12b wiedergegebenen $[Mo_7O_{24}]^{6-}$-Struktur durch Herausnahme des Mo-Atoms aus der Mitte und Hinzufügen zweier MoO_4-Tetraeder ableitet, die oberhalb und unterhalb der Scheibenmitte lokalisiert sind und jeweils drei gemeinsame O-Atome mit der Mo_6O_{24}-Einheit haben.

Unter nicht-wässerigen Bedingungen lassen sich ferner Mo(VI)-Salze mit dem farblosen Hexamolybdat-Ion $[Mo_6O_{19}]^{2-}$ isolieren, das analog $[Nb_6O_{19}]^{8-}$ bzw. $[Ta_6O_{19}]^{8-}$ aufgebaut ist (vgl. Abb. 27.13a) und zu gelben Anionen $[Mo_6O_{19}]^{3-}$ und $[Mo_6O_{19}]^{4-}$ reduziert werden kann. Das aus Wasser kristallisierbare $(NH_4)_2Mo_2O_7$ enthält polymeres Dimolybdat $[Mo_2O_7]^{2-}$, das aus Acetonitril gewonnene $(NBu_4)_2Mo_2O_7$ monomeres Dimolybdat $Mo_2O_7^{2-}$ (in ersterem Falle sind Mo_2O_6-Einheiten, bestehend aus zwei kantenverbrückten MoO_6-Oktaedern, mit MoO_4-Tetraeder zu Ketten verbunden, und zwar ist jede Mo_2O_6- mit 4 MoO_4- und jede MoO_4- mit 2 Mo_2O_6-Einheiten eckenverknüpft; die Struktur der monomeren $Mo_2O_7^{2-}$-Ionen gleicht der von $Cr_2O_7^{2-}$: 2 MoO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke). Das einigen, aus Wasser kristallisierbaren Salzen zugrunde liegende Isopolymolybdat $[Mo_{36}O_{112}(H_2O)_6]^{8-}$ enthält neben miteinander kondensierten MoO_6-Oktaedern überraschenderweise auch pentagonale MoO_7-Bipyramiden (Abb. 27.13d).

Unter den Isopolywolframaten besitzt das in $Na_6[W_7O_{24}] \cdot 21\,H_2O$ vorliegende Heptawolframat $[W_7O_{24}]^{6-}$ (»Parawolframat A«) die gleiche Struktur wie Paramolybdat $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (Abb. 27.13a). Es steht in wässeriger Lösung mit Hexawolframat $[H_3W_6O_{22}]^{5-}$ und offensichtlich auch Pentawolframat $[HW_5O_{19}]^{7-}$ im Gleichgewicht. Letztere Ionen kristallisieren aus schwach alkalischen Lösungen mit Na_2WO_4 bzw K_2WO_4 in hoher Konzentration als $Na_5[H_3W_6O_{22}] \cdot 18\,H_2O$ bzw. $K_7[HW_5O_{19}] \cdot 10\,H_2O$ aus. Der Bau der Ionen leitet sich von der in Abb. 27.13a wiedergegebenen Struktur durch Wegfall des linken Oktaeders der mittleren Reihe bzw. zusätzlich des linken Oktaeders der oberen Reihe ab.

Des Weiteren konnten aus wässeriger Lösung Dodecawolframate als Salze isoliert werden, nämlich α- und β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ (»Metawolframate«) und $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ (»Parawolframat B«). Erstere beide Anionen weisen »Keggin-Strukturen« auf, d. h. sie bilden eine Hohlkugel aus 12 WO_6-Oktaedern, die sich in α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ gemäß Abb. 27.13c, in vier Gruppen miteinander kantenverknüpfter WO_6-Oktaeder unterteilt, wobei in jeder Gruppe 1 O-Atom allen 3 Oktaedern gemeinsam angehört. Diese vier O-Atome sind an den Ecken eines zentralen Tetraeders lokalisiert, in dessen Mitte sich in den Heteropolymetallaten (s. unten) ein zusätzliches Atom befindet. Die Bindung jeder Dreiergruppe mit den anderen Dreiergruppen erfolgt durch gemeinsame Ecken jedes Oktaeders (bei jedem Oktaeder bleibt eine Ecke unverbunden). Die zwei (nicht austauschbaren) H-Ionen von α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ befinden sich im zentralen O_4-Tetraeder ($d_{HH} = 1.92$ Å). Im Anion β-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ ist eine der Dreiergruppen von α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ um die dreizählige Achse um 60° gedreht, wodurch sich die Gesamtsymmetrie des Ions von T_d auf C_{3v} erniedrigt. Parawolframat-B bildet wie Metawolframat $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ gemäß Abb. 27.13b



(a) $[M_6O_{19}]^{n-}$ (b) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$ (c) α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6}$ (d) $[Mo(MoO_6)_7(MoO_4)_2]$

Abb. 27.13 Polyedermodelle: (a) des Hexaniobats, -tantalats, -molybdats und -wolframats $[M_6O_{19}]^{n-}$, (b) des Dodecawolframats (Parawolframats-B) $[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$, (c) des Dodecawolframats (Metawolframats) α-$[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ (gefüllt: »Keggin-Ion«), (d) der pentagonal-bipyramidalen MoO_7-Einheit und ihrer Verknüpfung mit MoO_6-Oktaedern in größeren Polymolybdaten.

eine Hohlkugel aus 12 WO_6-Oktaedern, wobei wiederum 4 Dreiergruppen erkennbar sind, von denen zwei den ringförmigen Bau der Dreiergruppen des Metawolframats (obere und untere Ebene) und zwei einen kettenförmigen Bau aufweisen (mittlere Ebene). Die nicht austauschbaren H-Ionen sind wiederum im Käfiginneren lokalisiert ($d_{HH} = 2.24$ Å).

Weitere, aus wässriger Lösung in Form von Salzen isolierte Dodecawolframate haben die Zusammensetzung $[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ (»Metawolframate«) und existieren in einer α- und einer β-Form. Die Metawolframat-Gruppierungen (nach dem Entdecker auch »Keggin-Strukturen« genannt) stellen hierbei eine hohle »Kugelschale« aus 12 verknüpften WO_6-Oktaedern dar. Wie Abb. 27.13c im einzelnen zeigt, lassen sich in α-Metawolframat 4 Gruppen von je 3 WO_3-Oktaedern erkennen. In jeder der vier Gruppen gehört 1 O-Atom allen 3 Oktaedern gemeinsam an, wobei diese 4 O-Atome die Ecken eines zentralen Tetraeders bilden, in dessen Mitte sich in Heteropolymetallaten (s. unten) ein zusätzliches Atom befindet. Innerhalb jeder Oktaeder-Dreiergruppe ist jeder Oktaeder durch 2 gemeinsame Kanten mit den beiden anderen Oktaedern verbunden, während die Bindung jeder Dreiergruppe mit den 3 anderen Dreiergruppen durch 2 gemeinsame Ecken jedes Oktaeders erfolgt, sodass bei jedem Oktaeder eine Ecke unverbunden bleibt. Die zwei (nicht austauschbaren) H-Atome des Ions $[\alpha\text{-}H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$ befinden sich im zentralen O_4-Tetraeder (H—H-Abstand 1.92 Å).

Schließlich seien noch genannt: das Hexawolframat $[W_6O_{19}]^{2-}$, dem die Struktur des $[Nb_6O_{19}]^{8-}$-Ions zukommt (Abb. 27.13a), das Decawolframat $[W_{10}O_{32}]^{4-}$, das ein Dimeres des um eine WO-Ecke verkleinerten $[W_6O_{19}]^{2-}$-Ions darstellt (die beiden $W_5O_{18}^{2-}$-Einheiten haben 4 gemeinsame O-Atome; vgl. Abb. 27.13a und 27.15b) und das Tetrawolframat $[W_4O_{16}]^{8-}$ (Abb. 27.15a), dem eine Anordnung von 4 kantenverknüpften WO_6-Oktaedern zugrunde liegt, deren Zentren die Ecken eines Tetraeders einnehmen, und das Diwolframat $[WO_2O_7]_2^{-}$, dem eine polymere Struktur zukommt.

Reduzierte Isopolymolybdate. Die bisher atomreichsten Polymetallate mit Inselstrukturen stellen Mo^{VI}/Mo^{V}-gemischtvalente Isopolymolybdate dar, die durch mehr oder weniger durchgreifende Reduktion erwärmter und angesäuerter Molybdat-Lösungen, als blaue, wasserlösliche(!), meist anionisch geladene Spezies entstehen (ihre Erforschung verdanken wir insbesondere dem Bielefelder Professor Achim Müller). Das auf diese Weise durch Reduktion mit NH_2OH erhältliche blaue Isopolymolybdat $[Mo_{154}O_{420}(NO)_{14}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{n-}$ ($n = 25 \pm 5$; isoliert als NH_4^+-Salz mit zusätzlichen ca. 350 Molekülen Hydratwasser) besteht aus 14 pentagonalen $\{MoO_6(NO)\}$-Bipyramiden, welche im Sinne von Abb. 27.13d über Ecken und Kanten mit 7 MoO_6-Oktaedern zu 14 $\{Mo_8\}$-Fragmenten und letztere über weitere mit O-koordinierte Mo-Zentren zu einem großen, autoreifenähnlichen Rad (»Bielefelder Rad«) verknüpft sind (innerer Ringhohlraum: ca. 2 nm; Wulstdurchmesser ca. 1.5 nm). In verwandten Polymolybdaten sind im Bereich des Hohlraums Mo-Zentren gegen V^{IV}- bzw. Fe^{III}-Zentren ausgetauscht. »Molybdänblau« (S. 1877) leitet sich vom besprochenen Isopolymolybdat offensichtlich durch Substitution

der 14 $\{Mo(NO)\}^{3+}$ - gegen eine entsprechende Zahl an $\{MoO\}^{4+}$-Gruppen ab (formal Ersatz von NO^{3-} = deprotonisiertes NH_2OH gegen O^{2-}). Ein noch größeres Rad bildet das Isopolymolybdat $[Mo_{176}O_{496}(OH)_{32}(H_2O)_{80}]$ (Hohlraum: 2.3 nm; Wulst: 1.3 nm).

Führt man die erwähnte Molybdat-Reduktion in Anwesenheit von Essigsäure CH_3COOH = AcOH durch, so entsteht mit $[Mo_{132}O_{354}(OAc)_{30}(H_2O)_{72}]_2^{4-}$ (isoliert als NH_4^+-Salz mit zusätzlichen ca. 300 Molekülen H_2O sowie 10 Molekülen $AcONH_4$) eine von Poren durchsetzte, mit wasserstoffverbrückten H_2O-Molekülen gefüllte, sehr robuste Hohlkugel, welche sich im Sinne der Formulierung $\{P_{12}B_{30}\}_2^{4-}$ aus 12 $\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_5O_{21}(H_2O)_6\}$-Einheiten mit zentralem, pentagonal-bipyramidal koordiniertem Mo^{VI} und 30 verbrückenden Einheiten $\{Mo^{V}_2O_4(OAc)\}$ aufbaut (bezüglich ersterer Einheiten vgl. die in Abb. 27.13d wiedergegebenen Spezies, abzüglich des äußeren linken und rechten MoO_6-Oktaeders; die Poren sind durch große Gegenkationen wie $C(NH_2)_3^+$ »verstöpselbar«). Im Anion $\{P_{12}B_{30}\}_2^{4-}$ lässt sich Acetat OAc^-, das an der Innenwand der Hohlkugel lokalisiert ist, durch andere ein- bzw. zweiwertige Anionen wie $H_2PO_2^-$, SO_4^{2-} teilweise bis vollständig ersetzen (zweiwertige Anionen erhöhen die Ladung von $\{P_{12}B_{30}\}_2^{4-}$ und damit die Tendenz Gegenkationen neben H_2O im »Clusterhohlraum« aufzunehmen). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang ein SO_4^{2-} und $H_2PO_2^-$-haltiges Polymolybdat (Formel: vgl. Legende von Abb. 27.14), dessen eingeschlossene H_2O-Moleküle eine innere $(H_2O)_{20}$-, mittlere $(H_2O)_{20}$- und äußere $(H_2O)_{60}$-Schale bilden (O-Atome an den Ecken eines Pentagondodekaeders, Pentagondodekaeders, Rhombicosidodekaeders lokalisiert; vgl. Abb. 27.14); der sich rasch auf- und abbauende kurzlebige Bestandteil $(H_2O)_{280}$ des flüssigen Wassers (vgl. S. 591) besteht aus fünf Schalen, nämlich den erwähnten drei Schalen, dann einer weiteren $(H_2O)_{60}$-Schale und schließlich einer $(H_2O)_{120}$-Schale (20 + 20 + 60 + 60 + 120 = 280).

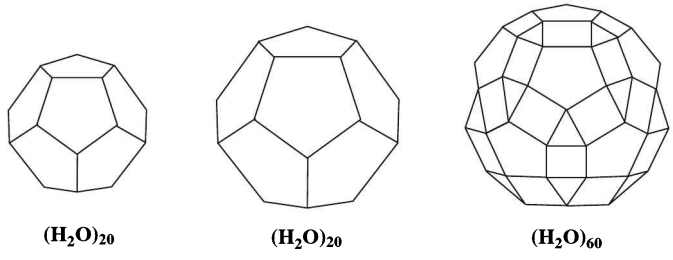


Abb. 27.14 H_2O-Molekülschalen im Hohlraum von $\{(Mo^{VI})Mo^{VI}_6O_{21}(H_2O)_6\}_{12}\{Mo^{V}_2O_4(SO_4)\}_{10}\{Mo^{V}_2O_4(H_2PO_2)\}_{20} \cdot 100\,H_2O$

Die Oxoionen-haltigen Polymolybdate (größtes charakterisiertes Ion: $[Mo_{368}O_{1016}(OH)_{16}(SO_4)_{48}(H_2O)_{240}]_8^{4-}$) stellen – genau genommen – Heteromolybdate dar, auf die nachfolgend näher eingegangen sei.

Heteropolymolybdate und -wolframate. Darstellung. Säuert man wässrige Lösungen von Molybdat bzw. Wolframat an, die zugleich noch Element-Kationen oder Elementsauerstoffsäuren enthalten, so entsteht in vielen Fällen unter Einbau der betreffenden Elemente E (»Hetero-Atome«) in die sich bildenden Isopolymolybdate bzw. -wolframate Mischverbindungen, die man als Heteropolymolybdate bzw. -wolframate $[E_aM_bO_c]^{d-}$ bezeichnet. Beispielsweise entsteht aus Molybdat in stark salpetersaurer Lösung mit Phosphorsäure H_3PO_4 ein gelber, kristalliner Niederschlag der Zusammensetzung $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$ (»Triammonium-dodecamolybdatophosphat«)[11], der sich von der Heteropolysäure $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (»Dodecamolybdatophosphorsäure«)[11] ableitet und für den analytischen »Nachweis von Phosphor bzw. Molybdän« wichtig

[11] Nomenklatur. Bei den Heteropolysäuren und -säureanionen werden in einfacher Weise zuerst die Anzahl und dann die Art der »Polyatome« (Mo, W, V, Nb, Ta) und schließlich das »Heteroatom« mit der Endung »at« (deprotonierte Anionen) oder »säure« (protonierte Anionen) genannt. Die exakte, von der IUPAC-Nomenklaturkommission ausgearbeitete Nomenklatur der Verbindungen ist umständlich, lang und wenig durchsichtig.

ist. In entsprechender Weise bildet sich aus sauren Lösungen von Wolframat und Phosphorsäure H_3PO_4 oder Kieselsäure H_4SiO_4 das »Dodecawolframatophosphat« $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ bzw. »-silicat« $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ oder aus sauren Lösungen von Molybdat sowie Wolframat und Periodsäure H_5IO_6 oder Tellursäure H_6TeO_6 »Hexamolybdato-« sowie »Hexawolframatoperiodat« $[IMo_6O_{24}]^{5-}$ sowie $[IW_6O_{24}]^{5-}$ oder »Hexamolybdato-« sowie »Hexawolframatotellurat« $[TeMo_6O_{24}]^{6-}$ sowie $[TeW_6O_{24}]^{6-}$, z. B.:

$$12\,MO_4^{2-} + PO_4^{3-} + 24\,H^+ \longrightarrow [PM_{12}O_{40}]^{3-} + 12\,H_2O,$$
$$6\,MO_4^{2-} + IO_6^{5-} + 12\,H^+ \longrightarrow [IM_6O_{24}]^{5-} + 6\,H_2O.$$

Wie ein Vergleich dieser Heteropolysäure-Anionen mit den entsprechenden Isopolysäure-Anionen $[M_{12}O_{40}]^{8-}$ und $[M_6O_{24}]^{12-}$ zeigt, kommen erstere formal dadurch zustande, dass in das Anion der Isopolysäuren die den genannten Nichtmetallsäuren formal zugrundeliegenden Kationen P^{5+}, Si^{4+}, I^{7+} bzw. Te^{6+} eingebaut werden, z. B.:

$$[Mo_6O_{24}]^{12-} + Te^{6+} \longrightarrow [TeMo_6O_{24}]^{6-};\quad [W_{12}O_{40}]^{8-} + Si^{4+} \longrightarrow [SiW_{12}O_{40}]^{4-}.$$

Rund 70 Elemente des Periodensystems können auf diese Weise in unterschiedlichen Heteropolymolybdaten und -wolframaten als Heteroatome fungieren.

Strukturen. Die Strukturen der Heteropolymolybdate und -wolframate, aber auch der Heteropolyvanadate, -niobate und -tantalate $[E_aM_bO_c]^{d-}$ lassen sich anschaulich durch Ecken-, Kanten- und Flächenverknüpfung von MO_6-Oktaedern untereinander und mit EO_m-Polyedern darstellen, wobei die Heteroatome E tetraedrisch, oktaedrisch, quadratisch-antiprismatisch oder ikosaedrisch von Sauerstoff koordiniert sein können ($m = 4, 6, 8, 12$). Es ergeben sich hierbei die nachfolgend näher diskutierten Strukturen, die Fragmenten von dicht oder dichtest gepackten Oxidgittern ähneln. Vielfach enthält ein Isopolysäureanion nur ein einziges Heteroatom; man kennt aber auch Heteropolysäureanionen mit zwei und mehr Heteroatomen[12].

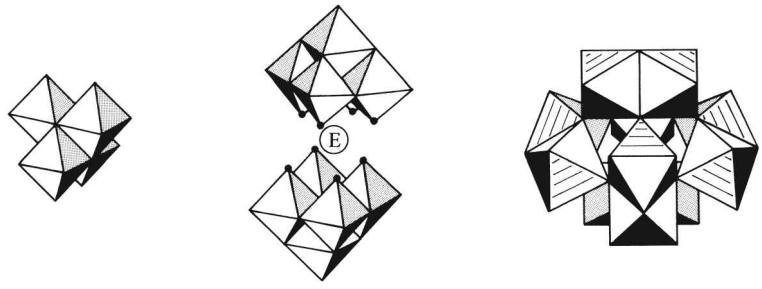
Besonders gut untersucht sind die – meist wasserlöslichen – Heterododecametallate $[EM_{12}O_{40}]^{n-8} \mathrel{\widehat{=}} [(EO_4)M_{12}O_{36}]^{n-8}$ (»Keggin-Anionen«; n = Wertigkeit des Heteroatoms) mit tetraedrisch koordiniertem Heteroatom. Dem Isopolysäureanion $[M_{12}O_{40}]^{8-}$ liegt hierbei vielfach die α-Keggin-Hohlkugelstruktur (Abb. 27.13c) zugrunde, in deren Mitte das Heteroatom lokalisiert ist (vgl. das weiter oben Besprochene). Gelegentlich beobachtet man aber auch die β-Struktur oder davon abgeleitete Strukturen. Unter den wolframhaltigen Verbindungen ist die $[\alpha\text{-}EW_{12}O_{40}]^{n-8}$-Struktur für die Heteroatome B^{III}, Al^{III}, Ga^{III}, C^{IV}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V}, Fe^{III}, Co^{II}, Co^{III}, Cu^{II} und Zn^{II} gesichert. Wichtige Beispiele sind insbesondere »α-Dodecawolframatophosphat« $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, »-silicat« $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ und »-borat« $[BW_{12}O_{40}]^{5-}$. Die analogen molybdänhaltigen Verbindungen sind für die Heteroatome Si^{IV}, Ge^{IV}, P^{V}, As^{V} und Sb^{V} bekannt[13].

In allen Keggin-Ionen $[EM_{12}O_{40}]^{n-8}$ ist das Heteroatom E vergleichsweise klein und weist daher die Koordinationszahl 4 auf. Ist E größer, so tritt u. a. der Heterohexametallat-Typus $[EM_6O_{24}]^{n-12} \mathrel{\widehat{=}} [(EO_6)M_6O_{18}]^{n-12}$ (»Anderson-Evans-Anionen«; n = Wertigkeit des Heteroatoms) auf, dem die in Abb. 27.12b veranschaulichte Struktur zugrunde liegt und in welchem

---

[12] Zum Beispiel enthält das cyclisch gebaute Heteropolymolybdat-Anion des Salzes $(NH_4)_{12}[Te_6Mo_{12}O_{60}] \cdot 8\,H_2O$ neben 12 Mo(VI)-Atomen noch 6 Te(VI)-Atome und lässt sich als Mischkondensat aus cyclisch gebauter Hexatellursäure $(H_4TeO_5)_6$ mit Dimolybdänsäure $H_6Mo_2O_9$ (flächenverknüpfte O_6-Oktaeder mit Mo im Oktaederzentrum) beschreiben. Weitere Heteroatom-reiche Molybdate sind etwa $[Se^{IV}{}_2MoO_8]_n^{2n-}$ (Kettenstruktur) und $[Se^{IV}S^{VI}{}_3Mo_6O_{33}]^{8-}$ (Ringstruktur). Vgl. auch Anm.[13].

[13] Aus Wolframatlösungen bilden sich in Anwesenheit eines großen Überschusses an Phosphat oder Arsenat EO_4^{3-} zitronengelbe Ionen der Formel $[E_2W_{18}O_{62}]_6^-$ (»Dawson-Ionen«), die im Sinne der Formulierung $[(EO_4)_2W_{18}O_{54}]^{6-}$ zwei tetraedrisch koordinierte Elementatome enthalten. Das $W_{18}O_{62}$-Teilchen besteht aus zwei identischen Hälften, die sich von $[\alpha\text{-}W_{12}O_{40}]^{8-}$ durch Weglassen je eines WO_6-Oktaeders aus drei der vier Dreiergruppen von Oktaedern ableitet (C_{3v}-Molekülsymmetrie).



(a) $[W_4O_{16}]^{8-}$ (b) $[E(W_{10}O_{36})]^{n-12}$ (c) $[E(Mo_{12}O_{42})]^{n-12}$

Abb. 27.15 Polyedermodelle: (a) des Tetrawolframats $[W_4O_{16}]^{8-}$, (b) des Heterodecawolframats $[EW_{10}O_{36}]^{n-12}$ (»Weakly-Ion«) und (c) des Heterododecamolybdats $[EMo_{12}O_{42}]^{n-12}$ (»Dexter-Silverton-Ion«; E im Käfiginneren nicht sichtbar).

das zentrale Heteroatom oktaedrisch von sechs O-Atomen umgeben ist. Unter den molybdänhaltigen Verbindungen ist die $[EM_6O_{24}]^{n-12}$-Struktur für die Heteroatome Te^{VI}, I^{VII}, Cr^{III} und Ni^{II}, unter den wolframhaltigen Verbindungen für Te^{VI}, I^{VII}, Mn^{IV}, Ni^{II}, Ni^{IV}, Pt^{IV} bekannt.

Die Struktur des Heterodecawolframats $[EW_{10}O_{36}]^{n-12} \mathrel{\widehat{=}} [(EO_8)W_{10}O_{28}]^{n-12}$ (»Weakly-Anionen«; n = Wertigkeit des Heteroatoms) mit quadratisch-antiprismatisch koordiniertem Heteroatom ist für die dreiwertigen Ionen Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Yb und Am sowie die vierwertigen Ionen Zr, Ce, Th, U und Np gesichert. Die Abb. 27.15b gibt das Polyedermodell des Heteropolyanions wieder, dessen Isopolyanionen-Teil aus zwei $W_5O_{18}^{6-}$-Einheiten aufgebaut ist, die ihrerseits durch Entfernen eines W-Atoms sowie des zugehörigen endständigen Sauerstoffatoms aus $W_6O_{19}^{2-}$ (vgl. Abb. 27.13a) entstehen.

Die Abb. 27.15c gibt das Polyedermodell des Heterododecamolybdats $[EMo_{12}O_{42}]^{n-12} \mathrel{\widehat{=}} [(EO_{12})Mo_{12}O_{30}]^{n-12}$ (»Dexter-Silverton-Anionen«; n = Wertigkeit des Heteroatoms) wieder, in welchem das Heteroatom ikosaedrisch von 12 Sauerstoffatomen umgeben ist und welches flächenverknüpfte MoO_6-Oktaeder als Besonderheit aufweist. Dieser mit den Heteroatomen Zr^{IV}, Ce^{IV}, Ce^{III}, Th^{IV}, U^{IV}, U^{V} und Np^{IV} realisierbare Struktur-Typus konnte bisher nicht für Wolfram als Polyatom realisiert werden.

Anwendungen. Die Bildung von Heteropolymetallaten wird seit langem zum qualitativen Nachweis, zur quantitativen Bestimmung und zur Trennung von Elementen in der analytischen Chemie und Medizin genutzt (es können rund 25 Elemente auf gravimetrischem Wege bzw. über die Farbe der Heteropolymetallate oder daraus durch Reduktion hervorgehender »Heteropolyblau-Verbindungen« bestimmt werden). Wegen ihrer Redox- und Säure-Base-Eigenschaften eignen sich die Heteropolymetallate ferner als Oxidations- und Säurekatalysatoren, wegen ihrer Elektronenleitereigenschaften als Elektrolyte in Brennstoffzellen. Unlösliche Molybdatophosphate werden als Materialien für Ionenaustauscher verwendet. Schließlich erweisen sich Heteropolymetallate als biologisch aktiv (hochselektive Inhibierung von Enzymfunktionen, antitumorale und antivirale Wirkungen z. B. gegenüber den Erregern der Tollwut oder der Traberkrankheit, antiretrovirale Wirkungen z. B. gegen HIV-Erkrankungen).

Sonstige Chalkogenide und Chalkogenidokomplexe

Sechswertige Stufe. Hydratisiertes Molybdän- und Wolframtrisulfid bzw. -triselenid MY_3 (M = Mo, W; Y = S, Se; aber nicht Te) entstehen beim Einleiten von H_2S bzw. H_2Se in schwach saure Molybdat- und Wolframat-Lösungen als braune Niederschläge, die zu schwarzen Trichalkogeniden MY_3 entwässert werden können und sich an der Luft bei erhöhten Temperaturen in MO_3 umwandeln. MoS_3 enthält im Sinne der Formulierung $Mo^{V}S_2(S_2)_{0.5}$ eigentlich fünfwertiges Molybdän (Mo trigonal-prismatisch von S-Atomen koordiniert; Mo bildet MM-Bindungen zu be-

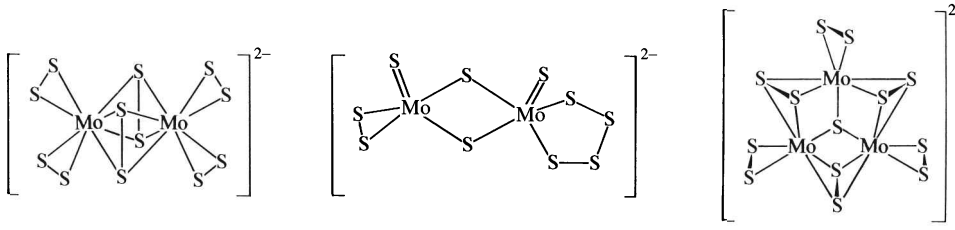
nachbarten Mo-Zentren; analog gebaut ist wohl $MoSe_3$). Sechswertiges Molybdän enthält offensichtlich Molybdäntetrasulfid $MoS_4 = MoS_2(S_2)$. In wässerigem Alkalisulfid bzw. -selenid löst sich MY_3 unter Bildung von braunrotem Thio- bzw. Selenomolybdat(VI) und -wolframat(VI) MY_4^{2-}, deren Ammoniumsalze $(NH_4)_2MY_4$ ihrerseits zu den Trichalkogeniden MY_3 thermisch zersetzt werden können. Die Metallate MY_4^{2-} neigen anders als MO_4^{2-} nicht zur Bildung von Isopolysäureanionen. Auch enthalten die betreffenden Heterometallate wie z. B. $[Ni^{II}(WS_4)_2]^{2-}$ oder $[Co^{I}(MoS_4)_2]^{3-}$ fast ausschließlich nur einkernige Metallat-Liganden (MS_4^{2-}-Komplexe u. a. mit Kationen von Mo, W, Fe, Ru, Co, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb; $W_3S_9^{2-} = S_2W(\mu\text{-}S)_2WS(\mu\text{-}S)_2WS_2$ ist ein Beispiel eines Dreikernkomplexes). MY_4^{2-} vermag noch Y unter Bildung von MY_n-Ringen aufzunehmen, z. B. $MoS_4^{2-} + 5\,S \longrightarrow MoS_9^{2-}$ ($= MoS(S_4)_2^{2-}$). MY_4^{2-} geht unter intramolekularer Oxidation von Sulfid bzw. Selenid leicht in niedrigere Wertigkeiten über (z. B. zersetzt sich $W^{VI}S_4^{2-}$ beim Erhitzen in $[W^{IV}S(W^{VI}S_4)_2]^{2-}$). Auch zerfällt MY_3 unter Chalkogenabgabe in der Wärme leicht in MY_2.

Fünf- und vierwertige Stufe. Unter den Schwefelverbindungen des Molybdäns(IV) und Wolframs(IV) sind das schwarze Molybdän- und Wolframdisulfid MS_2, deren weiche, sich fettig anfühlende, auf Papier grau abfärbende Blättchen äußerlich dem Graphit ähneln und die in der Natur als »Molybdänglanz« (wirtschaftlich bedeutendste Mo-Quelle) bzw. »Tungstenit« vorkommen, die wichtigsten und bei höheren Temperaturen beständigsten Verbindungen, in welche die schwefelreichen Sulfide beim Erhitzen im Vakuum übergehen. Man gewinnt sie durch Erhitzen von MoO_2, WO_2, MoO_3, WO_3 bzw. $(NH_4)_6[Mo_7O_{24}] \cdot 4\,H_2O$ im H_2S-Strom. Darüber hinaus kennt man schwarzes blättchenförmiges Molybdän(IV)- und Wolfram(IV)-diselenid MSe_2 sowie -ditellurid MTe_2 (gewinnbar aus den Elementen) und dunkelrotes Dimolybdän(V)-pentasulfid und -pentaselenid Mo_2Y_5 (gewinnbar durch Einleiten von H_2S bzw. H_2Se in Mo(V)-Lösungen). Man verwendet MoS_2 wie Graphit als ausgezeichnetes Schmiermittel (»Molykote«) besonders bei hohen Temperaturen, und zwar sowohl im Trockenzustand als auch Suspension in Öl, ferner als Katalysator bei Hydrierungsreaktionen. Auch $MoSe_2$ dient als Schmiermittel, $MoTe_2$ zur katalytischen Alkylierung von Aromaten.

Strukturen. Die bemerkenswert leichte Spaltbarkeit und hohe Schmierfähigkeit von MoS_2 ist auf seine Schichtenstruktur zurückzuführen, bei der jede Schicht von Mo-Atomen auf beiden Seiten sandwichartig von je einer Schicht aus S-Atomen eingehüllt ist. Längs der Dreierschichten $\cdots|SMoS|SMoS|\cdots$ besteht zwischen den nicht mit Mo-Atomen ausgefüllten, nur durch van-der-Waals'sche Kräfte zusammen gehaltenen S-Doppelschichten naturgemäß leichte Spalt- und Verschiebbarkeit, ähnlich wie beim Graphit (vgl. S. 997). Die Schwefelschichtfolge lautet: $\cdots AABBAABB\cdots$; die Mo(IV)-Atome besetzen hierbei trigonal-prismatische Lücken zwischen gleichgelagerten Schichten AA bzw. BB. Entsprechende Strukturen weisen $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2, WSe_2 bzw. WTe_2 auf.

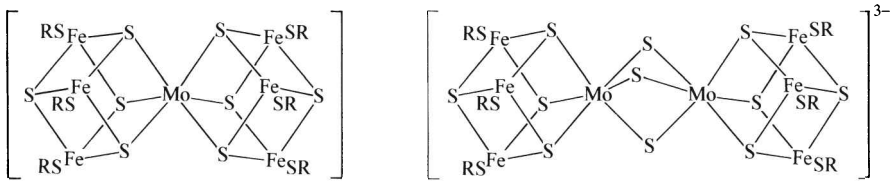
Man kennt eine Reihe kationischer und anionischer Teilchen, die fünf- bzw. vierwertiges Molybdän oder Wolfram neben Schwefel enthalten. Nach ähnlichen Methoden wie die Kationen $Mo^{V}{}_2O_4^{2+}$ und $Mo^{IV}{}_3O_4^{4+}$ lassen sich etwa die Thiomolybdän-Kationen $Mo^{V}{}_2S_4^{2+}$ (Struktur analog Abb. 27.9b) sowie $Mo^{IV}{}_3S_4^{4+}$ (z. B. $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$; Struktur analog Abb. 27.9a) synthetisieren. Beispiele für Thiomolybdate(V,IV) bzw. Thiowolframate(V) sind $[Mo^{V}{}_2(S_2)_6]^{2-}$ (Abb. 27.16a), $[M^{V}{}_2S_4(S_2)(S_4)]^{2-}$ (Abb. 27.16b) mit M = Mo, W und $[Mo^{V}{}_3S(S_2)_6]^{2-}$ (Abb. 27.16c).

Auch gemeinsam mit anderen Metallen bildet Molybdän Thiomolybdate. Die Verbindungen $[Mo^{II}Fe_6S_8(SR)_6]$ (Abb. 27.17d) und $[Mo_2Fe_6S_{11}(SR)_6]^{3-}$ (Abb. 27.17e) mit $[MoFe_3S_4]$-Würfeln als Strukturmerkmalen mögen als Beispiele dienen (sind die Fe-Atome in Abb. 27.17d und e dreiwertig, so liegt vierwertiges Mo vor).



(a) $[Mo_2^V(S_2)_6]^{2-}$ (b) $[Mo_2^V S_{10}]^{2-}$ (c) $[Mo_3^V S_{13}]^{2-}$

Abb. 27.16



(d) $[Mo_2^{IV}Fe_6S_8(SR)_6]$ (e) $[Mo_2^{IV}Fe_6S_{11}(SR)_6]^{2-}$

Abb. 27.17

In allen Mo-haltigen Enzymen spielen Thiomolybdate eine wesentliche Rolle, so in der Nitrogenase, welche die Bindung des Luftstickstoffs unter Bildung von Ammoniak bewirkt (vgl. S. 1967, 2103):

$$N_2 + 8\,e^- + 8\,H^+ \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2.$$

Drei- und vierwertige Stufe. Molybdän vereinigt sich bei erhöhten Temperaturen (um 1000 °C) mit Schwefel, Selen bzw. Tellur zu stahlgrauem Dimolybdäntrisulfit Mo_2S_3 (oktaedrische Koordination von Mo mit S; MoMo-Zick-Zack-Ketten) sowie dunklem Trimolybdäntetrasulfid, -tetraselenid bzw.-tetratellurid M_3Y_4. Letztere Chalkogenide setzen sich aus M_6Y_8-Clustern zusammen (vgl. Abb. 27.7b) und werden zur Gewinnung der »Chevrel-Phasen« $M_xMo_6Y_8$ (S. 1874) genutzt.

2.2.4 Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen

Unter den u. a. aus den Elementen zugänglichen, sehr stabilen und hochschmelzenden Molybdän- und Wolframnitriden M_2N/MN (nach Berechnungen sollte WN_2 bei hohem Druck in der Hitze entstehen; vgl. S. 747), -phosphiden MP (man kennt auch Mo_3P, MP_2, Arsenide; vgl. S. 861, 948), -carbiden MC (Smp. 2692/2755 °C; man kennt auch Mo_6C, Mo_4C; vgl. S. 1021), -siliciden MSi_2 (Smp. 2050/2163 °C; man kennt auch M_3Si, M_5Si, M_2Si; vgl. S. 1068) und -boriden α- bzw. β-MB (Smp. 2180/2350 °C bzw. 2600/2800 °C; man kennt auch M_2B, M_4B_3, MB_2, M_2B_5, MB_4; vgl. S. 1222) sind die Nitride, Carbide, Boride Hartstoffe[14], wobei die metallreichen, elektrisch leitenden Nitride und Carbide zu den Interstitiellen Verbindungen (S. 308)

[14] Unter Hartmetallwerkstoffen versteht man Sinterlegierungen aus hochschmelzenden metallischen Boriden, Carbiden usw. und niedrig schmelzenden Metallen der Eisengruppe (vor allem Cobalt) als Bindemittel (»Metallkeramiken« oder »Kerametalle«; engl.: »Cermets«, von ceramics und metals). Erstere Bestandteile sorgen für Verschleißfestigkeit, letztere für eine gewisse Zähigkeit und Biegefestigkeit der Werkstoffe. Beispiele sind etwa ZrO_2/Mo, WC/Co, TiC/Fe, TiC/Co, TiC/Ni, TiB_2/Fe, TiB_2/Co, TiB_2/Ni, $MoSi_2$/Fe, $MoSi_2$/Co, $MoSi_2$/Ni, TiN/Ni. Die Cermets ergänzen die bekannten Hartstoffe (z. B. Diamant, Bornitrid) in willkommener Weise.

zählen. Man verwendet Mo_2B und MoB als Hartlöte sowie für Schneidwerkzeuge, Mo_2C in Verbindung mit TiC/Ni für Schneidwerkzeuge, feuerfeste Überzüge, WC in Verbindung mit Co für Werkzeuge zur Bearbeitung kurzspanender Werkstoffe, zur spanlosen Formgebung, zur Bearbeitung von Bohrplatten für Schlagbeanspruchung, WC in Verbindung mit Ti, Nb, Ta zur Bearbeitung langspanender Werkstoffe, $Mo_2N/MoN/W_2N/WSi_2$ für feuerfeste Legierungen, $MoSi_2$ für Heizelemente, Thermoelemente. Stähle enthalten Mo-carbide als Mikrobestandteile.

Außer Mo- und W-nitriden existieren auch Nitridometallate (S. 2101): $[M^{VI}N_4]^{6-}$ (farblos, gelb bis rot; isolierte MN_4-Tetraeder in Sr_3MN_4, Ba_3MN_4, Ca_2SrWN_4, Ba_2CaWN_4; gewinnbar aus Erdalkalimetallnitriden und Mo, W bzw. Mo-, W-nitriden), $[M^{V}{}_2N_7]^{9-}$ (schwarz; gestaffelt-konformierte M_2N_7-Einheiten aus eckenverbrückten MN_4-Tetraedern in $LiBa_4Mo_2N_7$, $LiBa_4W_2N_7$ mit fast linearer MNM-Gruppe; gewinnbar aus Li, Ba_2N und Mo/W), $[M^{VI}N_3]^{3-}$ (gelb bis orangefarben; Ketten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in Na_3MoN_3, Na_3WN_3, Na_2KWN_3, $Na_5Rb(WN_3)_2$, $Na_5Cs(WN_3)_2$, $Na_{11}Rb(WN_3)_4$; gewinnbar aus Mo/W und $M^{I}NH_2$), $[M^{VI}{}_6N_{15}]^{9-}$ (rot; Ringe aus sechs über N verbrückten MN_4-Tetraedern – vgl. cyclische Hexasilicate –, die über einige gemeinsame N-Atome zu einem Raumverband verknüpft sind, in $Rb_9M_6N_{15}$, $Cs_9M_6N_{15}$ (die Verbindungen, die im Sinne der Formulierung $M^{I}{}_{9+x}M_6N_{15}$ mit $x = 0$ bis 1 zusätzliches Alkalimetall enthalten, sind aus $M^{I}NH_2$ bzw. $M^{I}N_3$ und Mo/W gewinnbar), $[W^{VI}{}_7N_{19}]^{15-}$ (rot; Schichten aus MN_4-Tetraedern mit gemeinsamen N-Atomen in $Na_2K_{13}W_7N_{19}$; gewinnbar aus $M^{I}NH_2$ und W), $[W^{VI}{}_4N_{10}]^{5-}$ (rot; Raumstruktur aus WN_4-Tetraedern mit jeweils drei gemeinsamen N-Atomen in $Cs_5NaW_4N_{10}$; der Verbindungsteil $[NaW_4N_{10}]$ hat Cristobalit-Struktur), $[W^{VI}{}_2N_6]^{8-}$ (isolierte Mo_2N_6-Einheiten aus kantenverbrückten MoN_4-Tetraedern in $Sr_{10}[Mo^{V}{}_2N_6][Mo^{VI}N_4]_2$; gewinnbar aus Sr und Mo in einer NaN_3-haltigen Na/Ga-Schmelze).

Darüber hinaus existieren flüchtige Mo- und W-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten. Hier seien die Molybdän(VI)- bzw. Wolfram(VI)-trihalogenidnitride $X_3M{\equiv}N$ mit einer MN-Dreifachbindung genannt, die sich u. a. aus $Mo(CO)_6$ und NCl_3 ($\longrightarrow$ Cl_3MoN), $MoBr_4$ und IN_3 ($\longrightarrow$ Br_3MoN), WCl_6 und $N(SiMe_3)_3$ ($\longrightarrow$ Cl_3WN) oder WBr_6 und $[Hg_2N]Br$ ($\longrightarrow$ Br_3WN) gewinnen lassen und über nahezu lineare $M{\equiv}N\cdot\cdot M$-Brücken ($d_{M{\equiv}N/N\cdots M}$ um 1.65/2.15 Å) zu Tetrameren verknüpft sind (M an den Quadratecken, N auf den Quadratkanten). Die Tetrameren sind ihrerseits über Halogenobrücken zu Schichtpolymeren aneinandergelagert (auch andere Übergangsmetalle – insbesondere Ti, V, Nb, Ta, Tc, Re, Ru, Os – bilden Halogenidnitride). Donoren vermögen die Verbindungen zu depolymerisieren, z. B.: polymeres Cl_3MoN + Cl_3PO $\longrightarrow$ tetrameres $(Cl_3PO)Cl_3MoN$ (verzerrt oktaedrisches Mo), polymeres Cl_3MoN + Cl^- $\longrightarrow$ kettenpolymeres Cl_4MoN^-. Das Halogenid X^- kann durch andere Substituenten Y^- wie OR^-, NR_2^-, N_3^- ersetzt werden, wobei die resultierenden Nitride $Y_3M{\equiv}N$ vielfach monomer vorliegen (verzerrt tetraedrisches M = Mo, W). Die Azide $(N_3)_3M{\equiv}N$ stellen hierbei formal »Decanitride« MN_{10}, die Azide $M(N_3)_6$ »Octanitride« MN_{18} des Molybdäns und Wolframs dar. Erstere lassen sich in »Azidokomplexe« $[MN(N_3)_4]^-$ (quadratisch-pyramidal) verwandeln (vgl. S. 1876). Sperrige Reste Y (z. B. N*t*BuAr mit Ar = 3,5-$C_6H_3Me_2$) stabilisieren auch (monomere) Molybdän(VI)- bzw. Wolfram(VI)-phosphide $Y_3M{\equiv}P$ mit einer MP-Dreifachbindung. Interessanterweise lässt sich sowohl der Nitrid- als auch der Phosphidligand Z in $Y_3M{\equiv}Z$ unter geeigneten Bedingungen auf MY_3' wie folgt übertragen:

$$Y_3M{\equiv}Z + MY_3' \rightleftharpoons Y_3M{=}Z{=}MY_3' \rightleftharpoons Y_3M + Z{\equiv}MY_3'$$

(die Zwischenprodukte $Y_3M{=}Z{=}MY_3'$ ließen sich in einigen Fällen isolieren). Darüber hinaus sind Imidoderivate $[M(N\mathit{t}Bu)_4]^{2-}$ des Molybdats und Wolframats $[MO_4]^{2-}$ bekannt.

Des weiteren sei auf flüchtige Mo- und W-Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Resten hingewiesen (vgl. Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs).

Tab. 27.3

Ion (Außenelektronen)	M_2^{4+} (8 e$^-$)	M_2^{5+} (7 e$^-$)	M_2^{6+} (6 e$^-$)	M_2^{8+} (4 e$^-$)	M_2^{10+} (2 e$^-$)
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^2\delta^2$	$\sigma^2\pi^4\delta^1$	$\sigma^2\pi^4$	$\sigma^2\pi^2$ (od. δ^2)	σ^2
Bindungsordnung	4.0	3.5	3.0	2.0	1.0
Beispiele	$[M_2(O_2CR)_4]$	$[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$	$M_2(OR)_6$	$[Mo_2(OR)_8]$	$[Mo_2X_4(OR)_6]$
	$[M_2X_8]^{4-}$	$[W_2Cl_9]^{2-}$	$M_2(NR_2)_6$	$[W_2S_2\{S_2P(OR)_2\}_4]$	$[W_2(OR)_6(O_2C_2R_2)_2]$

Darüber hinaus existieren Komplexe mit größeren Metallatomclusterzentren beider Elemente (vgl. z. B. die Komplexe $[M_6X_8]^{4+/6+}$ und $[W_6X_{12}]^{6+}$, S. 1875).

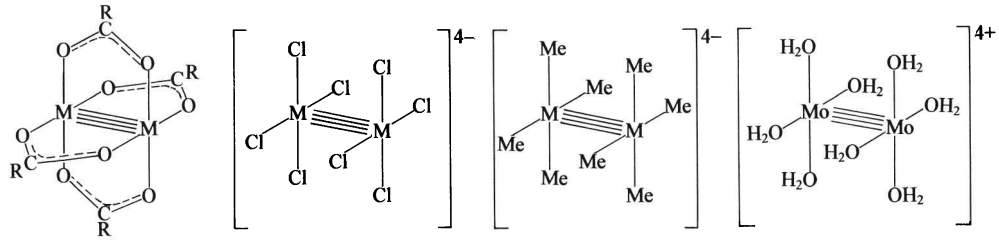
2.2.5 Molybdän- und Wolfram-Komplexe

Drei- und zweiwertiges Molybdän bzw. Wolfram bilden wie drei- und zweiwertiges Chrom (S. 1856, 1860) paramagnetische klassische Komplexe (drei bzw. zwei ungepaarte Elektronen; low-spin im Falle von M(II)), z. B. $[M^{III}Cl_6]^{3-}$ (oktaedrisch), $[M^{III}Cl_3(py)_3]$ (oktaedrisch), $[Mo^{III}(acac)_3]$ (oktaedrisch, flüchtig), $[Mo^{III}(CN)_7]^{4-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{II}(CN)_7]^{5-}$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{II}(CNR)_7]^{2+}$ (überkappt-trigonal-prismatisch), *trans*-$[Mo^{II}Cl_2(PR_3)_4]$ (oktaedrisch), $[Mo^{II}H_2(PR_3)_5]$ (pentagonal-bi-pyramidal), $[W^{II}Br_3(CO)_4]^-$ (überkappt-oktaedrisch), $[W^{II}(CO)_4(diars)]^+$ (überkappt-trigonal-prismatisch).

Darüber hinaus kennt man diamagnetische nichtklassische Komplexe (»Metallcluster«; vgl. S. 2081) von dreiwertigem Mo und W (MM-Dreifachbindung; bei dreiwertigem Chrom unbekannt) sowie von zweiwertigem Mo und W (MM-Vierfachbindung; bei zweiwertigem Chrom ebenfalls bekannt). Die Bindungsordnungen der Dimolybdän- und Diwolfram-Clusterionen M_2^{n+} mit zwei- bis fünfwertigem M ergeben sich gemäß dem bei den Dichromkomplexen (S. 1865) sowie an anderen Stellen (S. 1934, 1984, 2018, 2056) Besprochenen aus der Zahl der elektronenbesetzten bindenden bzw. antibindenden σ-, π_x-, π_y- und δ-Molekülorbitale der M_2-Gruppen (s. Tab. 27.3).

Dimolybdän(II)- und Diwolfram(II)-Cluster (vgl. [6]). Lässt man Essigsäure HOAc in Diglyme auf $Mo(CO)_6$ (S. 2108) einwirken, so bildet sich in über 80 %-iger Ausbeute eine gelbe, thermisch stabile und praktisch luftunempfindliche Molybdän(II)-Verbindung der Zusammensetzung $Mo^{II}_2(OAc)_4$. Sie enthält gemäß Abb. 27.18c einen Cluster aus zwei Mo-Atomen, die durch eine Vierfachbindung und zusätzlich vier zweizähnige Acetatgruppen OAc=O−CMe−O miteinander verknüpft sind (MoMo-Abstand 2.093 Å; zum Vergleich: MoMo-Abstand in $[Mo_6Cl_8]^{4+}$ 2.63 Å; bezüglich der Bindungsverhältnisse vgl. $Cr_2(OAc)_4$ S. 1865). In analoger Weise bilden andere Carbonsäuren Komplexe $Mo_2(O_2CR)_4$ (MoMo-Abstände 2.01–2.24 Å). Die Reaktion von $W(CO)_6$ mit Carbonsäuren führt demgegenüber zu Komplexen $[W^{IV}_3O_2(O_2CR)_6(H_2O)_3]$, die einen W_3-Cluster enthalten (vgl. S. 1879; $Mo(CO)_6$/$W(CO)_6$-Gemische liefern mit Essigsäure $[MoW(OAc)_4]$). Es sind jedoch Verbindungen des Typus $[W_2(O_2CR)_4]$ bzw. $[W_2(O_2CR)_4L_2]$ (R z. B. Me, Ph, CF_3, *t*Bu) auf anderen Wegen zugänglich (WW-Abstände 2.18–2.25 Å).

Durch Reaktion mit konzentrierter wässriger HCl bzw. HBr können die OAc-Gruppen unter Erhalt des Mo_2-Clusters durch Halogenid substituiert werden, z. B.: $Mo_2(OAc)_4 + 8\,HCl \longrightarrow 4\,HOAc + 4\,H^+ + [Mo_2Cl_8]^{4-}$ (Abb. 27.18b) (MoMo-Abstand 2.14 Å; gasförmige Halogenwasserstoffe HCl, HBr, HI führen $MO_2(OAc)_4$ bei 300 °C in β-MoX_2 über, das anders als α-MoX_2 ($\widehat{=}$ Mo_6X_{12}, s. oben) keine MoMo-Einfach-, sondern Vierfachbindungen enthält). In analoger Weise gelingt der OAc-Ersatz in $[Mo_2(OAc)_4]$ oder der Chlorid-Ersatz in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ durch viele andere Liganden wie etwa Acetylacetonat ($\longrightarrow$ $[Mo_2(OAc)_2(acac)_2]$ mit einem MoMo-Abstand von 2.13 Å), Sulfat ($\longrightarrow$ $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ mit einem MoMo-Abstand von 2.11 Å; lässt sich zu $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$ mit MoMo-Abstand 2.17 Å oxidieren), Glycin ($\longrightarrow$ $[Mo_2(gly)_4]^{4+}$), Methyl ($\longrightarrow$ $[Mo_2Me_8]^{4-}$, vgl. Abb. 27.18c); MoMo-Abstand 2.15 Å) und Wasser ($\longrightarrow$ $[Mo_2(H_2O)_8]^{4+}$, vgl. Abb. 27.18d). An den freien axialen Positionen lässt sich unter Erhalt der ekliptischen Konformation jeweils noch ein Ligand wie H_2O, Me_2SO, THF, R_3PO, py, PR_3 ohne wesent-



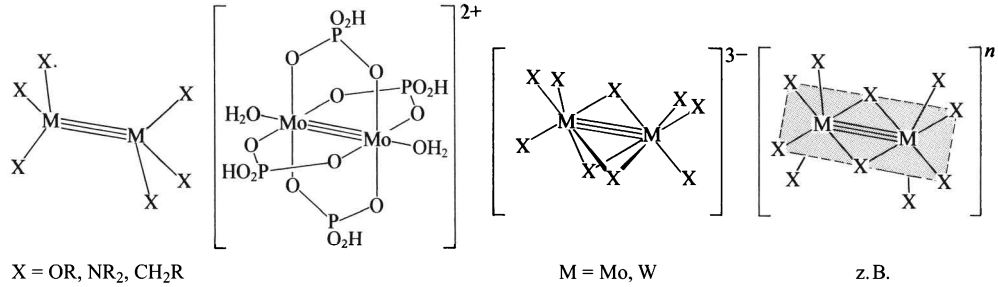
(a) $[M_2^{II}(RCO_2)_4]$ (b) $[M_2^{II}Cl_4]^{4-}$ (c) $[M_2^{II}Me_4]^{4-}$ (d) $[Mo_2^{II}(H_2O)_8]^{4+}$

Abb. 27.18

liche Verlängerung der MoMo-Bindung addieren. Das dem $[Mo_2Cl_8]^{4-}$-Ion entsprechende, oxidationsempfindlichere Ion $[W^{II}{}_2Cl_8]^{4-}$ (WW-Abstand 2.25 Å) kann man durch Reduktion von $[W_2Cl_6(THF)_4]$ (s. unten) mit Natriumamalgam darstellen. Es oxidiert sich leicht zu $[W^{III}{}_2Cl_9]^{3-}$ und kann in Derivate wie $[W_2Cl_4(PMe_3)_4]$ (WW-Abstand 2.26 Å) oder $[W_2Me_8]^{4-}$ (Abb. 27.18c) (WW-Abstand 2.264 Å), die wiederum 2 zusätzliche Liganden zu addieren vermögen, überführt werden.

Einige dinukleare Cluster $M_2X_4L_4$ (X = Halogen; L = neutraler Ligand, insbesondere PR_3) dimerisieren sich unter Abgabe von L zu tetranuklearen Clustern $M_4X_8L_4$ (z. B. bildet sich $Mo_4Cl_8(PR_3)_4$ durch Erhitzen von $Mo_2Cl_8^{4-}$ und PR_3 in Methanol). Ihnen liegen planare M_4-Ringe zugrunde mit abwechselnd MM-Drei- und -Einfachbindungen (z. B. $M_4Cl_8(PR_3)_4$ mit MoMo- bzw. WW-Abständen von 2.226 und 2.878 bzw. 2.309 und 2.840 Å; die beiden langen MM-Bindungen werden zusätzlich mit jeweils 2 Cl-Brücken überspannt).

Dimolybdän(III)- und Diwolfram(III)-Cluster (vgl. [6]). Bei der Umsetzung von $MoCl_3$ bzw. WCl_4 mit $LiNMe_2$ entstehen u. a. Verbindungen der Zusammensetzung $M_2(NMe_2)_6$ (Abb. 27.19e), die ebenfalls Cluster aus zwei Mo- bzw. W-Atomen enthalten. Für diesen Fall sind die Metallatome jedoch durch eine Dreifachbindung miteinander verknüpft (MoMo-/WW-Abstände = 2.214/2.292 Å), wobei die beiden $M(NMe_3)_3$-Verbindungshälften zueinander eine gestaffelte Konformation einnehmen. Dies rührt daher, dass die $\sigma^2\pi^4$-Elektronenkonfiguration (S. 1865) der MM-Dreifachbindung – anders als im Falle einer $\sigma^2\pi^4\delta^2$-Elektronenkonfiguration (S. 1865) der MM-Vierfachbindung – eine Rotation der $M(NMe_2)_3$-Hälfte um die MM-Bindung erlaubt, und die gestaffelte Konformation aufgrund sterischer Abstoßung der Aminogruppen am energieärmsten ist. Auch hier lassen sich die M-gebundenen Liganden unter Erhalt des M_2-Clusters durch andere Gruppen ersetzen, z. B. durch Alkoxygruppen (⟶ $[M_2(OR)_6]$; R z. B. *t*Bu; MoMo-/WW-Abstände ca. 2.21/2.20 Å), Chlorid (⟶ $[MCl_2(NMe_2)_4]$; MoMo-/WW-Abstände 2.201/2.285 Å), Trimethylsilylmethyl (⟶ $[Mo_2(CH_2SiMe_3)_6]$; MoMo/WW-



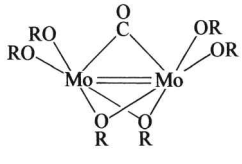
X = OR, NR_2, CH_2R M = Mo, W z. B.

(e) $[M_2^{III}X_6]$ (f) $]M_2^{III}(HPO_4)_4]^{2+}$ (g) $[M_2^{III}Cl_9]^{3-}$ (h) $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$

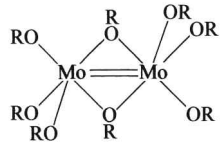
Abb. 27.19

Abstände 2.167/2.255 Å). Die Cluster M_2X_6 mit 12 Valenzelektronen vermögen noch zwei Liganden ohne wesentliche Änderung des MM-Abstandes zu addieren, wobei die tetraedrische M-Koordination von (Abb. 27.19e) (KZ = 4) in eine quadratisch-pyramidale M-Koordination (KZ = 5) übergeht (gestaffelte Konformation der beiden MX_3L-Hälften; z. B. $[M^{II}{}_2(OR)_6(NR_3)_2]$, $[M_2(OR)_6(PR_3)_2]$). Stellen einige Reste X in M_2X_6-Clustern Chelatliganden dar, so kann sich eine oktaedrische M-Koordination (KZ = 6) ausbilden. So liegt etwa dem purpurfarbenen Ion $[Mo^{II}{}_2(HPO_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ (gewinnbar aus wässeriger $[Mo^{II}{}_2Cl_8]^{4-}$-Lösung mit HPO_4^{2-} an der Luft) die Struktur aus Abb. 27.19f mit ekliptischer Konformation zugrunde. In den weiter oben erwähnten Halogenokomplexen $[M_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br; flächenverknüpfte MX_6-Oktaeder) kommt den überkappt-oktaedrisch-koordinierten M-Atomen sogar die Koordinationszahl 7 zu (Abb. 27.19g). Allerdings sprechen die MM-Abstände in letzteren Ionen nur im Falle M = W für eine Dreifachbindung (WW-Abstand in $W_2Cl_9^{3-}$ 2.418 Å), im Falle M = Mo aber für eine Einfachbindung (MoMo-Abstand in $Mo_2Cl_9^{3-}$ 2.655 Å), im Falle M = Cr für keine MM-Bindung. Mit Pyridin lässt sich in $W_2Cl_9^{3-}$ eine Chlorbrücke aufspalten und es entsteht unter gleichzeitiger Substitution von 3 Cl^- durch Pyridin und WW-Bindungsverlängerung der Komplex $[W_2Cl_6py_4]$ mit der Struktur aus Abb. 27.19h (2 brücken- und 2 endständige Chlorid-Liganden, 4 endständige Pyridin-Liganden; WW-Abstand 2.737 Å). Strukturen des Typus (Abb. 27.19h) weisen auch die Komplexe $[W_2Cl_6(PMe_3)_4]$, $[W_2Cl_6(THF)_4]$ und höchstwahrscheinlich $[Mo_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ auf (OH in Brückenpositionen).

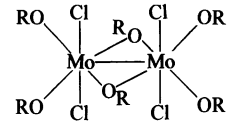
Die Metall-Metall-Mehrfachbindungen gehen ähnliche Reaktionen wie die Mehrfachbindungen zwischen Nichtmetallen ein. So beobachtet man etwa eine zu $[Mo_2(OR)_6(CO)]$ (Abb. 27.20l) bzw. $[Mo_2(OR)_8]$ (Abb. 27.20k) bzw. $[Mo_2(OR)_6Cl_4]$ (Abb. 27.20l) führende »oxidative Addition« von CO bzw. ROOR bzw. Cl_2 an $[Mo_2(OR)_6]$, eine zu $[Mo_2(O_2CNR_2)_4]$ (Abb. 27.18a) führende »reduktive Eliminierung« von 2 Ethylgruppen bei der Einwirkung von CO_2 auf $[Mo_2Et_2(NR_2)_4]$ oder eine zu $(RO)_3W{\equiv}N$ und $(RO)_3W{\equiv}CtBu$ führende »Spaltung« der WW-Dreifachbindung in $(RO)_3W{\equiv}W(OR)_3$ (R = *t*Bu) durch *t*BuC≡N. Die MM-Bindung lässt sich auch durch »Redoxprozesse« verändern. So wird etwa $W_2Cl_9^{3-}$ (Abb. 27.19g) durch Oxidation (z. B. mit Cl_2) in $[W_2Cl_9]^{2-}$ übergeführt: WW-Abstand 2.540 Å; vgl. auch die erwähnte Oxidation von $[Mo_2(SO_4)_4]^{4-}$ zu $[Mo_2(SO_4)_4]^{3-}$). Schließlich vermag $W_2(OiPr)_6$ reversibel zum Cluster $W_4(OiPr)_{12}$ zu »dimerisieren«. Er weist einen W_4-Ring mit abwechselnd WW-Drei- und -Einfachbindungen auf (alle Bindungen mit 1 O*i*Pr überspannt). Tetranukleare Cluster enthalten auch die Mo-Verbindungen $Mo_4X_4(OiPr)_8$ (X = Cl, Br, I).



(i) $[Mo_2^{IV}(OR)_6(CO)]$



(k) $[Mo_2^{IV}(OR)_8]$



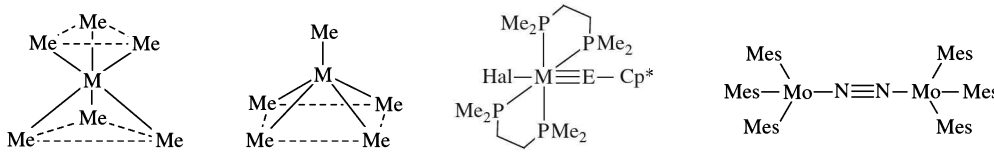
(l) $[Mo_2^{V}(OR)_6Cl_4]$

Abb. 27.20

2.2.6 Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs

Molybdän- und Wolframorganyle

Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-organyle. Sechswertiges Molybdän und Wolfram bilden anders als sechswertiges Chrom Verbindungen mit einfach gebundenen Kohlenstoffresten. So entstehen durch Methylierung mit $ZnMe_2$ aus MoF_6 in Et_2O bei −78 °C bzw. aus WF_6 oder WCl_6 bei −35 °C Hexamethylmolybdän bzw. -wolfram $MoMe_6$/WMe_6, die sich in Form



(a) **[MMe$_6$]** (b) **[MMe$_5$]** (c) **[(diphos)$_2$HalMECp*]** (d) **[(Mes$_3$Mo)$_2$N$_2$]**

Abb. 27.21

dunkelorangebrauner/dunkelroter, sich oberhalb 10 °C unter Methaneliminierung zersetzender, bei Raumtemperatur explodierender Nadeln isolieren lassen (die Methylierung verläuft über Zwischenprodukte Me_nMX_{6-x}, unter denen $MeWX_5$ nachgewiesen (X = F) bzw. isoliert (X = Cl) werden konnten). Anders als der homologen oktaedrisch gebauten Hauptgruppenelementverbindung $TeMe_6$ kommt $MoMe_6/WMe_6$ eine trigonal-prismatische Struktur zu, die allerdings im Sinne von Abb. 27.19a verzerrt ist (C_{3v}- anstelle von D_{3h}-Symmetrie): drei MC-Bindungen zu einer Prismendreiecksfläche/zur anderen Prismendreiecksfläche sind länger/kürzer, die zugehörigen CMC-Winkel kleiner/größer, wobei WMe_6 als Folge relativistischer Effekte weniger verzerrt ist als $MoMe_6$ (die Verzerrungen lassen sich sowohl im Rahmen des VSEPR- als auch LCAO-MO-Modells erklären, vgl. S. 343, 380). Beide Verbindungen addieren Me^- (eingesetzt als LiMe) in Et_2O zu überkappt-oktaedrisch gebauten Komplexen $[MMe_7]^-$ (hellgelbe Nadeln/rubinrote Plättchen; die Bildung von antikubisch gebautem $[WMe_8]^{2-}$ ist noch unsicher). Mo(VI) und W(VI) bilden darüber hinaus Verbindungen mit mehrfach gebundenen Kohlenstoffresten. Als Beispiele für Alkyliden- und Alkylidinkomplexe (»Carben- und Carbinkomplexe«) seien $(NpO)_3XM{=}CHtBu$, $Np_3M{\equiv}CtBu$ (Np = CH_2tBu), $(tBuO)_3W{\equiv}C{-}C{\equiv}W(OtBu)_3$ sowie $(R_3P)_2W(-CH_2tBu)(=CHtBu)(\equiv CtBu)$ genannt. Verbindungen des Typs $X_4M{=}C\diagup\diagdown / X_3M{\equiv}C{-}$ sind nach *ab initio* Berechnungen (sowie einigen experimentell bestimmten Strukturen) trigonal-bipyramidal (äquatoriales $=C\diagup\diagdown$) bzw. tetraedrisch (fast linearer Kohlenstoff $\equiv C-$) gebaut. Bis(carbin)-Komplexe $RC{\equiv}M{\equiv}CR$ sind unbekannt. Es existieren Mo-/W-Komplexe mit Carben- bzw. Carbinhomologen (vgl. S. 2165, 2168).

Molybdän(V,IV)- und Wolfram(V,IV)-organyle. Einfach gebundene Kohlenstoffreste. Durch Methylierung von $MeCl_5$ mit $ZnMe_2$ in Et_2O bei −78 °C bis −20 °C entsteht Pentamethylmolybdän $MoMe_5$, durch Methylierung von WCl_6 mit $AlMe_3$ Pentamethylwolfram WMe_5. $MoMe_5$ lässt sich in Form türkisblauer, oberhalb −10 °C zersetzlicher Nadeln isolieren. Anders als die trigonal-bipyramidal gebauten Hauptgruppenelementverbindungen $AsMe_5$ sowie $SbMe_5$ nehmen $MoMe_5$ und wohl auch WMe_5 (analog $NbMe_5$ oder $TaMe_5$) eine quadratisch-pyramidale Struktur wie in Abb. 27.21b ein (vgl. hierzu das auf S. 347 und S. 2159 Besprochene). Man kennt auch ein $W(C_6F_5)_5$. Die Existenz eines »Tetramethylwolframs« als Reaktionszwischenprodukt der Umsetzung von WCl_6 mit $LiCH_2SiMe_3$ ist fraglich. Doch konnten Tetraarylmolybdän und -wolfram $MoAr_4$ (rot) und WAr_4 (blau) aus $MoCl_3(THF)$ + LiAr (Ar = 1-Norbonyl), aus $MoCl_4(THF)_2$ + LiAr (Ar = *o*-Tol) sowie aus WCl_6 + LiAr (Ar = *o*-Tol) bzw. ArMgBr (Ar = 2,5-$C_6H_3Me_2$) synthetisiert werden, denen in fester Phase tetraedrischer Bau zukommt. Beispiele für M(V,IV)-organyle mit mehrfach gebundenen Kohlenstoffresten bieten etwa $(Me_3SiCH_2)_3Mo{=}CHSiMe_3$ sowie $(Me_3SiCH_2)_2Mo{\equiv}CSiMe_3$. Wiederum lassen sich auch Verbindungen (Abb. 27.21c) mit Homologen des Methylen- bzw. Methylin-Rests synthetisieren (Cp* = C_5Me_5 in (Abb. 27.21c) η^1-gebunden, E = Si−Pb; S. 1151, 1201).

Molybdän(III,II)- und Wolfram(III,II)-organyle stellen etwa die aus $MoCl_3$ bzw. WCl_4 und $LiCH_2SiMe_3$ resultierenden »Triorganyle« Tris(trimethylsilylmethyl)molybdän bzw. -wolfram $M(CH_2SiMe_3)_3$ dar, die im Sinne der Formulierung $(Me_3SiCH_2)_3M{\equiv}M(CH_2SiMe_3)_3$ dimer sind,

und die »Diorganyle« Dimethylmolybdän bzw. -wolfram MMe_2, welche nur in Form der Addukte $[MMe_4]^{2-}$ als Dimere $[Me_4M{\equiv}MMe_4]^{4-}$ existieren (s. weiter oben). Monomer existiert demgegenüber $M(\eta^5\text{-}Cp)_2$. Auch das in Lösung durch Arylierung von $MoCl_4$ in $MeOCH_2CH_2OMe$ mit MesMgBr entstehende »Trimesitylmolybdän« $MoMes_3$ (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$) verbleibt offensichtlich monomer. Die Lösung absorbiert unter Farbwechsel von Blaugrün nach Rot molekularen Stickstoff, wobei der isolierbare N_2-Komplex (Abb. 27.21d) bei Bestrahlung in Benzol in zwei $Mes_3Mo{\equiv}N$-Hälften ($\widehat{=}$ $M'{\equiv}N$) zerfällt, die mit dem Edukt wie folgt abreagieren: $2\,M'{\equiv}N + M'{=}N{=}N{=}M' \longrightarrow M'{=}N{-}M'{=}N{=}N{=}M'{-}N{=}M' \longrightarrow 2\,M'{=}N{=}M' + N_2$.

Als niedrigwertige Molybdän- und Wolframorganyle seien genannt: $[\eta^5\text{-}CpM^{I}(CO)_3]$, $[M^0(CO)_6]$, $[\eta^6\text{-}Mo^0(C_6H_6)_2]$, $[M^{-I}{}_2(CO)_{10}]^{2-}$, $[M^{-II}(CO)_5]^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Mo- und W-organylen

Alkenmetathese. Systeme wie $Mo(CO)_6/Al_2O_3$ (heterogene Reaktionsführung) oder WCl_6/R_2AlCl in Alkoholen (homogene Reaktionsführung) katalysieren die »Alkenmetathese«[15], worunter man den kreuzweisen Austausch von CR_2- gegen CR'_2-Gruppen in Alkenen $R_2C{=}CR'_2$ versteht[15] (s. Abb. 27.22) (z. B. lässt sich auf diese Weise Propen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ in Ethen

$$\begin{matrix} R_2C{=}CR'_2 \\ + \\ R_2C{=}CR'_2 \end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix} R_2C & CR'_2 \\ \| & + \| \\ R_2C & CR'_2 \end{matrix}$$

Abb. 27.22

$CH_2{=}CH_2$ und Buten $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ verwandeln). Der eigentliche Katalysator der homogen geführten Reaktion ist ein Metallcarbenkomplex (Bildung z. B. gemäß $WCl_6/Me_2AlCl \longrightarrow Cl_4WMe_2 \longrightarrow Cl_4W{=}CH_2 + CH_4$; vgl. S. 2167), der das Edukt-Alken unter Bildung eines [2 + 2]-Cycloaddukts anlagert. Letzteres spaltet seinerseits das Produkt-Alken unter [2 + 2]-Cycloreversion und Rückbildung des Katalysators ab (»Chauvin-Mechanismus«; Anlagerung und Abspaltung der Alkene erfolgen jeweils über die Zwischenbildung von π-Alkenkomplexen; vgl. S. 2174), schematisch für 2 ab $\rightleftharpoons$ $a_2 + b_2$ (s. Abb. 27.23).

$$M{=}a \overset{\pm\,a{=}b}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} M{-}a \\ | \quad | \\ b{-}a \end{matrix} \overset{\mp\,a{=}a}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} M \\ \| \\ b \end{matrix} \overset{\pm\,a{=}b}{\rightleftharpoons} \begin{matrix} M{-}a \\ | \quad | \\ b{-}b \end{matrix} \overset{\mp\,b{=}b}{\rightleftharpoons} M{=}a\,.$$

Abb. 27.23

In analoger Weise vermögen einige Metallcarbinkomplexe die »Alkinmetathese« $2\,RC{\equiv}CR' \rightleftharpoons RC{\equiv}CR + R'C{\equiv}CR'$ zu katalysieren.

[15] Unter Metathese (vom griech. metathesis = Umstellung, Versetzung) versteht man ganz allgemein einen kreuzweisen Gruppenaustausch: ab + cd $\rightleftharpoons$ ac + bd. Neben der Alken- und Alkinmetathese sei in diesem Zusammenhang insbesondere noch auf die Bildung von Metallorganylen gemäß der Metathesereaktion: $EX_n + n\,RLi \longrightarrow ER_n + n\,LiX$ verwiesen.

Literatur zu Kapitel XXVII

Das Chrom

[1] **Das Element Chrom**

C. L. Rollinson: »Chromium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 624–700; Compr. Coord. Chem. I/II: »Chromium« (vgl. Vorwort); Ullmann (5. Aufl.): »Chromium and Chromium Alloys«, »Chromium Compounds« **A7** (1986) 43–97; Gmelin: »Chromium«, Syst.-Nr. **52**. Vgl. auch [2,3].

[2] **Verbindungen des Chroms**

R. Colton, J. H. Canterford: »Chromium« in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley 1969, S. 161–211; A. Bakac, J. H. Espenson: »Chromium Complexes Derived from Molecular Oxygen«, Acc. Chem. Res. **26** (1993) 519–523; S. A. Connor, E. A. V. Ebsworth: »Peroxy-Compounds of Transition Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **6** (1964) 279–381; J. E. Fergusson: »Halide Chemistry of Chromium, Molybdenum, and Tungsten«, in V. Gutmann (Hrsg.) »Halogen Chemistry« **3** (1968) 227–302; D. A. House: »Recent Developments in Chromium Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 341–374; T. Saito: »Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and Their Relationships to Solid State Cluster Compounds«, Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 45–92; A. Levina, R. Codd, C. T. Dillon, P. A. Lay: »Chromium in Biology: Toxicology and Nutritional Aspects«, Progr. Inorg. Chem. **51** (2003) 145–250; W. H. Leung: »Synthesis and Reactivity of Organoimido Complexes of Chromium«, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 583–593.

[3] **Organische Verbindungen des Chroms**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Chromium« (vgl. Vorwort); S. W. Kirtley: »Chromium Compounds η^1-Carbon Ligands« und R. Davis, L. A. P. Kane-Maguire: »Chromium Compounds with $\eta^2-\eta^8$-Ligands«, Comprehensive Organomet. Chem. **3** (1982) 783–1077; Gmelin: »Organochromium Compounds«, New Suppl. Ser. Vol. **3**, Houben-Weyl: »Organische Chromverbindungen« **13/7** (1975); J. H. Espenson: »Chemistry of Organochromium (III) Complexes« Acc. Chem. Res. **25** (1992) 222–227; K. H. Leopold: »Homogeneous Chromium Catalysts for Olefin Polymerization«, Eur. J. Inorg. Chem. (1998) 15–24; J. J. Brunet: »Pentacarbonylhydridochromates M≡[HCr(CO)$_5$]: Reactivity in Organic Syntheses and Homogeneous Catalyses«, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 1377–1390.

Das Molybdän und Wolfram

[4] **Die Elemente Molybdän und Wolfram**

C. L. Rollinson: »Molybdenum«, »Tungsten«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 700–742, 742–769; Compr. Coord. Chem. I/II: »Molybdenum«, »Tungsten« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Molybdenum and Molybdenum Compounds« **A16** (1990) 655–698; »Tungsten, Tungsten Alloys and Tungsten Compounds« **A27** (1995); Gmelin: »Molybdenum«, Syst.-Nr. **53**; »Tungsten«, Syst.-Nr. **54**; G. D. Rieck: »Tungsten and its Compounds«, Pergamon, New York 1967; S. W. H. Yih, C. T. Wang: »Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties and Applications«, Plenum Press, New York 1979; E. Pink, L. Bartha (Hrsg.): The Metallurgy of Doped/Non-Sag Tungsten", Elsevier, London 1979. Vgl. auch [6–8].

[5] **Bioanorganische Chemie des Molybdäns**

E. I. Stiefel: »The Coordination and Bioinorganic Chemistry of Molybdenum«, Progr. Inorg. Chem. **22** (1977) 1–223; M. Coughlin (Hrsg.): »Molybdenum and Mo Containing Enzymes«, Pergamon Press, Oxford 1980; G. E. Callis, R. A. D. Wentworth: »Tungsten vs. Molybdenum in Models for Biological Systems«, Bioinorg. Chem. **7** (1977) 57–70.

[6] **Verbindungen des Molybdäns und Wolframs**

Halogenverb. J. E. Fergusson: »Halide Chemistry of Chromium, Molybdenum and Tungsten« in V. Gutmann (Hrsg.): »Halogen Chemistry« **3** (1968) 227–302; M. Binnewies: »Chemie in Glühlampen«, Chemie in unserer Zeit **20** (1986) 141–145; J. H. Canterford, R. Colton: »Molybdenum and Tungsten, in Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, S. 206– 271. – Sauerstoffverb. M. T. Pope: »Isopolyanions and Heteropolyanions«, Comprehensive Coord. Chem. **3** (1987) 1023–1058; »Heteropoly and Isopoly Oxometallates«, Springer, Berlin 1983; D. L. Kepert: »Isopolyanions and Heteropolyanions«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 607–672; K.-H. Tytko,

O. Glemser: »Isopolymolybdates and Isopolytungstates«, Adv. Inorg. Radiochem. **19** (1976) 239–315; G. A. Tsigdinos: »Heteropoly Compounds of Molybdenum and Tungsten«, Topics Curr. Chem. **76** (1978) 1–64; A. Müller: »Chemie der Polyoxometallate: Aktuelle Variationen über ein altes Thema mit interdisziplinären Zügen«, Angew. Chem. **103** (1991) 56–70; Int. Ed. **30** (1991) 34; M. T. Pope: »Molybdenum Oxygen Chemistry: Oxides, Oxo Complexes, and Polyoxoanions«, Progr. Inorg. Chem. **39** (1991) 181–258; H. J. Lunck, S. Schönherr: »Struktur, Eigenschaften und Anwendungen von Heteropolyverbindungen«, Z. Chem. **27** (1987) 157–170; P. Hagenmuller: »Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; G. A. Ozin, S. Özkar, R. A. Prokopowicz: »Smart Zeolites: New Forms of Tungsten and Molybdenum Oxides«, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 553–560; M. I. Khan, J. Zubieta: »Oxovanadium and Oxomolybdenium Clusters Incorporating Oxygen-Donor Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **43** (1995) 1–150; A. Müller, S. Roy: »Linking Giant Molybdenum Oxide Based Nano Objects Based on Well-Defined Surfaces in Different Phases«, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 3561–3570; A. Müller: »Bringing inorganic chemistry to life«, Chem. Commun. (2003) 803–806. – Schwefelverb. G. A. Tsigdinos: »Inorganic Sulfur Compounds of Molybdenum and Tungsten – Their Preparation, Structure, and Properties«, Topics Curr. Chem. **76** (1978) 65–105; T. Shibakava: »Cubane and Incomplete Cubane-Type Molybdenum and Tungsten Oxo/Sulfido Clusters«, Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 143–147; A. Müller: »Coordination Chemistry of Mo- and W-S Compounds and Some Aspects of Hydrodesulfurization«, Polyhedron **5** (1986) 323–340; A. Müller, E. Diemann: »Polysulfide Complexes of Metals«, Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 89–122; A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge: »Thioanionen der Übergangsmetalle: Eigenschaften und Bedeutung für die Komplexchemie und Bioanorganische Chemie«, Angew. Chem. **93** (1981) 957–977; Int. Ed. **20** (1981) 934; R. Hernandez-Molina, M. N. Sokolov, A. G. Sykes: »Behavior Patterns of Heterometallic Cuboidal Derivatives of $[M_3Q_4(H_2O)_9]^{4+}$ (M = Mo, W; Q = S, Se)«, Acc. Chem. Res. **34** (2001) 223–230; S. H. Laurre: »Thiomolybdates – Simple but Very Versatile Reagents«, Eur. J. Inorg. Chem. (2000) 2443–2450; T. Saito: »Group 6 Metal Chalcogenide Cluster Complexes and Their Relationships to Solid-State Cluster Compounds«, Adv. Inorg. Chem. **44** (1997) 45–92; N. Prokopuk, D. F. Shriver: »The Octahedral M_6Y_8 and M_6Y_{12} Clusters of Group 6 and 5 Transition Metals«, Adv. Inorg. Chem. **46** (1999) 1–50. – Stickstoffverb. K. Dehnicke, J. Strähle: »Nitrido-Komplexe von Übergangsmetallen«, Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; »Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung«, Angew. Chem. **93** (1981) 451–564; Int. Ed. **20** (1981) 413; R. R. Schrock: »Catalytic reduction of dinitrogen under mild conditions«, Chem. Commun. (2003) 2389–2391. – Komplexe. S. J. Lippard: »Seven and Eight Coordinate Molybdenum Complexes, and Related Molybdenum(IV) Oxo Complexes with Cyanide and Isocyanide Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 91–103; R. V. Parish: »The Coordination Chemistry of Tungsten«, Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 315–354; Z. Dori: »The Coordination Chemistry of Tungsten«, Progr. Inorg. Chem. **28** (1981) 239–307; R. Colton: »Molybdenum and Tungsten«, Coord. Chem. Rev. **90** (1988) 29–109. – Cluster. M. H. Chisholm: »Die $\sigma^2\pi^4$-Dreifachbindung zwischen Molybdän- und Wolframatomen – eine anorganische funktionelle Gruppe«, Angew. Chem. **97** (1985) 21–30; Int. Ed. **24** (1985) 56; »The Coordination Chemistry of Dinuclear Molybdenum(III) and Tungsten(III): d^3-d^3-Dimers«, Acc. Chem. Res. **23** (1990) 419–425; F. A. Cotton, D. G. Nocera: »The Whole Story of the Two-Electron Bond, with the δ Bond as a Paradigm«, Acc. Chem. Res. **33** (2000) 483–499; J. P. Collman, R. Boulatov: »Heterodinucleare Übergangsmetallkomplexe mit Metall-Mehrfachbindungen«, Angew. Chem. **114** (2002) 4120–4134; Int. Ed. **41** (2002) 3948; C. C. Cummins: »Reductive cleavage and related reactions leading to molybdenum – element multiple bonds: new pathways offered by three-coordinate molybdenum(III)«, Chem. Commun. (1998) 1777–1786.

[7] Organische Verbindungen des Molybdäns und Wolframs

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Molybdenum«, »Tungsten« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Organomolybdenum Compounds«, Syst.-Nr. **53**; Houben-Weyl: »Organische Molybdän- und Wolframverbindungen«, **13/7** (1975); M. H. Chisholm, D. Clark, M. J. Hampden-Smith, D. M. Hollman: »Organometallchemie mit Molybdän- und Wolframalkoxidclustern: Vergleich mit Carbonylclustern der späten Übergangsmetalle«, Angew. Chem. **101** (1989) 446–458; Int. Ed. **28** (1989) 432; T. Kauffmann: »Neue Reaktionen molybdän- und wolframorganischer Verbindungen: additiv-reduktive Carbonyldimerisierung, spontane Umwandlung von Methyl- in μ-Methylen. Liganden und selektive Carbonylmethylenierung«, Angew. Chem. **109** (1997) 1312–1329; Int. Ed. **36** (1997) 1258; D. V. Deubel, G. Frenking, P. Gisdakis, W. A. Herrmann, N. Rösch, J. Sundermeyer: »Olefin Epoxidation with Inorganic Peroxides. Solutions to Four Long-Standing Controversies on the Mechanism of Oxygen Transfer«, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 645–652.

[8] **Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Mo- und W-organylen**

N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy: »Mechanistische Aspekte der Olefin-Metathese«, Angew. Chem. **88** (1976) 433–442; Int. Ed. **15** (1976) 401; H. Weber: »Die Olefin-Metathese«, Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 22–27; R. H. Grubbs: »Alkene and Alkyne Metathesis Reactions«, Comprehensive Organomet. Chem. **8** (1982) 499–551; T. J. Katz: »The Olefin Metathesis Reaction«, Adv. Organomet. Chem. **16** (1976) 283–317; N. Calderon, J. P. Lawrence, E. A. Ofstead: Olefin Metathesis", Adv. Organomet. Chem. **17** (1977) 449–492.

Kapitel XXVIII

Die Mangangruppe

Die Mangangruppe (VII. Nebengruppe bzw. 7. Gruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente Mangan (Mn), Technetium (Tc), Rhenium (Re) und Bohrium (Bh; Eka-Rhenium, Element 107). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Mn), auf S. 1915 (Tc, Re) und im Kap. XXXVII besprochen.

Wie im Falle der vorausgehenden Nebengruppen (S. 1793, 1819, 1844) besitzen dabei die beiden schweren Glieder Tc und Re wegen der Lanthanoid-Kontraktion praktisch gleiche Atom- und Ionenradien (S. 2026) und sind sich daher in ihren – vom leichten Gruppenglied Mn deutlich abweichenden – Eigenschaften sehr ähnlich. Die Analogie der Metalle mit den Nichtmetallen der VII. Hauptgruppe beschränkt sich darauf, dass sie wie letztere maximal elektropositivsiebenwertig aufzutreten vermögen (z. B. $HMnO_4/HClO_4$). Im Übrigen ähneln die Metalle der VII. Nebengruppe mehr den Nachbarmetallen der VI. und VIII. Nebengruppe, sodass z. B. das Mangan in der Natur mit dem Eisen, das Rhenium mit dem Molybdän vergesellschaftet ist. Vgl. hierzu auch S. 1918.

Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle Mn und Re mit $9.1 \cdot 10^{-2}$ bzw. $\sim 10^{-7}$ Gew.-% beteiligt, während Tc in der Natur nur in Spuren als radioaktives Spaltprodukt des Urans vorkommt.

1 Das Mangan

Geschichtliches. Der Name Mangan rührt von Braunstein MnO_2 her, den man früher mit dem bei der kleinasiatischen Stadt Magnesia vorkommenden Magnetit Fe_3O_4 oder Magneteisenstein »Magnes« (Lithos magnetis = Stein aus Magnesia) verwechselte. Der Name Magnes wurde später, als man die Eigenschaften des Braunsteins, eisenhaltiges Glas zu entfärben, erkannte, in Manganes umgeändert, wohl in Anklang an das griechische Wort manganizein = reinigen. Als dann C. W. Scheele 1774 nachwies, dass der Braunstein kein Eisenerz sei, sondern ein bis dahin noch unbekanntes Metall enthalte, isolierte im gleichen Jahr Johann Gottlieb Gahn auf Scheeles Anregung erstmals (verunreinigtes) elementares Mangan durch Reduktion von MnO_2 mit einer Mischung aus Tierkohle und Öl. Das neue Element erhielt zunächst den Namen »Manganesium« (daher französisch heute noch manganèse), der schließlich zur Vermeidung einer Verwechslung mit dem inzwischen entdeckten Magnesium in »Mangan« (»Manganium«) umgeändert wurde.

Physiologisches. Mangan ist ein essentielles Spurenelement, das – in Verbindungsform – in allen lebenden Zellen vorkommt. Der menschliche Körper enthält ca. 0.3 mg pro kg (hauptsächlich in Mitochondrien, Zellkernen, Knochen) und sollte täglich mindestens 3 mg Mn aufnehmen (manganreich sind Vollkornprodukte, Nüsse, Keimlinge, Kakao, manganarm ist z. B. Milch). Das in zahlreichen Enzymen enthaltene Mangan wird im Menschen und in Tieren zum Aufbau von Cholesterin, Mucopolysacchariden und Blutgerrinnungsfaktoren sowie für Atmungskettenphosphorylierungen benötigt. Manganmangel kann u. a. Sterilität hervorrufen, Manganüberschuss (MAK-Wert = 5 mg Mn-Staub pro m^3, 0.1 mg pro Liter Trinkwasser) führt zur Reizung der Atemwege und der Haut, zu Bronchitiden und schließlich zu Schädigungen des Nervensystems mit Sprach- und Bewegungsstörungen (»Man-

ganismus«). In Pflanzen spielt Mn eine wichtige Rolle bei der Photosynthese (im Photosystem II wirken vier Mn-Zentren, die möglicherweise eine Anordnung wie in Abb. 28.3 einnehmen, mit bei der durch Licht ausgelösten Oxidation von Wasser zu Sauerstoff). Manganmangel bewirkt in Pflanzen eine Minderung des Wachstums (Gegenmaßnahmen: Mn-Düngung).

1.1 Das Element Mangan

Vorkommen

Mangan ist in der Natur (in gebundener Form) recht verbreitet und am Aufbau der Erdhülle mit 0.091 % beteiligt, also etwa ebenso häufig wie Phosphor und Kohlenstoff (dreizehnthäufigstes Element, dritthäufigstes Übergangselement nach Eisen und Titan). Die nutzbaren Manganvorkommen in der »Lithosphäre« sind durch Verwitterung primärer Silicatsedimente entstanden und leiten sich im Wesentlichen von Manganoxiden ab. Wichtige Manganerze sind: der »Braunstein« (z. B. »Pyrolusit«)[1] $MnO_{1.7-2.0}$, der dem Roteisenstein Fe_2O_3 entsprechende Braunit Mn_2O_3 und seine eisenhaltige Abart, der »Bixbyit« $(Mn^{III},Fe^{III})_2O_3$, weiterhin der dem Goethit FeO(OH) entsprechende »Manganit« MnO(OH) (= »$Mn_2O_3 \cdot H_2O$«), der in seiner Zusammensetzung dem Magneteisenstein Fe_3O_4 entsprechende »Hausmannit« Mn_3O_4 (= »$MnO \cdot Mn_2O_3$«), der »schwarze Glaskopf« (»Psilomelan«[2]; ein Na-, K- und Ba-haltiges, amorphes MnO_2), der mit dem Spateisenstein $FeCO_3$ isomorphe »Manganspat« (»Himbeerspat«, »Rhodochrosit«)[3] $MnCO_3$ und der »Rhodonit«[3] $MnSiO_3$. Meist finden sich diese Erze in Gesellschaft von Eisenerzen. Reiche Lagerstätten liegen an der Ostküste des Schwarzen Meeres, in Indien, in Brasilien, in Australien, in China und in Südafrika. Deutschland ist arm an Manganerzen. Große Mengen von Mangan finden sich in den Manganknollen der Tiefsee, die durch Agglomeration von Metalloxidkolloiden entstanden sind und 15–20 % Mn, ferner Fe und kleinere Mengen Co, Ni, Cu enthalten (die Kolloide haben sich ihrerseits bei der Verwitterung primärer Silicatsedimente gebildet und wurden ins Meer gespült. Bezüglich Mangan in der Biosphäre (vgl. Physiologisches).

Isotope (vgl. III). Natürliches Mangan besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{55}_{25}Mn$ (für NMR-Untersuchungen). Die künstlich gewonnenen Nuklide $^{54}_{25}Mn$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 303$ Tage) und $^{56}_{25}Mn$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 2.576$ Stunden) dienen als Tracer.

Darstellung

Elementares Mangan kann nicht wie das im Periodensystem rechts benachbarte Eisen durch Reduktion seiner Oxide mit Kohle gewonnen werden, da man hierbei wie im Falle des Chroms nur zu Carbiden kommt. Die beste technische Darstellungsmethode ist die Elektrolyse von $MnSO_4$-Lösungen (Kathoden aus rostfreiem Stahl):

$$MnSO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} Mn + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2.$$

Weiterhin ist es auf alumino- und silicothermischem Wege aus Mangan(II)-oxid MnO, das bei den Reduktionstemperaturen aus den höheren Manganoxiden unter O_2-Abgabe entsteht, erhältlich: $3\,MnO + 2\,Al \longrightarrow 3\,Mn + Al_2O_3 + 518\,kJ$; $2\,MnO + Si \longrightarrow 2\,Mn + SiO_2 + 140\,kJ$. Beide Verfahren haben aber keine große technische Bedeutung, da das reine Metall nur wenig verwendet wird.

---

[1] Der Name Braunstein rührt daher, dass das – meist schwarzgraue – Mineral auf Tonerden braune Glasuren bildet. Die Bezeichnung Pyrolusit leitet sich von seiner Verwendung als »Glasseife« (Entfärbung eisenhaltiger grüner Gläser, S. 1131) ab: pyr (griech.) = Feuer, louein (griech.) = waschen.

[2] Eigentlich: schwarzer Glatzkopf (nach seinem Aussehen): psilos (griech.) = kahl; melas (griech.) = schwarz.

[3] rhodeios (griech.) = rosenrot.

Von technischer Bedeutung sind dagegen die Eisen-Mangan-Legierungen mit einem Mangangehalt von 2–5 % (Stahleisen), 5–30 % (Spiegeleisen) und 30–80 % (Ferromangan bzw. bei zusätzlichem Si-Gehalt: Silicomangan). Sie werden aus einem Gemisch von Koks, Mangan- und Eisenoxiden sowie Kalk (zur Schlackenbildung) im Hochofen bzw. elektrischen Ofen gewonnen (vgl. S. 1936, 848).

Physikalische Eigenschaften

Mangan existiert in vier verschiedenen Modifikationen (α-, β-, γ-, δ-Mangan), von denen das α-Mangan (verzerrt-kubisch-dichte Metallatompackung) die bei Raumtemperatur stabile Form darstellt. Letztere ist silbergrau, hart und sehr spröde und ähnelt im Übrigen weitgehend dem im Periodensystem rechts benachbarten Eisen. Es schmilzt bei 1244 °C, siedet bei 2030 °C und besitzt die Dichte 7.44 g cm^{-3}.

Chemische Eigenschaften

Mangan ist etwas reaktionsfähiger als seine benachbarten Metalle Cr, Tc und Fe im Periodensystem. In kompakter Form wird es von Sauerstoff nur oberflächlich angegriffen, doch reagiert es in feinverteiltem Zustand mit Luft unter Feuererscheinung zu Mn_3O_4. Auch ist es gegenüber anderen Nichtmetallen bei Raumtemperatur noch einigermaßen inert, setzt sich aber mit diesen Elementen bei erhöhter Temperatur heftig um. So verbrennt es im Chlor-Strom zu $MnCl_2$, reagiert mit Fluor zu MnF_2 und MnF_3, brennt oberhalb 1200 °C in Stickstoff ($\longrightarrow$ Mn_3N_2) und vereinigt sich ferner mit B, C, Si, P, As, S, dagegen nicht mit H_2.

Da Mangan in der Spannungsreihe oberhalb des Wasserstoffs steht (vgl. Potentialdiagramm, unten), also ein unedles Metall ist, wird es von Säuren (langsam auch schon von Wasser) unter Wasserstoffentwicklung angegriffen (keine passivierende Oxidhaut wie bei Chrom).

Verwendung, Legierungen

Mangan (Jahresweltproduktion: 10 Megatonnenmaßstab) hat bisher nur in Verbindung mit anderen Elementen größere praktische Bedeutung gefunden. Unter den Legierungen dient Ferromangan, Spiegeleisen und Silicomangan (vgl. Darstellung) als »Desoxidations-« und »Entschwefelungsmittel« bei der Erzeugung von Stahl, Nickel und Kupfer (Nutzung von 90 % des gewonnenen Mangans), darüber hinaus als Zusatz zu Stahl (Erhöhung der Härte; z. B. schlag- und verschleißfester Hadfield-Stahl mit 13 % Mn für Baumaschinen, Eisenbahnweichen usw.), Aluminium, Magnesium (jeweils Erhöhung der Korrosionsbeständigkeiten), Bronzen. Da »Manganin« (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni) praktisch keine Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands aufweist, nutzt man es für elektrische Instrumente. Die Verbindungen des Mangans (hergestellt werden insbesondere die Oxide MnO, Mn_2O_3, Mn_3O_4, MnO_2, das Permanganat $KMnO_4$, das Chlorid $MnCl_2$ und die Salze $MnSO_4$, $MnCO_3$) finden u. a. Verwendung zur Herstellung von »Pigmenten«, »Metallseifen«, »Magneten«, »Trockenbatterien«, im »Korrosionsschutz« (Manganphosphate), als Zusatz zu »Futter-« und »Düngemitteln« und als »Oxidationsmittel« (org. Synthese, Wasseraufbereitung, Abluftreinigung, Oxidimetrie, Medizin). Bezüglich der Interstitiellen Verbindungen vgl. S. 308.

Mangan in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Mangan hauptsächlich mit den Oxidationsstufen +II, +III, +IV und +VII auf (z. B. $MnCl_2$, MnF_3, MnO_2, Mn_2O_7), doch existieren auch Verbindungen mit den Oxidationsstufen +V und +VI (z. B. MnO_4^{3-}, MnO_4^{2-}) sowie +I, 0, −I, −II und −III (z. B. $Mn^{I}(CN)_6^{5-}$, $Mn^{0}{}_2(CO)_{10}$, $Mn^{-I}(CO)_5^{-}$, $Mn^{-II}(Phthalocyanin)^{2-}$, $Mn^{-III}(NO_3)(CO)$). Wichtige Oxidationsstufen sind die des zwei- und siebenwertigen Mangans. Die Basizität der Oxide in Wasser nimmt mit steigender Wertigkeit des Mangans ab, ihre Acidität zu. So ist das

Mangan(II)-oxid ein ausgesprochenes Base-Anhydrid, das Mangan(VII)-oxid Mn_2O_7 dagegen ein ausgesprochenes Säure-Anhydrid, während das Mangan(IV)-oxid MnO_2 amphoter ist. Wie die Acidität nimmt auch die Oxidationskraft der Oxide mit steigender Wertigkeit des Mangans zu. Das Mangan(II)-Ion Mn^{2+} (halbbesetzte 3d-Schale), die wichtigste Oxidationsstufe des Mangans (isoelektronisch mit Fe^{3+}), zeichnet sich in saurer Lösung durch besondere Stabilität gegen Oxidation und Reduktion aus.

Dieser Sachverhalt lässt sich den in Abb. 28.1 wiedergegebenen Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Mangans bei pH = 0 und 14 in wässriger Lösung entnehmen, wonach Mn(II) keine Neigung zur Disproportionierung in eine niedrigere und höhere Oxidationsstufe zeigt, während Mangan(VII) in saurer Lösung hinsichtlich Mangan(IV) bzw. Mangan(II) ein starkes Oxidationsmittel darstellt. Mn^{2+} ist insgesamt oxidationsbeständiger als die Nachbarelemente Cr^{2+} und Fe^{2+} (Folge der halbbesetzten d-Außenschale).

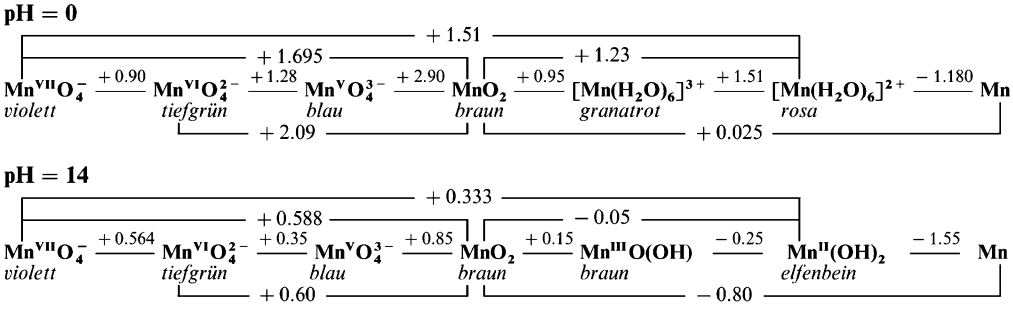


Abb. 28.1

Das Mangan(II) existiert mit den Koordinationszahlen vier bis acht (tetraedrisch in $[MnBr_4]^{2-}$, quadratisch-planar in [Mn(Phthalocyanin)], trigonal-bipyramidal in $[MnBr(pmdta)]^+$ mit pmdta = $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$, oktaedrisch unter anderem in $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, überkappt-trigonal-prismatisch in $[Mn(edta)(H_2O)]^{2-}$ mit edta = $[(O_2CCH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2CO_2)_2]^{4-}$, dodekaedrisch in $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$), Mangan(III) u. a. mit den Koordinationszahlen fünf bis sieben (quadratisch-pyramidal in $[MnCl_5]^{2-}$, oktaedrisch in $[Mn(CN)_6]^{3-}$, pentagonal-bipyramidal in $[Mn(NO_3)_3(bipy)]$). Mangan(IV,I,0) tritt im Wesentlichen mit der Koordinationszahl sechs auf (oktaedrisch in $[Mn^{IV}F_6]^{2-}$, $[Mn^{I}(CN)_6]^{5-}$, $Mn^0{}_2(CO)_{10}$), Mangan(V,VI,VII) mit der Koordinationszahl vier (tetraedrisch in $Mn^{V}O_4^{3-}$, $Mn^{VI}O_4^{2-}$, $Mn^{VII}O_4^-$). Die Koordinationszahl vier findet sich auch bei Mangan(−I, −II, −III) (quadratisch-planar in $[Mn^{-I/-II}(Phthalocyanin)]^{1-/2-}$, tetraedrisch in $[Mn^{-III}(NO)_3(CO)]$), die Koordinationszahl fünf bei Mangan(−I) (trigonal-bipyramidal in $[Mn^{-I}(CO)_5^-]$). Die 4-fach koordinierten Mn(−III)-, 5-fach koordinierten Mn(−I)- und 6-fach koordinierten Mn(I)-Verbindungen haben Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Manganionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Mangangruppe S. 1544f und S. 1918.

1.2 Verbindungen des Mangans

1.2.1 Mangan(II)-Verbindungen (d^5)

Wasserstoffverbindungen

Mangan[4] bildet wie einige im Periodensystem benachbarte Elemente (Molybdän, Wolfram, Technetium, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Osmium, Cobalt, Rhodium, Iridium, Platin, Silber, Gold) keine binären Verbindungen mit Wasserstoff, die unter Normalbedingungen isolierbar wären (»Wasserstofflücke«). Das Dihydrid MnH_2 konnte jedoch in einer Ar- bzw. N_2-Matrix bei tiefen Temperaturen isoliert werden. Auch lassen sich Donoraddukte dieses Hydrids (z. B. $MnH_2 \cdot 2\,BH_3 = Mn(BH_4)_2$, $MnH_2 \cdot 2\,AlH_3 = Mn(AlH_4)_2$) wie auch des Monohydrids MH (z. B. $MnH(CO)_5$), jedoch – anders als beim linken und rechten Periodennachbarn Chrom (vgl. S. 1861) und Eisen (S. 1948) – nicht solche der höheren Manganhydride herstellen (vgl. Tab. 32.1).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 2074). Alle vier binären Halogenide des zweiwertigen Mangans sind bekannt (vgl. Tab. 28.1). Mangandichlorid $MnCl_2$ kristallisiert aus wässriger Lösung (gewinnbar durch Lösen von Mn oder $MnCO_3$ in Salzsäure) als blassrotes Tetrahydrat $MnCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (oktaedrisch; *cis*-ständige H_2O-Moleküle) aus. Es kann zum Dihydrat $MnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ (polymere Ketten aus eckenverknüpften *trans*-$[MnCl_2(H_2O)_4]$-Oktaedern) entwässert werden. Das wasserfreie rosafarbene Chlorid $MnCl_2$ (»$CdCl_2$-Struktur«) lässt sich aus den Hydraten nur durch Erhitzen im HCl-Strom entwässern, da sonst Hydrolyse unter Chlorwasserstoffbildung erfolgt. Mit Chloriden bildet $MnCl_2$ Chlorokomplexe $MnCl_3^-$ (oktaedrisch mit Cl-Brücken; M^IMnCl_3 kommt »Perowskitstruktur« zu), $MnCl_4^{2-}$ (teils tetraedrisch ohne, teils oktaedrisch mit Cl-Brücken) und $MnCl_6^{4-}$ (oktaedrisch). Technisch wird $MnCl_2$ aus Ferromangan und Chlor bzw. aus Manganoxiden MnO, MnO_2 und Chlorwasserstoff gewonnen. Es dient zur Herstellung von Manganlegierungen, zum Färben von Ziegelsteinen und für Trockenbatterien.Das Manganfluorid MnF_2 (»Rutilstruktur«) fällt aus HF-haltigen Mn(II)-Salzlösungen als blassrosa, wasserunlösliches, antiferromagnetisches Salz aus (Néel-Temperatur 72 K). Es bildet mit Alkalifluoriden Fluorokomplexe M^IMnF_3 (Perowskitstruktur) und $M^I_2MnF_4$. Pinkfarbenes Mangandibromid $MnBr_2$ und -diiodid MnI_2 (CdI_2-Struktur; vgl. Tab. 28.1) lassen sich aus den Elementen sowie durch Einleiten von HX in wässerige $MnCO_3$-Lösungen gewinnen (in letzterem Falle entstehen Hydrate, die entwässerbar sind). MnI_2 wird zur Synthese manganorganischer Verbindungen genutzt.

Cyanide (S. 2084). Antiferromagnetisches Mangandicyanid $Mn(CN)_2$ (Néel-Temperatur 65 K) fällt unmittelbar nach Versetzen einer wässrigen Lösung von $[(Ph_3P)_2N^+]_2[Mn(CN)_4]^{2-}$ mit einer äquimolaren Menge $[Mn(N{\equiv}CMe)_6]^{2+}[BR_4^-]_2$ (R = 3,5-$C_6H_3(CF_3)_2$) als roter Niederschlag aus. Der polymeren Verbindung liegt in gewissem Sinne die kubische Diamantstruktur zugrunde: Ersatz von C–C durch Mn–C≡N–Mn; sie ist folglich als $Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_4]$ zu formulieren. Mit Donoren lässt sich $Mn(CN)_2$ depolymerisieren. So existiert $Mn(CN)_2$ in Form von $[Mn(CN)_2(OSMe_2)]$. Das der Verbindung $Mn(CN)_2$ zugrundeliegende Tetracyanomanganat(II) $[Mn(CN)_4]^{2-}$ entsteht aus wässrigen $[(Ph_3P)_2N^+]_2[Mn^{IV}(CN)_6]^{2-}$-Lösungen (vgl. S. 1907) bei Lichteinwirkung auf komplexe Weise neben $[C_{12}N_{12}]^{2-} = [XN{-}CX{=}N{-}CX_2{-}N{=}CX{-}NX]^{2-}$ (X = CN). d^5-$Mn(CN)_4^{2-}$ ist erstmals ein paramagnetisches tetraedrisch-gebautes high-spin Cyanometallat (vgl. hierzu diamagnetisches, tetraedrisches d^8-$Mn(CN)_4^{2-}$ mit M = Ni^{II}, Pd^{II},

[4] Man kennt zudem niedrigwertige Manganverbindungen mit Mangan der Wertigkeiten –III, –II, –I, 0, +I (formal d^{10}-, d^9-, d^8-, d^7-, d^6-Elektronenkonfiguration), in welchen Mangan mit Liganden wie Kohlenoxid (z. B. $[Mn^{-I}(CO)_5]^-$, $Mn_2^0(CO)_{10}$), Cyanid (z. B. $[MnI(CN)_6]^{5-}$), Stickoxid (z. B. $[Mn^{-I}(CN)_4(NO)_2]^{3-}$, $[Mn^{-III}(CO)(NO)_3]$), Organylgruppen koordiniert wird (Näheres vgl. Kap. XXXII).

Tab. 28.1 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Mangan[b] .

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide[c]
Mn(II)	MnF_2, blaßrosa Smp. 920 °C ΔH_f −791 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt., KZ6	$MnCl_2$, rosa Smp. 652 °C ΔH_f −482 kJ mol^{-1} $CdCl_2$-Strukt., KZ6	$MnBr_2$, rosa Smp. 695 °C ΔH_f −385 kJ mol^{-1} CdI_2-Strukt., KZ6	MnI_2, rosa Smp. 613 °C ΔH_f −331 kJ mol^{-1} CdI_2-Strukt., KZ6	MnO, graugrün Smp. 1850 °C ΔH_f −385 kJ mol^{-1} NaCl-Strukt., KZ6 Mn_3O_4[c], Mn_5O_8[c]
Mn(III)	MnF_3, rotviolett ΔH_f −996 kJ mol^{-1} VF_3-Strukt.[d], KZ6	$MnCl_3$, schwarz Zers. −40 °C	–	–	Mn_2O_3, braun Smp. ca. 880 °C ΔH_f −960 kJ mol^{-1} Raumstrukt.[d], KZ6
Mn(IV)	MnF_4, blau Zers. Raumtemp.	–	–	–	MnO_2, grauschwarz[e] Zers. > 527 °C ΔH_f −529 kJ mol^{-1} Rutil-Strukt., KZ6
Mn(> IV)	–	–	–	–	Mn_2O_7[c], grün

a Man kennt folgende, molekular gebaute Manganhalogenidoxide: grünes, oberhalb 0 °C zersetzliches, flüssiges $Mn^{V}OCl_3$ (C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnCl-Abstände 1.56/2.12 Å); braunes, oberhalb −30 °C zersetzliches, flüssiges $Mn^{VI}O_2Cl_2$ (C_{2v}-Molekülsymmetrie); dunkelgrünes, bei Raumtemperatur zersetzliches, flüssiges $Mn^{VII}O_3F$ (gewinnbar aus $KMnO_4$ und HF; Smp. −38.2 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnF-Abstände 1.586/1.724 Å); dunkelgrünes, oberhalb 0 °C zersetzliches, flüssiges $Mn^{VII}O_3Cl$ (gewinnbar aus $KMnO_4$ und HCl; Smp. ∼ −68 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; MnO/MnCl-Abstände 1.586/2.10 Å).

b Man kennt auch Sulfide, Selenide und Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1906).

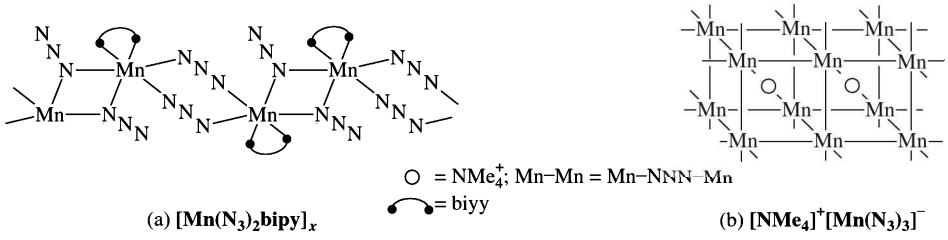
c Rotviolettes $Mn_3O_4 = Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$ (ΔH_f −1389 kJ mol^{-1}; Spinellstruktur mit $Mn^{III}O_4$-Tetraedern und $Mn^{II}O_6$-Oktaedern); schwarzes $Mn_5O_8 = Mn^{II}{}_2Mn^{IV}{}_3O_8$ (verzerrte $Mn^{IV}O_6$-Oktaeder und trigonale $Mn^{II}O_6$-Prismen); grünes Mn_2O_7 (Smp. 5.9 °C (Zers.), explodiert bei 95 °C; MnO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke).

d Jahn-Teller-verzerrt.

e β-Form.

Pt^{II} und diamagnetisches, tetraedrisches d^{10}-$Mn(CN)_4^{2-}$ mit M = Zn^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}. In wässrigen Mn^{2+}-Salzlösungen bildet sich in Anwesenheit überschüssigen Cyanids gelbes Hexacyanomanganat(II) $[Mn(CN)_6]_4^-$ (oktaedrisch). Es lässt sich in Form von Salzen wie $Na_4[Mn(CN)_6] \cdot 12\,H_2O$ oder $K_4[Mn(CN)_6]$ isolieren. In Abwesenheit von CN^- setzt sich $[Mn(CN)_6]^{4-}$ in Wasser zu $[Mn(CN)_n(H_2O)_{6-n}]^{(n-2)-}$ (n = 1–5) und $[Mn_2(CN)_{11}]^{7-}$ ($Mn(CN)_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Mn−C≡N−Mn-Einheit) um. Das aus derartigen »hydrolysierten« Lösungen auskristallisierende $KMn(CN)_3$ besitzt den Bau $K_2Mn^{II}[Mn^{II}(CN)_6]$ (Struktur analog $M^I{}_2Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_6]$, S. 1952). Die Oxidation $[Mn(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{3-} + e^-$ ($E^\circ = -0.22$ V) zu rotem Hexacyanomanganat(III) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ erfolgt wesentlich leichter als die Oxidation $[Mn(H_2O)_6]^{2+} \rightleftharpoons [Mn(H_2O)_6]^{3+} + e^-$ ($E^\circ = +1.5$ V; vgl. die Verhältnisse bei $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ S. 1569), die Reduktion $[Mn(CN)_6]^{4-} + e^- \rightleftharpoons [Mn(CN)_6]^{5-}$ zu gelbem, stark reduzierend wirkendem Hexacyanomanganat(I) $[Mn(CN)_6]_5^-$ erfordert starke Reduktionsmittel wie Alkalimetallamalgame.

Azide (S. 2087). Das mit dem Pseudohalogenid $Mn(CN)_2$ verwandte Mangandiazid $Mn(N_3)_2$ ist bisher unbekannt, existiert aber als gelbes Addukt $[Mn(N_3)_2(bipy)]$ mit 2,2′-Bipyridyl = bipy (gewinnbar aus $Mn(ClO_4)_2$, NaN_3, bipy in Methanol). Es bildet im Kristall eindimensionale Ketten (Abb. 28.2a), bei denen die Mn(II)-Ionen abwechselnd über zwei α,α- und zwei α,γ-gebundene N_3-Brücken verknüpft sind (die bipy-Liganden vervollständigen die Koordinationsphäre von Mn(II) zu einem verzerrten Oktaeder; die MnNMnN-Ringe stehen senkrecht zueinander). Das in $[NMe_4]^+[Mn(N_3)_3]^-$ vorliegende farblose Triazidomanganat(II) $[Mn(N_3)_3]^-$ (gewinnbar aus $Mn(NO_3)_2$, NMe_4N_3 in Wasser) stellt ein weiteres Addukt von $Mn(N_3)_2$ dar. Es bildet im Kristall ein dreidimensionales durch NMe_4^+ gefülltes Raumnetz (Abb. 28.2b) allseitig eckenverknüpfter $Mn(N_3)_6$-Oktaeder,wobei die Mn(II)-Ionen über α,γ-gebundenen N_3-Brücken verknüpft vorliegen (vgl. hierzu $Cu(N_3)_3^-$, das Ketten bildet, in welchen Cu(II)-Ionen über eine α,α- und zwei α,γ-Brücken verknüpft sind, S. 2087). Schließlich entsteht das tetraedrisch gebaute, monomer vorliegende Tetraazidomanganat(II) $[Mn(N_3)_4]^{2-}$ (PPh_4^+-Salz) in Form hell-



(a) $[Mn(N_3)_2bipy]_x$ (b) $[NMe_4]^+[Mn(N_3)_3]^-$

Abb. 28.2

brauner, hydrolysestabiler, nicht explosiver Kristalle durch Umsetzung von $(PPh_4)_2[MnCl_4]$ mit überschüssigem AgN_3 in CH_2Cl_2.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (vgl. Tab. 28.1 sowie S. 2088). Das Manganmonoxid MnO, das in der Natur als graugrüner »Manganosit« (»Steinsalz-Struktur«) vorkommt, hinterbleibt beim Glühen der höheren Manganoxide im H_2-Strom oder bei der thermischen Zersetzung von Mangan(II)-carbonat bzw. -oxalat in H_2- oder N_2-Atmosphäre als grasgrünes bis graues Pulver $MnO_{1.00-1.15}$ (antiferromagnetisch; Néel-Temperatur −155 °C), welches sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Säuren mit schwacher Rosafarbe unter Bildung von Mangan(II)-Salzen (s. unten) löst und sich beim Erhitzen an der Luft auf 250–300 °C in Mn_2O_3, bei 1000 °C in Mn_3O_4 umwandelt. Man nutzt das technisch aus Mangandioxid und Koks bei 400–1000 °C gewonnene MnO zur Herstellung von Mn(II)-Salzen, als Zusatz zu Düngemitteln sowie zur Herstellung von Oxidkeramiken. Das dem Monoxid entsprechende Mangan(II)-hydroxid $Mn(OH)_2$, das man in der Natur als farblosen, blättrigen »Pyrochroit« (Brucit-Struktur) findet, fällt beim Versetzen von Mangan(II)-Salzlösungen mit Alkalilaugen unter Luftabschluss als elfenbeinfarbener Niederschlag aus, der sich zum Mangan(II)-oxid MnO entwässern lässt: $Mn(OH)_2 \longrightarrow MnO + H_2O$, während MnO durch Wasseranlagerung nicht umgekehrt wieder in das Hydroxid übergeht. Nimmt man die Fällung des Hydroxids an der Luft vor, so färbt sich der weiße Niederschlag infolge Oxidation zu Mangan(III)- und Mangan(IV)-oxid-Hydrat rasch braun (vgl. Potentialdiagramm, S. 1902). $Mn(OH)_2$ wirkt basisch: $Mn(OH)_2 + 2\,H^+ + 4\,H_2O \rightleftharpoons [Mn(H_2O)_6]^{2+}$: Bildung von Mangan(II)-Salzen mit dem blassrosafarbenen, oktaedrisch gebauten Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (high-spin). Gegenüber sehr starken Basen entwickelt $Mn(OH)_2$ auch saure Eigenschaften: $Mn(OH)_2 + OH^- + 3\,H_2O \longrightarrow [Mn(OH)_3(H_2O)_3]^-$ ($K \approx 10^{-5}$: Bildung von Hydroxomanganaten(II).

Mangan(II)-Salze von Oxosäuren. Technisch wichtig ist insbesondere das Mangan(II)-sulfat $MnSO_4$, das beim Abrauchen aller Manganoxide mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Rotglut als weißer Rückstand hinterbleibt, der aus wässeriger Lösung je nach der Temperatur als monoklines Heptahydrat (»Mallardit«) $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (< 9 °C), triklines Pentahydrat (»Manganvitriol«) $MnSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (9–26 °C), rhombisches Tetrahydrat $MnSO_4 \cdot 4\,H_2O$ (26–27 °C) oder monoklines Monohydrat $MnSO_4 \cdot H_2O$ (> 27 °C) aus kristallisiert und im wasserfreien Zustand, wie andere wasserfreie Mn(II)-Salze, ein Hexaammoniakat $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ bildet. Das Mangansulfat des Handels (technisch gewonnen u. a. aus MnO und H_2SO_4) stellt ein beim Eindunsten von $MnSO_4$-Lösungen um 35 °C auskristallisierendes, metastabiles, monoklines Tetrahydrat dar. Mangan(II)-sulfat bildet mit den Alkalisulfaten Doppelsalze vom Typus $K_2Mn(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (= »$K_2SO_4 \cdot MnSO_4 \cdot 6\,H_2O$«), welche mit den entsprechenden Verbindungen des Magnesiums (S. 1448), Zinks (S. 1758), Eisens (S. 1958) usw. isomorph sind und wie $MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$ ein blassrosafarbenes Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten. Als weiteres wichtiges Mn(II)-Salz sei Mangan(II)-carbonat $MnCO_3$ genannt, das aus einer wässerigen $MnSO_4$-Lösung durch Fällung

mit Na_2CO_3 oder NH_4HCO_3 gewonnen wird. Man benutzt Mangansulfat und Mangancarbonat z. B. zum Anreichern manganarmer Böden (Düngung) sowie zur Herstellung von elementarem Mangan durch Elektrolyse sowie von nahezu allen Mn-Chemikalien.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Das beim Versetzen von Mn(II)-Salzlösungen mit Ammoniumsulfidlösung ausfallende, in Säuren leicht lösliche, wasserstoffhaltige Manganmonosulfid MnS ($L_{MnS} = 7.0 \times 10^{-16}$; »NaCl-Struktur«) besitzt eine charakteristische Fleischfarbe, welche sonst keinem anderen Sulfid eigen ist. Es geht sehr langsam in die wasserfreie grüne Modifikation (»NaCl-Struktur«, antiferromagnetisch: Néel-Temp. −121 °C) über, die auch beim Erhitzen des aus Mn^{2+} und S_2^{2-}-Ionen zusammengesetzten Mangandisulfids $Mn^{II}S_2$ (»Pyrit-Struktur«) entsteht. Daneben existiert noch eine metastabile orangefarbene MnS-Form. Von Interesse ist des weiteren der orangerote »Polysulfido-Komplex« $[MnS_{11}]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Mn(S_5)(S_6)]^{2-}$ (vgl. hierzu S. 2053). Den Sulfiden vergleichbar sind die Selenide $Mn^{II}Se_2$ (»Pyrit-Struktur«) und MnSe (»NaCl-Struktur«; antiferromagnetisch; Néel-Temp. −100 °C) sowie die Telluride $Mn^{II}Te_2$ (»Pyrit-Struktur«) und MnTe (»Nickelarsenid-Struktur«).

Pentel-, Tetrel- und Trielverbindungen

Beispiele für einige, u. a. aus den Elementen zugängliche Pentelide, Tetrelide und Trielide sind Mangannitride Mn_4N, Mn_2N, Mn_3N_2, Mn_6N_5 (zersetzen sich bei hohen Temperaturen in MnN oder Mn und N_2; vgl. auch S. 747) sowie hochschmelzende Manganphosphide Mn_3P, Mn_2P, MnP_3 (S. 861; man kennt auch entsprechende Arsenide, Antimonide; S. 948), Mangancarbide Mn_4C, Mn_3C, Mn_5C_2, Mn_7C_3, MnC, MnC_3, Mn_2C_7 (S. 1021), Mangansilicide Mn_3Si, Mn_5Si_2, Mn_5Si_3, MnSi, $MnSi_2$ (S. 1068), Manganboride Mn_4B, Mn_2B, Mn_4B_3, MnB_3, MnB, Mn_3B_4, MnB_2 (S. 1222). Die metallreichen, elektrisch leitenden oder halbleitenden Nitride, Carbide und Boride sind Hartstoffe (S. 1889) und zu den Interstitiellen Verbindungen (S. 308) zu zählen. Allerdings weisen insbesondere die – in Stählen genutzten – Nitride und Carbide wegen der vergleichsweise niedrigen Elektronegativität von Mangan (Mn ist elektropositiver als alle seine Elementnachbarn im Periodensystem) einen deutlichen Salzcharakter auf.

Außer Mn-nitriden existieren – aus Li_3N, M^{II}, Ca_3N_2, Sr_2N, Ba_2N, Mn, Mn_4N (gegebenenfalls in einer N_2-Atmosphäre) zugängliche – Nitridomanganate (S. 2101): $[Mn^{I}N]^{2-}$ (lineare Ketten $\cdot\cdot Mn-N-Mn-N\cdot\cdot$ in $CaLi_2(MnN)_2$), $[Mn^{I}N_3]^{8-}$ (Ketten aus eckenverknüpften quadratisch-planaren MnN_4-Einheiten in Ce_2MnN_3, Th_2MnN_3, U_2MnN_3), $[Mn^{III}N_3]^{6-}$ (isolierte trigonal-planare MnN_3-Einheiten in Ca_3MnN_3, Sr_3MnN_3, Ba_3MnN_3), $[Mn^{IV}{}_2N_6]^{10-}$ (gestaffelt konformierte Einheiten $N_3Mn-MnN_3$ ($d_{MnMn} = 2.54$ Å) mit tetraedrisch koordiniertem Mn in $Li_6Ca_2Mn_2N_6$, $Li_6Sr_2Mn_2N_6$), $[Mn^{V}{}_2N_4]^{7-}$ (isolierte MnN_4-Tetraeder in Li_7MnN_4). Bezüglich $Li_2[Li_{1-x}Mn_xN]$ vgl. S. 2098.

Darüber hinaus existieren noch viele Mn-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (z. B. $Mn(N_3)_2$, $Mn(N_3)_3^-$, $Mn(N_3)_4^{2-}$, Ammin-Komplexe) sowie mit kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. Organische Verbindungen des Mangans).

Mangan(II)-Komplexe

Die meisten Mangan(II)-Verbindungen stellen high-spin-Komplexe dar mit 5 ungepaarten Elektronen und einem magnetischen Moment von ca. 5.9 BM. Hierbei ergibt sich keine Kristallfeldstabilisierungsenergie (vgl. S. 1602), weshalb von Mn^{2+} auch keine speziellen Koordinationsgeometrien bevorzugt werden. Die Stereochemie der Mn^{2+}-Ionen ist demzufolge sehr vielfältig. Als Beispiele für Mn(II)-Koordinationsverbindungen seien genannt: $[MX_4]^{2-}$ (X = Cl, Br, I; tetraedrischer Bau), $[MnX_2L_2]$ (L = NR_3, PR_3, AsR_3; tetraedrischer bzw. oktaedrischer Bau), [Mn(Phthalocyanin)] (quadratisch-planarer Bau; Manganporphyrine spielen bei der Photosynthese eine wichtige Rolle), $[Mn(S_2CNEt_2)]$ (quadratisch-planarer Bau), $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ (oktaedrischer Bau; blassrosa), $[Mn(edta)(H_2O)]^{2+}$ (überkappt-trigonal-prismatischer Bau; $edta^{4-}$ =

$\{CH_2N(CH_2COO^-)_2\}_2$), $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$ (dodekaedrischer Bau). Die Farbe der Mn(II)-Komplexe geht auf d → d-Übergänge in der d-Außenschale zurück. Da diese verboten sind – und zwar im Falle der meist blassrosafarbenen oktaedrischen Komplexe strenger als im Falle der meist grüngelbfarbenen tetraedrischen (vgl. S. 1602) – sind die Lichtabsorptionen sehr schwach, die Farben demgemäß sehr blass (die Absorptionen von $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ liegen etwa bei 18600, 22900, 24900, 25150, 27900, 29700 cm^{-1})[5].

Low-spin-Komplexe (μ_{mag} 1.8–2.1 BM; ein ungepaartes Elektron) erhält man nur mit den stärksten Liganden, die wie CN^- oder CNR zu einer hohen Ligandenfeldaufspaltung führen (z. B. $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[Mn(CNR)_6]^{2+}$). Wegen der vorhandenen π-Rückbindungen wirken solche Komplexe als Reduktionsmittel.

1.2.2 Mangan(III)- u. Mangan(IV)-Verbindungen (d^4, d^3)

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (vgl. S. 2074). Entsprechend der in Richtung V, Cr, Mn abnehmenden Tendenz des Mangans[4] zur Ausbildung höherer Elementwertigkeiten, kennt man mit MnF_3 und $MnCl_3$ nur noch zwei Mangan(III)-halogenide und mit MnF_4 nur noch ein Mangan(IV)-halogenid, während von fünf- bis siebenwertigem Mangan keine binären Halogenide existieren (vgl. Tab. 28.1). Offensichtlich fehlen Halogenide MnX_5, MnX_6 und MnX_7 aber auch deshalb, weil fünf- bis siebenwertiges Mangan aus sterischen Gründen Koordinationszahlen > 4 nur ungern ausbildet. Demgemäß existieren immerhin einige Mangan(V)-, Mangan(VI)- und Mangan(VII)-halogenidoxide ($MnOCl_3$, MnO_2Cl_2, MnO_3F, MnO_3Cl; vgl. Anm. [a] der Tab. 28.1), in welchen Mangan jeweils die Zähligkeit vier zukommt.

Unter den binären Halogeniden des drei- und vierwertigen Mangans kristallisiert rotviolettes Mangantrifluorid MnF_3 (gewinnbar aus MnF_2 und F_2; Schichten eckenverknüpfter MnF_6-Oktaeder; vgl. Tab. 28.1) aus wässerigen Lösungen in rubinroten Kristallen als Dihydrat aus und bildet mit Fluoriden dunkelrote Fluorokomplexe MnF_4^- und MnF_5^{2-} (polymer; oktaedrisch). Das schwarze, oberhalb −40 °C zu $MnCl_2$ und Cl_2 zerfallende Mangantrichlorid $MnCl_3$ ist nur in Form dunkelroter Chlorokomplexe $MnCl_5^{2-}$ stabil (quadratisch-pyramidal mit dem Gegenion $[bipyH_2]^{2+}$). Von Mangantribromid und -iodid lassen sich selbst Halogenokomplexe nicht gewinnen, da Br^-- und I^--Ionen das Mn^{3+}-Ion zu Mn^{2+} reduzieren. Instabiler als MnF_3 ist das blaugraue, feste, sehr reaktionsfreudige, flüchtige, sich bei Raumtemperatur langsam in MnF_3 und F_2 zersetzende Mangantetrafluorid MnF_4 (gewinnbar aus den Elementen), welches mit Fluoriden stabile Fluorokomplexe MnF_6^{2-} (oktaedrisch) bildet. Auch von Mangantetrachlorid $MnCl_4$, das wohl als – nicht isolierbares – Zwischenprodukt der Umsetzung von Braunstein mit HCl-Gas entsteht $(MnO_2) + 4\,HCl \longrightarrow MnCl_4 + 2\,H_2O$; $MnCl_4 \longrightarrow MnCl_2 + Cl_2$; vgl. Deaconverfahren der Chlordarstellung, existieren isolierbare Chlorokomplexe wie K_2MnCl_6 ($MnCl_6$-Oktaeder).

Cyanide (vgl. S. 2084). Mangan(III)-cyanid $Mn(CN)_3$ und Mangan(IV)-cyanid $Mn(CN)_4$ sind unbekannt. Rotes Hexacyanomanganat(III) $[Mn(CN)_6]^{3-}$ (oktaedrisch; z. B. isoliert als $K_3Mn(CN)_6$ oder $Cs_2LiMn(CN)_6$) bildet sich leicht beim Einleiten von Luft in eine Mn^{2+}- und CN^--haltige wässerige Lösung. Es hydrolysiert u. a. zu $[Mn_2O(CN)_{10}]^{6-}$ ($MnO(CN)_5$-Oktaeder

---

[5] Die d ⟶ d-Übergänge für high-spin-d^5-Komplexzentren sind unausweichlich mit einem Multiplizitätswechsel verbunden (führt zu starkem Übergangsverbot), d. h., außer dem nicht aufspaltbaren ^{6}S-Grundterm (liefert im Oktaederfeld den Spaltterm $^6A_{1g}$) existiert kein höherer Term der Multiplizität sechs. Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^{4}G-Term im oktaedrischen Feld hervorgehenden $^4T_{1g}$-, $^4T_{2g}$-, ^4E_g- und $^4A_{1g}$- sowie aus dem energiereicheren ^{4}D-Term hervorgehenden $^4T_{2g}$- und ^4E_g-Spalttermen ergeben sich dann folgende d ⟶ d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie:
Oktaeder: $^6A_{1g}(S) \longrightarrow {}^4T_{1g}(G); \longrightarrow {}^4T_{2g}(G); \longrightarrow {}^4E_g(G); \longrightarrow {}^4A_{1g}(G); \longrightarrow {}^4T_{2g}(D); \longrightarrow {}^4E_g(D)$.

mit gemeinsamem O-Atom; lineare MnOMn-Gruppierung) und bildet in Perchlorsäure das grüne Cyanid $Mn(CN)_3 \cdot n\,H_2O$, das entsprechend der Formulierung $Mn^{II}[Mn(CN)_6] \cdot n\,H_2O$ (Struktur analog Berliner-Blau; S. 1951) Hexacyanomanganat(IV) $[Mn(CN)_6]^{2-}$ enthält. Das gelbe u. a. als $(Ph_3P)_2N^+$-Salz isolierbare Ion (oktaedrisch; low-spin) bildet sich als solches durch Oxidation von $[Mn(CN)_6]^{3-}$ in Dimethylformamid mit NOCl; es hydrolysiert in Wasser rasch zu MnO_2.

Azide des Mangans mit Mn-Oxidationsstufen > II sind bisher unbekannt.

Chalkogenverbindungen

Sauerstoffverbindungen (Tab. 28.1 sowie S. 2088). Darstellung. Sowohl Mangan(III)- als auch Mangan(IV)-oxide werden technisch hergestellt. Beim Erhitzen von Braunstein MnO_2 an Luft auf über 550 °C entsteht Dimangantrioxid Mn_2O_3 (Mangansesquioxid) in seiner α-Form als braunes Pulver und geht – wie alle anderen Manganoxide – bei noch stärkerem Erhitzen auf über 900 °C in das rotbraune Trimangantetraoxid Mn_3O_4 (»Mangan(II,III)-oxid« $Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$) über, welches sich auch in der Natur als »Hausmannit« findet. Die schwarze γ-Form von Mangan(III)-oxid lässt sich durch Oxidation von frisch gefälltem $Mn(OH)_2$ an der Luft mit anschließender Dehydratisierung des gebildeten Hydrats $Mn_2O_3 \cdot x\,H_2O$ oberhalb 500 °C gewinnen. Als Dehydratisierungszwischenprodukt bildet sich bei 100 °C Manganhydroxidoxid MnO(OH) ($= Mn_2O_3 \cdot H_2O$), das in der Natur als »Manganit« vorkommt und als Bestandteil der Malerfarbe »Umbra« eine Rolle spielt. Bei 300–500 °C geht MnO(OH) an der Luft in Mn_5O_8 über (auch durch Erhitzen von Mn_3O_4 an Luft auf 250–550 °C erhältlich).

Die beständigste und wichtigste Mangan(IV)-Verbindung ist das Mangandioxid MnO_2. Es kommt natürlich in reiner Form als grauschwarzer »Pyrolusit« (β-MnO_2) vor, der auch eine wichtige Komponente der sogenannten »Braunsteine« darstellt, welche neben β-MnO_2 u. a. noch wasser- und kationenhaltige »Manganomelane« (»α-MnO_2«) sowie »Ramsdellite« (»γ-MnO_2«) enthalten. Die technische Darstellung von MnO_2 erfolgt, geordnet nach steigender Bedeutung (i) durch Nachbehandlung von Natur-Braunstein (Disproportionierung von thermisch aus MnO_2 erhaltenem Mn_2O_3 mit Schwefelsäure: $Mn_2O_3 + H_2SO_4 \longrightarrow MnO_2 + MnSO_4 + H_2O$ oder thermische Zersetzung des zunächst aus MnO_2 nach $MnO_2 + N_2O_4 \longrightarrow Mn(NO_3)_2$ mit nitrosen Gasen gebildeten Nitrats: $Mn(NO_3)_2 \longrightarrow MnO_2 + N_2O_4$, (ii) durch Oxidation von Mangan(II)-carbonat zunächst mit Luft ($\longrightarrow MnO_{1.85}$), dann mit Natriumchlorat in H_2SO_4, (iii) durch anodische Oxidation von Mangan(II)-sulfat in Wasser an Pb-, Ti- oder Graphit-Anoden bei 90–95 °C.

Strukturen. Die strukturellen Beziehungen zwischen Mn_3O_4 und γ-Mn_2O_3 entsprechen denen zwischen Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 (vgl. S. 1954): Dem Mangan(II,III)-oxid $Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$ kommt die normale Spinellstruktur zu (Mn^{2+} auf tetraedrischen Mn^{3+} auf doppelt so vielen »Jahn-Teller«-verzerrt-oktaedrischen Plätzen einer kubisch-dichtesten O^{2-}-Ionenpackung), dem Mangan(III)-oxid γ-Mn_2O_3 demgemäß eine hiervon abgeleitete Struktur (statistische Verteilung von $21\frac{1}{3}$ Mn^{3+}-Ionen auf jeweils 8 tetraedrische und 16 oktaedrische, im Falle von Mn_3O_4 mit Mn^{2+} und Mn^{3+} besetzte Lücken). α-Mn_2O_3 (unterhalb −230 °C ferromagnetisch) besitzt – wohl aus Gründen des beim oktaedrisch-koordinierten Mn^{3+}-Ion wirksamen Jahn-Teller-Effekts – nicht die normale Struktur mit regelmäßigen, sondern die C-Sesquioxid-Struktur mit verzerrten MO_6-Oktaedern (vgl. S. 2305; die Struktur lässt sich als kubisch-dichte Mn^{3+}-Ionenpackung mit O-Atomen in 3/4 der tetraedrischen Lücken beschreiben). Dem u. a. durch sorgfältig kontrollierten Zerfall von $Mn(NO_3)_2$ zugänglichen β-MnO_2 (Phasenbreite $MnO_{1.93-2.00}$; unterhalb −181 °C antiferromagnetisch) kommt die Rutilstruktur zu, wogegen die durch Fällen von Mn(IV) aus wässeriger Lösung und Entwässern der Niederschläge erhältlichen Formen des Mangan(IV)-oxids (Phasenbreite: $Mn_{1.93-2.00}$) offenere Strukturen aufweisen, deren Kanäle durch Wassermoleküle und zusätzlich durch Kationen besetzt sind (Mn(IV)-Niederschläge lassen sich nicht ohne geringen Sauerstoffverlust, d. h. ohne Bildung von Mn^{3+}- bzw. Mn^{2+}-Spuren

entwässern; in α-MnO_2 ist Mn^{II} zum Teil durch $Mn^{2+} + M^{2+}$ (M = 2 K, Ba, Pb, Zn) ersetzt). In $Mn_5O_8 = Mn^{II}_2Mn^{IV}_3O_8$ liegen dicht-gepackte O^{2-}-Schichten mit der Folge ··ABBAAB ·· vor. Mn(IV) besetzt hierbei $^3/_4$ der oktaedrischen Lücken zwischen A und B bzw. B und A, Mn^{2+} $\frac{1}{2}$ der trigonal-prismatischen Lücken zwischen A und A bzw. B und B.

Eigenschaften. Von konz. Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure usw. wird Mangansesquioxid Mn_2O_3 unter Bildung rotvioletter leicht hydrolysierender Mangan(III)-Salze gelöst:

$$Mn_2O_3 + 6\,H^+ + 9\,H_2O \rightleftharpoons 2\,[Mn(H_2O)_6]^{3+}$$

(granatrotes, oktaedrisches Hexaaqua-Ion; high-spin), die oxidierend wirken und gemäß

$$2\,Mn^{3+} + 2\,H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + MnO_2 + 4\,H^+$$

leicht in Mn(II)-Salze und Mn(IV)-oxid disproportionieren (stabiler sind Komplexe des dreiwertigen Mangans z. B. mit O-Donorliganden wie Oxalat, Acetylacetonat, Acetat (s. unten).

Unter den Salzen des dreiwertigen Mangans sei Mangan(III)-sulfat $Mn_2(SO_4)_3$ erwähnt, das mit Alkalimetallsulfiden Alaune ($M^IMn(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ bildet (besonders stabil $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$), die das granatrote Hexaaqua-Ion $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ enthalten. Das durch Oxidation von Mangan(II)-acetat mit Permanganat in heißem Eisessig entstehende dunkelrote, hydratisierte Mangan(III)-acetat hat nicht – wie früher angenommen – die Zusammensetzung $Mn(OAc)_3$, sondern $Mn_3O(OAc)_7$ (das O-Atom verknüpft in der Verbindung entsprechend der Formulierung $[Mn_3O(OAc)_6]^+OAc^-$ drei Mn-Atome, wobei die OAc-Gruppen paarweise je zwei Mn-Atome überbrücken). Wasserfreies $Mn(OAc)_3$ entsteht durch Einwirkung von Acetanhydrid auf hydratisiertes $Mn(NO_3)_3$.

Moosgrüne Hydroxomanganate(III) der Zusammensetzung $M^I_3Mn(OH)_6$ erhält man, wenn man Hydroxomanganate(II) mit starker Alkalilauge unter Luftzutritt erwärmt:

$$2\,Na_2Mn(OH)_4 + 2\,NaOH + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,Na_3Mn(OH)_6.$$

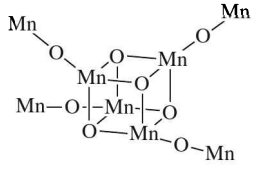
Durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Strontium- und Bariumsalzen entstehen die entsprechenden Strontium- und Bariumverbindungen.

Oberhalb 527 °C beginnt Mangandioxid MnO_2 merklich in Sauerstoff und das Oxid Mn_2O_3 zu dissoziieren, das seinerseits bei höheren Temperaturen unter O_2-Abgabe auf dem Wege über Mn_3O_4 in MnO übergeht (vgl. Darstellung); beim Erhitzen von Mn_3O_4 an Luft entsteht Mn_5O_8:

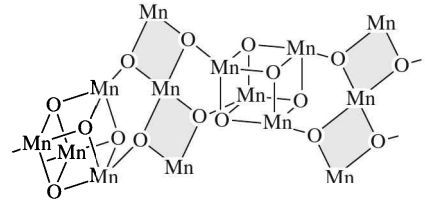
$$MnO_2 \xrightarrow[-\frac{1}{4}O_2]{>527\,^\circ C} \frac{1}{2}Mn_2O_3 \xrightarrow[-\frac{1}{12}O_2]{>900\,^\circ C} \frac{1}{3}Mn_3O_4 \xrightarrow[-\frac{1}{6}O_2]{>1172\,^\circ C} MnO;\quad \frac{1}{3}Mn_3O_4 \xrightarrow[+\frac{2}{15}O_2]{>250\,^\circ C} \frac{1}{5}Mn_5O_8.$$

Als amphoteres Oxid setzt sich MnO_2 sowohl mit Säuren als auch mit Basen um. Im ersteren Falle entstehen sehr unbeständige und daher meist nicht isolierbare Mangan(IV)-Salze (z. B. $2\,MnO_2 + 2\,H_2SO_4\,\{2\,MnO(SO)_4 + 2\,H_2O\} \longrightarrow 2\,MnSO_4 + O_2 + 2\,H_2O$), im letzteren Falle Manganate(IV) (»Manganite«), die sich von einer – für sich nicht existierenden – »Manganigen Säure« H_4MnO_4 bzw. H_2MnO_3 ableiten (z. B. $MnO_2 + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaMnO_3 + H_2O$).

Manganate(III,IV) vermögen – insbesondere in Anwesenheit von Donoren – zu kationischen, neutralen bzw. anionischen Isopolyoxosäuren zu kondensieren. So bilden sich aus $Mn(OAc)_2$ (OAc = Acetat) bei Einwirkung von $NBu_4^+MnO_4^-$ in Ethanol und Anwesenheit von Eisessig sowie Pyridin py bzw. Bipyridyl bippy die (reduzierbaren) Kationen $[Mn^{III}_3O(OAc)_6py_3]^+$ bzw. $[Mn^{IV}_4O_2(OAc)_7bipy_2]^+$ mit zentralem Mn_3O-Stern bzw. Mn_2O_4-Ring (jedes Mn ist in letzterem Falle über O mit einem exoständigem Mn-Atom verknüpft). Ein weiteres Beispiel bietet die Verbindung in Abb. 28.3a mit zentralem Mn_4O_4-Cubangerüst (jedes Mn-Atom ist über O mit einem exoständigen Mn-Atom verknüpft), die in Methanol bei Einwirkung von $NBu_4^+MnO_4^-$ und Eisessig in die Verbindung in Abb. 28.3b übergeht, in welcher sechs Mn_{14}-Einheiten des wiedergegebenen Typs zu einem Reifen verknüpft vorliegen (Durchmesser 4.2 nm, Hohlraum: 1.9 nm,



(a) In $[M^{III}_{12}O_{12}(OAc)_{66}(H_2O)_4]$



(b) In $[Mn^{III}_{84}O_{72}(OAc)_{78}(OH)_6(MeOH)_{12}(H_2O)_{42}]$

Abb. 28.3

Wulst: 1.2 nm; vgl. Isopolymolybdate, S. 1881). Die Reifen liegen übereinander, wobei die hierbei resultierenden Röhren parallel nebeneinander mit hexagonal-dichtester Packung angeordnet sind. Die Verbindung wirkt bei tiefen Temperaturen als so genannter single-molecule-magnet (SMM; Einzelmolekülmagnet).

Verwendung. Die Oxide Mn_nO_m des zwei- und dreiwertigen Mangans dienen als Ausgangsmaterial für die »Herstellung von Mangan« (aluminothermisches Verfahren), »Magnetwerkstoffen« (z. B. $Mn^{II}Fe_2O_4$ für Fernsehgeräte) und »Halbleitern«. MnO_2 (Jahresweltproduktion: mehrere hundert Kilotonnen) verwendet man zudem als »Depolarisator« in Trockenbatterien (insbesondere Zink-Mangan-Batterien von Leclanché, S. 1752), als »Farbmittel« für Ziegel (rot über braun bis grau), als »Oxidationsmittel« (z. B. Gewinnung von Hydrochinon aus Anilin, Herstellung von Polysulfidkautschuken), als »Katalysator« zur Sauerstoffübertragung, zur Herstellung von »Mangan(II)-Salzen« wie $MnSO_4$ (s. oben) und als »Glasmacherseife« (Entfärbung von eisenhaltigem, grünen Glas). Die Wirkung als Glasmacherseife beruht darauf, dass MnO_2 mit Glas ein violettes Silicat des dreiwertigen Mangans bildet (Absorption im Grünlichgelb), das die Komplementärfarbe zum Grün von Eisen(II)-silicat (Absorption im Violettrot) darstellt, sodass dem durch das Glas hindurchgehenden Licht zwei Komplementärfarben fehlen, was ein Farblos ergibt. Im Laufe der Zeit werden die mit MnO_2 entfärbten Gläser infolge Oxidation des grünlichen Eisen(II)-silicats zu schwachgelblichem Eisen(III)-silicat, dessen Farbe sich nicht mehr mit der violetten Farbe des Mangan(III)-silicats auslöscht, violett. Man sieht solches schwachviolettes Glas gelegentlich in den Fensterrahmen sehr alter Häuser.

Sonstige Chalkogenverbindungen. Mangansulfide, -selenide und -telluride mit Mn-Oxidationsstufen >II sind unbekannt. Es existieren aber Halogenid- und Oxidchalkogenide des drei- und vierwertigen Mangans wie z. B. $Mn^{III}SBr$, $Mn^{III}SI$, $Mn^{III}SeCl$, $Mn^{IV}SCl_2$, $Mn^{IV}SeBr_2$ (?), $Mn^{IV}OS$.

Mangan(III)- und Mangan(IV)-Komplexe

Die Mangan(III)-Verbindungen enthalten vielfach oktaedrisch-koordiniertes Mangan und stellen wie die Mangan(II)-Verbindungen meistens high-spin-Komplexe dar (4 ungepaarte Elektronen mit einem magnetischen Moment von ca. 4.9 BM), welche entsprechend der Chrom(II)-Komplexe (4 ungepaarte Elektronen) zu Jahn-Teller-Verzerrungen neigen (z. B. MnF_3, Mn_3O_4, Mn_2O_3, $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$, $[Mn(acac)_3]$; eine Ausnahme bildet das Kation $[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ im Alaun $CsMn(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, dessen MnO_6-Oktaeder nicht merklich verzerrt ist). Ein Beispiel eines low-spin-Komplexes ist das Ion $[Mn(CN)_6]^{3-}$. Bezüglich der Peroxokomplexe vgl. S. 2093.

Während eine große Anzahl von Mn(III)-Komplexen bekannt sind, existieren nur verhältnismäßig wenige Mangan(IV)-Komplexe und praktisch keine Komplexe mit Mangan der Wertigkeit > 4. Als Beispiele seien etwa die Komplexe K_2MnX_6 (X = F, Cl, CN, IO_3) genannt. Bezüglich der Nitridomanganate (III) und (IV) vgl. S. 1904.

1.2.3 Mangan(V)-, (VI)-, (VII)-Verbindungen (d^2, d^1, d^0)

Im fünf-, sechs- und siebenwertigen Zustand bildet Mangan[4] nur Manganate MnO_4^{n-} ($n = 3, 2, 1$), ein Manganoxid Mn_2O_7 sowie Manganhalogenidoxide $MnOCl_3$, MnO_2Cl_2, MnO_3F, MnO_3Cl und einige Derivate (z. B. $Mn(NtBu)_3Cl$) (vgl. Tab. 28.1), ferner ein Nitridomanganat(V) Li_7MnN_4 und ein Imidomanganat(VI) $M^I_2Mn(NtBu)_4$. In jedem Falle ist Mangan tetraedrisch von Sauerstoff (bzw. Sauerstoff und Halogen) koordiniert (MnO-Abstand in MnO_4^{2-}: 1.659, in MnO_4^-: 1.629 Å), in MnN_4^{7-}: 1.82 Å). Aus der Gruppe von Mn(V,VI,VII)-Komplexen sei auf den Nitridokomplex $(Sal')_2Mn^V{\equiv}N$ mit einer MnN-Dreifachbindung verwiesen (Sal' = Iminosalicylatderivat, vgl. S. 1557).

Manganate. Darstellung. Beim Eintragen von Braunstein MnO_2 und Natriumoxid Na_2O in eine Natriumnitrit-Schmelze $NaNO_2$ wird MnO_2 zu blauem, paramagnetischem Manganat(V) MnO_4^{3-} (»Hypomanganat«) in Form von »Natriumhypomanganat« Na_3MnO_4 mit fünfwertigem Mangan oxidiert:

$$2\,\overset{+IV}{Mn}O_2 + 3\,Na_2O \xrightarrow{+\,O} 2\,Na_3\overset{+V}{Mn}O_4.$$

Auch durch Reduktion von Manganat(VII) oder Manganat(VI) (s. unten) in 25–30 %-iger Natronlauge mit Na_2SO_3 bei 0 °C kann Natriumhypomanganat gewonnen werden (vgl. Potentialdiagramm, S. 1902).

Die in wässriger NaOH schwer-, in wässriger KOH leichtlösliche Verbindung kristallisiert aus konzentrierter Natronlauge als NaOH-haltiges Decahydrat $Na_3MnO_4 \cdot 10\,H_2O \cdot 0.25\,NaOH$ in Form hellblauer Prismen aus und bildet mit Na_3PO_4, Na_3AsO_4 und Na_3VO_4 Mischkristalle. »Erdalkalihypomanganate« $M^{II}_3(MnO_4)_2$ lassen sich in erdalkalischer Lösung durch vorsichtige Reduktion von Kaliumpermanganat (s. unten) mit Alkohol oder durch Oxidation von Erdalkalimanganiten (s. oben) mit Luftsauerstoff gewinnen. Bezüglich eines Nitridomanganats(V) vgl. S. 1904.

Das tiefgrüne, paramagnetische Manganat(VI) MnO_4^{2-} (»Manganat«) wird technisch als Zwischenprodukt der Kaliumpermanganatgewinnung (s. unten) durch Erhitzen von Braunstein und Ätzkali an der Luft und Behandeln des Produkts mit Wasser oder – besser – durch Erhitzen von MnO_2 in konz. KOH unter Luftzutritt bei 200–260 °C in Form einer grünen Lösung von »Kaliummanganat« K_2MnO_4 erhalten:

$$MnO_2 + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,KOH \longrightarrow K_2MnO_4 + H_2O.$$

Zur Darstellung im Laboratorium fügt man dem Schmelzgemisch zweckmäßigerweise ein geeignetes Oxidationsmittel wie Salpeter oder Kaliumchlorat zu (die Grünfärbung dieser »Oxidationsschmelze« ist ein empfindlicher »Nachweis auf Manganverbindungen«). Bei Verdunsten der wässrigen Lösungen im Vakuum kristallisiert K_2MnO_4 in Form dunkelgrüner, metallglänzender, rhombischer Kristalle aus, welche mit K_2SO_4 oder K_2CrO_4 isomorph sind.

Will man die durch Oxidationsschmelze aus Braunstein gewonnenen grünen K_2MnO_4-Lösungen quantitativ in Lösungen des violetten, diamagnetischen Manganats(VII) MnO_4^- (»Permanganat«) überführen, so muss man ein Oxidationsmittel zugeben:

$$MnO_4^{2-} \longrightarrow MnO_4^- + e^-.$$

Früher benutzte man Chlor ($Cl_2 + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-$) oder Ozon ($O_3 + 2\,H^+ + 2\,e^- \longrightarrow O_2 + H_2O$; Sauerstoff vermag MnO_4^{2-} nicht in MnO_4^- überzuführen; vgl. Potentialdiagramme; S. 1902). Heute erfolgt die Oxidation in der Technik ausschließlich durch anodische Oxidation an Nickel- oder Monel-Elektroden in ca. 15%-iger KOH. Im Zuge der Elektrolyse kristallisiert hierbei »Kaliumpermanganat« $KMnO_4$ in Form tiefpurpurfarbener, metallisch glänzender, in Wasser mit violetter Farbe löslicher Prismen aus, welche mit $KClO_4$ isomorph sind. Das an der Kathode

(Stahl) gleichzeitig gebildete Ätzkali ($2\,H_2O + 2\,e^- \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$) wird durch Eindampfen der Lösungen isoliert und dient zu neuem Aufschluss von Braunstein. Auch Mangan(II)-Salze lassen sich (z. B. im Laboratorium) in Permanganat überführen, wenn man sie mit konz. Salpetersäure und Bleidioxid kocht; wegen der intensiven Violettfärbung ist dies eine »empfindliche Reaktion auf Manganverbindungen«.

Eigenschaften. Hypomanganat MnO_4^{3-}, von dem auch ein Nitridoderivat MnN_4^{7-} bekannt ist (S. 1904), steht mit der vier- und sechswertigen Stufe des Mangans im »Disproportionierungs-Gleichgewicht«:

$$2\,\overset{+V}{Mn}O_4^{3-} \rightleftharpoons \overset{+VI}{Mn}O_4^{2-} + \overset{+IV}{Mn}O_4^{4-} \quad (\xrightarrow{+\,2\,H_2O} MnO_2 + 4\,OH^-).$$

Dieses liegt in stark alkalischer Lösung auf der linken Seite und verschiebt sich beim Verdünnen, schwachem Ansäuren oder Erhitzen nach rechts, sodass die blaue Farbe der Hypomanganat-Lösung unter gleichzeitiger Ausscheidung von Braunstein in die grüne Farbe des Manganats MnO_4^{2-} umschlägt (vgl. Potentialdiagramme, S. 1902).

In analoger Weise schlägt die grüne Farbe des Manganats MnO_4^{2-}, von dem auch ein Imidoderivat $[Mn(N\mathit{t}Bu)_4]^{2-}$ bekannt ist, in die violette Farbe des Permanganats MnO_4^- um, wenn man MnO_4^{2-}-Lösungen ansäuert (»mineralisches Chamäleon«):

$$3\,\overset{+VI}{Mn}O_4^{2-} \rightleftharpoons 2\,\overset{+VII}{Mn}O_4^- + \overset{+IV}{Mn}O_4^{4-} \quad (\xrightarrow{+\,2\,H_2O} MnO_2 + 4\,OH^-).$$

In alkalischer Lösung bleibt die Disproportionierung aus (vgl. Potentialdiagramme, S. 1902), weil das wiedergegebene Gleichgewicht dann auf der linken Seite liegt. Daher sind Manganate in Natrium- oder Kalilauge unzersetzt löslich.

Das Permanganat-Ion MnO_4^- stellt – auch in verdünnter Lösung – ein sehr starkes »Oxidationsmittel« dar (wesentlich stärker als $KClO_4$) und geht bei Oxidationsreaktionen in stark alkalischer Lösung in Manganat MnO_4^{2-}, in weniger alkalischer Lösung in Braunstein MnO_2 und in saurer Lösung bei sehr hoher/nicht zu hoher MnO_4^--Konzentration in Braunstein MnO_2/Mangan(II)-Salze Mn^{2+} über (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1902); die Braunfärbung der Finger bei Berührung mit einer Permanganatlösung beruht auf einer Reduktion des Permanganats durch die organische Substanz der Haut zu Braunstein; sie kann durch Schweflige Säure leicht wieder beseitigt werden (schematisch: $MnO_2 + SO_2 \longrightarrow MnSO_4$):

$$MnO^- \quad + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-} \qquad (pH = 14 : E^\circ = +0.564\,V),$$

$$MnO_4^- + 4\,H^+ \quad + 3\,e^- \rightleftharpoons MnO_2 \quad + 2\,H_2O \quad (pH = 14 : E^\circ = +0.588\,V),$$

$$MnO_4^- + 8\,H^+ \quad + 5\,e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} \quad + 4\,H_2O \quad (pH = 0 : E^\circ = +1.51\,V).$$

Da bei Oxidationsreaktionen in saurer Lösung (28.3) die intensiv violette Farbe des Permanganats durch die sehr schwache Farbe des Mn^{2+}-Ions ersetzt wird, kann man mit Permanganat in saurer Lösung ohne Indikator titrieren (»Manganometrie«) und auf diese Weise Eisen(II)-sulfat ($Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$), Oxalsäure ($C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2\,CO_2 + 2\,e^-$), Salpetrige Säure ($HNO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + 2\,H^+ + 2\,e^-$), Schweflige Säuren ($H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2\,H^+ + 2\,e^-$) oder Wasserstoffperoxid ($H_2O_2 \longrightarrow O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$) manganometrisch bestimmen (wegen des langsamen Zerfalls von MnO_4^- in MnO_2 und O_2 an Licht sollten MnO_4^--Normallösungen in dunklen Flaschen aufbewahrt werden). Seltener führt man Titrationen mit Permanganat in neutraler Lösung (28.2) oder gar stark alkalischer Lösung (28.1) durch.

Wie aus Vorstehendem hervorgeht, kann das Tetraoxomanganat-Ion in verschiedenen Oxidationsstufen als Permanganat, Manganat, Hypomanganat und Manganit auftreten:

$\overset{+VII}{Mn}O_4^-$	$\overset{+VI}{Mn}O_4^{2-}$	$\overset{+V}{Mn}O_4^{3-}$	$\overset{+IV}{Mn}O_4^{4-}$
violett	grün	blau	braun

Sehr schön lassen sich diese verschiedenen Wertigkeitsstufen des Mangans hintereinander beobachten, wenn man Kaliumpermanganat mit Perborat (S. 1294) reduziert. Innerhalb von 1–2 Minuten werden dann die Farbtöne rotviolett – tiefgrün – himmelblau – braungelb durchlaufen. Bei Verwendung geeigneter Redoxsysteme lässt sich Mn(VII) selektiv zu Mn(VI), Mn(V) oder Mn(IV) reduzieren und Mn(IV) umgekehrt selektiv zu Mn(V), Mn(VI) oder Mn(VII) oxidieren (vgl. die Potentiale auf S. 1902). So geht etwa MnO_2 – wie oben erwähnt – beim Verschmelzen mit $NaNO_2$ und Na_2O in Mn(V), beim Verschmelzen mit $NaNO_3$ und NaOH in Mn(VI) und beim Kochen mit konz. HNO_3 und PbO_2 in Mn(VII) über.

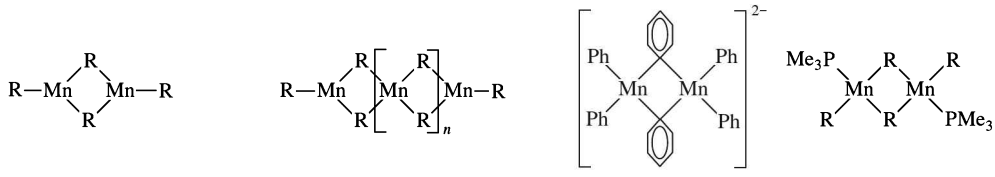
Die – zum Unterschied von H_3PO_4, H_2SO_4 und $HClO_4$ in freiem Zustande nicht isolierbaren – »Säuren« H_3MnO_4 (»Hypomangansäure«), H_2MnO_4 (»Mangansäure«) und $HMnO_4$ (»Permangansäure«) wirken sehr schwach bis stark sauer (pK_S für $HMnO_4$ −2.25). Demgemäß sind die Hypomanganate und Manganate in wässeriger Lösung weitgehend hydrolysiert, während die Permanganate neutrale Reaktionen zeigen. Bei tiefer Temperatur ist die violette »Heteropolysäure« $(H_2O)_2[Mn^{II}(Mn^{VII}O_4)_6] \cdot 11\,H_2O$ erhältlich.

Oxide (vgl. Tab. 28.1, sowie S. 2088). Anhydride der Hypomangan- bzw. Mangansäure sind unbekannt. Das Anhydrid der Permangansäure, das Dimanganheptaoxid Mn_2O_7 lässt sich durch vorsichtige Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf trockenes, gepulvertes Permanganat auch bei Raumtemperatur in freiem Zustande gewinnen: $2\,MnO_4^- + 2\,H^+ \longrightarrow Mn_2O_7 + H_2O$. Es stellt ein flüchtiges, in der Aufsicht grün-metallisch glänzendes, in der Durchsicht dunkelrotes Öl von eigenartigem Geruch dar (Smp. 5.9 °C; $d = 2.396\,g\,cm^{-3}$), das molekular aufgebaut ist (MnO_4-Tetraeder mit gemeinsamer Ecke; MnO-Abstände 1.585/1.77 Å; MnOMn-Winkel 120.7°), das unterhalb −10 °C im Vakuum sublimiert werden kann und in CCl_4 löslich ist. Beim Erwärmen zersetzt sich das Oxid ab −10 °C langsam, ab 95 °C explosionsartig gemäß $2\,Mn_2O_7 \longrightarrow 4\,MnO_2 + 3\,O_2$. Mit überschüssigem Wasser bildet es eine Lösung von »Permanganat« MnO_4^- und mit der starken Säure H_2SO_4 »Permanganyl-hydrogensulfat« $MnO_3(HSO_4)$ (auch direkt aus $KMnO_4$ und H_2SO_4 zugänglich), das formal ein mit CrO_3 isoelelektronisches, grünes Trioxomangan-Ion MnO_3^+ enthält.

1.2.4 Organische Verbindungen des Mangans

Mangan bildet in den Oxidationsstufen −III bis +VII Verbindungen mit MnC-Bindungen, wobei diese vielfach nur donorstabilisiert zugänglich sind oder nicht ausschließlich MnC-Bindungen enthalten. Unter den Methylverbindungen $MnMe_n$ lässt sich $MnMe_2$ isolieren; darüber hinaus existieren die Anionen $[Mn^{II}Me_4]^{2-}$, $[Mn^{III}Me_4]^-$, $[Mn^{III}Me_5]^{2-}$, $[Mn^{IV}Me_6]^{2-}$.

Mangan(II)-organyle. Gemäß $MnX_2 + 2\,RMgBr \longrightarrow MnR_2 + 2\,MgBrX$ lassen sich aus Mangandihalogeniden MnX_2 (X = Cl, Br, I) und Grignard-Verbindungen luft- und hydrolyseempfindliche, mono-, oligo- und polymere blassgelbe Mangandiorganyle MnR_2 (R z. B. Me, Et, Pr, Bu, *i*Pr, *t*Bu, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3, Ph) gewinnen, die – falls möglich – leicht unter β-Eliminierung in MnH-haltige Spezies thermolysieren und nur bei Vorliegen sperriger Reste R stabiler sind (in den oligo-/polymeren Diorganylen liegen wie in Al_2R_6 MRM-Brücken vor). Als Beispiele seien genannt: monomeres »Bis(trisyl)«- und »Bis(disyl)mangan« $[Mn\{C(SiMe_3)_3\}_2]$ und $[Mn\{CH(SiMe_3)_2\}_2]$ (lineare CMnC-Gruppierung; auch oligo- und polymere Mangandiorganyle liegen in der Gasphase monomer vor, sofern sie unzersetzt verdampft werden können), bis 80 °C stabiles dimeres »Bis(2,2,2-dimethylphenyl)mangan« $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$, trimeres »Dimesitylmangan« $[Mn(2,4,6\text{-}C_6H_2Me_3)_2]_3 = [MnMes_3]_3$ (Abb. 28.4b), tetrameres »Bis(neopentylmangan)« $[Mn(CH_2CMe_3)_2]_4 = [MnNp_2]_4$ (b), polymeres, bei 150 °C im Vakuum sublimierendes »Bis(monosyl)mangan« $[Mn(CH_2SiMe_3)_2]_x = [MnMsi_2]_x$ (Abb. 28.4b). Die Monomeren weisen high-spin-Mn(II)-Zentren auf ($\mu_{mag.}$ ca. 5.5 BM), die Polymeren antiferromagnetisch gekoppelte Mn(II)-Zentren ($\mu_{mag.}$ ca. 2.4 BM).



$[Mn^{II}(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$ (a) $[Mn^{II}Mes]_3$, $(Mn^{II}Np_2]_4$, $[Mn^{II}Msi_2]_x$ (b) $[Mn^{II}_2Ph_6]^{2-}$ (c) $[R_2Mn^{II}PMe_3]_2$ (d)

Abb. 28.4

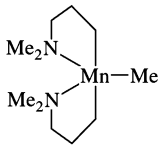
Als weiteres Mn(II)-organyl sei polymeres bei 100–130 °C im Vakuum sublimierbares braunes Dicyclopentadienylmangan $MnCp_2$ (Smp. 172 °C, Halbsandwich mit η^5-CpMn-Einheiten, verbrückt über η^2-gebundene C_5H_5-Reste; aus NaCp und $MnCl_2$ gewinnbar) genannt. Das Mn-Zentrum von $MnCp_2$ weist offensichtlich 5 ungepaarte Elektronen in fester Phase (antiferromagnetisch; Néel-Temperatur 134 °C), aber nur 1 ungepaartes Elektron in verdünnter Lösung auf, d. h. selbst der starke Ligand Cp^- kann in festem Zustand gerade noch keinen low-spin-Mn(II)-Zustand erzeugen. $MnCp^*_2$ mit dem noch stärkeren Liganden $Cp^{*-} = C_5Me_5$ (Sandwich mit zwei η^5-gebundenen Cp^*-Resten) enthält in fester Phase low-spin-Mn(II)-Zentren.

Eine Depolymerisation und Stabilisierung der Diorganyle MnR_2 ist durch Donoraddition unter Bildung von Organomanganaten $R_2Mn(D)_n$ (D = R^-, Neutraldonor; $n = 1, 2$) möglich. Als Beispiele seien genannt: $[MnMes_3]^-$ mit trigonal-planar koordiniertem Mn(II), des weiteren $[MnMe_4]^{2-}$, $[MnPh_3]_2^{2-}$ (Abb. 28.4c), $[R_2Mn(PMe_3)_2]_2 \rightleftharpoons [R_2Mn(PMe_3)_2]_2$ (Abb. 28.4d) + 2 PMe_3 (R = CH_2CMe_2Ph) mit jeweils tetraedrisch koordiniertem Mn(II) und schließlich $[Me_2Mn(diphos)_2]$ (diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$) mit oktaedrisch koordiniertem Mn(II) (Me-Gruppen in *trans*-Stellung).

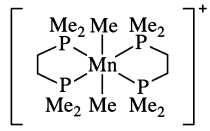
Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit MnC-Bindungen sind $[Mn^I(CO)_6]^+$, $(Mn^I(C_6H_6)(C_6Me_6)]^+$ (η^6-gebundenen Arenreste), $[Mn^0{}_2(CO)_{10}]$, $[Mn^{-I}(CO)_5]^-$, $[Mn^{-III}(CO)_4]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Mangan(III)-organyle vom Typ MnR_3 neigen zum Zerfall in Mn(II)-organyle MnR_2 (Abspaltung von R) oder zur Disproportion in Mn(II)- und Mn(IV)-organyle. Durch Addition von Donoren lassen sie sich in Form von Organomanganaten(III) stabilisieren. So gewinnt man die high-spin Anionen $[MnMe_4]^-$ mit quadratisch-planarem sowie $[MnMe_5]^{2-}$ mit quadratisch-pyramidalem Mn(III) (Gegenion jeweils $Li(tmeda)_2^+$) durch Reaktion von $Mn(acac)_3$ mit LiMe in Et_2O, durch Luftoxidation von $[Mn^{II}Me_4]^{2-}$ in Gegenwart von LiMe bzw. durch Reduktion von $[Mn^{IV}Me_6]^{2-}$ in Et_2O oder Toluol. Anders als $[TcMe_4]^-$ oder $[ReMe_4]^-$ weist $[MnMe_4]^-$ keine Neigung zur Dimerisierung unter Ausbildung einer MM-Vierfachbindung auf (vgl. S. 1928). Als Beispiel für ein donorstabilisiertes Mangantriorganyl MnR_3 sei die gelbe trigonal-bipyramidal gebaute Verbindung $MnMe(CH_2CH_2CH_2NMe_2)_2$ (Abb. 28.5e) genannt (Me- und NMe_2-Gruppen äquatorial), als Beispiel für eine Verbindung mit kationischem Diorganylmanganyl R_2Mn^+ das rote, aus $Mn(acac)_3$ in Gegenwart von Al_2Me_6 und $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ gewinnbare Salz $[Me_2Mn(diphos)_2]^+AlMe_4^-$ (Abb. 28.5f) mit oktaedrisch koordiniertem Mn(III) genannt (Me-Gruppen in *trans*-Stellung).

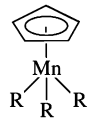
Mangan(IV)-organyle. Anders als Mangantriorganyle lassen sich Mangantetraorganyle MnR_4 auch donorfrei als monomere, grüne, thermolabile Verbindungen mit tetraedrisch koordiniertem Mn(IV) u. a. durch Reaktion von $Mn(acac)_3$ mit LiR unter Disproportionierung intermediär gebildeter Triorganyle in Di- und Tetraorganyle gewinnen, z. B.: »Tetrakis(2,2,2-dimethylphenyl)mangan« $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_4]$, »Tetrakis(neopentyl)mangan« $[Mn(CH_2CMe_3)_4]$, »Tetrakis(monosyl)mangan« $[Mn(CH_2SiMe_3)_4]$, »Tetrakis(1-norbornyl)mangan« $Mn(C_7H_{11})_4$. Weitere Beispiele bieten die aus Manganocen $MnCp_2$ und Cadmiumdiorganylen synthetisierbaren orangefarbenen »Cyclopentadienyltrialkylmangan«-Verbindungen $CpMnR_3$ (Abb. 28.5g) mit R =



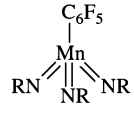
(e) $[MeMn^{III}(C_3H_6NMe_2)_2]$



(f) $[Me_2Mn^{III}(diphos)_2]^+$



(g) $[CpMn^{IV}R_3]$



(h) $[C_6F_5Mn^{VII}(NtBu)_3]$

Abb. 28.5

Me, Et, Pr, Bu, *i*Bu. »Tetramethylmangan« $MnMe_4$ liegt dem Organomanganat(IV) $[MnMe_6]^{2-}$ (oktaedrisch) zugrunde. Es bildet sich durch Reaktion des aus $Mn(acac)_3$ und LiMe/PMe_3 zugänglichen Phosphanaddukts $Me_4Mn(PMe_3)_2$ (PMe_3-Gruppen *cis*-ständig) mit LiMe.

Beispiele für höherwertige Verbindungen mit MnC-Bindung sind »Cyclopentadienyl-Mangandioxid« $CpMn^{V}O_2$ sowie das grünbraune »Pentafluormangantriimid« $C_6F_5Mn(NtBu)_3$ (Abb. 28.5h), das aus dem Imidoderivat $Mn^{VII}(NtBu)_3Cl$ von MnO_3Cl und AgC_6F_5 zugänglich ist.

2 Das Technetium und Rhenium

i **Geschichtliches.** Im Jahre 1925 hatten Walther Noddack und Ida Tacke (später Frau Noddack) auf der Suche nach den – bereits früher vorausgesagten – Elementen 43 und 75 in Anreicherungsfraktionen von aufgearbeitetem Columbit (Fe, Mn) $[NbO_3]_2$ und Tantalit (Fe, Mn) $[TaO_3]_2$ röntgenstrukturanalytisch nachweisbare Mengen der beiden Elemente erhalten und ihnen nach ihren Heimatländern (Masurenland und Rheinland) die Namen »Masurium« (Ma) und »Rhenium« (Re) gegeben. Im Einklang mit der Mattauchschen Isobarenregel (S. 93) gelang es allerdings nicht, das natürliche Vorkommen von Masurium präparativ zu stützen. Das Element 43 (»Eka-Mangan«) wurde dann im Jahre 1937 von den italienischen Forschern C. Perrier und E. Segré als Reaktionsprodukt der Bestrahlung von Molybdän mit Deuteronen entdeckt und erhielt 1947 auf Vorschlag der Entdecker den Namen Technetium (Tc), da es nur künstlich darstellbar ist (von griech. technetos = künstlich). Die Entdeckung des Rheniums ließ sich andererseits bestätigen. Bei der Anreichung und Isolierung des Elements aus einer Gadolinit-Probe im Jahre 1926 diente W. Noddack, I. Tacke und O. Berg die röntgenspektroskopische Methode als wertvolles Hilfsmittel.

i **Physiologisches.** Technetium ist als radioaktives Element mehr oder weniger giftig für Organismen. Rhenium stellt ein für lebende Organismen nicht essentielles Element dar und zählt bisher zu den arbeitshygienisch unbedenklichen Stoffen.

2.1 Die Elemente Technetium und Rhenium

Vorkommen

Das Technetium kommt in der Natur praktisch nicht vor. Es finden sich allenfalls Spuren als kurzlebige Produkte des Spontanzerfalls von Uran (in den Sternen ließ sich Tc als Bestandteil nachweisen). Das Rhenium ist in der Natur so häufig wie Rh und Ru, kommt aber stets nur verstreut in sehr geringer Konzentration (< 0.001 %) und ausschließlich gebunden vor. Verhältnismäßig rheniumreich sind Molybdänerze wie der Molybdänglanz MoS_2 (S. 1888). Andere rheniumhaltige Mineralien sind »Columbit« $(Fe,Mn)[NbO_3]_2$, »Gadolinit« (»Ytterbit«) $Y_2(Fe^{II},Mn^{II})Be_2O_2[SiO_4]_2$ und Alvit $ZrSiO_4$. Das einzige Rheniummineral, gefunden am Kudriavy-Vulkan auf der Insel Iturup (Kurilen, Russland), stellt »Rhenit« (oder »Iturupit«?) Re_2S_{3-4} dar.

Isotope (vgl. Anh. III). In der Natur treten Nuklide des Technetiums praktisch nicht auf (s. oben). Unter den künstlich gewonnenen Nukliden verwendet man das Nuklid $^{99}_{43}Tc$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 2.12 \cdot 10^5$ Jahre) für NMR-Untersuchungen, das metastabile Nuklid $^{99}_{43}Tc$ (γ-Strahler; $\tau_{½} = 6.049$ Stunden) als Tracer und in der Medizin. Natürliches Rhenium besteht aus den Isotopen $^{185}_{75}Re$ (37.40 %; für NMR) und $^{187}_{75}Re$ (62.60 %; β^--Strahler; $\tau_{½} = 4.3 \cdot 10^{10}$ Jahre; für NMR in der Medizin). Die künstlich erzeugten Nuklide $^{186}_{75}Re$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 88.9$ Stunden) und $^{188}_{75}Re$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 16.7$ Stunden) dienen als Tracer.

Darstellung

Das Rhenium reichert sich beim Rösten von Molybdänsulfiderzen (s. dort) in Form von Re_2O_7 in der Flugasche an und wird daraus nach Überführung in NH_4ReO_4 durch Reduktion mit H_2 bei höheren Temperaturen gewonnen.

Die längstlebigen Isotope des Technetiums sind $^{97}_{43}Tc$ ($\tau_{½} = 2.6 \cdot 10^6$ Jahre), $^{98}_{43}Tc$ ($\tau_{½} = 4.2 \cdot 10^6$ Jahre) und $^{99}_{43}Tc$ ($\tau_{½} = 2.12 \cdot 10^5$ Jahre). Unter ihnen lässt sich das besonders wichtige Nuklid $^{99}_{43}Tc$ industriell als Spaltprodukt des Urans $^{235}_{92}U$ in Kernreaktoren mit über 6 %-iger Spaltungsausbeute gewinnen (Uraneaktoren mit einer Leistung von 100 MW ($\sim 100\,000\,kJ\,s^{-1}$) produzieren täglich etwa 4 g $^{99}_{43}Tc$). Zu seiner Isolierung extrahiert man die durch Oxidation erhaltenen, einige Jahre gelagerten (Abbau hochradioaktiver Spezies), von U und Pu befreiten wässrigen Pertechnat-Lösungen mit Methylpyridinen, wobei TcO_4^- in die organische Phase übergeht, aus der sich die Methylpyridine durch Wasserdampfdestillation abtrennen lassen (eine Isolierung von TcO_4^--Salzen gelingt außer durch Lösungsmittelextraktionen auch durch Ionenaustausch). Das Metall selbst kann dann durch Reduktion von NH_4TcO_4 oder – daraus darstellbarem – Tc_2S_7 mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen gewonnen werden. Möglich ist ferner die Abscheidung von Tc aus TcO_4^--Lösungen durch kathodische Reduktion oder durch Zink. $^{99}_{43}Tc$, das sich wegen seiner langen Halbwertszeit wie ein gewöhnliches stabiles Element handhaben lässt, ist käuflich.

Man kennt bis heute bereits 21 künstliche Tc-Nuklide, deren Massenzahlen von 90 bis 110 (je 2 Kernisomere der Massenzahlen 90, 91, 93, 94, 95, 96, 97, 99 und 102) und deren Halbwertszeiten von 0.83 Sekunden bis zu $4.2 \cdot 10^6$ Jahren variieren. Einige von ihnen seien im folgenden angeführt (^{m}Tc = metastabiles Kernisomeres; K = Elektroneneinfang):

$$^{93m}_{43}Tc \xrightarrow[43.5\,m]{\gamma} {}^{93}_{43}Tc \qquad ^{95}_{43}Tc \xrightarrow[20\,h]{K} {}^{95}_{42}Mo \qquad ^{98}_{43}Tc \xrightarrow[4.2 \cdot 10^{10}\,a]{\beta} {}^{98}_{44}Ru$$

$$^{93}_{43}Tc \xrightarrow[2.75\,h]{\beta^+} {}^{93}_{42}Mo \qquad ^{96m}_{43}Tc \xrightarrow[52\,m]{\gamma} {}^{96}_{43}Tc \qquad ^{99m}_{43}Tc \xrightarrow[6.01\,h]{\gamma} {}^{99}_{43}Tc$$

$$^{94m}_{43}Tc \xrightarrow[52\,m]{\beta^+} {}^{94}_{42}Mo \qquad ^{96}_{43}Tc \xrightarrow[4.28\,d]{K} {}^{96}_{42}Mo \qquad ^{99}_{43}Tc \xrightarrow[2.13 \cdot 10^5\,a]{\beta^-} {}^{99}_{44}Ru$$

$$^{94}_{43}Tc \xrightarrow[4.88\,h]{K} {}^{94}_{42}Mo \qquad ^{97m}_{43}Tc \xrightarrow[90\,h]{\gamma} {}^{97}_{43}Tc \qquad ^{100}_{43}Tc \xrightarrow[15.8\,s]{\beta^-} {}^{100}_{44}Ru$$

$$^{95m}_{43}Tc \xrightarrow[61\,d]{K} {}^{95}_{42}Mo \qquad ^{97}_{43}Tc \xrightarrow[2.6 \cdot 10^{10}\,a]{\beta} {}^{97}_{42}Mo \qquad ^{101}_{43}Tc \xrightarrow[14\,m]{\beta^-} {}^{101}_{44}Ru$$

Sie lassen sich hauptsächlich durch Einwirkung von Neutronen, Protonen, Deuteronen oder α-Teilchen auf das Nachbarelement Molybdän ($_{42}$Mo) sowie durch die Urankernspaltung (S. 2279f) gewinnen und gehen beim radioaktiven Zerfall entweder (niedere Massenzahlen) unter β^+-Strahlung (bzw. *K*-Einfang; S. 2268) in Molybdän ($_{42}$Mo) oder (höhere Massenzahlen) unter β^--Strahlung in Ruthenium ($_{44}$Ru) über.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente Technetium und Rhenium (hexagonal-dichteste Metallatompackungen) stellen weißglänzende, harte, luftbeständige, im Aussehen dem Palladium und Platin ähnelnde Metalle von hohen Dichten (11.49 bzw. 21.03 g cm^{-3}) und hohen Schmelzpunkten (2172 bzw. 3180 °C)

sowie Siedepunkten dar (4700 bzw. 5870 °C). Rhenium besitzt unter den Metallen den zweithöchsten Schmelzpunkt nach Wolfram.

Chemische Eigenschaften

Technetium und Rhenium sind weniger reaktionsfähig als Mangan und in kompakter Form gegen Luft stabil. In Sauerstoff verbrennen beide Metalle aber oberhalb 400° zu den flüchtigen Oxiden M_2O_7 und bilden beim Erhitzen mit Fluor, Chlor bzw. Schwefel TcF_5/TcF_6, ReF_6/ReF_7, MCl_6, MS_2. Oxidierende Schmelzen führen die Metalle rasch in Technate bzw. Rhenate MO_4^{2-} über. Von Fluor- und Chlorwasserstoff werden Tc und Re nicht angegriffen. Beide Elemente lösen sich aber leicht in oxidierenden Säuren wie HNO_3, konz. H_2SO_4 (für Potentialdiagramme vgl. S. 1918).

Verwendung, Legierungen

Bisher gibt es für Technetium – außer seinem Einsatz in »Radiopharmaka« – noch kein besonderes Verwendungsgebiet. Denkbar wäre eine Nutzung als Korrosionsinhibitor für Eisen (einsetzbar in Form von TcO_4^-), als Katalysator für Hydrierungen und Dehydrierungen, als β^--Strahler (zur Eichung von β^--Detektoren), zur Herstellung von Hochtemperatur-Thermoelementen. Als Radionuklid für die medizinische Diagnose ist das kurzlebige $^{99m}_{43}Tc$ (γ-Strahler) besonders wichtig geworden. Es entsteht zu 86 % aus dem Mutternuklid $^{99}_{42}Mo$. Für die Anwendung in der Klinik dient eine mit diesem beladene Al_2O_3-Säule als Generator. $^{99m}_{43}Tc$ wird daraus jeweils mit einer Natriumchlorid-Lösung als $NaTcO_4$ eluiert. Da Rheniummetall (Weltjahresproduktion: um zehn Kilotonnen) im Hochvakuum auch bei hohen Temperaturen keine Neigung zum Zerstäuben zeigt, eignet es sich z. B. als »Glühkathode« in elektronenerzeugenden Systemen (z. B. Massenspektrometer). »Spiegel« aus Rhenium zeigen große Beständigkeit und hohes Reflexionsvermögen. Rheniumlegierungen mit Ta, Nb, W, Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pt und Au sind in Säuren sehr schwer löslich und an der Luft auch beim Erhitzen sehr stabil. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Rhenium bei der Herstellung von »Thermoelementen« (z. B. Pt/Re gegen Pt, Pd oder Rh; Rh/Re gegen Pt), die bis nahezu 900 °C anwendbar sind und deren Thermokraft 3–4 mal größer als die der gebräuchlichen Edelmetallkombinationen ist; sie finden z. B. Verwendung in der Raumfahrttechnik. Einige Rheniumverbindungen eignen sich als »Katalysatoren« für Hydrierungen und Dehydrierungen. Vgl. auch Interstitielle Verbindungen (S. 308).

Technetium und Rhenium in Verbindungen

Wie Mangan treten Technetium und Rhenium in ihren chemischen Verbindungen mit den Oxidationsstufen −III bis +VII auf (z. B. $[M^{-III}(CO)_4]^{3-}$, $[M^{-I}(CO)_5]^-$, $[M^0{}_2(CO)_{10}]$, $[M^{I}(CN)_6]^{5-}$, $[M^{II}Cl_2(diars)_2]$, $[M^{III}(CN)_7]^{4-}$, $M^{IV}O_2$, $M^{V}F_5$, $M^{VI}F_6$, $M_2{}^{VII}O_7$), doch sind die niedrigeren Oxidationsstufen unbeständiger (die beim Mn besonders beständige zweiwertige Stufe ist bei Tc und Re fast unbekannt), die höheren beständiger als die entsprechenden des Mangans.

Dies geht aus einer Gegenüberstellung der in nachfolgenden Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen von Tc und Re bei pH = 0 und 14 in wässriger Lösung wiedergegebenen Normalpotentiale mit entsprechenden Potentialen von Mn (S. 1902) hervor (vgl. Anh. V, s. Abb. 28.6).

Technetium und Rhenium, deren wässrige Chemie weit weniger ausgeprägt ist als die des Mangans (M^{2+}- und M^{3+}-Kationen existieren in Wasser nicht), weisen insgesamt einen edleren Charakter als ihre linken Periodennachbarn, Molybdän und Wolfram, auf (vgl. Potentialdiagramme auf S. 1870; die Potentiale von Tc und Re sind weniger negativ bzw. positiver als die von Mo und W).

Die drei- bis siebenwertigen Metalle Tc und Re bevorzugen höhere Koordinationszahlen als drei- bis siebenwertiges Mangan. Sie reichen von vier (tetraedrisch in $[M^{VI}O_4]^{2-}$, $[M^{VII}O_4]^-$) über

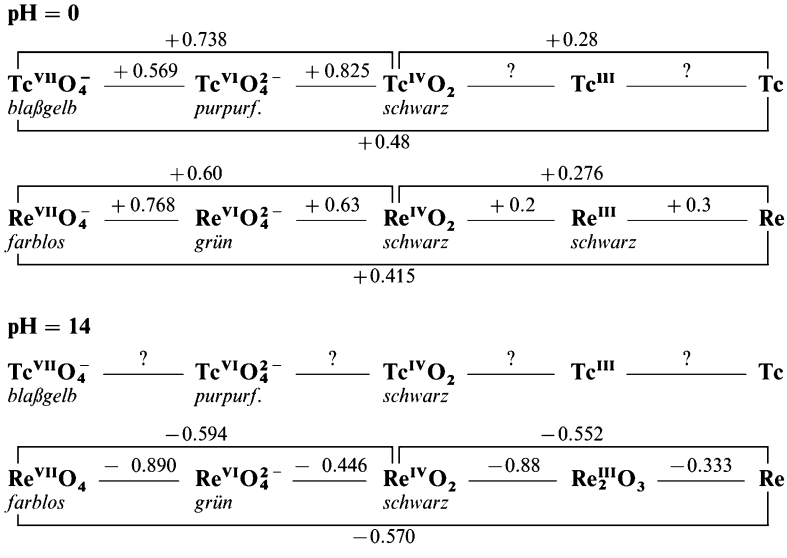


Abb. 28.6

fünf (z. B. quadratisch-pyramidal in $[Re^{III}Cl_5]^{2-}$, $[Re^{V}OBr_4]^-$, $[Re^{VI}NCl_4]^-$; trigonal-bipyramidal in $Re^{V}F_5$, *cis*-$[Me_3Re^{VII}O_2]$ und sechs (oktaedrisch in $[M^{III}Cl_2(diars)_2]^+$, $[M^{IV}I_6]^{2-}$, $[M^{V}(NCS)_6]^-$, $[Re^{VI}OCl_4(H_2O)]$, $[Re^{VII}O_3Cl_3]^{2-}$; trigonal-prismatisch in $[Re^{VI}(S_2C_2Ph_2)_3]$, $[Re^{VII}(HNC_6H_4S)_3]^+$) bis sieben (pentagonal-bipyramidal in $[M^{III}(CN)_7]^{4-}$, $[Re^{VI}F_7]^-$, $Re^{VII}F_7$), acht (z. B. dodekaedrisch in $[M^{IV}Cl_4(diars)_2]$, $[Re^{VI}Me_8]^{2-}$; quadratisch-antiprismatisch in $[Re^{VI}F_8]^{2-}$, $[Re^{VII}F_8]^-$) und neun (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch in $[M^{VII}H_9]^{2-}$). In den Wertigkeiten zwei bis null haben Tc und Re die Koordinationszahlen sechs (oktaedrisch in $[M^{II}Cl_2(diars)_2]$, $[M^{I}(CN)_6]^{5-}$, $[M^{0}{}_2(CO)_{10}]$), in den Wertigkeiten kleiner null die Koordinationszahlen kleiner sechs (trigonal-bipyramidal in $[M^{-I}(CO)_5]^-$, tetraedrisch in $[M^{-III}(CO)_4]^{3-}$. Die 5-fach koordinierten M(−I)-, 6-fach koordinierten M(I)-, 7-fach koordinierten M(III)-, 8-fach koordinierten M(V)- und 9-fach koordinierten M(VII)-Komplexverbindungen besitzen Xenon- bzw. Radonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Technetium- und Rheniumionen vgl. Ligandenfeldtheorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Mangangruppe S. 1544f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die Verwandtschaft der VII. Neben- und Hauptgruppe beschränkt sich auf die maximale Siebenwertigkeit und den Säurecharakter dieser Wertigkeitsstufe. Im Übrigen sind die Metalle der Mangangruppe von den Nichtmetallen der Halogengruppe ganz verschieden (vgl. hierzu die entsprechenden Verhältnisse im Falle der VI. Neben- und Hauptgruppe, S. 1847). Tatsächlich ähnelt etwa Mangan mehr dem links benachbarten Chrom und rechts benachbarten Eisen, mit dem Unterschied, dass es über deren Sechswertigkeit hinaus auch in der Oxidationsstufe sieben auftreten kann.

Im Mn-Atom sind die äußeren d-Elektronen infolge ihrer nicht allzu großen Entfernung vom positiven Atomkern fester gebunden als im Tc- bzw. Re-Atom (größere Entfernung der äußeren d-Elektronen vom Atomkern) sowie im Cr-Atom (kleinere Ladung des Atomkerns), sodass sie schwerer abgegeben und leichter aufgenommen werden als die letzterer Atome. Dem entspricht die große Stabilität des zweiwertigen Mangans bzw. siebenwertigen Technetiums und Rheni-

ums und die starke Oxidationswirkung des siebenwertigen Mangans bzw. Reduktionswirkung des zweiwertigen Technetiums und Rheniums. Auch erniedrigen sich beim Übergang Cr ⟶ Mn die Stabilitäten entsprechender Oxidationsstufen (besonders stabil +III bei Cr, +II bei Mn; höchste Fluoride: CrF_5, MnF_4), ferner die Kräfte, welche die Atome im Metall zusammenhalten (Abnahme von Schmelz- und Siedepunkten, Atomisierungsenergien).

Die zwischen Technetium und Rhenium bei den Elementen La bis Lu erfolgende Lanthanoid-Kontraktion bedingt, dass Tc und Re in ihrem physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind (vgl. S. 1899). So kommen etwa Technetium und Rhenium fast gleiche Ionenradien zu; auch lässt sich Technetium analog dem Rhenium und zum Unterschied vom Mangan aus stark salzsaurer Lösung mit H_2S quantitativ fällen.

Die Tendenz zur Bildung von Metallclustern wächst mit zunehmender Ordnungszahl und abnehmender Wertigkeit des Mangangruppenelements (vgl. hierzu das bei den Chromgruppenelementen Gesagte). Element-Element-Vierfachbindungen wurden bisher nur im Falle von Tc und Re, nicht im Falle von Mn aufgefunden. Demgemäß erniedrigt sich also in Übereinstimmung mit der Abnahme der Bindungskräfte im Metall (s. oben) beim Übergang vom Chrom (Vierfachbindungen aufgefunden) zum Mangan die Clusterbildungstendenz, während diese für Tc und Re etwa der von Mo und W entspricht. Die MM-Abstände [Å] betragen rund (Abweichung ± 0.05 bis ± 0.1 Å):

Tc–Tc	2.6 Å	Tc=Tc	2.4 Å	Tc≡Tc	2.1 Å	Tc≣Tc	2.1 Å
Re–Re	2.6 Å	Re=Re	2.4 Å	Re≡Re	2.2 Å	Re≣Re	2.2 Å

2.2 Verbindungen des Technetiums und Rheniums

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Überblick. Ähnlich wie von Mangan kennt man von Technetium und Rhenium keine binären Hydride. Es existieren aber Donoraddukte der betreffenden Technetium- und Rheniumhydride MH_n ($n = 7,5,4,3,2,1$). So bildet sich bei der Hydrierung von Perrhenaten ReO_4^- mit kräftigen Reduktionsmitteln (z. B. Natrium oder Kalium in wässerigem Ethylendiamin) das diamagnetische komplexe Hydrid $[ReH_9]^{2-}$, dem im Sinne der Formulierung $ReH_7 \cdot 2\,H^-$ Rheniumheptahydrid ReH_7 mit formal siebenwertigem Rhenium zugrunde liegt. Ein analoger Hydridokomplex $[TcH_9]^{2-}$ wird von Technetium gebildet. Die Salze $K_2[MH_9]$ können ohne Zersetzung auf 200 °C erhitzt werden, zeigen in wässeriger Lösung (in der sehr langsame hydrolytische Zersetzung erfolgt) stark reduzierende Eigenschaften und entwickeln bei der Behandlung mit Säuren unter Metallabscheidung Wasserstoff. Die H^--Ionen können in MH_9^{2-} durch Phosphane PR_3 und Arsane AsR_3 (R = Et, Bu, Ph) substituiert werden. Und zwar entstehen die Komplexe $[ReH_8(PR_3)]^-$ durch Reaktion von $[ReH_9]^{2-}$ mit PR_3 in 2-Propanol, die Komplexe $[ReH_7(PR_3)_2]$ u. a. durch Hydrierung von $[ReCl_4(PR_3)_2]$ mit $LiAlH_4$ in Ether. Im Falle des Rheniums kennt man ferner Phosphanaddukte $ReH_5(PR_3)_3$, $ReH_4(PR_3)_2$ (dimer), $ReH_3(PR_3)_4$, $ReH_2(PR_3)_3$ (dimer) und $ReH(PR_3)_5$ des Rheniumpenta-, -tetra-, -tri-, -di- bzw. -monohydrids ReH_5, ReH_4, ReH_3, ReH_2 und ReH mit formal fünf- bis einwertigem Rhenium (vgl. Tab. 32.1 auf Seite 2069).

Darstellung. Die Adduktdarstellung erfolgt u. a. durch Hydrierung von Rheniumhalogeniden oder -halogenidoxiden mit $LiAlH_4$ (z. B. $ReOCl_3/PR_3$ ⟶ $ReH_5(PR_3)_3$, $ReCl_3(PR_3)_3/PR_3$ ⟶ $PH_3(PR_3)_4$, $ReCl(PR_3)_5$ ⟶ $ReH(PR_3)_5$) oder mit H_2 (z. B. $ReH(PR_3)_5$ ⟶ $ReH_3(PR_3)_4$) in An- oder Abwesenheit von PR_3 bzw. durch thermische Dehydrierung (z. B. $ReH_7(PR_3)_2$ ⟶ $ReH_5(PR_3)_3$ ⟶ $ReH_4(PR_3)_2$ ⟶ $ReH_3(PR_3)_4$). Ähnlich wie von den Hydriden des Rheniums existieren von einigen Hydriden des Technetiums Phosphankomplexe. Ferner lässt sich $Mg_3ReH_7 \mathrel{\widehat{=}} MgH_2 \cdot Mg_5(ReH_6)_2$ aus den Elementen bei 150–155 bar und 510–520 °C synthetisieren (enthält formal ReH_6^{5-}). Bezüglich K_2MH_9 s. oben.

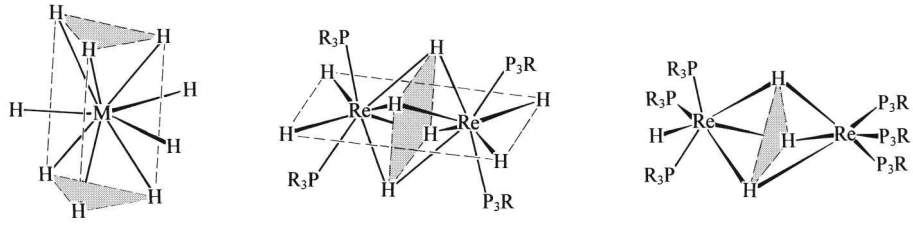


Abb. 28.7

Strukturen. In den Ionen MH_9^{2-} der ternären Hydride K_2MH_9 kommen den Zentralmetallen Xenon- bzw. Radonelektronenkonfigurationen, d. h. 18 Außenelektronen zu, die alle verfügbaren neun Außenorbitale (fünf d-, ein s-, drei p-Orbitale) des Tc- und Re-Atoms besetzen (Edelgaselektronenkonfiguration). Entsprechendes gilt für die Addukte $MH_8(PR_3)^-$ und $MH_7(PR_3)_2$ (Substitution von Hydrid H^- in MH_9^{2-} durch PR_3). Sechs der neun H-Atome in MH_9^{2-} befinden sich gemäß Abb. 28.7a an den Ecken eines trigonalen Prismas um das im Mittelpunkt des Prismas lokalisierte M-Atom. Die drei übrigen sind senkrecht zu den drei Prismenflächen in äquatorialer Stellung um das M-Atom angeordnet, sodass also M dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch von H koordiniert ist. Allerdings verhält sich die Gruppierung MH_9^{2-} nicht starr, sondern fluktuierend (S. 893). In $MgH_2 \cdot Mg_5(ReH_6)_2$ sind ReH_6^{5-}-Oktaeder (Edelgaskonfiguration) kubisch von 8 Mg^{2+}-Ionen (vgl. Mg_2MH_6 mit M = Ru, Os; S. 2349) und H^--Ionen trigonal-bipyramidal von 5 Mg^{2+}-Ionen koordiniert.

In den Phosphan-Addukten $[MH_8(PR_3)]^-$ und $[MH_7(PR_3)_2]$ nehmen die Liganden PR_3 mit R = Alkyl äquatoriale Stellungen ein. Analoges gilt für $[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$. Andererseits stellt $[ReH_7(PR_3)_2]$ mit R = Aryl im Sinne der nicht-klassischen Formulierung $[ReH_5(H_2)(PR_3)_2]$ einen Komplex des fünfwertigen Rheniums mit η^2-gebundenem Diwasserstoff dar (HH-Abstand im Bereich 1.3 Å; vgl. S. 2071). Rhenium ist in ihm dodekaedrisch von fünf H-Atomen, einem H_2- und 2 PR_3-Molekülen koordiniert (hierbei zählt der Mittelpunkt des H_2-Liganden als eine Koordinationsstelle). Die ebenfalls fluktuierenden, aber klassisch gebauten Hydride $ReH_4(PR_3)_3$, $ReH_3(PR_3)_4$ und $ReH(PR_3)_5$ (jeweils Edelgaselektronenkonfiguration des Rheniums) sind wie $MH_7(PR_3)_2$ monomer und weisen zweifach-überkappt-oktaedrische (bzw. dodekaedrische), pentagonal-bipyramidale und oktaedrische Koordination von M auf, während die fluktuierenden Hydride $ReH_4(PR_3)_2$ und $ReH_2(PR_3)_2$ über vier bzw. drei Wasserstoffbrücken dimerisiert vorliegen (Abb. 28.7b, c). Hierdurch erreichen die Re-Atome Schalen von 17 Außenelektronen. Tatsächlich sprechen die ReRe-Abstände in beiden Verbindungen (z. B. 2.538 Å in $Re_2H_8(PEt_2Ph)_4$) für eine zusätzliche ReRe-Bindung. Bezüglich der Carbonyl-Addukte $MH(CO)_5$ vgl. S. 2136.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 2074). Wie aus Tab. 28.2 folgt, hat man bisher nur drei Technetiumhalogenide, andererseits aber dreizehn Rheniumhalogenide charakterisiert. ReF_7 gehört hierbei neben OsF_7 und IF_7 zu den einzigen Elementheptahalogeniden (höchste Mn- und Tc-halogenide: MnF_4 und TcF_6). Elementoctahalogenide existieren nicht. Die Halogenide, deren Kenndaten Tab. 28.2 wiedergibt (bzgl. Struktur vgl. unten und S. 2074), sind mehr oder minder hydrolyseempfindlich, wobei mit Wasser auf dem Wege über Halogenidoxide (vgl. Tab. 28.2) letztendlich – und vielfach unter Disproportionierung – Oxide bzw. deren wasserlösliche Formen entstehen (z. B. $3\,ReF_6 + 10\,H_2O \longrightarrow ReO_2 + 2\,HReO_4 + 18\,HF$).

Tab. 28.2 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Technetium und Rhenium (Smp./Sdp.; ΔH_f in kJ mol^{-1})[b].

	Fluoride		Chloride		Bromide, Iodide		Oxide	
M(VII)	–	ReF_7, gelb 48.3/73.7 °C Monomer D_{5h}-Symm., KZ7	–	–	–	–	Tc_2O_7, gelb 120/311 °C Monomer, KZ4	Re_2O_7, gelb 300/360 °C ΔH_f −1128 kJ Schichtstrukt. KZ 4,6
M(VI)	TcF_6, gelb 37.4/55.3 °C Monomer, O_h-Symm. KZ6	ReF_6, gelb 18.5/33.7 °C Monomer, O_h-Symm. KZ6	$TcCl_6$? grün	$ReCl_6$, grüngelb Smp. 29 °C Monomer, O_h-Symmetrie KZ6	–	–	TcO_3, purpur	ReO_3, rot Zers. 400 °C ΔH_f −605 kJ Raumstrukt. KZ6
M(V)	TcF_5, gelb Smp. 50 °C Zers. 60 °C Kette, KZ6	ReF_5, grün Smp. 48 °C Sdp. 220 °C Kette, KZ6	–	$ReCl_5$, schwarz Smp. 261 °C ΔH_f −373 kJ Dimer, KZ6	–	$ReBr_5$, schwarz Zers. 110 °C Dimer, KZ6	–	Re_2O_5, dunkelblau Zers. > 200 °C
M(IV)	– nur TcF_6^{2-}	ReF_4, blau Smp. 124.5 °C Sblp. >300 °C Kette ? KZ6	$TcCl_4$ rot Kette, KZ6	$ReCl_4$, schwarz Zers. 300 °C Kette, KZ6	$TcBr_4$?	$ReBr_4/ReI_4$ schwarzrot Kette? KZ6	TcO_2, schwarz Zers. >1100 °C Rutilstrukt.	ReO_2, schwarz Zers. > 900° Rutilstrukt.
M(III)	–	– nur $Re_2F_8^{2-}$	– nur $Tc_2Cl_8^{2-}$	$(ReCl_3)_3$, rot Sblp. 450 °C ΔH_f −264 kJ Schicht, KZ7	– nur $Tc_2Br_8^{2-}$	$(ReBr_3)_3/(ReI_3)_3$ schwarz ΔH_f −167/? kJ Schicht/Kette	–	$Re_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ schwarz Zers. > 500 °C ΔH_f −621 kJ
M(II)	–	–	– [c]	– [c]	– [c]	– [c]	–	–

a Man kennt folgende Technetium- und Rheniumhalogenidoxide: $TcOF_5$ wie TeF_7 unbekannt; TcO_2F_3; gelbes TcO_3F (Smp. 18.3 °C, Sdp. ~ 100 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie); farbloses TcO_3Cl (C_{3v}-Molekülsymmetrie); orangefarbenes $ReOF_5$ (Smp. 43.8 °C, Sdp. 73.0 °C; C_{4v}-Molekülsymmetrie; ReO/ReF-Abstände 1.642/1.81 Å; FReO-Winkel 93.1°; bildet den pentagonal-bipyramidal gebauten, starren Komplex $ReOF_6^-$ mit O in axialer Position); gelbes ReO_2F_3 (Smp. 90 °C, Sdp. 185.4 °C; polymer); weißes ReO_3F (Smp. 147 °C, Sdp. 164 °C; polymer); orangefarbenes ReO_2Cl_3 (Schmp. 35–38 °C; über 2 Cl-Brücken dimer mit oktaedrischem Re, in CCl_4 monomer mit trigonal-bipyramidalem Re; O-Atome äquatorial); farbloses ReO_3Cl (Smp. 4.5 °C, Sdp. 131 °C; C_{3v}-Molekülsymmetrie; Bildung des Chlorokomplexes $ReO_3Cl_3^{2-}$); farbloses ReO_3Br (Smp. 39.5 °C). – Blaues $TcOF_4$ (Smp. 134 °C, Sdp. 165 °C; Kettenstruktur); blaues $TcOCl_4$; blaues $ReOF_4$ (Smp. 107.8 °C; Sdp. 171 °C; Kettenstruktur; Bildung des Fluorokomplexes $ReOF_5^-$); dunkelblaues $ReOCl_4$ (Smp. 30.0 °C, C_{4v}-Molekülsymmetrie; Bildung des Chlorokomplexes $ReOCl_5^-$); blauschwarzes $ReOBr_4$ (Zers. > 80 °C; C_{4v}-Molekülsymmetrie). – Schwarzes $TcOCl_3$; $TcOBr_3$; schwarzes $ReOF_3$ (polymer; Bildung des Fluorokomplexes $ReOF_4^-$), $ReOCl_3$ (Bildung von quadratisch-pyramidalen und oktaedrischen Chlorokomplexen $ReOCl_4^-$, $ReOCl_5^{2-}$ sowie von *trans*-Addukten $ReOCl_3(PR_3)_2$); $ReOBr_3$ (Bildung des quadratisch-pyramidalen Bromokomplexes $ReOBr_4^-$).

b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1927).

c Neutrale Tc(II)- und Re(II)-Halogenide sind unbekannt. Es existieren aber Donoraddukte von $(MX_2)_2$ (X = Cl, Br), z. B.: $[Tc_2Cl_6]^{2-}$, $[Tc_2Br_6]^{2-}$, $[Re_2Cl_4(PR_3)_2]$, $[Re_2Br_4(PR_3)_2]$.

Siebenwertige Stufe (d^0). Das aus den Elementen bei 400 °C unter leichtem Druck gebildete Rheniumheptafluorid ReF_7, eine hellgelbe Substanz (pentagonal-bipyramidal, fluktuierend) bildet mit Fluorid den gelben Fluorokomplex ReF_6^- (antikubisch) und mit Fluoridakzeptoren (z. B. SbF_5) das Kation ReF_6^+ (oktaedrisch).

Sechswertige Stufe (d^1). Sehr flüchtiges, oktaedrisch gebautes, blassgelbes Technetium- bzw. Rheniumhexafluorid MF_6 bildet sich aus den Elementen bei 400 °C bzw. 125 °C (TcF_6 lässt sich nicht weiter zu TcF_7 fluorieren; es bildet wie ReF_6 Fluorokomplexe MF_7^- und MF_8^{2-} mit pentagonal-bipyramidalem und antikubischem Bau; ReF_7^-: orangefarben, ReF_8^{2-} violett). Das aus den Elementen zugängliche grüngelbe Rheniumhexachlorid $ReCl_6$ hat oktaedrischen Bau. Die Existenz von grün beschriebenem Technetiumtetrachlorids $TcCl_6$ ist noch nicht ganz gesichert.

Fünfwertige Stufe (d^2). Gelbes Technetium- bzw. grünes Rheniumpentafluorid MF_5 (jeweils Ketten aus *cis*-eckenverknüpften MF_6-Oktaedern wie in VF_5) entsteht aus Tc und F_2 bzw. durch

Reduktion von ReF_6 an 600 °C heißem W-Draht (Bildung von Fluorokomplexen MF_6^-), dunkelbraunes Rheniumpentachlorid $ReCl_6$ und schwarzes Rheniumpentabromid $ReBr_5$ (dimer: kantenverknüpfte ReX_6-Oktaeder ohne ReRe-Bindungen) werden aus den Elementen bei 500 bzw. 600 °C gewonnen.

Vierwertige Stufe (d^3). Von rotem Technetiumtetrachlorid $TcCl_4$ (gewinnbar aus Tc + HCl-Gas, wichtigstes Tc-Halogenid; Kette aus *gauche*-kantenverknüpften $TcCl_6$-Oktaedern ohne TcTc-Bindungen), von blauem Rheniumtetrafluorid ReF_4 (gewinnbar durch Reduktion von ReF_6 mit H_2, SO_2, Re, Zn, Al), von dunkelrotem bis schwarzem Rheniumtetrachlorid $ReCl_4$, -bromid $ReBr_4$ bzw. -iodid ReI_4 (gewinnbar aus Re + $SbCl_5$ bzw. $HReO_4$ + HBr oder + HI; Ketten aus eckenverknüpften Re_2X_9-Einheiten, welche ihrerseits aus flächenverknüpften ReX_6-Oktaedern (Abb. 28.8d) bestehen; ReRe-Abstand in $ReCl_4$ 2.728 Å) und von nicht isolierbaren Tetrahalogeniden leiten sich Halogenokomplexe MX_6^{2-} (oktaedrisch) (M = Tc, Re; X = F, Cl, Br, I) sowie $Re_2X_9^-$ (flächenverknüpfte ReX_6-Oktaeder, ReRe-Abstand in $Re_2Cl_9^-$ 2.70 Å) ab. Die Tetrahalogenide bilden zudem Phosphanaddukte des Typus $MX_4(PR_3)_2$ (M = Re: X = Cl, Br, I; M = Tc: X = Cl, Br).

Dreiwertige Stufe (d^4). Besonders interessant sind die Strukturen der durch thermische Zersetzung höherer Halogenide ($ReCl_5$, $ReBr_5$, ReI_4) darstellbaren Halogenide Rheniumtrichlorid $ReCl_3$ (dunkelrot), -bromid $ReBr_3$ und -iodid ReI_3 (schwarz). Gemäß Abb. 28.8e (ohne L) kommt $ReCl_3$ die trimere Formel zu, wobei die Re_3Cl_9-Baueinheiten Metallclusterionen Re_3^{2+} enthalten, in welchen jedes Re-Atom von zwei Re-Atomen, zwei brückenständigen und zwei endständigen Halogenatomen koordiniert ist. Die ReRe-Bindungen (Abstand 2.489 Å) sind stark und entsprechen »Zweifachbindungen« (s. unten). In analoger Weise liegen das Tribromid und Triiodid in trimerer Form vor. Die sehr beständigen, selbst bei 600 °C in der Gasphase noch bestehenden Re_3X_9-Einheiten sind in fester Phase über 6 gemeinsame Cl bzw. Br-Atome zu Schichten bzw. über zwei gemeinsame I-Atome zu Ketten verknüpft. Jedes Re-Atom in Re_3X_9 kann noch ein Halogenid X^- unter Bildung von Halogenokomplexen $Re_3X_{10}^-$, $Re_3X_{11}^{2-}$, $Re_3X_{12}^{2-}$ aufnehmen (Formel in Abb. 28.8e mit $L = X^-$)[6]. In analoger Weise werden andere Liganden L wie Wasser H_2O, Tetrahydrofuran C_4H_8O, Pyridin C_5H_5N, Phosphane PR_3, Arsane AsR_3 unter Bildung von Komplexen $Re_3X_9L_3$ addiert (Abb. 28.8e, vgl. [5]). Technetium-Komplexe dieses Typus sind bislang unbekannt.

Schmilzt man das Chlorid $(ReCl_3)_3$ mit Diethylammoniumchlorid Et_2NH_2Cl zusammen, so entsteht ein Salz des Octachlorodirhenats(III) $Re_2Cl_8^{2-}$, das im Sinne der Formulierung $[Cl_4Re{\equiv}ReCl_4]^{2-}$ ein Re_2^{6+}-Metallclusterion mit einer »Vierfachbindung« enthält (ReRe-Abstand 2.237 Å; ekliptische Konformation; Näheres s. unten bei Komplexen). Es bildet ein Dihydrat (z. B. $K_2Re_2Cl_8 \cdot 2\,H_2O$) und Addukte mit anderen Donoren[6]. Auch ein Fluorokomplex $Re_2F_8^{2-}$ (ReRe-Abstand 2.188 Å), ein Bromokomplex $Re_2Br_8^{2-}$ (ReRe-Abstand 2.228 Å) und ein Iodokomplex $Re_2I_8^{2-}$ (ReRe-Abstand 2.245 Å; Darstellung s. unten) sowie ein analoger Chlorokomplex des Technetiums, Octachloroditechnetat(III) $Tc_2Cl_8^{2-}$ (gewinnbar durch Reduktion von $TcCl_6^{2-}$ mit Zn in Salzsäure; TcTc-Abstand 2.044 Å) sind bekannt. Der Chlorokomplex $Re_2Cl_8^{2-}$ lässt sich elektrochemisch und chemisch ohne Spaltung der ReRe-Bindung zu $Re_2Cl_8^{3-}$ »reduzieren« bzw. zu $Re_2Cl_8^-$ »oxidieren«, wobei letzteres Ion leicht Chlorid zum – seinerseits zu $Re_2Cl_9^-$ (s. oben) oxidierbarem – Chlorokomplex $Re_2Cl_9^{2-}$ addiert:

$$\overset{+2.5}{[Re_2Cl_8]^{3-}} \xrightarrow{-0.87} \underset{\text{blau}}{\overset{+III}{[Re_2Cl_8]^{2-}}} \xrightarrow{+1.22} \underset{\text{dunkelblau}}{\overset{+3.5}{[Re_2Cl_8]^-}} \xrightarrow{+\,Cl^-} \underset{\text{violett}}{\overset{+3.5}{[Re_2Cl_9]^{2-}}} \xrightarrow{+0.51} \overset{+IV}{[Re_2Cl_9]^-}\ \text{dunkelgrün}$$

[6] In den Re_3X_9-Einheiten erreicht das Rhenium nicht ganz die Radonelektronenkonfiguration von 86 Elektronen: 72 (Re^{3+}) +4 (zwei doppelt gebundene Re-Atome) +8 (vier X^--Liganden) = 84 Elektronen. Durch Koordination eines weiteren Liganden :L (z. B. ein :X-Ligand einer anderen Re_3X_9-Einheit oder ein :PR_3-Ligand) werden die zur Vervollständigung der Radonschale je Re-Atom erforderlichen 86 Elektronen geliefert. In analoger Weise erreicht Re in $Re_2X_8^{2-}$ nur 72 (Re^{3+}) +4 (Vierfachbindung) +8 (4 X^-) = 84 Elektronen und bildet dementsprechend Addukte $Re_2X_8L_2^{2-}$.

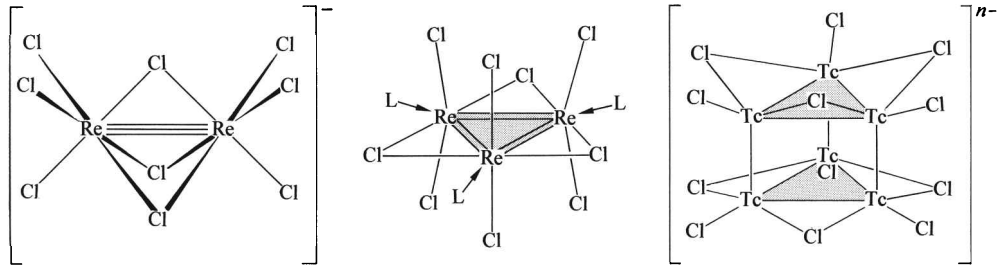
Noch leichter als $Re_2Cl_8^{2-}$ lässt sich grünes $Tc_2Cl_8^{2-}$ zu $Tc_2Cl_8^{3-}$ reduzieren ($E^\circ = +0.12\,V$). Das Halogenid in $Re_2X_8^{2-}$ kann durch andere Gruppen »substituiert« werden, z. B. $Re_2Cl_8^{2-}$ + Fluorid, Bromid, Iodid, Carbonsäuren, Sulfat $\longrightarrow$ $Re_2F_8^{2-}$, $Re_2Br_8^{2-}$, $Re_2I_8^{2-}$, $[Re_2(O_2CR)_4Cl_2]$, $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$. In analoger Weise lässt sich $Tc_2Cl_8^{2-}$ derivatisieren, z. B. $Tc_2Cl_8^{2-}$ + Bromid, Carbonsäuren, Sulfat $\longrightarrow$ $Tc_2Br_8^{2-}$, $[Tc_2(O_2CR)_4Cl_2]$, $[Tc_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$. Unter »Spaltung« der ReRe-Bindung verläuft demgegenüber die Umsetzung mit Acetonitril: $Re_2Cl_8^{2-} + 4\,MeCN \longrightarrow 2\,[ReCl_4(NCMe)_2]^-$. Auch bei der Einwirkung von Phosphanen PR_3 auf $Re_2Cl_8^{2-}$ entstehen (meist untergeordnet) einkernige Komplexe $ReCl_3(PR_3)_3$ des Rheniumtrichlorids, die in guter Ausbeute gemäß $ReOCl_3(PR_3)_2 + 2\,PR_3 \longrightarrow ReCl_3(PR_3)_3 + R_3PO$ dargestellt werden können.

Der Übergang des Clusterions Re_2^{6+} der Komplexe $Re_2X_8^{2-}$ mit $2 \times 4 = 8$ Clusteraußenelektronen in das Clusterion Re_3^{9+} der Komplexe $Re_3X_{12}^{3-}$ mit $3 \times 4 = 12$ Clusteraußenelektronen (jeweils dreiwertiges Rhenium) ist erwartungsgemäß mit einem Erhalt der Zahl 4 der ReRe-Bindungen verbunden, nur dass sich diese Bindungen in letzterem Falle auf zwei Re-Nachbarn verteilen. Entsprechendes ist von einem Übergang der trigonalen Clusterionen Re_3^{9+} in oktaedrische Clusterionen Re_6^{18+} zu erwarten (jeweils »Einfachbindungen« zu den vier Re-Nachbarn jedes Re-Atoms). Allerdings sind bisher Komplexe der Zusammensetzung $M_6X_{12}^{6+}$ und davon abgeleitete neutrale Trihalogenide $(MX_3)_6 = M_6X_{18}$ unbekannt (M = Tc, Re; vgl. hierzu die hexameren Dihalogenide des Molybdäns und Wolframs, S. 1874). Es existieren jedoch Chalkogenide mit den M_6^{18+}-Clustern (s. unten).

Zweiwertige Stufe (d^5). Mit überschüssigem Phosphan kann $Re_2Cl_8^{2-}$ gemäß $Re_2Cl_8^{2-} + 5\,PR_3 \longrightarrow Re_2Cl_4(PR_3)_4 + R_3PCl_2 + 2\,Cl^-$ zu einem Phosphankomplex der in Substanz nicht erhältlichen Rheniumdihalogenide ReX_2 reduziert werden (der ReRe-Dreifachbindungsabstand in $Re_2Cl_4(PR_3)_4$ beträgt ca. 2.24 Å). Auch lassen sich durch Reduktion von TcO_4^- mit Wasserstoff in konzentrierten Halogenwasserstoffsäuren unter geeigneten Bedingungen Halogenokomplexe der Clusterionen $Tc_6^{10+/11+/12+}$, $Tc_8^{12+/13+}$ und Tc_2^{4+} der in Substanz nicht erhältlichen Technetiumdihalogenide TcX_2 darstellen: $[Tc_6X_{12}]^{2-/1-/0}$, $[Tc_8X_{12}]^{0/1+}$, und $Tc_2X_6^{2-}$ (X = Cl, Br). Die ebenfalls für zweiwertiges Rhenium zugänglichen $[M_6X_{12}]^{n-}$-Cluster enthalten trigonal-prismatische Metallcluster-Ionen (Abb. 28.8f), in welchen jedes M-Atom mit einem exoständigen und zwei μ_2-brückenständigen X-Atomen verknüpft ist. Die TcTc-Abstände betragen in $[Tc_6Cl_{12}]^-$ 2.16 Å für die Bindungen zwischen den Tc_3-Dreiecken bzw. 2.70 Å für die Bindungen innerhalb der Tc_3-Gruppen, was einer Verknüpfung von drei Tc_2-Einheiten mit TcTc-Dreifachbindungen über Einfachbindungen zu $(Tc_2)_3$-Clusterionen entspricht. In analoger Weise lassen sich die Komplexe mit Tc_8-Clusterionen, welche rhombisch-prismatisch strukturiert sind (trigonale Tc_6-Prismen mit gemeinsamer Rechteckfläche) im Sinne der Formulierung $(Tc_2)_4$ interpretieren (TcTc-Abstände 2.14/2.69/2.52 Å für die Rhomboederverknüpfung/Rhomboederkanten/kurze Rhomboederdiagonale). In $Tc_2X_6^{2-}$ liegen über gemeinsame X-Atome verknüpfte Tc_2X_8-Einheiten vor (gestaffelte Konformation), in deren zentralen Metallclusterionen Tc_2^{6+} die Tc-Atome durch eine Dreifachbindung miteinander verknüpft sind (TcTc-Abstand in $Tc_2Cl_6^{2-}$ 2.044 Å; Näheres vgl. unten bei Komplexen).

Einwertige Stufe (d^6). Der Phosphankomplex $ReCl(PMe_3)_5$ eines Rheniummonohalogenids ReX entsteht durch Reduktion von $ReCl_4(THF)_2$ mit Na/Hg in Anwesenheit von PMe_3.

Cyanide (vgl. S. 2084). Von Technetium und Rhenium existieren keine binären Cyanide, sondern nur Cyanokomplexe (vgl. S. 2084). So reagieren wässerige $ReCl_6^{2-}$-Lösungen mit Cyanid zu blaßgelbem, diamagnetischem Heptacyanorhenat(III) $[Re(CN)_7]^{4-}$ (low-spin d^4; pentagonalbipyramidal; z. B. isolierbar als $K_4Re(CN)_7 \cdot 2\,H_2O$), in welchem Rhenium formal eine Edelgaselektronenkonfiguration (Radon) zukommt. Es existiert wohl auch ein entsprechendes Technetat $[Tc(CN)_7]^{4-}$, wogegen dem Isothiocyanat die Form $[Tc(NCS)_6]^{3-}$ zukommt. In Anwesenheit von Boranat BH_4^- führt die Umsetzung von $ReCl_6^{2-}$ mit CN^- zu grünem, diamagnetischem Hexacya-



(d) $[Re_2Cl_9]^-$ (e) $[ReCl_3L]_3$ (f) $[Tc_6Cl_{12}]^{n-}$

Abb. 28.8

norhenat(I) $[Re(CN)_6]^{5-}$ (low-spin d^2; oktaedrisch, z. B. isolierbar als $K_5Re(CN)_6$), das ebenfalls eine Radonelektronenkonfiguration des Zentralmetalls aufweist. Es existieren auch ein analoges grünes Technetat $[Tc(CN)_6]^{5-}$.

Radonelektronenkonfigurierte Cyanokomplexe der Zusammensetzung $[M^{V}(CN)_8]^{3-}$ sowie $[M^{VII}(CN)_9]^{2-}$ sind unbekannt. Es lässt sich aber der orangefarbene Komplex $[Re^{V}O_2(CN)_4]^{3-}$ (oktaedrisch: lineare O=Re=O Gruppierung mit einem ReO-Abstand von 1.78 Å) durch Reduktion von ReO_4^- mit Hydrazin in Anwesenheit von Cyanid gewinnen. In saurem Milieu wandelt sich $[ReO_2(CN)_4]^{3-}$ auf dem Wege über $[ReO(OH)(CN)_4]^{2-}$ in $[Re^{V}_2O_3(CN)_8]^{4-}$ um (oktaedrisch koordiniertes Re; lineare Gruppierung O=Re−O−Re=O mit Re=O/Re−O-Abständen von 1.698/1.915 Å). Man kennt ferner schwefelhaltige Cyanokomplexe: rotbraunes $[Re^{IV}_4(\mu_3\text{-}S)_4(CN)_{12}]^{4-}$ (vierfach mit S überkapptes Re_4-Tetraeder = Re_4S_4-Würfel; ReRe-Abstand = 2.755 Å) und blaugrünes $[Re^{IV}_4(\mu_2\text{-}S)_2(CN)_8]^{4-}$ ($ReS_2(CN)_4$-Oktaeder mit gemeinsamer Kante; ReRe-Abstand 2.60 Å).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

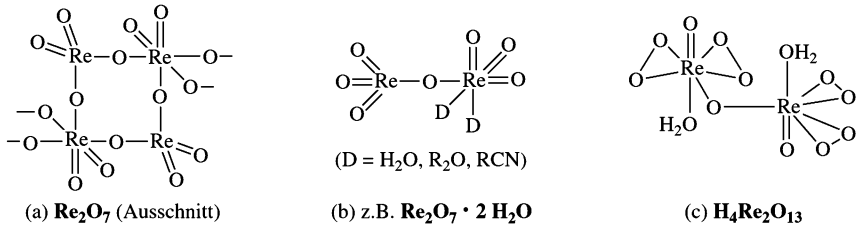
Sauerstoffverbindungen. Gemäß Tab. 28.2 (vgl. auch S. 2088) kennt man bisher drei Oxide des Technetiums (Tc_2O_7, TcO_3, TcO_2) und fünf des Rheniums (Re_2O_7, ReO_3, Re_2O_5, ReO_2, Re_2O_3). Von den isolierbaren und unbekannten Oxiden des sieben-, sechs- und fünfwertigen Technetiums und Rheniums leiten sich Halogenidoxide ab (vgl. Tab. 28.2).

Siebenwertige Stufe. Das beständigste Oxid des Rheniums ist das gelbe, hygroskopische Dirheniumheptaoxid Re_2O_7. Es entsteht beim Erhitzen von Rheniumpulver oder niederen Rheniumoxiden an der Luft, schmilzt bei 300.3 °C und kann unzersetzt destilliert werden (Sdp. 360.3 °C), ist also viel stabiler als das explosive Mangan(VII)-oxid Mn_2O_7. Das dem Oxid entsprechende hellgelbe Ditechnetiumheptaoxid Tc_2O_7 (Tab. 28.2) lässt sich wie jenes verflüchtigen; dies muss aber – da es beim Erhitzen auf 200–300 °C in niedere Oxide übergeht – im Sauerstoffstrom erfolgen, während für die Überführung von Re_2O_7 in niederwertige Oxide elementares Rhenium benötigt wird. In Wasser lösen sich die Heptaoxide unter Bildung der starken Pertechnetiumsäure $HTcO_4$ bzw. sehr starken Perrheniumsäure $HReO_4$ (die Lösungen entstehen auch bei der Umsetzung von niedrigwertigen Tc- bzw. Re-Verbindungen mit Oxidationsmitteln wie H_2O_2 oder HNO_3). Die Säuren lassen sich durch vorsichtiges Abkondensieren des Wassers in dunkelrote Kristalle $HTcO_4$ bzw. blassgelbe Kristalle $2\,HReO_4 \cdot H_2O = O_3Re{-}O{-}ReO_3(H_2O)_2$ isolieren. Durch langsames (monatedauerndes) Auskristallisieren aus einer konz. wässrigen Re_2O_7-Lösung erhält man zudem farblose Kristalle $HReO_4 \cdot H_2O = H_3O^+ReO_4^-$. Die durch Neutralisation gebildeten Salze, die Technate(VII) TeO_4^- bzw. Rhenate(VII) ReO_4^- (»Pertechnetate«, »Perrhenate«), sind, zum Unterschied vom violetten und oxidationsfreudigen »Permanganat« MnO_4^-, blassgelb bis farblos und viel schlechtere Oxidationsmittel. Mit Tetraphenylarsoniumchlorid $AsPh_4^+Cl^-$ bilden TcO_4^- und ReO_4^- schwerlösliche Niederschläge $AsPh_4^+MO_4^-$, was zur

»gravimetrischen Bestimmung von Tc oder Re« dienen kann, durch konzentrierte Schwefelsäure werden sie in Heptaoxide M_2O_7 übergeführt. Man kennt auch ein Nitridoderivat ReN_4^{5-} und ein Imidoderivat $Re(N\mathit{t}Bu)_4^-$ von ReO_4^-.

In Alkalilauge lösen sich die Perrhenate unter Bildung von Orthoperrhenaten $[ReO_4(OH)_2]^{3-}$ (vgl. $[IO_4(OH)_2]^{3-}$); dementsprechend kennt man neben den »Metaperrhenaten« M^IReO_4 auch »Mesoperrhenate« $M^I_3ReO_5$ und »Orthoperrhenate« $M^I_5ReO_6$, die sich durch Zusammenschmelzen von ReO_4^- mit basischen Oxiden gewinnen lassen (Analoges gilt für TcO_4^-). Eine Tendenz zur Bildung von Re(VII)-Isopolysäuren wie bei Mo(VI) und W(VI) besteht nicht. Mit Wasserstoffperoxid verwandelt sich die dehydratisierte Perrheniumsäure Re_2O_7 in Et_2O gemäß $Re_2O_7 + 4\,H_2O_2 \longrightarrow H_4Re_2O_{13} + 2\,H_2O$ in die »Peroxorheniumsäure« $H_4Re_2O_{13} = (H_2O)(O_2)_2ORe{-}O{-}ReO(O_2)_2(OH_2)$, die sich in Form orangeroter, explosiver Kristalle isolieren lässt und in trockenen organischen Medien langsam (in Anwesenheit von Wasser rasch) unter O_2-Eliminierung in Perrheniumsäure zerfällt: $H_4Re_2O_{13} \longrightarrow Re_2O_7 \cdot 2\,H_2O + 2\,O_2$. Da die Säure organische ungesättigte Verbindungen zu oxidieren vermag und dabei in Perrheniumsäure übergeht, wirkt Re_2O_7/H_2O_2 (bzw. ReO_3/H_2O_2) als Katalysator für derartige Umsetzungen. Chelatliganden mit drei Donoratomen wie $MeN(CH_2CH_2NMe_2)_2$ = pmdta reagieren mit Re_2O_7 zu $[ReO_3 \cdot 3\,D]^+ReO_4^-$ (z. B. $[ReO_3(pmdta)]^+ReO_4^-$) mit dem donorstabilisierten »Perrhenylion« ReO_3^+.

Strukturen. Das Metapertechnat und -rhenat MO_4^- ist wie das Permanganat MnO_4^- tetraedrisch strukturiert (die Meso- und Orthoformen weisen oktaedrisch koordiniertes Tc und Re auf). Tc_2O_7 liegt in fester Phase in Form von $O_3Tc{-}O{-}TcO_3$-Molekülen mit tetraedrisch koordiniertem Tc vor, während in Re_2O_7 gemäß Abb. 28.9a abwechselnd ReO_4-Tetraeder und ReO_6-Oktaeder über gemeinsame Ecken zu Doppelschichten verknüpft sind. In der Gasphase bilden sowohl Tc_2O_7 als auch Re_2O_7 Moleküle aus zwei MO_4-Tetraedern mit gemeinsamer Ecke (MOM-Winkel 180°). Durch Einwirkung von Donoren D wie Wasser H_2O, Ether R_2O, Nitrile RCN, Dimethoxyethan $MeOCH_2CH_2OMe$ lässt sich der polymere Re_2O_7-Strukturverband unter Erhalt einer asymmetrischen Einheit $O_3Re{-}O{-}ReO_3(D)_2$ mit tetraedrischer und oktaedrischer Re-Koordination (Abb. 28.9b) aufbrechen (bzgl. der Spaltung der verbliebenen ReORe-Brücke durch Chelatliganden D−D−D vgl. oben), Wasserstoffperoxid H_2O_2 depolymerisiert Re_2O_7 andererseits unter Bildung einer symmetrischen Einheit $H_4Re_2O_{13} = O[ReO(O_2)_2(H_2O)]_2$ (Abb. 28.9c) mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem Re (Winkel ReORe ca. 150°).



(a) **Re_2O_7** (Ausschnitt) (b) z.B. **$Re_2O_7 \cdot 2\,H_2O$** (formal: $HReO_4 \cdot ½\,H_2O$) (c) **$H_4Re_2O_{13}$**

Abb. 28.9

Dass sich die auf charge-transfer-Übergänge zurückgehende (S. 1615) Farbe von MO_4^- in Richtung MnO_4^-, TcO_4^-, ReO_4^- »aufhellt«, beruht darauf, dass in gleicher Richtung die Oxidationstendenz der siebenwertigen Zentralmetalle abnimmt (Verschiebung des CT-Absorptionsmaximums in den nicht sichtbaren UV-Bereich). Hierbei setzt die CT-Absorption von TcO_4^- in Abhängigkeit von äußeren Einflüssen (z. B. Lokalsymmetrie) teils vor, teils nach der Grenze des sichtbaren Bereichs ein, sodass Pertechnetium-Verbindungen rot (z. B. festes $HTcO_4$) bis farblos erscheinen.

Sechswertige Stufe. Noch wenig eingehend charakterisiert ist purpurrotes Technetiumtrioxid TcO_3, das als Zwischenprodukt der Tc_2O_7-Thermolyse entstehen soll. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden gehen die Perrhenate in grüne Rhenate(VI) ReO_4^{2-} über, die sich in wässriger Lösung leichter als die Manganate MnO_4^{2-} unter Bildung von Perrhenaten und Rheniger Säure disproportionieren: $3\,Re^{VI}O_4^{2-} + 4\,H^+ \rightleftarrows 2\,Re^{VII}O_4^- + H_2Re^{IV}O_3 + H_2O$. Das den Rhenaten(VI) zugrunde liegende, elektrisch leitende rote Rheniumtrioxid ReO_3 (Zersetzung 400 °C sich zum Unterschied vom homologen Mangantrioxid isolieren lässt, kann durch Reduktion des Heptaoxids mit metallischem Rhenium bei 250 °C erhalten werden. Es reagiert nicht mit Wasser sowie verdünnten Säuren oder Alkalien, disproportioniert aber beim Erhitzen in Re(VII)- und Re(IV)-oxid ($3\,ReO_3 \longrightarrow Re_2O_7 + ReO_2$ bzw. beim Kochen mit konz. Alkali: $3\,ReO_3 + 2\,OH^- \longrightarrow 2\,ReO_4^- + ReO_2 + H_2O$) und bei noch stärkerem Erhitzen in Re_2O_7 und Re.

Die Struktur des Rhenium(VI)-oxids (ReO_3-Struktur) ist sehr einfach und besteht aus lauter ReO_6-Oktaedern, die gemäß Abb. 28.10b über gemeinsame Ecken nach allen drei Richtungen des Raums hin mit anderen ReO_6-Oktaedern verknüpft sind. Die Struktur geht aus der des Perowskits $CaTiO_3$ hervor, wenn man aus letzterem die Ca^{2+}-Ionen entfernt, die sich jeweils im Mittelpunkt des in Abb. 28.10a wiedergegebenen Würfels zwischen den $8\,MO_6$-Oktaedern befinden.

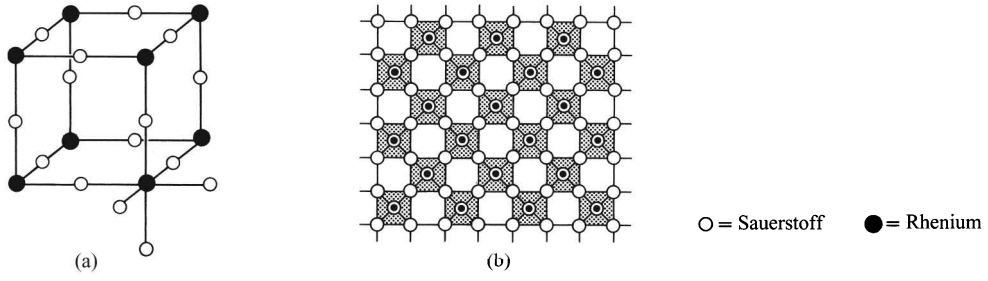


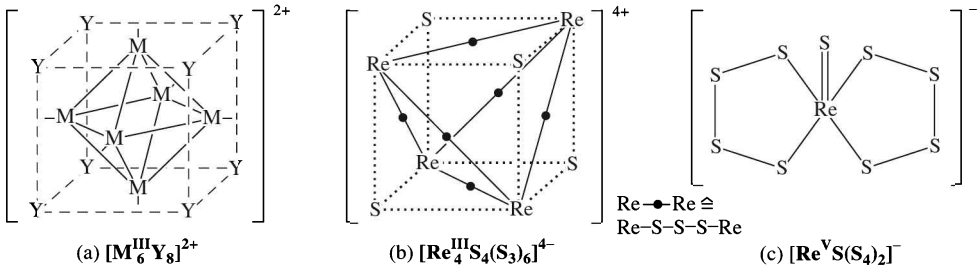
Abb. 28.10 Rheniumtrioxid-Struktur. (a) Räumlicher Ausschnitt (jedes Re-Atom ist – wie rechts unten angedeutet – oktaedrisch von O-Atomen umgeben). (b) Sicht auf eine Oktaederschicht (entsprechende Schichten liegen unter- und oberhalb der gezeichneten Schicht; die Schichten sind über gemeinsame Oktaederecken verknüpft).

Fünf-, vier- und dreiwertige Stufe. Wenig eingehend untersucht ist blaues Dirheniumpentaoxid Re_2O_5, das als Zwischenprodukt der elektrolytischen Reduktion von ReO_4^- in saurem Milieu entstehen soll. Das schwarze leicht aus TcO_4^- und Zn/HCl zugängliche Technetiumdioxid TcO_2 entsteht als stabilstes Oxid beim Erhitzen aller Tc-oxide auf genügend hohe Temperaturen an der Luft, wogegen das braunschwarze, wasserlösliche, durch Umsetzung von Re_2O_7 mit Re bei 600 °C gewinnbare Rheniumdioxid ReO_2 beim Erhitzen auf 900 °C in Umkehrung seiner Bildung in Re_2O_7 und Re zerfällt. Beide Oxide weisen analog MoO_2 eine verzerrte Rutilstruktur auf. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxiden geht ReO_2 in Rhenate(IV) ReO_3^{2-} (»Rhenite«) über. Auch bildet es mit Metalloxiden $M^{II}O$ Doppeloxide $M^{II}ReO_3$ von Perowskitstruktur. Die Hydrolyse von $ReCl_3$ liefert bei 100 °C unter Luftausschluss schwarzes Dirheniumtrioxid Re_2O_3 als Hydrat. Das gleiche Produkt entsteht bei der Reduktion von NH_4ReO_4 in Wasser mit $NaBH_4$. Das »getrocknete« Oxid hat die Formel $Re_2O_3 \cdot 3\,H_2O$, gibt bei 200 °C ein Molekül H_2O ab und zerfällt bei 500 °C in Re und ReO_2.

Schwefel-, Selen-, Tellurverbindungen. Technetium Tc und Rhenium Re (M) bilden schwarze Sulfide, Selenide und Telluride (Y) der Zusammensetzung MY_2 (verzerrte $CdCl_2$-Struktur mit M_4-Clustern), M_2Y_7 (enthält ebenfalls M_4-Cluster) und Re_2Te_5 (enthält $[R_6Te_8]^{2+}$-Cluster, s. unten). Die Chalkogenide entstehen aus den Elementen ($ReTe_2$ unter Druck), durch Sulfidierung

saurer wässriger MO_4^--Lösungen mit H_2S bzw. H_2Se ($\longrightarrow M_2Y_2$) sowie durch thermische Zersetzung von M_2Y_7 ($\longrightarrow MY_2$).

Darüber hinaus existieren Chalkogenidometallate: Leitet man H_2S in neutrale ReO_4^--Lösungen, so bildet sich auf dem Wege über das gelbe ReO_3S^--Ion, das orangefarbene $ReO_2S_2^-$-Ion und das rote $ReOS_3^-$-Ion letztendlich das rotviolette Thiorhenat(VII) ReS_4^- (analoge Ionen existieren wohl vom siebenwertigen Tc). Von Interesse sind ferner die durch Reaktion von Rhenium mit H_2S bzw. H_2Se in Anwesenheit von $M^I_2CO_3$ oder $M^{II}CO_3$ bei 800–900 °C entstehenden roten bis schwarzroten Thiorhenate(III) $[Re_6S_n]^{4-}$ ($n = 11, 12, 13, 14$) und Selenorhenate(III) $[Re_6Se_n]^{4-}$ ($n = 12, 13$). Man kennt auch $[Tc_6S_n]^{4-}$ ($n = 12, 13$). Die betreffenden Anionen enthalten $[M_6Y_8]^{2+}$-Einheiten (Abb. 28.11a) mit M_6-Oktaedern (ReRe-Abstand um 2.6 Å; vgl. W_6Br_8-Einheit in WBr_3, S. 1874). Letztere sind in $Re_6S_{11}^{4-}$ über gemeinsames Sulfid S^{2-} nach allen drei Raumrichtungen miteinander verknüpft, was der Formulierung $\{Re_6(\mu_3\text{-}S)_8(\mu_2\text{-}S_{6/2})\}^{4-}$ entspricht. Da hierbei der Re_6^{18+}-Metallcluster $6 \times 4 = 24$ Valenzelektronen aufweist, kommen jeder der 12 ReRe-Bindungen 2 Elektronen zu; die Außenelektronenzahl jedes Re-Atoms entspricht dann $4\,(Re^{3+}) + 4$ (vier Re-Nachbarn) $+ 8\,(\mu_3\text{-}S) + 2\,(\mu_2\text{-}S) = 18$. Zwei, vier bzw. alle sechs S^{2-}-Ionen, welche die $[Re_6S_8]$-Einheiten verbinden, lassen sich durch Disulfid S_2^{2-} ersetzen, was zu Formeln $Re_6S_{12}^{4-}$, $Re_6S_{13}^{4-}$ und $Re_6S_{14}^{4-}$ führt (in letzterem Falle lassen sich nur Mischkristalle $Cs_4Re_6S_{14}/Cs_2S$ isolieren). Analogen Bau haben $Re_6Se_{12}^{4-}$, $Re_6Se_{13}^{4-}$, $Tc_6S_{12}^{4-}$ und $Tc_6S_{13}^{4-}$. Als Beispiele für polysulfidhaltige Thiorhenate seien genannt: $[Re^{III}_4S_4(S_3)_6]^{4-}$ (Abb. 28.11b) und $[Re^VS(S_4)_2]^-$ (Abb. 28.11c).



(a) $[M^{III}_6Y_8]^{2+}$ (b) $[Re^{III}_4S_4(S_3)_6]^{4-}$ (c) $[Re^VS(S_4)_2]^-$

Abb. 28.11

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Beispiele für einige, u. a. aus den Elementen zugängliche Pentelide, Tetrelide, Trielide sind die Rheniumnitride Re_2N, ReN (Zerfall bei Raumtemperatur; S. 747) sowie hochschmelzende Rheniumphosphide Re_2P, ReP, Re_3P_7 (S. 861; man kennt auch Arsenide; S. 948), Rheniumcarbide ReC (kubische und hexagonale Form; S. 1021), Rheniumsilicide $ReSi_2$ (S. 1068) und Rheniumboride Re_3B, Re_7B_3, ReB, ReB_2 (S. 1222). Es sind auch entsprechende Technetiumverbindungen zugänglich (z. B. Tc_3B, Tc_7B_3, TcB, TcB_2). Die metallreichen, elektrisch leitenden oder halbleitenden Nitride, Carbide und Boride sind Hartstoffe (S. 1889) und zu den Interstitiellen Verbindungen (S. 308) zu zählen.

Neben Re-nitriden existieren auch Nitridorhenate (S. 2101): $[Re^VN_3]^{4-}$ (isolierte, sehr flache ReN_3-Pyramide in Na_4ReN_3; gewinnbar aus $Re/NaNH_2$; man vergleiche hierzu $M^{II}_3MN_3$ ($M = V^{III}, Cr^{III}, Mn^{III}, Fe^{III}$) mit planaren MN_3^{6-}-Ionen), $[Re^{VII}N_4]^{5-}$ (isolierte ReN_4-Tetraeder in Li_5ReN_4, $LiSr_2ReN_4$, $LiBa_2ReN_4$; gewinnbar aus Li, M^{II}, Re in N_2-Atmosphäre).

Darüber hinaus existieren viele Tc- und Re-Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten, z. B. $[O_3Re^{VII}{\equiv}N]^{2-}$ (tetraedrisch; aus Re_2O_7/KNH_2 in fl. NH_3), $[Cl_4Re^VN]^{2-}$ (quadratisch-pyramidal; aus $NCl_3/ReCl_5$). In den Komplexen $[O_3M^{VII}N]^{2-}$ (M = Tc, Re) weist das Zentralatom wie in $[O_3Mo^{VI}N]^{3-}$ sowie $[O_3Os^{VIII}N]^-$ formal Edelgaskonfiguration auf. Neben letzteren Komplexen

mit ReN-Dreifachbindungen kennt man eine Reihe von Verbindungen, in denen Tc und Re einfach oder zweifach mit stickstoffhaltigen Resten verknüpft sind. Beispiele für Imidorhenate und -technetate sind etwa das PPh_3-Addukt von $Cl_3Re^{V}{=}NAr$ oder die Verbindung $Tc^{VI}{}_2(=NAr)_6$ mit TcTc-Bindung, Beispiele letzteren Typs bieten Ammin-Komplexe.

Bezüglich Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Resten vgl. Organische Verbindungen von Tc und Re (S. 1929).

2.2.5 Technetium- und Rheniumkomplexe

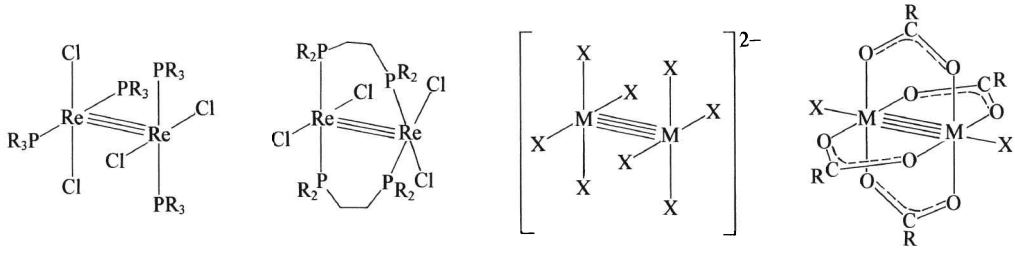
Klassische Komplexe. Komplexe des Technetiums und Rheniums ohne Metallclusterzentren sind nicht sehr zahlreich und beschränken sich bei den höheren Oxidtionsstufen (> 3) im wesentlichen auf einige Hydridokomplexe (vgl. z. B. $M^{VII}H_9^{2-}$), Halogenokomplexe (vgl. z. B. $Re^{VII}F_8^-$, $M^{IV}X_6^{2-}$), Cyanokomplexe (vgl. z. B. $Re^{IV}(CN)_7^{3-}$) und Oxokomplexe (vgl. MO_4^{n-}). Ferner kennt man gemischte Komplexe wie $[M^{V}OCl_5]^{2-}$ (oktaedrisch), $[M^{V}OX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal), $[Cl_5Re^{IV}{-}O{-}Re^{IV}Cl_5]^{4-}$ (ReORe-Winkel = 180°). Bemerkenswert ist, dass höherwertiges (insbesondere fünfwertiges) Rhenium zu Sauerstoff vielfach doppelte Bindungen ausbildet und in Form der donorstabilisierten linearen Gruppen $[Re{=}O]^{3+}$, $[O{=}Re{=}O]^+$ oder $[O{=}Re{-}O{-}Re{=}O]^{4+}$ vorliegt (Entsprechendes gilt für Technetium). Bezüglich der donorstabilisierten M≡N- und M=N-Gruppen s. oben, bezüglich der Frage der Oxidationsstufe von Re in Dithiolatkomplexen $[Re(S_2C_2R_2)_3]$ S. 1557. In den niedrigeren Oxidationsstufen (≤ III) existieren zudem viele Phosphan-, Arsan-, Isonitril- und Cyanokomplexe (vgl. S. 1917). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang auch Komplexe mit end-on gebundenem molekularem Stickstoff wie z. B. $[Re^{I}Cl(PR_3)_4(N_2)]$, $[Re^{II}Cl(PR_3)_4(N_2)]^+$ oder $[Re^{III}H_2(PR_3)_4(N_2)]^+$ (vgl. S. 2103).

Nichtklassische Komplexe (»Metallcluster«, vgl. S. 2081). Von zwei- bis vierwertigem Technetium und Rhenium sind viele Komplexe mit Ditechnetium- und Dirhenium-Clusterionen M_2^{n+} bekannt, wobei beide Elemente ein-, zwei-, drei- oder vierfach aneinander gebunden sein können. Und zwar ergibt sich die Bindungsordnung gemäß dem auf S. 2081 und S. 1865 im Zusammenhang mit der LCAO-Methode und den Dichrom(II)-Komplexen Besprochenen aus der Zahl der besetzten bindenden σ-, π_x-, π_y- und δ-sowie antibindenden σ^*-, π_x^*-, π_y^*- und δ^*-Molekülorbitale der M_2-Gruppe (jedes Elektron in einem bindenden bzw. antibindenden MO führt zu einer halben Bindung bzw. zum Abzug einer halben Bindung). Es folgt dann für Tc_2- und Re_2-Clusterionen unterschiedlicher Oxidationsstufen (vgl. auch S. 1891, 1984, 2018, 2056):

Tab. 28.3

Ion (Außenelektronen)	$M_2^{4+}(10\,e^-)$	$M_2^{5+}(9\,e^-)$	$M_2^{6+}(8\,e^-)$	$M_2^{8+}(6\,e^-)$
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*1}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	$\sigma^2\pi^4$
Bindungsordnung	3.0	3.5	4.0	3.0
Beispiele	$[Re_2Cl_4(PR_3)_4]$	$[Re_2Cl_5(PR_3)_3]$	$[Re_2Cl_8]^{2-}$	$[Re_2Cl_9]^-$

Die Komplexe des Typs $[Re^{II}{}_2Cl_4(PR_3)_4]$ bzw. $[Re^{II}{}_2Cl_4(R_2PCH_2CH_2PR_2)_2]$ mit einer Dreifachbindung weisen hierbei die in Abb. 28.12a bzw. b wiedergegebene ekliptische bzw. gestaffelte Konformation auf (bei $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$-Elektronenkonfiguration besteht freie Drehbarkeit um die M≡M-Bindung, sodass sterische Effekte die Konformation bestimmen). Auf Lücke stehen auch die Cl-Atome im Chlorokomplex $Tc^{II}{}_2Cl_6^{2-}$, der sich aus Tc_2Cl_8-Einheiten mit gemeinsamen Cl-Atomen aufbaut (TcTc-Abstand = 2.044 Å). Bezüglich der Struktur des Komplexes $[Re^{IV}{}_2X_9]^-$ mit ReRe-Dreifachbindung (vgl. Abb. 28.8d). Komplexe des Typs $[M^{III}{}_2X_8]^{2-}$ (M = Tc, Re; X = Halogen, Methyl) oder $[M^{III}{}_2(O_2CR)_4X_2]$ mit einer Vierfachbindung (ReRe-Abstände ≈ 2.24 Å bzw. TcTc-Abstände ~ 2.17 Å) haben ausschließlich die ekliptische Konfiguration in Abb. 28.12c bzw. d. Dass sich die Bindungsabstände beim Übergang von M≡M nach



(a) $[Re_2^{II}Cl_4(PR_3)_4]$ (b) $[Re_2^{II}Cl_4(diphos)_2]$ (c) $[M_2^{III}X_4]^{2-}$ (d) $[M_2^{III}(OAc)_4X_2]$

Abb. 28.12

M≡M nicht deutlich verkürzen (Re) bzw. sogar verlängern (Tc), hängt damit zusammen, dass die Erhöhung der Metallatomladung (hier von M^{2+} nach M^{3+}) allgemein mit einer Schwächung der σ- und/oder π-Bindungen verbunden ist (vgl. die Länge der ReRe-Bindung in $Re^{IV}{}_2Cl_9^-$ von 2.70 Å). Eine Schwächung der δ-Bindung ist in der Regel die Folge der Addition zusätzlicher Liganden an $[M_2X_8]^{2-}$ (⟶ $[M_2X_8L_2]^{2-}$), da deren Elektronenpaare u. a. mit den δ^*-MOs in Wechselwirkung treten und diese mit Elektronen »füllen«.

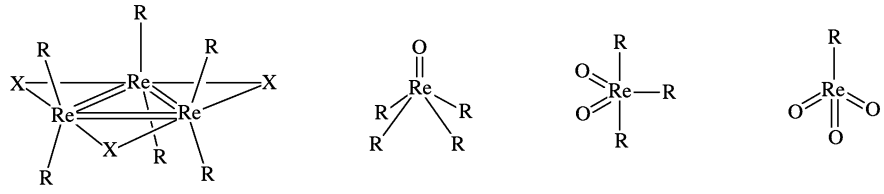
Darüber hinaus existieren Komplexe mit größeren Metallclusterzentren des Technetiums und Rheniums. Einige M_3-, M_6- und M_8-Clusterverbindungen wurden hierbei im Zusammenhang mit den Halogenverbindungen eingehender besprochen.

2.2.6 Organische Verbindungen des Technetiums und Rheniums

Technetium- und Rheniumorganyle

Rhenium bildet wie Mangan in der minus drei- bis plus siebenwertigen Stufe organische Verbindungen, die vielfach farbenprächtig sind. Analoges gilt wohl auch für Technetium, doch wurden dessen organische Verbindungen bisher noch weniger intensiv studiert. Vgl. hierzu S. 2108f.

Organische Verbindungen des zweiwertigen Rheniums, die Rheniumdiorganyle ReR_2, existieren offensichtlich nur in Form von Addukten mit geeigneten Donoren. Beispielsweise lässt sich ein Phosphankomplex $Ph_2Re(PR_3)_2$ (polymer) und ein purpurfarbener Stickstoffkomplex $R_2Re{-}N{\equiv}N{-}ReR_2$ ($R = CH_2SiMe_3$) gewinnen. Selbst ein Cyclopentadienylkomplex ist bisher nicht als solcher, sondern nur als purpurfarbenes Pentamethylderivat $ReCp_2^*$ isolierbar ($Cp^* = C_5Me_5$; $ReCp_2$ lässt sich in einer Tieftemperaturmatrix bei 20 K isolieren). Sowohl $TcCp_2$ als auch $ReCp_2$ existieren aber in Form der Hydride Cp_2MH mit dreiwertigem Zentralatom (zueinander geneigte η^5-gebundene Cp-Ringe). Rheniumtriorganyle ReR_3 (z. B. rotes, diamagnetisches »Trimethylrhenium« $ReMe_3$) bilden sich auf dem Wege über R_2ReCl (z. B. blaues, diamagnetisches »Dimethylrheniumchlorid« Me_2ReCl) durch Reaktion von LiR oder RMgX mit $ReCl_3$. Die Verbindungen liegen ähnlich wie $ReCl_3$ in trimeren Formen (Abb. 28.13a) vor. Das sich von $ReMe_3$ ableitende »Tetramethylrhenat(III)« $[ReMe_4]^-$ (gewinnbar durch Reaktion von $ReCl_5$ und LiMe) ist analog $[ReCl_4]^-$ dimer: $[Me_4Re{\equiv}ReMe_4]^{2-}$ (rot, diamagnetisch, vgl. Abb. 28.13c). Die Einwirkung von MgR_2 auf $ReCl_4(THF)_2$ in organischen Medien führt zu dunkelbraunen, schwach paramagnetischen Rheniumtetraorganylen ReR_4 (trimer) mit vierwertigem Rhenium, die Einwirkung von LiMe in Et_2O auf R_4ReO (s. unten) zu grünem, explosivem paramagnetischem Rheniumhexaorganyl ReR_6 mit R = Me, das eines der wenigen bisher bekannten Elementhexaorganyle darstellt (man kennt auch $TeMe_6$, $MoMe_6$, WMe_6; neutrale Elementorganyle mit mehr als sechs Organylgruppen sind unbekannt). Der Verbindung kommt – anders als verzerrt-trigonal-prismatisch gebautem $MoMe_6$ bzw. WMe_6 (S. 1893) oder oktaedrisch gebautem $TeaMe_6$ – eine regulär-trigonal-prismatische Struktur zu. Das sich von $ReMe_6$ ableitende braune »Octamethylrhenat(VI)« $[ReMe_8]^{2-}$ (als $Li(OEt_2)^+$-Salz) ist antikubisch gebaut. »Rheni-



(a) **[$R_2ReCl]_3$, [$ReR_3]_3$** (b) **[R_4ReO]** (c) **[R_3ReO_2]** (d) **[$RReO_3$]**

Abb. 28.13

umpenta«- sowie »heptaorganyle« ReR_5 sowie ReR_7 mit fünf- und siebenwertigen Rhenium sind unbekannt.

Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit TcC- und ReC-Bindungen sind $[M^{I}(CN)_5]^{5-}$, $[M^{I}(CNR)_6]^{+}$, $[M^{I}(C_6H_6)_2]^{+}$, $[M^{0}{}_2(CO)_{10}]$, $[Re^{0}(C_6Me_6)_2]$, $[M^{-I}(CO)_5]^{-}$, $[M^{-III}(CO)_4]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Organylrhenium- und -technetiumoxide sowie Derivate. Kinetisch stabiler als die erwähnten rheniumorganischen Verbindungen verhalten sich deren Oxoderivate. So ist etwa das Methylderivat unter den Tetraorganylrheniumoxiden $R_4Re^{VI}O$ (Abb. 28.13b) (quadratisch-pyramidal mit O in axialer Stellung), das sich vom zersetzlichen $ReMe_6$ durch Ersatz zweier Me-Gruppen gegen ein O-Atom ableitet, bis 200 °C stabil; auch lassen sich stabile Triorganylrheniumdioxide R_3ReO_2 (Abb. 28.13c) sowie Organylrhenium- und -technetiumtrioxide RMO_3 der in Substanz unbekannten Heptaorganyle ReR_7 und TcR_7 gewinnen (R_3ReO_2 weist trigonal-bipyramidalen Bau auf mit äquatorial gebundenen O-Atomen; ∢OReO/MeReMe ca. 124/74.3°; $RReO_3$ ist tetraedrisch strukturiert). Die kinetische Stabilisierung metallorganischer Verbindungen in hohen Wertigkeiten durch O-Liganden beruht auf deren σ-und π-Donorwirkung: $[M{\leftarrow}\ddot{O}: \longleftrightarrow M{=}\ddot{O}M{\equiv}O:]$ (Verringerung der positiven Metallladung). Da die NR-Gruppe einen besseren π-Donor als das O-Atom darstellt: $[M{=}\ddot{N}R \longleftrightarrow M{\equiv}NR]$, ist die kinetische Stabilität von Iminoderivaten $RRe(NR)_3$ höher als die der Oxoderivate $RReO_3$ (z. B. zerfällt $EtReO_3$ oberhalb 0 °C, $EtRe(NR)_3$ mit R = 2,6-$C_6H_3iPr_2$ bis 200 °C nicht). Eine entsprechende Stabilisierung durch Methylene CR_2 anstelle von O ist nicht möglich; Verbindungen $RRe(CR_2)_3$ wurden dementsprechend bisher nicht aufgefunden (das Tautomeriegleichgewicht: $H_3C{-}ReO_3 \rightleftharpoons H_2C{=}ReO_2(OH)$ liegt auf der linken Seite, stellt sich aber möglicherweise nach Adsorbtion von $MeReO_3$ an Al_2O_3-Pulver ein, s. unten).

Die Darstellung von R_4ReO (R z. B. Me, CH_2tBu, CH_2SiMe_3) kann aus $ReOCl_4$ und LiR, die von R_3ReO_2 (R = Me) durch Oxidation von Me_4ReO mit NO oder von $Me_3Re(O){-}O{-}Re(O)Me_3$ mit Me_3NO erfolgen. Wegen der katalytischen Nutzbarkeit von $RMeO_3$ (R insbesondere Me, aber auch Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Aryl, η^5-Cyclopentadienyl) wurde die Synthese der Organyltrioxide eingehend studiert. Sie kann – unter Re-Verlust – durch Organylierung von Re_2O_7 mit SnR_4 oder ZnR_4 erfolgen und – ohne Re-Verlust – durch Reaktion von Re_2O_7 in THF zunächst mit Me_3SiCl, dann mit Bu_3SnR, z. B.:

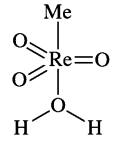
$$Re_2O_7 \xrightarrow[-Me_3SnOReO_3]{+\,Me_4Sn} MeReO_3; \quad 2\,Re_2O_7 \xrightarrow[-\,Zn(ReO_4)_2]{+\,Cp_2Zn} 2\,(\eta^5\text{-}C_5H_5)ReO_3;$$

$$Re_2O_7 \xrightarrow[-\,(Me_3Si)_2O]{+\,2\,Me_3SiCl} 2\,ReO_3Cl; \quad ReO_3Cl \xrightarrow[-\,Bu_3SnCl]{Bu_3SnMe} MeReO_3.$$

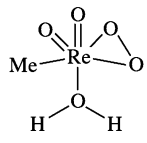
Effizient verläuft auch die Umsetzung von Ac^FOReO_3 (aus Re_2O_7 und $Ac^F{}_2O$ in 99 % Ausbeute; $Ac^F = CF_3CO$) mit Zinntetraorganylen: $Ac^FOReO_3 + Bu_3SnR \longrightarrow RReO_3 + Ac^FOSnBu_3$. Ein willkommener Zugang zu $MeReO_3$ direkt aus Re-Metall (z. B. aus Katalysatorabfällen) besteht

in dessen Oxidation mit H_2O_2 zur Säure $HReO_4$, die nach Überführung in $AgReO_3$ ($HReO_4 + AgNO_3 \longrightarrow AgReO_4 + HNO_3$) mit Me_3SiCl in das Oxidchlorid ReO_3Cl und dann mit $SnMe_4$ in $MeReO_3$ überführt wird.

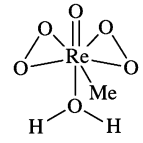
Eigenschaften. »Methylrheniumtrioxid« $MeReO_3$ (MTO) ist farblos, luftstabil, bei 25 °C im Vakuum sublimierbar, in organischen Medien löslich und oberhalb 300 °C thermolabil. Aus erwähnten wässrigen $MeReO_3$-Lösungen fällt langsam (in Stunden) goldfarbenes polymeres $(MeReO_3)_x$ aus, das sich unter Druckeinwirkung wieder zu $MeReO_3$ depolymerisieren lässt (es entsteht hierbei etwas CH_4 und ReO_3). Als Lewis-Säure bildet $MeReO_3$ mit Donoren Addukte $MeReO_3(D)$ und $MeReO_3(D)_2$. So löst sich $MeReO_3$ in Wasser mit saurer Reaktion unter Bildung von (Abb. 28.14e), in Basen unter Methanentwicklung ($MeReO_3 + OH^- \longrightarrow \{MeReO_3(OH)\}^- \longrightarrow MeH + ReO_4^-$), in Wasserstoffperoxid unter Bildung eines Mono- und Diperoxids (Abb. 28.14f und g), in Pyridin unter Koordination des Donors (Abb. 28.14h). Weniger Lewis-acid als $MeReO_3$ wirkt gelbes, luftstabiles, sublimierbares »Cyclopentadienylrheniumtrioxid« $CpReO_3$ (Abb. 28.14i) infolge der π-Donorbindung durch den η^5-gebundenen C_5H_5-Rest.



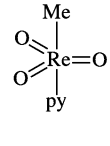
[$MeReO_3(H_2O)$]
(e)



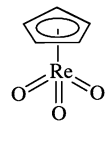
[$MeReO_2(O_2)(H_2O)$]
(f)



[$MeReO(O_2)_2(H_2O)$]
(g)



[$MeReO_3py$]
(h)



[$CpReO_3$]
(i)

Abb. 28.14

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Re-organylen

$MeReO_3$ wirkt in CH_2Cl_2 oder C_6H_5Cl unter milden Bedingungen als Katalysator bei der Olefinmetathese (28.4), der Olefinepoxidation (28.5) und der Aldehydolefinierung (28.6), z. B.:

$$2\,H_2C{=}CHX \underset{COOR,\,CN}{\overset{X\text{ z. B. R, }CH_2Hal,\,CH_2OR}{\rightleftharpoons}} H_2C{=}CH_2 + XHC{=}CHX; \qquad (28.4)$$

$$R_2C{=}CR_2 \xrightarrow{(H_2O_2)} \underset{R_2C-CR_2}{\overset{O}{\diagup\!\diagdown}} \xrightarrow{(H_2O_2)} HO\diagdown CR_2-CR_2\diagdown OH; \qquad (28.5)$$

$$RHC{=}O + N{=}N{=}CR'_2 \xrightarrow[-\,N_2,\,-R_3''PO]{+\,PR_3''} RHC{=}CR'_2. \qquad (28.6)$$

Für die Olefinmetathese (28.4) muss der Katalysator auf sauren Trägern verankert sein, wobei möglicherweise aus $MeReO_3$ zunächst die – katalytisch wirksame – Spezies $CH_2{=}ReO_2(OH)$ entsteht (bzgl. des Metathesemechanismus vgl. S. 1895). Die Olefinepoxidation (28.5) verläuft über den Diperoxo-Komplex (Abb. 28.14g), der ein Sauerstoffatom direkt auf $R_2C{=}CR_2$ überträgt und hierbei zu einem – seinerseits mit H_2O_2 in (Abb. 28.14g) zurückverwandelbaren – Monoperoxo-Komplex (Abb. 28.14f) abreagiert. Die erhältlichen Epoxide lassen sich in *trans*-1,2-Dihydroxyalkane umwandeln (das mit $MeReO_3$ isovalenzelektronische OsO_4 verwandelt demgegenüber Olefine im Zuge eines Cycloadditionsmechanismus in *cis*-1,2-Dihydroxyalkane; vgl. S. 1978). Im Zuge der Aldehydolefinierung (28.6) wird $MeReO_3$ durch das Phosphan zunächst in ein ligandenstabilisiertes Dioxid verwandelt ($MeReO_3 + 3\,PPh_3 \longrightarrow MeReO_2(PPh_3)_2 + Ph_3PO$), das mit der Diazoverbindung zu einem Alkylenderivat von $MeReO_3$ reagiert ($MeReO_2(PPh_3)_2 + R'_2C{=}N{=}N \longrightarrow MeReO_2(=CR'_2) + 2\,PPh_3 + N_2$). Durch Metathese entsteht dann aus letzterem Produkt mit dem Aldehyd $RHC{=}O$ unter Rückbildung von $MeReO_3$ der olefinierte Aldehyd ($MeReO_2(=CR'_2) + RHC{=}O \longrightarrow MeReO_3 + RHC{=}CR'_2$).

Literatur zu Kapitel XXVIII

Das Mangan

[1] **Das Element Mangan**

R. D. W. Kemmitt: »Manganese«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 772–876; Compr. Coord. Chem. I/II: »Manganese« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Manganese and Manganese Alloys«, »Manganese Compounds« **A16** (1990) 77–143; Gmelin: »Manganese«, Syst.-Nr. **56**. Vgl. auch Anm. 7, 10.

[2] **Verbindungen des Mangans**

T. A. Zordan, L. G. Hepler: »Thermochemistry and Oxidation Potentials of Manganese and its Compounds«, Chem. Rev. **68** (1968) 737–745; M. B. Robin, P. Day: »Mixed Valence Chemistry – A Survey and Classification«, Adv. Inorg. Radiochem. **10** (1967) 248–422; R. Colton, J. H. Canterford: »Manganese«, in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley 1969, 212–270.

[3] **Organische Verbindungen des Mangans**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Manganese« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Organische Manganverbindungen«, **13/9** (1984/86).

Das Technetium und Rhenium

[4] **Die Elemente Technetium und Rhenium**

R. D. Peacock: »Technetium«, »Rhenium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 877–903, 905–978; Compr. Coord. Chem. I/II: »Technetium«, »Rhenium« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Rhenium and Rhenium Compounds«, **A23** (1993); Gmelin: »Technetium«, Syst.-Nr. **69**; »Rhenium«, Syst.-Nr. **70**; R. D. Peacock: »The Chemistry of Technetium and Rhenium«, Elsevier, Amsterdam 1966; R. Colton: »The Chemistry of Rhenium and Technetium«, Wiley, New York 1966; K. B. Lebedev; »Chemistry of Rhenium«, Plenum Press, New York 1962; Vgl. auch Anm. 14, 16.

[5] **Verbindungen des Technetiums und Rheniums**

J. H. Canterford, R. Colton: »Technetium and Rhenium«, in »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, 272–321; R. A. Walton: »Ligand-Induced Redox Reactions of Low Oxidation State Rhenium Halides and Related Systems in Nonaqueous Solvents«, Prog. Inorg. Chem. **21** (1976) 105–127; K. Schwochau: »The Analytical Chemistry of Technetium«, Topics Curr. Chem. **96** (1981) 109–147; M. J. Clarke, P. H. Fackler: »The Analytical Chemistry of Technetium«: Toward Improved Diagnostic Agents", Struct. Bond. **50** (1982) 57–78; G. Rouschias: »Recent Advances in the Chemistry of Rhenium«, Chem. Rev. **74** (1974) 531–566; M. Melnik, J. E. van Lier: »Analysis of Structural Data of Technetium Compounds«, Coord. Chem. Rev. **77** (1987) 277–324; M. C. Chakravorti: »The Chemistry of Coordinated Perrhenate $(ReO)_4^-$«, Coord. Chem. Rev. **106** (1990) 205–225; J. Baldas: »The Coordination Chemistry of Technetium«, Adv. Inorg. Chem. **41** (1994) 1–123; J. R. Dilworth, S. J. Parrott: »The biomedical chemistry of technetium and rhenium«, Chem. Soc. Rev. **27** (1998) 43–56; G. Bandoli, A. Domella, M. Porchias, F. Refosco, F. Tisato: »Structural overviews of technetium compounds«, Coord. Chem. Rev. **214** (2001) 43–90.

[6] **Organische Verbindungen des Technetiums und Rheniums**

Literatur. Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Technetium«, »Rhenium« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Organorhenium Compounds«, Syst.-Nr. **70**; Houben-Weyl: »Organische Rheniumverbindungen«, **13/9** (1984/86); G. Bandoli et al.: »Crystal Structures of Technetium Compounds«, Coord. Chem. Rev. **44** (1982) 191–227; W. A. Herrmann: »Organometallchemie in hohen Oxidationsstufen, eine Herausforderung – das Beispiel Rhenium«, Angew. Chem. **100** (1988) 1269–1286; Int. Ed. **27** (1988) 1297; »The Methylene Bridge: A Challenge to Synthetic, Mechanistic and Structural Organometallic Chemistry«, Comments on Inorg. Chem. **7** (1988) 73–107; »Stand und Aussichten der Rhenium-Chemie in der Katalyse«, J. Organomet. Chem. **383** (1990) 1–18; K. P. Gable: »Rhenium and Technetium Oxo Complexes in the Study of Organic Oxidation Mechanisms«, Adv. Organomet. Chem. **41** (1997) 127–164; C. C. Romao, F. E. Kühn, W. A. Herrmann: »Rhenium(VII) Oxo and Imido Complexes: Syntheses, Structures, and Applications«, Chem. Rev. **97** (1997) 3197–3246; W. A. Herrmann, F. E. Kühn: »Organorhenium Oxides«, Acc. Chem. Res. **30** (1997) 169–180: F. E. Kühn, R. W. Fischer,

W. A. Herrmann: »Methyltrioxorhenium«, Chemie in unserer Zeit **33** (1999) 192–199; H. J. Espenso: »Atom-transfer reactions catalyzed by methyltrioxorhenium(VII)-mechanisms and applications«, Chem. Commun. (1999) 479–488.

Kapitel XXIX

Die Eisengruppe

Die Eisengruppe (8. Gruppe bzw. 1 Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente Eisen (Fe), Ruthenium (Ru), Osmium (Os) und Hassium (Hs; Eka-Osmium, Element 108). Sie werden zusammen mit ihren Verbindung unten (Fe), auf S. 1970 (Ru, Os) und im Kap. XXXVII (Hs) behandelt. Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle Fe, Ru und Os mit 4.7 bzw. $1 \cdot 10^{-6}$ bzw. $5 \cdot 10^{-7}$ Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund $10^7 : 2 : 1$).

Man fasst die auf die Mangangruppe (Mn, Tc, Re, Bh) folgenden drei vertikalen Spalten der Elemente, nämlich die Eisengruppe (Fe, Ru, Os, Hs; ohne Hs: Eisentriade), Cobaltgruppe (Co, Rh, Ir, Mt; ohne Mt: Cobalttriade) und Nickelgruppe (Ni, Pd, Pt, Ds; ohne Ds: Nickeltriade) zur VIII. Nebengruppe des Periodensystems zusammen und ordnet sie damit der VIII. Hauptgruppe zu. Allerdings haben VIII. Haupt- und Nebengruppe nur noch insofern eine gewisse Beziehung zueinander, als erstere die Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn), letztere die Edelmetalle (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt) enthält. Im übrigen sind aber die Eigenschaften der beiden Elementfamilien ganz verschieden, da es sich bei der VIII. Hauptgruppe um gasförmige Nichtmetalle, bei der VIII. Nebengruppe um feste Metalle handelt, unter denen die jeweiligen Kopfelemente sogar unedlen Charakter aufweisen (das Kopfelement der VIII. Hauptgruppe, Helium, ist besonders edel).

Wegen vieler Ähnlichkeiten der Elemente in den horizontalen Reihen der VIII. Nebengruppe (z. B. Dichten, Smp., Sdp., Radien, Atomisierungsenergien; vgl. Tafel IV) fasst man vielfach auch diese zu Elementgruppen zusammen und bezeichnet sie als Eisengruppe (Fe, Co, Ni), Gruppe der leichteren Platinmetalle (Ru, Rh, Pd; Dichte ca. 12 g cm^{-3}) und Gruppe der schwereren Platinmetalle (Os, Ir, Pt; Dichte ca. 22 g cm^{-3}). Die sechs Edelmetalle Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt werden in ihrer Gesamtheit zu den Platinmetallen gezählt (der sinnvollere Name »Eisenmetalle« für die drei Elemente Fe, Co, Ni ist unüblich; die senkrechten Gruppen der Platinmetalle werden auch als Osmium-, Iridium- und Platingruppe bezeichnet, s. Tab. 29.1).

Tab. 29.1

	Eisengruppe (bzw. -triade)	Cobaltgruppe (bzw. -triade)	Nickelgruppe (bzw. -triade)	
Eisengruppe	Fe	Co	Ni	} Eisenmetalle
Leichte Platinmetalle	Ru	Rh	Pd	} Platinmetalle
Schwere Platinmetalle	Os	Ir	Pt	
»Hassiumgruppe«	Hs	Mt	Ds	} »Hassiummetalle«
	8. Gruppe	9. Gruppe	10. Gruppe	
	(VIII. Nebengruppe)			

1 Das Eisen

Geschichtliches. Das Eisen war schon in den ältesten historischen Zeiten (vor ca. 6000 Jahren) als Meteoreisen bekannt und wird schon seit 3000 v. Chr. wie heute durch Erhitzen von Eisenerzen mit Kohle dargestellt (erste Hochöfen im 14. Jahrhundert). Die Kunst des Eisenschmelzens und der Eisenverarbeitung war den Hethitern in Kleinasien wohl seit 3000 v. Chr. bekannt und wurde als Geheimnis gehütet. Mit dem Verfall des hethitischen Reichs ab ca. 1200 v. Chr. konnte sich das Wissen über Eisen ausbreiten; es begann die »Eisenzeit«. Der Name Eisen leitet sich von der gotischen Bezeichnung »isarn« für festes Metall (im Gegensatz zur weichen Bronze) ab, das Symbol Fe vom lateinischen Namen »ferrum« für Eisen.

Physiologisches. Eisen ist als Fe^{2+} bzw. Fe^{3+} essentiell für alle Organismen. Der Mensch enthält ca. 60 mg kg^{-1} (täglicher Bedarf 5–9 mg für Männer, 14–28 mg für Frauen im gebärfähigen Alter). Die tägliche Aufnahme über die Nahrung beträgt um 20 mg (besonders reich an Fe sind Schnittlauch, Kakao, Kaviar mit ca. 12 mg/100 g, durchschnittlichen Fe-Gehalt weisen Eier, Teigwaren, Nüsse, Spinat, Fleisch mit ca. 3 mg/100 g auf, arm an Fe sind Fette und Milchprodukte mit ca. 0.3 mg/100 g). Das Eisen wird aus der Nahrung durch die Magensäure herausgelöst (HCl-Mangel kann daher zu Bleichsucht führen), teilweise durch den Darm resorbiert, dann als »Plasmaeisen« (»Transferrin«) ins Blut transportiert und zum Aufbau von Hämoglobin (Bildung im Knochenmark; enthält 75 % des menschlichen Eisens), Ferritin (in der Leber; 16 % des Gesamteisens), Myoglobin (im Muskel; 3 % des Gesamteisens), Cytochrom (im Muskel; 0.1 % des Gesamteisens), Catalase (0.1 % des Gesamteisens) und anderen Enzymen genutzt, die wichtige Funktionen in Atmungs- und anderen Sauerstofftransport-Vorgängen ausüben (vgl. S. 1965). In Pflanzen beeinflussen Fe-haltige Enzyme die Photosynthese sowie die Chlorophyllbildung (vgl. S. 1449). Wichtig ist Fe neben Mo auch in der für die Stickstoffixierung verantwortlichen Nitrogenase (vgl. S. 1967).

1.1 Das Element Eisen

1.1.1 Vorkommen

Das Eisen ist nach dem Aluminium das zweithäufigste Metall und am Aufbau der Erdhülle als vierthäufigstes Element überhaupt mit 4.7 Gew.-% beteiligt (S. 84). Es tritt in der »Lithosphäre« meist gebunden in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten auf. Und zwar enthalten die aus dem Magma (S. 2289) abgeschiedenen Gesteine das Eisen in der Regel in zweiwertiger Form, während die Verwitterungsprodukte meist dreiwertiges Eisen aufweisen. Die roten, braunen und gelben Farbtöne des Erdbodens rühren von Fe_2O_3 bzw. $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ her. In gediegenem Zustande findet sich Eisen auf der Erde nur selten (z. B. in »Eisenmeteoriten« neben etwas Ni und anderen Metallen). Dagegen besteht der »Erdkern« (S. 84) mit einem Radius von 3500 km (mehr als die Hälfte des gesamten Erdradius) aus etwa 86 % Fe (besonders beständiges Element nach der Kernbindungsenergie-Kurve, S. 2245) neben 7 % Ni, 1 % Co, 6 % S. Ebenso enthalten die »Fixsterne« nach ihren Spektren viel Eisen, und auch die vielen Eisenmeteoriten zeugen davon, dass das Metall im gesamten Sonnensystem häufig vorkommt. Wichtig ist ferner das Vorkommen des Eisens in der »Biosphäre« (vgl. Physiologisches).

Die wichtigsten Eisenerze auf der Erde (abbauwürdig ca. 85 Milliarden Tonnen, und zwar in Asien/Südamerika/Nordamerika/Europa ca. 28/20/14/16 Milliarden Tonnen) sind: (i) Der dem Chromeisenstein $FeCr_2O_4$ (= »$FeO \cdot Cr_2O_3$«) entsprechende Magneteisenstein Fe_3O_4 (= »$FeO \cdot Fe_2O_3$«; »Magnetit«). Er enthält bei den wirtschaftlich nutzbaren Erzen 45–70 % Eisen und kommt in riesigen Lagern in Nord- und Mittelschweden, in Norwegen, im Ural, in Nordafrika und in den Vereinigten Staaten vor. Da die Bundesrepublik Deutschland nur wenig Magneteisenstein besitzt, führt sie große Mengen aus Schweden ein. – (ii) Der Roteisenstein Fe_2O_3 enthält bei den wirtschaftlich genutzten Erzen 40–65 % Eisen und kommt in verschiedenen Erschei-

nungsformen als »Eisenglanz«, »roter Glaskopf«[1], »Hämatit« und eigentlicher »Roteisenstein« vor. Das größte Roteisensteinlager findet sich am Oberen See in Nordamerika und liefert 3/4 des Erzbedarfs für die amerikanische Eisenerzeugung. In der Bundesrepublik Deutschland kommen größere Roteisensteinlager in den Gebieten an der Lahn und Dill vor. Größere Mengen exportieren auch Spanien und Nordamerika. Der Brauneisenstein $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ (x ca. 1.5) ist das verbreitetste Eisenerz und enthält bis zu 60 % Eisen. Wichtige Brauneisensteinlager liegen in Lothringen in der Gegend von Metz und Diedenhofen und zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Phosphor aus (in der »Minette« z. B. enthalten als »Vivianit« $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$). Zwei deutsche Lager liegen bei Salzgitter und Peine in der Gegend von Hildesheim. Hüttenmännisch wichtige Abarten des Brauneisensteins sind z. B. der »Limonit«[2] und der »braune Glaskopf«[1]. – (iii) Der Spateisenstein $FeCO_3$ (»Siderit«) enthält 25–40 % Eisen und findet sich in Deutschland vor allem im Siegerland. Eine Besonderheit bildet der Erzberg bei Eisenerz in der Obersteiermark, an dem ein Spateisenstein mit 40 % Eisen im Tagebau gewonnen wird. Abarten des Spateisensteins sind der »Toneisenstein« (Gemenge von Spateisenstein, Ton und Mergel) und der »Kohleneisenstein« (kohlendurchsetzer Spateisenstein). – (iv) Der Eisenkies FeS_2 (»Schwefelkies«, »Pyrit«) wird bei uns namentlich aus Spanien eingeführt und dient hauptsächlich zur Gewinnung von Schwefelsäure (S. 655). Die dabei anfallenden, 60–65 % Eisen enthaltenden »Kiesabbrände« stellen ein Material zur Eisengewinnung dar. Eine seltenere FeS_2-Form ist der unbeständigere »Markasit«, der sich an der Luft verhältnismäßig leicht zu $FeSO_4$ oxidiert. – (v) Der Magnetkies $Fe_{1-x}S$ (»Pyrrhotin«, vgl. »Wüstit« $Fe_{1-x}O$, S. 1954), der fast immer Cobalt- und Nickel-haltig ist und daher für die Cobalt und Nickelgewinnung von Bedeutung ist. – (vi) Die kupferhaltigen Eisenerze Kupferkies $CuFeS_2$ (»Chalkopyrit«) und Buntkupfererz Cu_3FeS_3 (»Bornit«).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Eisen besteht aus den Isotopen $^{54}_{26}Fe$ (5.8 %), $^{56}_{26}Fe$ (91.7 %), $^{57}_{26}Fe$ (2.2 %); für NMR-Mößbauer-Untersuchungen) und $^{58}_{26}Fe$ (0.3 %). Die künstlichen Nuklide $^{52}_{26}Fe$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 8.2$ Stunden), $^{55}_{26}Fe$ (Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 2.6$ Jahre), $^{59}_{26}Fe$ (β^--Strahler, $\tau_{1/2} = 45.1$ Tage) werden als Tracer, $^{55}_{26}Fe$ und $^{59}_{26}Fe$ zudem in der Medizin genutzt.

1.1.2 Darstellung

Die technische Darstellung von Eisen ist im Prinzip einfach und besteht in der Reduktion von oxidischen Eisenerzen mit Koks im Hochofen (die von A. Darby 1773 durch Koks ersetzte Holzkohle verbilligte die Stahlerzeugung und eröffnete das Zeitalter der modernen Eisenindustrie; die Reduktion kann auch im Wirbelschichtofen mit H_2, CO, CH_4 oder Erdgas erfolgen). Das durch Reduktion entstehende Eisen enthält durchschnittlich 4 % Kohlenstoff und wird »Roheisen« genannt, wobei man ganz allgemein unter der Bezeichnung Roheisen Eisensorten mit einem Kohlenstoffgehalt > 1.7 % versteht. Roheisen ist spröde, daher nicht schmiedbar und schmilzt beim Erhitzen plötzlich. Durch Verringerung seines Kohlenstoffgehaltes kann man es in den schmiedbaren und beim Schmelzen allmählich erweichenden »Stahl« (< 1.7 % C) überführen. Dementsprechend unterscheidet man bei der Eisengewinnung die Erzeugung von Roheisen (> 1.7 % C) und die Gewinnung von Stahl (< 1.7 % C).

Erzeugung von Roheisen

Die Roheisenerzeugung durch Reduktion oxidischer Eisenerze (bzw. sulfidischer Eisenerze nach ihrer »Röstung« mit Luftsauerstoff) mit Koks erfolgt nahezu ausschließlich in hohen Gebläse-

[1] Traubenförmige Aggregate mit glatter Oberfläche. Daher der Name roter sowie brauner Glaskopf (verballhornt zu Glatzkopf). »Schwarzer Glaskopf« ist kein Eisenerz, sondern ein Manganmineral, das auch als Psilomelan (S. 1900) bezeichnet wird.

[2] Hauptbestandteile des Limonits sind der nadelige Goethit (Nadeleisenerz) FeO(OH) und der tafelige Rubinglimmer (Lepidokrokit) von gleicher Formel (vgl. S. 1956).

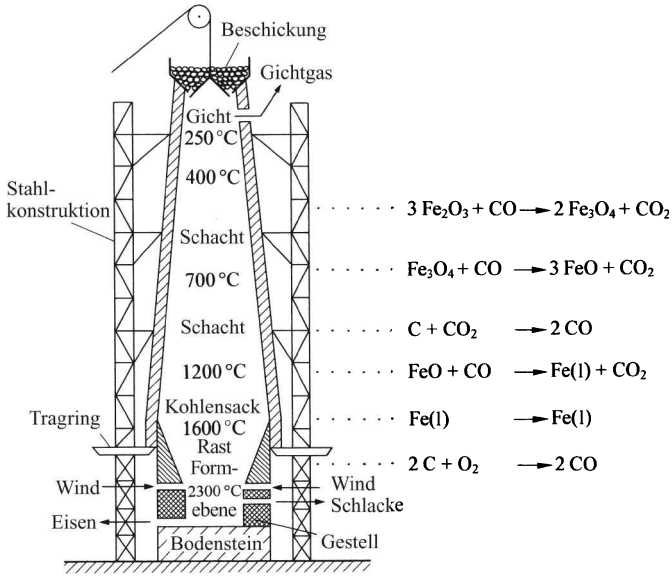


Abb. 29.1 Schematische Darstellung eines Hochofens zur Eisenerzeugung.

Schachtöfen (»Hochöfen«). Lediglich in Ländern mit billigen Wasserkräften und teurer Kohle spielt die Erzeugung in elektrischen Öfen eine begrenzte Rolle.

Hochofen. Ein Hochofen (Abb. 29.1) besitzt im Allgemeinen eine Höhe von 25–30 m bei einem Durchmesser von rund 10 m und einem Rauminhalt von 500–800 m^3 und vermag jährlich etwa 1 Million Tonnen Eisen aus durchschnittlich 3.5 Millionen Tonnen festem Rohmaterial zu erzeugen (täglich über 10 000 t Eisen; s. unten). Er besteht im Prinzip aus zwei mit den breiten Enden zusammenstoßenden, abgestumpften Kegeln (von kreisrundem Querschnitt) aus feuerfesten, dichten Schamottesteinen). Der obere Kegel (»Schacht«), der etwa drei Fünftel der gesamten Höhe ausmacht und dessen oberes Ende »Gicht« genannt wird, ruht getrennt vom unteren auf einem Tragring, der von einer Stahlkonstruktion gehalten wird. Der untere Kegel (»Rast«) sitzt auf einem 3 m hohen und 4 m weiten zylindrischen Teil (»Gestell«) auf, das seinerseits auf einer aus feuerfestem Material bestehenden Unterlage (»Bodenstein«) ruht. Die Wandstärke der beiden Kegel beträgt etwa 70 cm, die des Gestells 100–150 cm. Der breiteste Teil des Ofens (»Kohlensack«) hat einen Durchmesser von rund 10 m; der »Rastwinkel« (gemessen gegen eine im Kohlensack gedachte Horizontale) beträgt durchschnittlich 75°, der »Schachtwinkel« 85°. Eine gerade Zylinderform (Winkel von 90°) ist für den Hochofen nicht möglich, weil die Beschickung während des Niedergehens (Zunahme der Temperatur) anschwillt und ein »Hängen« des Hochofens verursachen würde, falls man nicht durch Verbreiterung des Durchmessers nach unten dieser Volumenvergrößerung Rechnung trüge. Im unteren Teil des Hochofens ist wiederum eine Verkleinerung des Durchmessers möglich, da hier wegen der noch höheren Temperatur die Beschickung unter Volumenverminderung zum Schmelzen kommt. Rast und Gestell werden mit Wasser, der Schacht dagegen nur mit Luft gekühlt.

Hochofenprozess. Die Beschickung des Hochofens erfolgt in der Weise, dass man das mittels eines Schrägaufzugs nach oben beförderte Ausgangsmaterial durch die Gicht in den Ofen einfüllt, und zwar wird zuerst – ohne strenge Schichtung – eine Schicht Koks (»Koksgicht«), dann eine Schicht Eisenerz mit Zuschlag (»Erzgicht«, »Möller«), dann wieder eine Schicht Koks, darauf wieder eine Schicht Eisenerz mit Zuschlag usw. eingebracht. Die mit dem Erz aufgegebenen »Zuschläge« dienen dazu, die Beimengungen des Erzes (»Gangart«) während des

Hochofenprozesses in leicht schmelzbare Calcium-aluminium-silicate $x\,CaO \cdot y\,Al_2O_3 \cdot z\,SiO_2$ (»Schlacke«) überzuführen. Handelt es sich z. B. um Tonerde- und Kieselsäure-haltige Gangarten ($Al_2O_3 + SiO_2$), was meist der Fall ist, so schlägt man dementsprechend kalkhaltige, d. h. basische Bestandteile (z. B. Kalkstein, Dolomit) zu; im Falle kalkhaltiger Gangarten (CaO) werden umgekehrt Tonerde- und Kieselsäure-haltige, d. h. saure Zuschläge (z. B. Feldspat, Tonschiefer) zugegeben.

Um die Eisenreduktion in Gang zu setzen, wird die unterste Koksschicht entzündet. Die erforderliche, zweckmäßig mit Sauerstoff angereicherte Verbrennungsluft (»Wind«), die man in »Winderhitzern« auf 900–1300 °C vorgewärmt hat und deren Menge durchschnittlich 5400 t je 1000 t Eisen beträgt, wird durch 6–12 in einer waagerechten Ebene (»Formebene«) über den oberen Umfang des Gestells gleichmäßig verteilte »Windformen« mit leichtem Überdruck eingeblasen (vgl. Abb. 29.1). Durch die Verbrennung der Kohle gemäß

$$2\,C + O_2 \longrightarrow 2\,CO + 221.2\,kJ$$

steigt die Temperatur im unteren Teil des Hochofens bis auf 1600 °C (an der Einblassstelle sogar bis auf 2300 °C). Das gebildete heiße Kohlenstoffmonoxid gelangt, da der angeblasene Hochofen wie ein Schornstein zieht, in die darauffolgende Eisenoxidschicht, die an dieser Stelle (s. unten) neben kleineren Anteilen Hämatit Fe_2O_3 und Magnetit Fe_3O_4 hauptsächlich Wüstit FeO enthält, reduziert dort das Oxid zum Metall und wird dabei selbst zu Kohlenstoffdioxid oxidiert:

$$3\,Fe_2O_3 + CO \longrightarrow 2\,Fe_3O_4 + CO_2 + 47.3\,kJ, \tag{29.1a}$$

$$36.8\,kJ + Fe_3O_4 + CO \longrightarrow 3\,FeO + CO_2, \tag{29.1b}$$

$$FeO + CO \longrightarrow Fe + CO_2 + 17.2\,kJ. \tag{29.1c}$$

In der anschließenden heißen Koksschicht wandelt sich das Kohlenstoffdioxid gemäß dem Boudouard-Gleichgewicht (S. 1036) wieder in Kohlenstoffmonoxid um (29.2), das von neuem gemäß (29.1a–29.1c) als Reduktionsmittel wirkt usw. In summa erfolgt somit eine Reduktion der Eisenoxide durch den Kohlenstoff (stark endotherme »direkte Reduktion«), wobei sich Eisen als Endprodukt bildet, z. B. (analoge Gleichungen gelten für die Fe_2O_3- und Fe_3O_4-Reduktion):

$$\begin{aligned} 172.6\,kJ + CO_2 + C &\longrightarrow 2\,CO \\ 2\,FeO + 2\,CO &\longrightarrow 2\,Fe + 2\,CO_2 + 34.4\,kJ \\ \hline 138.2\,kJ + 2\,FeO + C &\longrightarrow 2\,Fe + CO_2. \end{aligned} \tag{29.2}$$

In den weniger heißen, höheren Schichten (500–900 °C der »Reduktionszone« stellt sich das Boudouard-Gleichgewicht nicht mehr mit ausreichender Geschwindigkeit ein, sodass die Reduktion der Eisenoxide nur durch das im aufsteigenden CO/CO_2-Gasgemisch enthaltene Kohlenstoffmonoxid erfolgt (schwach exotherme bis endotherme »indirekte Reduktion« mit Kohlenstoff). Hierbei bildet sich FeO gemäß (29.1a) und (29.1b), welches sich nur zum kleinen Teil nach (29.1c) in Eisen verwandelt, bevor es in die heißeren, tieferen Schichten (> 900 °C) gelangt, um dort durch direkte Reduktion in Eisen verwandelt zu werden. Durch zusätzliche Aufnahme von Kohlenstoff in Eisen sinkt der Schmelzpunkt des reduzierten Eisens, der beim reinen Eisen 1535 °C beträgt, bis auf 1100–1200 °C, sodass das Eisen in der unteren heißen »Schmelzzone« (1300–1600 °C) tropfenförmig durch den glühenden Koks läuft und sich im Gestell unterhalb der spezifisch leichteren, aus Gangart und Zuschlag entstandenen flüssigen Schlacke ansammelt (vgl. Abb. 29.1). Auf diese Weise wird es durch die Schlacke gegen die oxidierende Einwirkung der Gebläseluft geschützt. In den oberen kälteren Teilen des Schachts (250–400 °C) erfolgt keine Reduktion mehr. Das Kohlenstoffoxid-Kohlenstoffdioxid-Gemisch wärmt hier nur die frische Beschickung vor (»Vorwärmzone«) und entweicht durch die Gicht als »Gichtgas« (vgl. Abb. 29.1).

Hochofenprodukte. Die Erzeugnisse des Hochofenprozesses sind: Roheisen, Schlacke und Gichtgas. Und zwar erhält man durchschnittlich auf 1 t Eisen (zu deren Gewinnung 2 t Erz, 1 t Koks, 0.5 t Zuschlag und 5.5 t »Wind« erforderlich sind) 1 t Schlacke und 7 t Gichtgas.

Das sich im Gestell ansammelnde flüssige Roheisen wird von Zeit zu Zeit durch ein »Stichloch« abgestochen und entweder flüssig dem Stahlwerk (s. unten) zugeführt oder zu Roheisenblöcken vergossen. Es enthält im Allgemeinen 2.5–4 % Kohlenstoff, sowie wechselnde Mengen Silicium (0.5–3 %), Mangan (0.5–6 %), Phosphor (0–2 %) und Spuren Schwefel (0.01–0.05 %). Nimmt man die Abkühlung des Roheisens sehr langsam, z. B. in Sandformen (»Masselbetten«) vor, so scheidet sich der gelöste Kohlenstoff als Graphit aus und man erhält das so genannte »graue Roheisen« mit grauer Bruchfläche (Smp. $\sim$ 1200 °C). Mitbedingend für diese Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit ist ein Überwiegen des Siliciumgehalts gegenüber dem Mangangehalt ($> 2\,\%$ Si; $< 0.2\,\%$ Mn). Bei rascherer Abkühlung, z. B. in Eisenschalen (»Kokillen«), verbleibt der Kohlenstoff als Eisencarbid Fe_3C (»Cementit«), sodass ein »weißes Roheisen« mit weißer Bruchfläche (Smp. $\sim$ 1100 °C) entsteht. Hier ist ein Überwiegen des Mangangehalts ($< 0.5\,\%$ Si; $> 4\,\%$ Mn) mitbedingend, der der Graphitausscheidung entgegenwirkt. Dass in ersterem Falle der Cementit nicht erhalten wird, beruht darauf, dass er als endotherme Verbindung ($21.8\,kJ + 3\,Fe + C \longrightarrow Fe_3C$) nur bei hoher Temperatur stabil ist und bei ausreichend langsamem Abkühlen dementsprechend in seine Bestandteile Eisen und Graphit zerfällt. Das siliciumhaltige graue Roheisen wird wegen seiner dünnflüssigen Beschaffenheit vorzugsweise zu Gusswaren verarbeitet und zu diesem Zwecke nochmals umgeschmolzen (»Gusseisen«). Das manganhaltige weiße Roheisen dient zu über 80 % zur Herstellung von Stahl (s. unten).

Stark manganhaltiges Eisen kann besonders viel Kohlenstoff aufnehmen und heißt bei 2–5 % Mn »Stahleisen« (3.5–4.5 % C), bei 5–30 % Mn »Spiegeleisen« (4.5–5.5 % C) und bei 30–80 % Mn »Ferromangan« (6–8 % C; vgl. S. 1900). Solche Eisenmangane dienen als Zusatz zu anderen Eisensorten, als Desoxidationsmittel und zur Rückkohlung von entkohltem Eisen (s. unten).

Die Schlacke fließt durch eine unterhalb der Formebene befindliche wassergekühlte Öffnung (»Schlackenform«) ständig ab. Sie stellt ein Calcium-aluminium-silicat dar und wird je nach ihrer Zusammensetzung als Straßenbaumaterial oder zur Herstellung von Mörtel, Bausteinen bzw. Eisenportlandzement oder Hochofenzement (S. 1479) verwendet. Die anfallende Menge ist etwa so groß wie die des Roheisens.

Das aus dem Hochofen kommende Gichtgas wird vom mitgeführten Staub befreit und dient zum Betrieb der für das Hochofenverfahren erforderlichen Winderhitzer, Gebläse, Pumpen, Beleuchtungs-, Gasreinigungs- und Transportvorrichtungen. Der Überschuss wird für den Stahlwerksbetrieb oder sonstige industrielle Zwecke verwendet. Die Zusammensetzung des Gases schwankt in den Grenzen 50–55 % N_2, 25–30 % CO, 10–16 % CO_2, 0.5–5 % H_2, 0–3 % CH_4 (Heizwert etwa 4000 kJ m^{-3}. Der Staub besteht im Wesentlichen aus den Umsetzungsprodukten des Kokses mit dem Wind (»Heizkohlenstoff«, »Heizkoks«) sowie mit den Eisenoxiden (»Reduktionskohlenstoff«).

Gewinnung von Stahl

Das Roheisen ist wegen seines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehaltes (bis 4 %) spröde und erweicht beim Erhitzen nicht allmählich, sondern plötzlich. Es kann daher weder geschmiedet noch geschweißt werden. Um es in schmiedbares Eisen (»Stahl«) überzuführen, muss man es bis zu einem Gehalt von 1.7 % C »entkohlen«.

Beträgt der Kohlenstoffgehalt 0.4–1.7 %, so lässt sich das Eisen durch Erhitzen auf etwa 800 °C und darauffolgendes sehr rasches Abkühlen (»Abschrecken«) »härten«. Solchen härtbaren Stahl nennt man auch »Werkzeugstahl« (»Stahl« im engeren Sinne), während der nichthärtbare Stahl mit $< 0.4\,\%$ C häufig als »Baustahl« (»Schmiedeeisen«) davon unterschieden wird. Die Härtung beruht darauf, dass die im gewöhnlichen Stahl vorliegende feindisperse Mischung

von α-Eisen und Cementit Fe_3C beim Erhitzen in eine feste Lösung von Kohlenstoff in γ-Eisen (»Austenit«) übergeht, die bei sehr raschem Abkühlen unter Umwandlung von γ- in α-Eisen als metastabile Phase großenteils erhalten bleibt (»Martensit«) und in dieser Form die im Vergleich mit Schmiedeeisen erhöhte Härte und Elastizität des Stahls bedingt, während sie sich bei langsamem Abkühlen unter Ausscheidung von Cementit wieder entmischt, wodurch der Stahl seine ursprüngliche Härte und Schmiedbarkeit zurückerlangt.

Durch Erhitzen des gehärteten Stahls auf verschiedene Temperaturen (»Anlassen«) können Zwischenzustände zwischen dem stabilen und metastabilen Zustand des Stahls erhalten werden (»Sorbit«), denen ganz bestimmte Härte- und Zähigkeitseigenschaften zukommen (»Vergüten«). Durch Zulegierung kleiner Mengen Ni, Mn, Cr, Mo oder W kann die kritische Abkühlgeschwindigkeit darüber hinaus so stark herabgesetzt werden, dass bereits bei normaler Luftabkühlung der Austenit-Zerfall (Fe_3C-Ausscheidung) unterbleibt, sodass der metastabile Martensit (»martensitischer Stahl«) oder sogar der metastabile Austenit (»austenitischer Stahl«) erhalten wird (in letzterem Falle unterbleibt auch die Umwandlung von γ- in α-Eisen).

Die Entkohlung des Roheisens bis zum Kohlenstoffgehalt des Stahls (»Frischen«) kann entweder so erfolgen, dass man zuerst vollkommen entkohlt und dann nachträglich wieder rückkohlt, oder so, dass man gleich von vornherein bis zum gewünschten Kohlenstoffgehalt entkohlt. Der erste Weg wird beim »Windfrischverfahren«, der zweite beim »Herdfrischverfahren« eingeschlagen.

Windfrischverfahren. Beim Windfrischverfahren wird der Kohlenstoff des Eisens zusammen mit den übrigen Verunreinigungen (Silicium, Phosphor, Mangan) durch Einpressen von Luft in das geschmolzene Roheisen (u. a. Thomas[3]-Verfahren) und neuerdings durch Aufblasen von Sauerstoff mit 7–10 bar auf das geschmolzene Roheisen (u. a. »Linz-Donauwitzer-(LD-) Verfahren«) oxidiert, wobei man eine Oxidschlacke und reines Eisen erhält, da die Verunreinigungen rascher verbrennen als das Eisen. Man erhält auf diese Weise den »Thomas-Stahl« bzw. den »Blasstahl«.

Für das Windfrischverfahren verwendet man große, kippbare, feuerfest ausgekleidete eiserne Gefäße (»Konverter« von lat. convertere = umwenden, umkippen; auch als »Birnen«, »Tiegel« bezeichnet; vgl. Abb. 29.2a). Bei phosphorhaltigen Eisensorten muss die feuerfeste Auskleidung aus basischen Stoffen wie Calcium- und Magnesiumoxid bestehen (»basisches Futter«)

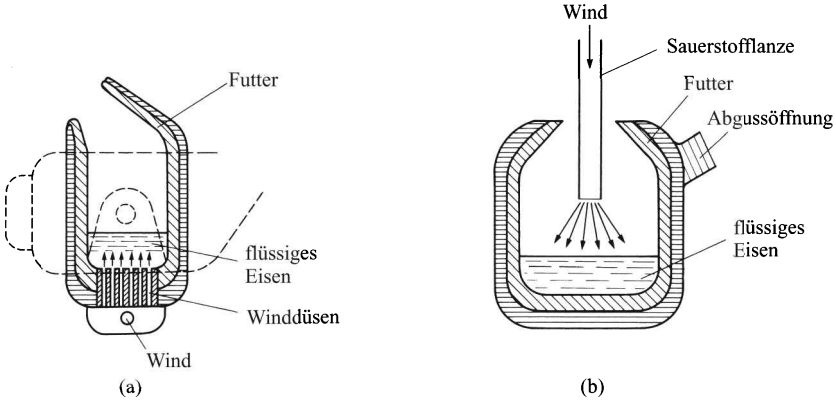


Abb. 29.2 Schematische Darstellung der Tiegel zur Stahlerzeugung: (a) Thomas-Verfahren, (b) LD-Verfahren.

[3] Thomas-Verfahren (entwickelt 1879): Benannt nach Sidney Gilchrist Thomas (1850–1885), einem Gerichtsschreiber, der nebenher Chemie studierte und mit 35 Jahren an Tuberkulose starb. Bessemer-Verfahren (entwickelt 1855): Benannt nach Sir Henry Bessemer (1813–1898), dem Begründer des »Iron and Steel Institute«.

und mit dem Roheisen ein Kalkzuschlag zugegeben werden, um das beim Frischen gebildete Phosphorpentaoxid als Calciumphosphat zu binden und so vor der Rückreduktion durch Eisen zu Phosphor zu bewahren. Phosphorfreie Eisensorten dagegen können auch in Konvertern mit »saurem Futter« (Quarz-Ton-Material) verblasen werden (heute kaum noch praktiziertes »Bessemer«-Verfahren[3]).

Das Füllen der Konverter erfolgt durch Eingießen des (gegebenenfalls vorentschwefelten) flüssigen, 1300 °C heißen Roheisens (bis zu 400 t im Falle des LD-Verfahrens). Der Füllungsgrad liegt etwa bei 1/7. Dann wird Luft entweder durch hunderte von Bodenöffnungen (Thomas-Verfahren; Abb. 29.2a) oder durch eine in ihrer Höhe verstellbare Sauerstofflanze (LD-Verfahren; Abb. 29.2b) eingepresst. Die bei der Verbrennung von Silicium, Phosphor, Kohlenstoff, Mangan, Eisen, Schwefel freiwerdende Wärme:

$$\mathrm{Si + O_2 \longrightarrow SiO_2 + 911.6\,kJ}, \qquad \mathrm{Mn + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow MnO + 385.5\,kJ},$$

$$\mathrm{P + 1\frac{1}{4}\,O_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\,P_2O_5 + 746.5\,kJ}, \qquad \mathrm{Fe + \frac{3}{4}\,O_2 \longrightarrow \frac{1}{2}\,Fe_2O_3 + 412.4\,kJ},$$

$$\mathrm{C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 393.8\,kJ}, \qquad \mathrm{S + O_2 \longrightarrow SO_2 + 297.0\,kJ}.$$

gleicht den durch das Einblasen des kalten Windes auftretenden Wärmeverlust mehr als aus und verhindert so ein Erstarren des flüssigen Eisens. Die Hauptwärmelieferanten sind Silicium und Phosphor. Daher ist ein ausreichender Siliciumgehalt (1.5–2 %) und/oder Phosphorgehalt (1.0–2.5 %) erforderlich. Der Eisenabbrand beträgt etwa 10–12 %.

Zuerst verbrennen Silicium und Mangan, dann folgt der Kohlenstoff. Die Verbrennung des Kohlenstoffs macht sich durch eine lange, blendend weiße, mit donnerndem Geräusch brennende Flamme bemerkbar. Phosphor und Schwefel verbrennen in Gefäßen mit alkalischer Auskleidung nach dem Kohlenstoff (»Nachblasen«), in Gefäßen mit saurer Auskleidung nicht. Nach etwa 1/4 Stunde ist der Prozess beendet. Man kippt dann die Birne und fügt nach Abgießen der Schlacke zur »Rückkohlung« eine entsprechende Menge kohlenstoffhaltiges Spiegeleisen oder Ferromangan zu. Der Mangangehalt des Spiegeleisens (Ferromangan) wirkt dabei gleichzeitig als Desoxidationsmittel zur Entfernung des im Eisen gelösten Eisenoxids ($FeO + Mn \longrightarrow Fe + MnO$), welches den Stahl brüchig machen würde (Desoxidationsmittel sind auch Aluminium bzw. Ferrotitan, -zirconium, -chrom, -silicium).

Die beim Windfrischen phosphorhaltiger Eisensorten anfallende »Thomas-Schlacke«, die wegen ihres hohen Phosphorgehalts (10–25 %) ein wichtiges Düngemittel darstellt, kommt in feingemahlenem Zustande (»Thomas-Mehl«) direkt in den Handel. Ihr Hauptbestandteil ist das – eine erhebliche Phasenbreite aufweisende – Phosphatsilicat $Ca_5(PO_4)_2[SiO_4]$ (= »$5\,CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$«).

Herdfrischverfahren. Beim Herdfrischverfahren (»Siemens-Martin-Verfahren«)[4] erfolgt die Oxidation des Kohlenstoffs im Roheisen wesentlich langsamer als beim Windfrischverfahren, sodass man durch Unterbrechung des Prozesses zu gegebener Zeit bereits während des Frischens auf einen gewünschten Kohlenstoffgehalt des Stahls (»Siemens-Martin-Stahl«) hinarbeiten kann.

Die Oxidation wird in diesem Falle durch sauerstoffhaltige, über das 1500 °C heiße flüssige Roheisen streichende Flammengase bewirkt und durch den Sauerstoffgehalt von gleichzeitig zugegebenem »Schrott«, d. h. altem verrostetem Eisen, das dabei zu metallischem Eisen regeneriert wird (»Schrott-Verfahren«), oder von oxidischem Eisenerz (»Roheisen-Erzprozess«) unterstützt. Als Ofen dient beim Siemens-Martin-Verfahren ein basisch gefütterter, kippbarer, 100–500 t fassender, eiserner Trog (»Herd«). In diesen kommen als Ausgangsmaterial beim

[4] Friedrich und Wilhelm Siemens lösten 1856 das Problem der Erzeugung hoher Temperaturen durch ihre »Regenerativfeuerung«, die Gebrüder Emile und Pierre Martin wandten diese Regenerativfeuerung erstmals 1864 zur Stahlerzeugung an.

»Schrottverfahren« Roheisen (20–35 %) und Schrott (80–65 %), beim »Roheisen-Erzprozess« Roheisen (80 %), Schrott und Rot- oder Magneteisenstein (20 %), sowie in beiden Fällen – zur Beseitigung des Phosphorgehaltes – Kalk.

Zum Unterschied vom Windfrischverfahren setzt man beim Herdfrischverfahren nicht flüssiges, sondern festes Eisen ein, welches zunächst geschmolzen werden muss. Um die für diesen Schmelzprozess erforderlichen hohen Temperaturen zu erzielen, müssen Heizgas (Generatorgas, Erdgas, Erdöl) und Verbrennungsluft, die zur Erzeugung der Flammengase dienen, vor ihrer Vereinigung und Verbrennung hoch erhitzt werden. Dies geschieht in »Wärmeaustauschern« (S. 752), in denen die Verbrennungsgase jeweils ihre Wärme auf die frischen Ausgangsgase übertragen (»Siemens'sche Regenerativfeuerung«[4]. Der hierdurch gewonnenne Stahl heißt »Flussstahl«. Statt durch chemische Verbrennung kann die Wärme auch auf elektrischem Wege erzeugt werden (u. a. »Elektrolichtbogenverfahren«). Der in diesem Falle gewonnene Stahl wird als »Elektrostahl« bezeichnet.

Außer dem Windfrisch- und Herdfrischverfahren gibt es noch eine Anzahl seltener angewandte Methoden zur Entkohlung von Roheisen. Erwähnt sei hier z. B. der »Puddelprozess«, bei dem das Roheisen in mit Eisenoxid gefütterten Flammöfen bis nahe an seinen Schmelzpunkt erhitzt und durch Umrühren mit Stangen der Einwirkung des Sauerstoffs der Verbrennungsgase und des Ofenfutters ausgesetzt wird. Das in dieser Weise im halbfesten Zustande entkohlte Eisen heißt »Schweißstahl«.

Weiterhin kann man aus kohlenstoffreichem Eisen gegossene Gegenstände wie Schlüssel, Fenster- und Türbeschläge usw. nachträglich durch »Tempern« in kohlenstoffarmen schmiedbaren Stahl verwandeln, indem man sie mit Eisenoxid umpackt und 4–6 Tage bei 850–1000 °C in besonderen Öfen glüht, wobei der Kohlenstoff verbrennt. Auf diese Weise wird bei Massenartikeln die mühsame Einzelschmiedung von Hand vermieden. Die Umkehrung des Temperns ist die »Cementation«, bei der kohlenstoffarmes Eisen durch Erhitzen in Kohlepulver oberflächlich oder vollkommen in Stahl verwandelt wird (gleichzeitiges »Aufkohlen« und »Nitrieren« durch Kohlenwasserstoff- und ammoniakhaltige Gase härtet die Oberfläche in besonderem Maße).

Ähnliche Eigenschaften wie Stahl besitzt das »Sphäroeisen« (Gusseisen mit Kugelgraphit = »Sphärographit« im Gefüge).

1.1.3 Physikalische Eigenschaften

Chemisch reines Eisen ist ein silberweißes, verhältnismäßig weiches, dehnbares, recht reaktionsfreudiges Metall der Dichte 7.873 g cm^{-3}, welches bei 1535 °C schmilzt und bei 3070 °C siedet (für weitere Eigenschaften vgl. Tafel IV). Es kommt in drei enantiotropen Modifikationen als α- (kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch), γ- (kubisch-dichtest, paramagnetisch) und δ-Eisen (kubisch-raumzentriert, paramagnetisch) vor, deren Umwandlungspunkte bei 906 °C und 1401 °C liegen:

$$'\alpha\text{-Eisen}' \overset{906\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} '\gamma\text{-Eisen}' \overset{1401\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} '\delta\text{-Eisen}' \overset{1535\,^\circ\mathrm{C}}{\rightleftharpoons} \text{geschmolzenes Eisen.}$$

Bei 768 °C (»Curie-Temperatur«) verliert α-Eisen seine ferromagnetischen Eigenschaften und wird paramagnetisch. Früher nahm man irrtümlich an, dass sich bei 768 °C eine andere Modifikation des Eisens (»β-Eisen«) bilde. Der Magnetismus des reinen α-Eisens verliert sich wieder bei Entfernung des äußeren magnetischen Feldes, ist also nur temporär; dagegen besitzt kohlenstoffhaltiges Eisen, besonders Stahl, permanenten Magnetismus, der auch nach Entfernung des magnetischen Feldes erhalten bleibt.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in α-Eisen ist sehr gering und beträgt maximal 0.018 % (bei 738 °C), wie aus dem in Abb. 29.3 wiedergegebenen Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Kohlenstoff hervorgeht (schraffiertes Gebiet links unten). Wesentlich mehr Kohlenstoff (bis zu 2.1 % bei 1153 °C) vermag sich in γ-Eisen, der zweiten festen Fe-Modifikation, zu lösen (gerastertes Gebiet, Mitte links). In geschmolzenem Eisen beträgt die

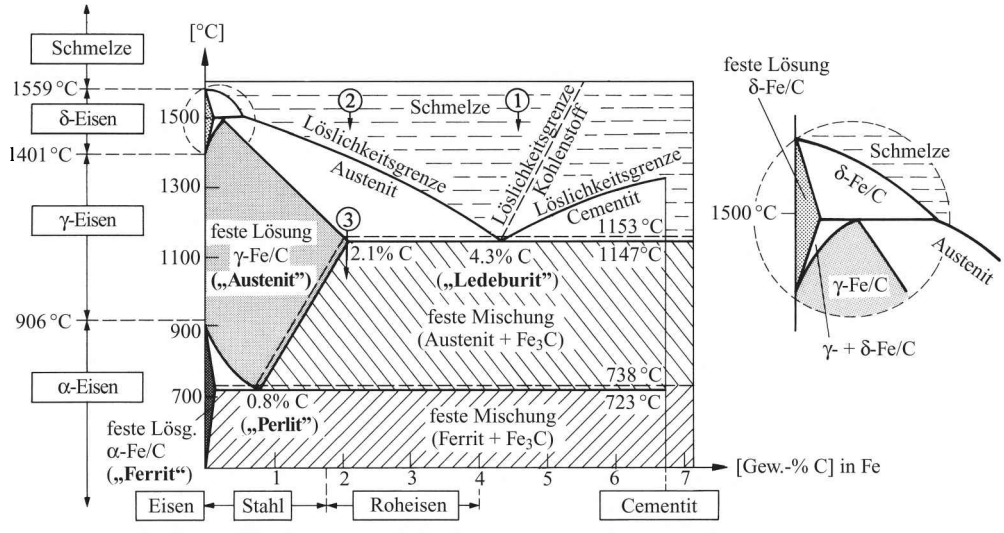


Abb. 29.3 Ausschnitt aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Kohlenstoff (die ausgezogenen Linien gelten für die Fe_3C-Ausscheidung, die gestrichelten für die C-Ausscheidung).

Löslichkeit von Kohlenstoff bei 1153 °C ca. 4.3 %. Sie nimmt mit steigender Temperatur noch zu (gestrichelte Linie rechts oben).

Kühlt man eine Eisenschmelze mit einem C-Gehalt über 4.3 % (Punkt 1 in Abb. 29.3) sehr langsam ab, so scheidet sich aus ihr bis zu einem C-Gehalt von 4.3 % Graphit aus (Abb. 29.3, gestrichelte Linie rechts oben). Dann erstarrt sie bei 1153 °C unter Bildung eines Eutektikums aus C-haltigem γ-Eisen und Kohlenstoff (gestrichelte Linie bei 1153 °C). Allerdings ist die Kohlenstoffausscheidung mit Annäherung an den Erstarrungspunkt des Eutektikums zunehmend gehemmt, sodass sich leicht C-übersättigte Eisenlösungen bilden, aus denen neben oder statt Kohlenstoff Cementit Fe_3C ausfällt (Abb. 29.3; ausgezogene Linie rechts oben).[5] Eine nicht zu langsam abgekühlte Fe/C-Schmelze (C-Gehalt > 4.3 %) liefert demgemäß Cementit, und zwar so lange, bis sie einen C-Gehalt von 4.3 % aufweist. Dann erstarrt sie unter Bildung eines als »Ledeburit« bezeichneten Eutektikums aus C-haltigem γ-Eisen und Cementit (Abb. 29.3, ausgezogene Linie bei 1147 °C). Kühlt man andererseits eine Eisenschmelze mit einem C-Gehalt unter 4.3 % (Punkt 2 in Abb. 29.3) ab, so kristallisiert aus ihr so lange eine feste Lösung von γ-Eisen und Kohlenstoff (»Austenit«), bis sie wiederum 4.3 % C enthält und dann bei 1147 °C in Ledeburit übergeht (Abb. 29.3).

Kühlt man andererseits C-gesättigten, 2.1 % C enthaltenden Austenit unter 1147 °C ab, so kristallisiert gemäß Abb. 29.3 (Punkt 3) Cementit unter Erniedrigung des C-Gehalts von Austenit aus. Beträgt der C-Gehalt nur noch 0.8 %, so wandelt sich Austenit in eine feste lamellenartig strukturierte, perlmutt-glänzende und deshalb als »Perlit« bezeichnete Mischung von C-haltigem α-Eisen (»Ferrit«) und Cementit um (vgl. Abb. 29.3; ausgezogene Linie bei 723 °C). Bei sehr raschem Abkühlen (100 °C pro Sekunde) lässt sich die Fe_3C-Ausscheidung aus Austenit verhindern, sodass Austenit unter Umwandlung von γ- in tetragonal-verzerrtes α-Eisen (vgl. S. 1940) in eine metastabile, als »Martensit« bezeichnete feste Lösung von Kohlenstoff in α-Eisen übergehtfootnote Austenit besteht aus γ-Eisen, in welchem die oktaedrischen Lücken teilweise durch C-Atome besetzt sind. Bei langsamem Abkühlen diffundiert Kohlenstoff aus

[5] Cementit Fe_3C ist als endotherme Verbindung bei hohen Temperaturen stabil, bei mittleren instabil und bei niedrigen metastabil. Das Carbid wird infolgedessen zweckmäßig durch Eingießen einer mit Kohlenstoff gesättigten Eisenschmelze in Wasser und anschließendem Weglösen des überschüssigen Eisens von der verfestigten Schmelze mittels verdünnter Säuren gewonnen.

lamellenartigen Austenitbereichen in benachbarte lamellenartige Bereiche; erstere gehen hierbei in Ferrit, letztere in Cementit über. Bei raschem Abkühlen unterbleibt die C-Diffusion wegen der hohen Geschwindigkeit der Umwandlung von kubisch-flächenzentriertem γ-Eisen in kubisch-raumzentriertes α-Eisen (der Übergang einer kubisch-flächen- in eine -innenzentrierte Kugelpackung ist, wie auf S. 127 erläutert, nur mit einer geringen Kugelverschiebung verbunden; nach Bildung eines Martensitkeims wächst dieser in ca. 10^{-7} s zum endgültigen Kristall). Man nennt Festkörperreaktionen wie die besprochene »martensitische Umwandlungen«. Da eine kubisch-raumzentrierte Kugelpackung nur »gestauchte« oktaedrische Lücken enthält, und der in diese Lücken eingelagerte Kohlenstoff eine unverzerrte oktaedrische Koordination mit Fe-Atomen anstrebt, liegt dem Martensit eine tetragonal-verzerrte kubisch-innenzentrierte Fe-Packung zugrunde.

1.1.4 Chemische Eigenschaften

An trockener Luft und in luft- und kohlendioxidfreiem Wasser sowie auch in Laugen verändert sich kompaktes Eisen nicht. Diese Beständigkeit rührt wie im Falle etwa des Aluminiums oder Chroms von der Anwesenheit einer zusammenhängenden Oxid-Schutzhaut her. Die Bildung einer derartigen dünnen Deckschicht bedingt auch die Unangreifbarkeit des Eisens durch konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure (»Passivität«; vgl. S. 254), sodass man zum Transport konzentrierter Schwefel- und Salpetersäure eiserne Gefäße verwenden kann. An feuchter, kohlendioxidhaltiger Luft oder in kohlendioxid- und lufthaltigem Wasser wird Eisen unter Bildung von Eisen(III)-oxidhydroxid FeO(OH) angegriffen (»Rosten«), indem sich zunächst Eisencarbonate bilden (formal: $Fe + 2\,H_2CO_3 \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,HCO_3^- + H_2$), die dann der Oxidation unterliegen (formal: $2\,Fe^{2+} + 4\,OH^- + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,FeO(OH) + H_2O$; besonders aggressiv verhält sich elektrolythaltiges Meerwasser oder SO_2-haltiges Wasser in Industriegebieten). Die auf diesem Weg gebildete Oxidschicht stellt keine zusammenhängende festhaftende Haut dar, sondern springt in Schuppen ab und legt dabei frische Metalloberflächen frei, sodass der Rostvorgang weiter in das Innere des Eisens fortschreiten kann.

Der durch Rosten eisenhaltiger Materialien verursachte Schaden stellt ein weltweites Problem, der Rostschutz somit ein allgemeines Anliegen dar. Die Haltbarkeit des Eisens gegenüber feuchter Luft lässt sich durch Anstriche (z. B. eine Mennige-Grundierung mit 1 oder 2 Deckanstrichen) oder durch Überziehen mit Zink (»verzinktes Eisenblech«) oder Zinn (»Weißblech«) erhöhen. Die rostschützende Wirkung der Mennige Pb_3O_4 beruht auf Passivierung durch oxidative Bildung eines Eisenoxid-Überzuges. Das unedlere Zink bildet mit dem edleren Eisen ein galvanisches Element, bei welchem das Eisen Kathode ist, sodass kein Rost gebildet wird (S. 1752). Das edlere Zinn schützt das Eisen vor dem Rosten, solange der Überzug unverletzt ist; tritt allerdings an einer Stelle erst einmal das Eisen zutage; so erfolgt infolge der Ausbildung eines Lokalelements (S. 1752) eine rasche oxidative Zerstörung des als Anode fungierenden Eisens. Eiserne Kochtöpfe können durch einen Überzug von Emaille (S. 1131) vor dem Rosten geschützt werden. Ein weiteres Oberflächenschutzverfahren besteht im Einbringen von Al in die Stahloberfläche (»Alitieren«), z. B. durch Glühen der Eisengegenstände, die in flüssiges Al eingetaucht oder mit pulverförmigem Al behandelt werden. Stahllegierungen mit einem Gehalt an Chrom und Nickel rosten nicht (s. unten).

Als unedles Metall verbrennt Eisen in fein verteiltem Zustand beim Einblasen in eine Bunsenbrennerflamme zu Oxid. In gittergestörter Form wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur durch den Sauerstoff der Luft unter lebhafter Wärmeentwicklung und Verglimmen oxidiert (»pyrophores Eisen«; vgl. S. 1681). In nichtoxidierenden Säuren wie Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure löst sich Eisen entsprechend seiner Stellung in der Spannungsreihe ($E^\circ = -0.440\,V$) leicht unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Fe(II) (bei Abwesen-

heit von Luftsauerstoff):

$$Fe + 2\,HCl \rightleftharpoons FeCl_2 + H_2\,.$$

Auch von Wasser wird es oberhalb von 500 °C, ebenso von heißen Laugen in umkehrbarer Reaktion zersetzt:

$$3\,Fe + 4\,H_2O \rightleftharpoons Fe_3O_4 + 4\,H_2; \quad Fe + 4\,OH^- + 2\,H_2O \rightleftharpoons [Fe(OH)_6]^{4-} + H_2$$

(Bezügl. der Reaktivität gegen Wasser bei Normaltemperatur, gegen Laugen sowie gegen oxidierende Säuren s. oben). Beim Erhitzen vereinigt es sich leicht mit Chlor und vielen anderen Nichtmetallen wie S, P, C, Si, B (vgl. S. 1962). Trockenes Chlor greift Eisen bei Raumtemperatur zum Unterschied von feuchtem Chlor nicht an, sodass man zum Aufbewahren von flüssigem Chlor Stahlflaschen verwenden kann.

1.1.5 Verwendung, Legierungen

Chemisch reines Eisen besitzt im Gegensatz zum kohlenstoffhaltigen Eisen (s. unten) nur eine untergeordnete technische Bedeutung und wird etwa als Material für Katalysatoren u. a. des Haber-Bosch-Verfahrens oder der Fischer-Tropsch-Synthese genutzt (die Weltjahresproduktion von C-freiem und C-haltigem Eisen beträgt zusammengenommen über 1000 Megatonnen). Viele Verbindungen des Eisens haben etwa als Arzneimittel (»Eisenpräparate«), chemische Reagenzien (s. unten), Pigmente (bezüglich der »Magnetpigmente« vgl. bei Eisenoxiden, bezüglich der »Buntpigmente« bei Eisenoxiden und -cyaniden) erhebliche Bedeutung.

Wichtige kohlenstoffhaltige Eisensorten sind: das spröde, gießbare, aber nicht schmiedbare, beim Erstarren sich nicht zusammenziehende Gusseisen (graphithaltiger »Grauguss«; cementithaltiger »Weiß-« bzw. »Hartguss«; im Kern graphithaltiger, in der Schale graphitfreier »Schalenguss«) mit 2–4 % Kohlenstoff (vgl. S. 1939), welches sich zur Herstellung maßgenauer Formguss-Stücke eignet (Ofen- und Herdplatten, Maschinenteile, Rohre, Kessel usw.), sowie die mehr oder weniger elastisch harten und schmiedbaren Eisenstähle mit $< 1.7\,\%$ Kohlenstoff (vgl. S. 1939), nämlich die Werkzeugstähle mit 0.4–1.7 % (für Werkzeuge zum Sägen, Spanen, Bohren, Fräsen, zur Kalt- und Warmverformung, zur Kunststoffverarbeitung) und die Baustähle mit $< 0.4\,\%$ C. Beispiele aus letzterer Stahlgruppe sind (i) Grund- und Qualitätsstähle als allgemeine Baustähle mit mehr oder minder großer Zugfestigkeit, Zähigkeit, Schweißeignung; (ii) Vergütungs-, Nitrier-, Einsatzstähle für Maschinen-, Getriebe-, Automobilbau usw.; (iii) Sonderstähle für Walzlager (in Fahrzeugen, Triebwerken, Steuer- und Messgeräten), Federn, schwere Schmiedestücke (wie Wellen, Achsen, Stangen, Zahnkränze, Walzen, Apparate in der Kerntechnik) oder mit anderen Sondereigenschaften (nichtmagnetisierbar, weichmagnetisch, geringe Wärmeausdehnung); (iv) Nichtrostende Stähle für Anwendungen im Haushalt, Behälterbau, Bauwesen, Chemie; (v) Schienen-, Schiffsbau-, Automatenstähle (letztere sind leicht spanbar und eignen sich deshalb für automatisch arbeitende Drehbänke).

Im Allgemeinen verwendet man keine »unlegierten Stähle«, mit einem Gehalt an Si/Mn/Al/Ti/Cu/S/P von höchstens 0.5/0.8/0.1/0.1/0.25/0.06/0.09 %, sondern »legierte Stähle«, die durch Metall- oder Nichtmetallzusätze zum Stahl gewonnen werden und deren Eigenschaften in gewünschter Weise positiv verändern. Zusätze sind in alphabethischer Reihenfolge: Al, Cr, Mn, Mo, N, Nb, Ni, S, Si, Ti, V, W.

Ein Zusatz von Nickel erweitert den Austenitbereich und verzögert die Umwandlungsgeschwindigkeit, sodass Austenit vor dem Abschrecken (es genügt Luftkühlung) länger im unterkühlten Bereich gehalten werden kann, wodurch thermische Spannungen beim Abschmelzen vermindert werden. Auch sind Nickelstähle sehr zäh (Stücke einer Legierung mit 25 % Ni können, ohne zu zerreißen, auf die doppelte Länge ausgezogen werden). Nickelstahl mit 36 % Ni (»Invarstahl«) dehnt sich beim Erwärmen praktisch nicht aus und wird daher vielfach für Präzisionsinstrumente benutzt.

Ein Zusatz von Chrom unterdrückt als starker Carbidbildner die Ausscheidung von Cementit mehr oder minder stark. Die anstelle von Fe_3C gebildeten Cr-carbide setzen die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit herab (Lufthärtung möglich), die Anlassbeständigkeit herauf; ferner erhöhen sie die Härte, die Warmfestigkeit und die Resistenz des Stahls gegenüber korrosiv wirkenden Stoffen. Chromstähle mit 6–20 % Cr sind bis 1000 °C, solche mit 20–28 % bis 1200 °C hitzebeständig (Bildung einer nicht abplatzenden Schutzschicht). Die Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien kann durch Nickelzusatz zum Chromstahl wesentlich gesteigert werden. Der Chromnickelstahl mit 18 % Cr und 8 % Ni (aus der Gruppe der »Nirosta«-Stähle) stellt einen besonders wichtigen rost- und säurebeständigen Stahl (s. oben) dar. Zusätze von Mangan zu Stahl führen zu besonders hoher Festigkeit bei gleichzeitiger Gewichtsreduktion. Auch lassen sich derartige austenitische Manganstähle (15 % Mangan und mehr) bis zu 90 % dehnend verformen, bevor sie reißen (zum Vergleich Gold: 60 %). Dies macht sie für die Herstellung von Automobil-Karosserieblechen nach Tief- und Streckziehungsverfahren bedeutungsvoll. Die Eigenschaft des Blechmaterials, sich Sekunden nach einem »Crash« durch Verfestigung einer weiteren Verformung zu widersetzen (Verhinderung der Einklemmung der Insassen eines Unfallautos), kommt noch hinzu.

Die Zusätze von Vanadium, Molybdän und Wolfram schränken das Austenitgebiet ein und bilden beständige, sehr harte Carbide. Vanadium wird deshalb in Bau- und Werkzeugstählen zur Verbesserung der Zähigkeit, Molybdän in Stählen für den Dampfkessel- und Turbinenbau, Wolfram in Schnelldrehstählen verwendet. Als Zusatz zu nichtrostenden Stählen erhöht Molybdän die Korrosionsbeständigkeit. Gewisse Wolframstähle mit Zusatz von Cobalt zeichnen sich durch besonders gute magnetische Eigenschaften aus und dienen daher zur Herstellung von Permanentmagneten. Ein Zusatz von Silicium dient als Desoxidationsmittel und ist deshalb in vielen Stählen mit 0.2–0.5 % enthalten. Er führt (wie Aluminium oder Chrom) zu festhaftenden Zunderschichten und ist deshalb in hitzebeständigen Stählen mit bis zu 3 % enthalten.

1.1.6 Eisen in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen tritt Eisen hauptsächlich mit den Oxidationsstufen +II, +III, ferner +VI auf (z. B. $FeCl_2$, FeF_3, FeO, Fe_2O_3, FeO_4^{2-}), doch existieren auch Verbindungen mit den Oxidationsstufen −II, −I und 0 (z. B. $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2(CO)_8]^{2-}$, $Fe(CO)_5$) sowie +I, +IV und +V (z. B. $[Fe(NO)(H_2O)_5]^{2+}$, $[FeCl_2(diars)_2]^{2+}$, FeO_4^{3-}). In keiner Verbindung tritt das Eisen – zum Unterschied vom homologen Ruthenium und Osmium – in der seiner Nebengruppennummer VIII entsprechenden Oxidationsstufe +VIII auf (in Richtung Sc → Zn der ersten Übergangsreihe erreicht erstmals Fe nicht die Gruppenwertigkeit). Selbst Verbindungen mit Eisen der Oxidationsstufe +VII sind unbekannt. Die Verbindungen des (sauer und stark oxidierend wirkenden) sechswertigen Eisens, die in KOH-Schmelze bei 300–400 °C in Gegenwart von Sauerstoff die stabilsten Phasen darstellen, sich aber in Wasser zersetzen, sind von geringer praktischer Bedeutung. Wichtig sind demgegenüber die – leicht ineinander überführbaren – auch in wässerigem Milieu beständigen zwei- und dreiwertigen Stufen, in welchen Eisenverbindungen vorwiegend basischen Charakter aufweisen ($Fe(OH)_2$ basischer als $Fe(OH)_3$); Salze des dreiwertigen Eisens sind demnach stärker hydrolytisch gespalten als solche des zweiwertigen Eisens.

Wie aus nachfolgenden Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Eisens bei pH = 0 und 14 in wässriger Lösung hervorgeht, liegt E° für das Redoxsystem Fe^{2+}/Fe^{3+} so, dass molekularer Sauerstoff in saurer Lösung (E° für $O_2/H_2O = +1.229\,V$) Fe(II)- in Fe(III)-Salze überführen kann. So oxidiert sich z. B. eine $FeSO_4$-Lösung an Luft leicht zu $Fe(OH)SO_4$, und Eisensäuerlinge scheiden ihr gelöstes $Fe(HCO_3)_2$ mit der Zeit als FeO(OH) aus. Viel leichter erfolgt die Oxidation in alkalischer Lösung (E° für $O_2/OH^- = +0.401\,V$), sodass z. B. frisch gefälltes, weißes $Fe(OH)_2$ an der Luft rasch in rotbraunes FeO(OH) übergeht. Schneller als mit O_2 erfolgt die Oxidation mit Oxidationsmitteln wie Cl_2, Br_2, HNO_3. Umgekehrt kann Fe(III) durch geeignete Reduktionsmittel leicht zu Fe(II) reduziert werden. So erhält man aus sauren Fe(III)-Lösungen mit Sn(II), Fe, Mg oder Zn Lösungen von Fe(II), die frei von Fe(III) sind (keine Rotfärbung mit SCN^-), was man zur »quantitativen Bestimmung von Eisen(III)« verwenden kann (Titration von gebildetem Fe^{2+} mit MnO_4^-). Zweiwertiges Eisen ist in saurem, luftfreiem Wasser stabil, da weder Oxidation unter H_2-Entwicklung ($E^\circ = +0.414\,V$) noch Reduktion unter O_2-Entwicklung ($E^\circ = +0.815\,V$) möglich ist (s. Abb. 29.4).

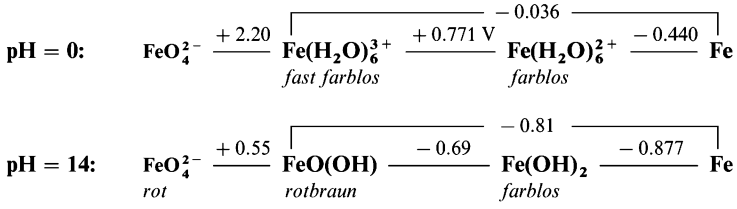


Abb. 29.4

Die Größe des Redox-Potentials für den Übergang Fe^{3+}/Fe^{2+} hängt entscheidend vom pH-Wert der wässerigen Lösung ab, wobei die beim Übergang von pH = 0 zu pH = 14 zu beobachtende besonders starke Verschiebung zu negativen Werten auf die vergleichsweise geringe Löslichkeit der Fe(III)-hydroxide in alkalischem Milieu zurückgeht. Darüber hinaus beeinflussen anwesende Liganden die Lage des Fe^{3+}/Fe^{2+}-Redoxpotentials entscheidend. So wirken etwa die Systeme $[Fe(phen)_3]^{3+/2+}$ ($E^\circ = +1.12\,V$; phen = *o*-Phenanthrolin) und $[Fe(bipy)_3]^{3+/2+}$ ($E^\circ = +0.96\,V$; bipy = 2,2′-Bipyridyl) stärker oxidierend als $[Fe(H_2O)_6]^{3+/2+}$, die Systeme $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ ($E^\circ = +0.361\,V$), $[Fe(ox)_3]^{3-/4-}$ ($E^\circ = 0.02\,V$; ox = Oxalat) und $[Fe(edta)]^{1-/2-}$ ($E^\circ = -0.12\,V$; $edta^{4-}$ = Ethylendiamintetraacetat) schwächer.

Das Eisen(II) weist insbesondere die Koordinationszahlen vier bis sechs auf (z. B. tetraedrisch in $[FeCl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in $[FeporPh_4]$, trigonal-bipyramidal in $[FeBr(N_4)]^+$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$, oktaedrisch in $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$), Eisen(III) die Koordinationszahlen drei bis acht (z. B. trigonal-planar in $[Fe(NR_2)_3]$ mit R = $SiMe_3$, tetraedrisch in $[FeCl_4]^-$, quadratisch-pyramidal in $[FeCl(acac)_2]$ bzw. $[FeCl(S_2CNR_2)]$, oktaedrisch in $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, pentagonal-bipyramidal in $[Fe(edta)(H_2O)]^-$, dodekaedrisch in $[Fe(NO_3)_4]^-$). Eisen(−II) besitzt die Zähligkeit vier (z. B. tetraedrisch in $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Fe(CO)_2(NO)_2]$), Eisen(0) die Zähligkeiten fünf bis sieben (z. B. trigonal-bipyramidal in $[Fe(CO)_5]$, $[Fe(PF_3)_5]$, oktaedrisch in $[Fe(bipy)_3]$, überkappt-oktaedrisch in $[Fe_2(CO)_9]$), Eisen(I,IV) meist die Zähligkeit sechs (oktaedrisch in $[Fe^{I}(H_2O)_3(NO)]^{2+}$, $[Fe^{IV}Cl_2(diars)_2]^{2+}$), Eisen(V,VI) die Zähligkeit vier (tetraedrisch in FeO_4^{3-}, FeO_4^{2-}). Die 4-fach koordinierten Fe(−II)-, 5-fach koordinierten Fe(0)- und 6-fach koordinierten Fe(II)-Verbindungen besitzen Kryptonelektronenkonfiguration. Hinsichtlich der Elektronenkonfiguration von Fe-Ionen unterschiedlicher Oxidationsstufe und Koordinationsgeometrie s. S. 1963.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Eisenionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Eisengruppe S. 1544f und S. 2349.

1.2 Verbindungen des Eisens

1.2.1 Eisen(II)- und Eisen(III)-Verbindungen (d^6, d^5)

Wasserstoffverbindungen

Eisen[6] bildet als Element der »Wasserstofflücke« ähnlich wie Mo, W, Mn, Tc, Re, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pt, Ag, Au keine unter Normalbedingungen stabilen binären Hydride, wirkt aber als Hydrierungskatalysator (vgl. z. B. NH_3-Synthese nach Haber-Bosch) und bekundet damit eine Affinität zu Wasserstoff. Es existieren demgemäß – wie bei vielen anderen Elementen der Wasserstofflücke – ternäre Hydride wie $Mg_2FeH_6 = 2\,MgH_2 \cdot FeH_2$ und Donoraddukte wie $[FeHL_4]$, $[FeH_2L_4]$, $[FeH_4L_3]$ sowie ein Bis(boranat) $Fe(BH_4)_2$, welche Eisenwasserstoffe der Zusammensetzung FeH, FeH_2 und FeH_4 enthalten. Vgl. hierzu Tab. 32.1.

Das aus den Elementen zugängliche dunkelgrüne ternäre Hydrid Mg_2FeH_6 kristallisiert im K_2PtCl_6-Typ, wobei oktaedrisch gebaute FeH_6^{4-}-Komplexanionen (Fe im Oktaederzentrum) die Positionen einer kubisch dichtesten Kugelpackung, die Mg^{2+}-Kationen die Positionen aller tetraedrischen Lücken besetzen. Die Mg^{2+}-Ionen sind hiernach wie die F^--Ionen im CaF_2 (»Fluorit-Struktur«) bzw. die Na^+-Ionen im Na_2O (»Antifluorit-Struktur«) kubisch-einfach gepackt. Das formal zweiwertige Eisen (d^6-Elektronenkonfiguration; low-spin) weist im Komplexanion $6(Fe^{2+}) + 12(6\,H^-) + 2(\text{Komplexladung}) = 18$ Elektronen auf und hat mithin Edelgaskonfiguration (Krypton). In entsprechender Weise kommt dem Eisen der oktaedrisch gebauten Phosphan-Addukte $[FeH_2(PR_3)_4]$ (R z. B. F, Me) Edelgaskonfiguration zu (Ersatz von $4\,H^-$ in FeH_6^{4-} durch $4\,PR_3$). Andererseits stellen die Komplexe $[FeH_4(PR_3)_3]$ im Sinne der Formulierung $[FeH_2(H_2)(PR_3)_3]$ nicht solche des vier-, sondern des zweiwertigen Eisens dar, das oktaedrisch von zwei H^--Ionen, einem η^2-gebundenen H_2-Molekül und drei Phosphanliganden koordiniert ist und $6(Fe^{2+}) + 4(2\,H^-) + 2(H_2) + 6(3\,PR_3) = 18$ Außenelektronen (Kryptonschale) aufweist (vgl. S. 2068). Kein Oktadezett kommt dem Eisen im Phosphanaddukt $[FeH(dppe)_2]$ mit dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ sowie im Boran-Addukt $Fe(BH_4)_2$ zu. Bezüglich des Carbonyl-Addukts $FeH_2(CO)_4$ vgl. S. 2136.

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. (S. 2074) Eisen bildet gemäß Tab. 29.2 binäre Halogenide der Formeln FeX_2 und FeX_3 (X = F, Cl, Br, I). Wichtiger unter ihnen sind insbesondere $FeCl_2$ und $FeCl_3$. Überraschenderweise kennt man von Eisen keine Halogenide (selbst keine Fluoride) der Oxidationsstufen größer +III. Tab. 29.2 informiert ferner über Halogenidoxide des Eisens.

Darstellung. Beim Auflösen von Eisen in Salzsäure entsteht Eisendichlorid $FeCl_2$ ($Fe + 2\,HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$). Es kristallisiert aus der Lösung als Hexahydrat $FeCl_2 \cdot 6\,H_2O$ in Form blassgrüner monokliner Prismen aus, die kein Hexaaqua-Ion $Fe(H_2O)_6^{2+}$, sondern den *trans*-Chlorokomplex $[FeCl_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$ enthalten. Das wasserfreie Salz erhält man als weiße, sublimierbare Masse beim Erhitzen von Eisen in trockenem Chlorwasserstoff (mit Cl_2 entsteht $FeCl_3$, s. unten) oder durch Reduktion von $FeCl_3$ mit H_2 oder Fe. In analoger Weise gewinnt man FeF_2 und $FeBr_2$ aus Fe und HX, während FeI_2 aus Fe und I_2 zugänglich ist. Offensichtlich spielt FeI_2 eine Rolle beim Transport von Eisen mit Iod in die heiße Zone (800 → 1000 °C; Reinigung von Eisen nach van Arkel und de Boer): $I_2(g) \rightleftharpoons 2\,I(g)$; $Fe(f) + 2\,I(g) \rightleftharpoons FeI_2(g)$. Das Eisentrichlorid $FeCl_3$ entsteht beim Einleiten von Chlor in eine wässrige Eisendichlorid-Lösung ($2\,FeCl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,FeCl_3$) oder bei der Oxidation von $FeCl_2$ mit Schwefeldioxid

[6] Man kennt zudem eine Reihe niedrigwertiger Eisenverbindungen, in welchen Eisen der Wertigkeiten −2, −1, 0, +1 (d^{10}-, d^9-, d^8-, d^7-Elektronenkonfiguration) mit Liganden koordiniert, ist wie Kohlenoxid (z. B. $[Fe^{-II}(CO)_4]^{2-}$, $[Fe_2^{-I}(CO)_8]^{2-}$, $Fe^0(CO)_5$), Cyanid (z. B. $[Fe^{I}(CN)_5]^{4-}$), Stickoxid (z. B. $[Fe^{II}(CO)_2(NO)_2]$, $[Fe^{I}(CN)_5(NO)]^{3-}$, $[Fe^{I}(H_2O)_5(NO)]^{2+}$), α,α-Bipyridyl (z. B. $[Fe^{-I}(bipy)_3]^-$, $[Fe^0(bipy)_3]$), Phosphanen (z. B. $[Fe^0(PF_3)_5]$, $[Fe^0(CO)_3(PR_3)_2]$, $[Fe^{I}X(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ mit X = H, Cl, Br, I), Organylgruppen (z. B. $[(C_5H_5)(C_6Me_6)Fe^{I}]$) koordiniert ist. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Tab. 29.2 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Eisen[b].

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
Fe(II)	FeF_2, weiß	$FeCl_2$, weiß	$FeBr_2$, gelbbraun	FeI_2, dunkelviolett	FeO, schwarz[c]
	Smp. 1020 °C	Smp./Sdp. 676/1012 °C	Smp. 684 °C	Smp. 177 °C	Smp. 1368 °C
		ΔH_f −342 kJ mol^{-1}	ΔH_f −250 kJ mol^{-1}	ΔH_f −113 kJ mol^{-1}	ΔH_f −266.4 kJ mol^{-1}
	Rutil-Strukt., KZ6	$CdCl_2$-Strukt., KZ6	CdI_2-Strukt., KZ6	CdI_2-Strukt., KZ6	NaCl-Strukt., KZ6
					Fe_3O_4, schwarz[d]
Fe(III)	FeF_3, blassgrün	$FeCl_3$, dunkelgrün	$FeBr_3$, rotbraun	FeI_3, schwarz	Fe_2O_3, rotbraun[e]
	Smp. 1000 °C	Smp. 306 °C	Zers. Fe(II) >120 °C	zersetzlich	Smp. 1565 °C
		ΔH_f −400 kJ mol^{-1}	ΔH_f −268 kJ mol^{-1}		ΔH_f −824.8 kJ mol^{-1}
	VF_3-Strukt., KZ6[f]	BiI_3-Strukt., KZ6	BiI_3-Strukt., KZ6		Korund-Str., KZ6

a Rotes FeOCl (aus $FeCl_3 + Fe_2O_3$; ΔH_f −377 kJ mol^{-1}; Schichtstruktur); FeOF (Rutil-Struktur).
b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1962).
c Nichtstöchiometrisch: $Fe_{0.84-0.95}O$.
d Zers. 1538 °C in Fe_2O_3; ΔH_f −1119 kJ mol^{-1}; inverse Spinell-Struktur, KZ6
e α-Form (rhomboedrisch); γ-Fe_2O_3 (kubisch) geht bei 300 °C/O_2-Druck, β-Fe_2O_3 bei 500 °C in α-Fe_2O_3 über.
f Auch als FeF_3-Struktur bezeichnet.

in Salzsäure ($4\,FeCl_2 + SO_2 + 4\,HCl \longrightarrow 4\,FeCl_3 + 2\,H_2O + \frac{1}{8}\,S_8$) und kristallisiert aus den Lösungen je nach der Temperatur in Form verschiedener isomerer Hydrate $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ mit den Strukturen $[FeCl_n(H_2O)_{6-n}]Cl_{3-n} \cdot n\,H_2O$ (farblos für $n = 0$, intensiv gelb für $n = 1,2,3$) aus. Beim Entwässern durch Erhitzen zersetzen sich die Hydrate großenteils unter HCl-Abgabe und Zwischenbildung von FeOCl (rote Nädelchen; vgl. Tab. 29.2). Wasserfreies $FeCl_3$ erhält man durch Erhitzen von Eisen- oder Eisen(III)-oxid im Chlorstrom in Form grünlich metallglänzender (rotbraun durchscheinender) Kristalle. Analog $FeCl_3$ sind FeF_3 und $FeBr_3$ aus den Elementen zugänglich (mit Br_2-Unterschuss entsteht $Fe_3Br_8 \mathrel{\widehat{=}} MFeBr_2 \cdot 2\,FeBr_3$; bildet tieffarbige Bromokomplexe $Fe_3Br_9^-$), während FeI_3 aufgrund seiner Zersetzlichkeit ($2\,FeI_3 \rightleftharpoons 2\,FeI_2 + I_2$) nicht auf diese Weise, sondern aus $Fe(CO)_5$ und I_2 durch Bestrahlung bei −20 °C gewonnen wird. In wässriger Lösung reagieren Fe^{3+} und I^- demgemäß quantitativ nach

$$Fe^{3+} + I^- \longrightarrow Fe^{2+} + \frac{1}{2}\,I_2,$$

was man zur »Bestimmung von Eisen(III)« verwenden kann (Titration des ausgeschiedenen Iods mit Thiosulfat; vgl. Fe-Potentialdiagramme auf S. 1947; E° für $I^-/I_2 = +0.5355$ V).

Eigenschaften. Einige Kenndaten und die Strukturen der Eisenhalogenide gibt Tab. 29.2 wieder (vgl. auch S. 2074). Die Thermostabilität der Verbindungen ist bis auf die von $FeBr_3$ (Zerfall oberhalb 200 °C in $FeBr_2$) und FeI_3 (nicht rein erhältlich) recht groß. $FeCl_3$ lässt sich schon oberhalb 120 °C sublimieren. Bei 400 °C entspricht die Dampfdichte der Formel Fe_2Cl_6 (vgl. Al_2Cl_6, S. 1345); oberhalb 800 °C sind nur $FeCl_3$-Moleküle stabil. Die Löslichkeit der Halogenide in Wasser ist bis auf die von FeF_3 (auch als blaßrosafarbenes Hydrat $FeF_3 \cdot 4.5\,H_2O$ erhältlich) gut. Mit Donoren bilden die Eisenhalogenide eine Reihe von Fe(II)- und Fe(III)-Komplexen. Z. B. entstehen aus $FeCl_2$ mit KCl, NH_4Cl oder NMe_4Cl gut kristallisierende Chlorokomplexe $[FeCl_4]^{2-}$ (z. B. $K_2[FeCl_4(H_2O)_2]$: oktaedrische Fe-Koordination, $(NMe_4)_2[FeCl_4]$: tetraedrische Koordination), mit NH_3 das Hexaammoniakat $FeCl_2 \cdot 6\,NH_3 = [Fe(NH_3)_6]Cl_2$ (s. unten), mit Phosphanen PR_3 oder $R_2PCH_2CH_2PR_2$ (= diphos) Phosphankomplexe $[FeCl_2(PR_3)_4]$ oder *trans*-$[FeCl_2(diphos)_2]$. Aus letzteren lassen sich etwa durch Hydrierung mit $LiAlH_4$ in THF die Hydridokomplexe *trans*-[FeHCl(diphos)$_2$] und *trans*-$[FeH_2(diphos)_2]$ gewinnen (s. oben), welche durch Luft nicht oxidiert werden und gute thermische Beständigkeit besitzen. Ähnlich wie $FeCl_2$ bildet $FeCl_3$ wasserunbeständige Chlorokomplexe u. a. des Typus $[FeCl_4]^-$ (tetraedrisch; aus konz. HCl in Anwesenheit von NR_4^+ isolierbar), $[Cl_3Fe{-}O{-}FeCl_3]^{2-}$ (tetraedrisch koordiniertes Fe(III); ∢FeOFe 140–180° je nach Gegenion), $[FeCl_4(H_2O)_2]^-$ (oktaedrisch), $[FeCl_6]^{3-}$ (oktaedrisch) und $[Fe_2Cl_9]^{3-}$ (zwei $FeCl_6$-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche; vgl. die analo-

gen Chlorokomplexe von Cr(III), S. 1856). Der aus $FeCl_3$ und diars zugängliche Komplex $[Fe^{III}Cl_2(diars)_2]^+$ lässt sich mit HNO_3 zu $[Fe^{IV}Cl_2(diars)_2]^{2+}$, einem der seltenen Komplexe mit Eisen in einer Oxidationsstufe größer +III, oxidieren. Die von FeF_3 abgeleiteten Fluorokomplexe sind in Wasser recht beständig, wobei $[FeF_6]^{3-}$ in diesem Medium überwiegend als $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$ vorliegt.

Verwendung. $FeCl_3$ ist ein wichtiges Ätzmittel (u. a. zur Kupferätzung bei der Herstellung gedruckter elektronischer Schaltkreise) und wird als Koagulationsmittel bei der Wasseraufbereitung genutzt.

Cyanide (vgl. S. 2084). Unter den komplexen Eisenverbindungen gehören die Cyanokomplexe (»Hexacyanoferrate«) zu den beständigsten. Sie entstehen beim Zusammengeben von Eisen- und Cyanid-Ionen und haben je nach der Oxidationsstufe des Eisen-Ions die Formel $M^I_4[Fe^{II}(CN)_6]$ bzw. $M^I_3[Fe^{III}(CN)_6]$:

$$Fe^{2+} + 6\,CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + 359\,kJ,$$
$$Fe^{3+} + 6\,CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + 293\,kJ.$$

$Fe(CN)_6^{4-}$ ist dabei thermodynamisch und auch kinetisch stabiler als $Fe(CN)_6^{3-}$, da es zum Unterschied von letzterem eine Edelgaskonfiguration aufweist (vgl. S. 1590). Besonders charakteristische Vertreter der beiden Verbindungstypen sind das »gelbe« und das »rote Blutlaugensalz« (zum Namen vgl. unten).

Darstellung, Eigenschaften. Versetzt man eine Eisen(II)-Salzlösung mit einer Kaliumcyanid-Lösung, so bildet sich – wohl auf dem Wege über Eisendicyanid $Fe(CN)_2$ (= $Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$, das in Form eines blassgrünen Feststoffs durch Thermolyse von $(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$ bei 320 °C gewonnen werden kann (zur Struktur siehe unten) – blassgelbes Kaliumhexacyanoferrat(II) $K_4[Fe(CN)_6]$ (»gelbes Blutlaugensalz«; oktaedrisches $Fe(CN)_6^{4-}$-Ion):

$$Fe^{2+} + 2\,CN^- \longrightarrow Fe(CN)_2$$
$$Fe(CN)_2 + 4\,CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$
$$\overline{Fe^{2+} + 6\,CN^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}}.$$

Beim Eindampfen der Lösung kristallisiert das Salz in Form großer, schwefelgelber, monokliner Kristalle der Formel $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3\,H_2O$ aus. Sein Name rührt daher, dass es früher u. a. durch Erhitzen von Blut (Fe-, C- und N-haltig) mit Kaliumcarbonat und Auslaugen der dabei erhaltenen Schmelze mit Wasser gewonnen wurde. Zu einer Erzeugung kann man von verbrauchter Gasreinigungsmasse (»Luxmasse«, »Lautamasse« der Kokereigasreinigung = getrockneter »Rotschlamm«, S. 1329) ausgehen, welche infolge des Cyanwasserstoffgehaltes des rohen Heizgases bereits Eisencyanide enthält. Heute gewinnt man die Verbindung technisch aus $Ca(OH)_2$, HCN und $FeCl_2$ gemäß $FeCl_2 + 6\,HCN + 3\,Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_2[Fe(CN)_6] + CaCl_2 + 6\,H_2O$ als Calciumsalz, aus dem durch Umsetzung mit Alkalicarbonat die Alkalisalze entstehen.

Die »Dissoziation« des Komplex-Ions $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (Kryptonschale des Eisens von 36 Elektronen) in wässeriger Lösung gemäß $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6\,CN^-$ ist so gering, dass alle gewöhnlichen Fe^{2+} und CN^--Reaktionen ausbleiben. So gibt die Lösung z. B. mit Natronlauge oder Ammoniumsulfid keine Fällung von $Fe(OH)_2$ bzw. FeS und mit Silbernitrat keine Fällung von AgCN, sondern von $Ag_4[Fe(CN)_6]$. Bei Zugabe verdünnter Salzsäure entsteht unter »Assoziation« eine wässrige Lösung der starken, vierbasigen »Hexacyanoeisen(II)-Säure« $H_4Fe(CN)_6$ = $[Fe(CN)_2(CNH)_4]$, die beim Kochen Cyanwasserstoff entwickelt (4 HCN + $Fe(CN)_2$) und sich durch Zugabe von Ether R_2O als R_2OH^+-Salz ausfällen lässt, das bei Entfernung des Ethers die freie Säure $H_4[Fe(CN)_6]$ als weißes wasserlösliches, sich an Luft blaufärbendes Pulver hinterlässt (Bindung der Protonen an die Stickstoffatome der CN-Gruppen). Die Säure löst sich in flüssigem Fluorwasserstoff unter Bildung des Protonenaddukts $[Fe(CNH)_6]^{2+}$.

Die elektrolytische »Reduktion« einer wässrigen $Fe(CN)_6^{4-}$-Lösung in Anwesenheit von CN^- ergibt farbloses »Pentacyanoferrat(I)« $[Fe(CN)_5]^{4-}$ bzw. $[HFe(CN)_5]^{3-}$, die »Oxidation« rotes »Hexacyanoferrat(III)« $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (s. unten).

Mit Fe^{2+} setzt sich gelbes Blutlaugensalz zu $K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ um, mit Cu^{2+} reagiert es unter Bildung eines Kupfersalzes $Cu_2Fe(CN)_6 = Cu[CuFe(CN)_6]$ (s. unten). Die durch Fällung von $[Fe(CN)_6]^{4-}$ mit Fe^{2+} enthaltene weiße Masse (»Weißteig«) wird in der Technik durch Oxidation mit Chloraten oder Dichromaten in Eisen-Blaupigmente übergeführt (s. unten, Berliner Blau).

Behandelt man eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz mit Chlor- oder Bromwasser oder oxidiert man eine solche Lösung anodisch ($E^\circ = +0.361\,V$), so entsteht eine rötlichgelbe Lösung, aus der sich dunkelrote Prismen von Kalium-hexacyanoferrat(III) $K_3[Fe(CN)_6]$ (»rotes Blutlaugensalz«; oktaedrisches $Fe(CN)_6^{3-}$-Ion) gewinnen lassen:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + \frac{1}{2}\,Cl_2 \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + Cl^-,$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e^-.$$

Mit Fe^{3+} reagiert $[Fe(CN)_6]^{3-}$ unter Bildung von braunem Eisentricyanid $Fe(CN)_3 = Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_6]$. Es lässt sich leicht in grünes »$Fe(CN)_3$« (»Berlinergrün«) verwandeln, welches sich von der braunen Form durch den Gehalt einer geringen Menge an Fe^{2+} unterscheidet und als »Reagens auf Reduktionsmittel« dienen kann (Bildung von »Berliner-Blau«, s. unten).

Die wässrige Lösung von $Fe(CN)_6^{3-}$, die mit SCN^- keine Rotfärbung und mit Ag^+ kein AgCN, sondern $Ag_3[Fe(CN)_6]$ ergibt, ist viel unbeständiger als die von $Fe(CN)_6^{4-}$ und wirkt zum Unterschied von letzterer infolge spurenweiser Abgabe von Blausäure HCN (Übergang von $Fe(CN)_6^{3-}$ in $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{2-}$) giftig, weil sich CN^- an Schwermetallzentren von Enzymen addiert und diese dadurch unwirksam macht. Die Lösung wird bisweilen als Oxidationsmittel benutzt, da das Eisen im $Fe(CN)_6^{3-}$-Ion (effektive Elektronenzahl 35) durch Aufnahme eines Elektrons die beständige Edelgasschale des Kryptons (effektive Elektronenzahl 36) zu erreichen sucht (vgl. S. 1590, 2084):

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

($E^\circ = +0.361\,V$). Die dem Salz zugrunde liegende freie »Hexacyanoeisen(III)-säure« $H_3Fe(CN)_6$ kristallisiert in braunen Nadeln und ist sehr unbeständig.

Versetzt man eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Eisen(III)-Salz oder eine Lösung des roten Blutlaugensalzes mit Eisen(II)-Salz, so entsteht in beiden Fällen bei Anwendung eines Molverhältnisses 1 : 1 infolge des ganz auf der rechten Seite liegenden Gleichgewichts $Fe^{2+} + Fe^{III}(CN)_6^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ das gleiche, kolloid gelöste lösliche Berliner-Blau $K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]$ (»lösliches Turnbullsblau«; K^+ kann durch Na^+ oder Rb^+, nicht aber durch Li^+ oder Cs^+ ersetzt werden):

$$K^+ + Fe^{3+} + Fe^{II}(CN_6)^{4-} \longrightarrow K[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6].$$

Die intensive Farbe ist dabei hier wie in vielen anderen Fällen (z. B. rote Mennige, Molybdän- und Wolframblau, blaues Cer(III,IV)-hydroxid, blauschwarzes Cäsium-antimon(III,V)-chlorid, schwarzgrünes Eisen(II,III)-hydroxid) auf die gleichzeitige Anwesenheit zweier Wertigkeitsstufen des gleichen Elements in ein und demselben komplexen Molekül zurückzuführen (vgl. hierzu farbloses $K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ sowie S. 193).

Bei Zugabe überschüssiger Eisen(III)- bzw. Eisen(II)-Ionen zu Hexacyanoferrat(II bzw. III) $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ bzw. $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ entstehen blaue Niederschläge, die als unlösliches Berliner-Blau $Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$ (»unlösliches Turnbulls-Blau«) bezeichnet werden:

$$4\,Fe^{3+} + 3\,Fe^{II}(CN)_6^{4-} \longrightarrow Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3.$$

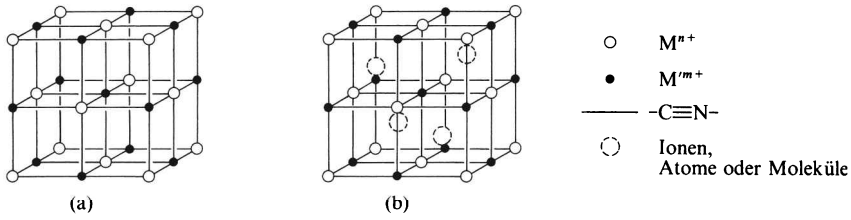


Abb. 29.5 Zur Struktur komplexer Cyanide des Eisens und anderer Metalle: (a) »Leere« kubische Elementarzelle. (b) Halbbesetzte kubische Elementarzelle.

Strukturen. Die Strukturen der $[FeFe(CN)_6]$-Gruppierungen in den verschiedenen Verbindungen $[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]^{2-}$ (farblos), $[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]^-$ (blau) und $[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6]$ (braun) leitet sich von einem einfachen Würfelgitter ab, in welchem die Würfelecken von Fe-Ionen und die Würfelkanten zwischen den Fe-Ionen von längs dieser Kante angeordneten CN-Ionen $[:C{\equiv}N:]^-$ besetzt sind. Letztere sind mit den beiden Fe-Ionen auf der einen Seite über C (stärkere Bindung), auf der anderen Seite über N (schwächere Bindung) verknüpft, sodass jedes Fe-Ion oktaedrisch von sechs CN und jedes CN digonal von zwei Fe-Ionen umgeben ist (Abb. 29.5), was einer Zusammensetzung $Fe(CN)_{6/2} = Fe(CN)_3$ bzw. $\frac{1}{2}$ $[FeFe(CN)_6]$ entspricht. Im Falle des Vorhandenseins von Fe(II) und Fe(III) ist das weichere Lewis-basische Kohlenstoffende von CN^- mit dem weicheren Lewis-sauren Fe^{2+}, das härtere Lewis-basische Stickstoffende mit dem härteren Lewis-sauren Fe^{3+} verknüpft.

Allerdings findet sich die besprochene Struktur im Falle der komplexen Eisencyanide – wenn überhaupt – nur bei Eisen(II)-cyanid $Fe^{II}[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$ ideal verwirklicht, in welchem die Hälfte aller kubischen Lücken der $[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$-Teilstruktur (Abb. 29.5a) durch Fe^{2+}-Ionen besetzt sind (Abb. 29.5b). Vielen anderen komplexen Cyaniden liegt demgegenüber, wie sich durch Röntgenstrukturanalyse beweisen ließ, die ideale in Abb. 29.5a veranschaulichte Struktur zugrunde, z. B. den eisenhaltigen Cyanokomplexen $Cs_2[MgFe^{II}(CN)_6]$ und $Cs_2[LiFe^{III}(CN)_6]$ (○ = Fe; ● = Mg oder Li in Abb. 29.5 a; alle kubischen Lücken sind mit Cs-Ionen besetzt) oder den Hexacyanopalladaten bzw. -platinaten $[M^{II}Pd^{IV}(CN)_6]$ bzw. $[M^{II}Pt^{IV}(CN)_6]$ (○ = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg und ● = Pd, Pt in Abb. 29.5a; die kubischen Lücken sind leer, können aber von Fremdatomen oder -molekülen besetzt werden; vgl. S. 2049).

Die Struktur des unlöslichen Berliner-Blaus, das immer als Hydrat $Fe^{III}{}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 \cdot 14$ bis $16\,H_2O$ erhalten wird, leitet sich von der in Abb. 29.5a veranschaulichten Struktur dadurch ab, dass $^1/_4$ der Fe^{2+}-Plätze (gefüllte Kreise) – also etwa das Zentrum der wiedergegebenen Elementarzelle – frei bleiben und dass darüber hinaus $^3/_4$ der Fe^{3+}-Ionen (leere Kreise) – also etwa alle Flächenmitten der wiedergegebenen Elementarzelle – von nur 4 Cyanogruppen und dafür 2 Wassermolekülen koordiniert sind: $[Fe^{III}(NC)_4(H_2O)_2]$, wobei die H_2O-Moleküle in das (leere) Innere der Elementarzellen weisen. Die verbleibenden Fe^{3+}- und alle Fe^{2+}-Ionen haben die erwartete Koordination: $[Fe^{III}(NC)_6]$ und $[Fe^{II}(CN)_6]$. Die Oktanden der Elementarzellen sind zusätzlich mit Wassermolekülen gefüllt. Analoge Strukturen kommen auch den anderen komplexen Eisencyaniden zu.

Verwendung. »Eisen-Blaupigmente« $M^I[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ (früher auch als »Berliner-«, »Turnbulls-«, »Preussisch-«, »Milori-Blau« bezeichnet; M^I = Na, K, NH_4) sind extrem farbstark (fast schwarz bis hellblau je nach Partikeldurchmesser im Bereich 0.01 bis 0.20 μm) und kurzfristig bis 180 °C thermostabil. Man nutzt sie für Druckfarben (insbesondere Tiefdruck), Lacke (insbesondere Automobile), Buntpapiere (u. a. auch Blaupausen), Tinten. In Form von »Wäscheblau« dienen sie zum Weißen von Wäsche, da ihre Farbe als Komplementärfarbe den oft gelblichen Ton der Wäsche zu Weiß ergänzt. Mischungen von Eisen-Blaupigmenten mit Chromgelb oder Zinkgelb finden als »Chromgrün« oder »Zinkgrün« in Lacken und Druckfarben Verwendung. Hexacyanoferrate dienen darüber hinaus als milde »Sauerstoffüberträger«, vor allem in der Farbstoff-

chemie. $K_4[Fe(CN)_6]$ ist zur »Weinschönung« zugelassen, da es durch Ausfällung von Eisen-Ionen deren Farbe und Aussehen verbessert. $K_3[Fe(CN)_6]$ hat ein spezifisches Einsatzgebiet bei der »Farbfilmentwicklung« gefunden. $Cu_2Fe(CN)_6$ kann zur Herstellung von »semipermeablen Membranen« in osmotischen Zellen dienen.

Prussiate. Komplexionen $[Fe(CN)_5X]^{n-}$, bei denen eine Cyanogruppe des $Fe(CN)_6$-Ions durch andere Gruppen ersetzt ist, heißen »Prussiate« (rationell: Pentacyanoferrate). Erwähnt seien hier zum Beispiel: das »Natrium-nitrosyl-prussiat« $Na_2[Fe^{II}(CN)_5NO]$ (NO ist in dieser aus HNO_3 und $Fe(CN)_6^{4-}$ zugänglichen Verbindung als Kation $:N{\equiv}O:^+$ enthalten), das »Natrium-carbonyl-prussiat« $Na_3[Fe^{II}(CN)_5CO]$, das »Natrium-ammin-prussiat« $Na_3[Fe^{II}(CN)_5NH_3]$, das »Natrium-nitro-prussiat« $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NO_2]$, das »Natrium-sulfito-prussiat« $Na_5[Fe^{II}(CN)_5SO_3]$ sowie das »Natrium-thionitro-prussiat« $Na_4[Fe^{II}(CN)_5NOS]$. Die Bildung letzterer roten Verbindung aus wässerigen Nitro-prussiat-Lösungen und Sulfid dient zum »qualitativen Nachweis für Schwefel«. Bei der Oxidation mit Brom gehen die Eisen(II)-prussiate in Eisen(III)-prussiate über: $[Fe^{II}(CN)_5X]^{n-} + \frac{1}{2}\,Br_2 \longrightarrow [Fe^{III}(CN)_5X]^{(n-1)-} + Br^-$. Es lassen sich auch mehrere CN^--Ionen in $Fe(CN)_6^{4-}$ durch andere Liganden ersetzen. Z. B. entsteht aus einer wässerigen $FeCl_2$-Lösung in Anwesenheit von CN^- und CO leicht der low-spin-Komplex *trans*-$[Fe(CN)_2(CO)_2]^{2-}$ (farblos). Da CO einen besseren π-Akzeptor als CN^- darstellt, erniedrigt sich die Reduktionskraft von $[Fe^{II}(CN)_{6-n}(CO)_n]^{(4-n)-}$ mit wachsendem n (vgl. hierzu Ersatz von CO in $Fe^0(CO)_5$ durch CN^-, S. 2084).

Rhodanide. Beim Zusammengeben einer Eisen(III)- und Thiocyanat-Salzlösung wird Eisentrithiocyanat $Fe(SCN)_3$ (»Eisentrirhodanid«) in Form einer blutroten Lösung erhalten:

$$\underset{\text{schwachgelb}}{[Fe(H_2O)_6]^{3+}} + 3\,SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{farblos}}{} \underset{\text{blutrot}}{[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]} + 3\,H_2O.$$

Die von den Komplexen $[Fe(SCN)(H_2O)_5]^{2+}$, $[Fe(SCN)_2(H_2O)_4]^+$ und $[Fe(SCN)_3(H_2O)_3]$ herrührende Farbe ist so intensiv, dass selbst »geringste Spuren von Eisen(III)-Ionen« auf diese Weise »analytisch nachgewiesen« werden können. Bei Verdünnen der Lösung (Zunahme der elektrolytischen Dissoziation; Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach links) geht die blutrote in eine schwachgelbe Lösung über, welche sich bei Zusatz von Fe^{3+}- oder SCN^--Ionen (Verschiebung des obigen Gleichgewichts nach rechts) wieder blutrot färbt (vgl. S. 218). Auch durch Zusatz von F^--Ionen (Bildung von farblosem $[FeF_6]^{3-}$ bzw. $[FeF_5(H_2O)]^{2-}$) lässt sich eine Eisen(III)-thiocyanat-Lösung entfärben, was zum »Nachweis von Fluorid« dienen kann.

Azide (S. 2087). Das mit dem Pseudohalogenkomplex verwandte, oktaedrisch gebaute high-spin Hexaazidoferrat(III) $[Fe(N_3)_6]^{3-}$ entsteht als rotes Salz $[NMe_4]_3[Fe(N_3)_6]$ (Smp. 270–280 °C) durch Umsetzung von $NMe_4^+Br^-$ mit $FeCl_3$ in Anwesenheit von NaN_3. Unter den Azidogruppen-ärmeren Verbindungen $[Fe(N_3)_{6-n}]^{(3-n)-}$ lässt sich das trigonal-bipyramidal gebaute Pentaazidoferrat(III) $[Fe(N_3)_5]^{2-}$ als rotes Salz $[NEt_4]_2[Fe(N_3)_5]$ (Smp. 135 °C) aus $NEt_4^+FeBr_4^-$ und AgN_3 in Aceton gewinnen (man kennt auch $[AsPh_4]_2[Fe(N_3)_5]$). Im Salz $[Fe^{II}(bpym)_3]_2[Fe^{II}{}_2(N_3)_{10}]$ mit dem sehr raumerfüllenden Kation $[Fe(bpym)_3]^{2+}$ (bpym = 2,2′-Bipyramidyl) liegt $Fe(N_3)_5^{2-}$ dimer als $[Fe_2(N_3)_{10}]^{4-}$ mit oktaedrisch koordiniertem Fe(III) vor (mit zwei end-on gebundenen N_3-Gruppen verbrückte $(N_3)_4Fe$(III)-Einheiten; vgl. hierzu $[Cu_2(N_3)_6]^{2-}$, S. 1701). Binäre Eisen(II)- und Eisen(III)-azide $Fe(N_3)_2$ und $Fe(N_3)_3$ sind bisher unbekannt. In $[Fe(N_3)_2]_2 \cdot$bpym sind $Fe_2(N_3)_4$-Einheiten (mit zwei end-on gebundenen N_3-Gruppen verbrückte $Fe(N_3)_4$-Einheiten) über bpym zu Schichten verknüpft.

Chalkogenverbindungen

Eisen bildet die drei (nicht stöchiometrisch zusammengesetzten) »Oxide« FeO, Fe_3O_4 ($\widehat{=}\ FeO \cdot Fe_2O_3$) und Fe_2O_3, ferner die »Hydroxide« $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$ und FeO(OH). Sie wirken basisch und nur hinsichtlich sehr starker Basen auch sauer (Bildung von »Eisensalzen« und

»Ferraten«). Auch existieren »Sulfide«, »Selenide« und »Telluride« der Zusammensetzung FeY, FeY_2 sowie Fe_2S_3.

Eisenoxide (Tab. 29.2 sowie S. 2088).

Darstellung, Eigenschaften. Reduziert man Eisen(III)-oxid mit trockenem Kohlenoxid bzw. Wasserstoff ($Fe_2O_3 + H_2 \longrightarrow 2\,FeO + H_2O$) oder oxidiert man Eisen mit Sauerstoff unter vermindertem Partialdruck ($Fe + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow FeO + 266\,kJ$) bzw. mit Wasserdampf oberhalb 560 °C (s. unten), so erhält man Eisenmonoxid FeO (»Eisen(II)-oxid«) als schwarzes Produkt $Fe_{1-x}O$ (»Wüstit-Phase«; antiferromagnetisch, Neél-Temperatur 198 K), das einen mehr oder minder großen Eisenunterschuss gegenüber der Formel FeO aufweist (normale Zusammensetzung $Fe_{0.84}O$ bis $Fe_{0.95}O$; stöchiometrisch zusammengesetztes FeO bildet sich aus $Fe_{1-x}O$ und Fe bei 770 °C und einem Sauerstoffdruck von 50 kbar; es ist um ca. 0.4 % weniger dicht als »normales« $Fe_{1-x}O$). FeO ist nur oberhalb 560 °C stabil; unterhalb dieser Temperatur neigt es zur Disproportionierung gemäß $4\,FeO \rightleftarrows Fe + Fe_3O_4$, sodass man es nur durch Abschrecken der Hochtemperaturprodukte oder durch Synthese bei nicht allzu hohen Temperaturen (z. B. Thermolyse von Eisen(II)-oxalat im Vakuum: $FeC_2O_4 \longrightarrow FeO + CO + CO_2$) als bei Raumtemperatur metastabiles Oxid erhalten kann. Wegen seiner leichten Oxidierbarkeit (das durch FeC_2O_4-Pyrolyse gewonnene FeO-Pulver ist pyrophor) kommt FeO in der Natur nicht vor.

Oxidiert man Eisen mit Wasserdampf nicht oberhalb, sondern unterhalb 560 °C, so entsteht anstelle von Eisenmonoxid Trieisentetraoxid Fe_3O_4 (»Eisen(II, III)-oxid«), als schwarzes, thermostabiles Oxid (ferrimagnetisch):

$$(\Delta H_r = +60\,kJ)\ 3\,FeO \xleftarrow[>560\,^\circ C]{+\,3\,H_2O(g),\ -\,3\,H_2} \boxed{3\,Fe} \xrightarrow[<560\,^\circ C]{+\,4\,H_2O(g),\ -\,4\,H_2} Fe_3O_4\ (\Delta H_r = +151\,kJ).$$

Es findet sich in der Natur als »Magneteisenstein« (»Magnetit«) und entsteht u. a. beim kräftigen Glühen von α-Fe_2O_3 sowie als »Hammerschlag« beim Verbrennen der beim Schmieden von glühendem Eisen abspringenden Eisenteilchen ($3\,Fe + 2\,O_2 \longrightarrow Fe_3O_4 + 1119\,kJ$). Das Oxid zeichnet sich durch große Säure- und Base- sowie Chlor-Beständigkeit aus.

Das in der Natur in verschiedenen Formen vorkommende Dieisentrioxid Fe_2O_3 (»Eisen(III)-oxid«, vgl. S. 1935) existiert in drei Modifikationen, und zwar als rotbraunes, rhomboedrisches α-Fe_2O_3 (»Hämatit«; antiferromagnetisch, Neél-Temp. 955 K; vgl. S. 1668), das durch Oxidation von Eisen mit Sauerstoff unter Druck ($2\,Fe + 1\frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow Fe_2O_3 + 825\,kJ$), durch Erhitzen von Eisen(III)-Salzen flüchtiger Säuren oder durch Entwässern von Eisen(III)-hydroxid oberhalb 200 °C gewinnbar ist, ferner als paramagnetisches, kubisches β-Fe_2O_3, das man durch Hydrolyse von $FeCl_3 \cdot 6\,H_2O$ oder bei der chemischen Gasabscheidung von Fe_2O_3 erhält, und schließlich als ferromagnetisches, kubisches schwarzes γ-Fe_2O_3, das bei vorsichtigem Oxidieren von Fe_3O_4 mit Sauerstoff entsteht. Letztere (metastabile) γ-Form lässt sich bei 200 °C im Vakuum wieder in Fe_3O_4 zurückverwandeln und geht beim Erhitzen auf über 300 °C unter Sauerstoffdruck in die stabile α-Form über, welche sich ihrerseits beim Erhitzen auf 1000 °C im Vakuum oder auf über 1200 °C an der Luft unter O_2-Abspaltung in Fe_3O_4 umwandelt (metastabiles β-Fe_2O_3 verwandelt sich bei 500 °C in α-Fe_2O_3, s. Abb. 29.6).

Die »Säurebeständigkeit« und die »Härte« des durch Entwässerung von $Fe(OH)_3$ gebildeten α-Eisen(III)-oxids hängt wie die des Aluminium(III)-oxids (S. 1355) weitgehend von der Vorbehandlung ab. So löst sich z. B. sehr schwach erhitztes α-Fe_2O_3 schon bei Raumtemperatur

$$\tfrac{2}{3}\,Fe_3O_4 \xleftarrow[200\,^\circ C,\ Vakuum]{-\frac{1}{6}\,O_2} \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow[300\,^\circ C]{} \alpha\text{-}Fe_2O_3\,.$$

$$\uparrow \qquad\qquad -\tfrac{1}{6}\,O_2,\ 1200\,^\circ C \qquad\qquad \uparrow$$

Abb. 29.6

langsam in verdünnten Säuren, wogegen sehr stark geglühtes α-Fe_2O_3 auch in heißen konzentrierten Säuren nahezu unlöslich ist. Während sich frisch gefälltes Oxid-Hydrat schwammig und weich anfühlt, ist das geglühte Oxid hart. Je nach der Korngröße des Materials kann man dabei Farben erzielen, die zwischen Hellrot und Purpurviolett variieren.

Strukturen. Die Struktur des idealen stöchiometrischen Eisen(II)-oxids FeO entspräche einer kubisch-dichtesten Packung von O^{2-}-Ionen mit Fe^{2+}-Ionen in allen oktaedrischen Lücken (»NaCl-Struktur«). Ersetzt man in diesem FeO je drei Fe^{2+}-Ionen durch die ladungsäquivalente Zahl von zwei Fe^{3+}-Ionen und verteilt jeweils 21 $\frac{1}{3}$ Fe^{3+}-Ionen auf alle in Spinellen besetzten 8 tetra- und einen Teil der 16 oktaedrischen Lücken, so kommt man zur Struktur des Eisen(III)-oxids γ-Fe_2O_3 ($\widehat{=}$ »$Fe_{0.67}O$«). Nimmt man diesen Austausch von je drei Fe^{2+} gegen zwei Fe^{3+} nur mit $^3/_4$ der Fe^{2+}-Ionen vor, so gelangt man zum Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4 ($\widehat{=}$ »$Fe_{0.75}O$« $\widehat{=}$ »$Fe^{II}_{0.25}Fe^{III}_{0.50}O$«), dem eine inverse Spinell-Struktur zukommt (kubisch-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen; Fe^{2+} in oktaedrischen, Fe^{3+} zur Hälfte in oktaedrischen, zur Hälfte in tetraedrischen Lücken; vgl. S. 1358 und wegen des Grundes für die inverse Spinellstruktur[9]. Die Neigung aller drei Oxide FeO, Fe_3O_4 und Fe_2O_3 zu nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung ist auf diese enge Verwandtschaft ihrer Struktur zurückzuführen: (i) So entspricht etwa die oben erwähnte Zusammensetzung $Fe_{0.95}O$ des Eisen(II)-oxids einem Zwischenzustand zwischen FeO und Fe_2O_3, bei dem nicht wie im Eisen(II,III)-oxid Fe_3O_4 75 %, sondern nur 15 % der Fe^{2+}-Ionen des Eisen(II)-oxids durch eine ladungsäquivalente Zahl von Fe^{3+}-Ionen ersetzt sind (»$Fe_{0.95}O$« $\widehat{=}$ »$Fe^{II}_{0.85}Fe^{III}_{0.10}O$«). (ii) Bei der vorsichtigen Oxidation von Fe_3O_4 mit O_2 lagern sich neue kubisch-dichtest gepackte Sauerstoffschichten unter Elektronenaufnahme aus Fe^{2+} an die Fe_3O_4-Kristalle, in die dann Eisenionen aus dem Kristall einwandern. Die Struktur des Eisen(III)-oxids α-Fe_2O_3 leitet sich schließlich vom Korund ab (hexagonal-dichteste Packung von O^{2-}-Ionen mit Verteilung der Fe^{3+}-Ionen auf $^2/_3$ der vorhandenen oktaedrischen Lücken). Vgl. hierzu auch S. 2088f.

Verwendung. Eisenoxide (Weltjahresproduktion an natürlichem bzw. synthetischem Material: über 500 bzw. 100 Kilotonnen) sind ein wichtiges Ausgangsmaterial für die »Eisengewinnung« und stellen die mit Abstand wichtigste und billigste Gruppe der »Buntpigmente« (»Eisenoxid-Pigmente«) dar, welche im wesentlichen die Farben Rot (α-Fe_2O_3), Braun (γ-Fe_2O_3), Schwarz (Fe_3O_4), Gelb (α-FeOOH) und Orangegelb (γ-FeOOH) sowie Braun (Eisenoxid-Mischungen) umfasst (natürliche Eisenoxid-Pigmente für Gelb: »Limonit«, »gelber Ocker«; für Rot: »Persischrot«, »Spanischrot«, »Venezianischrot«, »Pompejanischrot«, »roter Ocker«, »Siderit«, »Siene«; Braun: »Umbra«, »Siderit«, »Siena«; für Schwarz: »Magnetit«). Das Deckvermögen (Streuvermögen) und der Farbton der durch »Echtheit« ausgezeichneten Farben (farbige Höhlenmalereien von 15 000 v. Chr. bestehen noch heute) lässt sich durch die Teilchengröße der Oxide variieren (Teilchendurchmesser um 0.02 µm: Deckkraft der Pigmente am größten; Durchmesser < 0.01 µm: Pigmente werden transparent, vgl. S. 1683). In der Technik gewinnt man die Eisen-Pigmente hauptsächlich durch oxidative Abröstung oder durch Hydrolyse von Eisen(II)-sulfat ($6\,FeSO_4 + \frac{3}{2}\,O_2 \longrightarrow 3\,Fe_2O_3 + 6\,SO_3$; $2\,FeSO_4 + 4\,NaOH + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,FeOOH + 2\,Na_2SO_4 + H_2O$), durch Oxidation von Eisen mit Nitrobenzol (z. B. $4\,PhNO_2 + 9\,Fe + 4\,H_2O \longrightarrow 4\,PhNH_2 + 3\,Fe_3O_4$; zugleich zur Anilinerzeugung) sowie durch Calcinieren von FeOOH oder Fe_3O_4. Man nutzt sie für Baustoffeinfärbungen (Beton-, Pflastersteine, Dachpfannen, Asbestzement, Mörtel, Bitumen, Fassadenputze), Kunststoffeinfärbungen, zur Herstellung von Farben und Lacken (transparente Pigmente für Metallic-Lacke; billige natürliche Pigmente für Grundierungen, Schiffs- und Hausanstriche).

Die Eisenoxide γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4 werden darüber hinaus als »Magnetpigmente« in Audiocassetten, Ton- und Videobändern, sowie als Edukte für die Herstellung von ferrimagnetischen Hart- und Weichferriten (vgl. S. 1668) verwendet. Geglühtes Fe_2O_3 dient wegen seiner Härte zum »Polieren« (»Polierrot«, »Englischrot«) von Glas, Metallen und Edelsteinen, Fe_3O_4 wegen

seiner Säure-, Base- und Chlor-Beständigkeit zur Herstellung von »Elektroden« (»Magnetitelektroden«; die elektrische Leitfähigkeit von Fe_3O_4 ist millionenmal größer als die von Fe_2O_3).

Eisenhydroxide.

Darstellung. Aus Eisen(II)-Salzlösungen fällt auf Zusatz von Alkalilauge bei Luftausschluss Eisendihydroxid $Fe(OH)_2$ (»Eisen(II)-hydroxid«, »Brucit-Struktur« $\widehat{=}$ »CdI_2-Struktur«) als weißer, flockiger Niederschlag aus: $Fe^{2+} + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$. Bei Lufteinwirkung ($E^\circ$ für $O_2/OH^- = +0.401\,V$) oxidiert sich dieser Niederschlag außerordentlich leicht und geht dabei über graugrüne, dunkelgrüne und schwärzliche Fe^{2+}- und Fe^{3+}-haltige Zwischenstufen schließlich in rotbraunes Eisentrihydroxid $Fe(OH)_3$ (»Eisen(III)-hydroxid«) über: $2\,Fe(OH)_2 + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe(OH)_3$ (vgl. Potentialdiagramm, S. 1947). Langsam oxidiert sich $Fe(OH)_2$ in Anwesenheit von Wasser auch bei O_2-Ausschluss unter H_2-Entwicklung. Letztere Reaktion erfolgt rasch unter Lichteinwirkung: $2\,Fe_{aq}^{2+} + 2\,H^+ + h\nu \longrightarrow 2\,Fe_{aq}^{3+} + H_2$. Auch wirkt Ozon stark oxidierend: $Fe_{aq}^{2+} + O_3 \longrightarrow Fe^{II}O_{aq}^{2+} + O_2$; u. a. $Fe^{II}O_{aq}^{2+} + Fe_{aq}^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe_{aq}^{3+} + H_2O$ (vgl. S. 1969). Eisen(III)-hydroxid fällt beim Versetzen einer Eisen(III)-Salzlösung mit Alkalilauge als wasserreiches Hydrogel der Formel $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ (»Eisen(III)-oxid-Hydrat«) aus. Durch Trocknen bei Raumtemperatur geht es allmählich – schneller beim Erwärmen – in kristallisierten »Hämatit« α-Fe_2O_3 (s. oben) über. Die Existenz eines definierten Trihydroxids lässt sich bei dieser Entwässerung nicht erkennen.

Beim Behandeln des frisch gefällten »Eisen(III)-hydroxids« mit überhitztem Wasserdampf bildet sich die α-Form von Eisenhydroxidoxid FeO(OH) (»Goethit«, »Rubinglimmer«), die sich auch in der Natur als dunkelbraunes »Nadeleisenerz« findet. Beim Erhitzen von α-FeO(OH) auf 220 °C entsteht infolge weiterer Wasserabspaltung rotbraunes α-Fe_2O_3 (»Hämatit«; s. oben). Eine unbeständige γ-Form des Hydroxidoxids ist der rote »Lepidokrokit«, der bei der Wasserabspaltung zunächst in das γ-Fe_2O_3 und dann in das beständigere α-Fe_2O_3 übergeht (s. oben). Der bei der Oxidation des Eisens an feuchter Luft sich bildende »Rost« (S. 1944) besteht aus solchem γ-FeO(OH).

Der Mechanismus der Niederschlagsbildung von Eisenhydroxidoxid (»Schichtstruktur«) ist noch weitgehend ungeklärt. Aus Studien der Kondensation von ligandenstabilisiertem $Fe(OH)_3$ folgt jedoch, dass die Kondensation von $Fe(OH)_3$ über kugelförmige Teilchen aus ecken- und kantenverknüpften FeO_6-Oktaedern wie in Abb. 29.7a, b, c, d erfolgt, in welchen Sauerstoff von einem, zwei, drei, vier oder gar sechs Eisenatomen koordiniert wird.

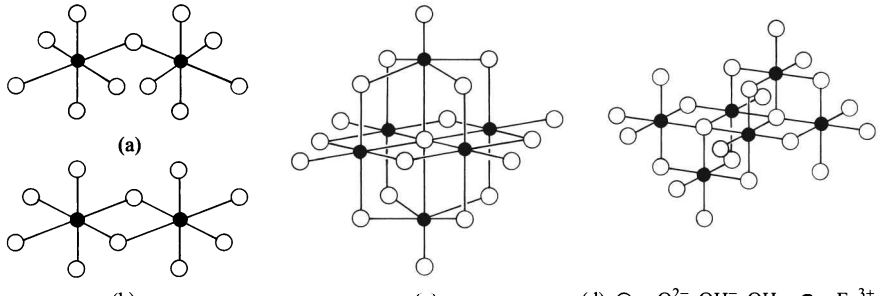


Abb. 29.7

Eigenschaften. Bezüglich des Redoxverhaltens der Eisenhydroxide $Fe(OH)_2/Fe(OH)_3$ vgl. das oben Besprochene. Beide Verbindungen sind vorwiegend basisch und lösen sich leicht in Säuren unter Bildung von Eisen(II)- bzw. Eisen(III)-Salzen mit dem blassblauen »Hexaaquaeisen(II)-Ion« $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ bzw. dem fast farblosen »Hexaaquaeisen(III)-Ion« $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (jeweils oktaedrisch), während die sauren Eigenschaften der Hydroxide wenig ausgeprägt sind, sodass

sie sich in siedenden konzentrierten Laugen nur geringfügig unter Bildung von blaugrünem »Hexahydroxoferrat(II)« $[Fe(OH)_6)]^{4-}$ bzw. farblosem »Tetra-« sowie »Hexahydroxoferrat(III)« $[Fe(OH)_4]^-$ und $[Fe(OH)_6]^{3-}$ lösen (beim Kochen von Fe^{3+}-Salzen in konzentrierter $Sr(OH)_2$- bzw. $Ba(OH)_2$-Lösung entstehen die Hexahydroxoferrate(III) $M^{II}{}_3[Fe(OH)_6]_2$ als kristalline Pulver):

$$Fe(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,H_2O, \quad Fe(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3\,H_2O,$$
$$Fe(OH)_2 + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_6]^{4-}, \quad Fe(OH)_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_6]^{3-}.$$

Eisen(III)-hydroxid ist deutlich weniger sauer als Aluminium(III)-hydroxid (amphoter) und löst sich daher zum Unterschied von diesem nicht in konzentrierten Laugen, was man zur Trennung von Fe und Al bei der Gewinnung von Al_2O_3 aus eisenhaltigem Bauxit ausnutzt (S. 1329).

Das Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ (pK_S 3.05) ist nur bei pH-Werten < 0 stabil und geht bei $pH = 0$–2 in gelbbraunes $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$ (pK_S 3.26) bzw. $[Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+$ über:

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} [Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+} \overset{\mp H^+}{\rightleftharpoons} [Fe(OH)_2(H_2O)_4]^+,$$

bei pH = 2–3 in den gelbbraunen zweikernigen Eisenkomplex $[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4]^{4+}$ + $H_2O \rightleftharpoons [(H_2O)_5Fe{-}O{-}Fe(H_2O)_5]^{4+}$ (Gleichgewicht rechts; das Nitrat enthält oktaedrisch koordiniertes Fe(III) und eine lineare FeOFe-Brücke) und bei pH = 3–5 in mehrkernige Isopolyoxo-Kationen (vgl. S. 1354). Es lassen sich auf diese Weise ziemlich konzentrierte kolloide »Fe(III)-hydroxid-Lösungen« mit hochmolekularen Isopolyoxo-Kationen gewinnen (das kolloide Fe(III)-hydroxid bleibt bei der Dialyse zurück). Schließlich – bei weiterer Zugabe von Base – fällt amorphes »Eisen(III)-hydroxid« $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$ in Form einer rotbraunen, gallertartigen Masse aus. Durch Zusatz von Salpetersäure wird das Kondensationsgleichgewicht nach links verschoben, sodass die braune Farbe wieder verschwindet. Beim Kochen der Fe(III)-hydroxid-Lösung vertieft sich andererseits die Farbe infolge Zunahme der endothermen Hydrolyse und Kondensation (Umkehrung der Neutralisation von $Fe(OH)_3$ mit Säuren); beim Abkühlen hellt sie sich wieder auf.

Mit O- und N-haltigen Donoren bilden Fe^{2+} und Fe^{3+} Komplexe. In konzentriertem Ammoniak verwandelt sich etwa der »Hexaaquakomplex« $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ von Eisen(II) in das »Hexaammineisen(II)-Ion«: $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 6\,NH_3 \rightleftharpoons [Fe(NH_3)_6]^{2+} + 6\,H_2O$. Die Reaktion ist umkehrbar, sodass beim Verdünnen der betreffenden Lösungen mit Wasser wieder $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ entsteht. Stabilere Komplexe bilden sich mit mehrzähnigen Aminliganden wie Ethylendiamin (en) oder o-Phenanthrolin (phen) als stickstoffhaltige Liganden: $[Fe(en)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Fe(en)_3]^{2+}$, $[Fe(phen)(H_2O)_4]^{2+}$, $[Fe(phen)_2(H_2O)_2]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$ mit oktaedrisch koordiniertem Fe(II). Geeignete Komplex-Liganden stabilisieren auch niedrigere Koordinationszahlen von Fe(II) (z. B. dreizähniges Fe^{2+} in $[(N \cap N)FeCl]$ mit $N \cap N = \beta$-Diketiminat $ArN{=}CMe{=}CH_2{=}CMe{=}NAr^-$, $Ar = 2,6\text{-}C_6H_3iPr_2$). Vergleichsweise stabil ist auch der braune, aus $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ und NO leicht entstehende und zum »Nachweis von Nitrit und Nitrat« genutzte Komplex $[Fe(H_2O)_5NO]^{2+}$ (vgl. S. 805), der allerdings kein zwei-, sondern einwertiges Eisen enthält (NO ist als NO^+ gebunden; $\mu_{mag} = 3.9$ BM entsprechend 3 ungepaarten Elektronen).

Die Affinität von Eisen(III) für Ammoniak ist gering, sodass sich beim Versetzen von $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ mit NH_3 kein »Hexaammineisen(III)-Ion« $[Fe(NH_3)_6]^{3+}$, sondern nur Fe(III)-hydroxid bildet. Sind stickstoffhaltige Liganden aber mehrzähnig, so vermögen sie auch Fe^{3+} zu koordinieren. So bildet sich mit zweizähnigen *o*-Phenanthrolin das tiefblaue Komplexion $[Fe(phen)_3]^{3+}$, das allerdings in Wasser langsam zu hydroxogruppenhaltigen Fe(III)-Spezies hydrolysiert (tiefrotes $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ist demgegenüber in Wasser unbegrenzt haltbar). Das System $[Fe(phen)_3]^{2+}$(rot) $\rightleftharpoons$ $[Fe(phen)_3]^{3+}$(blau) + e^- (»Ferroin«) findet als »Redoxindikator« Verwendung. Besonders stabil ist der mit dem sechszähnigen Liganden $edta^{4-}$ gebildete, pentagonal-bipyramidale Fe(III)-Komplex $[Fe(edta)(H_2O)]^-$ mit der Koordinationszahl 7 des Eisens (man vgl. hierzu auch das Hämoglobin, S. 1965).

Eine große Affinität zeigt Fe^{3+} außer für F^-, SCN^- und CN^- (s. oben) insbesondere für sauerstoffhaltige Liganden (z. B. Bildung von stabilem tiefrotem oktaedrischem $[Fe(acac)_3]$, grünem oktaedrischem $[Fe(ox)_3]^{3-}$ bzw. analog $[Cr_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ gebautem $[Fe_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ mit acac = Acetylacetonat, ox = Oxalat, OAc = Acetat). Bei dem mit Fe^{3+} verwandten Cr^{3+} ist die Affinität für N- und O-Donatoren vergleichbar groß. Man hat auch die Bildung einiger Fe(III)-Komplexe mit η^2-Peroxo- und η^1-Hydroperoxo-Liganden nachgewiesen (vgl. hierzu S. 1997 und S. 2093).

Eisensalze von Oxosäuren. Zwei- und dreiwertiges Eisen bilden fast mit jeder Oxosäure Salze, von denen die Fe^{2+}-Salze (grünlich) den Mg^{2+}-, die Fe^{3+}-Salze (gelblich) den Al^{3+}-Salzen ähneln und mit ihnen isomorph sind (vgl. häufige Vergesellschaftung von Al^{3+} und Fe^{3+} z. B. in Bauxit). Entsprechend dem leicht erfolgenden Übergang $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ wirken die Fe(II)-Salze als Reduktions-, die Fe(III)-Salze als Oxidationsmittel. Entsprechend der Zunahme der Hydrolyseneigung mit wachsender Wertigkeit eines Metalls sind die Fe(III)-Salze stärker hydrolytisch gespalten als die Fe(II)-Salze[7]. Nachfolgend seien nur die Sulfate und Carbonate eingehender besprochen.

Unter den Fe(II)-Salzen wird Eisen(II)-Sulfat $FeSO_4$ technisch durch Lösen von Eisenabfällen in Schwefelsäure ($Fe + H_2SO_4 \longrightarrow FeSO_4 + H_2$) oder durch Oxidation von teilweise geröstetem Pyrit an der Luft ($FeS + 2\,O_2 \longrightarrow FeSO_4$) oder als Nebenprodukt bei der Fällung von Zementkupfer (S. 1688) aus Kupfersulfatlösungen ($CuSO_4 + Fe \longrightarrow FeSO_4 + Cu$) gewonnen. Es kristallisiert aus wässriger Lösung in Form großer, hellgrüner, monokliner Prismen der Zusammensetzung $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (»Eisenvitriol«), welche mit den entsprechenden Vitriolen des Magnesiums, Mangans, Cobalts, Nickels und Zinks isomorph sind und das (blassgrüne) Hexaaqua-Ion $Fe(H_2O)_6^{2+}$ enthalten. An trockener Luft verwittert Eisenvitriol, das man zur Tintenfabrikation, in der Färberei und zur Unkrautvernichtung nutzt, unter Verlust von Wasser und Gelbbraunfärbung (Oxidation zu Fe(III)). Die infolge Hydrolyse sauer reagierende Lösung oxidiert sich an der Luft leicht unter teilweiser Abscheidung von basischem Eisen(III)-sulfat: $2\,FeSO_4 + H_2O + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,Fe(OH)SO_4$.

Wesentlich luftbeständiger ist das Doppelsalz mit Ammoniumsulfat $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ (»Mohr'sches Salz«). Es eignet sich daher zum Unterschied von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ gut zur Herstellung von Fe(II)-Normallösungen und zur Einstellung von Permanganatlösungen: $2\,MnO_4^- + 10\,Fe^{2+} + 16\,H^+ \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 10\,Fe^{3+} + 8\,H_2O$. Beim Erhitzen von $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ auf 300 °C unter Luftabschluss hinterbleibt das wasserfreie, weiße Sulfat $FeSO_4$. Mit NO bildet $FeSO_4$ in wässriger Lösung ein braunes Addukt $[Fe(H_2O)_5NO]SO_4$, was man u. a. zum »Nachweis von Salpetersäure« verwendet (Reduktion von HNO_3 zu NO durch Fe^{2+}, S. 805).

Das Eisen(III)-sulfat $Fe_2(SO_4)_3$ entsteht beim Abrauchen von Eisen(III)-oxid mit konzentrierter Schwefelsäure als weißes, wasserfreies Salz: $Fe_2O_3 + 3\,H_2SO_4 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O$. In Wasser löst es sich unter starker Hydrolyse mit gelbbrauner Farbe (Bildung u. a. von $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$, $[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4]^{2+}$, s. oben). Beim Kochen wässriger Lösungen fallen demgemäß basische Sulfate aus. Die gelbbraunen wässrigen $Fe_2(SO_4)_3$-Lösungen werden beim Versetzen mit Phosphorsäure aufgrund der Bildung stabiler Phosphatokomplexe $[Fe(PO_4)_3]^{6-}$ und $[Fe(HPO_4)_3]^{3-}$ entfärbt. Bei niedrigen pH-Werten lässt sich das Fe(III)-sulfat in Form fast farbloser Hydrate $Fe_2(SO_4)_3 \cdot n\,H_2O$ ($n = 3, 6, 7, 9, 10, 12$) auskristallisieren. Mit Alkalisulfaten bildet es blassrotviolette »Eisenalaune« $M^IFe^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, die mit den entsprechenden Alaunen von Al und Cr isomorph sind und das nahezu farblose Hexaaqua-Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ enthalten (s. oben). Man verwendet $Fe_2(SO_4)_3$ als »Koagulationsmittel« u. a. bei der Trinkwasseraufbereitung und der Industriewasserentsorgung. Die Eisenalaune dienen wie die Chromalaune als »Beizmittel« bei Färbeprozessen.

---

[7] Von der leichteren Hydrolysierbarkeit der höheren Wertigkeitsstufe macht man bei der »Natriumacetatmethode zur Trennung zwei- und dreiwertiger Metalle« Gebrauch. Beim Kochen eines solchen Salzgemisches mit neutraler Natriumacetatlösung fallen die dreiwertigen Metalle als Oxid-Hydrate aus, während die zweiwertigen in Lösung bleiben.

Das Eisen(II)-carbonat $FeCO_3$ kommt in der Natur als »Eisenspat« (»Siderit«) vor (S. 1936) und fällt aus Eisen(II)-Salzlösungen beim Versetzen mit Alkalicarbonat unter Luftabschluss als weißer, amorpher Niederschlag aus, der sich an der Luft infolge Oxidation unter Abgabe von Kohlendioxid bald in rotbraunes Eisen(III)-hydroxid verwandelt. Ähnlich den Erdalkalicarbonaten löst sich auch Eisen(II)-carbonat in kohlendioxidhaltigem Wasser unter Bildung von »Eisen(II)-hydrogencarbonat« auf: $FeCO_3 + H_2O + CO_2 \longrightarrow Fe(HCO_3)_2$. Als solches kommt es in manchen Mineralwässern (»Eisensäuerlinge«, »Eisenwässer«) vor, die zur Bekämpfung der Anämie Verwendung finden, sowie in Mooren (als »Weißeisenerz«). An der Luft scheiden solche Eisenwässer Eisen(III)-oxid-Hydrat aus. In dieser Weise sind die als »Eisenocker« (in Form von »Ocker« als billige gelbbraune Maler- und Anstrichfarbe viel verwendet), »Raseneisenerz« und »Sumpferz« bekannten Ablagerungen entstanden, aus denen wohl auch das Brauneisenerz hervorgegangen ist. Die Reinigung von eisenhaltigen Wässern für Trink- und Waschzwecke erfolgt durch Sättigung der Lösungen mit Luft oder Ozon (Ausfällung des Eisens als Eisen(III)-hydroxid).

Ein Eisen(III)-carbonat $Fe_2(CO_3)_3$ ist wegen der geringen Basizität des dreiwertigen Eisens instabil: $Fe_2(CO_3)_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + 3\,CO_2$.

Ferrate. Beim Vereinigen der Hydroxide $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ mit Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden entstehen – wie oben bereits angedeutet wurde – »Hydroxoferrate(II)« $[Fe(OH)_6]^{4-}$ und »Hydroxoferrate(III)« $[Fe(OH)_6]^{3-}$, beim Zusammenschmelzen von Metalloxiden M^I_2O oder MIIO »Ferrate(II)« wie z. B. Na_4FeO_3 mit trigonal-planaren FeO_3^{4-}-Ionen und »Ferrate(III)« (»Ferrite«) wie z. B. α-/β-$NaFeO_2$ mit FeO_2^--Cristobalit-/Tridymitstruktur. Ein granatrotes »Ferrat(I)« K_3FeO_2 entsteht beim 40-tägigen Tempern von $K_6CdO_4/CdO = 1 : 1.16$ in verschlossenen Eisenzylindern auf 450 °C (enthält in K^+-Ionen eingebettete lineare Ionen $[O{=}Fe{=}O]^{3-}$). Bezüglich der Ferrate(IV,V,VI) vgl. S. 1969.

Strukturen. Ferrite enthalten vielfach FeO_4-Tetraeder, welche entsprechend den Silicaten (S. 1114) und Aluminaten (S. 1357) isoliert vorkommen oder über gemeinsame Sauerstoffecken zu Anionen mit begrenzter sowie unbegrenzter Größe verknüpft sein können. Hiervon abweichend existieren aber auch Ferrite mit kantenverknüpften FeO_4-Tetraedern sowie mit ecken-, kanten- und flächenverknüpften FeO_6-Oktaedern. Beispiele für Ferrite vom Silicat-Typ stellen etwa die Verbindungen Na_5FeO_4 (isoliert FeO_4^{5-}-Tetraeder), $Na_8Fe_2O_7$ (Gruppen aus zwei eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern), K_3FeO_3 (Ketten aus unendlich vielen eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern), $Na_{14}Fe_6O_{16}$ (zwei so über FeO_4-Tetraederecken verknüpfte $[FeO_3]$-Ketten, dass ein Band aus anellierten $[FeO_3]_n$-Ringen entsteht, wobei *n* abwechselnd gleich 4 und 6 ist), $Na_4Fe_2O_5$ (Schichten aus unendlich vielen eckenverknüpften FeO_4-Tetraedern). Als Beispiele für Ferrite mit silicatfremden Strukturen seien genannt: $K_3FeO_3 \mathrel{\widehat{=}} K_6Fe_2O_6$ (Gruppen aus zwei kantenverknüpften FeO_4-Tetraedern), $Ca_2Fe_2O_5$ (Raumstruktur; Fe-Ionen teils in Oktaeder-, teils in Tetraederlücken einer O^{2-}-Ionenpackung), $M^{III}_3Fe_5O_{12}$ (»Eisengranate«, M^{III} z. B. Y; Raumstruktur vom Typ des auf S. 1114 besprochenen »Granats« mit Fe-Ionen teils in Oktaeder-, teils in Tetraederlücken einer O^{2-}-Ionenpackung[8]).

Vielen Ferriten kommen darüber hinaus Strukturen vom Typ des auf S. 1358 besprochenen Spinells $M^{II}M^{III}_2O_4$ mit $M^{III} = Fe$ zu, die man ebenfalls nicht bei Silicaten, wohl aber bei den Aluminaten ($M^{III} = Al$) auffindet. Einige unter diesen Ferritspinellen nehmen hierbei die norma-

[8] Wie auf S. 1114 besprochen, stellen Granate Orthosilicate $M^{II}_3M^{III}_2(SiO_4)_3$ mit M^{II} z. B. Mg, Ca, Fe und M^{III} z. B. Al, Cr, Fe dar, in welchen M^{II}, M^{III} bzw. Si dodekaedrische, oktaedrische bzw. tetraedrische Lücken einer O-Atompackung besitzen (jeder $M^{III}O_6$-Oktaeder ist hierbei über SiO_4-Tetraeder mit sechs $M^{III}O_6$-Oktaedern, jeder SiO_4-Tetraeder über $M^{III}O_6$-Oktaeder mit vier SiO_4-Tetraedern verknüpft). Analogen Granataufbau haben Oxide, in welchen Si durch M^{III} und dafür M^{II} durch ein anderes M^{III}-Ion ersetzt ist, z. B. $Mg^{II}_3Fe^{III}_2Si^{IV}_3O_{12} \longrightarrow Y^{III}_3Fe^{III}_5O_{12}$.

le Spinellstruktur ein (z. B. $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$), die meisten haben jedoch die inverse Spinellstruktur (z. B. $FeFe_2O_4 = Fe_3O_4$, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$, $MgFe_2O_4$)[9].

Eine weitere technisch wichtige und deshalb gut untersuchte Gruppe von Ferriten stellen die »hexagonalen Ferrite« wie $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{15}O_{23}$, $BaFe_{18}O_{27}$ dar. In ihnen liegt eine hexagonaldichteste O^{2-}-Ionenpackung vor, in welcher in einigen Schichten (z. B. jeder fünften Schicht in $BaFe_{12}O_{19}$) 1/4 der O^{2-}-Ionen durch Ba^{2+}-Ionen ersetzt sind, und in der die Fe^{3+}-Ionen tetraedrische O_4- und oktaedrische O_6-Lücken besetzen.

Verwendung. Die »ferrimagnetischen Ferritspinelle« und »hexagonalen Ferrite« (s. oben) werden als »Magnete« (»Hart«- und »Weichferrite«) u. a. in der Radio-, Fernseh- und Fernmeldetechnik, ferner als Klebemagneten, in Dynamos, in Gleichstrommotoren und in Hochfrequenz-Öfen sowie -Transformatoren verwendet. Der »Yttriumeisengranat« $Y_3Fe_5O_{12}$ (s. oben) dient u. a. als Mikrowellenfilter in Radarsystemen). Eisensulfide, -selenide, -telluride.

Darstellung, Eigenschaften. Die schweren Eisen-chalkogenide erhält man sowohl aus den Elementen als auch durch Chalkogenidierung von Eisenverbindungen. So entsteht beim Versetzen einer Fe(II)-Salzlösung mit $(NH_4)_2S$ Eisenmonosulfid FeS (»Eisen(II)-sulfid«; natürlich in Form von Magnetkiesen wie »Troilit«, »Mackinawit«, »Pyrrhotin«) als grünlich-schwarzer, in Säure leicht löslicher Niederschlag, der sich im feuchten Zustande an der Luft zu Fe(III)-hydroxid und Schwefel oxidiert. In analoger Weise fällt man aus gekühlten, wässrigen Fe(III)-Salzlösungen bei Zusatz von Na_2S schwarzes, in Wasser unlösliches und in Säure lösliches Dieisentrisulfid Fe_2S_3 (»Fe(III)-sulfid«) aus, das oberhalb 20 °C in FeS und S_8 bzw. FeS_2 zerfällt ($Fe_2S_3 \longrightarrow 2\,FeS + \frac{1}{8}\,S_8$ bzw. $\longrightarrow FeS + FeS_2$). Technisch wird FeS durch Zusammenschmelzen von Eisenabfällen mit Schwefel ($Fe + \frac{1}{8}\,S_8 \longrightarrow FeS$) oder Pyrit ($Fe + FeS_2 \longrightarrow 2\,FeS$) als kristalline, braunschwarz-glänzende, bei 195 °C schmelzende Masse erhalten, während man Eisendisulfid FeS_2 (»Fe(II)-disulfid«; natürlich in Form von »Pyrit«, »Markasit«) durch Abbau natürlicher Vorkommen gewinnt. Synthetisch lässt sich Fe(II)-disulfid, das beim Erhitzen im Vakuum in FeS und S_8, beim Erhitzen an der Luft in Fe_2O_3 und SO_2 übergeht, durch Erhitzen von Fe_2O_3 im H_2S-Strom erzeugen. Darüber hinaus existiert pinkfarben-metallglänzendes Trieisentetrasulfid Fe_3S_4 (»Fe(II,III)-sulfid«) das bei 282 °C im Vakuum in FeS übergeht (natürlich in Form von »Greigit«, »Melnikovit«, »Smythit«). Analog FeS lassen sich luftstabiles, wasserlösliches, schwarzmetallglänzendes, halbleitendes Eisenmonoselenid bzw. -tellurid FeY (»Fe(II)-selenid«, -»tellurid«) aus den Elementen bei erhöhter Temperatur synthetisieren. Eisendiselenid bzw. -ditellurid FeY_2 gewinnt man aus $FeCl_3$ und H_2Se bei 500 °C sowie aus Fe und Selen bzw. Tellur bei erhöhter Temperatur. Man kennt auch ein Trieisentetraselenid Fe_3Se_4 (»Fe(II,III)-selenid«) sowie ein Trieisenmonosulfid Fe_3S.

Strukturen. FeY (Y = S, Se, Te) kristallisieren mit »Nickelarsenid-Struktur«, wobei wie im Falle von FeO (s. oben) bei »irdischem« FeS (Analoges gilt für FeSe, FeTe) entsprechend der Formulierung $Fe_{1-x}S$ ein Unterschuss an Fe gegenüber der Formel FeS beobachtet wird (10 % im Mineral Pyrrhotin), während »kosmisches FeS (Troilit«) in Steinmeteoriten stöchiometrisch zusammengesetzt ist und »Mackinawit« sogar einen 10 %-igen Überschuss an Fe (z. T. substituiert durch Ni) aufweist. FeY_2 kristallisiert mit verzerrter »Natriumchlorid-Struktur« (Fe^{2+}- und $S_2^{2-}/Se_2^{2-}/Te_2^{2-}$-Ionen anstelle von Na^+ und Cl^-; diamagnetisch, low-spin-d^6). Im Falle des Fe(II)-disulfids existiert neben dieser »Pyrit«- noch eine »Markasit-Form« mit verzerrter

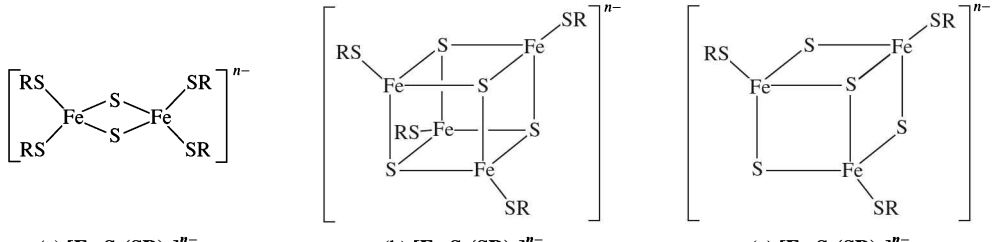
[9] Wie im Zusammenhang mit der Ligandenfeldstabilisierungsenergie auf S. 1602 sowie den Spinellen auf S. 1358 auseinandergesetzt wurde, führt eine hohe Oktaederplatzstabilisierungsenergie OPSE für M^{III} (z. B. Mn^{3+}; low-spin-Co^{3+}) bei gleichzeitig kleiner OPSE für M^{II} (z. B. Mn^{2+}, Co^{2+}) zur normalen Spinellstruktur (z. B. Mn_3O_4, Co_3O_4), eine kleine OPSE für M^{III} (z. B. Fe^{3+}) und größere OPSE für M^{II} (z. B. Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}) zur inversen Spinellstruktur (z. B. Fe_3O_4, $CoFe_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$). Verschwindet die OPSE für M^{III} und M^{II}, so bilden sich sowohl normale Strukturen (z. B. $MgAl_2O_4$, $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$) als auch inverse Strukturen (z. B. $MgFe_2O_4$). Aus elektrostatischer Sicht alleine ist die normale Spinellstruktur $M^{II}M^{III}{}_2O_4$ stabiler.

»Rutil-Struktur« (enthält S_2^{2-}-Ionen; durch gegenläufige Rotation der kantenverknüpften FeS_6-Oktaeder $\hat{=}$ TiO_6-Oktaeder in TiO_2 (S. 1801) verkürzen sich die SS-Abstände innerhalb der parallel verlaufenden Ketten auf 2.21 Å). Als Folge der struktuellen Verwandtschaft von FeS und FeS_2 wirkt FeS formal als Akzeptor für Schwefel: $Fe^{II}S(f) + \frac{1}{8} S_8(f) \longrightarrow Fe^{II}S_2(f) + 78\,kJ$ und vermag z. B. H_2S zu Wasserstoff zu desulfurieren: $FeS(f) + H_2S(aq) \longrightarrow FeS_2(f) + H_2(g)$ ($\Delta G = -38.6\,kJ\,mol^{-1}$). Da das Sulfid zugleich die NH_3-Bildung aus N_2 und H_2 katalysiert, entsteht beim Durchleiten von N_2 durch eine mit H_2SO_4 angesäuerte, auf 80 °C erwärmte wässerige schwarze FeS-Suspension (pH = 3–4; $FeS + 2\,H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2S$) Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Die Reaktion stellt eine präbiotische Bildungsmöglichkeit für Ammoniak aus molekularem Stickstoff auf FeS-Oberflächen dar (S. 1059).

Sulfido-Komplexe. Des Weiteren wirkt FeS formal als Akzeptor für Sulfid bzw. Mercaptiden S^{2-} bzw. SR^-. Behandelt man etwa $FeCl_4^-$ mit S_2^- und SR^-, so bilden sich unter bestimmten Bedingungen Eisen-Schwefel-Cluster u. a. der Typen in Abb. 29.8a, b und c. Sie lassen sich unter Erhalt der Clusterstrukur leicht reversibel oxidieren, z. B.:

$$[Fe^{II}{}_4S_4(SR)_4]^{4-} \underset{+\,e^-}{\overset{-\,e^-}{\rightleftharpoons}} [Fe^{II/III}{}_4S_4(SR)_4]^{3-} \underset{+\,e^-}{\overset{-\,e^-}{\rightleftharpoons}} [Fe_4{}^{II/III}S_4(SR)_4]^{2-} \underset{+\,e^-}{\overset{-\,e^-}{\rightleftharpoons}} [Fe^{II/III}{}_4S_4(SR)_4]^-,$$

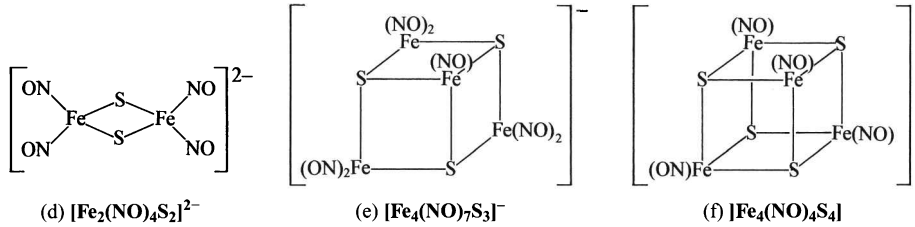
wobei auch in Clustern mit formal zwei- und dreiwertigem Eisen alle Fe-Atome gleichartig sind (»Elektronendelokalisation« infolge von FeFe-Wechselwirkungen). Sie ähneln strukturell den aktiven Zentren vieler Redoxenzyme in lebenden Organismen (vgl. S. 1965).



(a) $[Fe_2S_2(SR)_4]^{n-}$ (b) $[Fe_4S_4(SR)_4]^{n-}$ (c) $[Fe_3S_4(SR)_3]^{n-}$

Abb. 29.8

Als weitere Eisen-Schwefel-Cluster seien das beim Durchleiten von NO durch eine Suspension von Eisen(II)-sulfid in verdünnter Alkalisulfidlösung entstehende »rote Roussin'sche Salz« $M^I{}_2[Fe_2(NO)_4S_2]$ (Abb. 29.9d) sowie das »schwarze Roussin'sche Salz« $M^I[Fe_4(NO)_7S_3]$ (Abb. 29.9e) und die Verbindung $[Fe_4(NO)_4S_4]$ (Abb. 29.9f) genannt, in welchem die Fe-Atome tetraedrisch von NO und S koordiniert sind (diamagnetisch mit FeFe-Wechselwirkungen).



(d) $[Fe_2(NO)_4S_2]^{2-}$ (e) $[Fe_4(NO)_7S_3]^-$ (f) $]Fe_4(NO)_4S_4]$

Abb. 29.9

Verwendung. FeS dient u. a. zur Herstellung von Keramiken, Pigmenten sowie Elektroden, ferner zur Erzeugung von Schwefelwasserstoff in Laboratorien, FeS_2 findet u. a. Verwendung für Batterien, Kathoden, Solarzellen und wird zur technischen Gewinnung von Schwefelsäure eingesetzt.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Anders als mit Wasserstoff bildet Eisen mit Pentelen, Tetrelen und Trielen binäre Verbindungen. So entstehen durch Einwirkung von elementarem Stickstoff auf Eisen bei erhöhter Temperatur bis auf FeN eine Reihe dunkelfarbiger Eisennitride Fe_nN ($n = 10,8,4,3,2,1$) vom Typus der Interstitiellen Verbindungen (S. 308), und zwar besetzen die Stickstoffatome oktaedrische Lücken einer kubisch dichtesten ($n = 10,4,1$) bzw. hexagonal-dichtesten ($n = 3,2$) Eisenatompackung. Die Phasen bilden sich bei der zur »Stahlhärtung« durchgeführten Nitridierung von Eisen; sie dienen zudem als »Magnetmaterial« für Tonbänder (wichtig: Fe_8N). Führt man die Nitridierung von Eisen in Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalimetallnitriden unter Druck in der Hitze durch, so bilden sich Nitridoferrate mit zwei- und dreiwertigem Eisen: $[Fe^{II}N_2]^{4-}$ (isolierte Hanteln N=Fe=N− in Li_4FeN_2; isolierte N−Fe(μ-N)$_2$Fe−N-Einheiten mit trigonal-planar koordiniertem Fe in Ca_2FeN_2, dazu noch isolierte lineare FeN_2-Einheiten in $Sr_2FeN_2 \mathrel{\widehat{=}} Sr_6(Fe_2N_4)(FeN_2)$), $[Fe^{II}{}_2N_3]^{5-}$(Ketten $\cdots$N−Fe(μ-N)$_2$Fe−N−Fe(μ-N$_2$)Fe$\cdots$ mit trigonal-planar koordiniertem Fe in $LiM^{II}Fe_2N_3$, $M^{II} = Sr, Ba$), $[Fe^{III}N_2]^{3-}$ (Ketten aus kantenverknüpften FeN_4-Tetraedern in Li_3FeN_2), $[Fe^{III}N_3]^{6-}$ (isolierte trigonal-planare FeN_3-Einheiten in $M^{II}{}_3FeN_3$, M^{II} = Ca, Ba). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Fe^{I}{}_xN]$ vgl. S. 2098, bzgl. der Azidoferrate $[Fe^{III}(N_3)_5]^{2-}$ und $[Fe^{III}(N_3)_6]^{3-}$ S. 1953. Darüber hinaus bildet Eisen viele Verbindungen mit stickstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren, S. 1957). Als Beispiele der zu den Nitriden homologen Eisenphosphide, -arsenide und -antimonide (S. 861, 948) seien genannt: Fe_3P/Fe_2P (dienen als Stahlzusatz), FeP/FeAs/FeSb (»NiAs-Struktur«) und $FeP_2/FeAs_2/FeSb_2$ (»Markesit-(FeS_2-)Struktur). Die Eisencarbide, -silicide und -boride (vgl. S. 1021, 1068, 1222) haben große Bedeutung für die Stahlherstellung«. Bezüglich des dunkelgrauen, luftempfindlichen »Cementits« Fe_3C (Smp. 1837 °C; C in verzerrt trigonal-prismatischen Lücken einer stark verzerrten hexagonal-dichtesten Fe-Atompackung) und seiner Lösungen in Eisen (»Austenit«, »Martensit«, »Sorbit«, »Pearlit«), vgl. S. 1943. Die »Cementit-Struktur« ist verbreitet und wird u. a. von Boriden (Cr_3B, Fe_3B, Ni_3B, Pd_3B), Carbiden (Cr_3C, Mn_3C, Fe_3C, Co_3C), Siliciden (z. B. Pt_3Si), Phosphiden (z. B. Sc_3P, Pd_3P), Sulfiden (z. B. Fe_3S) und vielen Lanthanoid-Legierungen MLn_3 des Nickels sowie der Platinmetalle eingenommen. Man kennt ferner die Carbide $Fe_{10}C$, Fe_4C, Fe_5C_2, Fe_7C_3, $Fe_{20}C_9$, Fe_2C, auch bildet Eisen viele Verbindungen mit kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. Organische Verbindungen des Eisens, S. 1969). Verbindungsbeispiele für Boride und Silicide sind: Fe_3B (Fe_3C-Struktur), Fe_2B (Smp. 1390 °C), Fe_4B_3, FeB (1540 °C; hydrolyselabil; Hydrierungskatalysator), FeB_2 (1410 °C), Fe_3Si (Fe_3Al-Struktur; im Stahl zur Erhöhung der Hitzebeständigkeit, Komponente in Magnetbändern), FeSi (1410 °C; in Keramiken), $FeSi_2$ (in Feuchtigkeitssensoren). Die Silicide Fe_2Si (»Hapheit«), Fe_3Si (»Grupeeit«), Fe_5Si_3 (»Xifengit«) finden sich als Meteoriteneinschlüsse.

Eisen(II)- und Eisen(III) -Komplexe

Die Elektronenkonfiguration von komplexgebundenem Eisen ist sehr variabel. So existieren neben Komplexen mit keinem ungepaarten Fe-Elektron (low-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(CN)_6]^{4-}$, vgl. Abb. 29.10a) solche mit einem bis fünf ungepaarten Fe-Elektronen, und zwar (↑): low-spin-Fe(III) z. B. in $[Fe(CN)_6]^{3-}$ und low-spin-Fe(I) z. B. in $[Fe^{I}(CO)_2(diars)]$ (Abb. 29.10a); (↑↑): low-spin-Fe(IV) z. B. in $[FeCl_2(diars)_2]^{2+}$, intermediate-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(porPh_4)]$ (Abb. 29.10d); (↑↑↑): intermediate-spin-Fe(III) bei quadratisch-pyramidalem Ligandenfeld z. B. in $[FeCl(S_2CNR_2)_2]$ (vgl. Abb. 29.10d); (↑↑↑↑): high-spin-Fe(II) z. B. in $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (vgl. Abb. 29.10b).; (↑↑↑↑↑): high-spin-Fe(III) z. B. in $[Fe(acac)_3]$ (vgl. Abb. 29.10b).

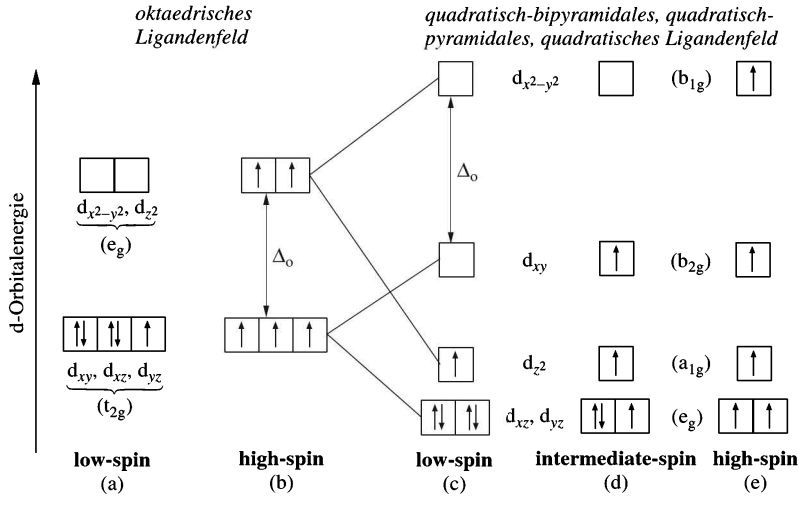


Abb. 29.10 d^5-Elektronenkonfiguration von Übergangsmetallionen (hier d^5-Fe^{3+}) im oktaedrischen, quadratisch-bipyramidalen, quadratisch-pyramidalen und quadratischen Ligandenfeld. Hierbei beträgt die Zahl der ungepaarten Elektronen bei low-spin 1 (a, c), bei intermediate-spin 3 (d) und bei high-spin 5 (b, e). Analoges gilt für d^6-Fe^{2+} bzw. d^4-Fe^{4+}: anstelle von 1, 3, 5 nun mehr 0 (a, c), 2 (d), 4 (b, e) bzw. 2 (a) oder 0 (c), 2 (d), 4 (b, e) ungepaarte Elektronen (für d^7-Fe(I) und d^3-Fe(V) entfällt der nunmehr mit (e) identische Zustand (d)). Bei den intermediate-spin Komplexen ist das magnetische Moment von Komplex zu Komplex zum Teil sehr unterschiedlich, so dass kein begrenzter Bereich für μ_{mag} angegeben werden kann. Vgl. hierzu auch S. 1601.

Wie aus dem vorangegangenen Unterabschnitten u. a. über Halogen-, Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen hervorgeht, weisen Fe(III) und Fe(II) eine hohe Komplexbildungstendenz auf. Demgemäß sind von drei- und zweiwertigem Eisen viele klassische Koordinationsverbindungen bekannt, und selbst die lebende Natur bedient sich vielfach komplexierter Eisenionen als Wirkstoffzentren (vgl. nachfolgendes Unterkapitel). Bezüglich der nichtklassischen Koordinationsverbindungen des Eisens (»Eisenclusterverbindungen«) vgl. S. 2081, bezüglich der π-Komplexe des Eisens S. 2174f.

Eisen(III)-Komplexe (d^5) enthalten in der Regel high-spin-Metallzentren, die eine stabile halbbesetzte d-Unterschale aufweisen ($t_{2g}^3e_g^2$-Elektronenkontiguration; fünf ungepaarte Elektronen mit μ_{mag} um 5.9 BM; vgl. S. 1664 und Abb. 29.10b). Die oktaedrische Koordination stellt hierbei die häufigste Anordnung dar, es werden aber auch viele andere Koordinationsgeometrien angetroffen (KZ = 3 bis 8; vgl. S. 1676). Nur mit den stärksten Liganden wie CN^-, *o*-Phenanthrolin (= phen), 2,2′-Bipyridyl (= bipy) bilden sich oktaedrisch gebaute Komplexe mit low-spin-Metallzentren (t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration; ein ungepaartes Elektron mit μ_{mag} um 2.3 BM; vgl. S. 1664 und Abb. 29.10a). Bei anderen Koordinationsgeometrien (z. B. quadratisch-pyramidal) kann der intermediate-spin Zustand mit drei ungepaarten Elektronen auftreten (vgl. Abb. 29.10d).

Komplexstabilitäten. Eine high-spin d^5-Elektronenkonfiguration liefert unabhängig von der Zahl und Anordnung der Liganden keine Ligandenfeldstabilisierungsenergie (S. 1602), sodass auch keine spezielle Komplexgeometrie bevorzugt ist, sofern andere Einflüsse unberücksichtigt bleiben, und es erklärt sich so die Vielfältigkeit der Stereochemie von Fe(III). High-spin-Fe^{3+} ist eine härtere Lewis-Base als high-spin-Fe^{2+} und koordiniert deshalb lieber härtere Lewis-Basen (u. a. sauerstoffhaltige, weniger stickstoffhaltige Liganden). Anders als die high-spinliefert die low-spin-d^5-Elektronenkonfiguration Ligandenfeldstabilisierungsenergie (S. 1602), sodass Fe(III)-Komplexe mit »starken«, einen low-spin-Zustand ermöglichenden Liganden eine zusätzliche

Stabilisierung erfahren. Demgemäß bildet dreiwertiges Eisen zwar nicht mit einzähnigen, wohl aber mit mehrzähnigen stickstoffhaltigen Liganden noch vergleichsweise stabile oktaedrische Komplexe.

Magnetisches Verhalten. Im Falle oxoverbrückter high-spin-Komplexe des dreiwertigen Eisens (z. B. $[Fe_3O(OAc)_6(H_2O)_3]$) liegen die magnetischen Momente vielfach deutlich unterhalb des erwarteten Wertes von 5.9 BM, da zum Teil eine Kopplung des Eisen-Elektronenspins in mehrkernigen Komplexen über das Brückensauerstoffatom erfolgt (»Superaustausch«) oder μ_{mag} aus anderen Gründen zufälligerweise im mittleren Bereich zwischen high- und low-spin liegt (z. B. Fe(III) im Dialkylthiocarbamato-Komplexen $[Fe(S_2CNR_2)_3]$).

Bei einigen Fe(III)-, aber auch anderen Übergangsmetallkomplexen (z. B. Fe(II)-, Co(III)-Komplexen) führen die Feldstärken der Liganden gerade noch zu einem low-spin-Zustand des Zentralmetalls. Dieser liegt aber energetisch so wenig (um einige hundert Wellenzahlen) unterhalb des high-spin-Zustands, dass bereits geringe Wärmeenergien genügen, um die Komplexmoleküle in den angeregten high-spin-Zustand zu überführen. Dieses als »Spincrossover« bezeichnete Phänomen (»thermischer Spinübergang«) führt bei einer Vielzahl von Komplexen ab einer gewissen Temperatur zu einem vollständigen Spinübergang (tiefe Temperatur = low-spin, höhere Temperatur = high-spin). Bei einigen Verbindungen ist dieser Spinübergang bei Raumtemperatur noch unvollständig und man beobachtet »Spingleichgewichte« mit gemittelten magnetischen Momenten (siehe auch Fe(II)-Komplexe).

Optisches Verhalten. Weil die Anregung von d → d-Übergängen durch Licht im Falle von high-spin-Fe^{3+} ähnlich wie die von isoelektronischem high-spin-Mn^{2+} streng verboten ist, da er nur unter Spinumkehr eines Elektrons erfolgen kann, sollten die Farben von high-spin-Fe(III)-Komplexen ähnlich blass wie die von high-spin-Mn(II)-Komplexen sein. Tatsächlich ist das Ion $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ fast farblos. Dass andererseits hydroxo- und oxogruppenhaltige Fe(III)-Komplexe anders als entsprechende Mn(II)-Komplexe kräftige Farben aufweisen (rot bis braun; vgl. Verwendung von Fe_2O_3 oder FeOOH als Farbpigmente), geht auf die Erhöhung der positiven Ladung beim Übergang von Mn^{2+} nach Fe^{3+} und der damit verbundenen bathochromen Verschiebung von Ligand → Metall-CT-Absorptionen in den sichtbaren Bereich zurück.

Eisen(II)-Komplexe (d^6) enthalten in der Regel oktaedrisches, seltener tetraedrisches und nur ausnahmsweise quadratisch-planares (mit vierzähnigen makrocyclischen Liganden) oder fünfzähliges Eisen (S. 1947). Die oktaedrisch gebauten Fe^{2+}-Komplexe stellen häufig, die tetraedrisch gebauten durchwegs high-spin-Komplexe dar ($t_{2g}^4e_g^2$- bzw. $e^3t_2^3$-Elektronenkonfiguration mit vier ungepaarten Elektronen und μ_{mag} um 5.2 BM; vgl. S. 1664). Beispiele für oktaedrisch gebaute low-spin-Komplexe von Fe(II) (t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration; kein ungepaartes Elektron) sind $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CNR)_6]^{2+}$, $[Fe(phen)_3]^{2+}$, $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ (phen = *o*-Phenanthrolin; bipy = 2,2′-Bipyridyl).

Komplexstabilitäten. High-spin-Fe^{2+} ist eine weichere Lewis-Base als high-spin-Fe^{3+} und koordiniert deshalb lieber weichere Lewis-Basen (u. a. stickstoffhaltige, weniger sauerstoffhaltige Liganden). Da die Ligandenfeldstabilisierungsenergie im oktaedrischen Falle für die low-spin-d^6-Elektronenkonfiguration wesentlich größer ist als für die high-spin-d^6-Elektronenkonfiguration, erfahren oktaedrische Fe(II)-Komplexe mit »starken«, zum low-spin-Zustand führenden Liganden eine zusätzliche Stabilisierung. Demgemäß bildet sich etwa bei der Zugabe von *o*-Phenanthrolin zu einer $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$-haltigen Lösung auf dem Wege über $[Fe(H_2O)_4(phen)]^{2+}$ (high-spin) und $[Fe(H_2O)_2(phen)_2]^{2+}$ (high-spin) direkt $[Fe(phen)_3]^{2+}$ (low-spin).

Magnetisches Verhalten. Ähnlich wie im Falle oktaedrischer Fe(III)-Komplexe (s. oben) liegt der low-spin-Zustand auch im Falle einer Reihe von Fe(II)-Komplexen energetisch nur wenig unterhalb des high-spin-Zustandes, sodass bereits geringe Änderungen im Ligandenbereich einen Übergang vom low- zum high-spin-Zustand herbeiführen können. Substituiert man etwa

o-Phenanthrolin in low-spin-$[Fe(phen)_3]^{2+}$ durch 2-Methylphenanthrolin, so erhält man bereits einen high-spin-Komplex, da sich letzterer Ligand dem Fe^{2+} aus räumlichen Gründen weniger annähert und infolgedessen eine etwas kleinere d-Orbitalenergieaufspaltung bewirkt. In analoger Weise führt der Ersatz von einem phen in $[Fe(phen)_3]^{2+}$ durch weniger »starke« H_2O-Liganden zum Multiplizitätswechsel des Komplexes (s. oben). Auch weist der Komplex $[Fe(phen)_2(ox)]$ (ox = Oxalat) mit einem verzerrt-oktaedrischen Ligandenfeld (S. 1600) einen intermediaten Zustand mit zwei ungepaarten Elektronen auf ($\mu_{mag} = 3.90\,BM$). Und schließlich beobachtet man bei einer Reihe von oktaedrischen Fe(II)-Komplexen (z. B. $[Fe(phen)_2X_2]$ mit X = NCS, NCSe) wie im Falle einiger oktaedrischer Fe(III)-Komplexe (s. oben) »Spincrossover-Phänomene« (s. oben; bei tieferen Temperaturen: diamagnetisch $\widehat{=}$ low-spin-Zustand; bei höheren Temperaturen: paramagnetisch $\widehat{=}$ high-spin-Zustand).

Optisches Verhalten. Die für oktaedrische bzw. tetraedrische high-spin-Fe(II)-Komplexe jeweils mögliche eine d → d-Absorption ($^5T_{2g} \longrightarrow {}^5E_g$ bzw. $^5E_g \longrightarrow {}^5T_2$; vgl. S. 1612), liegt in ersterem Falle im gerade noch sichtbaren Bereich um $11\,000\,cm^{-1}$ (blaugrün; z. B. blassblaugrünes $Fe(H_2O)_6^{2+}$) und in letzterem Falle im unsichtbaren Bereich um $4000\,cm^{-1}$. Bei zusätzlich auftretenden Metall → Ligand-CT-Übergängen sind allerdings auch Fe(II)-Komplexe kräftig farbig (vgl. z. B. rotes Hämoglobin, blaues $[Fe(phen)_3]^{2+}$). Die beiden möglichen d → d-Absorptionen der oktaedrischen low-spin-Fe(II)-Komplexe ($^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. $^1T_{2g}$ vgl. S. 1612) finden sich im nichtsichtbaren ultavioletten Bereich. Allerdings sind etwa $[Fe(phen)_3]^{2+}$ und $[Fe(bipy)_3]^{2+}$ aufgrund von zusätzlichen Metall → Ligand-CT-Übergängen prächtig rot. Eine besonders interessante Rolle spielen »Fe(II)-Spincrossover-Komplexe«, in denen der Spinübergang durch Bestrahlung in fester Phase mit Licht bestimmter Wellenzahl vom low- zum high-spin-Zustand erfolgt. Dieser kann als metastabiler Zustand bei ausreichend tiefen Temperaturen eine nahezu unendlich lange Lebensdauer haben (Light-induced excited spin state trapping = LIESST) und lässt sich gegebenenfalls durch Bestrahlung mit einer anderen Wellenzahl wieder in den low-spin-Zustand zurückschalten (z. B. low-spin-$[Fe^{II}L_6]^{2+}[BF_4^-]_2 \rightleftharpoons$ high-spin-$[Fe^{II}L_6]^{2+}[BF_4^-]_2$ (mit L = Propyltetrazol): Hinreaktion mit grünem Licht eines Ar^+-Lasers (514.5 nm), Rückreaktion thermisch oberhalb 40 K oder durch rotes Licht). Die Möglichkeit des Schaltens zwischen zwei Phasen mit stark voneinander abweichenden magnetischen und optischen Eigenschaften legen Anwendungen von low-spin-Komplexen, deren nur wenig energiereicherer high-spin-Zustand bei Raumtemperatur metastabil ist, in der optischen Informationstechnik nahe.

Eisen in der Biosphäre

Eisen übt unter allen Elementen besonders viele Funktionen in der lebenden Natur aus und ist in Organismen in Form von »Eisenproteinen« wesentlich am Sauerstofftransport sowie an Elektronenübertragungsreaktionen (»Elektronentransfer«) beteiligt. Man unterteilt die Eisenproteine in »Hämproteine«, welche Eisen-Porphin-Komplexe enthalten (vgl. Chlorophyll, S. 1449), sowie in »Nichthämproteine«, welche Eisen-Schwefel-Cluster (S. 1961) oder reine Eisen-Protein-Komplexe aufweisen. Die Wirkstoffe (Enzyme bei katalytischer Funktion) aus der Häm- und Nichthämreihe haben die in Tab. 29.3 wiedergegebenen Funktionen. Nachfolgend sei auf Hämoglobin, Cytochrome, Ferredoxine, Nitrogenasen, Transferrine und Ferritine kurz eingegangen:

Hämoglobin der roten Blutkörperchen (»Erythrocyten«) bewerkstelligt den Sauerstofftransport von der Lunge zum ortsfesten »Myoglobin« in den Muskeln, das den Sauerstoff bei Bedarf zur Energiegewinnung durch metabolische Oxidation von Glucose freisetzt (»Atmung«). Das im Zuge letzteren Prozesses gebildete CO_2 wird durch Hämoglobin umgekehrt vom Muskel zur Lunge befördert. In sauerstofffreiem Hämoglobin (»Desoxyhämoglobin«) ist high-spin-Fe^{2+} quadratisch-pyramidal mit einem Porphinliganden (»Protoporphyrin«; Abb. 29.11a) und einem Imidalzolrest aus dem zugehörigen Protein (»Globin«; M_r rund 64 500) gebunden, wobei das

Tab. 29.3 Eisenhaltige Wirkstoffe der Biosphäre (T = tierisch, B = bakteriell, P = pflanzlich).

Hämproteine		Nichthämoproteine	
Eisenporphinproteine	Funktion	Eisenschwefelproteine	Funktion
Hämoglobin	O_2-Transport (T)	Rubridoxine	Elektronentransfer (B)
Myoglobin	O_2-Speicherung (T)	Ferredoxine[a]	Elektronentransfer (T, B, P)
Cytochrome	Elektronentransfer (T, B, P)	Nitrogenasen	N_2-Redukt. zu NH_3 (B, P)
Oxygenasen	Oxygenierungen mit O_2[b]		
Oxidasen	O_2-Redukt. zu O_2^-, O_2^{2-}, O^{2-}	Eisenproteine	Funktion
Peroxidasen	Oxidation mit H_2O_2	Transferrine	Eisentransport (T)
Catalasen	H_2O_2-Dispr. zu H_2O/O_2	Ferritine	Eisenspeicherung (T, B, P)

a Ferredoxine sind in Kombination mit anderen Enzymen u. a. an der »Stickstoffixierung«, der »Photosynthese«, der »Atmung« in den Zellmitochondrien, der »Kohlendioxidfixierung« beteiligt.

b Einführung von O-Atomen aus O_2-Molekülen in Biosubstrate (Monooxygenierungen: $O_2 \longrightarrow O$ (inkorporiert) + H_2O; Dioxygenierungen: $O_2 \longrightarrow 2\,O$ (inkorporiert)).

Eisen ca. 0.8 Å oberhalb der Porphinebene lokalisiert ist (Abb. 29.11b):

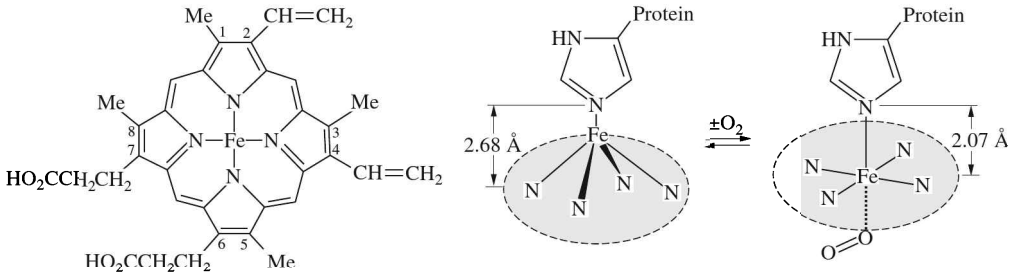
$$\text{Hämoglobin} = \text{Häm} + \text{Globin} = Fe^{2+} + \text{Protoporphyrin} + \text{Globin}.$$

Die Porphine der verschiedenen Eisenporphinproteine unterscheiden sich in der Art der in Position 1–8 gebundenen Reste (Abb. 29.11) und sind anders als Protoporphyrin im Hämoglobin zum Teil auch direkt über eine derartige Position mit dem Protein verknüpft.

Mit der »end-on-Addition« von molekularem Sauerstoff an Eisen(II) (Bildung von »Oxyhämoglobin«) geht letzteres unter Verkleinerung des Ionenradius in einen oktaedrischen low-spin-Zustand über und ist nunmehr in der Porphinebene lokalisiert (Abb. 29.11c)[10]. In der Lunge mit einem O_2-Partialdruck von ca. 100 mbar tritt fast vollständige, in den Muskelzellen mit einem O_2-Partialdruck von ca. 40 mbar etwa 60 %-ige Sättigung des Hämoglobins mit O_2 ein (die Sättigung von Myoglobin beträgt unter Zellbedingungen über 90 %). Das Globin umhüllt die Häm-Gruppierung[10] und schützt Fe(II) vor der Oxidation mit O_2 zu Fe(III) (andere Mittel vermögen Desoxyhämoglobin allerdings zu Fe(III)-haltigem »Methämoglobin« zu oxidieren, während Fe^{2+}-haltiges proteinfreies Häm andererseits auch durch O_2 zu »Hämatin« oxidiert wird und deshalb keine O_2-Transportfähigkeit besitzt). Die Giftwirkung von Substanzen wie CN^-, CO, PF_3 beruht u. a. auf ihrer starken Bindung an das Hämoglobineisen, wodurch ein O_2-Transport unmöglich wird.

Cytochrome (Tab. 29.3) existieren in zahlreichen, meist nur wenig voneinander unterschiedenen Arten und dienen der Elektronen- und damit der Energieübertragung in lebenden Zellen. Beispielsweise wird die Energie aus der Glucoseoxidation über Cytochrome letztendlich in Form von Adenosintriphosphat (vgl. S. 924) gespeichert. Als gemeinsames Merkmal weisen Cytochrome ein low-spin-Fe(II)- bzw. -Fe(III)-Atom auf, das oktaedrisch an einen Porphinliganden sowie an ein Imidazol-N- und ein Methionin-S-Atom des zugehörigen Proteins (Molmasse rund 12 400 g mol^{-1}) gebunden ist, wobei der Elektronentransfer über den leicht erfolgenden Übergang $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$ bewerkstelligt wird. Das sechszählige Eisen weist keine Sauerstoffaffinität auf, sodass Cytochrome keinen O_2-Transport übernehmen können, aber auch nicht durch

[10] Hämoglobin setzt sich aus vier tetraedrisch angeordneten und durch Ionenbindungen verknüpften Untereinheiten zusammen, von denen jede Einheit aus einer gefalteten, an der Außenseite hydrophilen Polypeptidhelix aus kondensierten Aminosäuren mit einer taschenartigen hydrophoben Öffnung besteht, in der die Häm-Gruppe gehalten wird. Die Anlagerung eines O_2-Moleküls und die damit verbundene Störung der Salzbrücken bewirkt eine Öffnung der Taschen der drei verbleibenden Untereinheiten, verbunden mit einer Affinitätszunahme der betreffenden Häm-Gruppen für O_2 (Verschiebung des O_2-Additionsgleichgewichts auf die Sättigungsseite durch das Phänomen der »Kooperativität«). Umgekehrtes gilt für die O_2-Abspaltung, wobei das durch Muskeltätigkeit freigesetzte CO_2 und die damit verbundene pH-Erniedrigung die O_2-Abgabetendenz zusätzlich erhöht, sodass also mit der Muskelaktivität auf dem Wege einer erhöhten CO_2-Freisetzung die zur Deckung des Energiebedarfs notwendige O_2-Übertragung von Oxyhämoglobin auf Myoglobin (besteht nur aus einer Eisenporphinprotein-Einheit) unterstützt wird.



(a) **Häm** (b) **Hämoglobin** (c) **Oxyhämoglobin**

Abb. 29.11 Struktur von Hämoglobin. (a): Häm-Gruppe; (b, c): Hämoglobin in O_2-unbeladenem (b) und -beladenem (c) Zustand (der Übersichtlichkeit halber ist die Häm-Gruppe in (b, c) nur angedeutet).

CN^-, CO, PF_3 »vergiftbar« sind. Eine Ausnahme bildet nur »Cytochromoxidase«, die neben Fe auch Cu enthält, und deren Eisen O_2 anlagert und demgemäß auch CN^-, CO, PF_3 (die Giftigkeit von CN^- geht wesentlich auf eine Blockierung von Cytochromoxidase zurück).

Ferredoxine (Tab. 29.3) sind wie die Cytochrome an Elektronentransferreaktionen beteiligt, z. B. im Zusammenhang mit der Stickstoffixierung (s. unten), Photosynthese (S. 1449), Glucoseoxidation (hier: den Cytochromen vorangesetzt). In ihnen liegen Eisen-Schwefel-Cluster vom bereits erwähnten Typus $Fe_2S_2(SR)_2$ und $Fe_4S_4(SR)_4$ vor (vgl. Abb. 29.8a sowie b), in welchen high-spin-Fe(II,III) tetraedrisch von Sulfid-Schwefel (»säurelabiler Schwefel«, da zu H_2S protonierbar) und Schwefel aus Cystein (SR in Abb. 29.8a, b = $SCH_2CH(NH_2)COOH$) des zugehörigen Proteins koordiniert ist (Rubridoxine enthalten gemäß der Formulierung $Fe(SR)_4$ keinen labilen Schwefel). Die Eisen-Schwefel-Cluster fungieren als Einelektronenüberträger, z. B. $[Fe_4S_4(SR)_4]^{3-} \rightleftharpoons [Fe_4S_4(SR)_4]^{2-} + e^-$.

Nitrogenasen (Tab. 29.3) bewirken die Reduktion von Luftstickstoff zu Ammoniak, wobei die N_2-Reduktion in Anwesenheit der – besonders eingehend untersuchten – »FeMo-Nitrogenase« (man kennt auch eine FeV- sowie FeFe-Nitrogenase) stets »obligatorisch« zur Bildung von 1 mol H_2 pro 1 mol NH_3 führt. Diese u. a. durch Bakterien an Wurzelknöllchen von Hülsenfrüchten betriebene »Stickstofffixierung« (»Stickstoffassimilation«; vgl. S. 742) ist neben der »Photosynthese« (»Kohlendioxidassimilation«; vgl. S. 1449) der wichtigste Elementarprozess für das Leben auf der Erde (biologische Jahresweltproduktion von NH_3 aus N_2: im Bereich von 100 Kilotonnen).

Die FeMo-Nitrogenase besteht aus dem »Fe-Protein« sowie aus dem »FeMo-Protein«, welches sich seinerseits aus dem ausschließlich Eisen enthaltenden »P-Cluster« sowie dem »FeMo-Cofaktor« zusammensetzt. Im Zuge der Mg^{2+}-katalysierten, enzymatischen Hydrolyse von zwei Adenosintri- zu Adenosindiphosphaten (S. 924) wird ein Elektron auf das Fe-Protein übertragen und über den P-Cluster auf den FeMo-Cofaktor weitergeleitet. Letzerer bindet molekularen Stickstoff, aktiviert diesen und reduziert ihn sukzessive (s. unten) zu Ammoniak. Der Vorgang lässt sich wie folgt summarisch formulieren:

$$N_2 + 8\,H^+ + 8\,e^- \xrightarrow[^-16\,ADP^{3-},\ -\ 16\,H_2PO_4^-]{+16\,ATP^{4-},\ +\ 16\,H_2O} 2\,NH_3 + H_2.$$

Das Fe-Protein ist ein Dimer aus identischen Untereinheiten, die über Cysteinschwefel des Proteins (Molmasse rund 60 000 g mol^{-1}) durch einen $[F_4S_4]$-Kubancluster verbrückt werden (bzgl. Fe_4S_4 vgl. S. 1961). Zur Elektronenweitergabe lagert sich das Fe-Protein an das FeMo-Protein, um sich anschließend wieder von diesem zu trennen. Zur Gesamtreduktion von einem Molekül N_2 muss diese (geschwindigkeitsbestimmende) Addition und Dissoziation mehrmals ablaufen. Das braune Fe-Mo-Protein (Molmasse rund 220 000 g mol^{-1}) besteht im Sinne der Formulierung $(\alpha\beta)_2$ aus zwei identischen, unabhängig N_2-reduzierenden Paaren $\alpha\beta$. Der P-Cluster, ein

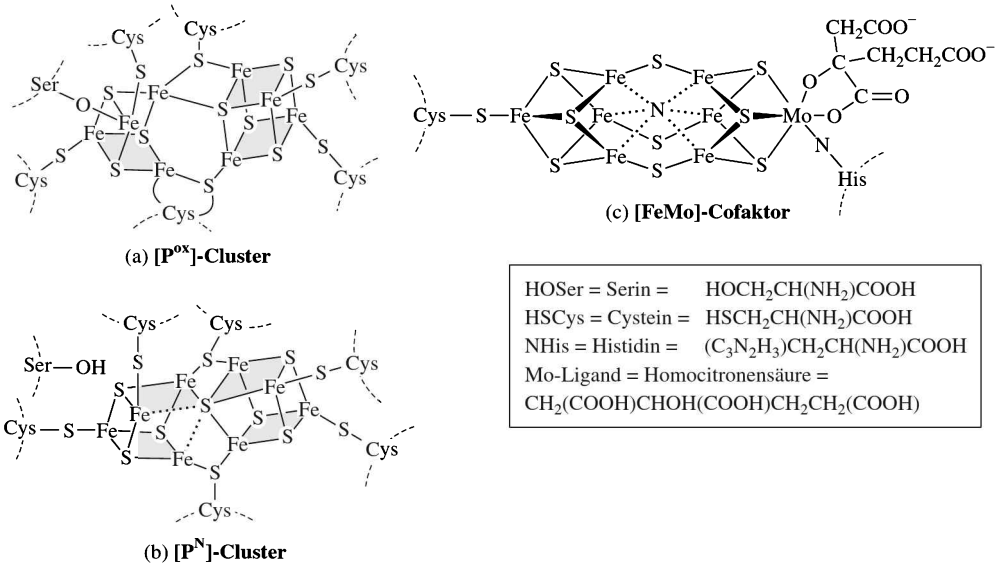


Abb. 29.12 Struktur des P-Clusters und FeMo-Cofaktors des FeMo-Proteins (jeweils oxidierte und native reduzierte Form).

$[Fe_8S_7]$-Cluster, besteht in seiner oxidierten Form $[P^{ox}]$ gemäß Abb. 29.12a aus einem Fe_4S_3-Untercluster, der über Cystein-Schwefel und einer FeS-Bindung mit einem Fe_4S_4-Untercluster verknüpft ist, wobei Fe_4S_3 an die α- und Fe_4S_4 an die β-Untereinheit gebunden vorliegt. Die reduzierte, nur Fe(II) enthaltende »native« Form $[P^N]$ des P-Clusters besteht gemäß Abb. 29.12b demgegenüber aus zwei Fe_4S_4-Untereinheiten mit gemeinsamem – oktaedrisch von Fe koordiniertem – Schwefelatom. Die im Zuge der Oxidation $[P^N=] \rightleftharpoons [P^{ox}] + 2\,e^-$ bei gleichzeitigem Ersatz zweier zentraler FeS-Bindungen (punktiert) durch eine FeO(Serin)- und eine FeN(Cystin)-Bindung freigesetzten Elektronen und Protonen werden auf den FeMo-Cofaktor, ein Fe_7MoS_9-Cluster, weitergegeben. Der – in oxidierter und reduzierter Form gleich strukturierte – Cofaktor [FeMo] enthält wie der P-Cluster nur vier-zählige Eisenatome, dazu ein sechszähliges Molybdänatom. Im Sinne der Abb. 29.12c besteht er aus einem Fe_4S_3-Untercluster, der über 3 S-Atome mit einem Fe_3MoS_3-Untercluster verbunden ist, wobei ein durch 6 Fe- und 3 S-Atome begrenzter Hohlraum entsteht, der mit einem sechsfach koordiniertem Atom, vermutlich Stickstoff, zentriert ist.

Der Ort der N_2-Koordination (vermutlich Mo nach Abdissoziation von Homocitrat und/oder Histiden), die Art der N_2-Koordination (vermutlich einfach- und nicht zweifach-end-on) sowie der Weg der Reduktion koordinierten Stickstoffs zu Ammoniak (z. B. über $M{=}N{-}NH_2$ oder $M{-}NH{-}NH{-}M$) bei »obligatorischer« Wasserstoffbildung ist bisher ungeklärt (vgl. S. 2106).

Transferrine (Tab. 29.3) stellen Proteine für den Transport von Fe(III) dar. Sie enthalten in der Regel zwei für den Einbau von Eisen geeignete Zentren, in welchen Fe(III) oktaedrisch von zwei Tyrosinat- und zwei Imidazol-Liganden aus dem Protein (Molmasse rund 80 000 g mol^{-1}) sowie Carbonat (bzw. Hydrogencarbonat) und Wasser (bzw. Hydroxid) koordiniert vorliegt. Das durch den Zwölffingerdarm in die Blutbahn gelangende Fe(II) muss hierbei vor seinem Einbau in das »Serumtransferrin« enzymatisch oxidiert werden (die Stabilität der Transferrin-Eisen-Komplexe ist hoch, sodass Transferrin selbst Fe(III) aus Phosphat- oder Citratkomplexen im Blutplasma wirkungsvoll abfängt). Eisenbeladene Transferrine geben ihr Eisen an vielen Stellen im Organismus wieder ab, insbesondere an Ferritin (im Knochenmark).

Ferritine (Tab. 29.3) bestehen aus Proteinen (»Apoferritine«, Molmasse rund 450 000 g mol^{-1}) sowie gespeichertem Fe(III). Die Apoferritine bewahren das schlecht lösliche aber unentbehrliche dreiwertige Eisen davor, auszuflocken, und bestehen aus 24 nicht notwendigerweise identischen Untereinheiten, die sich zu einer Kugelschale zusammenlagern. In dem dadurch entstehenden, durch Kanäle von außen erreichbaren Hohlraum können bis zu 4500 Fe(III)-Ionen in Form von übereinander liegenden, am Rande miteinander verknüpften und teilweise mit Phosphaten veresterten FeO(OH)-Schichten gespeichert werden (oktaedrische Koordination von Fe(III) mit O-Atomen). Die Eisenspeicherung erfolgt auf dem Wege über Fe(II), welches sich auf der Oberfläche des Ferritin-gebundenen FeO(OH)-Kristalls anlagert und dann durch O_2 oxidiert wird. In analoger Weise erfolgt eine Reduktion von Ferritin-gebundenem Fe(III) zu Fe(II) vor seiner Freisetzung, z. B. für die Synthese von Hämoglobin im Knochenmark.

1.2.2 Eisen(VI)-, (V)-, (IV)-Verbindungen (d^2, d^3, d^4)

Eisen(VI). Durch Oxidation von Eisen(III)-hydroxid mit Chlor in konzentrierter Alkalilauge oder durch elektrochemische Oxidation von metallischem Eisen entstehen purpurrote, mit den entsprechenden Sulfaten SO_4^{2-} und Chromaten CrO_4^{2-} isomorphe, paramagnetische (2 ungepaarte Elektronen) Ferrate(VI) FeO_4^{2-} (tetraedrisch) wie Na_2FeO_4, K_2FeO_4 und $BaFeO_4$ (vgl. Potentialdiagramme, S. 1947):

$$Fe^{3+} + 4\,H_2O \rightleftharpoons FeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 3\,e^- \quad (E^\circ = +2.20\,V);$$
$$Fe + 4\,H_2O \rightleftharpoons FeO_4^{2-} + 8\,H^+ + 6\,e^- \quad (E^\circ = +1.08\,V).$$

Sie sind in alkalischer Lösung einigermaßen beständig, zerfallen aber in neutraler oder saurer Lösung unter Oxidation von Wasser zu Sauerstoff und Bildung von Fe(III):

$$2\,FeO_4^{2-} + 10\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + \frac{3}{2}\,O_2 + 5\,H_2O.$$

In analoger Weise oxidieren sie Ammoniak zu Stickstoff. Ihre Oxidationskraft übertrifft selbst die der Permanganate MnO_4^- (s. dort).

Eisen(IV) und (V). Auch Ferrate(V) FeO_4^{3-} (tetraedrisch) sind bekannt. Dagegen enthalten die Ferrate(IV) wie Sr_2FeO_4 und Ba_2FeO_4 kein isoliertes FeO_4^{4-}-Ion, sondern sind Doppeloxide von »Spinell-Struktur« (tetraedrische Koordination von Fe^{IV}). Fünfwertiges Eisen stellt in Form des hydratisierten »Oxoeisen(V)-Ions« FeO^{3+} (»Ferryl(V)«) möglicherweise ein Zwischenprodukt der katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid mit Fe^{3+} in H_2O und O_2 dar ($Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow FeO^{3+} + H_2O$; vgl. S. 598); vierwertiges Eisen ist in Form des hydratisierten »Oxoeisen(IV)-Ions« FeO_2^+ (»Ferryl(IV)«) ein Zwischenprodukt der katalytischen Zersetzung von Ozon ($Fe^{2+} + O_3 \longrightarrow FeO^{2+} + O_2$). Der Zerfall von FeO^{2+} erfolgt in Anwesenheit von überschüssigem Eisen(II) nach $FeO^{2+} + Fe^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,Fe^{3+} + H_2O$, in Anwesenheit von überschüssigem Ozon nach: $FeO^{2+} + H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + OH + OH^-$; $FeO^{2+} + OH + H^+ \longrightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$; $FeO^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2 + OH^-$; $FeO^{2+} + HO_2 \longrightarrow Fe^{3+} + O_2 + OH^-$. Die Oxidation von Fe^{2+} mit H_2O_2 führt nicht zu Fe(IV), sondern gemäß $Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow FeOH^{2+} + OH$ (»Fentons Reagens«) zu Fe(III)). Erwähnenswert sind auch die durch Oxidation von $[Fe(diars)_2X_2]^+$ (X = Cl, Br; diars = *o*-$C_6H_4(AsMe_2)_2$) mit konz. HNO_3 erhältlichen Komplexe $[Fe(diars)_2X_2]^{2+}$ mit vierwertigem Eisen (*trans*-ständige X-Liganden; tetragonal-verzerrt-oktaedrisch) sowie der mit $\{N_2S_2\}^{4-}$ erhältliche Komplex $[Fe^V\{N_2S_2\}I]$ mit fünfwertigem Eisen (quadratisch-pyramidal mit axialem I; $\{N_2S_2\}^{4-} = ArNCH_2CH_2NAr^{4-}$ mit Ar = 2-$C_6H_4S^-$). »Ferrate(VII) $Fe^{VII}O_4^-$« sind wie »Eisentetraoxid« $Fe^{VII}O_4$ unbekannt (vgl. hierzu RuO_4 und OsO_4).

1.2.3 Organische Verbindungen des Eisens

Von Eisen sind bisher nur vergleichsweise wenige »einfache«, unter Normalbedingungen metastabile Organylverbindungen FeR_n ($n = 2,3,4$) mit σ-gebundenen organischen Resten R bekannt, aber eine große Anzahl von Verbindungen FeR_n mit donorstabilisiertem Fe, mit π-gebundenen Resten bzw. mit anorganischen neben organischen Resten.

Eisen(II)-organyle. Vergleichsweise stabil ist das aus $FeHal_2$ und MesMgBr gewinnbare Eisendiorganyl »Dimesityleisen« $FeMes_2$ (Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$), dessen magnetisches Moment von 2.69 BM für eine Konfiguration des Eisens mit 2 ungepaarten Elektronen spricht. Als weiteres Fe(II)-organyl sei das sehr stabile Bis(cyclopentadienyl)eisen(II) $FeCp_2$ (»Ferrocen«) mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt, das als solches sowie in Form von Derivaten eines der meist untersuchten metallorganischen Spezies darstellt (Näheres S. 2189; mit $FeCp_2$ wurde erstmals die Existenz von »Sandwich-Komplexen« bewiesen: E. O. Fischer, G. Wilkinson, Nobelpreis 1973. »Dimethyleisen« $FeMe_2$ entsteht offensichtlich in Lösung durch Reaktion von $FeCl_2$ mit LiMe bei tiefen Temperaturen als Zwischenprodukt des – nur bis ca. −20 °C metastabilen – Addukts $[FeMe_4]^{2-}$. Stabilere Organoferrate(II) stellen $[Fe(Mes)_3]^-$, $[Fe(Naphthyl)_4]^{2-}$, $[FePh_6]^{4-}$ dar. Letzteres Anion zerfällt bei 20 °C unter Abspaltung von Diphenyl Ph_2 in $[FePh_4]^{4-}$, das H_2 unter Bildung von $[FeH_2Ph_4]^{4-}$ aufnimmt ($[FeH_2Ph_4]$ zerfällt seinerseits in $[Ph_3Fe(\mu\text{-}H)_3FePh_3]^{5-} + Ph_2$). Isolierbare Donoraddukte von FeR_2 sind etwa $[Mes_2FeD_2]$ (D = Pyridin, PhCN; D_2 = Bipyridyl) oder $[R_2Fe(diphos)]$ (diphos = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ und R = CH_2Ph, CH_2CMe_2Ph, CH_2tBu, CH_2SiMe_3), ferner von $Fe{=}CR_2$ etwa $(CO)_4Fe{=}C(OEt)R$ mit R = Me, Bu, *t*Bu, Ph.

Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit FeC-Bindungen sind $[Fe^0(CO)_5]$, $[Fe^0(C_6H_6)_2]$ (instabil), $[Fe^{-II}(CO)_4]_2^-$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Eisen(III)-organyle vom Typ FeR_3 neigen zum Zerfall in Fe(II)-organyle (Abspaltung von R). Durch Addition von Donoren lassen sie sich in Form von Organoferraten(III) stabilisieren. So entsteht $[FeR_6]^{3-}$ (R = C≡CPh) durch Oxidation von $[Fe(C{\equiv}CPh)_6]^{4-}$ mit Sauerstoff.

Eisen(IV)-organyle. Eine höhere Oxidationsstufe als +III kommt Eisen in dem aus 1-Norbornyllithium LiC_7H_{11} und $FeCl_3$ in Pentan erhältlichen diamagnetischen (!), purpurfarbenen, tetraedrisch gebauten, monomeren Eisentetraorganyl »Tetranorbonyleisen« $Fe(C_7H_{11})_4$ (low-spin-d^4-Elektronenkonfiguration) zu. Es zerfällt bei Raumtemperatur ($\tau_{1/2}$ = 30 h bei 23 °C) und reagiert langsam mit Sauerstoff sowie verdünnter Säure.

2 Das Ruthenium und Osmium

i **Geschichtliches.** Das Ruthenium wurde als letztes Glied aller Platinmetalle im Jahre 1844 durch den russischen Chemiker Carl E. Claus entdeckt und Osmium 1804 durch den Engländer Smithon Tennant. Ru erhielt seinen Namen nach Russland (lat. Ruthenia), dem Lande des Entdeckers, Os nach dem stark riechenden Tetraoxid OsO_4: osme (griech.) = Geruch.

i **Physiologisches.** Ruthenium ist weder essentiell noch toxisch (giftiges RuO_4 bildet sich unter normalen Bedingungen nicht), Osmium nicht essentiell, aber etwas toxisch (Bildung von giftigem OsO_4 aus feinverteiltem Os bereits bei Raumtemperatur in Spuren).

2.1 Die Elemente Ruthenium und Osmium

Vorkommen

Die Edelmetalle Ruthenium und Osmium werden in der Regel vergesellschaftet mit den übrigen »Platinmetallen« Rhodium, Iridium, Palladium und Platin aufgefunden, und zwar sowohl in gediegener Form als auch in gebundenem Zustand (hier zusammen mit Fe-, Cr-, Ni- und Cu-Erzen; Näheres siehe bei Platin, dem häufigsten Platinmetall). Ruthenium findet sich in der Natur zudem als »Laurit« RuS_2, dem Homologen des Pyrits FeS_2.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Ruthenium besteht aus den 7 Isotopen $^{96}_{44}Ru$ (5.52 %), $^{98}_{44}Ru$ (1.88 %), $^{99}_{44}Ru$ (12.7 %; für NMR-Untersuchungen), $^{100}_{44}Ru$ (12.6 %), $^{101}_{44}Ru$ (17.0 %; für NMR-Untersuchungen), $^{102}_{44}Ru$ (31.6 %), $^{104}_{44}Ru$ (18.7 %), natürliches Osmium aus den 7 Isotopen $^{184}_{76}Os$ (0.020 %), $^{186}_{76}Os$ (1.58 %; sehr schwach radioaktiv), $^{187}_{76}Os$ (1.6 %; für NMR-Untersuchungen), $^{188}_{76}Os$ (13.3 %), $^{189}_{76}Os$ (16.1 %; für NMR-Untersuchungen), $^{190}_{76}Os$ (26.4 %), $^{192}_{76}Os$ (41.0 %). Die künstlich gewonnenen Nuklide $^{97}_{44}Ru$ (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 2.88$ Tage), $^{103}_{44}Ru$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 39.6$ Tage), $^{106}_{44}Ru$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 367$ Tage), $^{185}_{76}Os$ (Elektroneneinfang: $\tau_{1/2} = 96.6$ Tage), $^{191}_{76}Os$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 15.0$ Tage) nutzt man für Tracerexperimente, das Nuklid $^{106}_{44}Ru$ dient zudem in der Medizin.

Darstellung

Die technische Gewinnung der einzelnen Platinmetalle ist eine schwierige, zeitraubende Operation, die sich zur Hauptsache auf unterschiedliche Oxidierbarkeit, Flüchtigkeit, Löslichkeit, und Beständigkeit der verschiedenen Wertigkeiten gründet.

Im Einzelnen gewinnt man beide Elemente wie folgt: (i) Darstellung des Rohplatins (= Platinkonzentrat der Elemente Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt und gegebenenfalls Ag, Au) u. a. aus den Anodenschlämmen der elektrolytischen Reinigung des Nickels oder Goldes (Näheres S. 2039) und Abtrennung zunächst von Ag, Au, Pt sowie Pd (Näheres S. 2039), dann von Rh und Ir (Näheres S. 2006). – (ii) Verflüchtigung der verbliebenen Mischung aus Ru(VI) und Os(VIII) durch chlorierende Röstung als RuO_4 und OsO_4. – (iii) Trennung des Oxidgemischs MO_4 durch Behandlung mit Salzsäure ($\longrightarrow H_3RuCl_6$-Lösung) sowie alkoholischer Natronlauge ($\longrightarrow OsO_2(OH)_4^{2-}$-Lösung). – (iv) Komplexierung der gebildeten Metallate mit Ammoniumchlorid ($\longrightarrow (NH_4)_3[RuCl_6]$ bzw. $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$). – (v) Reduktion der Komplexe mit Wasserstoff zu metallischem Ruthenium bzw. Osmium. – Das mit hoher Ausbeute bei der Uranspaltung (S. 2279f) neben Plutonium auftretende »Spaltruthenium« stellt ein lästiges, schwer von Pu abzutrennendes Beiprodukt dar.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente Ruthenium und Osmium stellen spröde, silberweiße (Ru) bzw. graublaue Metalle der Dichten 12.45 bzw. 22.61 $g\,cm^{-3}$ dar, die bei 2310 bzw. 3045 °C schmelzen sowie bei 4150 bzw. 5020 °C sieden und mit hexagonal-dichtester Metallatompackung kristallisieren. Für weitere Eigenschaften vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Die Elemente Ruthenium und Osmium unterscheiden sich in ihren Eigenschaften deutlich vom leichteren Homologen Eisen und sind als typische Vertreter der edlen Metalle vergleichsweise reaktionsträge. So werden sie von Mineralsäuren (einschließlich Königswasser) unterhalb 100 °C nicht angegriffen; beste Lösungsmittel sind für beide Elemente alkalische Oxidationsschmelzen (z. B. NaOH-Schmelze mit Na_2O_2). Sauerstoff greift Ru und Os bei Rotglut unter

Bildung von RuO_2 und OsO_4 an (feinverteiltes Os riecht an Luft nach OsO_4, das sich in Spuren bildet). Auch Fluor und Chlor reagieren mit beiden Metallen (Bildung von MF_6, MCl_3).

Verwendung, Legierungen

Ruthenium, das seltenste unter den Platinmetallen, dient zum Härten von Platin und Palladium; ebenso wird Osmium zur Herstellung harter Legierungen genutzt (z. B. für Gelenke und Lager von Instrumenten). Beide Elemente (Jahresweltproduktion: einige Tonnen) sowie geeignete Verbindungen vermögen als »Hydrierungskatalysatoren« zu wirken und werden hierzu bisweilen verwendet. Osmium diente wegen seines hohen Schmelzpunktes früher zur Herstellung von Glühlampenfäden (zunächst durch Ta, dann durch W verdrängt; der aus Osmium und Wolfram gebildete Name »Osram« deutet auf diese Entwicklung hin).

Ruthenium und Osmium in Verbindungen

Die maximale Oxidationsstufe von Ru und Os beträgt in Verbindungen +VIII (z. B. MO_4). Als Beispiele für Verbindungen mit den Oxidationsstufen +VII bis −II von Ru und Os seien genannt: $[Ru^{VII}O_4]^-$, $Os^{VI}F_6$, $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$, $[Os^{VI}NCl_4]^-$, $[M^{V}Cl_6]^-$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{III}Cl_6]^{3-}$, $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[Os^{I}(NH_3)_6]^+$, $[M^0(CO)_5]$, $[M^{-II}(CO)_4]^{2-}$. Die am häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen sind für Ru +III und für Os +IV.

Während Ruthenium in seinen niedrigen Oxidationsstufen analog Eisen eine Kationenchemie in wässriger Lösung aufweist, findet sich keine entspr. Chemie des Osmiums. In den höheren Oxidationsstufen existiert im Gegensatz zu Eisen von beiden Elementen gleichermaßen eine wässrige Anionenchemie. Vgl. die Potentialdiagramme für Ru und OS bei pH = 0:

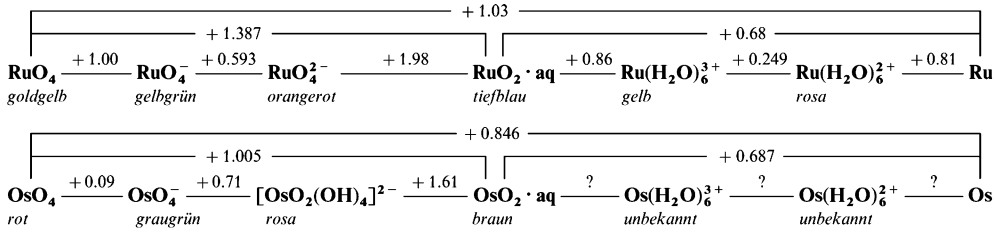


Abb. 29.13

Hiernach kann sich M in saurem Milieu nicht auflösen; auch vermag sich M(IV) wie auch M(VI) nicht zu disproportionieren (Analoges gilt für Ru^{3+}).

Die Koordinationszahlen von zwei- bis siebenwertigem Ru und Os liegen im Bereich von vier bis sechs (z. B. tetraedrisch in $[Ru^{VI}O_4]^{2-}$, $[Ru^{VII}O_4]^-$, $M^{VIII}O_4$; quadratisch-pyramidal in $[Ru^{II}Cl_2(PR_3)_3]$, $[Os^{VI}NCl_4]^-$; oktaedrisch in $[M^{II}(CN)_6]^{4-}$, $[M^{III}Cl_6]^{3-}$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{V}Cl_6]^-$, $[Os^{VI}O_2(OH)_4]^{2-}$, $[Os^{VII}OF_5]$, $[Os^{VIII}O_4(OH)_2]^{2-}$). Osmium strebt häufig höhere Koordinationszahlen an als Ruthenium (z. B. $[RuO_4]^{2-}$ und $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$) und vermag sogar siebenzählig aufzutreten (pentagonal-bipyramidal in $Os^{VII}F_7$). 4-fach koordinierte M(−II)-, 5-fach koordinierte M(0)- sowie 6-fach koordinierte M(II)-Komplexe haben Edelgaselektronenkonfiguration (Xe bzw. Rn).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Ruthenium- und Osmiumionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Eisengruppe S. 1544f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Im Fe-Atom sind die äußeren d-Elektronen fester an den Atomkern gebunden als im homologen größeren Ru- oder noch größeren Os-Atom bzw. im benachbarten Mn-Atom mit geringerer Kernladung. Infolgedessen erniedrigt sich die maximal erreichbare Wertigkeit beim Übergang von Ru/Os/Mn zu Fe von VIII/VIII/VII nach VI. Auch sinkt die Zahl der maximal gebundenen F-Atome in gleicher Richtung ($OsF_7 \rightarrow RuF_6 \rightarrow FeF_3 \leftarrow MnF_4$). Die am häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen sind +II/+III für Fe, +III/+IV für Ru und +IV für Os. Demgemäß bilden sich beim Erhitzen der Eisengruppenmetalle mit Sauerstoff Fe_3O_4/Fe_2O_3, RuO_2 bzw. OsO_4. Dass die Schmelzpunkte und damit die Bindungskräfte der Metalle in Richtung Mn → Fe bzw. Tc → Ru nicht abnehmen, sondern zunehmen (vgl. Tafel IV), hängt möglicherweise mit der besonderen Stabilität der d^5-Elektronenkonfiguration (halbbesetzte d-Außenschale) zusammen und der Delokalisation von nur 2 Elektronen im Falle von metallischem Fe, Ru. In der Reihe W → Re → Os nimmt der Schmelzpunkt einsinnig ab.

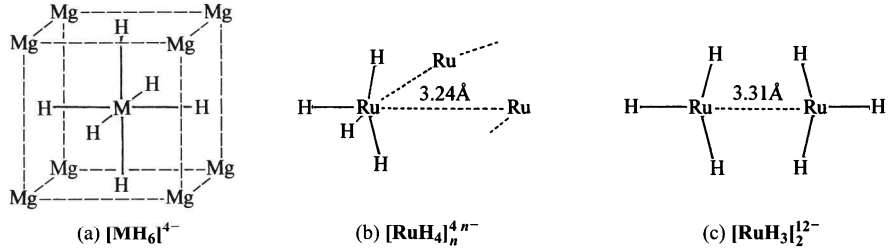
Ähnlich wie die Nebengruppenmetalle bis zur 7. Gruppe zeigen auch die der 8. Gruppe eine Tendenz zur Bildung von Metallclustern. Von Ruthenium und Osmium sind z. B. Dimetallcluster M_2^{n+} mit Bindungen der Ordnung 2 ($n = 4$), 2.5 ($n = 5$) und 3 ($n = 6$) und Bindungsabständen von 2.3 Å (±0.05 bis 0.1 Å) bekannt.

2.2 Verbindungen des Rutheniums und Osmiums

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Ähnlich wie von Eisen kennt man von Ruthenium und Osmium, die beide als Hydrierungskatalysatoren fungieren, keine binären Hydride, wohl aber ternäre Hydride wie Mg_2RuH_6 (analog: Ca_2RuH_6, Sr_2RuH_6, Ba_2RuH_6), Mg_2RuH_4, Mg_3RuH_3, Mg_2OsH_6, wobei die komplexen Hexahydride im Sinne der Formulierung $2\,MgH_2 \cdot MH_2$ Dihydride MH_2 mit formal zweiwertigem Ruthenium und Osmium (d^6-Elektronenkonfiguration) enthalten. Es existieren darüber hinaus Donoraddukte des Dihydrids sowie auch des Tetra- und Hexahydrids MH_4 und MH_6 mit formal vier- und sechswertigen Metallen (d^4- und d^2-Elektronenkonfiguration, z. B. $[MH_2(PR_3)_4]$, $[MH_4(PR_3)_3]$, $[MH_6(PR_3)_2]$; vgl. hierzu Tab. 32.1).

Strukturen. Die aus den Elementen zugänglichen ternären Hydride Mg_2MH_6, Ca_2RuH_6, Sr_2RuH_6 und Ba_2RuH_6 kristallisieren wie Mg_2FeH_6 im K_2PtCl_6-Typ, wobei oktaedrisch gebaute MH_6^{4-}-Anionen (O_h-Symmetrie: M im Oktaederzentrum mit insgesamt 18 Außenelektronen) die Position einer kubisch-dichtesten Packung einnehmen. Die Erdalkalimetall-Kationen besetzen hierin alle tetraedrischen Lücken. Die Struktur lässt sich gemäß Abb. 29.14a auch ausgehend vom »Flussspat« CaF_2 beschreiben, in welchem man die F^--Positionen durch Erdalkalimetallkationen, die Ca^{2+}-Positionen durch MH_6^{4-}-Anionen substituiert. Die Baueinheit RuH_4^{4-} und RuH_3^{6-} der ternären Hydride Mg_2RuH_4 (dunkelrot) und Mg_3RuH_3 (dunkelgrau) leiten sich von der Gruppierung RuH_6^{4-} gemäß Abb. 29.14b und c durch Entfernen zweier



(a) $[MH_6]^{4-}$ (b) $[RuH_4]_n^{4n-}$ (c) $[RuH_3]_2^{12-}$

Abb. 29.14 Ternäre Ruthenium- und Osmiumhydride.

cis- bzw. dreier mer-ständiger H-Atome ab und weisen demgemäß näherungsweise wippen- bzw. T-förmigen Bau auf (C_{2v}-Symmetrie). Die Rutheniumzentren, denen in RuH_4^{4-} und RuH_3^{6-} 16 bzw. 17 Außenelektronen zukommen, vervollständigen offensichtlich über lange RuRu-Wechselwirkungen ihr Elektronenoktadezett. Demgemäß liegen in Mg_2RuH_4 polymere Einheiten $[RuH_4]_n^{4n-}$ mit $\cdots$RuRuRu$\cdots$-Zick-Zack-Ketten (Abb. 29.14b), in Mg_3RuH_3 dimere Einheiten $[RuH_3]_2^{12-}$ (Abb. 29.14c) vor.

Unter den Phosphan-Addukten haben die Komplexe $[MH_2(PR_3)_4]$ der Dihydride (gewinnbar durch Hydrierung von $MCl_2(PR_3)_4$) oktaedrischen Bau mit (meist) *cis*-ständigen H-Atomen. Sie dissoziieren in Lösung teilweise in PR_3 und $[MH_2(PPh_3)_3]$ (dimer über zwei H-Bindungen), lassen sich zu $[MH_3(PR_3)_4]^+ = [MH(H_2)(PR_3)_4^+]$ mit η^2-gebundenen H_2-Molekülen protonieren (vgl. S. 2071) und können mit starken Basen zu $[MH(PR_3)_4]^+$ deprotoniert werden. Die Tetrahydride $[MH_4(PR_3)_3]$ haben für M = Ru im Sinne der Formulierung $[RuH_2(H_2)(PR_3)_3]$ wohl vielfach oktaedrischen Bau (zwei η^1-gebundene H-Atome, ein η^2-gebundenes H_2-Molekül, drei Phosphanliganden; formal zweiwertiges Ruthenium mit 18 Valenzelektronen; vgl. S. 2071), für M = Os pentagonal-bipyramidalen Bau (vier η^1-gebundene H-Atome in äquatorialen Positionen, drei Phosphanliganden in einer äquatorialen und beiden axialen Positionen; formal vierwertiges Osmium mit 18 Valenzelektronen). Unter den Hexahydriden $[MH_6(PR_3)_2]$ nimmt nach Berechnungen die Ru-Verbindung eine nicht-klassische Struktur mit η^2-gebundenen H_2-Molekülen, die Os-Verbindung die klassische Struktur mit sechs η^1-gebundenen H^--Ionen ein (vgl. S. 2071). Bezüglich der Carbonyl-Addukte $MH_2(CO)_4$ vgl. S. 2108.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide. Tab. 29.4 gibt alle von Ruthenium und Osmium gebildeten binären Halogenide, nachfolgende Zusammenstellung die höchst- und niedrigstwertigen Halogenide beider Elemente wieder (Zwischenglieder jeweils bekannt):

RuF_6	$RuCl_4$	$RuBr_3$	RuI_3	OsF_7	$OsCl_5$	$OsBr_4$	OsI_3
RuF_3	$RuCl_2$	$RuBr_2$	RuI	OsF_4	$OsCl_3$	$OsBr_3$	OsI

Hiernach nimmt die Stabilität der Verbindungen mit Metallen hoher Oxidationsstufen in Richtung Ru $\rightarrow$ Os sowie I $\rightarrow$ Br $\rightarrow$ Cl $\rightarrow$ F zu und in umgekehrter Richtung ab. Die fehlenden Hepta-, Hexa-, Penta- und Trihalogenide existieren selbst als Halogenokomplexe nicht, während von den unbekannten Tetrahalogeniden ($RuBr_4$, RuI_4, OsI_4) derartige Komplexe bekannt sind ($RuBr_6^{2-}$, OsI_6^{2-}). Die Di- und Monohalogenide sind schlecht bis nicht charakterisiert. Man kennt jedoch viele Donoraddukte der Dihalogenide, z. B. oktaedrische Phosphankomplexe $[MX_2(PR_3)_4]$ (oktaedrisch), in welchen M ein Elektronenoktadezett zukommt. Die Tab. 29.4 informiert ferner über die von Ru und Os gebildeten Halogenidoxide.

Wichtiger unter den in Tab. 29.4 aufgeführten Verbindungen ist insbesondere »Rutheniumtrichlorid« $RuCl_3$, das in Form des handelsüblichen, in Wasser, Alkohol, Aceton usw. löslichen, dunkelroten Komplexes $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O = [RuCl_3(H_2O)_3]$ (oktaedrisch) als Ausgangsmaterial für die Darstellung der meisten Ru-Verbindungen und -Komplexe dient.

Darstellung. Ruthenium sowie Osmium gehen bei der Fluorierung unter Druck und erhöhter Temperatur in braunes Ruthenium- sowie zitronengelbes Osmiumhexafluorid MF_6 (d^2-Elektronenkonfiguration) über. OsF_6 lässt sich unter drastischen Bedingungen (400 bar, 600 °C) darüber hinaus zu gelbem, unter Normalbedingungen zersetzlichem Osmiumheptafluorid OsF_7 (d^1) fluorieren (ReF_7 und instabileres OsF_7 stellen die höchstwertigen Halogenide der Übergangselemente dar; vgl. IF_7 bei den Hauptgruppenelementen). Unter normalen oder leicht erhöhtem Druck werden Ru und Os in der Hitze nur zu dunkelgrünem Ruthenium- sowie blaugrünem Osmiumpentafluorid MF_5 (d^3) fluoriert (die Pentafluoride entstehen auch als Produkte der thermischen Zersetzung der Hexafluoride). Sie lassen sich mit Iod bzw. Wasserstoff bzw.

Wolframhexacarbonyl zu ockergelbem Ruthenium- sowie gelbem Osmiumtetrafluorid MF_4 (d^4), RuF_5 mit I_2 bei 250 °C zudem zu braunem Rutheniumtrifluorid RuF_3 (d^5) reduzieren.

Unter den übrigen dunkelroten bis schwarzen Halogeniden (Tab. 29.4) entsteht sehr zersetzliches Osmiumpentachlorid $OsCl_5$ (d^3) durch Einwirkung von Bortrichlorid auf OsF_6 bei −196 °C, Ruthenium- sowie Osmiumtetrachlorid MCl_4 bzw. Osmiumtetrabromid $OsBr_4$ (d^4) aus den Elementen unter Druck bei erhöhter Temperatur. Rutheniumtrichlorid $RuCl_3$ (d^5) ist ebenfalls aus den Elementen darstellbar, und zwar bildet sich aus metallischem Ruthenium und Chlor (mit CO verdünnt) bei 330 °C dunkelbraunes β-$RuCl_3$, das beim Erhitzen in einer Cl_2-Atmosphäre bei 450 °C in schwarzes α-$RuCl_3$ übergeht. Andererseits erhält man beim Eindampfen einer Lösung von RuO_4 in Salzsäure dunkelrotes $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$ (s. oben). Schwarzes Rutheniumtribromid $RuBr_3$ bzw. -triiodid RuI_3 (d^5) bildet sich wie $RuCl_3$ aus den Elementen bzw. aus RuO_4 und HX. Die in Tab. 29.4 zudem aufgeführten Halogenide OsX_3 (X = Cl, Br, I; gewinnbar durch thermische Zersetzung von $OsCl_4$, $OsBr_4$ bzw. $(H_3O)_2OsI_6$), RuX_2 (X = Cl, Br, I) und OsI, stellen schlecht charakterisierte, graue bis schwarze Feststoffe dar.

Reduziert man salzsaure Lösungen von $RuCl_3$ elektrochemisch oder chemisch (mit Ti^{3+} oder H_2/Pt-Schwamm), so entstehen tintenblaue Lösungen, die zweiwertiges Ruthenium in Form hy-

Tab. 29.4 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Ruthenium und Osmium[b] (ΔH_f in kJ mol^{-1}).

	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide		Oxide	
M(VIII)	–		–	–			–	–	RuO_4[c]	OsO_4[c]
M(VII)	–	OsF_7 gelb Zers. D_{5h} (7)	–	–	Verbindung Farbe Smp.*) ΔH_f Struktur (KZ)*) *) Z = Zersetzung Tetr. = Tetramer Dim. = Dimer		–	–	gelb 25 °C −239 kJ T_d (4)	gelb 40 °C −386 kJ T_d (4)
M(VI)	RuF_6[c] braun 54 °C O_h (6)	OsF_6[c] gelb 34 °C O_h (6)	–	–			–	–	RuO_3 nur in Gas- phase	OsO_3 nur in Gas- phase
M(V)	RuF_5[c] grün 86.5 °C Tetr. (6)	OsF_5[c] braun 70 °C Tetr. (6)	–	$OsCl_5$ schwarz 160 °C Dim. (6)	–	–	–	–	–	–
M(IV)	RuF_4 rot ? VF_4 (6)	OsF_4 gelb 230 °C IrF_4 (6)	$RuCl_4$ rot −30 °C ? (6)	$OsCl_4$[c] rot ? ? (6)	– nur $RuBr_6^{2-}$	$OsBr_4$ schwarz 350 °C ? (6)	–	– nur OsI_6^{2-}	RuO_2 blau −305 kJ TiO_2 (6)	OsO_2 gelb ? TiO_2 (6)
M(III)	RuF_3 braun 650 °C ? VF_3 (6)	–	$RuCl_3$[d] dunkel 730 °C (Z) −250 kJ $CrCl_3$ (6)	$OsCl_3$ dunkel 450 °C (Z) −190 kJ $CrCl_3$ (6)	$RuBr_3$ dunkel 500 °C (Z) −184 kJ ZrI_3 (6)	$OsBr_3$ dunkel 340 °C −98 kJ ZrI_3 (6)	RuI_3 schwarz ? (Z) −159 kJ ZrI_3 (6)	OsI_3 schwarz ? ? ZrI_3 (6)	Ru_2O_3 nur als Hydrat	
M(II)	–	–	$(RuCl_2)$[e] braun	–[e]	$(RuBr_2)$[e] schwarz	–[e]	(RuI_2)[e] dunkel	OsI_2 dunkel	–	–
M(I)	–	–	–[e]	–	–[e]	–	–[e]	OsI[f]		

a Von den Halogenidoxiden seien genannt: orangefarbenes $Os^{VIII}O_3F_2$ (molekulare α-Form mit D_{3h}-Symmetrie; polymere β-Form; Smp. 170 °C); burgunderrotes $Os^{VIII}O_2F_4$; (C_{2v}-Symmetrie, Smp. 90 °C); $Os^{VIII}OF_6$; gelbgrünes $Os^{VII}O_2F_3$ (D_{3h}-Symmetrie; Zers. 60 °C); $Ru^{VI}OF_4$ (schlecht charakterisiert); blaugrünes $Os^{VI}OF_4$ (C_{4v}-Symmetrie; Smp. 82 °C); dunkelbraunes $Os^{VI}OCl_4$ (Smp. 32 °C, Sdp. 200 °C; schwach assoziierte quadratische $OsOCl_4$-Pyramiden).

b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 1981).

c RuO_4/OsO_4: Sdp. 40/130 °C; RuF_6: Zers. 200 °C in RuF_5; OsF_6: Sdp. 47.5 °C; RuF_5: Sdp. 227 °C, ΔH_f −843 kJ mol^{-1}; OsF_5: Sdp. 233 °C; $OsCl_4$: ΔH_f −255 kJ mol^{-1}.

d α-Form; β-$RuCl_3$ (dunkelbraun, »ZrI_3-Struktur«; Zers. 450 °C in α-$RuCl_3$).

e Die Halogenide RuX_2 und RuX (X = Cl, Br, I) sollen sich als Zwischenprodukte der Reduktion von RuX_3 mit H_3PO_2 bilden. MX_2 existiert in Form vieler Donoraddukte wie $[MX_2(PR_3)_4]$; einfache MX-Donoraddukte sind unbekannt.

f Metallisch grau.

dratisierter Chlorokomplexe enthalten und zur Präparation von Ru(II)-Komplexen genutzt werden. Sie lassen sich durch Zugabe von $AgBF_4$ (Fällung von Cl^- als AgCl) in Lösungen des rosafarbenen Ions $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ verwandeln (s. unten).

Strukturen. (vgl. Tab. 29.4 sowie S. 2074) Während die Halogenide MX_7 und MX_6 auch in kondensierter Phase als Monomere vorliegen (D_{5h}- bzw. O_h-Molekülsymmetrie), bilden die Halogenide MX_5 Tetramere bzw. Dimere (Tab. 29.4), die Halogenide MX_4 Raumstrukturen (OsF_4 mit »IrF_4-Struktur«), Schichtstrukturen (RuF_4 mit »VF_4-Struktur«) bzw. Kettenstrukturen ($OsCl_4$ mit *trans*-kantenverknüpften $OsCl_6$-Oktaedern; Strukturen von $RuCl_4$ und $OsBr_4$ unbekannt) und die Halogenide MX_3 Raumstrukturen (RuF_3 mit »VF_3-Struktur«), Schichtstrukturen (α-$RuCl_3$, $OsCl_3$ mit »$CrCl_3$-Struktur«) und Kettenstrukturen (β-$RuCl_3$, $RuBr_3$, RuI_3 mit nicht zentrierter »ZrI_3-Struktur« und abwechselnd kurzen sowie langen RuRu-Bindungen von ca. 2.7 und 3.1 Å; Strukturen von $OsBr_3$ und OsI_3 wohl analog).

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Ruthenium- und Osmiumhalogenide sind in der Tab. 29.4 wiedergegeben. – Die Thermostabilität von MX_n sinkt, wie oben bereits erwähnt, mit wachsendem n und in Richtung X = F > Cl > Br > I. Demgemäß geht das Heptafluorid OsF_7 leicht in das Hexafluorid OsF_6 über, und selbst die Hexafluoride MF_6 zerfallen beim gelinden Erwärmen noch leicht in die Pentafluoride MF_5, welche ihrerseits aber unzersetzt verdampfbar sind (die farblosen Dämpfe enthalten monomere, trigonal-bipyramidale Moleküle MF_5). Die höchsten Chloride, $RuCl_4$ bzw. $OsCl_5$, zersetzen sich bereits bei tiefen Temperaturen in $RuCl_3$ bzw. $OsCl_4$, die Tetrahalogenide $OsCl_4$, $OsBr_4$ bzw. OsI_4 (nur als OsI_6^{2-} bekannt) beim mehr oder minder starken Erwärmen in OsX_3. Die Hydrolyseneigung ist bei den höherwertigen Halogeniden MF_5 und insbesondere MF_6 sehr groß, während die dreiwertigen Halogenide – aus kinetischen Gründen – wasserbeständiger sind. So enthält eine frisch bereitete Lösung von $[RuCl_3(H_2O)_3]$ kein freies Chlorid (keine Fällung von AgCl bei Zusatz von Ag^+). Mit der Zeit – insbesondere in verdünnter Salzsäure – erfolgt jedoch Hydrolyse unter Bildung von Chlorid sowie der gelben Komplexe *cis*- und *trans*-$[RuCl_2(H_2O)_4]^+$, $[RuCl(H_2O)_5]^{2+}$ und schließlich $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ (bezüglich des Substitutionsmechanismus vgl. S. 1629). Aufgrund der nur sehr langsam erfolgenden Substitution von Halogenid gegen Wasser ist die Löslichkeit von RuX_3 (X = Cl, Br, I; Analoges gilt für OsX_3) »augenscheinlich« gering.

Komplexe der Ru- und Os-Halogenide. In konzentrierter Salzsäure bildet sich aus $[RuCl_3(H_2O)_3]$ auf dem Wege über dunkelgrünes *trans*-$[RuCl_4(H_2O)_2]^-$ und rotes $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$ der rote M(III)-Komplex $[RuCl_6]^{3-}$ (die Hydrolysegeschwindigkeit der Chlorokomplexe $[RuCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ nimmt mit n zu und beträgt für $RuCl_6^{3-}$ in H_2O nur wenige Sekunden, für $RuCl(H_2O)_5^{2+}$ ca. 1 Jahr). Die erwähnten Chlororuthenate(III) katalysieren die Reduktion von Fe^{3+} durch H_2O_2 und die Wasseranlagerung an Acetylen. Als weitere Halogenokomplexe der Ruthenium(III)- und Osmium(III)-halogenide seien genannt: $[RuF_6]^{3-}$, $[MCl_6]^{3-}$, $[MBr_6]^{3-}$ und $[OsI_6]^{3-}$. Man kennt auch das Ion $[Ru^{III}{}_2X_9]^{3-}$ (X = Cl, Br; RuX_6-Oktaeder mit gemeinsamer Fläche und kurzem, für eine RuRu-Bindung sprechenden RuRu-Abstand von 2.72 bzw. 2.86 Å, das zu $Ru^{II/III}{}_2Cl_9^{4-}$ reduzierbar und zu $Ru^{III/IV}{}_2Cl_9^{2-}$ sowie $Ru^{IV}{}_2Cl_9$ oxidierbar ist, ferner das Ion $[Os^{III}{}_2X_8]^{2-}$ (X = Cl, Br) mit einer OsOs-Dreifachbindung (s. unten). Es ist auch eine Reihe von Addukten der Trihalogenide mit neutralen Donoren, z. B. $[MX_3(PR_3)_3]$ (X = Cl, Br, I) bekannt. Beispiele für M(V)- und M(IV)-Komplexe sind die von MX_5 sowie MX_4 abgeleiteten oktaedrischen Halogenokomplexe $[MF_6]^-$,$[OsCl_6]^-$ sowie $[MF_6]^{2-}$, $[MCl_6]^{2-}$, $[MBr_6]^{2-}$, $[OsI_6]^{2-}$ ($RuBr_4$ und OsI_4 existieren nur in Form derartiger Komplexe, welche sich durch Oxidation HX-saurer MX_3-Lösungen mit Halogen gewinnen lassen).

Von Ru- und Os-Halogeniden sind darüber hinaus sehr viele M(II)-Komplexe bekannt. So setzt sich etwa $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit Triphenylphosphan in Ethanol zur rotbraunen Verbindung $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ (quadratisch-pyramidal) um, die mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von PPh_3 in den Komplex $[RuH_2(PPh_3)_4]$ (oktaedrisch; nimmt N_2 zu $[RuH_2(N_2)(PPh_3)_3]$ auf), mit H_2 in den Komplex $[RuHCl(PPh_3)_3]$ (trigonal-bipyramidal) überführbar ist. Letzterer Komplex ist einer

der aktivsten Hydrierungskatalysatoren (vgl. S. 2019). Behandelt man andererseits eine alkoholische $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung mit PPh_3 in Anwesenheit von CO, so entsteht die Verbindung $[RuCl_2(CO)(PPh_3)_2]$, die sich mit Zink in Anwesenheit von CO zu $[Ru(CO)_3(PPh_3)_2]$ reduzieren lässt. Aus der Reihe der Os(II)-Komplexe seien genannt: $[OsCl_2(PR_3)_4]$, $[OsCl_2(PPh_3)_3]$, $[OsCl_2(N_2)(PR_3)_2]$, $[OsH_2(PR_3)_4]$.

Cyanide (vgl. S. 2084). Binäre Cyanide sind nur von Ruthenium bekannt, und zwar soll sich bei Zugabe von KCN zur oben erwähnten »blauen $RuCl_2$-Lösung« das Dicyanid $Ru(CN)_2$, bei der Oxidation von $[Ru(NH_2Me)_6]^{2+}$ mit Luftsauerstoff das hydratisierte Tricyanid $Ru(CN)_3$ bilden. Ruthenium und Osmium bilden ferner farblose Hexacyanometallate(II) $[M(CN)_6]^{4-}$ und gelbe Hexacyanometallate(III) $[M(CN)_6]^{3-}$ (jeweils oktaedrisch; mit 18- bzw. 17-Außenelektronen für M; vgl. hierzu S. 2084). Die Verbindungen $K_4[Ru(CN)_6]$ und $K_4[Os(CN)_6]$ entstehen etwa beim Kochen wässriger Lösungen von K_2RuO_4, $K_2[OsO_2(OH)_4]$ oder von $RuCl_3$ mit KCN, die Verbindungen $K_3[Ru(CN)_6]$ und $K_3[Os(CN)_6]$ bei der Oxidation von $K_4[M(CN)_6]$ mit MnO_4^-, H_2O_2 oder Ce(IV). Die Redoxsysteme $[M(CN)_6]^{4-}/[M(CN)_6]^{3-}$ wirken hierbei stärker oxidierend (E° für die Ru- bzw. Os-Verbindungen $= +0.860$ bzw. $+0.634$ V) als das vergleichbare System $[Fe(CN)_6]^{4-}/[Fe(CN)_6]^{3-}$ ($E^\circ = +0.361$ V; vgl. S. 1950). Analog $[Fe(CN)_6]^{4-}$ lassen sich die Cyanoruthenate(II) und -osmate(II) $[M(CN)_6]^{4-}$ zu $H_4M(CN)_6$ protonieren (enthalten MCNH-Gruppen) und zu $[M(CNMe)_6]^{2+}$ methylieren. Auch führt die Einwirkung von Fe(III) ebenfalls zu farbigen Produkten (»Ruthenium-Purpur« $Fe^{III}{}_4[Ru^{II}(CN)_6]_3$, $Fe^{III}[OsII(CN)_6]^-$; vgl. »Berliner Blau«). Schließlich lassen sich Prussiat-analoge Komplexe wie $[Ru(CN)_5NO]^{2-}$, $[Ru(CN)_5NO_2]^{4-}$ synthetisieren. Durch Röntgenbestrahlung von $K_4[Rn(CN)_6]$ bzw. Elektronenbeschuss von $K_4[Os(CN)_6]$ sollen Pentacyanometallate(I) $[M(CN)_5]^{4-}$ entstehen.

Azide (S. 2087). Analog $[M(CN)_6]^{3-}$ bildet Ru(III) ein ziegelrotes, sehr explosives Hexazidoruthenat(III) $[Ru(N_3)_6]_3^-$ (wohl oktaedrisch, aus $RuCl_3$ mit überschüssigem N_3^-).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Ruthenium und Osmium bilden die binären »Oxide« MO_4, MO_3 und MO_2 (MO_3 nur in der Gasphase; vgl. Tab. 29.4 sowie S. 2088), Ruthenium ferner ein »Hydroxid« $Ru_2O_3 \cdot x\,H_2O$. Auch existieren von einigen Oxidationsstufen beider Elemente »Salze« bzw. »Metallate« (formal Produkte der Umsetzung von isolierten bzw. nicht isolierbaren Oxiden mit Säuren bzw. Basen). Schließlich kennt man binäre »Sulfide«, »Selenide« und »Telluride« MY_2.

Ruthenium- und Osmiumoxide.

Darstellung. Starke Oxidationsmittel wie HNO_3, $KMnO_4$, HIO_4, Ce(IV) oder Cl_2 oxidieren zwei- bis siebenwertiges, in Wasser gelöstes Ruthenium bzw. Osmium zu goldgelbem Ruthenium- bzw. Osmiumtetraoxid MO_4. Die (flüchtigen) Verbindungen, welche die höchstwertigen Oxide der Übergangselemente darstellen (vgl. XeO_4 bei den Hauptgruppenelementen), lassen sich durch Absublimieren, Ausblasen mit inerten Gasen oder Extrahieren mit CCl_4 von der wässrigen Lösung trennen. Auch beim Erhitzen von metallischem Ru und Os im Sauerstoffstrom auf 800 bzw. 300 °C verflüchtigen sich die Metalle als MO_4, während bei höheren Temperaturen (1200 °C) und niedrigem Sauerstoffdruck die Verflüchtigung im wesentlichen als Ruthenium- bzw. Osmiumtrioxid MO_3 (nur in der Gasphase stabil) erfolgt. Beim Erhitzen von Ru mit Sauerstoff im abgeschlossenen System auf 1000 °C bzw. von Os mit OsO_4 oder NO auf 600–650 °C entsteht andererseits tiefblaues Ruthenium- bzw. dunkelbraunes Osmiumdioxid MO_2 (die blaue Farbe von RuO_2 geht möglicherweise auf Spuren $Ru^{3+/2+}$ zurück). Hydratisiertes, nicht entwässerbares Dirutheniumtrioxid $Ru_2O_3 \cdot x\,H_2O$ bildet sich beim Versetzen einer wässerigen $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung mit NaOH als schwarzes Produkt (vgl. $Fe_2O_3 \cdot x\,H_2O$).

Eigenschaften. Die Tab. 29.4 gibt einige Kenndaten der Ru- und Os-Oxide wieder. Die Dioxide MO_2 (»Rutil-Struktur«) verflüchtigen sich erst bei hohen Temperaturen und sind wasser-

und säureunlöslich. Die gelben flüchtigen Tetraoxide MO_4 (tetraedrisch; RuO/OsO-Abstände = 1.705/1.711 Å) riechen nach Ozon (Ru) bzw. Chlordioxid (Os), lösen sich in Wasser mäßig, in verdünnten Säuren (H_2SO_4) gut (Ru) bzw. mäßig (Os), in Alkalilaugen gut (Bildung von Metallaten, s. unten), in CCl_4 sehr gut, schmelzen bei niedrigen Temperaturen (25 bzw. 40 °C) und sieden bei 40 bzw. 130 °C unter Bildung gelber, die Atmungsorgane empfindlich angreifender giftiger Dämpfe (OsO_4 verursacht gefährliche Augenerkrankungen). Beide Tetraoxide besitzen saure Eigenschaften und wirken als sehr kräftige (Ru) bzw. kräftige Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramm, S. 2349).

Demgemäß zerfällt RuO_4 beim gelinden Erhitzen – zum Teil explosionsartig – in RuO_2 und O_2, wogegen OsO_4 gegen Zerfall thermostabiler ist. Auch löst sich RuO_4 in verdünnter bzw. konzentrierter KOH-Lösung bei 0 °C unter Reduktion zu Ruthenat(VII) bzw. Ruthenat(VI):

$$4\,RuO_4 \xrightarrow[-\,2\,H_2O',\,-\,O_2]{+\,4\,OH^-} 4\,RuO_4^- \xrightarrow[-\,2\,H_2O',\,-\,O_2]{+\,4\,OH^-} 4\,RuO_4^{2-},$$

während sich OsO_4 in Alkalilaugen ohne Reduktion zu Osmat(VIII) unter Bildung von $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ auflöst. Verdünnte HCl reduziert RuO_4 zu tiefrotem $[Ru^{VI}O_2Cl_4]^{2-}$ bzw. zu $[Ru^{IV}{}_2OCl_{10}]^{4-}$ (lineare RuORu-Gruppe), konzentrierte HCl greift auch OsO_4 an (Bildung von $[Os^{IV}Cl_6]^{2-}$).

Verwendung. Osmiumtetraoxid dient in der organischen Chemie als Oxidationsmittel. Und zwar reagiert es in organischen Lösungsmitteln (Ether, Benzol) mit Olefinen unter Bildung von 1,2-Diolato-Komplexen (s. Abb. 29.15), die hydrolytisch in organische *cis*-Diole $\rangle COH-COH\langle$ und Osmat(VI) gespalten werden können. Da sich letzteres durch H_2O_2 oder ClO_3^- wieder zu OsO_4 oxidieren lässt, können Alkene in Anwesenheit von H_2O_2 oder ClO_3^- durch OsO_4 als Katalysator in *cis*-Diole überführt werden.

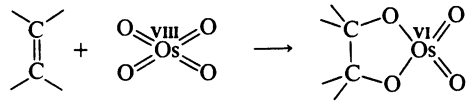


Abb. 29.15

Ruthenate und Osmate (Oxokomplexe von Ru, Os). Aus den beim Auflösen von OsO_4 in starken Alkalilaugen entstehenden roten Lösungen des diamagnetischen Hydroxoosmats(VIII) $[OsO_4(OH)_2]^{2-}$ (d^0-Elektronenkonfiguration; »Perosmat«) lassen sich rote Alkalimetallsalze wie $M^I{}_2[OsO_4(OH)_2]$ (M^I = Alkalimetall oder $^1/_2$ Erdalkalimetall; oktaedrisches Anion mit *cis*-ständigen OH-Gruppen) isolieren. In Fluorid-haltigem Wasser entsteht analog gebautes, gelbes »Fluoroosmat(VIII)« *cis*-$[OsO_4F_2]^{2-}$. Bei Einwirkung von konzentriertem Ammoniak geht Osmat(VIII) andererseits in orangefarbenes »Nitridoosmat(VIII)« $[OsO_3N]^-$ (tetraedrisch; isolierbar z. B. als Kaliumsalz) über, das eine kovalente Os^+N-Dreifachbindung enthält (OsO-/OsN-Abstände 1.78/1.63 Å; vgl. S. 1591).

Die Reduktion von $[OsO_3N]^-$ mit HX (X = Cl, Br, I) führt zu roten diamagnetischen »Halogenonitrido-osmaten(VI)«: $[OsNX_5]^{2-}$ (oktaedrisch; isolierbar mit kleinen Kationen; X *trans*-ständig zu N schwächer gebunden: OsN-/$OsCl_{cis}$-/$OsCl_{trans}$-Abstände = 1.614/2.361/2.605 Å) und $[OsNX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal; isolierbar mit großen Kationen; OsN-/OsCl-Abstände = 1.604/2.310 Å). Man kennt auch entsprechende Ionen $[RuNX_5]^{2-}$ und $[RuNX_4]^-$.

Den Osmaten(VIII) analoge »Ruthenate(VIII)« sind unbekannt (es soll Donoraddukte $RuO_4 \cdot D$ mit D = Amin geben, die möglicherweise analogen Bau wie $OsO_4 \cdot D$ (trigonal-bipyramidal) aufweisen). Wie oben bereits angedeutet, bildet sich beim Auflösen von RuO_4 in Alkalilaugen das mit Permanganat MnO_4^- formelgleiche Ruthenat(VII) RuO_4^- (d^1; »Perruthenat«; paramagnetisch, tetraedrisch gebautes Ion), das auch beim Behandeln von Ruthenium mit

einer Salpeter-haltigen Alkalischmelze sowie durch Oxidation von Ruthenat(VI)-Lösungen mit der stöchiometrischen Menge Chlor ($RuO_4^{2-} + \frac{1}{2} Cl_2 \longrightarrow RuO_4^- + Cl^-$) und anderen starken Oxidationsmitteln (z. B. ClO^-, Br_2) entsteht. Es wirkt wie RuO_4 stark oxidierend und wird z. B. von Alkalilauge (s. oben) oder Iodid ($RuO_4^- + I^- \longrightarrow RuO_4^{2-} + \frac{1}{2} I_2$) zu orangefarbenem alkalistabilem Ruthenat(VI) RuO_4^{2-} (d^2, paramagnetisches, tetraedrisches Ion), welches in Form von Salzen wie $M^I{}_2[RuO_4]$ oder $Ba[RuO_3(OH)_2]$ (trigonal-bipyramidales Ion mit *trans*-ständigen OH-Gruppen) isolierbar ist.

Anders als bei Ru(VIII) lässt sich die Reduktion von Os(VIII) nur schwer auf der siebenwertigen Stufe aufhalten. Graugrünes Osmat(VII) OsO_4^- (d^1, paramagnetisch) lässt sich etwa aus OsO_4 durch Reduktion mit I^- in Anwesenheit großer Kationen gewinnen (Bildung von $Ph_4As[OsO_4]$; man kennt auch $M^I_5[OsO_6]$ mit $M^I = Li, Na$). Die meisten Reduktionsmittel wie Nitrit oder Alkohol führen Osmat(VIII) in wässriger Lösung in diamagnetisches rosafarbenes Osmat(VI) $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ (d^2, oktaedrisch; transständige O-Atome) über, das sich z. B. in Form des dunkelvioletten, diamagnetischen Salzes $K_2OsO_4 \cdot 2\,H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4]$ auskristallisieren lässt. Das Kaliumosmat(VI) entsteht auch aus metallischem Osmium beim Schmelzen mit KOH/KNO_3. Die OH^--Gruppen in $[OsO_2(OH)_4]^{2-}$ lassen sich durch andere Donatoren (z. B. Cl^-, Br^-, CN^-, NO_2^-, $\frac{1}{2} C_2O_4^{2-}$) unter Bildung orangefarbener bis roter Komplexionen $[OsO_2X_4]^{2-}$ (»Osmyl(VI)-Verbindungen« mit linearer O=Os=O-Gruppe; OsO-Abstände um 1.75 Å) austauschen. Auch Ethylendiamin wirkt substituierend ($\longrightarrow [OsO_2(en)_2]^{2+}$). Man kennt darüber hinaus einige wenige analog gebaute rotviolette Ruthenium(VI)-Komplexe wie $[RuO_2Cl_4]^{2-}$ (aus RuO_4 + HCl, s. oben).

Oxometallate mit Ru und Os in den Oxidationsstufen V (d^3) und IV (d^4) (Ruthenate(V, IV) bzw. Osmate(V, IV)) lassen sich offensichtlich in Mischoxiden stabilisieren (z. B. $M^I{}_2Ln^{III}RuVO_6$, $M^{II}Ru^{IV}O_3$; Ln = Lanthanoid). Ferner existieren diamagnetische rote »Halogenooxometallate(IV)« des Typus $[M^{IV}{}_2OX_{10}]^{4-} = [X_5M{-}O{-}MX_5]^{4-}$ (X = Cl, Br; oktaedrische M-Koordination, lineare MOM-Gruppierung; MO-/MX_{cis}-/M_{trans}-Abstände z. B. 1.778/2.370/2.433 Å), die aus HX-sauren Lösungen in Anwesenheit von Alkalimetallhalogenid MX entstehen (im Falle M = Os muss $FeSO_4$ als Reduktionsmittel zugegeben werden). Man kennt auch entsprechende diamagnetische Nitridokomplexe $[M^{IV}{}_2NX_{10}]^{5-} = [X_5M{\equiv}N{\equiv}MX_5]^{5-}$ (Ersatz von O^{2-} durch N^{3-}), in welchen der Unterschied der MX_{cis}-/MX_{trans}-Abstände größer ist und die demgemäß leicht zu $[(H_2O)X_4M{\equiv}N{\equiv}MX_4(H_2O)]^{3-}$ hydrolysiert werden (hiervon abgeleitete NH_3-Komplexe: $[(NH_3)_4XM{\equiv}N{\equiv}MX(NH_3)_4]^{3+}$ mit vierwertigem M).

Aqua- und verwandte Komplexe von Ru, Os.

Aqua-Komplexe. »Hexaaquaruthenium(IV)«- und »-osmium(IV)-Ionen« $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt. Es sollte sich jedoch ein Hexahydroxo-Komplex $[Os(OH)_6]^{2-}$ des vierwertigen Osmiums gewinnen lassen.

Wässrige $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösungen lassen sich elektrochemisch oder chemisch (z. B. H_2/Pt) in Lösungen des oktaedrischen, rosafarbenen Hexaaquaruthenium(II)-Ions $[Ru(H_2O)_6]_2^+$ (d^6, diamagnetisch) überführen, welches an Luft rasch zum oktaedrischen, gelben Hexaaquaruthenium(III)-Ion $[Ru(H_2O)_6]_3^+$ (d^6, paramagnetisch) oxidiert wird. In Abwesenheit von Sauerstoff erfolgt die Oxidation langsam bereits durch Wasser (H_2-Entwicklung). Ru(II) ist damit in wässeriger Lösung ein stärkeres Reduktionsmittel als das leichtere Homologe Fe(II) (vgl. Potentialdiagramme in Abb. 29.4 und Abb. 29.13). Die Aquaionen lassen sich z. B. als Tosylate oder Perchlorate $[Ru(H_2O)_6]X_n$ ($X^- = TolSO_3^-, ClO_4^-$; $n = 2, 3$) isolieren. Entsprechende »Hexaaquaosmium-Ionen« $[Os(H_2O)_6]^{n+}$ sind unbekannt, doch sollte sich ein »Hexahydroxoosmat(III)« $[Os(OH)_6]^{3-}$ darstellen lassen.

Bei Einwirkung von Liganden mit π-Akzeptoreigenschaften unter mehr oder minder hohem Druck geht $[Ru(H_2O)_6]^{2+}$ in oktaedrische Komplexe $[Ru(H_2O)_5L]^{2+}$ über (die $Ru(H_2O)_5^{2+}$-Gruppe ist ein guter π-Donor). So führt etwa die Einwirkung von Kohlenoxid CO zu $[Ru(H_2O)_5(CO)]^{2+}$

(lineare RuCO-Gruppierung), von Distickstoff N_2 zu $[Ru(H_2O)_5(N_2)]^{2+}$ (lineare RuNN-Gruppierung), von Ethylen C_2H_4 zu $[Ru(H_2O)_5(\eta^2\text{-}C_2H_4)]^{2+}$ (Ligand side-on gebunden) und ferner von Wasserstoff H_2 zu $[Ru(H_2O)_5(\eta^2\text{-}H_2)]^{2+}$ (Ligand side-on gebunden; erster »Dihydrogen-aqua-Komplex«; zu $[Ru(H_2O)_5H]^+$ deprotonierbar).

Als weitere M(II,III)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden seien erwähnt: $[Ru^{II}(OSMe_2)_6]^{2+}$, $[Ru^{III}(ox)_3]^{3-}$, $[Ru^{III}(acac)_3]$, $[Ru^{III}{}_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$, $[Os^{II}(SO_3)_3]^{4-}$, $[Os^{III}(SO_3)Cl(NH_3)_4]$. Vgl. hierzu auch die Carboxylato-Komplexe $[M_2(OAc)_4]^{n+}$ mit MM-Bindungen (S. 1984).

Ammin-Komplexe. Ähnlich wie von Fe^{2+} und im Gegensatz zu Fe^{3+} (S. 1963) lassen sich sowohl von Ru^{2+} sowie Ru^{3+} als auch von Os^{2+} sowie Os^{3+} Hexaammoniakate gewinnen. Das orangefarbene, oktaedrische Hexammin-ruthenium(II)-Ion $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ (d^6, diamagnetisch) bildet sich bei der Reduktion einer stark ammoniakalischen, NH_4Cl-haltigen Ruthenium(III)-chlorid-Lösung mit Zinkstaub (isolierbar als Dichlorid). Es wird von Wasser langsam unter Bildung des »Pentaammin-aquaruthenium(II)-Ions« $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ angegriffen, welches seinerseits Ausgangsprodukt für die Gewinnung vieler Komplexe des Typs $[Ru(NH_3)_5L]^{2+}$ ist (die $Ru(NH_3)_5^{2+}$-Gruppe ist ein guter π-Donor). So führt etwa die Einwirkung von Distickstoffoxid N_2O zu $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$ (lineare RuNNO-Gruppierung), von Cyaniden RCN zu $[Ru(NH_3)_5(NCR)]^{2+}$, von Kohlenoxid CO zu $[Ru(NH_3)_5(CO)]^{2+}$ und ferner von Stickstoff zu $[Ru(NH_3)_5(N{\equiv}N)]^{2+}$ und weiter zu $[(NH_3)_5Ru{-}N{\equiv}N{-}Ru(NH_3)_5]^{4+}$. Mit $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ wurde 1965 erstmals ein »Distickstoffkomplex« aufgefunden (vgl. S. 742). Er lässt sich, außer wie erwähnt, auch durch Reduktion von $[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+}$ mit Cr^{2+}, durch thermische Zersetzung von $[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$ sowie durch Einwirkung von NO auf eine alkalische $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$-Lösung gewinnen:

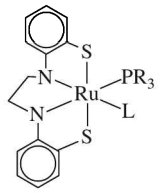
$$[Ru(NH_3)_5(N_2O)]^{2+} + 2\,Cr^{2+} + 2\,H^+ \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + 2\,Cr^{3+} + H_2O,$$

$$[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+} \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + \frac{1}{2}\,N_2,$$

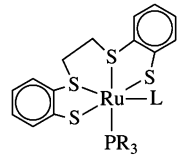
$$[Ru(NH_3)_6]^{3+} + NO + OH^- \longrightarrow [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + 2\,H_2O.$$

$[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ lässt sich leicht zum farblosen Hexaamminruthenium(III)-Ion $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ (d^5, paramagnetisch) oxidieren (vgl. Potentialdiagramm, Abb. 29.13), das ähnlich wie $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ unter NH_3/L-Austausch in Komplexe des Typs $[Ru(NH_3)_5L]^{3+}$ übergeführt werden kann (die $Ru(NH_3)_5^{3+}$-Gruppe ist ein guter π-Akzeptor). So entsteht etwa mit Wasser (sehr langsam) $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, mit Azid N_3^- $[Ru(NH_3)_5(N_3)]^{2+}$, mit Cyaniden RCN $[Ru(NH_3)_5(NCR)]^{3+}$ und mit Stickstoffmonoxid NO in saurer Lösung $[Ru(NH_3)_5(NO)]^{2+}$ (ganz allgemein bildet Ru gerne NO-Kompexe, z. B. zu $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$ homologes $[Ru(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, ferner $[RuCl_5(NO)]^{2-}$, $[RuCl(NH_3)_4(NO)]^{2+}$). Setzt man eine ammoniakalische Ru(III)-Lösung mehrere Tage der Luft aus, so bildet sich eine rote Lösung, aus welcher der Komplex $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4\,H_2O$ (»Ruthenium Rot«) auskristallisiert werden kann. Er enthält das Kation $[(NH_3)_5Ru^{III}{-}O{-}Ru^{IV}(NH_3)_4{-}O{-}Ru^{III}(NH_3)_5]^{6+}$ mit linearer RuORuORu-Gruppierung, das sich mit Ce^{4+} zum Kation $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]^{7+}$ oxidieren lässt und als empfindlicher »Indikator für Oxidationsmittel« Verwendung findet.

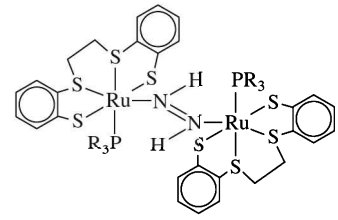
Auch aromatische Amine werden von Ru^{2+} bzw. Ru^{3+} komplex gebunden. So kennt man etwa Komplexe mit Pyridin wie $[Ru(py)_6]^{2+}$ und mit 2,2′-Bipyridyl wie $[Ru(bipy)_3]^{2+}$. Der Komplex $[Ru(bipy)_3]^{2+}$, der sich zu $[Ru^0(bipy)_3]$ reduzieren lässt (Elektronen möglicherweise in Lücken der dichtest-gepackten $Ru(bipy)_3$-Kugeln) und zu $[Ru^{III}(bipy)_3]^{3+}$ oxidiert werden kann, vermag im photochemisch angeregten Zustand, in welchem ein Elektron von Ru^{2+} auf den Liganden bipy übertragen vorliegt, seine Energie an andere Moleküle (z. B. $[Ni(CN)_4]^{2-}$) abzugeben bzw. andere Ionen zu reduzieren (z. B. $[Co(NH_3)_5py]^{3+}$) oder zu oxidieren (z. B. Eu^{2+}). Es wird untersucht, ob entsprechende Derivate möglicherweise Wasser zu H_2 reduzieren und damit Sonnenenergie in Wasserstoff umwandeln können.



(a) $[Ru^{II}\{„N_2S_2“\}(PR_3)L]$



(b) $[Ru^{II}\{„S_4“\}(PR_3)L]$



(c) $[\{Ru^{II}\{„S_4“\}(PR_3)\}_2(N_2H_2)]$

Abb. 29.16

Das farblose Hexaamminosmium(III)-Ion $[Os(NH_3)_6]^{3+}$ (d^5, paramagnetisch) bildet sich etwa durch Reduktion von $[OsCl_6]^{2-}$ in wässerigem Ammoniak mit Zinkstaub und setzt sich mit Donoren L unter NH_3/L-Substitution zu $[Os(NH_3)_5L]^{3+}$ um (L z. B. H_2O, Cl^-, Br^-, I^-, H_2). Es lässt sich zum Hexaamminosmium(II)-Ion $[Os(NH_3)_6]^{2+}$ (d^6, diamagnetisch) reduzieren, von dem sich ebenfalls Substitutionsprodukte wie die Stickstoffkomplexe $[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ und *cis*-$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+}$ ableiten.

Ruthenium- und Osmiumsulfide, -selenide, -telluride haben die Zusammensetzung MY_2 und weisen wie Pyrit eine verzerrte »NaCl-Struktur« mit M^{2+}- und Y_2^{2-}-Ionen auf. Sie sind aus den Elementen als dunkle, halbleitende, diamagnetische Feststoffe zugänglich.

Ähnlich wie von zwei- und dreiwertigem Eisen sind auch von zwei- und dreiwertigem Ruthenium und Osmium eine Reihe von Sulfido-Komplexen bekannt. Der aus $[RuCl_2(NCMe)_4]$ und $Li_2\{N_2S_2\}$ in Anwesenheit von $PiPr_3$ gewinnbare Komplex (Abb. 29.16a) tauscht unter Normalbedingungen reversibel Acetonitril (L = MeCN) gegen molekularen Stickstoff aus (jeweils lineare RuNCMe-, RuNN-Gruppierung). Der aus $[RuCl_2(OSMe_2)_4]$ und $Li_2\{S_4\}$ in Anwesenheit von $P(C_6H_{11})_3$ gebildete Komplex (Abb. 29.16b) fängt andererseits intermediär durch Ansäuern von $[O_2C{-}N{=}N{-}CO_2]^{2-}$ (K^+-Salz) erzeugbares Diimin (S. 779) unter Bildung des Komplexes (Abb. 29.16c) ab (es lässt sich auch ein entsprechender Eisenkomplex mit PR_3 synthetisieren). Interessanterweise vermag (Abb. 29.16c) in CH_2Cl_2 bei Einwirkung von Deuterium seinen stickstoffgebundenen Wasserstoff leicht gegen das schwerere Isotop austauschen.

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Bisher kennt man keine »Ruthenium«- und »Osmiumnitride« M_nN bzw. »Nitridoruthenate« und »-osmate« MN_m^{p-}, wohl aber Nitridokomplexe, die neben Nitridoliganden noch andere anorganische Reste enthalten, z. B. $[O_3Os^{VII}{\equiv}N]^-$, $[Hal_5M^{VI}{\equiv}N]^{2-}$, $[Hal_4M^{VI}{\equiv}N]^-$ (vgl. S. 2101). Ferner existieren der Azidokomplex $[Ru(N_3)_6]^{3-}$ (S. 1977) sowie binäre Verbindungen mit Stickstoffhomologen, z. B.: M_2P, RuP, MAsY (Y = S, Se, Te), MSbS. Die Ruthenium- und Osmiumboride (z. B. Ru_7B_3, $Ru_{14}B_8$, RuB, Ru_2B_3, MB_2) sowie -carbide und -silicide (z. B. RuC, OsC, Ru_2Si, Ru_4Si_3, RuSi, Ru_2Si) sind weit weniger eingehend untersucht als die des Eisens. Bezüglich der Ru- und Os-Verbindungen mit stickstoff- oder kohlenstoffhaltigen Resten vgl. Ammin-Komplexe bzw. Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums (S. 1978, 1985).

2.2.5 Ruthenium- und Osmiumkomplexe

Die Elemente Ruthenium und Osmium zeichnen sich durch eine besonders große Vielfalt an Oxidationsstufen aus, die sie bei Koordination mit geeigneten Liganden in Komplexen erreichen können (Oxidationsstufenspannweite −II bis +VIII mit Elektronenkonfigurationen d^{10} bis d^0; Oxidationsstufenvielfalt findet man unter den Übergangselementen zudem bei Mn, Tc, Re (VII. Nebengruppe) und – weniger ausgeprägt – bei Cr, Mo, W (VI. Nebengruppe)). Hierbei sind

Komplexe beider Elemente in hohen und niedrigen Oxidationsstufen (> IV und < II) nicht sehr zahlreich. Zur Stabilisierung der betreffenden Wertigkeiten bedarf es kleiner π-Donorliganden wie F^-, O^{2-} und N^{3-} in ersteren und starker π-Akzeptorliganden wie NO^+, PR_3, CO, CN^-, CNR in letzteren Fällen. Eine reichhaltige Komplexchemie beobachtet man insbesondere für Ru und Os in mittleren Oxidationsstufen (II bis IV), wobei Komplexe sowohl ohne als auch mit Metallcluster-Zentren existieren, wie nachfolgend nun erläutert sei (bezüglich der π-Komplexe vgl. S. 2174).

Anwendungen haben Ru- und Os-Verbindungen bisher nur vereinzelt gefunden. Erwähnt sei die Verwendung von Oxokomplexen insbesondere des Osmiums in hohen Oxidationsstufen als Oxidationskatalysator (S. 1978), ferner einige katalytische Prozesse mit Ammin- und -Phosphorkomplexen von Ru(II) (hierzu sind etwa Studien zur Photochemie und -physik von $[M(bipy)_3]^{2+}$ und verwandten Systemen mit dem Ziel zu zählen, Katalysatoren für die sonnenlichtenergetische Freisetzung von Wasserstoff aus Wasser aufzufinden; vgl. S. 1980).

Klassische Komplexe wurden in den vorstehenden Unterkapiteln bereits besprochen (vgl. Hydrido-, Cyano-, Oxo-, Aqua-, Amminkomplexe usw.). Folgendes sei hierzu noch nachgetragen:

Metall(VIII,VII)-Komplexe (d^0, d^1) beschränken sich, wie oben angedeutet, auf einige Fluoro-, Oxo- und Nitridokomplexe, z. B. $[M^{VIII}O_4]$ (tetraedrisch, MO-Doppelbindungen), $[Os^{VIII}O_3N]^-$ (tetraedrisch; MN-Dreifachbindung), $[Os^{VIII}O_4F_2]^{2-}$ (oktaedrisch; *cis*-ständige F-Atome), $Os^{VII}F_7$ (pentagonal-bipyramidal), $[M^{VII}O_4]^-$ (tetraedrisch), $Os^{VII}OF_5$ (oktaedrisch). Die M(VIII)-Komplexe sind diamagnetisch, die M(VII)-Komplexe paramagnetisch (ein ungepaartes Elektron).

Metall(VI)-Komplexe (d^2). Sechswertiges Ru und Os bilden paramagnetische tetraedrische und regulär-oktaedrische Komplexe (RuO_4^{2-}, MF_6; zwei ungepaarte Elektronen) sowie diamagnetische tetragonalverzerrt-oktaedrische Komplexe ($[MO_2X_4]^{2-}$, $[MNX_5]^{2-}$ mit MO-Doppel- bzw. MN-Dreifachbindungen), ferner einen trigonal-bipyramidalen Rutheniumkomplex ($[RuO_3(OH)_2]^{2-}$ mit *trans*-ständigen OH-Gruppen, nur in Salzen) sowie quadratisch-pyramidale Komplexe ($[MOX_4]$, $[MNX_4]^-$ mit MO-Doppel- bzw. MN-Dreifachbindungen).

Als charakteristische Strukturmerkmale enthalten die diamagnetischen »Ruthenyl(VI)-Komplexe« $[RuO_2X_4]^{2-}$ (nicht sehr zahlreich; X^- z. B. Cl^-, $\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}$) und »Osmyl(VI)-Komplexe« $[OsO_2X_4]^{2-}$ (zahlreich; X^- z. B. Cl^-, Br^-, CN^-, OH^-, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$, NO_2^-, en) linear gebaute Ruthenyl- bzw. Osmyl-Dikationen MO_2^{2+}, die entsprechend der Formulierung O=M=O kurze, für Doppelbindungen sprechende MO-Abstände aufweisen (z. B. 1.75 Å In $K_2OsO_4Cl_4$ und 1.77 Å in $K_2OsO_2(OH)_4$; zum Vergleich: 1.72 Å in OsO_4) und von vier weiter entfernten X-Liganden so umgeben werden, dass eine gestauchte oktaedrische M-Koordination resultiert. Analog koordiniert ist Re(V) in den mit $[OsO_2X_4]^{2-}$ isoelektronischen Komplexen $[ReO_2X_4]^{3-}$ (X^- z. B. Hal^-, CN^-, NH_3, en, py, PR_3). Auch einige andere Nebengruppenelemente enthalten Kationen MO_2^{n+} mit doppelt gebundenen, aber *cis*-ständig orientierten O-Atomen, nämlich fünfwertiges Vanadium in »Vanadyl-Komplexen« wie $[VO_2(H_2O)_4]^+$ sowie sechswertiges Chrom und Molybdän in »Chromyl«- und »Molybdänyl-Komplexen« wie CrO_2X_2 (X = Halogen, Oxosäureanion), $[MoO_2(H_2O)_4]^{2+}$.

Der aufgefundene Diamagnetismus der Komplexe erklärt sich hierbei wie folgt: Die Streckung oder Stauchung eines Ligandenoktaeders führt gemäß dem auf S. 1600 Besprochenen zu einer energetischen Aufspaltung der im regulär-oktaedrischen Ligandenfeld entarteten d_{xy}-, d_{xz}- sowie d_{yz}-Orbitale einerseits und $d_{x^2-y^2}$- sowie d_{z^2}-Orbitale andererseits in energieärmere und -reichere Orbitale (vgl. Abb. 29.17a, b, c). Wegen des nicht ausreichenden Energieabstandes des d_{xy}-Orbitals von den entarteten d_{xz}-/d_{yz}-Orbitalen bei Vorliegen eines gestaucht-oktaedrischen Ligandenfelds müssten diese von den beiden d-Elektronen der Ru(VI)- bzw. Os(VI)-Zentren wie bei regulär-oktaedrischen Ligandenfeldern einzeln mit je einem ungepaarten Elektron besetzt werden (Abb. 29.17b, c). Tatsächlich führt die π-Wechselwirkung der p_x-

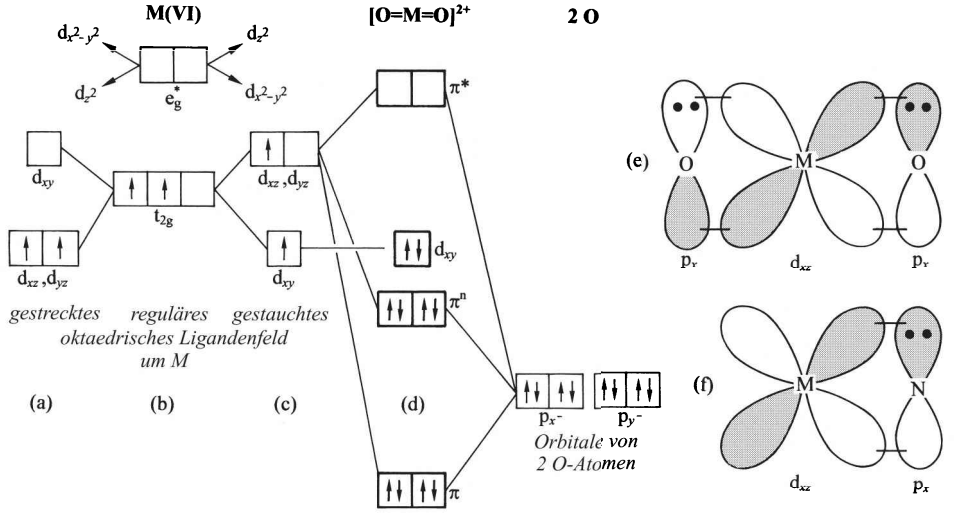


Abb. 29.17 Bindung in MO_2^{2+}- und MN^{3+}-haltigen Komplexen (M = Ru, Os). (a, b, c, d): Ausschnitt des MO-Schemas für $[MO_2X_4]^{2-}$ (*z*-Achse gleich OMO-Achse; vgl. Abb. 20.32, 20.33). (e, f): π-Bindungen der MO_2- und MN-Gruppe in $[MO_2X_4]^{2-}$, $[MNX_5]^{2-}$, $[MNX_4]^-$ (entsprechende Wechselwirkungen von p_y mit d_{yz} führen zu einer weiteren π-Bindung; z-Achse = OMO- bzw. MN-Achse).

und p_y-Orbitale beider an M(VI) geknüpften O-Atome mit den energiereichen d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale von M(VI) zu einer so beachtlichen Anhebung der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale, dass nunmehr das eine Elektron aus letzteren Orbitalen unter Spinpaarung in das energieärmere d_{xy}-Orbital wandert (Abb. 29.17d). Insgesamt führt die betreffende Wechselwirkung zu jeweils zwei bindenden π, nichtbindenden π_n- und antibindenden π^*-MOs, von denen die π- und π_n-MOs entsprechend dem Vorliegen von zwei $d_\pi p_\pi$-Dreizentren-Vierelektronenbindungen vollständig mit Elektronen besetzt sind (Abb. 29.17d, e). Gemäß dem MO-Schema enthält somit das Kation MO_2^{2+} zwei π-Bindungen: O=M=O. Entsprechende Überlegungen gelten für Komplexe des Typus $[MNX_5]^{2-}$ (oktaedrisch) und $[MNX_4]^-$ (quadratisch-pyramidal) und erklären den Diamagnetismus sowie die Dreifachbindung der Komplexe (vgl. Abb. 29.17f; MN-Abstände z. B. 1.614/1.604 Å in $K_2[OsNCl_5]$/$(Ph_4As)[OsNCl_4]$). Auf die vergleichsweise schwache Bindung des *trans* zu N stehenden Liganden X in $[MNX_5]^{2-}$ (»statischer *trans*-Effekt«) wurde bereits hingewiesen (S. 1626).

Metall(V)-Komplexe (d^3) sind in Lösung wenig stabil und werden nur selten angetroffen, z. B. MF_6^- (oktaedrisch; paramagnetisch mit drei ungepaarten Elektronen; μ_{mag} um 3.2 BM.

Metall(IV)-Komplexe (d^4) spielen insbesondere beim Osmium eine größere Rolle. Sie besitzen meist oktaedrische bzw. verzerrt-oktaedrische Strukturen (z. B. $[MX_6]^{2-}$ bzw. $[M_2OX_{10}]^{4-}$, $[M_2NX_{10}]^{5-}$ mit X z. B. Halogen). Die paramagnetischen Hexahalogenometallat(IV)-Ionen $[MX_6^{2-}]$ (low-spin[11]; zwei ungepaarte Elektronen) weisen andererseits ein ungewöhnliches magnetisches Verhalten auf. Ihre magnetischen Momente verringern sich mit abnehmender Temperatur sehr stark. Die Ursache sind Spin-Bahn-Kopplungen, die für Elemente innerhalb einer

[11] Die Tendenz zur Bildung von low-spin-Komplexen wächst mit zunehmender Ordnungszahl eines Elements einer Nebengruppe (vgl. S. 1596), weil in gleicher Richtung die Kernladung und die d-Orbitalausdehnung der Elemente zunimmt (stärkere Anziehung der Liganden führt zu stärkerem Ligandenfeld; größerer Aufenthaltsraum der Elektronen führt zu geringerer interelektronischer Abstoßung nach Spinpaarung). – Die low-spin-Konfiguration von M(IV) (d^4) mit gestaucht-oktaedrischem Ligandenfeld lautet gemäß Abb. 29.17c: $d_{xy}^2 d_{xz}^1 d_{yz}^1$. Die Wechselwirkung von zwei d_{xz}- bzw. d_{yz}-Orbitalen (jedes M(IV) steuert ein d_{xz}- und ein d_{yz} bei) mit dem p_x- bzw. p_y-Orbital vom Sauerstoff führt wieder zu jeweils zwei π-, π^n- und π^*-MOs (vgl. Abb. 29.17d), wobei die π- und π^n-MOs paarweise mit 4 (ungepaarte Elektronen von M(IV)) +4 (p_x- und p_y-Elektronen von O) = 8 Elektronen besetzt werden (die elektronenbesetzten d_{xy}-AOs der beiden Metallzentren gehen gemäß Abb. 29.17 keine Wechselwirkungen mit den Sauerstofforbitalen ein).

Nebengruppe allgemein mit wachsender Ordnungszahl zunehmen und bei low-spin-d^4-Ionen besonders stark sind (vgl. S. 1664). Die entgegengesetzte Kopplung der etwa gleich großen Gesamtspin- mit den Gesamtbahnmomenten führt in letzteren Fällen zu einem Verschwinden des nach außen wirksamen Paramagnetismus bei sehr tiefen Temperaturen. Mit der bei der Temperaturerhöhung erfolgenden Entkopplung beider Momente wächst das magnetische Moment an und erreicht schließlich bei erhöhten Temperaturen (im Falle von Ru(IV) früher als im Falle von Os(IV)) den für zwei ungepaarte Elektronen zu erwartenden Wert von rund 3.6 BM, der sich aus dem spin-only-Wert (2.83 BM) und einem bestimmten Bahnmomentbeitrag zusammensetzt (gefunden bei Raumtemperatur für Ru(IV)-/Os(IV)-Komplexe: $\mu_{mag} = 2.9/1.5$ BM; für d^4-Cr^{2+}/d^4-Mn^{3+} ca. 3.6 BM; vgl. S. 1665).

Anders als die besprochenen paramagnetischen Komplexe $[MX_6]^{2-}$ verhalten sich die Komplexe $[X_5M{=}O{=}MX_5]^{4-}$ und $[X_5M{=}N{=}MX_5]^{5-}$ (lineare MOM- bzw. MNM-Gruppierungen, vgl. S. 1980) diamagnetisch, ein Sachverhalt, der sich ähnlich wie im Falle von $[MO_2X_4]^{2-}$-Komplexen durch die Ausbildung von π-Bindungen zwischen M(IV) und Sauerstoff erklärt (vgl. Abb. 29.17 sowie Anm.[11]) und der dem Phänomen des Superaustauschs zugerechnet wird.

Metall(III,II)-Komplexe enthalten fast ausschließlich oktaedrisch koordinierte low-spin-Zentren und sind im Falle von M(III) paramagnetisch mit einem Elektron, im Falle von M(II) diamagnetisch. Für Beispiele vgl. u. a. bei Halogen-, Cyano- und Sauerstoffverbindungen, oben.

Niedrigwertige M-Komplexe. Als Beispiel für Komplexe von Ruthenium und Osmium mit Wertigkeiten kleiner zwei seien genannt Kohlenoxid-Komplexe (z. B. $[M^{-II}(CO)_4]$, $[M^0(CO)_5]$), Stickoxid-Komplexe (Os- und insbesondere Ru bilden mehr NO-Komplexe als alle anderen Übergangsmetalle, z. B. $[M^{-II}(NO)_2(PR_3)_2]$, $[M^{-I}(NO)(depe)_2]$, $[M^0Cl(NO)(PR_3)_2]$), Bipyridyl-Komplexe (z. B. $M(bipy)_3^{-/0/+}$), Phosphan-Komplexe (z. B. $[M^0(PF_3)_5]$, $[M^0\{P(OMe)_3\}_5]$), Organyl-Komplexe (s. unten). Näheres vgl. Kap. XXXII.

Nichtklassische Komplexe (»Metallcluster«; vgl. S. 2081). Von ein- bis dreiwertigem Ruthenium und Osmium kennt man eine Reihe von Komplexen mit Diruthenium- und Diosmium-Clustern M_2^{m+}, deren Stabilitäten in Richtung $Ru_2^{5+} > Ru_2^{4+} > Ru_2^{6+}$ bzw. $Os_2^{6+} > Os_2^{5+} > Os_2^{4+}$ abnehmen (Ru_2^{2+} tritt selten, Os_2^{2+} nicht auf) und die gemäß folgender Zusammenstellung Einfach- bis Dreifachbindungen enthalten (vgl. hierzu S. 1864, 1928, 2018, 2056, s. Tab. 29.5).

Tab. 29.5

Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} (14 e^-)	M_2^{4+} (12 e^-)	M_2^{5+} (11 e^-)	M_2^{6+} (10 e^-)
Elektronenkonfiguration	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*2}$	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*\pi^*)^3$	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$
Bindungsordnung	1.0	2.0	2.5	3.0
Beispiele	$[Ru_2Cl_2(PMe_3)_4]$	$[Ru_2(O_2CR)_4]$	$[Ru_2(O_2CR)_4]^+$	Ru_2R_6
	–	$[Os_2(porph)_2]$	$[Os_2(O_2CR)_4]^+$	$[Os_2X_8]^{2-}$

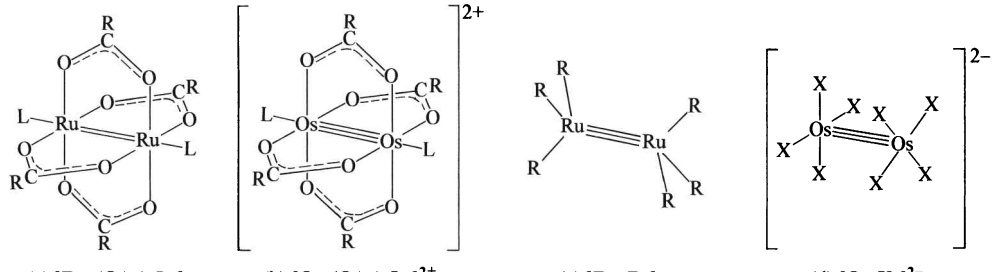
Erwärmt man etwa eine Lösung von $RuCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit AcOH/Ac_2O (Ac = AcylrestRCO mit R z. B. Me, Et, Pr), so bilden sich rot- bis dunkelbraune paramagnetische Verbindungen $Ru_2(OAc)_4Cl$, in welchen $Ru_2(OAc)_4^+$-Ionen (vielfach ekliptisch, aber auch gestaffelt) mit Ru_2^{5+}-Clustern (Bindungsordnung BO = 2.5; RuRu-Abstände 2.24–2.30 Å; drei ungepaarte Elektronen) über gemeinsame Chlorid-Ionen zu Ketten verknüpft sind ($\hat{=}$ (Abb. 29.18a) mit 2.5fach Bindung und positiver Ladung, $L = \frac{1}{2}Cl^-$; die Cl^--Ionen lassen sich durch andere schwach gebundene Liganden L wie THF ersetzen). Die Reduktion der Cluster $[Ru_2(OAc)_4]^+$ führt zu ligandenstabilisierten paramagnetischen Komplexen $[Ru_2(OAc)_4]$ (Abb. 29.18a) mit Ru_2^{4+}-Clustern (BO = 2.0; zwei ungepaarte Elektronen). Dass sich hierbei die RuRu-Abstände nur wenig ändern; lässt sich damit erklären, dass im Zuge der Reduktion von $Ru_2(OAc)_4^+$ ein δ^*-Elektron eingebaut wird. Eine Oxidation von $[Ru_2(OAc)_4]^+$ zu $[Ru_2(OAc)_4]^{2+}$ gelingt nicht.

Man kennt jedoch ligandenstabilisierte paramagnetische, purpurfarbene bis dunkelblaue Os-Komplexe des Typus $[Os_2(OAc)_4]^{2+}$ (Abb. 29.18b) mit Os_2^{6+}-Clustern (BO = 3; Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\pi^{*2}$ bei OsOs-Abständen von 2.35–2.47 Å und Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}$ bei OsOs-Abständen von 2.27–2.31). Die Komplexe lassen sich durch Umsetzung von $[OsCl_6]^{2-}$ mit AcOH/Ac_2O gewinnen und zu ligandenstabilisierten paramagnetischen Komplexen $[Os_2(OAc)_4]^+$ mit Os_2^{5+}-Clustern (BO = 2.5) reduzieren. Von Ru (nicht aber Os) existieren darüber hinaus gestaffelt konformierte, dunkelblaue Cluster des Typus Ru_2R_6 (Abb. 29.18c) (R z. B. CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3; BO = 3, RuRu-Abstände 2.31 Å; s. unten), von Os (nicht aber Ru) gestaffelt konformierte, grüne bis dunkelgrüne, diamagnetische Cluster des Typus $[Os_2X_8]^{2-}$ (Abb. 29.18d) (X = Halogen; BO = 3; OsOs-Abstände um 2.20 Å). Letztere bilden sich u. a. aus $Os_2(OAc)_4^{2+}$ und gasförmigem HX (X = Cl, Br, I). Schließlich liegen auch einigen mehrkernigen Ru- und Os-Komplexen mit kanten- oder flächenverknüpften ML_6-Baueinheiten (z. B. $[Ru_2Cl_9]^{3-}$) M_2-Cluster zugrunde. Vgl. hierzu Ruthenium- und Osmiumcarbonyle (S. 2108).

Ru_2^{2+}-Cluster (BO = 1.0) liegen Komplexen wie $[Ru_2Cl_2(PMe_3)_4]$ (Ligandenanordnung wie in Abb. 29.18c mit tetraedrischem Ru) und $[Ru_2(OAc)_2(CO)_6]$ (Ligandenanordnung wie in Abb. 29.18a; 2 OAc und 2 L durch 6 CO ersetzt; oktaedrisches Ru) zugrunde. Letztere Verbindung bildet sich aus $Ru_3(CO)_{12}$ in siedenden Carbonsäuren unter CO-Druck (50 bar) und stellt einen Katalysator z. B. für die »Isomerisierung von Alkenen« dar. Von Ruthenium und Osmium existieren darüber hinaus Komplexe mit größeren Metallclusterzentren (vgl. hierzu bei Pd, Pt; S. 2056).

2.2.6 Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums

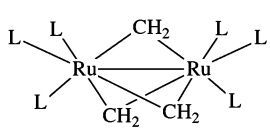
Ruthenium- und Osmiumorganyle. Homoleptische Organyle RuR_n und OsR_n mit acht-, sieben-, sechs- und fünfwertigem Ruthenium und Osmium (n = 8,7,6,5) sind unbekannt. Es existieren aber sowohl Ruthenium- als auch Osmiumtetraorganyle MR_4 mit tetraedrischem Bau. Beispielsweise bilden sich »Tetracyclohexylruthenium« und »-osmium« MCy_4 durch Reaktion von $K[RuCl_5(THF)]$ bzw. $[Os(\mu\text{-}OAc)_4Cl_2]$ mit CyMgCl. Erhältlich sind auch Tetraorganyle MAr_4 mit Arylgruppen wie Phenyl, *o*-Tolyl, Mesityl. Die bereits erwähnten dunkelblauen, luftstabilen Rutheniumtriorganyle RuR_3 (R = CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3; gewinnbar aus $Ru_2(OAc)_4Cl_2$ + 6 RMgCl) weisen dimeren Bau auf (vgl. Abb. 29.18c). »Osmiumtriorganyle« OsR_3 sind bisher unbekannt, doch existieren heteroleptische Organylverbindungen des dreiwertigen Osmiums wie etwa $[OsR_2(OAc)]$, oder $[OsR_2[\eta^3\text{-}C_3H_5)]_2$ (R = CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3). Als homoleptische Ruthenium- und Osmiumdiorganyle MR_2 sind die Verbindungen MCp_2 (»Ruthenocen«, »Osmocen«) und deren Derivate zugänglich (η^5-gebundene C_5H_5-Reste; Näheres S. 2189), doch keine Dialkyle oder Diaryle. Es existieren jedoch eine große Zahl donorstabilisierter, oktaedrisch gebauter heteroleptischer Ru(II)- und Os(II)-organyle des Typs $[MR_2(D)_4]$ und $[MXR(D)_4]$ (X = H, Hal usw.), z. B.: *cis*-$[MMe_2(CO)_4]$, *cis*-$[MMe_2(PMe_3)_4]$, *cis*-$[MMe_2(diphos)_2]$, *trans*-$[MMe_2(PPh_3)_4]$, *cis*-$[MClMe(PMe_3)_4]$, *cis*-



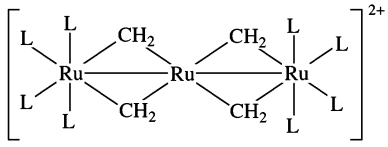
(a) $]Ru_2(OAc)_4L_2]$ (b) $[Os_2(OAc)_4L_2]^{2+}$ (c) $]Ru_2R_6]$ (d) $[Os_2X_8]^{2-}$

Abb. 29.18

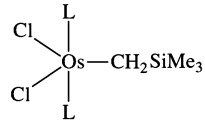
$[MHMe(CO)_4]$, *cis*-$[MHR(PMe_3)_4]$ mit R = Me, CH_2tBu, CH_2SiMe_3, CH_2Ph, Ph. Von Interesse sind in diesem Zusammenhang auch die Verbindungen (Abb. 29.19e) mit Ru(III) sowie (Abb. 29.19f) mit Ru(II)/Ru(IV) (orange bis dunkelrot), die sich u. a. bei der Einwirkung von $MgMe_2$ auf $[Ru_3O(OAc)_6(H_2O)_3]^+$ in Anwesenheit von PMe_3 bilden und kurze, für Einfachbindungen sprechende RuRu-Abstände aufweisen (2.650/2.637 Å), ferner die Verbindung (Abb. 29.19g) mit Os(III). Des weiteren existieren heteroleptische Komplexe, in welchen Kohlenstoffreste doppelt oder dreifach an geeignete Ruthenium- bzw. Osmiumfragmene L_nM gebunden sind, z. B.: $[Cp^*(ClCH_2)(NO)Ru{\equiv}CH_2]^+$, $[(PPh_3)_2(NO)ClIOs{=}CF_2]^+$, $[(PPh_3)_2Cl_3Os{\equiv}CMe]$ (die Gruppen CH_2 in Ethylen/CH in Acetylen bzw. Aromaten/C in Arinen können durch 16-/15-/14-Elektronenübergangsmetallfragmente $[L_nM]$ ersetzt werden).



(e) $[Ru_2(CH_2)_3(PMe_3)_6]$



(e) $[Ru_3(CH_2)_4(PMe_3)_8]^{2+}$



(g) $[OsCl_2(CH_2SiMe_3)(PMe_3)_2]$

Abb. 29.19

Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit RuC- und OsC-Bindungen sind $[M^I(CN)_5]^{4-}$, $[M^I(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]^+$, $[M^0(CO)_5]$, $[M^0(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)]$, $[M^{-II}(CO)_4]^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Organylruthenium- und -osmiumoxide sowie Derivate. In Anwesenheit von Oxo-, Imido-, oder Nitridoliganden lassen sich auch organische Verbindungen mit höheren Oxidationsstufen von Ruthenium und Osmium stabilisieren (vgl. entsprechende Technetium- und Rheniumverbindungen, S. 1930). Als Beispiele für M^{II}-Verbindungen seien genannt: $[R_4M{=}O]$ (quadratisch-pyramidal; R = Me, Et, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3), *cis-cis-trans*-$[Me_2(py)_2OsO_2]$ (oktaedrisch mit linearer O=Os=O-Gruppe), $[R_4M{\equiv}N]^-$ (quadratisch-pyramidal; R = Me, CH_2Ph, CH_2CMe_3, CH_2SiMe_3), $[Me_4Os{=}NMe]$ (quadratisch-pyramidal), $[(Me_3SiCH_2)_3Os{\equiv}N]$ (tetraedrisch), $[Me_2(PMe_2Ph)Os(NAr)_2]$ (trigonal-bipyramidal mit Me und PMe_2Ph in axialer Stellung, Ar = 2,6-$C_6H_3iPr_2$).

Literatur zu Kapitel XXIX

Das Eisen

[1] **Das Element Eisen**

D. Nicholls: »Iron«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 979–1051; Compr. Coord. Chem. I/II: »Iron« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Iron«, Syst.-Nr. **59**; Gmelin-Durrer: »Metallurgy of Iron«; Ullmann: »Iron Compounds«, **A14** (1989) 461–610; »Ferroalloys«, **A10** (1987) 305–307; »Steel«, **A25** (1994). Vgl. auch [2], [3], [4].

[2] **Die Verbindungen des Eisens**

R. Colton, J. H. Canterford: »Iron« in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley 1969, S. 271–326; A. Ludi: »Berliner Blau«, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 123–127; K. S. Murray: »Binuclear Oxo-bridged Iron(III) Complexes«, Coord. Chem. Rev. **12** (1974) 1–35; B. Krebs, G. Henkel: »Übergangsmetallthiolate – Von molekularen Fragmenten sulfidischer Festkörper zu Modellen aktiver Zentren in Biomolekülen«, Angew. Chem. **103** (1991) 785–804; Int. Ed. **30** (1991) 769; P. Zanello: »Electrochemistry of Metal-Sulfur Clusters: Stereochemical Consequences of Thermodynamically Characterized Redox Changes. Part I. Homometal Clusters. Part II. Heterometal Clusters«, Coord.

Chem. Rev. **83** (1988) 190–275, **87** (1988) 1–54; P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering: »Thermisch und optisch schaltbare Eisen(II)-Komplexe«, Angew. Chem. **106** (1994) 2109–2141; Int. Ed. **33** (1994) 2024; J. A. Olabe: »Redox Reactivity of Coordinated Ligands in Pentacyano(L)Ferrate Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 61–127; J.-P. Jolivet, C. Chanéac, E. Tronc: »Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks«, Chem. Commun. (2004) 481–487.

[3] **Eisen in der Biosphäre**

Bücher. H. Sigel (Hrsg.): »Iron in Model and Natural Compounds«, Dekker, New York 1978; J. Chatt, L. M. da Pina, R. L. Richards: »New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation«, Acad. Press, London 1980; vgl. auch Chem. Rev. **78** (1978) 589–652; J. R. Postgate: »The Fundamentals of Nitrogen Fixation«, Cambridge University Press 1982; A. Müller, W. E. Newton (Hrsg.): »Nitogen Fixation – The Chemical-Biochemical-Genetic Interface«, Plenum Press, New York 1983; R. J. Gallon, A. E. Chaplin: »An Introduction to Nitrogen Fixation«, Cassell Education Limited, London 1987; Ullmann: »Nitrogen Fixation«, **A17** (1991) 471–484. – Reviews. H. Rüdiger: »Die biologische Fioxierung von Stickstoff«, Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 59–64; H. Vahrenkamp: »Metalle in Lebensprozessen«, Chemie in unserer Zeit **7** (1973) 97–103; D. O. Hall, R. Cammack, K. K. Rao: »Chemie und Biologie der Eisen-Schwefel-Proteine«, Chemie in unserer Zeit **11** (1977) 165–173; A. V. Xavier, J. J. Moura, I. Moura: »Novel Structures in Iron Sulfur Proteins«, Struct. Bond. **43** (1981) 187–213; B. A. Averill: »Fe–S and Mo–Fe–S Clusters as Models for the Active Site of Nitrogenase«, Struct. Bond. **53** (1983) 59–104; R. H. Holm: »Metal Clusters in Biology: Quest for a Synthetic Representation of the Catalytic Site of Nitrogenase«, Chem. Soc. Rev. **10** (1981) 455–490; J. Erfkamp, A. Müller: »Die Stickstofffixierung – Aktuelle chemische und biologische Aspekte«, Chemie in unserer Zeit **24** (1990) 267–278; R. R. Eady: »The Mo-, V-, and Fe-Based Nitrogenase Systems of Azobacter«, Adv. Inorg. Chem. **36** (1991) 77–102; Mehrere Autoren: »Iron-Sulfur Proteins«, Adv. Inorg. Chem. **38** (1992) 1–470 sowie **47** (1999) 1–498; D. C. Rees, M. K. Chan, J. Kim: »Structure and Function of Nitrogenase«, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 89–119; A. Müller, E. Krahn: »Zur Bildung des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase in der Natur und im Reagensglas – ein Zusammenspiel von Genetik und Chemie«, Angew. Chem. **107** (1995) 1172–1179; Int. Ed. **34** (1995) 1071; Mehrere Autoren: »Nitrogen Fixation in Solution«, Coord. Chem. Rev. **144** (1995) 69–146; I. Dance: »Understanding structures and reactivity of new fundamental inorganic molecules: metal sulfides, metallocarbohedranes, and nitrogenase«, Chem. Commun. (1998) 523–530; D. Sellmann, J. Otz, N. Blum, F. W. Heinemann: »On the Formation of Nitrogenase FeMo cofactors and competive catalysts: chemical principles, structural blue-prints and the relevance of iron complexes for N_2 fixation«, Coord. Chem. Rev. **190–192** (1999); S. M. Malissak: »The Chemistry of the Synthetic Fe–Mo–S Clusters and Their Relevance to the Structure and Function of the Fe–Mo–S Cluster in Nitrogenase«, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 599–662; Ch. M. Kozak, P. Mountford: »Distickstoffaktivierung und -funktionalisierung durch Metallkomplexe: ein Durchbruch«, Angew. Chem. **116** (2004) 1206–1209; Int. Ed. **43** (2004) 1186; D. M. Kurtz, Jr.: »Microbial Detoxification of Superoxide: The None-Heme Iron Reductive Paradigm for Combating Oxidative Stress«, Acc. Chem. Res. **37** (2004) 902–908; F. Barrière: »Modeling of the molybdenum center in the nitrogenase FeMo-cofactor«, Coord. Chem. Rev. **236** (2003) 71–89.

[4] **Organische Verbindungen des Eisens**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Iron« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Organoiron Compounds«, Syst.-Nr. **59**; Houben-Weyl: »Organoiron Compounds« **13/9** (1984/86); P. J. Verganini, G. J. Kubas: »Synthesis, Structure and Properties of Some Organometallic Sulfur Cluster Compounds«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 261–282.

Das Ruthenium und Osmium

[5] **Die Elemente Ruthenium und Osmium**

S. E. Livingstone: »The Platinium Metals«, »Ruthenium«, »Osmium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1189–1209, 1209–1233; Compr. Cord. Chem. I/II: »Ruthenium«, »Osmium« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Ruthenium«, Syst.-Nr. **63**; »Osmium«, Syst.-Nr. **66**; W. P. Griffith: »The Chemistry of the Rarer Platinum Metals: Os, Ru, Ir, Rh«, Wiley, New York 1968. Vgl. Geschichtliches auf S. 1970, [6].

[6] **Verbindungen des Rutheniums und Osmiums**

P. A. Lay, W. D. Harman: »Recent Advances in Osmium Chemistry«, Adv. Inorg. Chem. **37** (1991) 219–380; Ch.-M. Che., V. W.-W. Yam: »High-Valent Complexes of Ruthenium and Osmium«, Adv. Inorg. Chem. **39** (1992) 233–325; F. Bottomley: »Nitrosyl Complexes of Ruthenium«, Coord. Chem.

Rev. **26** (1978) 7–32; P.J. Dyson: »Chemistry of Ruthenium-Carbide Clusters $Ru_5C(CO)_{15}$ and $Ru_6C(CO)_{17}$«, Adv. Organomet. Chem. **43** (1998) 44–124; G. Lavigne: »Effect of Halides and Related Ligands on Reactions of Carbonylruthenium Complexes (Ru^0–Ru^{II})«, Eur. J. Inorg. Chem. (1999) 917–930; E. Baranoff, J.-P. Collin, L. Flamigni, J.-P. Sauvage: »From Ru(II) to Ir(III): 15 years of triads based on bis-terpyridine complexes«, Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 147–155; H. Hofmeier, U. S. Schubert: »Recent developments in the Supramolecular chemistry of terpyridine-metal complexes«, Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 373–399; E. A. Medlycott, G. S. Hanan: »Designing tridentate Ligands for Ru(II)complexes with prolonged room temperature luminescence Lifetimes«, Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 133–142; G. Malliares et al.: »Solid-state electroluminescent devices based on transition metal complexes«, Chem. Commun. (2003) 2392–2399.

[7] **Organische Verbindungen des Rutheniums und Osmiums**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Ruthenium«, »Osmium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Ruthenium«, »Osmium«, **13/9** (1984/86); A. J. Deeming: »Triosmium Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 1–96; B. M. Trost, M. U. Frederiksen, M. T. Rudd: »Ruthenium-katalysierte Reaktionen – eine Schatzkiste für atomökonomische Umwandlungen«, Angew. Chem. **117** (2005) 6788–6825; Int. Ed. **44** (2005) 6630.

Kapitel XXX

Die Cobaltgruppe

Die Cobaltgruppe (9. Gruppe bzw. 2. Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems; vgl. S. 1538) umfasst die Elemente Cobalt (Co), Rhodium (Rh), Iridium (Ir) und Meitnerium (Mt); Eka-Iridium, Element 109. Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Co), auf S. 2006 (Rh,Ir) und im Kap. XXXVII (Mt) behandelt. Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle Co, Rh und Ir mit $2.4 \cdot 10^{-3}$ bzw. $5 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1 \cdot 10^{-7}$ Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund $10^4 : 5 : 1$).

1 Das Cobalt

Geschichtliches. Das Metall Cobalt wurde zum ersten Mal 1735 von dem schwedischen Chemiker Georg Brand dargestellt und als neues Element erkannt. Cobalt und Nickel verdanken ihre Namen den bösen Erdgeistern Kobold und Nickel, die man dafür verantwortlich machte, dass die zugehörigen Erze (z. B. CoAs, NiAs), die ein schönes, vielversprechendes Aussehen besaßen, beim Rösten einen üblen, Knoblauch-ähnlichen Geruch entwickelten (Arsengehalt) und dass sich aus den Rückständen in den damaligen Zeiten kein wertvolles Metall – etwa Kupfer – gewinnen ließ.

Physiologisches. Cobalt ist ein essentielles Spurenelement für den Menschen, der ca. 0.03 mg pro kg enthält (Tagesbedarf ca. 0.1 µg). Es wird hauptsächlich zur Bildung von Vitamin B_{12} benötigt (vgl. S. 2003), das seinerseits an der Erneuerung roter Blutkörperchen beteiligt ist. Wiederkäuer in Regionen mit Co-armen Böden werden von Mangelkrankheiten wie der Hinsch-Krankheit befallen (Gegenmaßnahme: Gabe von Co(II)-Salzen). Kleine Dosen von Co-Verbindungen sind für den Menschen nur wenig giftig, größere Dosen (25–30 mg pro Tag) führen zu Haut- und Lungenerkrankungen, Magenbeschwerden, Leber-, Herz-, Nierenschäden, Krebsgeschwüren.

1.1 Das Element Cobalt

Vorkommen

Cobalt findet sich gediegen (legiert mit Eisen) in »Eisenmeteoriten« (zu ca. 0.6 %) sowie im »Erdkern« (zu ca. 1 %) und kommt in der »Lithosphäre« gebunden in Form von Cobalterzen sowie cobalthaltigen Erzen vor. Ferner spielt es in der »Biosphäre« eine bedeutende Rolle (s. Physiologisches). Der größte Teil der Weltproduktion an Cobalt wird aus den in Katanga (Zaire) vorkommenden Kupfererzen und aus dem in Ontario (Kanada) gefundenen kupferhaltigen Magnetkies (Pyrrhotin) $Fe_{1-x}S$ (S. 1773) gewonnen. Die bekanntesten Cobalterze sind der »Speiscobalt« (»Smaltit«) $CoAs_{2-3}$, der »Cobaltglanz« (»Cobaltit«) CoAsS und der »Cobaltkies« (»Linneit«) Co_3S_4. Sie finden sich u. a. in geringeren Mengen im sächsichen Erzgebirge. Ganz allgemein kommt das Cobalt in der Natur als Begleiter des Nickels vor (es ist etwa dreimal weniger häufig als dieses, S. 83).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Cobalt besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{59}_{27}Co$, das für NMR-Untersuchungen dient. Die künstlich hergestellten Nuklide $^{56}_{27}Co$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 77$ Tage), $^{57}_{27}Co$ (Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 270$ Tage), $^{58}_{27}Co$ (β^+-Strahler, Elektroneneinfang; $\tau_{½} = 71.3$ Tage) und $^{60}_{27}Co$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 5.26$ Jahre) werden als Tracer und bis auf $^{56}_{27}Co$ auch in der Medizin genutzt.

Darstellung

Zur technischen Darstellung von Cobalt werden die Nickel-Cobalt-Kupfer-Erze in der beim Nickel (S. 2024) geschilderten Weise aufgearbeitet, wobei man einen Rohstein (»Speise«) erhält, der das Nickel, Cobalt und Kupfer in Form von Sulfiden und Arseniden enthält. Dieses Rohmaterial wird dann mit Soda und Salpeter abgeröstet, wobei Schwefel und Arsen teils entweichen, teils zusammen mit den Oxiden von Kupfer, Nickel und Cobalt als Sulfat und Arsenat im Röstgut zurückbleiben. Sulfat und Arsenat lassen sich mit Wasser auslaugen. Die beim Auslaugen ungelöst bleibenden Metalloxide werden in heißer Salzsäure oder Schwefelsäure gelöst und mit Kalkmilch und Chlorkalk fraktionierend gefällt. Hierbei resultiert schließlich Cobalt(II,III)-oxid CO_3O_4, das mit Koks oder aluminothermisch zu metallischem Cobalt reduziert wird.

Physikalische Eigenschaften

Cobalt ist ein stahlgraues, glänzendes, ferromagnetisches (Curie-Temperatur 1150 °C) bei 1495 °C schmelzendes und bei 3100 °C siedendes, hartes Metall (härter als Fe) der Dichte 8.89 g cm^{-3} (α-Co: hexagonal-dichteste, β-Co: kubisch-dichteste Metallpackung; der Übergang $\alpha \rightleftharpoons \beta$ erfolgt – langsam – bei 450 °C). Durch Thermolyse von $[Co_2(CO)_8]$ in Toluol und Gegenwart von viel Phosphorsäureestern $PO(OR)_3$ oder durch Reduktion von Co-Salzen in Lösung und Gegenwart von Alkylphosphanen erhält man nanokristallines ε-Co, das weniger dicht ist als α-und β-Co, strukturelle Verwandtschaft mit β-Mn aufweist und bei ca. 500 °C in β-Co übergeht. Bezüglich weiterer Eigenschaften vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Cobalt ist oxidationsbeständiger als Eisen und unterscheidet sich in seiner Reaktionsfähigkeit weniger deutlich von den schwereren Homologen als dieses. Wie Nickel wird es von feuchter Luft nicht, von nichtoxidierenden Säuren nur langsam, von verdünnter Salpetersäure leicht angegriffen, während es von konzentrierter Salpetersäure analog Eisen und Nickel passiviert wird. In der Hitze setzt es sich mit Sauerstoff (Bildung von CO_3O_4, bei 900 °C von COO), mit Halogenen, Schwefel, Phosphor, Arsen, Kohlenstoff, Bor, aber nicht mit Wasserstoff oder Stickstoff um.

Verwendung, Legierungen

Ein Teil des Cobalts (Weltjahresproduktion: einige Kilotonnen) wird zu Verbindungen verarbeitet. So dient es in Form von »Smalte« (gepulvertes Kalium-cobaltsilicat) zur Blaufärbung farbloser Glasflüsse (→ »Cobaltblau«, »Cobaltglas«) oder zur Entfärbung eisenhaltiger und deshalb gelber Glasflüsse in der Keramik- und Glasindustrie. Einige Verbindungen des Cobalts wirken als Katalysatoren für die Oxosynthese (z. B. Hydroformylierung) oder für Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen. Einen weiteren Teil von Cobalt nutzt man als Legierungsbestandteil, z. B. zur Herstellung korrosionsbeständiger Legierungen oder von Legierungen für Permanentmagnete (z. B. Al-und Ni-haltiges »Alnico« sowie Y/Co-und La/Co-Legierungen). Eine Legierung von 50–60 % Co, 30–40 % Cr und 8–20 % W (»Stellit«) wird zur Herstellung von Meißelspitzen benutzt, da sie wie der Schnelldrehstahl (s. d.) ihre Härte bis über 600 °C beibehält, eine entsprechende Legierung mit 65 % Co und 25 % Cr (»Vitallium«) zur Herstellung von Endprothesen. Ein Sinterwerkstoff aus Wolframcarbid WC und 10 % Co dient als »Wiedia« (hart wie

Diamant) zur Herstellung von Schneidwerkzeugen und anstelle von Diamanten für Gesteinbohrer. Das Nuklid $^{60}_{27}Co$ wird als Quelle für γ-Strahlen in der Medizin genutzt.

Cobalt in Verbindungen

In seinen Verbindungen tritt Cobalt hauptsächlich mit den Oxidationsstufen +II und +III auf (z. B. $CoCl_2$, CoF_3, CoO, Co_2O_3; Co^{2+} ist das einzige häufiger vorkommende d^7-Ion). Darüber hinaus sind aber auch Verbindungen von Cobalt der Oxidationsstufen −I, 0, +I, +IV und +V bekannt (z. B. $[Co(CO)_4]^-$, $[Co_2(CO_8)]$, $[Co(NCMe)_5]^+$, $[CoF_6]^{2-}$, $[CoO_4]^{3-}$). Im Gegensatz zum homologen Rhodium und Iridium und zum linken Periodennachbarn Eisen tritt Cobalt in keiner Verbindung mit der Oxidationsstufe +VI auf (die maximale Oxidationsstufe des rechten Periodennachbarn Nickel beträgt +IV).

Die zweiwertige Stufe ist in wässriger Lösungwesentlich beständiger als die dreiwertige, wie sich aus nachfolgenden Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Cobalts für pH = 0 und 14 ergibt (Entsprechendes gilt für den Periodennachbarn Ni (S. 2026), nicht aber für den Periodennachbarn Fe (S. 1947)) (s. Abb. 30.1).

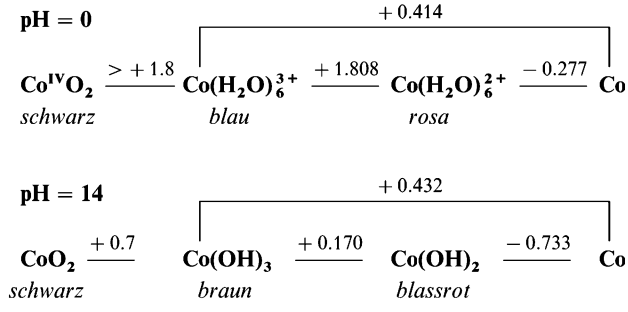


Abb. 30.1

Hiernach lassen sich Co^{3+}-Salze mit dem low-spin-Ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ nur durch starke Oxidationsmittel (Ozon, elektrochemisch) aus Co^{2+}-Salzen mit den high-spin Ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ darstellen und oxidieren Wasser in saurer Lösung unter Übergang in Co^{2+}-Salze zu O_2 (E° für $H_2O/O_2 = +1.229$ V). Wie im Falle des Redoxsystems Fe(III)/Fe(II) verschiebt sich das Potential auch für das Redoxsystem Co(III)/Co(II) beim Übergang von pH = 0 zu pH = 14 auffallend zu weniger positiven Werten wegen der geringen Löslichkeit der dreiwertigen Stufe im alkalischen Milieu, sodass frisch mit NaOH gefälltes blassrosa $Co(OH)_2$ an der Luft analog $Fe(OH)_2$ zu braunem CoO(OH) oxidiert wird (E° für $O_2/OH^- = +0.401$ V). Viele Komplexpartner wie Ammoniak, mehrzähnige Liganden oder Liganden mit π-Akzeptorcharakter stabilisieren die dreiwertige low-spin-Stufe zusätzlich, sodass etwa die – aus entsprechenden CO^{2+} -Komplexen durch Oxidation leicht gewinnbaren – Ammoniak- und Cyanokomplexe von CO^{3+} weniger oxidierend und in Wasser beständig sind (E° für $[Co(ox)_3]^{3-/4-} = +0.57$ V; für $[Co(edta)]^{1-/2-} = +0.37$ V; für $[Co(bipy)_3]^{3+/2+} = +0.31$ V; für $[Co(en)_3]^{3+/2+} = +0.18$ V; für $[Co(NH_3)_6]^{3+/2+} = +0.058$ V; für $[Co(CN)_6]^{3-}/[Co(CN)_5]^{3-} = -0.83$ V; jeweils pH = 0).

Das Cobalt(II) betätigt in seinen Verbindungen hauptsächlich die Koordinationszahlen vier bis sechs (z. B. tetraedrisch in $[CoCl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in [Co(Phthalocyanin)], quadratisch-pyramidal in $[Co(CN)_5]^{3-}$, trigonal-bipyramidal in $[CoBr(N_4)]^+$ mit $N_4 = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$, oktaedrisch in $[Co(H_2O)_6]^{2+}$), selten die Koordinationszahlen zwei, drei und acht (linear in $[Co(NR_2)_2)]$, trigonal-planar in $[Co(NR_2)_2(PR_3)]$ mit R jeweils $SiMe_3$, dodekaedrisch in $[Co(NO_3)_4]^{2-}$). Cobalt(III) ist insbesondere sechs-zählig (oktaedrisch in $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ und unzähligen anderen Komplexen), selten vier-zählig (z. B. tetraedrisch in $[CoW_{12}O_{40}]^{5-}$. Cobalt(−I) existiert mit der Zähligkeit vier (tetraedrisch in $[Co(CO)_4]^-$, $[Co(CO)_3(NO)]$), Cobalt(0) mit

vier und sechs (tetraedrisch in $[Co(PMe_3)_4]$, oktaedrisch in $[Co_2(CO)_8]$), Cobalt(I) mit fünf bis sechs (tetraedrisch in $[Co(CN)_3(CO)]^{2-}$, trigonal-bipyramidal in $[Co(CNMe)_5]^+$, oktaedrisch in $[Co(bipy)_3]^+$), Cobalt(IV) mit sechs (oktaedrisch in $[CoF_6]^{2-}$, Cobalt(V) mit vier (tetraedrisch in CoO_4^{3-}). Die 4-fach koordinierten Co(−I)-, 5-fach koordinierten Co(I)-und 6-fach koordinierten Co(III)-Komplexe haben Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Cobaltionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Cobaltgruppe S. 1545f und S. 2036.

1.2 Verbindungen des Cobalts

1.2.1 Cobalt(II)- und Cobalt(III)-Verbindungen (d^7, d^6)

Wasserstoffverbindungen

Cobalt[1] bildet, ähnlich wie eine Reihe benachbarter Metalle (Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pt, Ag, Au) unter Normalbedingungen keine binäre Wasserstoffverbindung (»Wasserstofflücke«), vermag aber Hydrierungen zu katalysieren. Auch existieren – wie bei den benachbarten Metallen – Donoraddukte einiger Hydride, nämlich des Mono-, Di- und Trihydrids CoH, CoH_2 und CoH_3 (vgl.S. 2067).

So lässt sich von Cobalt – wie im Falle von Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt (vgl.S. 2067) mit Mg_2CoH_5 ein ternäres Hydrid synthetisieren, welches analog der Eisenverbindung Mg_2FeH_6 (S. 1948; K_2PtCl_6-Struktur) aufgebaut ist. Statt der FeH_6^{4-}-Oktaeder sind allerdings tetragonale CoH_5^{4-}-Pyramiden (Co(I) mit low-spin d^8-Konfiguration in der Pyramidenbasis) in die kubisch-einfache Mg^{2+}-Ionenpackung eingelagert (Co kommt in CoH_5^{4-}-Edelgaskonfiguration zu; anders als von den Elementen Fe, Rh und Ir ließ sich von Co bisher kein ternäres Hydrid mit MH_6-Baueinheiten synthetisieren).

Gemäß der Formulierung $2\,MgH_2 \cdot CoH$ stellt Mg_2CoH_5 ein Hydrid-Addukt des Cobaltmonohydrids dar, von dem darüber hinaus viele Addukte mit neutralen Donoren existieren, z. B. Phosphan-Addukte $[CoH(PR_3)_4]$ (R u. a. F, Alkyl, Aryl, OR; verzerrtes CoP_4-Tetraeder mit Co im Tetraederzentrum und H fluktuierend über den Tetraederflächen). $CoH(PR_3)_4$ lässt sich zu Kationen $[CoH_2(PR_3)_4]^+$ protonieren, in welchen die beiden H-Atome in Abhängigkeit vom Phosphan und vom Gegenion teils η^1 als H^- teils η^2 als H_2-Molekül gebunden vorliegen (vgl.S. 2067). Beispiele für Addukte des Cobaltdihydrids und -trihydrids sind: $[CoH_2(PPh_3)_2]$, $[CoH_3(PR_3)_3]$ (R = Et, Ph, O*i*Pr).

Bezüglich des Boran-Addukts $Co(BH_4)_2 = CoH_2 \cdot 2\,BH_3$ vgl. S. 1248, bezüglich des Carbonyl-Addukts $CoH(CO)_4$ S. 2137.

Halogen-und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 2074). Cobalt bildet die binären Halogenide CoX_2 (X = F, Cl, Br, I) und CoF_3 (vgl. Tab. 30.1). Die Trihalogenide CoX_3 (X = Cl, Br, I) existieren nicht, da dreiwertiges Cobalt

[1] Man zählt Verbindungen mit ein-, null-und minus-einwertigem Cobalt (d^8-, d^9-, d^{10}-Elektronenkonfiguration) zu den niedrigwertigen Cobaltverbindungen (vgl. Kap. XXXVII. Da Co unter den Metallen der ersten Übergangsperiode noch vergleichsweise leicht einwertige Komplexverbindungen bildet (z. B. durch Reduktion von Co(II)-Verbindungen; noch leichter entstehen Cu(I)-Verbindungen), werden die betreffenden Komplexe (z. B. $[(R_3P)_3CoCl]$, $[(R_3P)_4CoH]$, $[(R_3P)_4CoMe]$, $[(R_3P)_2(CO)_2CoCl]$, $[(R_3P)_3(N_2)CoH]$, $[(R_3P)_5Co]^+$, $[(RNC)_5Co]^+$) zum Teil zusammen mit den Co(II)-und Co(III)-Verbindungen abgehandelt. Die Zahl der Co(I)-Verbindungen ist – verglichen mit den M(I)-Komplexen der homologen Elemente Rh und Ir im einwertigen Zustand – allerdings eher bescheiden. Verbindungsbeispiele für Null-, minus-ein- und minus-zweiwertige Komplexverbindungen sind etwa die Carbonyle $[Co_2^0(CO)_8]$, $[Co^{-I}(CO)_4]^-$, die Cyanide und Nitrosyle $[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$, $[Co^{-I}(CN)_3(NO)]^{3-}$, die Amine $[Co^0(terpy)_3]^-$ und $[Co^{-I}(terpy)_3]$, die Phosphane $[Co^0(PMe_3)_4]$, $[\{P_3\}Co^0{-}N{\equiv}N{-}Co^0\{P_3\}]$ (P_3 = $MeC(CH_2PPh_2)_3$; d_{NN} = 1.18 Å), $[Co^{-I}(PMe_3)_4]^{-I}$, $[Co^{-II}(N_2)(PMe_3)_4]^{2-}$ sowie $[Co^0_2\{P(OMe)_3\}_8]$, $[Co^0\{P(OiPr)_3\}_4]$ und die organische Verbindung $[Co^0(C_6Me_6)_2]_x$ (vgl. hierzu auch das superreduzierte Carbonylat $[Co(CO)_3]^{3-}$, S. 2130).)

Tab. 30.1 Halogenoide und Oxide von Cobalt[a] (ΔH_f in kJ mol^{-1})

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
Co(I)	–	–[b]	–[b]	–[b]	–
Co(II)	CoF_2, rosa Smp. ~ 1200 °C ΔH_f −692 kJ Rutil-Strukt., KZ 6	$CoCl_2$, blau Smp. 724 °C ΔH_f −313 kJ $CdCl_2$-Strukt., KZ 6	$CoBr_2$, grün Smp. 678 °C ΔH_f −221 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	CoI_2, dunkelblau Smp. 515 °C ΔH_f −89 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	CoO, olivgrün Smp. 1935 °C ΔH_f −238 kJ NaCl-Strukt., KZ 6
Co(>II)	CoF_3, hellbraun Zers. 350 °C ΔH_f −811 kJ VF_3-Schicht, KZ 6	–	–	–	Co_3O_4, schwarz[c] Smp. 895 °C ΔH_f −892 kJ Spinell-Strukt., KZ 6
					Co_2O_3[d], CoO_2[d]

a Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 2000).
b Man kennt von CoX (X = Cl, Br, I) u. a. Phosphan-Komplexe $CoX(PR_3)_3$ tetraedrisch.
c $Co_3O_4 \mathrel{\widehat{=}} Co^{II}Co^{III}{}_2O_4$.
d Nur in unreiner, hydratisierter Form bekannt.

aufgrund seiner hohen Oxidationskraft (vgl. Potentialdiagramm) die Halogenid-Ionen mit Ausnahme von F^- zu elementaren Halogenen zu oxidieren vermag. Auch Monohalogenide CoX sind unbekannt. Es lassen sich aber Donoraddukte von CoX (X = Cl, Br, I), z. B. Phosphankomplexe $[CoX(PR_3)_3]$ (d^8, tetraedrisch, 16-Außenelektronen) gewinnen. Halogenidoxide konnten bisher nicht eindeutig charakterisiert werden.

Darstellung. Blaues Cobaltdichlorid $CoCl_2$ lässt sich aus den Elementen und durch Entwässerung von blassrosafarbenem »Hexaaquacobalt(II)-chlorid« $[Co(H_2O)_6]Cl_2$ gewinnen. Die Wasserabspaltung gelingt schon bei 35 °C, und die Farbe einer wässrigen $CoCl_2$-Lösung variiert demgemäß mit steigender Temperatur und Konzentration von Rosa nach Blau.

Schreibt man daher mit einer verdünnten Cobalt(II)-chlorid-Lösung einen Brief, so sind die Schriftzüge bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht zu sehen, während sie bei leichtem Erwärmen schön blau erscheinen (»sympathetische Tinte«, von griech. Sympatheia = Zuneigung, Sympathie). An feuchter Luft färbt sich das wasserfreie blaue Cobalt(II)-Salz infolge Wasseraufnahme wieder rosa. Auf dem gleichen Vorgang beruht der Farbumschlag von blauem Silicagel (»Blaugel«), der anzeigt, dass das Trocknungsvermögen des Silicagels erschöpft ist und das nunmehr rosafarbene Trockenmittel durch Erhitzen (Wasserabgabe unter Rückkehr der blauen Farbe) wieder regeneriert werden muss.

Rosafarbenes CoF_2 bildet sich bei der Fluoridierung von $CoCl_2$ mit HF und grünes $CoBr_2$ sowie blauschwarzes CoI_2 ebenso wie braunes CoF_3 durch direkte Vereinigung der Elemente (in letzterem Falle muss auf 300–400 °C erhitzt werden). Die Hydrate der Dihalogenide lassen sich besonders bequem durch Reaktion von Cobalt, Cobaltoxid bzw. Cobaltcarbonat mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren gewinnen (aus den Lösungen kristallisieren die Hexahydrate).

Eigenschaften. Einige Kenndaten und die Strukturen der Cobalthalogenide gibt Tab. 30.1 wieder. Die Wasserlöslichkeit von CoF_2 ist schlecht, die der übrigen Halogenide gut. Das Trifluorid CoF_3, eines der wenigen einfachen Co(III)-Salze, stellt ein starkes Oxidationsmittel dar und wird demgemäß von Wasser augenblicklich unter O_2-Entwicklung zu Co(II) reduziert (vgl. hierzu die Nichtexistenz von $CoCl_3$, $CoBr_3$ und CoI_3, oben). Es dient in der organischen Chemie als Fluorierungsmittel.

Während vom Co(III)-halogenid CoF_3 außer einem paramagnetischen, oktaedrischen high-spin-Fluorokomplex $[CoF_6]^{3-}$ (μ_{mag} ca. 5.8 BM) nur noch wenige Komplexe bekannt sind (z. B. diamagnetisches low-spin-$[CoF_3(H_2O)_3]$), bilden die Co(II)-halogenide eine große Zahl von Donoraddukten (vgl. S. 2001). So entstehen aus $CoCl_2$ mit Chloriden tetraedrisch gebaute, blaue Chlorokomplexe $[CoCl_4]^{2-}$. Neutrale Donatoren D bilden tetraedrische Addukte $CoCl_2 \cdot 2\,D$, die sich in Anwesenheit von D leicht zu – ihrerseits chemisch umwandelbaren – Addukten $CoCl \cdot 3\,D$ von Cobaltmonochlorid CoCl reduzieren lassen (z. B. $[CoCl(PR_3)_3]$, $[CoH(PR_3)_4]$, $[CoMe(PR_3)_4]$, $[CoCl(CO)_2(PR_3)_2]$, $[CoH(N_2)(PR_3)_3]$, $[Co(PR_3)_5]^+$, $[Co(CNR)_5]^+$). Ammoniak schließlich addiert sich leicht zum Hexaammoniakat $CoCl_2 \cdot 6\,NH_3 = [Co(NH_3)_6]^{2+}2\,Cl^-$ (d^7, oktaedrisch), das leicht zu $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (d^6) oxidiert werden kann (s. unten).

Cyanide (S. 2084). Versetzt man eine Cobalt(II)-Salzlösung mit der doppelt äquivalenten Menge an Kaliumcyanid, so fällt hydratisiertes Cobaltdicyanid $Co(CN)_2$ aus, das sich zu einer blauen, polymeren Verbindung entwässern lässt. Mit einem Überschuss von KCN bildet sich eine grüne Lösung des paramagnetischen, hydratisierten Ions Pentacyanocobaltat(II) $[Co(CN)_5]^{3-}$, aus der das rotviolette Komplexsalz $K_6[Co^{II}_2(CN)_{10}]$ ausfällt (vgl. hierzu auch S. 1995; ein dem gelben Blutlaugensalz $K_4[Fe(CN)_6]$ entsprechendes Cyanid $K_4[Co(CN)_6]$ existiert nicht). Das Kaliumsalz enthält wie das Bariumsalz $Ba_3[Co_2(CN)_{10}] \cdot 13\,H_2O$ das zweikernige, diamagnetische Metallclusterion Decacyanodicobaltat(II) $[Co_2(CN)_{10}]^{6-} = [(CN)_5CoCo(CN)_5]^{6-}$ (oktaedrische Koordination (Abb. 30.2b) des Cobalts; D_{4d}-Symmetrie). Die CoCo-Bindung ist nicht sehr stark (CoCo-Abstand 2.794 Å im Ba-Salz) und fehlt im gelben Komplexsalz $[NEt_2iPr_2]_3[Co(CN)_5]$ vollständig (quadratisch-pyramidale Koordination (Abb. 30.2a) des Cobalts; C_{4v}-Symmetrie; low-spin, ein ungepaartes Elektron). $[Ph_3PNPPh_3]_2[Co(CN)_4] \cdot DMF$ enthält das CN^--ärmere quadratisch-planar gebaute, paramagnetische Tetracyanocobalt(II) $[Co(CN)_4]^{2-}$ (low-spin, ein ungepaartes Elektron; Dimethylformamid ist nur schwach an Co^{2+} gebunden). Die gebildete grüne Lösung von $[Co(CN)_5]^{3-}$ vermag Wasserstoff, Sauerstoff, Ethylen und viele andere kleinere Moleküle unter Oxidation des Cobalts(II) zu Cobalt(III) zu addieren:

$$2\,[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + H_2 \longrightarrow 2\,[Co^{III}(CN)_5H]^{3-},$$

$$2\,[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + O_2 \longrightarrow [(NC)_5Co^{III}{-}O{-}O{-}Co^{III}(CN)_5]^{6-},$$

$$2\,[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + C_2H_4 \longrightarrow [(NC)_5Co^{III}{-}CH_2{-}CH_2{-}Co^{III}(CN)_5]^{6-}.$$

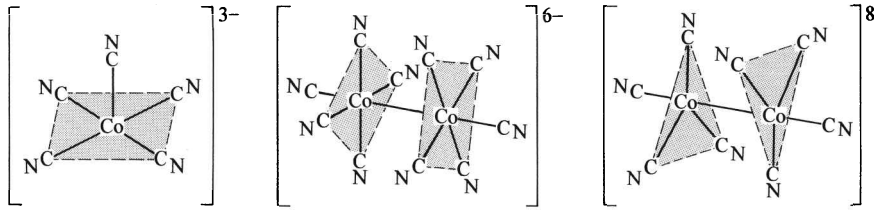
KCN-haltige $[Co(CN)_5]^{3-}$-Lösungen gehen bei Luftabschluss unter Wasserstoffentwicklung und an der Luft ohne eine solche in die mit dem roten Blutlaugensalz $K_3[Fe(CN)_6]$ isomorphe, extrem stabile, hellgelbe Verbindung $K_3[Co(CN)_6]$, die das gelbe diamagnetische Ion Hexacyanocobaltat(III) $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ (oktaedrisch, O_h-Symmetrie) enthält, über:

$$[Co_2(CN)_{10}]^{6-} + 2\,CN^- + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,[Co(CN)_6]^{3-} + H_2,$$

$$[Co_2(CN)_{10}]^{6-} + 2\,CN^- + 2\,H^+ + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,[Co(CN)_6]^{3-} + H_2O.$$

(letztere Reaktion verläuft über das oben wiedergegebene peroxogruppenhaltige Ion $[(NC)_5Co{-}O{-}O{-}Co(CN)_5]^{6-}$). Die Stabilitätsverhältnisse liegen also im Falle der Cyanocobaltate gerade umgekehrt (Co^{III}-Komplexe beständiger als Co^{II}-Komplexe) wie bei den entsprechenden Cyanoferraten (Fe^{II}-Komplexe beständiger als Fe^{III}-Komplexe), was durch die unterschiedliche Elektronenkonfiguration (Fe^{2+} und Co^{3+}: gerade, Fe^{3+} und Co^{2+}: ungerade Elektronenzahlen) bedingt wird (S. 1573).

Die Reduktion von $K_3[Co(CN)_6]$ mit Kalium in flüssigem Ammoniak führt zum luftempfindlichen, braunvioletten Komplex $K_8[Co^0_2(CN)_8]$, welcher das Ion Octacyanodicobaltat(0) $[Co_2(CN)_8]^{8-}$ (trigonal-bipyramidale Koordination (Abb. 30.2c) des Cobalts; D_{3d}-Symmetrie) aufweist. Das Ion Pentacyanocobaltat(I) $[Co(CN)_5]^{4-}$, in welchem dem Co^I ein Elektronenoktadezett zukommt, ist als Zwischenprodukt der elektronischen Reduktion von $[Co(CN)_5]^{3-}$ beobachtbar. Es wird von Wasser zu $[CoH(CN)_5]^{3-}$ protoniert.



(a) $[Co(CN)_5]^{3-}$ (b) $[Co_2(CN)_{10}]^{6-}$ (c) $[Co_2(CN)_8]^{8-}$

Abb. 30.2

Azide (S. 2087). Neutrale Cobaltazide zählen zu den höchstexplosiven Verbindungen und wurden aus diesem Grunde bisher noch nicht charakterisiert. Mit Tetraazidocobalt(II) $[Co(N_3)_4]^{2-}$ und Hexazidocobalt(III) $[Co(N_3)_6]^{3-}$ ließen sich aber den Cyanokomplexen $[Co(CN)_4]^{2-}$ und $[Co(CN)_6]^{3-}$ (s. oben) entsprechende Pseudohalogenkomplexe des Cobalts synthetisieren. Ein weiteres komplexes Azid $[Co_3(N_3)_8]^{2-}$ Cs^+-Salz besitzt einen polymeren Bau (enthält endständig und α,α- sowie α,γ-brückenständig gebundenes Azid).

Chalkogenverbindungen

Cobalt bildet gemäß Tab. 30.1 die »Oxide« CoO, $Co_3O_4 \mathrel{\widehat{=}} CoO \cdot Co_2O_3$, Co_2O_3 (nicht rein erhältlich) und CoO_2 (Existenz der nicht rein erhältlichen Verbindung noch unsicher), ferner die »Hydroxide« $Co(OH)_2$, $Co(OH)_3$ und CoO(OH). Sie wirken wie die entsprechenden Sauerstoffverbindungen des Eisens basisch und nur hinsichtlich starker Basen auch sauer (Bildung von »Cobaltsalzen« und »Cobaltaten«). Auch existieren »Sulfide«, »Selenide« und »Telluride« der Zusammensetzung CoY, CoY_2 sowie Co_3S_4.

Cobaltoxide (vgl. Tab. 30.1 sowie S. 2088). Darstellung, Eigenschaften. Beim starken Erwärmen von Cobalt(II)-hydroxid, -nitrat oder -carbonat sowie beim kräftigen Erhitzen von Cobalt in Luft auf 1100 °C entsteht Cobaltmonoxid CoO (»Cobalt(II)-oxid«; unterhalb 16 °C antiferromagnetisch) als olivgrünes, in trockenem Zustande beständiges Pulver. In feuchtem Zustande oxidiert es sich leicht zu braunem CoO(OH) (s. unten), beim Erhitzen mit Sauerstoff auf 400–500 °C zu schwarzem Tricobalttetraoxid Co_3O_4 (»Cobalt(II,III)-oxid«).

Letztere Verbindung vermag noch weiteren Sauerstoff aufzunehmen, wobei das in reiner Form unbekannte, auch durch sanftes Erhitzen von Cobalt(II)-nitrat ($2\,Co(NO)_{32}$) $\longrightarrow$ $Co_2O_3 + 4\,NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$ als braunschwarzes Pulver gewinnbare Dicobaltrioxid Co_2O_3 (»Cobalt(III)-oxid«) entsteht. Es geht bei stärkerem Glühen in das schwarze Oxid Co_3O_4 und schließlich oberhalb 900 °C in das olivfarbene Oxid CoO über. Bezüglich Cobaltdioxid CoO vgl. S. 2088).

Strukturen. Cobalt(II)-oxid CoO (d^7-Elektronenkonfiguration) kristallisiert wie FeO (S. 1954) mit »NaCl-Struktur«; auch weist es wie FeO meist einen geringen Co-Unterschuß auf. Cobalt(II,III)-oxid Co_3O_4 kommt anders als Fe_3O_4 (inverse Spinell-Struktur) eine »normale Spinell-Struktur« zu, da die Oktaederplatz-Stabilisierungsenergie des vorliegenden low-spin-Co(III) vergleichsweise hoch ist (vgl. hierzu Anm.[12] auf Seite 1606), sodass Co^{3+} anstelle der Al^{3+}-Ionen auf oktaedrische, Co^{2+} anstelle der Mg^{2+}-Ionen auf tetraedrische Plätze des gewöhnlichen Spinells $MgAl_2O_4$ (S. 1358) tritt.

Cobalthydroxide. Darstellung. Beim Versetzen einer Co(II)-Salzlösung mit Alkalilauge bei 0 °C entsteht Cobaltdihydroxid $Co(OH)_2$ (»Cobalt(II)-hydroxid«) zuerst als unbeständiger blauer Niederschlag, der beim Erwärmen in eine beständigere blaßrote Form übergeht ($L_{Co(OH)_2} = 2.5 \cdot 10^{-6}$). Letztere oxidiert sich bei Luftzutritt langsam zu braunem »Cobalt(III)-oxid-Hydrat« $Co_2O_3 \cdot x\,H_2O$ (vgl. $Fe(OH)_2$-Oxidation). Schneller erfolgt die Oxidation bei Zugabe von starken Oxidationsmitteln wie ClO^-, Cl_2, Br_2, H_2O_2, wobei sie teilweise bis zu schwar-

zem »Cobalt(IV)-oxid-Hydrat« $CoO_2 \cdot x\,H_2O$ fortschreitet (S. 2004). Cobalttrihydroxid $Co(OH)_3$ (»Cobalt(III)-hydroxid«) fällt beim Versetzen von Co(III)-Salzlösungen mit Laugen als brauner Niederschlag aus, der sich nur unter besonderen Bedingungen bei 150 °C – ähnlich wie das oben erwähnte Cobalt(III)-oxid-Hydrat – auf dem Wege über Cobalthydroxidoxid CoO(OH) zum Co(III)-oxid Co_2O_3 entwässern lässt, wobei vor der völligen Abgabe des Wassers schon Sauerstoffabspaltung unter Bildung von sauerstoffärmeren Produkten (vielfach Co_3O_4) erfolgt.

Strukturen. Dem Hydroxid $Co(OH)_2$ kommt wie anderen Dihydroxiden $M(OH)_2$ M = Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cd die »Brucit-Struktur« = »CdI_2-Struktur« zu (S. 136, 1446). Auch dem Hydroxid CoO(OH) liegt eine Schichtstruktur zugrunde, und zwar lautet die Folge dichtest-gepackter Oxidionen-Schichten: AABBCCAA..., wobei die Co^{3+}-Ionen alle oktaedrischen Lücken zwischen den Schichtpaaren AB, BC und CA besetzen, während die Protonen zwischen den übereinanderliegenden O-Atomen der Schichtpaare AA, BB, CC asymmetrisch lokalisiert sind (OHO-Abstände 2.47 Å). In entsprechender Weise ist CrO(OH) gebaut.

Eigenschaften. Bezüglich des Redoxverhaltens der Cobalthydroxide $Co(OH)_2/Co(OH)_3$ vgl. das im Zusammenhang mit den Co-Potentialdiagrammen (S. 1991) und das oben bei der Darstellung der Oxide und Hydroxide Besprochene. Beide Hydroxide verhalten sich vorwiegend basisch (vgl. $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$). $Co(OH)_2$ bildet mit Säuren Cobalt(II)-Salze mit dem roten, oktaedrischen »Hexaaquacobalt(II)-Ion« $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (high-spin), welches in geringem Ausmaß mit dem tetraedrischen »Tetraaquacobalt(II)-Ion« $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ (high-spin) im Gleichgewicht steht. Das als Produkt der Umsetzung von $Co(OH)_3$ mit Säuren zu erwartende blaue, oktaedrische »Hexaaquacobalt(III)-Ion« $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ (low-spin), das in wässeriger Lösung teilweise gemäß $[Co(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Co(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$ dissoziiert ist, lässt sich – wie erwähnt – durch elektrolytische oder O_3-Oxidation von $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ gewinnen. Die sauren Eigenschaften der Hydroxide sind weniger ausgeprägt, doch bildet $Co(OH)_2$ in starken Basen tiefblaue »Cobaltate(II)« $[Co(OH)_4]^{2-}$ und $[Co(OH)_6]^{4-}$:

$$Co(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons Co^{2+} + 2\,H_2O, \qquad Co(OH)_3 + 3\,H^+ \rightleftharpoons Co^{3+} + 3\,H_2O;$$

$$Co(OH)_2 + 4\,OH^- \rightleftharpoons [Co(OH)_6]^{4-}, \qquad Co(OH)_3 + 3\,OH^- \rightleftharpoons [Co(OH)_6]^{3-}.$$

Mit O-oder N-haltigen Donoren bilden Co^{2+} und Co^{3+} Komplexe. Während sich das »Hexaaquacobalt(III)-Ion« $[Co(H_2O)_6]^{3+}$. in Wasser unter Sauerstoffentwicklung zum »Hexaaquacobalt(II)-Ion« $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ reduziert, wird das in konzentriertem Ammoniak aus $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ hervorgehende rote, oktaedrische Co(II)-haltige Komplex »Hexaammincobalt(II)-Ion« $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ mit dem stickstoffhaltigen Liganden NH_3 von Sauerstoff umgekehrt zum orangefarbenen, oktaedrischen »Hexaammincobalt(III)-Ion« $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ oxidiert. Hierbei ist $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ thermodynamisch wesentlich instabiler ($K_B = 10^{4.4}$) als der Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ ($K_B = 10^{35.1}$) und hydrolysiert in Wasser in Umkehrung seiner Bildung zu $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ (auch in ammoniakalischer Lösung liegen in gewissem Ausmaß $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$ und $[Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$ vor). Stabilere Komplexe bilden sich erwartungsgemäß mit mehrzähnigen stickstoffhaltigen Liganden wie Ethylendiamin (en), 2,2′-Bipyridyl (bipy), *o*-Phenanthrolin (phen) oder Ethylendiamintetraacetat ($edta^{4-}$), sodass etwa die oktaedrischen Komplexe $[Co(en)_3]^{2+}$, $[Co(bipy)_3]^{2+}$, $[Co(phen)_3]^{2+}$ und $[Co(edta)(H_2O)]^{2-}$ ($edta^{4-}$ hier ausnahmsweise nur 5-zählig) sogar weniger leicht oxidierbar sind als $[Co(NH_3)_6]^{2+}$.

Der Co(III)-haltige Komplex $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ wird erst in stark saurem Milieu, in welchem abhydrolysiertes NH_3 als NH_4^+ gebunden wird, thermodynamisch instabil. Da sich aber oktaedrische Co(III)-Zentren analog oktaedrischen Cr(III)-, Ru(II)-, Ru(III)-, Rh(III)-, Ir(III)- und Pt(IV)-Zentren auffallend substitutionsinert verhalten (vgl. S. 1628), ist $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ auch unter sauren Bedingungen kinetisch vergleichsweise stabil. So verwundert es nicht, dass von Co(III) eine reichhaltige wässrige Komplexchemie bekannt ist und sich etwa amidogruppenhaltige zweikernige Komplexe wie in Abb. 30.3a, b, c oder der Vierkernkomplex in Abb. 30.3d in Wasser synthetisieren lassen (vgl. hierzu auch S. 2000). Demgemäß lässt sich auch im

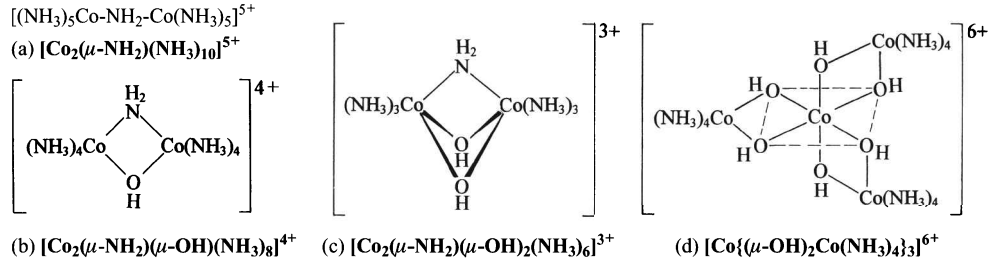


Abb. 30.3

»Pentaamminaquacobalt(III)-Ion« $[Co(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$, das durch Oxidation ammoniakalischer $[Co(H_2O)_6]^{2+}$-Lösungen mit H_2O_2 gewinnbar ist, das H_2O-Molekül durch andere Liganden X^- wie Cl^-, Br^-, SCN^-, N_3^-, NO_2^- unter Bildung stabiler »Acidopentaammincobalt(III)-Ionen« $[CoX(NH_3)_5]^{2+}$ substituieren.

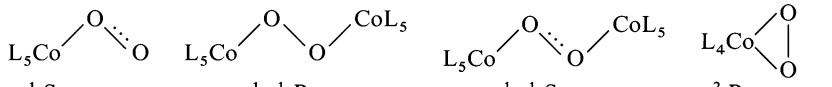
Die Co(III)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden sind thermodynamisch vielfach weniger stabil als analog gebaute Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden (die Affinität von Cr(III) ist für O- und N-Donatoren vergleichbar groß, die von Fe(III) für O-Donatoren größer als für N-Donatoren). Stabiler sind wiederum oktaedrische Komplexe mit mehrzähnigen Liganden wie Acetylacetonat ($acac^-$) oder Oxalat (ox^{2-}): Bildung von dunkelgrünem $[Co(acac)_3]$ bzw. $[Co(ox)_3]^{3-}$. Analoges gilt für Co(II)-Komplexe: Bildung von orangefarbenem $[Co(acac)_2(H_2O)_2]$ mit *trans*-ständigen H_2O-Molekülen, das sich zu $[Co(acac)_2]_4$ entwässern lässt (vgl. $[Ni(acac)_2]_3$, S. 2034).

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Superoxo- (»Hyperoxo-«) und Peroxo-Cobaltkomplexe (vgl. hierzu S. 2093). So erfolgt die Oxidation von $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ mit Sauerstoff auf dem Wege einer reversiblen Addition von O_2 an Co(II) unter Bildung eines (nicht isolierbaren) η^1-Superoxokomplexes mit der Gruppierung in Abb. 30.3e, welcher unter Addition eines weiteren $Co(NH_3)_5$-Komplexions in einen braunen zweikernigen $\eta^1{:}\eta^1$-Peroxokomplex des dreiwertigen Cobalts mit der Gruppierung in Abb. 30.3f übergeht:

$$2\,[Co^{II}(NH_3)_6]^{2+} \underset{\mp NH_3}{\overset{\pm O_2}{\rightleftharpoons}} [(NH_3)_5Co^{III}{-}O{=}O]^{2+} + [Co^{II}(NH_3)_6]^{2+} \xrightarrow[-\,NH_3]{} [(NH_3)_5Co^{III}{-}O{-}O{-}Co^{III}(NH_3)_5]^{4+}$$

(OO-Abstand in letzterem Komplex 1.473 Å; CoOOCo-Diederwinkel 146°). In analoger Weise entsteht aus $[Co^{II}(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ auf dem Wege über den isolierbaren Superoxokomplex $[(NC)_5Co^{III}{-}O{=}O]^{3-}$ OO-Abstand = 1.240 Å; CoOO-Winkel 120°) der Peroxokomplex $[(NC)_5Co^{III}{-}O{-}O{-}Co^{III}(CN)_5]^{6-}$ OO-Abstand = 1.447 Å; CoOOCo-Diederwinkel 180°). Beide Peroxokomplexe lassen sich durch Oxidation in grüne $\eta^1{:}\eta^1$-Superoxokomplexe $[L_5Co^{III}{-}O{=}O{-}Co^{III}L_5]^{5+/5-}$(L = NH_3 bzw. CN^-; OO-Abstand 1.317 bzw. 1.26 Å; CoOOCo-Diederwinkel 180 bzw. 166°) mit der Gruppierung in Abb. 30.3g umwandeln. Bei einigen Co-Komplexen mit geeigneten Liganden erfolgt nur die reversible O_2-Aufnahme unter Bildung von η^1-Superoxo-Verbindungen, sodass diese als O_2-Speicher zu wirken vermögen. Als Beispiele seien genannt: $[Co^{II}(salen)]$ mit salen = Bis(salicylat)ethylendiamin (vgl. S. 1557) und $[Co^{II}(his)_2]$ mit his = Histidin (letzterer Komplex absorbiert O_2 in wässeriger Lösung und gibt O_2 bei Temperaturerhöhung oder Druckerniedrigung wieder ab).

$\eta^1{:}\eta^1$-Peroxo- und Superoxogruppen verknüpfen in vielen Fällen zwei Co-Atome neben einer weiteren Brücke. So entsteht etwa bei der Einwirkung von wässeriger Kalilauge auf den Peroxokomplex $[(NH_3)_5Co(\mu\text{-}O_2)Co(NH_3)_5]^{4+}$ der braune Peroxokomplex $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}O_2)(\mu\text{-}NH_2)Co(NH_3)_4]^{n+}$; ($n$ = 3), der sich zu einem analog gebauten grünen Superoxokomplex (n = 4) oxidieren lässt. Letzterer Komplex entsteht neben rotem $[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}OH)(\mu\text{-}NH_2)Co(NH_3)_4]^{4+}$; auch bei der Oxidation ammoniakalischer Lösungen



η^1-Superoxo (e) **$[Co(O_2)L_5]$** | μ-η^1:η^1-Peroxo (f) **$[Co_2(\mu\text{-}O_2)L_{10}]$** | μ-η^1:η^1-Superoxo (g) **$[Co_2(\mu\text{-}O_2)L_{10}]$** | η^2-Peroxo (h) **$[Co(O_2)L_4]$**

Abb. 30.4

von Cobalt(II)-nitrat mit Luftsauerstoff und nachträglicher Neutralisation mit Schwefelsäure als Sulfat (»Vortmann'sche Sulfate«). In der Regel ist die Disauerstoffgruppe an Cobalt end-on und nur sehr selten side-on-gebunden. Als Beispiel für letzteren Fall sei der η^2-Peroxo-Komplex *cis*-$[Co(diars)_2(O_2)]^+$ mit der Gruppierung in Abb. 30.3h genannt (anders als an Co ist O_2 an Cr in der Regel side-on gebunden).

Cobaltsalze von Oxosäuren. Zweiwertiges Cobalt bildet mit praktisch allen Oxosäuren einfache Salze, die als Hydrate leicht aus wässeriger Lösung auskristallisieren und das rosarote Ion $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten, während dreiwertiges Cobalt, das wegen seiner hohen Oxidationskraft in Wasser instabil ist (s. oben), nur mit einigen, hinsichtlich einer Oxidation stabilen Oxosäuren wie H_2SO_4-Salze mit dem blauen Ion $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ liefert.

Unter den Sulfaten bildet Cobalt(II)-sulfat $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ dunkelrote Prismen, die mit Eisen(II)-sulfat und anderen Vitriolen isomorph sind und mit Alkalisulfaten Doppelsalze des Typus $K_2Co(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$ ergeben. Blaues Cobalt(III)-sulfat $Co_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ entsteht in der Kälte bei anodischer oder chemischer Oxidation (mit O_3 oder F_2) von Co(II)-sulfat in konz. Schwefelsäure: $2\,CoSO_4 + SO_4^{2-} \rightleftharpoons Co_2(SO_4)_3 + 2\,e^-$. Es wird von Wasser unter O_2-Entwicklung zersetzt und ergibt mit Kaliumsulfat einen den anderen Alaunen (s. dort) entsprechenden dunkelblauen, diamagnetischen, ebenfalls wasserzersetzlichen »Cobaltalaun« $KCo(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$. Unter den Nitraten kristallisiert Cobalt(II)-nitrat $Co(NO_3)_2 \cdot 12\,H_2O$ aus wässriger Lösung in Form roter monokliner Tafeln. Einwirkung von N_2O_3 auf CoF_3 bei $-70\,°C$ führt zu Cobalt(III)-nitrat $Co(NO_3)_3$. Zur »Abtrennung des Cobalts vom Nickel« sowie zum »Nachweis von Cobalt«, ferner zur »quantitativen« Fällung von »Kalium« eignet sich das orangegelbe, kristalline, schwerlösliche Kalium-hexanitrocobaltat(III) $K_3[Co(NO_2)_6]$, das beim Versetzen essigsaurer Co(II)-Salzlösungen mit überschüssigem Nitrit in Anwesenheit von K^+ ausfällt: $Co^{2+} + NO_2^- + 2\,H^+ \longrightarrow Co^{3+} + NO + H_2O$; $Co^{3+} + 6\,NO_2^- \longrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-}$ (beim Versetzen mit Fluorid verwandelt sich $K_3[Co(NO_2)_6]$ in $K_3[CoF_6]$). Rotes, aus $Co(OH)_2$ und Essigsäure zugängliches Cobalt(II)-acetat $Co(OAc)_2 \cdot 4\,H_2O$ (Ac = CH_3CO) verwendet man zur Herstellung von Katalysatoren für Oxidationen in der organischen Chemie und ferner als Trockenmittel für Ölfarben und Lacke.

Grenzfälle von Cobaltsalzen stellen die aus Cobaltoxid mit sauren Oxiden wie SiO_2, B_2O_3 bzw. Al_2O_3 erhältlichen Verbindungen dar. So löst sich CoO in Phosphat-, Silicat-, Borat-und Aluminat-Schmelzen mit schön blauer Farbe unter Bildung derartiger »Salze«. Auch blaues Glas ist gewöhnlich durch CoO gefärbt. Da solches Cobaltglas sehr stark gelbes Licht absorbiert, verwendet man es in der »Spektroskopie« zum Erkennen der »Flammenfärbung des Kaliums neben der des Natriums«. In gepulvertem Zustande dient Cobaltglas als blaue Malerfarbe.

Cobaltate. Erhitzt man CoO mit der doppelt äquivalenten Menge Na_2O im abgeschlossenen Rohr auf 550 °C, so bildet sich das leuchtend rote Cobaltat(II) Na_4CoO_3, welches trigonal-planare, carbonatähnliche Ionen CoO_3^{4-} mit kurzem CoO-Abstand von 1.86 Å enthält (vgl. das analog gebaute Ferrat(II) Na_4FeO_3). Es lässt sich ferner ein rotglänzendes »Tetracobaltat(II)« $Na_{10}Co_4O_9$ mit dem Ion $O_2Co{-}O{-}CoO{-}O{-}CoO{-}O{-}CoO_2^{10-}$ (jeweils trigonal-planares Co) gewinnen. Glüht man andererseits Co(II)-nitrat mit Zinkoxid in Gegenwart von Sauerstoff bei 800–900 °C, so entsteht ein grüner Zink-Cobaltatspinell $ZnCo_2O_4$, der formal »Cobaltat(III)«

CoO_2^- enthält. Man nutzt die beim Schmelzvorgang auftretende Grünfärbung zum »Nachweis von Zink«.

Erhitzt man Co(II)-nitrat mit Aluminiumsulfat, so entsteht aus den den beiden Salzen zugrundeliegenden Oxiden ein blauer Cobalt(II)-aluminatspinell $CoAl_2O_4$ (»Thenards Blau«), der weniger zu den Salzen als vielmehr zu den Mischoxiden des Cobalts zu zählen ist. Seine Blaufärbung ist so intensiv, dass man sie zum »Nachweis von Aluminium« verwenden kann. Co(II)-haltige Spinelle dienen wegen ihrer kräftigen Farbe zudem als Buntpigmente (blau: $CoAl_2O_4$; grünstichig blau: $Co(Al,Cr)O_4$; grün: $(Co,Ni,Zn)_2TiO_4$).

Dunkelrote Cobaltate(I) Na_3CoO_2, K_3CoO_2 sowie CsK_2CoO_2 entstehen bei längerem Tempern von Mischoxiden aus M_2O und CdO in verschiedenen Co-Zylindern auf rund 500 °C (enthalten lineare Ionen $[O{=}Co{=}O]^{3-}$, eingebettet in Na^+, K^+ bzw. K^+/Cs^+).

Cobaltsulfide, -selenide, -telluride. Darstellung, Eigenschaften. Die aus den Elementen oder durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Co-Pulver bei erhöhten Temperaturen gewinnbaren binären Sulfide, Selenide und Telluride des Cobalts haben die Zusammensetzung CoS (rot, nicht stöchiometrisch; Smp.: > 1116 °C), CoS_2 (metallisch glänzend; in der Natur als »Linneit«) und Co_3S_4 (metallisch glänzend; nicht stöchiometrisch; Zerfall ab 650 °C in CoS_2 und CoS), CoSe, $CoSe_2$, CoTe, $CoTe_2$. Schwarzes, amorphes Hydrogensulfid $Co(OH,SH)_2$ (»α-CoS«; OH/SH-Verhältnis variabel) bildet sich andererseits durch Zugabe von ammoniakalischer Ammoniumsulfid-Lösung zu Co(II)-Salzlösungen unter Luftabschluss. Es löst sich im frisch gefällten Zustande in kalter verdünnter Salzsäure leicht unter H_2S-Entwicklung:

$$\alpha\text{-CoS} + 2\,HCl \longrightarrow CoCl_2 + H_2S,$$

in gealtertem Zustande jedoch nicht mehr. Im Zuge der Alterung geht es in kristallines, teils aus $Co_{1-n}S$, teils aus $Co_{1+x}S$ (Co_9S_8) bestehendes Co(II)-sulfid »β-CoS« über. Unter Luftzutritt oxidiert sich α-CoS in alkalischem Milieu rasch zu säurelöslichem basischem Co(III)-sulfid Co(OH)S:

$$2\,\alpha\text{-CoS} + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O \longrightarrow 2\,Co(OH)S,$$

das bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniumsulfid in säureunlösliche, Co(III)-haltige Sulfide übergeht.

Strukturen. Dem Sulfid $Co^{II}S$ mit Co-Unterschuss kommt wie $Co^{II}Se$ und $Co^{II}Te$ die »NiAs-Struktur« zu, während $Co^{II}S_2$ sowie $Co^{II}Se_2$ und $Co^{II}Te_2$ mit »Pyrit-Struktur« kristallisieren und $Co^{II,III}{}_3S_4$ eine »Spinell-Struktur« mit großer Phasenbreite aufweist, da die Möglichkeit zum Ersatz von $3\,Co^{2+}$ durch $2\,Co^{3+}$ und umgekehrt wie im Falle von Fe_3O_4 besteht. Die untere Grenzstöchiometrie liegt bei Co_9S_8 ⅘ der Co-Atome auf tetraedrischen, ⅑ auf oktaedrischen Plätzen der kubisch-dichtesten S-Atompackung), die obere nahezu bei Co_2S_3.

Verwendung. (i) Auf dem Übergang des säurelöslichen in das oxidierte säureunlösliche Cobaltsulfid in alkalischer Lösung (Analoges gilt für das Nickel, S. 2031) beruht die Möglichkeit der analytischen »Abtrennung des Cobalts und Nickels von den Elementen der Schwefelwasserstoff- und Ammoniumsulfidgruppe« (S. 627), indem CoS und NiS beim Fällen der Schwefelwasserstoffgruppe aus saurer Lösung infolge ihrer Leichtlöslichkeit nicht ausfallen, während sie beim Fällen der Ammoniumsulfidgruppe aus ammoniakalischer Lösung infolge des Übergangs in säureunlösliche Sulfide leicht von den säurelöslichen übrigen Sulfiden dieser Gruppe zu trennen sind (Behandlung des Ammoniumsulfid-Niederschlags mit verdünnter Salzsäure). – (ii) Das oben erwähnte basische Cobalt(III)-sulfid Co(OH)S (Analoges gilt vom basischen Nickel(III)-sulfid Ni(OH)S ist ein Oxidationsmittel und vermag im feuchten Zustande beispielsweise CO zu CO_2 zu oxidieren $2\,Co(OH)S + CO \longrightarrow 2\,\alpha\text{-CoS} + CO_2 + H_2O$. Ist dem Kohlenstoffoxid Luft oder Sauerstoff beigemischt, so geht die Reaktion infolge dauernder Regeneration des basischen Sulfids weiter, sodass feuchtes Co(OH)S die Oxidation des CO zu CO_2 durch Luftsauerstoff

katalysiert. Die Katalyse ist nicht unbegrenzt fortsetzbar, da das Cobaltsulfid CoS infolge teilweiser Selbstoxidation zu Cobaltsulfat $CoSO_4$ allmählich verbraucht wird.

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Anders als mit Wasserstoff bildet Cobalt mit Pentelen, Tetrelen und Trielen binäre Verbindungen. So entstehen durch Einwirkung von Ammoniak auf Cobalt bei erhöhten Temperaturen dunkle Cobaltnitride Co_nN ($n = 1,2,3,4$; vgl. S. 747) vom Typ der Interstitiellen Verbindungen (S. 308); Azide $Co(N_3)_2$ bzw. $Co(N_3)_3$ sind wegen ihrer Explosivität bisher nicht näher charakterisiert worden). Führt man die Nitrierung von Cobalt mit Stickstoff in Gegenwart von Erdalkali-und gegebenenfalls Alkalimetallen durch, so bilden sich Nitridocobaltate mit formal ein-bzw. dreiwertigem Co (vgl. S. 2098), z. B. $[Co^{I}N]^{2-}$ (gewinkelte Ketten $\cdots$Co-N-Co-N$\cdots$ in BaCoN), $[Co^{I}N_2]^{5-}$ (isolierte lineare Anionen in $LiSr_2CoN_2$), $[Co^{III}N_3]^{6-}$ (isolierte, planare Anionen in Ca_3CoN_3). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Co^{I}_xN]$ vgl. S. 2098, bzgl. der Azidocobaltate $[Co(N_3)_4]^{2-}$, $[Co(N_3)_6]^{3-}$, $[Co_3(N_3)_8]^{2-}$ S. 1994, 2087. Als Beispiele der zu den Nitriden homologen Eisenphosphide und -arsenide seien genannt: Co_2P/Co_2As, CoP, $CoP_3/CoAs_3$ (vgl. S. 861, S. 948; »Safflorit« $CoAs_2$ und – meist Ni-haltiger – »Skutterudit« (»Smaltin«, »Speiscobalt«) $CoAs_3$ finden sich in der Natur als Minerale). Unter den Cobaltcarbiden (bisher Co_2C, Co_3C; vgl. S. 1021) hat Co_3C Cementitstruktur. Die Cobaltboride (bisher Co_3B, Co_2B, Co_4B_3, CoB, CoB_2; S. 1222) haben Bedeutung als Katalysatoren für Hydrierungen von Olefinen und Acetylenen.

Darüber hinaus bildet Cobalt viele Verbindungen mit stickstoff-und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren sowie Organische Verbindungen des Cobalts, S. 1996, S. 2005).

Cobalt(II)-und Cobalt(III)-Komplexe

Zwei-und dreiwertiges Cobalt weisen ähnlich wie zwei-und dreiwertiges Eisen (s. dort) eine hohe Komplexbildungstendenz auf und treten auch in der lebenden Natur als Wirkstoffzentren in klassischen Komplexen auf (S. 1965). Bezüglich der niedrigwertigen Cobalt-Komplexe ohne oder mit Metallcluster-Zentren vgl. Anm.[1] bezüglich der π-Komplexe S. 2174f).

Cobalt(III)-Komplexe (d^6). Die Zahl der kationischen, neutralen sowie anionischen ein- und mehrkernigen Ammin-, Aqua-und Acido-Komplexe von Co^{3+}, von denen einige in den vorstehenden Unterkapiteln über Halogen-und Sauerstoffverbindungen des dreiwertigen Cobalts besprochen wurden, ist außerordentlich groß. Man kennt allein etwa 2000 Ammoniak-Komplexe (»Cobaltammine«, »Cobaltiake«). Ein Großteil unseres Wissens über Isomerieverhältnisse, allgemeine Eigenschaften und Reaktionsweisen sowie -mechanismen oktaedrischer Komplexe fußt auf Untersuchungen an Co^{3+}-Komplexen (vgl. Grundlagen der Komplexchemie, S. 1550). Co^{3+} (isoelektronisch mit Fe^{2+}) bildet in der Regel oktaedrische low-spin-Komplexe (kein ungepaartes Elektron; t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration), da nur so eine besonders hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie erzielbar ist. Oktaedrische high-spin-Komplexe sind die Ausnahme; sie entstehen nur mit den »schwächsten« Liganden (Fluorid): $[CoF_6]^{3-}$, $[CoF_3(H_2O)_3]$ (dem Ion $[Co(H_2O)_6^{3+}]$ liegt bereits ein low-spin-Zustand zugrunde). Die Co(III)-Komplexe sind also hinsichtlich Geometrie und Elektronenkonfiguration eher eintönig.

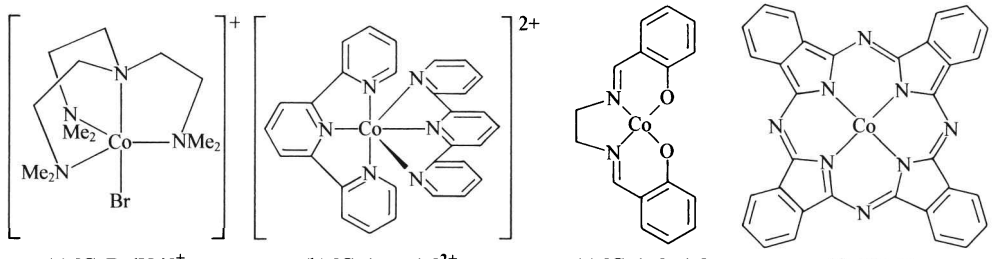
Wie oben bereits erwähnt wurde, stellt die kinetische Stabilität der oktaedrischen Co(III)-Komplexe hinsichtlich eines Ligandenersatzes ein Charakteristikum der Verbindungsklasse dar. Sie beruht u. a. auf dem Verlust von Ligandenstabilisierungsenergie im Zuge assoziativ- bzw. dissoziativ-aktivierter Substitutionsreaktionen (Übergang vom sechszähligen Co^{3+} in sieben- bzw. fünfzähliges Co^{3+}; vgl. S. 1628). Die Synthese der Co(III)-Komplexe erfolgt deshalb mit Vorteil durch Oxidation geeigneter Co(II)-Salze in Gegenwart der erwünschten Liganden (Co(II)-Komplexe sind wesentlich substitutionslabiler als Co(III)-Komplexe). Oxidationsmittel ist häufig Sauerstoff; schneller wirken allerdings andere Reaktanden wie etwa Wasserstoff-

peroxid. Dass oktaedrische Co^{3+}-Komplexe in magnetischer Sicht meist im low-spin-Zustand vorliegen, während oktaedrische Komplexe des isoelektronischen Fe^{2+}-Ions meist den high-spin-Zustand bevorzugen, beruht auf der mit der Ladungszunahme beim Übergang $Fe^{2+} \longrightarrow Co^{3+}$ einhergehenden Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung δ_0 (S. 1594). In optischer Sicht beeindrucken die Co(III)-Komplexe durch ihre Farbenvielfalt, und in der Tat wurden die betreffenden Komplexe früher häufig nach ihren Farben benannt (vgl. S. 1551). Die Farben der oktaedrischen low-spin-Co(III)-Komplexe gehen im wesentlichen auf die zwei möglichen, dem d→d-Übergang $t_{2g}^6 e_g^0 \longrightarrow t_{2g}^5 e_g^1$ zuzuordnenden Absorptionen in den Wellenzahlenbereichen 16 000–33 000 cm^{-1} bzw. 23 000–39 000 cm^{-1} zurück ($^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$; $^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{2g}$; vergleiche S. 1611f). Eine gelegentlich zu beobachtende Bande bei 11 000–14 000 cm^{-1} geht auf den spinverbotenen Übergang $^1A_{1g} \longrightarrow {}^3T_{1g}$ zurück. Auch spalten die entarteten Zustände $^1T_{1g}$ und $^1T_{2g}$ bei der mit der teilweisen Substitution von L in CoL_6-Oktaedern durch andere Liganden L' einhergehende Symmetrieerniedrigung energetisch in zwei bzw. drei Zustände auf. Die Absorptionen überdecken den Farbbereich von Blau (z. B. $[Co(H_2O)_6]^{3+}$), Dunkelgrün (z. B. $[Co(ox)_3]^{3-}$, *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$) und Blauviolett (z. B. *cis*-$[CoCl_2(NH_3)_4]^+$) über Rot (z. B. $[CoCl(NH_3)_5]^{2+}$, $[Co(H_2O)(NH_3)_5]^{3+}$) und Orangegelb (z. B. $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Co(en)_3]^{3+}$) bis Gelb (z. B. $[Co(CN)_6]^{3-}$).

Cobalt(II)-Komplexe (d7). Die Zahl der Co^{2+}-Komplexe ist geringer als die der Co^{3+}-Komplexe. Da jedoch in ersteren Fällen bei oktaedrischer Koordination nur viel geringere Ligandenfeldstabilisierungsenergien als in letzten Fällen erzielt werden können, sind die (bei Koordination mit »starken« Liganden oxidationsempfindlichen) Co(II)-Komplexe zwar substitutionslabiler als die Co(III)-Komplexe, weisen aber zugleich eine größere Vielfalt hinsichtlich ihrer Geometrien und Elektronenkonfigurationen auf. Besonders häufig findet man oktaedrische high-spin-Co(II)-Komplexe (drei ungepaarte Elektronen mit $\mu_{mag} = 4.8–5.2$ BM). Nur mit den stärksten Donatoren wie CN^- oder mehrzähnigen Liganden (diars, salen usw.) entstehen auch low-spin Co(II)-Komplexe (ein ungepaartes Elektron mit $\mu_{mag} = 2.1–2.9$ BM), die allerdings aufgrund des wirksamen starken Jahn-Teller-Effekts (S. 1608) verzerrt-oktaedrisch, quadratisch-pyramidal oder quadratisch-planar gebaut sind (s. unten). Tetraedrische high-spin-Co(II)-Komplexe (drei ungepaarte Elektronen) findet man demgegenüber fast so häufig wie entsprechende oktaedrische Komplexe.

Tatsächlich sind von Co^{2+} mehr tetraedrische Komplexe als von jedem anderen Übergangselement mit einer von 0, 5 und 10 verschiedenen Zahl an d-Elektronen bekannt, da die Oktaederplatzstabilisierungsenergie (S. 1605) im Falle von high-spin-d^7-Ionen vergleichsweise klein ist. Nur unter besonderen Koordinationsbedingungen bilden sich Co(II)-Komplexe mit anderen als den aufgeführten Geometrien (z. B. trigonal-bipyramidales Cobalt(II) in $[CoBrN_4]^+$ (Abb. 30.5a) mit $N_4 = N(CH_2CH_2NMe_2)_3$).

Komplexstabilitäten. Weniger polarisierbare Liganden mit Fluor, Sauerstoff oder Stickstoff als Donoratomen führen in der Regel zu oktaedrischen, polarisierbare Liganden wie Cl^-, Br^-, I^-,



(a) $[CoBv\{N_4\}]^+$ (b) $[Co(terpy)_2]^{2+}$ (c) $[Co(salen)_2]$ (d) [Copc]

Abb. 30.5

SCN^-, PR_3, AsR_3 zu tetraedrischen high-spin-Co(II)-Komplexen. Demgemäß ist die Substitution von Wasser im rosafarbenen $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ durch Chlorid (Bildung von blauem $[CoCl_4]^{2-}$) mit einem Wechsel von der oktaedrischen zur tetraedrischen Co(II)-Koordination verbunden:

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + 4\,Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6\,H_2O.$$

Gelegentlich existieren Co(II)-Komplexe sowohl mit oktaedrischem als auch tetraedrischem Bau. So wurde bereits erwähnt, dass neben $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ in Wasser in geringer Gleichgewichtskonzentration auch $[Co(H_2O)_4]^{2+}$ vorliegt; ferner kristallisiert $[CoCl_2(py)_2]$ in einer blauen Form mit tetraedrischem Co^{2+} und einer (stabileren) violetten Form mit oktaedrischem Co^{2+} (Chlorid-Brücken).

Magnetisches Verhalten. μ_{mag} liegt für oktaedrische high-spin- bzw. low-spin-Co^{2+}-Komplexe (drei bzw. ein ungepaartes Elektron) im Bereich 4.8–5.2 BM bzw. 2.1–2.9 BM, für tetraedrische high-spin-Co^{2+}-Komplexe (drei ungepaarte Elektronen) im Bereich 4.4–4.8 BM. Dass die μ_{mag}^{eff}-Werte für die oktaedrischen high-spin-Komplexe deutlich höher als für die tetraedrischen high-spin-Komplexe liegen, rührt daher, dass der Bahnmomentbeitrag zum »spin-only-Wert« in ersterem Falle wegen des dreifach entarteten Grundzustandes $^4T_{2g}$ groß, in letzterem Falle wegen des nicht entarteten Grundzustandes ($^4A_2$) klein ist. In ersteren Fällen ist demzufolge auch die Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments deutlich (vgl. S. 1665).

Während der zweizähnige Ligand 2,2′-Bipyridyl einen high-spin-Co(II)-Komplex $[Co(bipy)_3]^{2+}$ bildet (μ_{mag} um 5.0 BM), führt die Koordination von Co^{2+} mit dem dreizähnigen Liganden Terpyridyl zum Komplex $[Co(terpy)_2]^{2+}$ (Abb. 30.5b), dessen Zentralion bei Raumtemperatur in Abhängigkeit vom Gegenion teils im high-, teils im low-spin-Zustand existiert (vgl. »Spingleichgewichte«, S. 1964; μ_{mag} bei Anwesenheit der Gegenionen ClO_4^-/Cl^-/NCS^-/Br^- = 4.65/4.49/4.00/2.96 BM). Anders als bipy und terpy addiert sich der stärkere Ligand Cyanid an Co^{2+} nicht mehr unter Bildung eines 6-, sondern maximal unter Bildung eines 5-zähligen, paramagnetischen, low-spin-Komplexes $[Co(CN)_5]^{3-}$ (abhängig vom Gegenion quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal). Er bindet in wässeriger Lösung noch ein H_2O-Molekül schwach und steht zudem im Gleichgewicht mit seinem diamagnetischen Dimeren $[(CN)_5Co{-}Co(CN)_5]^{6-}$ (Paarung des einen ungepaarten low-spin-Co(II)-Elektrons durch Ausbildung einer CoCo-Bindung; vgl. S. 1995). In analoger Weise bildet Co^{2+} mit Isonitrilen quadratisch-pyramidale Komplexe $[Co(CNR)_5]^{2+}$. In Komplexen [Co(salen)] (Abb. 30.5c) und [Co(pc)] (Abb. 30.5d) mit den ebenfalls sehr starken, vierzähnigen Liganden Bis(salicylat)ethylendiamin und Phthalocyanin ist Co^{2+} sogar nur 4zählig (quadratisch-planar; Analoges gilt für den tiefroten Dimethylglyoxim-Komplex, S. 2031). Letztere Komplexe vermögen Sauerstoff unter gleichzeitiger Addition eines basischen Lösungsmittelmoleküls L mehr oder minder reversibel unter Ausbildung oktaedrischer low-spin-Superoxo-Komplexe [(salen)LCo−O⩲O] und [(pc)LCo−O⩲O] aufzunehmen (S. 1997, 2093; in den Komplexen liegt O_2 in der Singulettform und Co – entsprechend dem durch L geregelten Ausmaße des Transfers eines Elektrons auf O_2 – als Co(II) bzw. Co(III) vor). Die Addition von NO an [Co(salen)] unter Bildung des schwarzen, diamagnetischen, quadratisch-pyramidalen Komplexes [(salen)CoaN=O] (CoNO-Winkel 127°) führt ebenfalls zu einer Oxidation von Co(II) zu Co(III) (NO als NO^- gebunden).

Optisches Verhalten. Oktaedrische high-spin-Co(II)-Komplexe wie $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ oder $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ erscheinen vielfach rosa bis violett, tetraedrische Co(II)-Komplexe wie $[CoCl_4]^{2-}$ oder $[Co(NCS)_4]^{2-}$ blau. Die Farben gehen in ersteren Fällen auf eine Hauptabsorption

um 20000 cm^{-1} ($^4T_{1g} \longrightarrow {}^4T_{2g}$)(P) mit einer Schulter bei kleineren Wellenzahlen zurück ($^4T_{1g} \longrightarrow {}^4A_{2g}$(F)), in letzteren Fällen auf eine Absorption um 13000 cm^{-1} ($^4A_2 \longrightarrow {}^4T_1$(P))[2].

Cobalt in der Biosphäre

Spuren von Cobalt (2.5 mg im erwachsenen Menschen) haben im lebenden Organismus in Form des mit verschiedenen Apoenzymen gekoppelten Coenzyms[3] »Adenosylcobalamin« (s. unten), einem dem Chlorophyll (Mg-Komplex, S. 1450) oder Hämoglobin (Fe-Komplex, S. 1967) verwandten Co(III)-Komplex mit hydriertem, leicht verändertem Porphin-Liganden (»Corrin-Ligand«) eine Reihe von Funktionen bei der Erythrocytenbildung im Knochenmark, ferner bei der Nervenleitung und beim Wachstum. Da das Cobalaminsystem von Menschen und Tieren nicht selbst erzeugt werden kann, muss es u. a. in Form von »Vitamin B_{12}« (s. unten) von außen zugeführt werden (zur Synthese von Vitamin B_{12} sind nur Mikroorganismen, z. B. die der Darmflora von Wildtieren, in der Lage). Der Mangel an Cobalt (menschlicher Tagesbedarf rund 0.1 µg) führt beim Menschen zur »perniziösen Anämie«, verbunden mit einer zu nervösem Kribbeln, zu Gefühlsstörungen und Lähmungen führenden Rückenmarksveränderung (da Pflanzen so gut wie kein Vitamin B_{12} enthalten, können Cobalamin-Mangelerscheinungen u. a. bei Vegetariern sowie auch bei Rindern und Schafen auftreten).

Nachfolgend sei kurz auf die Struktur, Reaktivität und Wirkungsweise von Cobalamin und Modellverbindungen des Cobalamins eingegangen.

Struktur von Cobalaminen. Im orangefarbenen, diamagnetischen Adenosylcobalamin ist low-spin-Cobalt(III) oktaedrisch von 5 N-und einem C-Atom umgeben (vgl. Abb. 30.6a, b). Und zwar ist Co^{3+} in der Mitte eines vierzähnigen Makrocyclus (substituiertes Corrin) quadratisch-planar an vier N-Atome koordiniert, die gemäß $-N=C-C=C-N=C-C=C-N=C-C=C-N^{\ominus}-$ miteinander elektronisch konjugiert sind. In den axialen Positionen dieses quadratisch-planaren Komplexes koordiniert Co(III) zusätzlich ein Benzimidazol einer Corrin-Seitenkette (Abb. 30.6b), ferner ein Ribosekohlenstoffatom von 5′-Desoxyadenosin (Abb. 30.6c). Letzteres Teilchen spielt – in einer in 5-Stellung hydroxylierten Form – als Adenosintriphosphat (ATP; Abb. 30.6d) eine große Rolle in Organismen als Energiespeicher (vgl. S. 924)[4]. Das Vitamin B_{12} leitet sich von Adenosylcobalamin (Abb. 30.6b) durch Ersatz des Restes R^- gegen CN^- ab. Man erhält es bei den üblichen Isolierungstechniken des Coenzyms im Zuge mikrobiologischer Gewinnungsmethoden.

Reaktivität von Cobalaminen. Der Rest R in Adenosylcobalamin lässt sich leicht gegen andere organische Gruppen wie den Methylrest (»Methylcobalamin«; bewirkt Methylierungen von

---

[2] Die energetische Reihenfolge der aus einem Grundterm (für d^7-Co^{2+}: ^{4}F-Grundterm) hervorgehenden Spaltterme vertauscht sich gemäß dem auf S. 1613 Besprochenen beim Übergang vom Oktaederfeld (für d^7-Co^{2+}: $^4T_{1g}$, $^4T_{2g}$, $^4A_{2g}$) zum Tetraederfeld (für d^7-Co^{2+}: $^4A_2$, $^4T_2$, $^4T_1$). Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^{4}P-Term von d^7-Co^{2+} im oktaedrischen und tetraedrischen Feld hervorgehenden $^4T_{1g}$- bzw. $^4T_1$-Term ergeben sich folgende d→d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie (Fettdruck = λ_{max} im sichtbaren Bereich; Normaldruck = λ_{max} im infraroten Bereich):

Oktaeder:	$^4T_{2g}$	(F):	$\longrightarrow$	$^4T_{2g}$	(F);	$\longrightarrow$	$^4A_{2g}$	(F):	$\longrightarrow$	$^4T_{1g}$	(P)
Tetraeder:	$^4A_2$	(F):	$\longrightarrow$	$^4T_2$	(F);	$\longrightarrow$	$^4T_1$	(F):	$\longrightarrow$	$^4T_1$	(P)

[3] Die als spezifische »Biokatalysatoren« zur Umwandlung von »Substraten« in der Biosphäre wirksamen Enzyme (von griech. en zyme = in der Hefe, im Sauerteig) stellen »Proteine« dar, die teils als solche wirken, teils als »Apoenzyme« (von griech. apo = entstehend aus) nur in Anwesenheit von »Cofaktoren« (chemisch an das Protein gebundene »prosthetische Gruppen« bzw. nicht chemisch an das Protein gebundene »Coenzyme« bzw. »Metallionen«) aktiv werden: Cofaktor + Apoenzym = »Holoenzym«.

[4] ATP stellt einen Adenosinester des Triphosphats (S. 921) dar, wobei Adenosin seinerseits aus Adenin (gerasterter Teil von Abb. 30.6d; mit H abgesättigt) und Ribose (zwischen Adenin und Triphosphat; in 1-und 5SStellung des Rings jeweils OH) besteht. Desoxyribose leitet sich von Ribose durch Ersatz von OH in 2- oder 5-Stellung des Rings gegen H ab (2′- bzw. 5′-Desoxyribose).

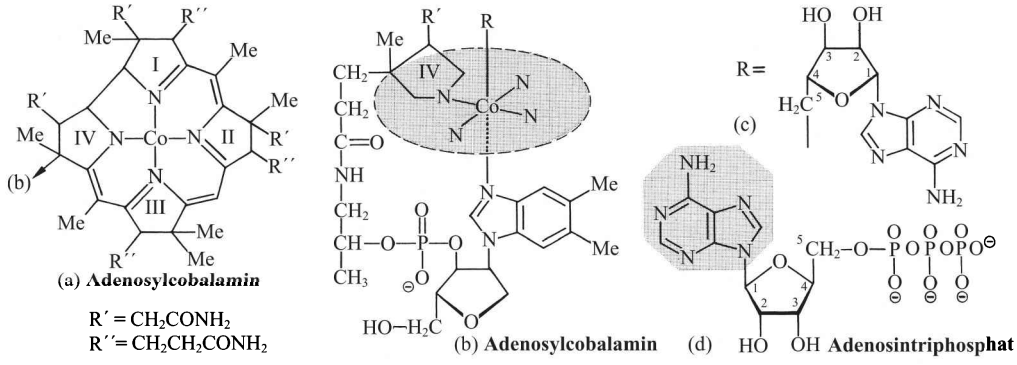
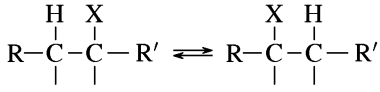


Abb. 30.6 Strukturen von Adenosylcobalamin (a, b), 5′-Desoxyadenosin (c) und Adenosintriphosphat (d) (der Übersichtlichkeit halber ist in (a) der oberhalb/unterhalb von Co^{3+} koordinierte R-Ligand/Corrin-Seitenkettenligand weggelassen, in (b) der Corrin-Ligand nur angedeutet).

Schwermetallen in Organismen) oder die Cyanogruppe (»Cyanocobalamin« = Vitamin B_{12}), ferner gegen anorganische Gruppen wie das Wassermolekül (»Aquacobalamin«; wirkt z. B. als Mittel gegen Cyanidvergiftungen) ersetzen. Auch können die Cobalamine (R = variabel; z. B. purpurfarbenes Hydroxycobalamin) zu analog gebauten, aber R-freien Komplexen des Cobalts(II) (braunes Vitamin B_{12r}) oder sogar des Cobalts(I) (blaugrünes Vitamin B_{12s}, starkes Reduktionsmittel und starkes Nucleophil, das etwa von MeX unter Übergang von Co(I) nach Co(III) methyliert wird) reduziert werden. Überraschend ähnlich verhalten sich chemisch einfach gebaute Modellverbindungen der Cobalamine wie etwa [Co(salen)] (Abb. 30.5c) oder [Co(glyoxymato)$_2$] mit einem axial gebundenen Organylrest R (z. B. Me) und einer Base (z. B. H_2O).

Wirkungsweise von Adenosylcobalamin. Adenosylcobalamin [Co^{III}–R] ist in vivo wesentlich an Redoxreaktionen sowie insbesondere Gruppenaustauschreaktionen beteiligt. Erstere Reaktionen werden mithilfe des Ferrodoxins bewerkstelligt. Letztere Reaktionen des allgemeinen Typus



(z. B. Isomerisierung der Glutaminsäure: HOOC–CH(NH_2)–CH_2–CH_2–X ⟶ HOOC–CH(NH_2)–CHX–CH_3 mit X = COOH) werden wohl durch eine homolytische CoC-Bindungsspaltung, gesteuert durch das Apoenzym und das Substrat, eingeleitet: [Co^{III}–R] ⟶ [Co^{II}] + ·R. Das gebildete Adenosyl-Radikal ·R entreißt dann dem Substrat unter Bildung von R–H ein H-Atom. Schließlich sättigt sich das Substrat-Radikal nach seiner Umlagerung durch H-Abstraktion aus R–H und Rückbildung des Adenosyl-Radikals, das sich mit [Co(II)] vereinigt, ab.

1.2.2 Cobalt(IV)-und Cobalt(V)-Verbindungen (d^5, d^4)

Cobalt(IV). Vierwertiges Cobalt findet sich z. B. im paramagnetischen Hexafluorocobaltat(IV) CoF_6^{2-} (Cs^+-Salz; oktaedrisch, ein ungepaartes Elektron mit $\mu_{mag} = 2.46$ BM, gewinnbar durch Fluorierung von $CoCl_4^{2-}$). Ferner liegt es im paramagnetischen Tetraoxocobaltat(IV) CoO_4^{4-} (z. B. Na^+- oder Ba^{2+}-Salz; tetraedrisch; gewinnbar durch Oxidation von Co_3O_4 mit Na_2O_2 bzw. $Co(OH)_2$/$Ba(OH)_2$ mit Sauerstoff bei 1050 °C) vor. Auch das durch Oxidation alkalischer Co^{2+}-Lösungen mit Cl_2 oder O_3 erhältliche, wasserhaltige schwarze Produkt enthält offensichtlich Cobalt in der Oxidationsstufe +IV (»Cobaltdioxid« CoO_2?). Schließlich seien CoO_6^{8-} (Li^+-Salz;

oktaedrisch), $Co_2O_7^{6-}$ (K^+-Salz; eckenverknüpfte CoO_4-Tetraeder) und CoO_3^{2-} (K^+-Salz; Ketten eckenverknüpfter CoO_4-Tetraeder) erwähnt.

Cobalt(V). Erhitzt man die Cobaltoxide CoO bzw. Co_3O_4 zusammen mit Alkalimetalloxiden M^I_2O und mit Sauerstoff unter erhöhtem Druck, so bilden sich Oxokomplexe $M^I_3CoO_4$ des fünfwertigen Cobalts, die das stark oxidierend wirkende tetraedrische Tetraoxocobaltat(V) CoO_4^{3-} enthalten.

1.2.3 Organische Verbindungen des Cobalts

Cobaltorganyle

»Einfache« Organylverbindungen CoR_n ($n = 2,3,4$) mit σ-gebundenen organischen Resten existieren in der Regel nicht als solche, man kennt aber zahlreiche Verbindungen CoR_n mit donorstabilisiertem Co, mit π-gebundenen Liganden bzw. mit anorganischen neben organischen Resten.

Cobalt(I,II)-organyle. So kennt man eine Reihe von gelben bis orangefarbenen Komplexen $RCoD_4$ des Cobaltmonoorganyls CoR (D z. B. CO, PR_3, D_2 z. B. diphos, D_4 z. B. $N(CH_2CH_2PR_2)_3$; vgl hierzu auch die weiter unten beschriebene Hydroformylierung). Des weiteren existieren Komplexe des Cobaltdiorganyls CoR_2 so die Organocobaltate(II) $[CoMe_4]^{2-}$ (blau, aus $CoCl_2$ und LiMe in Anwesenheit von tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$), $[Co(C{\equiv}CR)_6]^{4-}$ (orangefarben) sowie Donoraddukte $[CoR_2(D)_3]$ (z. B. $[CoMe_2(PMe_3)_3]$) sowie $[CoR_2(D_2)]$ z. B. $[Co(CH_2tBu)_2(tmeda)]$, $[Co(CH_2SiMe_3)_2(tmeda)]$, $[Co(C_6F_5)_2D_2]$; teils tetraedrisch, teils planar). Als weiteres Co(II)-organyl sei purpurschwarzes, paramagnetisches, luftempfindliches Bis(cyclopentadienyl)cobalt(II) $CoCp_2$ (»Cobaltocen«) mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt, das als solches sowie in Form von Derivaten existiert und leicht zum gelbgrünen Kation $CoCp^{2+}$ oxidiert werden kann, ferner das »Bis(hexamethylbenzol)cobalt(II)-Dikation« $[Co(C_6Me_6)_2]^{2+}$. Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit CoC-Bindungen sind $Co^0{}_2(CO)_8$, $[Co^0(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Cobalt(III,IV)-organyle. Beispiele für donorstabilisiertes Triorganylcobalt CoR_3 bieten $[Co(C{\equiv}CR)_6]^{3-}$ (gelb bis grün), $[CoMe_3(PMe_3)_3]$ (orangegelb, aus $Co(acac)_3$ + LiMe in Anwesenheit von PMe_3), η^5-$CpCoR_2(D)$, Beispiele für Co(III)-Verbindungen, die weniger als drei Organylgruppen aufweisen, $[Co(\eta^5\text{-}Cp)_2]^+$, $[CoMe_2X(PR_3)]$ (rot; X = Hal), [Methylcobalamin] (s. oben). Mit rotbraunem, paramagnetischem »Tetrakis(1-norbornyl)cobalt« $Co(C_7H_{11})_4$ konnte schließlich ein Beispiel eines homoleptischen Cobalttetraorganyls CoR_4 gewonnen werden (Oxidation zu grünem $CoR_4^+BF_4^-$ mit fünfwertigem Co möglich). Die Verbindung ist der erste aufgefundene low-spin-Komplex (ein ungepaartes Elektron, $\mu_{mag} = 2.00$ BM mit tetraedrischem Bau.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Co-organylen

Hydroformylierung (Oxosynthese) mit $Co_2(CO)_8$ als Katalysator. Unter der katalytischen Wirkung von $Co_2(CO)_8$ lassen sich H_2 und CO in Form von Formaldehyd H−CHO an Alkene bei 90–250 °C und 100–400 bar Druck addieren:

$$CH_2{=}CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3{-}CH_2{-}CH{=}O.$$

Durch die von O. Roelen im Jahre 1938 entdeckte »Hydroformylierung« (»Oxosynthese«) werden in der Technik Aldehyde $C_nH_{2n+1}CHO$ (n = 3–15) produziert, welche Edukte für die Erzeugung technisch wichtiger Amine, Alkohole (insbesondere Butanol und 2-Ethylhexanol) sowie Carbonsäuren darstellen (Weltjahresproduktion an Aldehyden: über 5 Megatonnen). Im Zuge der Katalyse lagert sich Alken an den aus $Co_2(CO)_8$ gemäß $\frac{1}{2}\,Co_2(CO)_8 + \frac{1}{2}\,H_2 \longrightarrow HCo(CO)_4 \rightleftharpoons HCo(CO)_3 + CO$ *in situ* gebildeten eigentlichen Katalysator $HCo(CO)_3$ zu einem π-Alkenkomplex (Abb. 30.7a) an. Dieser verwandelt sich dann in einen Alkylkomplex

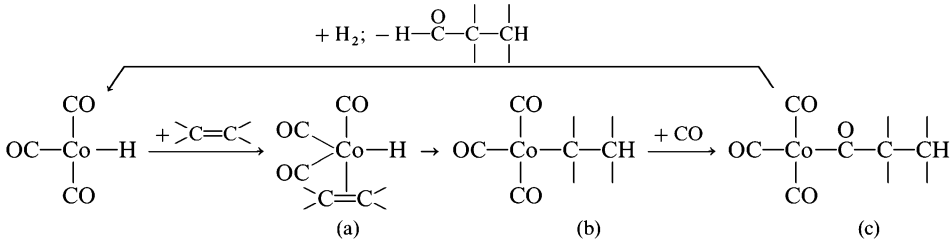
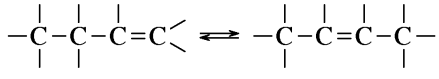


Abb. 30.7

(Abb. 30.7b), welcher CO in die CoC-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes (Abb. 30.7c) einschiebt. Letzterer wird von H_2 unter Bildung von Aldehyd und Rückbildung des Katalysators $HCo(CO)_3$ hydrierend gespalten (die Insertion von Kohlenoxid sowie die hydrierende Spaltung erfolgt wohl auf dem Wege einer Addition von CO bzw. H_2 an das Co-Atom, verbunden mit einer Erhöhung der Co-Koordinationszahl von 4 auf 5 bzw. von 4 auf 6; die Addition von H_2 ist offensichtlich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse); schematisch in Abb. 30.7.

Nachteile des Verfahrens sind(i) die drastischen Reaktionsbedingungen, (ii) Verluste des leicht flüchtigen Katalysators $HCo(CO)_4$, (iii) Alkenverluste aufgrund der hydrierenden CoC-Spaltung von $RCo(CO)_3$ vor der CO-Insertion, (iv) die Bildung von verzweigten Aldehydmolekülen (vgl. hierzu Hydroformylierung mit $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ als Katalysator; S. 2005).

Alkenisomerisierungen (Olefinisomerisierung) mit $CoH(CO)_4$ als Katalysator. Ligandenstabilisierte Cobalt-oder auch Nickelmonohydride wie $CoH(CO)_4$ oder $NiH(PR_3)_2$ katalysieren die Alken-Doppelbindungsverschiebung unter Bildung der thermodynamisch stabilsten Alkene (bevorzugt: Alkene mit nicht-terminalen oder mit konjugierten Doppelbindungen):



Die Reaktionen verlaufen auf dem Wege einer β-Addition von L_nM-H an die Doppelbindung (H addiert sich gemäß Markownikow an das H-reichere ungesättigte C-Atom). Das Addukt unterliegt anschließend einer β-Eliminierung von L_nM-H und Bildung des Alkenisomerisierungsprodukts, z. B.: Allylalkohol $CH_2=CH-CH_2OH$ + $HCo(CO)_3$ (aus $HCo(CO)_4$) ⟶ $CH_3-CH\{Co(CO)_3\}-CH_2OH$ ⟶ $CH_3-CH=CH-OH$ + $HCo(CO)_3$ ⟶ Propionaldehyd $CH_3-CH_2-CH=O$ + $HCo(CO)_3$).

Bezüglich eines weiteren Isomerisierungsmechanismus vgl. S. 2186.

2 Das Rhodium und Iridium

2.1 Die Elemente Rhodium und Iridium

i **Geschichtliches.** Die Entdeckung von Rhodium erfolgte 1803 durch die Engländer William Hyde Wollaston, die von Iridium 1804 durch den Engländer Smithon Tennant. Rhodium enthielt seinen Namen von der rosaroten Farbe vieler seiner Verbindungen: rhodeos (griech.) = rosenrot, Iridium nach der Vielfarbigkeit seiner Verbindungen: iridios (griech.) = regenbogenfarbig.

i **Physiologisches.** Rhodium und Iridium sind für Lebewesen nicht essentiell, aber in gewissem Umfange toxisch.

Vorkommen

Analog Ruthenium und Osmium sowie Palladium und Platin werden die Elemente Rhodium und Iridium meist zusammen mit den anderen »Platinmetallen« angetroffen und zwar sowohl gediegen als gebunden in Cr-, Fe-, Ni-und Cu-Erzen (Näheres siehe bei Pt, dem häufigsten Platinmetall). Allerdings enthalten die einzelnen Vorkommen unterschiedliche Mengen der einzelnen Metalle. Relativ Rhodium-reich sind einige Nickelkupfersulfide in Südafrika und Kanada (bei Sudbury), relativ Iridium-reich gediegenes, in Südafrika und Alaska aufgefundenes »Osmiridium« (~ 50 % Ir) und »Iridosmium« (~ 70 % Ir).

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Rhodium besteht zu 100 % aus dem Nuklid $^{103}_{45}$Rh, natürliches Iridium aus den Isotopen $^{191}_{77}$Ir (37.3 %) und $^{193}_{77}$Ir (62.7 %). Alle drei Nuklide können für NMR-Untersuchungen genutzt werden. Die künstlich gewonnenen Nuklide $^{105}_{45}$Rh (β^--Strahler; $\tau_{½} = 35.88$ Stunden) und $^{192}_{77}$Ir (β^--Strahler; $\tau_{½} = 74.2$ Tage) werden als Tracer, letzteres Nuklid zudem in der Medizin genutzt.

Darstellung

Zur Isolierung der einzelnen, miteinander im »Rohplatin« (= Platinkonzentrate der Elemente Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt und gegebenenfalls Ag, Au) vergesellschafteten »Platinmetalle« in der Technik (zur Gewinnung des Rohplatins vgl. S. 2039) nutzt man die unterschiedliche Oxidierbarkeit der einzelnen Metalle sowie die unterschiedliche Löslichkeit geeigneter Komplexsalze aus. Ausgangsmaterial für Rhodium sind häufig Nickelkupfersulfide (s. oben), für Iridium Iridosmium oder Osmiridium (s. oben).

Im Einzelnen gewinnt man Rhodium und Iridium wie folgt: (i) Nach Herauslösen von Pt, Pd, Ag und Au aus dem Rohplatin (das hierbei gebildete unlösliche AgCl wird nach Erhitzen mit $PbCO_3$ ($\longrightarrow PbCl_2$) mit HNO_3 ($\longrightarrow AgNO_3$) weggelöst; die verbleibende Lösung dient zur Gewinnung von Pd und Pt, S. 2040) schmilzt man den Ru-, Os-, Rh-, Ir und auch noch Pd-sowie Pt-haltigen Rückstand mit Natriumhydrogensulfat $NaHSO_4$ und trennt durch Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser lösliches $Rh_2(SO_4)_3$ ab. – (ii) Der verbleibende Ru-, Os-, Ir-, Pd-und Pt-haltige Rückstand wird mit Natriumperoxid Na_2O_2 verschmolzen. Nach Auslaugen des Schmelzkuchens mit Wasser (RuO_4^- und $OsO_4(OH)_2^{2-}$ gehen in Lösung und werden zu Ru und Os weiterverarbeitet, S. 1971) verbleibt unlösliches IrO_2. – (iii) Gelöstes $Rh_2(SO_4)_3$ wird auf dem Wege über unlösliches $Rh(OH)_3$ (Zugabe von NaOH zur Lösung), lösliches H_3RhCl_6 (Aufnehmen des Hydroxids in Salzsäure), unlösliches $(NH_4)_3[Rh(NO_2)_6]$ (Versetzen des Chlorokomplexes mit $NaNO_2$ und NH_4Cl) in lösliches $(NH_4)_3[RhCl_6]$ überführt (Digerieren des Nitrokomplexes mit Salzsäure). IrO_2 wird andererseits in Königswasser gelöst und anschließend durch Zugabe von NH_4Cl zur Lösung in unlösliches $(NH_4)_3[IrCl_6]$ verwandelt. – (iv) Die Reduktion beider Komplexe $(NH_4)_3[MCl_6]$ mit Wasserstoff liefert metallisches Rhodium bzw. Iridium.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente Rhodium und Iridium stellen silberweiße, dehnbare (Rh) bzw. spröde (Ir) Metalle der Dichten 12.41 bzw. 22.65 g cm^{-3} dar (Ir besitzt die größte Dichte aller Elemente), die sehr hart sind (härter als Co), bei 1966 bzw. 2410 °C schmelzen sowie bei 3670 bzw. 4530 °C sieden und mit kubisch-dichtester Metallatompackung kristallisieren (bezüglich weiterer Eigenschaften von Rh und Ir vgl. Tafel IV).

Chemische Eigenschaften

Ähnlich wie Ruthenium und Osmium sind auch Rhodium und Iridium (das chemisch inaktivste Platinmetall) in kompakter Form gegen Säuren beständig (Königswasser sowie konzentrierte Schwefelsäure vermögen allerdings feinstgepulvertes Rh und Ir sehr langsam zu lösen). Die

Auflösung beider Metalle erfolgt am Besten in konzentrierter $NaClO_3$-haltiger Salzsäure bei 125–150 °C. Möglich ist auch eine Auflösung von Rh bzw. Ir in konzentrierter Salzsäure unter O_2-Druck, sowie von Rh in einer Natriumhydrogensulfatschmelze $NaHSO_4$ bzw. von Ir in einer alkalischen Oxidationsschmelze (z. B. Na_2O_2 oder KOH/KNO_3). Sauerstoff greift Rh und Ir bei Rotglut unter Bildung von Rh_2O_3 und IrO_2 an (geschmolzenes Rhodium löst Sauerstoff, der beim Erstarren unter Spritzen wieder abgegeben wird). Fluor reagiert in der Hitze zu RhF_6 und IrF_6, Chlor zu $RhCl_3$ und $IrCl_3$ bzw. $IrCl_4$.

Verwendung, Legierungen

Sowohl Rhodium als auch Iridium (Weltjahresproduktion: einige Tonnen) finden vorwiegend in Form von Legierungen Anwendung. Wichtig sind Platinlegierungen mit einem Gehalt von 1–10 % Rh als Katalysatoren bei der Ammoniakverbrennung (s. dort; Rh/Pt zeichnet sich vor Pt durch erhöhte NO-Ausbeute und gute Haltbarkeit aus), bei der Autoabgasreinigung (s. dort) und bei Hydrierungs-sowie Hydroformylierungsreaktionen. Erwähnt sei auch die Verwendung von Rh/Pt-Legierungen in »Thermoelementen« (Rh/Pt-Plusschenkel, Pt-Minusschenkel). Platinlegierungen mit 10–20 % Ir dienen wegen ihrer großen Härte und chemischen Widerstandsfähigkeit zur Herstellung »chemischer Geräte« (Tiegel, Schalen, Instrumentenzapfen), langlebigen »Elektroden« (z. B. für Zündkerzen). Auch der in Sevre bei Paris aufbewahrte Normalstab (»Urmeter«) und Normalzylinder (»Urkilogramm«) bestehen aus einer Legierung mit 10 % Ir/90 % Pt. Rhodiummetall kann wegen seiner Korrosionsbeständigkeit zum Überzug von Gewichtssätzen, wegen seines hohen Reflexionsvermögens als Belagmaterial hochwertiger Spiegel genutzt werden. Geeignete Rhodiumverbindungen (Phosphankomplexe) katalysieren Hydrierungen und Hydroformylierungen wirksamer als Cobaltverbindungen.

Rhodium und Iridium in Verbindungen

Die maximale Oxidationsstufe von Rh und Ir beträgt in Verbindungen +VI (z. B. MF_6; maximale Oxidationsstufen der linken und rechten Periodennachbarn +VIII (Ru, Os), +V (Pd) und +VI (Pt), des leichteren Homologen +V (Co)). Die der Nebengruppennummer VIII entsprechende Wertigkeit wird also von Rh und Ir nicht erreicht (vgl. hierzu auch S. 1543). Als Beispiel für Verbindungen mit Rh und Ir in den Oxidationsstufen +V bis −I seien genannt: $[M^{V}F_6]^-$, $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{III}Cl_6]^{3-}$, $[Rh^{II}Cl_2(PR_3)_2]$, $[Rh^{I}Cl(PR_3)_3]$, $[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2]$, $[M^{0}{}_4(CO)_{12}]$, $[Rh^{I}(CO)_4]^-$, $[Ir^{I}(CO)_3(PR_3)_3]^-$. Die am häufigsten angetroffenen Oxidationsstufen sind für Rh +III und für Ir +III sowie +IV.

Rhodium weist analog Cobalt und im Gegensatz zu Iridium in wässriger Lösung in seinen wichtigsten Oxidationsstufen eine Kationen-und Anionenchemie auf. Über die Potentiale einiger Redoxvorgänge des Rhodiums und Iridiums bei pH = 0 in nicht-komplexierenden Säuren bzw. in Salzsäure informieren folgende Potentialdiagramme (s. Abb. 30.8).

Während bei Cobalt in Wasser die zweiwertige Stufe als stabilste Wertigkeit nur durch starke Oxidationsmittel in die dreiwertige Stufe übergeführt werden kann und Co(III) Wasser unter O_2-Entwicklung zersetzt, ist umgekehrt dreiwertiges Rhodium aufgrund der viel größeren

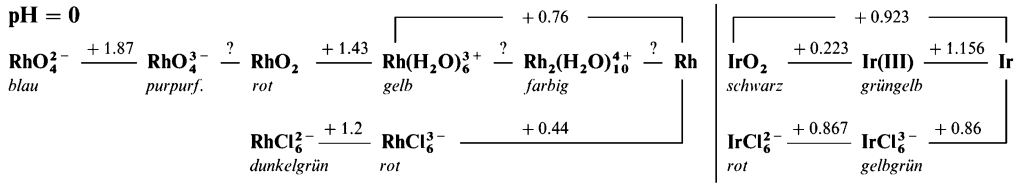


Abb. 30.8

Ligandenfeldaufspaltung im oktaedrischen Feld und der somit gewinnbaren hohen Ligandenfeldstabilisierungsenergie viel beständiger als zweiwertiges Rhodium, das als starkes Reduktionsmittel leicht mit Luftsauerstoff reagiert (Rh(III) ist wasserstabil). Die Koordinationszahlen von zwei-und dreiwertigem Rh und Ir liegen im Bereich vier bis sechs (z. B. quadratisch-planar in $[Rh^{II}Cl_2(PR_3)_2]$, quadratisch-pyramidal in $[Rh^{II}(O_2CMe)_4]$, trigonal-bipyramidal in $[Ir^{III}H_3(PR_3)_2]$, oktaedrisch in $[MCl_6]^{3-}$). Die einwertigen Metalle weisen Zähligkeiten im Bereich von drei bis fünf auf (z. B. T-förmig in $[Rh^{I}(PR_3)_3]^+$, quadratisch-planar in $[Rh^{I}Cl(PR_3)_3]$, $[Ir^{I}Cl(CO)(PPh_3)_2]$, trigonal-biypramidal in $[Rh^{I}H(PF_3)_4]$, $[Ir^{I}H(CO)(PR_3)_3]$), die nullwertigen Metalle die Zähigkeiten sechs (oktaedrisch in $[M^0{}_4(CO)_{12}]$), die negativ einwertigen Metalle die Zähigkeiten vier auf (tetraedrisch in $[Rh^{-I}(CO)_4]^-$, $[Ir^{I}(CO)_3(PPh_3)]$). Die Metalle im vier- bis sechswertigen Zustand (z. B. $[M^{IV}Cl_6]^{2-}$, $[M^{V}F_6]^-$, $[M^{VI}F_6]$) sind oktaedrisch gebaut.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Rhodium- und Iridiumionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Cobaltgruppe S. 1545f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die wachsende Bindung der d-Außenelektronen an die Atomkerne der Übergangsmetalle innerhalb einer Periode aufgrund der zunehmenden Kernladung führt selbst in der zweiten und dritten Periode ab Ru und Os zu einer Erniedrigung der maximal erreichbaren Oxidationsstufe beim Übergang zu den rechten Periodennachbarn (innerhalb der Gruppe erhöht sich die maximal erreichbare Oxidationsstufe wegen des zunehmenden Abstands der d-Außenelektronen vom Kern):

Mn	+VII	Fe	+VI	Co	+V	Ni	+IV	Cu	+IV
Tc	+VII	Ru	+VIII	Rh	+VI	Pd	+V	Ag	+IV
Re	+VII	Os	+VIII	Ir	+VI (+VII)	Pt	+VI	Au	+V

Aus gleichem Grunde sind die Oxidationsstufen +IV bei Co, +IV und +V bei Rh sowie +V bei Ir selten. Auch sinken die Schmelz-und Siedepunkte beim Übergang von Fe, Ru, Os zu Co, Rh, Ir als Folge der Abnahme der Bindungstendenz der d-Elektronen, und es nimmt die Tendenz der Metalle zur Bildung von Oxokomplexen ab (die Stärke von MO-Bindungen beruht auf der π-Rückkoordination seitens des Sauerstoffs; man kennt zwar $[Co^{II}O_3]^{4-}$, $[Co^{V}O_4]^{3-}$, aber keine Oxokomplexe von Rh und Ir).

Die Metalle Co, Rh und Ir tendieren wie die vorangehenden Elemente zur Bildung von Metallatomclustern. Von Co, Rh bzw. Ir sind Dimetallclusterionen M_2^{4+} (Bindungsordnung BO = 1) und Bindungsabständen von rund 2.3, 2.4 bzw. 2.8 Å bekannt, von Rh auch Clusterionen Rh_2^{5+} (BO = 1.5).

2.2 Verbindungen des Rhodiums und Iridiums

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Rhodium und Iridium bilden wie das leichtere Homologe Cobalt keine unter Normalbedingungen isolierbaren binären Hydride, obwohl beide Metalle Hydrierungen katalysieren. Man kennt jedoch ternäre Hydride der Zusammensetzung Li_3RhH_4, Ca_2MH_5 (M = Rh, Ir; analog: Sr_2MH_5) und Na_3MH_6 (M = Rh, Ir; analog: Li_3IrH_6), die im Sinne der Formulierungen $3\,LiH \cdot RhH$, $2\,CaH_2 \cdot MH$, $2\,SrH_2 \cdot MH$, $3\,LiH \cdot IrH_3$, $3\,NaH \cdot MH_3$ Mono-und Trihydride MH und MH_3 des Rhodiums und Iridiums enthalten. Es existieren von beiden Hydriden mit ein-und dreiwertigen Metallen (d^8-und d^6-Elektronenkonfiguration) zudem Addukte mit neutralen Donoren wie $[MH(PR_3)_4]$ (R = F, OR′, Organyl) und $[MH_3(PR_3)_3]$ (vgl. Tab. 32.1). Von Rh ist ein Komplex $[RhH_3(triphos)]$ mit dem Chelatliganden triphos = $MeC(CH_2PPh_2)_3$ bekannt, der erwähnenswerterweise mit P_4 unter PH_3-Eliminierung zu $[RhP_3(triphos)]$ mit RhP_3-Tetraeder reagiert.

$IrH_3(PMe_2Ph)_3$ lässt sich zum »Tetrahydrid« $[IrH_4(PMe_2Ph)_3]^+$ protonieren. Mit $[IrH_5(PR_3)_2]$ (R z. B. Me, Cy = C_6H_{11}) kennt man darüber hinaus die Addukte des Pentahydrids IrH_5 mit fünfwertigem Ir (d^4). Die Verbindung $[IrH_5(PCy_3)_2]$ lässt sich zum »Hexahydrid« $[IrH_2(H_2)_2(PCy_3)_2]^+$ protonieren.

Strukturen. Die aus den Elementen zugänglichen ternären Hydride enthalten im Falle der farblosen Verbindungen Li_3IrH_6 und Na_3MH_6 MH_6^{3-}-Oktaeder (M im Oktaederzentrum), im Falle der farblosen Verbindungen Ca_2MH_5 und Sr_2MH_5 tetragonale MH_5^{4-}-Pyramiden und im Falle der metallisch-glänzenden Verbindungen Li_3RhH_4 planare RhH_4^{3-}-Einheiten. Unter den Phosphan-Addukten sind die Verbindungen $[MH(PR_3)_4]$ analog $[CoH(PR_3)_4]$ strukturiert (MP_4-Tetraeder mit M im Tetraederzentrum und H fluktuierend über den Tetraederflächen), die Verbindungen $[IrH_3(PR_3)_3]$ mit *mer*- und *fac*-ständigen H-Atomen (z. Teil dimer). $[IrH_5(PMe_3)_2]$ stellt ein fluktuierendes Molekül dar. Bezüglich der Carbonyl-Addukte vgl.S. 2136.

2.2.2 Halogen-und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 2074). Wie aus Tab. 30.2 hervorgeht, existieren als binäre Halogenide von sechs-, fünf-und vierwertigem Rhodium und Iridium ausschließlich Fluoride MF_6, MF_5 und MF_4 (die Existenz von $IrCl_4$ ist unsicher; man kennt jedoch die Halogenokomplexe MCl_6^{2-} und $IrBr_6^{2-}$ der unbekannten Tetrahalogenide MCl_4 und $IrBr_4$). RhF_6 und RhF_5 stellen die einzigen binären sechs-und fünfwertigen Rh-Verbindungen dar. Andererseits kennt man alle dreiwertigen Halogenide MX_3 der Elemente, während Di-und Monohalogenide MX_2 und MX nur in Form von Donoraddukten wie $[RhX_2(PR_3)_2]$ und $[MX(PR_3)_3]$ isolierbar sind (jeweils quadratisch; X = Cl, Br, I; die Existenz von IrBr und IrI ist unsicher). Wie von Co sind auch von Rh und Ir keine Halogenidoxide eindeutig charakterisiert. Wichtige Ru-und Os-Halogenide stellen insbesonders $RhCl_3$ und $IrCl_3$ in Form der Trihydrate $MCl_3 \cdot 3\,H_2O \mathrel{\widehat{=}} [M(H_2O)_3Cl_3]$ dar. Sie dienen für die Darstellung vieler Rh-und Ir-Verbindungen.

Darstellung. Erhitzt man Rhodium und Iridium in einer Fluoratmosphäre, so gehen sie in schwarzes Rhodium- sowie gelbes Iridiumhexafluorid MF_6 (d^3-Elektronenkonfiguration) über. Beide Fluoride müssen wegen ihrer Zersetzlichkeit aus dem Reaktionsgas »ausgefroren« werden und lassen sich durch kontrollierten thermischen Abbau in dunkelrotes Rhodium- sowie gelbes Iridiumpentafluorid MF_5 (d^3) überführen, welche ihrerseits durch Rh- oder Ir-Schwarz bei erhöhter Temperatur (400 °C) zu purpurrotem Rhodium- sowie braunem Iridiumtetrafluorid MF_4 (d^5) reduzierbar sind (RhF_4 wird auch durch Fluorierung von $RhBr_3$ mit BrF_3, MF_4 aus den Elementen bei 250 °C gewonnen). Alle Rhodium- sowie Iridiumtrihalogenide MX_3 (d^6) bilden sich aus den Elementen ((RhI_3) durch Einwirkung wässriger KI-Lösungen auf $RhBr_3$). Die Hydrate $MX_3 \cdot 3\,H_2O$ (M = Rh, X = Cl, Br; M = Ir, X = Cl, Br, I) erhält man durch Lösen von M_2O_3 in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren; sie verbleiben beim Eindunsten der Lösungen.

Strukturen (vgl. Tab. 30.2 sowie S. 2074). Rh und Ir weisen in den Halogeniden MX_n oktaedrische X-Koordination auf. Während die Halogenide MF_6 auch in kondensierter Phase als Monomere vorliegen (O_h-Symmetrie), bilden die Halogenide MF_5 Tetramere, die Halogenide MF_4 und MF_3 Raumstrukturen (s. unten) und die Halogenide MCl_3, MBr_3, MI_3 Schichtstrukturen mit »$CrCl_3$-Struktur« (s. dort). Mit der Struktur von IrF_4, die auch RhF_4 zukommt, wurde erstmals für ein Tetrafluorid eine »Raumstruktur« aufgefunden. Die »IrF_4-Struktur« unterscheidet sich von der auf S. 1829 besprochenen »SnF_4«-und »VF_4«-Struktur durch eine Verknüpfung der MF_6-Oktaeder mit vier benachbarten MF_6-Oktaedern in der Weise, dass nicht zwei *trans*-, sondern zwei *cis*-ständige Fluorid-Ionen unverbrückt bleiben. Es resultiert näherungsweise eine Raumstruktur vom Rutil-Typ (vgl. S. 135), wobei alternierende M-Positionen der Bänder aus kantenverbrückten TiO_6-Oktaedern unbesetzt bleiben. In der auch für IrF_3 zutreffenden »RhF_3-Struktur« besetzen die Rh-Ionen ⅓ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten Fluorid-Packung.

Tab. 30.2 Halogenide und Oxide von Rhodium und Iridium.[a]

	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide		Oxide	
M(VI)	RhF_6 schwarz 70 °C O_h (6)	IrF_6[b] gelb 44 °C O_h (6)	–	–			–	–	RhO_3 nur in Gasphase	IrO_3 nur in Gasphase
M(V)	RhF_5 rot 95.5 °C Tetr. (6)	IrF_5 gelb 104.5 °C Tetr. (6)	–	–	Verbindung Farbe Smp. Struktur (KZ)* *Tetr. = Tetramer		–	–	–	
M(IV)	RhF_4 rot IrF_4 (6)	IrF_4 braun IrF_4 (6)	– nur $RhCl_6^{2-}$	$IrCl_4$? sicher $IrCl_6^{2-}$	–	– nur $IrBr_6^{2-}$	–	–	RhO_2 schwarz TiO_2 (6)	IrO_2[c] schwarz TiO_2 (6)
M(III)	RhF_3 rot RhF_3 (6)	IrF_3 schwarz RhF_3 (6)	$RhCl_3$[d] braun $CrCl_3$ (6)	$IrCl_3$[d] rot $CrCl_3$ (6)	$RhBr_3$ rotbraun $CrCl_3$ (6)	$IrBr_3$ rotbraun $CrCl_3$ (6)	RhI_3 dunkel $CrCl_3$ (6)	IrI_3 dunkel $CrCl_3$ (6)	Rh_2O_3[c] dunkel Al_2O_3 (6)	Ir_2O_3 dunkel –[e]
M(II,I)	–	–	–[f]	–	–[f]	IrBr[g]	–[f]	IrI[g]	–	–

a Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 2016).
b IrF_6: Sdp. 53.6 °C; ΔH_f −580 kJ mol^{-1}; IrF_7 soll nach Berechnungen existieren.
c Nicht wasserfrei isolierbar.
d ΔH_f für IrO_2/Rh_2O_3 = −274/−343 kJ mol^{-1}.
e ΔH_f für $RhCl_3/IrCl_3$ = −299/−246 kJ mol^{-1}. Nicht wasserfrei isoliert.
f Man kennt von MX_2 und MX (X = Cl, Br, I) u. a. Phosphankomplexe $RhX_2(PR_3)_2$ und $MX(PR_3)_3$.
g Rotbraunes IrBr und IrI sollen sich beim Erhitzen von IrX_3 auf 440 bzw. 330 °C im HX-Strom bilden.

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Rhodium-und Iridiumhalogenide sind in der Tab. 30.2 wiedergegeben. – Die Thermostabilität der Halogenide MX_n von Rh und Ir nimmt ähnlich wie die der Halogenide von Ru und Os (S. 1974) beim Übergang vom schwereren zum leichteren Element sowie mit wachsendem *n* ab. Demgemäß zerfallen die Hexafluoride (und hier hauptsächlich RhF_6) leicht unter Fluorabgabe in die Pentafluoride, welche einigermaßen thermostabil sind. Flüchtiges IrF_5 (doch nicht RhF_5) entsteht sogar bei 400 °C als Folge der Disproportionierung: $2\,MF_4 \longrightarrow MF_3 + MF_5$. Entsprechend der geringen Thermostabilität haben IrF_6 und insbesondere RhF_6 eine hohe Oxidationskraft (in H_2O entwickelt RhF_6 Sauerstoff). Die Hydrolyseneigung der höherwertigen Rh-und Ir-Halogenide ist wie die der höherwertigen Ru-und Os-Halogenide groß, sodass es sich bei den Penta-und insbesondere Hexafluoriden um äußerst reaktionsfähige, ätzende Verbindungen handelt. RhF_6 setzt sich als instabiles Halogenid selbst mit sorgfältig getrocknetem Glas um. Demgegenüber sind die dreiwertigen Rh-und Ir-Halogenide – aus kinetischen Gründen – wasserbeständig und weisen demgemäß nur geringe Löslichkeiten auf. Man gewinnt die leichter löslichen Trihydrate $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ (dunkelrot) und $IrCl_3 \cdot 3\,H_2O$ (dunkelgrün) aus diesem Grunde durch direkte Methoden (»Naßmethoden«; s. oben). Darüber hinaus lässt sich das Hydrat $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ durch Erhitzen in trockenem HCl-Strom auf 180 °C zu einem reaktionsfähigen, in Wasser und Tetrahydrofuran löslichen Produkt $RhCl_3$ entwässern.

Komplexe der Rh-und Ir-Halogenide. Behandelt man die M(III)-Komplexe $MCl_3 \cdot 3\,H_2O$ = $[MCl_3(H_2O)_3]$ (M = Rh bzw. Ir; d^6-Elektronenkonfiguration) mit kochendem Wasser oder Mineralsäuren, so bilden sich auf dem Wege über $[MCl_2(H_2O)_4]^+$ und $[MCl(H_2O)_5]^{2+}$ die »Hexaaquametall(III)-Ionen« $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (gelb bzw. grüngelb), digeriert man sie mit Alkalilauge, so fallen dunkelfarbige »Metall(III)-Oxid-Hydrate« $M_2O_3 \cdot x\,H_2O$ (nicht entwässerbar) aus, versetzt man sie mit konzentrierter Salzsäure, so entstehen auf dem Wege über $[MCl_4(H_2O)_2]^-$ und $[MCl_5(H_2O)]^{2-}$ die »Hexahalogenokomplexe« $[MCl_6]^{3-}$ (rot bzw. olivgrün). Letztere bilden gut kristallisierende Alkalimetall-sowie Ammoniumsalze ($(NH_4)_3[RhCl_6]$ lässt sich zur Abscheidung von Rh(III) nutzen). Die Komplexe $[MCl_6]^{3-}$ hydrolysieren in Wasser langsam über »Aquachlorokomplexe« $[MCl_n(H_2O)_{6-n}]^{(3-n)+}$ ($n = 5,4,3,2,1$) zu $[M(H_2O)_6]^{3+}$ (es wird jeweils Cl^- in *cis*-Stellung zu H_2O leichter substituiert, sodass die Hydrolyse über *cis*-$[MCl_4(H_2O)_2]^-$ und

fac-$[MCl_3(H_2O)_3]$ führt; Ligandensubstitutionen verlaufen aber an Ir(III)-Komplexen erheblich langsamer ab als an Rh(III)-Komplexen; vgl. S. 1629). In analoger Weise reagiert Ammoniak mit $[MCl_6]^{3-}$ bzw. $[MCl_3(H_2O)_3]$ zu »Amminchlorokomplexen« $[MCl_n(NH_3)_{6-n}]^{(3-n)+}$ (die Unlöslichkeit von $[RhCl(NH_3)_5]Cl_2$ nutzt man zur Abtrennung des dreiwertigen Rhodiums von Ir(III)). Man kennt auch analog $[MCl_6]^{3-}$ gebaute Halogenokomplexe $[RhF_6]^{3-}$, $[RhF_5]^{2-}$, $[MBr_6]^{3-}$ und $[IrI_6]^{3-}$ (jeweils ein ungepaartes Elektron; $\mu_{mag} = 1.6–1.7$ BM). Typische Formeln für weitere, häufig gelb-bis orangefarbene Rh(III)-und Ir(III)-Komplexe sind $[MCl_3L_3]$ (L z. B. = py, PR_3, AsR_3, SR_2, CO usw.), $[MCl_4L_2]^-$ (L z. B. py = Pyridin), $[MCl_2L_4]^+$ (L_2 z. B. en = Ethylendiamin).

Beispiele für M(V)-Komplexe von Rh und Ir sind die Halogenokomplexe $[MF_6]^-$ (d^4; oktaedrisch; 2 ungepaarte Elektronen; $\mu_{mag} = 1.25$ BM) z. B. mit Na^+ bis Cs^+, XeF^+ als Gegenionen. Noch unbekanntes $KrF^+IrF_6^-$ soll nach Berechnungen in exothermer Reaktion in Kr und (isolierbares) IrF_7 übergehen (pentagonal-bipyramidaler Bau). Beispiele für M(IV)-Komplexe bieten die Verbindungen $[MX_6]^{2-}$ (d^5; X = F, Cl, Br; oktaedrisch; ein ungepaartes Elektron; $\mu_{mag} = 1.6–1.8$ BM). Die zuletzt angesprochenen Hexahalogenometallate(IV) lassen sich durch Oxidation von MX_6^{3-} mit Chlor bzw. von $[IrBr_6]^{3-}$ mit Brom bei 0 °C gewinnen. Besondere Bedeutung kommt dem Hexachloroiridat(IV) $[IrCl_6]^{2-}$ zu. Man stellt es bequem durch Chlorierung von Ir-Pulver oder Eintragen von IrO_2 in konzentrierte Salzsäure jeweils in Anwesenheit von Alkalimetallchlorid dar. »Natrium-hexachloroiridat(IV)« Na_2IrCl_6 wird als Ausgangsmaterial für die Darstellung anderer Ir(IV)-Verbindungen wie etwa $[IrCl_3(H_2O)_3]^+$, $[IrCl_4(H_2O)_2]$, $[IrCl_5(H_2O)]^-$ (vgl. Tab. 30.2 sowie S. 2014) genutzt. $[IrCl_6]^{2-}$ zersetzt sich in alkalischer Lösung unter O_2-Entwicklung: $2\,[IrCl_6]^{2-} + 2\,OH^- \rightleftharpoons 2\,[IrCl_6]^{3-} + \frac{1}{2}\,O_2 + H_2O$. In starker Säure wird $[IrCl_6]^{3-}$ umgekehrt durch Sauerstoff zu $[IrCl_6]^{2-}$ oxidiert. $[IrCl_6]^{2-}$ wirkt nicht nur bezüglich OH^-, sondern auch bezüglich Iodid, Oxalat, Ethanol und einer Reihe organischer Substanzen als Oxidationsmittel.

Die M(II)-Komplexe des Rhodiums und Iridiums sind im Gegensatz zu den Co(II)-Verbindungen sehr selten (deutliche Abnahme der Tendenz zur Bildung von Komplexen der zweiwertigen Metalle in Richtung Co(II) > Rh(II) > Ir(II)). Isolierbar sind im Falle der Rhodiumdihalogenide paramagnetische, quadratische Komplexe des Typs $[RhX_2(PR_3)_2]$ mit sperrigen Phosphanliganden (z. B. R = Cyclohexyl C_6H_{11}) sowie diamagnetische Komplexe mit RhRh-Clustern (s. unten). Andererseits deuten ESR-Studien an einem durch Elektronenbestrahlung von $[IrCl_6]^{3-}$ in Kochsalz erhältlichen Produkt auf die Anwesenheit des paramagnetischen Chlorokomplexes $[IrCl_6]^{4-}$. Die M(I)-Komplexe des Rhodiums und Iridiums enthalten in der Regel immer π-Akzeptor-Liganden. So existiert das »Rhodium(I)-chlorid« RhCl bzw. »Iridium(I)-chlorid« IrCl nicht als solches, sondern nur in Form gelber bis roter Addukte mit Triphenylphosphan, Ethylen, Kohlenoxid usw. Besondere Bedeutung hat hier das diamagnetische Chloro-tris(triphenylphosphan)rhodium(I) $[RhCl(PPh_3)_3]$ (rotviolette sowie orangefarbene Kristalle; rote Benzollösung; 16 Außenelektronen) als Katalysator für Hydrierungen sowie Hydroformylierungen von Alkenen in homogener Lösung erlangt (»Wilkinsons Katalysator«, s. unten). Es lässt sich durch Reduktion einer alkoholischen Lösung von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ in Anwesenheit von PPh_3 gewinnen und ist quadratisch gebaut (geringfügige Verzerrung in Richtung tetraedrischer Koordination). Man kennt auch einen entsprechenden Iridiumkomplex $[IrCl(PPh_3)_3]$. In Benzol beobachtet man im Falle der Rhodium-, nicht jedoch der Iridium-Verbindung das Dissoziationsgleichgewicht:

$$RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons RhCl(PPh_3)_2 + PPh_3,$$

das allerdings weitgehend auf der linken Seite liegt ($K = 1.4 \cdot 10^{-4}$, stabiler ist $[RhCl(PR_3)_2]$ mit sperrigen PR_3-Liganden). Das Spaltungsprodukt »Chlorobis(triphenylphosphan)rhodium« (KZ = 3, nur 14 Außenelektronen), das zum Teil über Chlorbrücken dimer vorliegt ($2\,RhCl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons (Rh_3P)_2Rh(\mu\text{-}Cl)_2Rh(PPh_3)_2 + 2\,PPh_3$; $K = 3 \cdot 10^{-4}$), vermag seinerseits ei-

ne Reihe von π-Akzeptorliganden L wie Kohlenoxid, Sauerstoff, Ethylen zu addieren, sodass sich also $RhCl(PPh_3)_3$ mit den betreffenden Liganden insgesamt wie folgt umsetzt:

$$RhCl(PPh_3)_3 + L \rightleftharpoons \textit{trans}\text{-}RhClL(PPh_3)_2 + PPh_3.$$

Die Phosphangruppen stehen in $RhCl(CO)(PPh_3)_2$ (gelb; quadratischer Bau) in *trans*-Stellung. Die Verbindung, die auch aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und Formaldehyd (Lsm.: Alkohol), sowie $[RhCl(CO)_2]_2$ und PPh_3 zugänglich ist, lässt sich mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von PPh_3 in den gelben, kristallinen Hydridokomplex $RhH(CO)(PPh_3)_3$ (trigonal-bipyramidal) verwandeln. Behandelt man $RhCl(PPh_3)_3$ mit Thalliumperchlorat in Aceton, so lässt sich statt des Triphenylphosphanliganden Chlorid unter Bildung des T-förmig gebauten Tris(triphenylphosphan)rhodium(I)-Ions $Rh(PPh_3)_3^+$ abspalten (entsprechende Komplexe des Iridiums haben die Zusammensetzung $[Ir(PR_3)_4]^+$:

$$RhCl(PPh_3)_3 + TlClO_4 \longrightarrow Rh(PPh_3)^{3+} + ClO_4^- + TlCl.$$

Wasserstoff wird von $RhCl(PPh_3)_3$ unter oxidativer Addition (S. 423) addiert. Das hierbei entstehende »Chlorodihydridotris(triphenylphosphan)rhodium(III)« $RhH_2Cl(PPh_3)_3$ (oktaedrisch; *mer*-$(PPh_3)_3$- sowie *cis*-H_2-Anordnung) vermag reversibel Triphenylphosphan unter Bildung von »Chloro-dihydridobis(triphenylphosphan)rhodium(III)« $RhH_2Cl(PPh_3)_2$ (trigonal-bipyramidal; Cl sowie 1 H axial gebunden) abzuspalten:

$$Rh^{I}Cl(PPh_3)_3 + H_2 \rightleftharpoons Rh^{III}H_2Cl(PPh_3)_3 \rightleftharpoons Rh^{III}H_2Cl(PPh_3)_2 + PPh_3.$$

Auch $[IrCl(PPh_3)_3]$ addiert Wasserstoff unter Bildung von $[IrClH_2(PPh_3)_3]$. Da letztere Verbindung nicht unter Abspaltung von PPh_3 zerfällt, eignet sie sich im Gegensatz zu $[RhClH_2(PPh_3)_3]$ nicht als Katalysator für Hydrierungen von Alkenen (vergleiche S. 2019). Besonders bekannt geworden ist unter den Ir(I)-Verbindungen gelbes, diamagnetisches *trans*-Carbonylchlorobis(triphenylphosphan) $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ (»Vaskas Komplex«; 16 Außenelektronen), das man durch Rückflusskochen einer Lösung von Triphenylphosphan und Hexchloroiridat(III) $IrCl_6^{3-}$ in Diethylenglycol in einer Kohlenmonoxid-Atmosphäre darstellen kann. Es addiert in einem vom CO-Druck abhängigen Gleichgewicht

$$\textit{trans}\text{-}[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + CO \rightleftharpoons [IrCl(CO)_2(PPh_3)_2].$$

ein weiteres Molekül Kohlenstoffmonoxid unter Bildung des Komplexes $[IrCl(CO)_2(PPh_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; 18 Außenelektronen), der von $NaBH_4$ in Alkohol in das Hydrid $[IrH(CO)_2(PPh_3)_2]$ überführt wird. Letztere Verbindung wirkt – wie die weniger stabile Rhodiumverbindung $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$ – als Katalysator für die Alkenformylierung. Besonders charakteristisch für Vaskas Komplex ist seine Neigung zur oxidativen Addition von Molekülen wie H_2, O_2, N_2, SO_2, Alkenen, z. B.:

$$\textit{trans}\text{-}[IrCl(CO)(PPh_3)_2] + H_2 \longrightarrow \textit{trans}\text{-}[IrClH_2(CO)(PPh_3)_2].$$

Weitere Ir(I)-Halogenokomplexe sind etwa: $[IrCl(C_2H_4)_4]$, $[IrCl(CNR)_4]$, $[IrCl(NO)(PPh_3)_2]^+$.

Besondere Bedeutung haben »Wilkinsons Katalysator« $[RhCl(PPh_3)_3]$ bzw. »Vaskas Komplex« *trans*-$[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ als Katalysatoren für Hydrierungen und Hydroformylierungen von Alkenen in homogener Lösung erlangt (vgl. S. 2019, 2005).

Cyanide (S. 2084). Binäre Cyanide existieren nur von Rh(III) und Ir(III): $M(CN)_3$ (gewinnbar durch Einwirkung von KCN auf $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ bzw. durch Thermolyse von $(NH_4)_3[Ir(CN)_6]$). Von ihnen leiten sich die diamagnetischen, oktaedrischen Hexacyanometallate(III) $[M(CN)_6]^{3-}$ ab (vgl. $Co(CN)_6^{3-}$), die bei Zugabe von Kaliumcyanid zu einer $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$- bzw. $(NH_4)_3[IrCl_6]$-Lösung als diamagnetische, farblose Teilchen (18 Außenelektronen; vgl. S. 2085) entstehen und in Form von $K_3[M(CN)_6]$ auskristallisieren. Durch Photolyse lassen

sich die Komplexe $[M(CN)_6]^{3-}$ in Wasser in die Ionen $[M(CN)_5(H_2O)]^{2-}$ überführen, die ihrerseits leicht in $[M(CN)_5X]^{n-}$ (X = Halogenid, OH^-, NCR) umwandelbar sind. Tetracyanorhodat(I) $[Rh(CN)_4]^{3-}$ (16 Außenelektronen; vgl. S. 2085) bildet sich als Produkt der Reaktion von CN^- mit $[RhCl(CO)_2]_2$; es addiert leicht HCN zum »Pentacyanohydridorhodat(III)« $[RhH(CN)_5]^{3-}$.

Azide (S. 2087). Die dem Pseudohalogeno-Komplex $[M(CN)_6]^{3-}$ entsprechenden Hexaazidometallate(III) $[M(N_3)_6]^{3-}$ sind als NBu_4^+-Salze auch ersteren zugänglich ($NBu_4^+N_3^-$ anstelle von K^+Cu^-).

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Rhodium und Iridium bilden die binären »Oxide« MO_3, MO_2 und M_2O_3 (MO_3 nur in der Gasphase, vergleiche Tab. 30.2 sowie Tab. 32.8), ferner schlecht charakterisierte »Hydroxide« $M_2O_3 \cdot x\,H_2O$. Auch existieren von einigen Oxidationsstufen beider Elemente »Salze« und »Metallate« (formal Umsetzungsprodukte der isolierten bzw. nicht isolierten Oxide mit Säuren bzw. Basen). Darüber hinaus existieren »Sulfide«, »Selenide« und »Telluride« der Zusammensetzung MY, M_2Y_3, MY_2, M_2Y_5 und MY_3.

Rhodium- und Iridiumoxide. Im Gegensatz zu Ru und Os bilden Rhodium und Iridium keine flüchtigen »Tetraoxide« MO_4. Ein grünes, durch Oxidation von Rh(III)-sulfat z. B. mit O_3 oder mit elektrischem Strom erhältliches Hydrat $RhO_2 \cdot x\,H_2O$ des Rhodiumdioxids RhO_2 (»Rhodium(IV)-oxid«) zersetzt sich beim Entwässern unter Sauerstoffabgabe zu Rh_2O_3. Das wasserfreie, schwarze Dioxid lässt sich aber durch Erhitzen von Rh_2O_3 in Sauerstoff unter erhöhtem Druck gewinnen. Andererseits lässt sich das beim vorsichtigen Versetzen einer $IrCl_6^{2-}$-Lösung mit Alkali ausfallende blauschwarze Hydrat $IrO_2 \cdot x\,H_2O$ des Iridiumdioxids IrO_2 (»Iridium(IV)-oxid«) in wasserfreies – auch direkt durch Erhitzen von Iridium in Sauerstoff erhältliches – Dioxid verwandeln. Beide Verbindungen (»Rutil-Struktur«) verflüchtigen sich bei hohen Temperaturen als Rhodium- und Iridiumtrioxide MO_3 (RhO_3: Bildung bei 850 °C, Zerfall bei 1050 °C in Rh und O_2; IrO_3: Bildung aus Ir und O_2 bei 1200 °C), die sich allerdings nicht in die kondensierte Phase überführen lassen. Versetzt man andererseits eine wässrige Rh(III)-Salzlösung mit Alkali, so fällt ein gelbes, nicht entwässerbares Hydrat $Rh_2O_3 \cdot x\,H_2O$ des Dirhodiumtrioxids Rh_2O_3 (»Rhodium(III)-oxid«) aus. Es entsteht in wasserfreier, dunkelgrauer Form (»Korund-Struktur«) beim Erhitzen von Rh oder $RhCl_3$ in Sauerstoff auf 600 °C bzw. durch thermisches Zersetzen von Rh(III)-sulfat. Das grüne bis blauschwarze Hydrat $Ir_2O_3 \cdot x\,H_2O$ des Diiridiumtrioxids Ir_2O_3 (»Iridium(III)-oxid«) fällt langsam aus einer alkalischen Lösung von $[IrCl_6]^{3-}$ aus. Es soll in wasserfreier Form beim Erhitzen von $K_3[IrCl_6]$ mit Na_2CO_3 entstehen.

Rhodate, Iridate (Oxokomplexe von Rh, Ir). Bei der Oxidation alkalischer Lösungen von Rh(III)-Salzen mit ClO^-, BrO^-, $S_2O_8^{2-}$ bzw. von RhO_2 in konz. KOH-Lösung mit Cl_2 oder in verdünnter $HClO_4$-Lösung mit elektrischem Strom bilden sich brilliant-blaue Lösungen des Rhodats(VI) RhO_4^{2-} (wohl tetraedrisch). Der Paramagnetismus des Ba^{2+}-Salzes entspricht einem ungepaarten Elektron, wonach RhO_4^{2-} (d^3) eine – bei Vorliegen eines tetraedrischen Ligandenfeldes – ungewöhnliche low-spin-(e^3-)Elektronenkonfiguration besäße. Gibt man zu alkalischen Rh(III)-Salzlösungen weniger Oxidationsmittel, so erhält man orangegelbe Lösungen des Rhodats(V) RhO_4^{3-}, das in saurer Lösung gemäß $3\,RhO_4^{3-} + 5\,H^+ \longrightarrow 2\,RhO_4^{2-} + Rh(OH)_3 + H_2O$ disproportioniert (E° für $RhO_4^{2-}/RhO_4^{3-} = 1.87\,V$). Analoge »Iridate(IV,V)« sind bisher unbekannt. Beim Schmelzen von Rhodium bzw. Iridium mit Natriumcarbonat an Luft entstehen andererseits sowohl Rhodat(IV) als auch Iridat(IV) MO_3^{2-} in Form der Natriumsalze (»Na_2SnO_3-Struktur« im Falle von Na_2RhO_3).

Aqua-und verwandte Komplexe von Rh, Ir. Aqua-Komplexe. »Hexaaquarhodium(IV)«-und »-iridium(IV)«-Ionen $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt. Es existieren nur die hydratisierten Metall-

dioxide $MO_2 \cdot x\,H_2O$ (s. oben) sowie von Iridium ein durch Behandlung von $Na_2[IrCl_6]$ mit KOH gewinnbares Hexahydroxoiridat(IV) $[Ir(OH)_6]^{2-}$ (isolierbar als Zn^{2+} bzw. Cd^{2+}-Salz).

Beim Kochen einer wässrigen $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$-Lösung bildet sich das gelbe – auch beim Auflösen von $Rh_2O_3 \cdot x\,H_2O$ in Mineralsäure erhältliche – Hexaaquarhodium(III)-Ion $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$, welches als Säure wirkt:

$$\text{»Rh(OH)}_3\text{«} + 3\,H^+ + 3\,H_2O \rightleftharpoons [Rh(H_2O)_6]^{3+} \rightleftharpoons [Rh(OH)(H_2O)_5]^{2+} + H^+$$

(pK_S ca. 3.3; undissoziiertes $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ existiert nur bei pH-Werten < 1). Beim Versetzen einer Lösung des Hexaaquarhodium(III)-Ions, das auch im wasserhaltigen Perchlorat $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6\,H_2O$ (gelb), im Sulfat $Rh_2(SO_4)_3 \cdot n\,H_2O$ (gelb: $n = 12$; rot: $n = 6$) sowie im Alaun $M^IRh(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ vorliegt, mit Alkali fällt $Rh_2O_3 \cdot x\,H_2O$ aus (s. oben). Weniger leicht bildet sich das Hexaaquairidium(III)-Ion $[Ir(H_2O)_6]^{3+}$; es liegt in Lösungen von $Ir_2O_3 \cdot x\,H_2O$ in starken Mineralsäuren sowie analog $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ in Form von Perchlorat, Sulfat und Alaunen vor.

Wie im Falle des Rutheniumkomplexes $[Ru(H_2O)_6]^{3+}$ lässt sich auch im Falle des Rhodiumkomplexes $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ ein Wassermolekül durch andere Liganden L ersetzen:

$$[Rh(H_2O)_6]^{3+} + L^{0/-} \rightleftharpoons [Rh(H_2O)_5L]^{3+/2+} + H_2O.$$

Derartige »Anationen« (L z. B. Cl^-, Br^-, NCS^-, NH_3) verlaufen allerdings langsam (vgl. S. 1631). Das »Pentaaquachlororhodium(III)-Ion« kann seinerseits durch das Hexaaquachrom-(II)-Ion zum blauen Decaaquadirhodium(II)-Ion $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ reduziert werden (vgl. S. 2018):

$$2\,[Rh(H_2O)_6Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} \xrightarrow[-3\,H_2O]{} [Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}.$$

Die Isolierung eines Salzes dieses Kations mit einer RhRh-Bindung (s. unten) scheiterte bisher. Ein analoger Aquakomplex von Ir(II) ist unbekannt.

Als weitere Rh(III)-und Ir(III)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden seien die sehr stabilen, aus Rh(III)-Salzen bzw. dem Iridium(III)-Komplex $[IrCl_6]^{3-}$ mit Oxalat oder Acetylacetonat gewinnbaren roten Verbindungen $[M(ox)_3]^{3-}$ sowie $[M(acac)_3]$ genannt. Ir(III) bildet auch mit vielen Oxosäureanionen Komplexe wie $[Ir(SO_4)_3]^{3-}$, $[Ir(NO_3)_6]^{3-}$. Beispiele für Rh(II)-Komplexe mit O-haltigen Liganden sind etwa die durch Erhitzen von $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ mit Carbonsäure-Salzen (z. B. Natriumacetat) in Methanol zugänglichen Ionen $[Rh_2(O_2CR)_4]^+$ bzw. die aus $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ und Sulfat sowie Carbonat erhältliche Ionen $[Rh_2(SO_4)_4]^{4-}$ sowie $[Rh_2(CO_3)_4]^{4-}$ (jeweils RhRh-Bildung; s. unten). Von Ir(II) sind keine einfachen Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden bekannt. Als Beispiele für Ir(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden seien genannt: $[Ir_3O(O_2CR)_6(py)_3]^{2+}$, $[Ir_3O(SO_4)_9]^{10-}$ und $[Ir_3N(SO_4)_6(H_2O)_3]^{4-}$ genannt, die durch Kochen von Na_2IrCl_6 mit Pyridin in Essigsäure oder mit K_2SO_4 bzw. $(NH_4)_2SO_4$ in konz. H_2SO_4 entstehen und Strukturen analog $[Cr_3O(O_2CR)_6(H_2O)_3]^+$ (S. 1859) aufweisen (Kanten eines O-bzw. N-zentrierten Ir_3-Rings jeweils doppelt mit RCO_2^- oder SO_4^{2-} überbrückt; jedes Ir-Atom koordiniert zusätzlich py, SO_4^{2-} bzw. H_2O als exocyclischen Liganden). Rein formal enthält der erste und zweite Komplex 1 Ir(IV) und 2 Ir(III), der dritte Komplex 2 Ir(IV) und 1 Ir(III). Der erste Komplex lässt sich leicht zu $[Ir_3O(O_2CR)_6(py)_3]^+$ reduzieren (in $[M_3O(O_2CR_2)_6L_3]^+$ sind die Zentralmetalle M = Cr, Fe, Ru, Ir ausschließlich dreiwertig). Entsprechende Rh(IV)-Komplexe sind unbekannt.

Ammin-Komplexe. Erhitzt man $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $Na_3[IrCl_6]$ in konzentriertem Ammoniak mehrere Tage im abgeschlossenen Rohr auf 100 bzw. 140 °C, so bilden sich die Komplexe $[M(NH_3)_6]Cl_3$, welche das farbige Hexaamminrhodium(III)-Ion $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ bzw. Hexaammin-iridium(III)-Ion $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (oktaedrisch) enthalten. In beiden Ionen lässt sich – in langsamen Reaktionen bei Raumtemperatur – ein NH_3-Molekül gegen Chlorid unter Bildung von »Pentaamminchlorometall(III)-Ionen« $[MCl(NH_3)_5]^{2+}$ ersetzen, welche auch aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ bzw. $[IrCl_6]^{3-}$ und Ammoniak direkt zugänglich sind und in Komplexe des Typus $[ML(NH_3)_5]^{n+}$

(L z. B. Br^-, I^-, NCS^-, $\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}$, N_3^-, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$, H_2O) überführbar sind (vgl. bezüglich des Substitutionsmechanismus S. 1629). $[RhCl(NH_3)_5]^{2+}$ lässt sich im wässrigen Medium durch Zink in »Pentaamminhydridorhodium« $[RhH(NH_3)_5]^{2+}$ verwandeln, das als farbiges, luftstabiles Sulfat isolierbar ist und Alkene wie $CH_2{=}CH_2$ unter Bildung stabiler Alkylrhodiumverbindungen (z. B. $[Rh(C_2H_5)(NH_3)_5]^{2+}$) addiert.

Superoxo-und Peroxokomplexe (vgl. S. 2093). Ähnlich wie von Co(III) sind auch von Rh(III) und Ir(III) eine Reihe von Komplexen mit Disauerstoff-Liganden bekannt. Alle Ir-Komplexe enthalten O_2 als side-on- (η^2-)gebundenen Peroxo-Rest mit OO-Abständen von 1.4–1.5 Å (vgl. Formel (h) auf S. 1854; Co(III)-Komplexe mit side-on gebundenem O_2-Rest stellen die Ausnahme dar). Sie bilden sich u. a. durch Addition von O_2 an Vaskas und ähnliche Komplexe (S. 2013) sowie den Komplex $[Ir(PR_3)_4]^+$: *trans*-$[IrX(CO)(PR_3)_2] + O_2 \longrightarrow$ *trans*-$[IrX(CO)(O_2)(PR_3)_2]$; $[Ir(PR_3)_4]^+ + O_2 \longrightarrow [Ir(O_2)(PR_3)_4]^+$. Die O_2-Aufnahme ist vielfach reversibel. z. B. nimmt der Vaska-Komplex $[IrCl(CO)(PR_3)_2]$ Sauerstoff reversibel unter Farbwechsel von gelb nach orangefarben auf, während der verwandte Komplex $[IrI(CO)(PR_3)_2]$ Sauerstoff irreversibel addiert, was man durch den geringeren Elektronenzug des Iods hinsichtlich Iridium erklären kann, das seine Elektronen deshalb bereitwilliger für die IrO_2-Bildung zur Verfügung stellt und diese Bindung dadurch stärkt. Ähnlich gebaute Komplexe existieren auch von Rh(III), das aber zudem auch Superoxokomplexe sowie Komplexe mit end-on- (η^1-)gebundenem Sauerstoff bildet (zum Beispiel $[(porph)Rh^{III}{-}O{=}O]$, $[(py)_4ClRh{-}O{-}O{-}RhCl(py)_4]^{n+}$ ($n = 3, 2$).

Rhodium- und Iridiumsulfide, -selenide, -telluride sind aus den Elementen bzw. durch Sulfidierung von Rh-und Ir-Salzen mit H_2S als meist dunkelfarbige elektrisch halbleitende oder leitende Feststoffe MY (RhS, IrS, RhTe; Tellurid mit »NiAs-Struktur«), M_2Y_3 (Rh_2S_3, Ir_2S_3, Ir_2Se_3, Rh_2Te_3; Sulfide bilden Einheiten aus zwei flächenverknüpften MS_6-Oktaedern, die über gemeinsame S-Atome zu Schichten verknüpft sind), MY_2 (RhS_2, IrS_2, $RhSe_2$, $IrSe_2$, $RhTe_2$, $IrTe_2$: verzerrte FeS_2-Strukturen), M_2Y_5 (Rh_2S_5) und MY_3(IrS_3, $IrSe_3$, $RhTe_3$; reaktionsträge, lösen sich selbst in Königswasser nicht) zugänglich.

Neben den erwähnten Sulfiden und Seleniden sind einige Polysulfido- und -selenido-Komplexe des Rhodiums und Iridiums durch Reaktion von Ir(III)-Salzen mit $(NH_4)_2S_n$ und $(NH_4)_2Se_n$ zugänglich: $[Rh^{III}S_{15}]^{3-} \mathrel{\widehat{=}} [Rh(S_5)_3]^{3-}$, $[Ir^{III}S_{16}]^{3-} \mathrel{\widehat{=}} [Ir(S_4)(S_6)_2]^{3-}$, $[Ir^{III}S_{18}]^{3-} \mathrel{\widehat{=}} [Ir(S_6)_3]^{3-}$ und $[Ir^{III}Se_{12}]^{3-} \mathrel{\widehat{=}} [Ir(Se_4)_3]^{3-}$ (vgl. hierzu Abb. 31.16 auf Seite 2054).

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Bisher sind noch keine Nitride sowie Nitridokomplexe bzw. Carbide des Rhodiums und Iridiums bekannt. Entsprechendes gilt für Azide $M(N_3)_n$, doch existieren Azidokomplexe $[M(N_3)_6]^{3-}$ (S. 2014) und Verbindungen von Rh und Ir mit den Stickstoff-und Kohlenstoffhomologen sowie Bor: die Phosphide, Arsenide, Antimonide MZ_3 (»$CoAs_3$-Struktur« mit 4 As-Atomen in einem Ring; S. 861, 948), die Silicide M_3Si, MSi, M_2Si_3, $RhSi_2$, $IrSi_3$ (1068), die Boride Rh_7B_3, Rh_5B_4, $MB_{1.1}$, MB_2 (S. 1222; einige Boride werden für Hydrierungen von Nitrilen genutzt).

Darüber hinaus bilden Rhodium und Iridium viele Verbindungen mit stickstoff-und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Ammin-und verwandte Komplexe sowie Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums; S. 2015, 2019).

2.2.5 Rhodium-und Iridiumkomplexe

Das Ausmaß der mit geeigneten Liganden erreichbaren Oxidationsstufen-Spannweite nimmt beim Übergang von Ruthenium und Osmium (−II bis +VIII) zu Rhodium und Iridium deutlich ab (−I bis +VI mit Elektronenkonfigurationen d^{10} bis d^3). Zudem beschränken sich die Komplexe der sechs-und fünfwertigen Metalle im wesentlichen auf MF_6, RhO_4^{2-}, MF_5 und RhO_4^{3-}. Eine reichhaltige Komplexchemie weisen demgegenüber die drei-und einwertigen Metalle auf

(die Tendenz zur Bildung einwertiger Verbindungen des Gruppenhomologen (Cobalt) bzw. der Periodennachbarn Ru und Os ist geringer bzw. sehr klein), ferner – weniger ausgeprägt – zweiwertiges Rhodium und vierwertiges Iridium. Von beiden Elementen kennt man hierbei Komplexe ohne und mit Metallclusterzentren wie nachfolgend kurz erläutert wird (bezüglich der π-Komplexe vgl. S. 2174).

Anwendungen haben insbesondere Rh(I)-Komplexe als Hydrierungs-und Formylierungskatalysatoren gefunden (vgl. S. 2019f).

Klassische Komplexe fanden bereits in den vorstehenden Unterkapiteln Erwähnung (vgl. Hydrido-, Halogeno-, Cyano-, Oxo-, Aqua-, Amminkomplexe usw.).

Metall(IV)-Komplexe (d^5). Vierwertiges Rh und Ir bilden paramagnetische, oktaedrische low-spin-Komplexe (t_{2g}^5-Elektronenkonfiguration; ein ungepaartes Elektron mit μ_{mag} von 1.8 BM; vgl. S. 1664).

Metall(III)-Komplexe (d^6). Den zahlreichen Komplexen des dreiwertigen Rh und Ir liegt im Allgemeinen ein oktaedrischer Bau zugrunde. Meist handelt es sich dabei um diamagnetische low-spin-Komplexe mit der stabilen t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration (hohe Ligandenfeldstabilisierungsenergie, vgl. S. 1602; beim leichteren Homologen Co sind in der dreiwertigen Stufe vereinzelt noch high-spin-Komplexe bekannt, z. B. CoF_6^{3-}). Die »Farbe« der Komplexe geht wie die der analogen Co(III)-Komplexe auf zwei, am hochfrequenten Ende des sichtbaren Spektrums liegende Absorptionsbanden zurück, die $t_{2g}^6 e_g^0 - > t_{2g}^5 e_g^1$-Übergängen zuzuordnen und für die gelben bis roten Komplexfarben verantwortlich sind ($^1A_{1g} \longrightarrow {}^1T_{1g}$ bzw. $^1T_{2g}$; vgl. S. 1613). CT-Banden führen insbesondere bei Ir(III)-Komplexen auch zu anderen Farben. Die Rh(III)-und Ir(III)-Komplexe zeichnen sich wie die Co(III)-Komplexe durch mehr oder minder große »Stabilität« in kinetischer Sicht aus; in thermodynamischer Sicht erhöht sich die Stabilität der M(III)-Komplexe hinsichtlich weicher Donoren (z. B. CO, PR_3, AsR_3, SR_2) in Richtung Co(III), Rh(III), Ir(III), während sie bezüglich harter Liganden in gleicher Richtung abnimmt (SCN^- ist etwa an Co(III) über N, an Rh(III) und Ir(III) über S koordiniert; unter den Halogenokomplexen MX_6^{3-} bildet Co ausschließlich Fluorokomplexe, Rh alle bis auf den Iodokomplex und Ir keine Fluorokomplexe).

M(II)-Komplexe (d^7). Die Tendenz zur Bildung von M(II)-Komplexen nimmt in Richtung Co(II), Rh(II), Ir(II) stark ab und ist bei Rh und Ir zudem an die Anwesenheit von Liganden mit π-Akzeptorcharakter gebunden. Demgemäß lassen sich von den – in Substanz unbekannten – Dihalogeniden nur die Rh, nicht jedoch die Ir-Verbindungen durch Phosphanaddition stabilisieren (Bildung von $RhX_2(PR_3)_2$). Einkernige Ir(II)-Komplexe sind in der Tat nur in Ausnahmefällen gewinnbar. Man findet in der Regel paramagnetische quadratisch-planare low-spin-M(II)-Komplexe (ein ungepaartes Elektron, $\mu_{mag} = 2.0–2.3$ BM), deren »Farbe« variabel ist (grün, rot, blau).

Niedrigwertige M-Komplexe. Komplexe mit Rh und Ir in Oxidationsstufen kleiner +II enthalten immer π-Akzeptorliganden wie CO, PR_3, AsR_3, aromatische Systeme. Rh und Ir bilden hierbei vergleichsweise viele, häufig quadratisch-planare (z. B. $MX(PR_3)_3$; Analoges gilt für andere d^8-Ionen wie Co^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, selten trigonal-bipyramidale, aber immer diamagnetische M(I)-Komplexe. In den quadratischen Komplexen kommen Rh und Ir – einschließlich der Ligandenelektronenpaare – 16 Außenelektronen, in der trigonal-bipyramidalen 18 Außenelektronen (Edelgasschale) zu. Als Beispiele für M(0)- und M(−I)-Komplexe seien genannt: Kohlenoxid-Komplexe (z. B. $M^0{}_4(CO)_{12}$, $[Rh^{-I}(CO)_4]^-$, $[Ir^{-I}(CO)_3(PPh_3)]^-$), Stickoxid-Komplexe (z. B. $[Ir^0(NO)(CO)(PPh_3)_2]^+$, $[Ir^{-I}(NO)(PPh_3)_3]$), Phosphan-Komplexe (z. B. $[Rh^0(diphos)_2]$, $[Rh^{-I}(PF_3)_4]$), Organyl-Komplexe (s. unten). Vgl. auch superreduziertes $[M(CO)_3]^{3-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Tab. 30.3

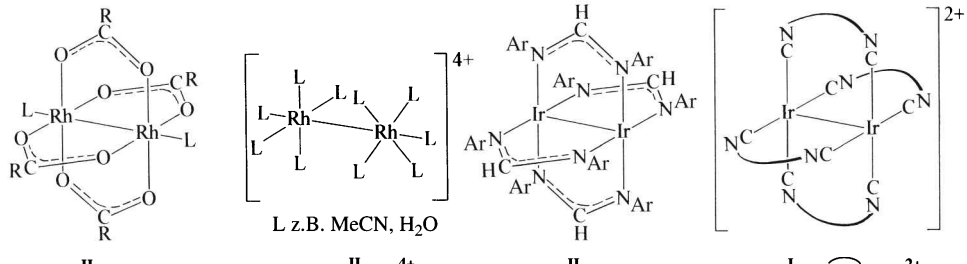
Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} (16 e$^-$)	M_2^{4+} (14 e$^-$)	M_2^{5+} (13 e$^-$)	M_2^{6+} (12 e$^-$)
Elektronenkonfiguration	?	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*4}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*3}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*2}$
Bindungsordnung		1.0	1.5	2.0

Nichtklassische Komplexe (»Metallcluster«; vgl. S. 2081). Von ein-bis dreiwertigem Rhodium und Iridium kennt man eine Reihe von Komplexen mit Dirhodium- und Diiridium-Clusterionen M_2^{n+} (M = Rh: $n = 4,5,6$; M = Ir: $n = 2,4$; vgl. S. 1864, 1891, 1984, 2056, s. Tab. 30.3)

Darüber hinaus existieren Komplexe mit größeren Metallclusterzentren beider Elemente (vgl. hierzu bei Pd und Pt, S. 2056).

Beispiele für Verbindungen mit M_2^{4+}-Zentren sind die bereits erwähnten, u. a. aus $RhCl_3 \cdot 3\,H_2O$ und $RCOO^-$ in Alkoholen zugänglichen, diamagnetischen grünen Komplexe $[Rh_2(O_2CR)_4]$ mit einer RhRh-Einfachbindung (RhRh-Abstände = 2.35–2.45 Å). Sie enthalten immer im Sinne der Formulierung $[Rh_2(O_2CR)_4L_2]$ (s. Abb. 30.9a) zwei zusätzliche Liganden L wie H_2O, THF, py, PR_3, DMF, Me_2SO, S_8 in axialen Positionen (in ligandenfreien $[Rh_2(O_2CR)_4]$ übernehmen O-Atome benachbarter Moleküle die Funktionen der Liganden). Entsprechende Carboxylate des zweiwertigen Cobalts enthalten keine Co_2^{4+}-Cluster. Carboxylate des zweiwertigen Iridiums ließen sich bisher nicht synthetisieren. Liganden-brückenfreies $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ bildet sich bei der Reduktion von $[RhCl(H_2O)_5]^{2+}$ mit Cr^{2+}; es lässt sich mit Sulfat bzw. Carbonat in $[Rh_2X_4(H_2O)_2]^{4-}$ verwandeln (anstelle von $RCOO^-$ in Abb. 30.9a SO_4^{2-} bzw. CO_3^{2-}). Bei Einwirkung von Acetonitril auf den Sulfatokomplex wird dieser in das Ion $[Rh_2(NCMe)_{10}]^{10+}$ (Abb. 30.9b) mit gestaffelter L-Konformation umgewandelt (L = NCMe; analog gebaut ist wohl der Aquakomplex, L = H_2O). Die Oxidation der Dirhodiumkomplexe führt unter Erhöhung der Bindungsordnung um 0.5 Einheiten zu Komplexen des Typs $[Rh_2(O_2CR)_4L_2]^+$, $[Rh_2X_4(H_2O)_2]^{3-}$ (Abstandskürzung im Falle der Oxidation von $[Rh_2(O_2CMe)_4(H_2O)_2]$ z. B. um 0.103 Å von 2.419 Å auf 2.316 Å). Einige Studien weisen auf die Möglichkeit einer weiteren Oxidation der oxidierten Spezies zu solchen mit Rh_2^{6+}-Clustern (RhRh-Bindungsordnung 2.0).

Weniger eingehend untersucht sind bisher die Ir_2-Clusterkomplexe. Beispiele für Ir-Komplexe, die analog $[Rh_2(O_2CR)_4]$ vier gleichartige Bindungsliganden aufweisen, sind der Komplex $[Ir_2(form)_4]$ (Abb. 30.9c) mit form = (*p*-Tol)N⁻⁻CH⁻⁻N(*p*-Tol)$^-$ (IrIr-Einfachbindung; IrIr-Abstand 2.524 Å) sowie der Octaisonitrilkomplex $[Ir_2L_4X_2]^{2+}$ mit L = 2,5-Diisonitrilcyclohexan ($\cap = C_6H_{10}$), der durch Oxidation von $[Ir_2L_4]^{2+}$ (Abb. 30.9d) (einwertiges Iridium) mit X_2 (X = Cl, Br, I) entsteht.



(a) $[Rh_2^{II}(OAc)_4L_2]$ (b) $[Rh_2^{II}L_{10}]^{4+}$ (c) $[Ir_2^{II}(form)_4]$ (d) $[Ir_2^{I}(CN\frown NC)_4]^{2+}$

Abb. 30.9

2.2.6 Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums

Rhodium-und Iridiumorganyle

Homoleptische Organyle RhR_n und IrR_n mit σ-gebundenen organischen Resten existieren ähnlich wie die Organyle CoR_n in der Regel nicht als solche; doch existieren zahlreiche Verbindungen RhR_n und IrR_n mit donorstabilisiertem Rh und Ir mit π-gebundenen Liganden bzw. mit anorganischen neben organischen Resten. Ihre Darstellung erfolgt (i) durch Metathese ($M-X + LiR \longrightarrow M-R + LiX$; X = Hal), gegebenenfalls in Anwesenheit von Donatoren, (ii) durch oxidative Addition ($M + RX \longrightarrow RMX$; X = Hal, H) und (iii) durch Kohlenoxid- oder Alkeninsertion ($M-R + CO \longrightarrow M-COR$; $M-H + CH_2=CHR \longrightarrow M-CH_2-CH_2R$), wobei letztere Reaktionen von einiger Bedeutung für die weiter unten besprochenen technischen Prozesse sind. Während von Rh(VI) und Ir(VI) bisher keine Derivate der Hexaorganyle MR_6 bekannt sind, existieren solche der Rhodium- und Iridiumpentaorganyle sowie -tetraorganyle MR_5 sowie MR_4, z. B.: $[\eta^5\text{-}C_5Me_5Rh^{V}I_4]$ (aus $[C_5Me_5Rh^{III}I_2]_2$ und I_2), $[\eta^5\text{-}C_5Me_5Ir^{V}H_4]$ (aus $[C_5Me_5Ir(\mu\text{-}H)_3IrC_5Me_5]^+$ und $LiH\cdot BEt_3$), $Np_3Rh-O-RhNp_3$ (aus $RhCl_3(THF)_3/LiCH_2tBu$ = LiNp in Anwesenheit von Sauerstoff). Im Falle der Rhodium- und Iridiumtriorganyle MR_3 konnte z. B. mit $RhMes_3$ (aus $RhCl_3(THF)_3$/LiMes, Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$) ein homoleptisches Rhodiumorganyl synthetisiert werden, das als Lewis-Säure leicht Donoren wie PR_3 addiert ($\longrightarrow RhMes_3(PR_3)_3$). Als weitere Beispiele donorstabilisierter Triorganyle seien genannt: Organometallate(III) wie $[RhMe_6]^{2-}$ ($Li(tmeda)^+$-Salz, oktaedrisch; aus $RhCl_3(THF)_3$/LiMe in Anwesenheit von $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ = tmeda), $[Rh(C_6F_5)_5]^{2-}$ (Ph_3Bz^+-Salz, quadratisch-pyramidal; aus $RhCl_3(THF)_3/LiC_6H_5$; addiert CO unter Bildung von oktaedrisch gebautem $[Rh(C_6H_5)_5(CO)]^{2-}$), ferner Donoraddukte wie *fac*-$[RhMe_3(PMe_3)_3]$ (oktaedrisch; aus $Rh_2(OAc)_4/MgMe_2/PMe_3$), *fac*-$[IrMe_3(PEt_3)_3]$ (oktaedrisch; aus $IrCl_3(PEt_3)_3$/MeMgBr). Dreiwertiges Iridium enthält auch das Kation $[Ir(C_5Me_5)(C_6Me_6)]^{2+}$ mit η^5- sowie η^6-gebundenen C_5Me_5- und C_6Me_6-Resten. Als homoleptische Rhodium- und Iridiumdiorganyle MR_2 sind die Cyclopentadienylverbindungen MCp_2 (»Rhodocen«, »Iridocen«; unter Normalbedingungen dimer; leicht zu MCp_2^+ oxidierbar) und deren Derivate zugänglich. Es existieren darüber hinaus donorstabilisierte Diorganyle, z. B. $[Ir(Mes)_2(PMe_3)_2]$ (aus $IrCl_3(SEt)_3/MgMes_2/PMe_3$). Zweiwertiges Rhodium liegt auch dem Dikation $[Rh(C_6Me_6)_2]^{2+}$ zugrunde (η^6-gebundene Hexamethylbenzolliganden; Näheres S. 2208). Rhodium- und Iridiummonoorganyle MR treten nur donorstabilisiert auf. Als Beispiele aus dieser großen Verbindungsklasse seien genannt: orangefarbenes, luft-und wasserstabiles $[RhMe(PPh_3)_3]$ (quadratisch-planar; aus $IrCl(PPh_3)_3$/MeMgBr) sowie $[IrMe(CO)(PPh_3)_2]$ (quadratisch-planar aus $IrCl(CO)(PPh_3)_2$/LiMe). Einwertiges Ir liegt auch in $[Ir(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_8H_{12})]^+$ vor.

Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit RhC-und IrC-Bindungen sind $[Rh^0{}_2(CO)_8]$, $[Ir^0{}_4(CO)_{12}]$, $[M^{-III}(CO)_3]^{3-}$.

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Rh-organylen

Alken-und Alkinhydrierungen mit Rh(I) als Katalysator. Da das aus $[RhCl(PPh_3)_3]$ (»Wilkinsons Katalysator«) durch H_2-Addition und PPh_3-Abspaltung hervorgehende $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; vgl. S. 2012) Alkene unter Übergang in $[RhCl(PPh_3)_2]$ zu Alkanen hydriert (30.1) und das gebildete $[RhCl(PPh_3)_2]$ seinerseits leicht H_2 unter Rückbildung zu $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ oxidativ addiert (30.2), wirkt $[RhH_2Cl(PPh_3)_2]$ bzw. dessen Vorstufe $[RhCl(PPh_3)_3]$ insgesamt als Hydrierungskatalysator (wirksam bei 25 °C und 1 bar H_2):

$$[RhH_2Cl(PPh_3)_2] + \rangle C=C\langle \longrightarrow [RhCl(PPh_3)_2] + \rangle HC-CH\langle \qquad (30.1)$$

$$[RhCl(PPh_3)_2] + H_2 \longrightarrow [RhH_2Cl(PPh_3)_2] \qquad (30.2)$$

$$\rangle C=C\langle + H_2 \longrightarrow \rangle HC-CH\langle . \qquad (30.3)$$

Die Wasserstoffübertragung vom Hydridokomplex (Abb. 30.10a) auf das Alken (Analoges gilt für Alkine) erfolgt auf dem Wege über einen π-Alken-Komplex (Abb. 30.10b), der sich unter Wanderung eines H-Atoms in einen Alkylkomplex (Abb. 30.10c) verwandelt. Letzterer zerfällt unter reduktiver Eliminierung von Alkan in den Komplex (Abb. 30.10d), welcher wiederum unter oxidativer Addition von H_2 in den Ausgangskomplex (a) zurückverwandelt wird (bezüglich der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung vgl. S. 423).

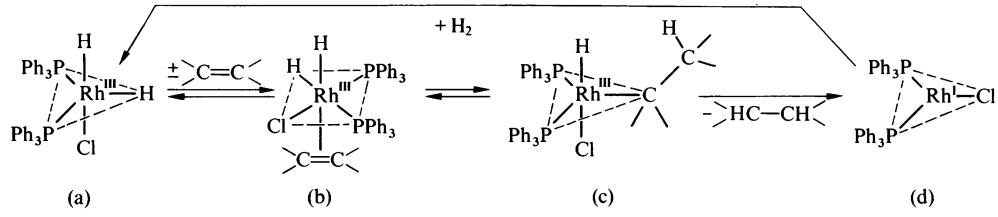


Abb. 30.10

Da die Geschwindigkeit der Wasserstoffübertragung wesentlich von den räumlichen Verhältnissen der Alkene abhängt, verlaufen die homogenen Hydrierungen bei Verbindungen mit mehreren hydrierfähigen Doppelbindungen in einem Molekül selektiv an einer Doppelbindung (es werden sowohl 1-als auch 2-Alkene hydriert).

Außer $RhH_2Cl(PPh_3)_2$ kennt man eine Reihe anderer Verbindungen, welche die Hydrierung von Alkenen katalysieren. Man benötigt hierzu ganz allgemein koordinativ ungesättigte Komplexe, welche unter Erhöhung der Koordinationszahl und gegebenenfalls Erhöhung der Oxidationsstufe um zwei Einheiten Liganden addieren können. So wirkt etwa das Hydrid $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ (trigonal-bipyramidal) über das mit ihm im Gleichgewicht stehende PPh_3-ärmere $[RhH(CO)(PPh_3)_2]$ (Abb. 30.11e) auf dem Wege über einen π-Alken-Komplex (Abb. 30.11ef) und dem hieraus unter Wanderung eines H-Atoms entstehenden Alkylkomplex (Abb. 30.11g), der seinerseits von Wasserstoff unter Bildung von Alkan und Rückbildung des Ausgangskomplexes (Abb. 30.11e) gespalten wird, als Hydrierungskatalysator.

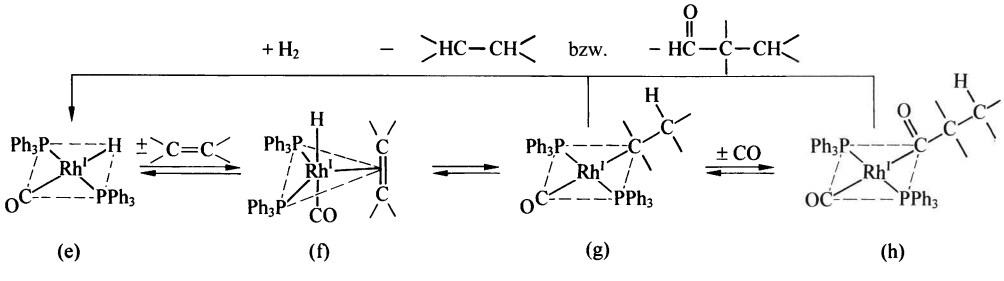


Abb. 30.11

Es werden hierbei – sterisch bedingt – nur 1-Alkene CH_2=CHR, nicht dagegen 2-Alkene CH_3–CH=CHR hydriert.

Weitere Katalysatoren für die Alkenhydrierung sind Rh(I)-Komplexe des Typus $[RhL_2S_2]^+$ (Abb. 30.12i) (L_2 = Diphosphan wie $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$), die in situ aus $[(COD)RhL_2]^+$ (COD = 1,5-Cyclooctadien) in Solvenzien S wie Tetrahydrofuran oder Acetonitril gebildet werden. Die Katalyse verläuft hierbei auf folgendem Wege: Alkenaddition an den Katalysator (Abb. 30.12k); oxidative Addition von H_2 (Abb. 30.12l); Insertion des Alkens in eine RhH-Bindung (Abb. 30.12m); Eliminierung von Alkan mit Rückbildung des Katalysators.

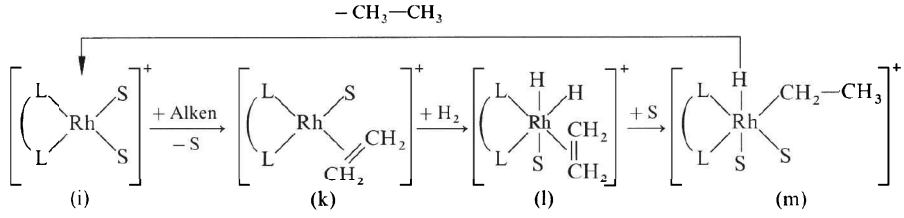
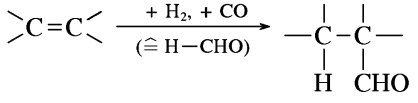


Abb. 30.12

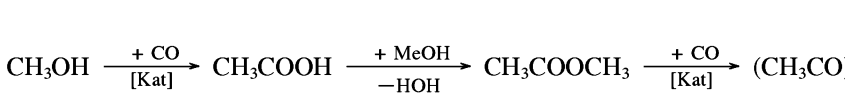
Verwendet man chirale Phosphane wie »diop« (vgl. S. 1555), so lassen sich prochirale Alkene zu chiralen Produkten hoher optischer Reinheiten hydrieren (z. B. wichtig für die Synthese der bei der ParkinsonKrankheit verwendeten Aminosäure L-Dopa).

Hydroformylierung (Oxosynthese) mit $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ als Katalysator. Arbeitet man im Falle der Hydrierung von 1-Alkenen in Anwesenheit von $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ als Hydrierungskatalysator mit einem äquimolaren Gemisch von Wasserstoff und Kohlenstoffoxid, so lagert das Reaktionszwischenprodukt (Abb. 30.11g) zunächst CO in die RhC-Bindung unter Bildung des Acylkomplexes (Abb. 30.11h) ein, ehe dieser in den Ausgangskomplex (Abb. 30.11e) und $H-CO-CH_2CH_2R$ hydrierend gespalten wird. Insgesamt haben sich somit – unter der katalytischen Wirkung von $[RhH(CO)(PPh_3)_3]$ – Wasserstoff und Kohlenoxid in Form von Formaldehyd H—CHO an das Alken addiert (»Hydroformylierung« oder »Oxosynthese«):



Die Oxosynthese mit dem Rh(I)-Katalysator umgeht einige Nachteile der Hydroformylierung mit dem Co(I)-Katalysator (S. 2005). So arbeitet das Verfahren bei milden Bedingungen 100 °C, 10–20 bar); auch entstehen nur unverzweigte Aldehyde, die sich in einer Folgereaktion zu technisch vielseitig nutzbaren unverzweigten Alkoholen reduzieren lassen (hydriert werden vielfach langkettige 1-Alkene).

Methanolcarbonylierung mit $[RhI_2(CO)_2]^-$ als Katalysator. Methanol lässt sich mit Kohlenstoffoxid in Anwesenheit von *cis*-$[RhI_2(CO)_2]^-$ (Abb. 30.13n) als Katalysator bei 180 °C und 30 bar in Essigsäure umwandeln, welche sich ihrerseits nach Überführung in den Methylester katalytisch weiter zu Acetanhydrid carbonylieren lässt (Weltjahresproduktion: Megatonnenmaßstab):



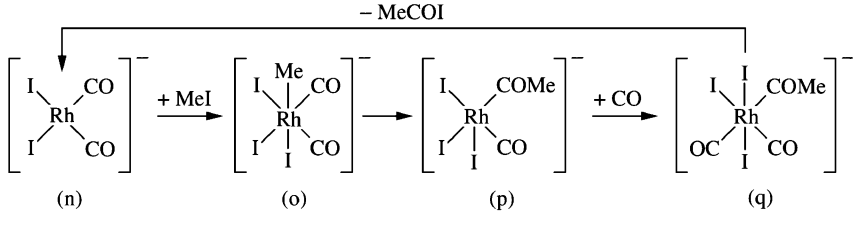


Abb. 30.13

Die Essigsäurebildung verläuft hierbei wie folgt: oxidative Addition von MeI, gebildet nach $MeOH + HI \longrightarrow MeI + H_2O$, an den Katalysator (Abb. 30.13o); Insertion von CO in die RhC-Bindung (Abb. 30.13p); Addition von CO an das Rhodium (Abb. 30.13q); Rückbildung des Katalysators unter Abspaltung von Acetyliodid, das gemäß $CH_3COI + H_2O \longrightarrow CH_3COOH + HI$ zu Essigsäure und Iodwasserstoff hydrolysiert.

Literatur zu Kapitel XXX

Das Cobalt

[1] **Das Element Cobalt**

D. Nicholls: »Cobalt«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1052–1107; Compr. Coord. Chem. I/II: »Cobalt« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Cobalt«, Syst.-Nr. **58**, bisher 8 Bände; Ullmann (5. Aufl.): »Cobalt and Cobalt Compounds« **A7** (1986) 281–313; D. Buckingham, C. R. Clark: »Cobalt«, Comprehensive Coord. Chem. **4** (1987) 635–900. Vgl. auch [2–4].

[2] **Verbindungen des Cobalts**

T. D. Smith, J. R. Pilbrow: »Recent Developments in the Studies of Molecular Oxygen Adducts of Cobalt(II) Compounds and Related Systems«, Coord. Chem. Rev. **39** (1981) 295–383; A. G. Sykes, J. A. Weil; »The Formation, Structure and Reactions of Binuclear Complexes of Cobalt«, Progr, Inorg. Chem. **13** (1970) 1–106; R. Colton, J. H. Canterford: »Cobalt« in »Halides of First Row Transition Metals«, Wiley 1969, 327–405.

[3] **Cobalt in der Biosphäre**

M. V. Hughes: »The Biochemistry of Cobalt«, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 637–643; G. N. Schrauzer: »Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet des Vitamins B_{12}: Reaktionen am Cobaltatom in Corrin-Derivaten und Vitamin B_{12}-Modell-Verbindungen«, Angew. Chem. **88** (1976) 465–475; Int. Ed. **15** (1976) 417; R. S. Young: »Cobalt in Biology and Biochemistry«, Acad. Press, London 1979.

[4] **Organische Verbindungen des Cobalts**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Cobalt« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Organocobalt Compounds«, Syst.-Nr. **58**; Houben-Weyl: »Organocobalt Compounds« **13/9** (1984/1986).

Das Rhodium und Iridium

[5] **Die Elemente Rhodium und Iridium**

S. E. Livingstone: »The Platinum Metals«, »Rhodium«, »Iridium«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1233–1253, 1254–1274; Compr. Coord. Chem. I/II: »Rhodium«, »Iridium« (vgl. Vorwort); Gemlin: »Rhodium«, Syst.-Nr. **64**; »Iridium«, Syst.-Nr. **67**; W. P. Griffith: »The Chemistry of the Rarer Platinum Metals: Os, Ru, Ir, Rh«, Wiley, New York 1968. Vgl. auch [6,7].

[6] **Verbindungen des Rhodiums und Iridiums**

T. R. Felthouse: »The Chemistry, Structure, and Metal-Metal-Bonding in Compounds of Rhodium(II)«, Prog. Inorg. Chem. **29** (1982) 73–166; J. H. Canterford, R. Colton: »Rhodium and Iridium« in »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, 346–357.

[7] **Organische Verbindungen des Rhodiums und Iridiums**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Rhodium«, »Iridium« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Rhodium, Iridium«, **13/9** (1984/1986); B. R. James: »Hydrogenation Reactions Catalyzed by Transition Metal Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 319–405; R. L. Pruett: »Hydroformylation«, Adv. Organomet. Chem. **17** (1979) 1–60.

Kapitel XXXI

Die Nickelgruppe

Die Nickelgruppe (10. Gruppe bzw. 3. Spalte der VIII. Nebengruppe des Periodensystems) umfasst die Elemente Nickel (Ni), Palladium (Pd), Platin (Pt) und Darmstadtium (Ds; Eka-Platin, Element 110). Sie werden zusammen mit ihren Verbindungen unten (Ni), auf S. 2038 (Pd, Pt) und im Kap. XXXVII (Ds) behandelt. Am Aufbau der Erdhülle sind die Metalle Ni, Pd und Pt mit $7.2 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-6}$ Gew.-% beteiligt (Massenverhältnis rund 1000 : 1 : 1).

1 Das Nickel

Geschichtliches. Nickel wurde erstmals 1751 von dem Schweden Alexander F. Cronsted als neues Metall aufgefunden (isoliert aus schwedischen Erzen) und 1775 von dem Schweden Tornbern Bergmann (1735–1784) näher charakterisiert. Zum Namen vgl. bei Cobalt (S. 1989).

Physiologisches. Nickel ist für den Menschen und viele andere Lebewesen essentiell. Der Mensch enthält ca. 0.014 mg Ni pro kg (Blut ca. 0.003 mg l^{-1}, Haare ca. 0.22 mg kg). Es scheint am Kohlenhydrat-Stoffwechsel beteiligt zu sein. Stäube mit Nickel oder Nickelverbindungen sind stark toxisch sowie krebserzeugend und lösen bei empfindlichen Personen Dermatitis aus. Schwefelbakterien tolerieren andererseits Konzentrationen bis 50 g Ni pro Liter. Manche Pflanzen reichern Ni aus dem Boden an (Kiefern z. B. bis auf das 700-fache).

1.1 Das Element Nickel

Vorkommen

Nickel findet sich wie Cobalt gediegen (legiert mit Eisen) in »Eisenmeteoriten« (zu ca. 9 %) und im »Erdkern« (zu ca. 7 %) und kommt in der »Lithosphäre« gebunden in Nickelerzen sowie nickelhaltigen Erzen vor. Ferner spielt es in der »Biosphäre« eine wichtige Rolle (vgl. Physiologisches).

Etwa 70 % der Weltproduktion an Nickel werden aus dem insbesondere in Kanada, aber auch in der Russland, Skandinavien, Simbabwe und Australien vorkommenden kupfer- und nickelhaltigen Magnetkies (Pyrrhotin) $Fe_{1-x}S$ erzeugt. Er enthält Kupfer als Kupferkies $CuFeS_2$ und Nickel als eisenhaltigen »Pentlandit« $(Ni,Fe)_9S_8$ sowie Spuren von Gold, Silber und Platinmetallen. Weiterhin ist für die Nickelgewinnung das Nickelerz Garnierit $(Mg,Ni^{II})_3(OH)_4[Si_2O_5]$ wichtig, das sich vor allem in lateritischen Nickelerzen[1] findet. Von sonstigen Nickelerzen sind zu erwähnen: der »Gelbnickelkies« (»Nickelblende«, »Millerit«) NiS, der »Rotnickelkies« (»Nickelit«)

[1] Unter »Lateriten« (von lat. later = Ziegelstein) versteht man ziegelrote, rotbraune bis schwarze Rückstandsgesteine aus Eisenoxiden bzw. -hydroxiden (Farbe) sowie Aluminiumhydroxiden und Kaoltnit, aus denen die Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie SiO_2 abtransportiert worden sind; überwiegen die Al-Verbindungen, so spricht man von Bauxit (S. 1327). Zur Gruppe der Rückstandslagerstätten gehören lateritische Golderze (z. B. in West-Australien), lateritische Eisen-/Nickel-/Cobalterze (Albanien, Guinea, Kuba, Philippinen) und wirtschaftlich bedeutende lateritische Nickelerze (Neukaledonien, Philippinen, Kuba, Brasilien). Letztere Erze enthalten etwa 3/4 der terristischen Nickelvorkommen.

NiAs, der »Weißnickelkies« (»Chloanthit«) $NiAs_{2-3}$, der »Arsennickelkies« (»Gersdorffit«) NiAsS, der »Breithauptit« (»Antimonnickel«) NiSb und der »Antimonnickelglanz« (»Ullmannit«) NiSbS. Insgesamt ist Nickel in der Erdrinde etwa 3-mal häufiger als Cobalt.

Isotope (vgl. Anh. III). Natürliches Nickel besteht aus den 5 Isotopen $^{58}_{28}Ni$ (68.27 %), $^{60}_{28}Ni$ (26.10 %), $^{61}_{28}Ni$ (1.13 %; für NMR-Untersuchungen), $^{62}_{28}Ni$ (3.59 %) und $^{64}_{28}Ni$ (0.91 %). Das künstlich gewonnene Nuklid $^{63}_{28}Ni$ (β^--Strahler; $\tau_{½} = 92$ Jahre) dient als Tracer.

Darstellung

Die technische Darstellung des Nickels aus den kanadischen Magnetkiesen erfolgt analog der Kupfergewinnung (S. 1688) in der Weise, dass man das – zur Entfernung eines Teils des Schwefels vorgeröstete – Material, das zur Hauptsache aus NiS, Cu_2S, FeS und Fe_2O_3 besteht, mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen und Koks verschmilzt. Hierbei verschlackt das Eisenoxid nach Reduktion zu FeO großenteils zu Eisensilicat, welches ständig aus dem Ofen abfließt, während der gleichzeitig gebildete, hauptsächlich aus NiS, Cu_2S und FeS bestehende, spezifisch schwerere Kupfer-Nickel-Rohstein periodisch abgestochen wird und zur weiteren Abtrennung des Eisens in den Konverter gelangt. Hier wird das Eisensulfid durch eingeblasene Luft oxidiert und mit zugesetztem SiO_2 verschlackt. Zurück bleibt der zur Hauptsache aus NiS und Cu_2S bestehende Kupfer-Nickel-Feinstein mit 80 % Cu + Ni und 20 % S. Er wird in Formen gegossen und zerkleinert. Die Konvertergase dienen zur Schwefelsäuregewinnung.

Die Weiterverarbeitung des zerkleinerten Kupfer-Nickel-Feinsteins kann in verschiedener Weise erfolgen. Entweder verzichtet man auf eine Trennung von Kupfer und Nickel und röstet den Feinstein bei etwa 1100 °C zu einem Gemisch von Nickel- und Kupferoxid ab, welches sich mit Kohlenstoff in Flammöfen zu einer Kupfer-Nickel-Legierung mit durchschnittlich 70 % Ni und 30 % Cu (Monelmetall) reduzieren lässt, oder man verschmilzt den Feinstein mit Natriumsulfid Na_2S (Natriumsulfat und Koks), wobei nur das Kupfersulfid ein leicht schmelzendes Doppelsulfid bildet, sodass sich das flüssige Schmelzgemisch in zwei scharf getrennte Schichten – den aus Nickelsulfid bestehenden »Boden« und den das Kupfersulfid enthaltenden »Kopf« – trennt; die »Böden« werden dann zu Nickeloxid geröstet und mit Kohlenstoff zu metallischem Nickel (Rohnickel) reduziert, das zur weiteren Reinigung schließlich noch (unter gleichzeitiger Gewinnung von Silber, Gold und Platinmetallen, s. dort) elektrolytisch zu Reinnickel raffiniert wird.

Ein wesentlich reineres Nickel (Reinstnickel; 99.90–99.99 %) lässt sich aus dem Feinstein nach dem »Mond-Verfahren«, einem Transportprozess (S. 1657), gewinnen; es beruht auf der Bildung und Zersetzung von Nickeltetracarbonyl (S. 2109):

$$Ni + 4\,CO \rightleftharpoons Ni(CO)_4 + 162\,kJ.$$

Dieser »Mond'sche Nickelprozess« verläuft im Einzelnen so, dass man den bei 700 °C totgerösteten Feinstein in 10 m hohen und 2 m weiten Türmen bei etwa 400 °C mit Wassergas reduziert ($NiO + CO \longrightarrow Ni + CO_2$) und das reduzierte Material in ähnlichen Türmen (»Verflüchtiger«) bei 80 °C einem von unten aufsteigenden Kohlenstoffoxidstrom entgegenführt. Das hierbei gebildete und anschließend von Flugstaub befreite Nickeltetracarbonyl gelangt dann in gusseiserne, übereinander angeordnete, mit Nickelkügelchen von 2–5 mm Durchmesser gefüllte und auf 180 °C angeheizte Zersetzungskammern (»Zersetzer«), in welchen sich Nickel auf den Kugeln mit einer Reinheit von 99.9 % abscheidet. Das freigewordene Kohlenstoffoxid kehrt wieder in den Prozess zurück. Etwa vorhandenes Cobalt gibt mit CO schwerflüchtige, leichter zerfallende Carbonyle.

Physikalische Eigenschaften

Nickel ist ein silberweißes, zähes, dehnbares, bei 1453 °C schmelzendes und bei 2730 °C siedendes schwach ferromagnetisches (Curie-Temp. 375 °C), passivierbares Metall (kubisch-dichtest) der Dichte 8.908 g cm^{-3}, das sich ziehen, walzen, schweißen und schmieden lässt und die Wärme und den elektrischen Strom gut leitet (etwa 15 % der Leitfähigkeit des Silbers). Wegen seiner Polierbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Luft und Wasser (Passivität) werden Haus- und Küchengeräte vielfach galvanisch vernickelt oder mit Nickelblech verschweißt (»Plattierung«).

Chemische Eigenschaften

Von nichtoxidierenden Säuren wird Nickel bei Raumtemperatur nur langsam, von verdünnter Salpetersäure leicht gelöst, während es von konzentrierter Salpetersäure wegen Passivierung nicht angegriffen wird. Gegenüber Alkalihydroxiden ist Nickel selbst bei 300–400 °C beständig; deshalb lassen sich Nickeltiegel in Laboratorien gut zum Schmelzen von Natrium- und Kaliumhydroxid gebrauchen. Luft macht kompaktes Nickel beim Erhitzen matt. Bei erhöhter Temperatur verbrennt es in Sauerstoff; allerdings kann feinverteiltes Nickel sogar pyrophor sein, weshalb man feinkörnige Nickelkatalysatoren von Luft fernhalten sollte. In der Hitze reagiert Nickel auch mit anderen Nichtmetallen, so mit Halogenen, Schwefel, Phosphor, Silicium, Bor, allerdings setzt sich Fluor mit Nickel langsamer als mit vielen anderen Metallen um.

Verwendung, Legierungen, Nickel-Batterien

Die Hauptmenge des erzeugten Nickels (Weltjahresproduktion: einige Megatonnen) findet in Form von Legierungen Anwendung und wird insbesondere von der Stahlindustrie verbraucht, da durch Zusatz einiger Prozente Nickel zum Stahl dessen Härte, Zähigkeit und Korrisionsbeständigkeit stark erhöht wird (Nickelstahl), insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom (Chromnickelstahl: siehe bei Eisen). Die Kupfernickel-Legierungen zeichnen sich durch große Korrosionsbeständigkeit aus und werden deshalb in Form von »Monelmetall« (68 % Ni, 32 % Cu, Spuren Mn, Fe) für Apparaturen zum Arbeiten mit Fluor, in Form von »Neusilber« (10–35 % Ni, 55–65 % Cu, Rest Zn) für Essbestecke und in Form von »Cupronickel« (bis 80 % Cu) für Münzen genutzt. Für die Nickelchrom-Legierung »Nichrom« ist wie für das »Konstantan« (40 % Ni, 60 % Cu) ein sehr kleiner Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands charakteristisch. Erwähnenswert ist schließlich die Nickeltitan-Legierung NiTi (»Nitinol«), die z. B. als Draht in beliebige Formen gebogen und zu wirren Knäueln zusammengerollt werden kann und beim Eintauchen in heißes Wasser wieder in ihre ursprüngliche, gestreckte Form zurückschnellt (»Memory-Effekt«; kann u. a. zur Aufweitung = Dilatation von Herzkranzgefäßen genutzt werden, in die man – sich bei Körpertemperatur aufweitende – Spiralen = »Stents« kleineren Durchmessers einführt. Reines Nickel dient in feinverteilter Form als technischer »Hydrierungs-Katalysator« (z. B. bei der Fetthärtung), in kompakter Form zur Herstellung von Gebrauchsgegenständen und Münzen.

Erwähnt seien des weiteren die Nickelbatterien (vgl. S. 260). Man nutzt den Übergang $Ni(OH)_2 \longrightarrow NiO(OH) + H^+ + e^-$ zur Stromerzeugung in Sekundärbatterien (S. 260). Und zwar bestand der alte »Eisen-Nickel-Akkumulator« (»Edison-Akkumulator«) aus einer Fe- und einer NiO(OH)-Elektrode in Kalilauge als Elektrolyt (wässrige KOH hat eine höhere Leitfähigkeit als wässrige NaOH). Die Energielieferung erfolgt unter diesen Bedingungen gemäß: $Fe + 2\,NiO(OH) + 2\,H_2O \longrightarrow Fe(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$ + Energie (vereinfacht: $Fe + 2\,Ni^{3+} \longrightarrow Fe^{2+} + 2\,Ni^{2+}$ oder, da NiO(OH) wohl als $NiO_2 \cdot Ni(OH)_2$ zu formulieren ist (S. 2029): $Fe + Ni^{4+} \longrightarrow Fe^{2+} + Ni^{2+}$). Der Vorgang kehrt sich beim Aufladen wieder um. Die Eigenschaften konnten 1899 durch den Schweden Waldemar Jungner (1869–1924) dadurch verbessert werden, dass Fe durch Cd ersetzt wurde (»Cadmium-Nickel-Akkumulator«; »Jungner-

Akkumulator«): $Cd + 2\,NiO(OH) + 2\,H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2\,Ni(OH)_2$ + Energie (Redoxteilreaktion: $Cd + 2\,OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2\,e^-$; $2\,NiO(OH) + 2\,H_2O + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Ni(OH)_2 + 2\,OH^-$). Beim Aufladen des Akkumulators erfolgen die Reaktionen in der umgekehrten Richtung. Die Ni/Cd-Zelle wird bevorzugt für Hochstrom-Anwendungen genutzt (Akkubohrer, Autobatterie, Notstrom, Raum- und Luftfahrt). Die kinetische Hemmung für die Wasserelektrolyse an den Elektroden der Ni/Cd-Batterien ist deutlich niedriger als beim Pb-Akku (15–30 % Selbstentladung im Monat bei 20 °C). Durch eine Reihe von »Tricks« lässt sich die Elektrolyse aber weitestgehend unterdrücken. Der Cd/Ni-Akkumulator wurde 1990 nochmals durch Tausch des giftigen Cadmiums gegen weniger giftiges Metallhydrid verbessert (»MH/Ni-Akkumulator«, vgl. S. 323).

Nickel in Verbindungen

In seinen chemischen Verbindungen betätigt Nickel hauptsächlich die Oxidationsstufe +II (z. B. $NiCl_2$, NiO). Man kennt jedoch auch Verbindungen mit Nickel der Oxidationsstufen −I, 0, +I (z. B. $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$, $[NiCl(PR_3)_3]$), ferner +III, +IV (z. B. NiO(OH), NiO_2). Die wässrige Chemie des Nickels beschränkt sich im Wesentlichen auf die zweiwertige Stufe.

Dieser Sachverhalt folgt auch aus Potentialdiagrammen einiger Oxidationsstufen des Nickels bei pH = 0 und 14 in wässriger Lösung, wonach sich Ni(II) in saurer Lösung sowohl aus Ni(0) unter Wasserstofffreisetzung (E° für $H_3O^+/H_2 = 0\,V$) als auch aus Ni(IV) (Entsprechendes gilt für Ni(III)) unter Sauerstofffreisetzung aus dem Wasser (E° für $H_3O^+/O_2 = +1.229\,V$) bilden kann:

pH = 0

$$\underset{\text{schwarz}}{NiO_2 \cdot aq} \xrightarrow{+\,1.678} \underset{\text{grün}}{Ni(H_2O)_6^{2+}} \xrightarrow{-\,0.257} Ni$$

pH = 14

$$\underset{\text{schwarz}}{NiO_2} \xrightarrow{+\,0.490} \underset{\text{grün}}{Ni(OH)_2} \xrightarrow{-\,0.72} Ni\,.$$

In alkalischer Lösung ist die Oxidationskraft von Ni(IV) (Analoges gilt für Ni(III)) kleiner, doch kann Wasser auch unter diesen Bedingungen oxidiert werden (E° für $OH^-/O_2 = +0.401\,V$). Bei Gegenwart von Komplexbildnern wie Ammoniak, die stärker basisch als Wasser sind, ist das Potential Ni^{2+}/Ni, wie zu erwarten, negativer (E° für $[Ni(NH_3)_6]^{2+}/Ni = -0.476\,V$).

Das Nickel(II) weist in seinen Verbindungen im Wesentlichen die Koordinationszahlen vier (z. B. tetraedrisch in $[NiCl_4]^{2-}$, quadratisch-planar in $[Ni(CN)_4]^{2-}$), fünf (z. B. quadratisch-pyramidal in $[Ni(CN)_5]^{3-}$, trigonal-bipyramidal in $[Ni(CN)_2(PR_3)_3]$), sechs (z. B. oktaedrisch in $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, trigonal-prismatisch in NiAs) auf. Nickel(0) existiert mit den Koordinationszahlen drei und vier (trigonal-planar in $[Ni(PR_3)_3]$ mit sperrigem Rest R, tetraedrisch in $[Ni(CO)_4]$, $[Ni(CN)_4]^{4-}$, $[Ni(PF_3)_4]$), Nickel(I) mit der Zähligkeit vier (tetraedrisch in $[NiBr(PR_3)_3]$) und fünf (trigonal-bipyramidal in $NiI(np_3)$ mit $np_3 = N(CH_2CH_2PR_2)_3$), Nickel(III) mit den Zähligkeiten fünf und sechs (trigonal-bipyramidal in $[NiBr_3(PR_3)_2]$, oktaedrisch in $[NiF_6]^{3-}$), Nickel(IV) mit der Zähligkeit sechs (oktaedrisch in $[NiF_6]^{2-}$). Die 4-fach koordinierten Ni(0)-, 5-fach koordinierten Ni(II)- und 6-fach koordinierten Ni(IV)-Komplexe besitzen Kryptonelektronenkonfiguration.

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Nickelionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Nickelgruppe S. 1544f und S. 2041.

1.2 Verbindungen des Nickels

1.2.1 Nickel(II)- und Nickel(III)-Verbindungen (d^8, d^7)

Wasserstoffverbindungen

Nickel[2] absorbiert Wasserstoff bei Raumtemperatur nur unter hohem Druck (3400 bar und darüber) bis zur Grenzstöchiometrie eines Nickelhydrids NiH (Struktur wohl analog PdH_x mit Wasserstoff in tetraedrischen und oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Ni-Atompackung; vgl. S. 308). Eine weitere H_2-Aufnahme unter Bildung von NiH_2 wird nicht beobachtet. Das (nichtstöchiometrische) binäre Hydrid NiH_x ist wesentlich instabiler als das – unter Normalbedingungen erhältliche – Hydrid PdH_x des Palladiums (vgl. S. 2043; H_2-Dissoziationsdruck für PdH_x rund 10^5-mal geringer als für NiH_x).

Nickel bildet – wie Tc, Re, Fe, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt (vgl. S. 2067) – ein ternäres Hydrid, Mg_2NiH_4, das analog der Eisenverbindung Mg_2FeH_6 und der Cobaltverbindung Mg_3CoH_5 (S. 1948, 1992; jeweils K_2PtCl_6-Struktur) aufgebaut ist, wobei anstelle der FeH_6^{4-}-Oktaeder bzw. tetragonalen CoH_5^{4-}-Pyramiden allerdings NiH_4^{4-}-Tetraeder in die kubischen Lücken einer verzerrt-kubisch-einfachen Mg^{2+}-Ionenpackung eingelagert sind (Ni kommt in NiH_4^{4-}, einem Hydridaddukt von NiH_2, Edelgaselektronenkonfiguration zu). Wie Mg_2FeH_6 und Mg_2CoH_6 stellt Mg_2NiH_4 somit eine »salzartige Verbindung« (mit Halbleitereigenschaften) dar; doch nimmt der salzartige Charakter in gleicher Richtung ab, wie u. a. daraus folgt, dass die Energielücken zwischen Valenz- und Leitungsband abnehmen (1.8, 1.92 bzw. 1.36 eV), und dass der Wasserstoff des Hydrids Mg_2NiH_4 bereits wie bei typischen metallartigen Hydriden reversibel abgespalten werden kann, weshalb das (vergleichsweise leichte) Hydrid als potentieller Wasserstoffspeicher (z. B. für H_2-getriebene Automobile) gilt.

Von den Hydriden des Nickels existieren ferner – wie von den Hydriden benachbarter Elemente (vgl. Tab. 31.1, S. 2056) – einige Addukte mit Neutraldonatoren, z. B. Boran- und Phosphan-Addukte. So enthält der aus $[NiCl_2(PR_3)_2]$ (R = Cyclohexyl C_6H_{11}) und $NaBH_4$ zugängliche Komplex $[NiH(\mu_2\text{-}BH_4)(PR_3)_2]$ (trigonal-bipyramidal; PR_3 axial) im Sinne der Formulierung $NiH_2 \cdot BH_3 \cdot 2\,PR_3$ Nickeldihydrid NiH_2. Als erste Produkte der Hydrierung von $[NiX_2(PR_3)_2]$ (X = Halogen, R variabel) entstehen hierbei Hydride des Typs $[NiHX(PR_3)_2]$ (diamagnetisch; quadratisch-planar). Als Beispiele für Addukte des Nickelmonohydrids NiH seien genannt: $[Ni(BH_4)(PPh_3)_3]$, [NiH(dppe)] mit dppe = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ (beide Komplexe dimer).

Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 2074). Nickel bildet gemäß Tab. 31.1 die binären Halogenide NiX_2 (X = F, Cl, Br, I) NiF_3 und NiF_4. Trihalogenide NiX_3 (X = Cl, Br, I) sowie Monohalogenide NiX (X = F, Cl, Br, I) sind wie im Falle des linken Periodennachbarn, Cobalt, unbekannt. Es existieren aber Donoraddukte von NiX_3 (X = Cl, Br; vgl. S. 2036) und NiX (X = Cl, Br, I), z. B. dunkelfarbige Phosphankomplexe $[NiX_3(PR_3)_2]$ (d^7; trigonal-bipyramidal; 17 Außenelektronen) und gelbe bis orangefarbene Komplexe $[NiX(PR_3)_3]$ (d^9; tetraedrisch; 17 Außenelektronen). Halogenidoxide des Nickels sind unbekannt.

---

[2] Man kennt zudem eine Reihe niedrigwertiger Nickelverbindungen, in welchen Nickel mit Liganden koordiniert ist wie Kohlenoxid (z. B. $[Ni^0(CO)_4]$), Cyanid (z. B. $[Ni^0(CN)_4]^{4-}$), Stickoxid (z. B. $[Ni^0(CN)_3(NO)]^{2-}$), Amine (z. B. $[Ni^I(bipy)_3]^+$), Phosphane, Arsane und Stibane (z. B. $Ni^0(ER_3)_4$ und $Ni^IX(ER_3)_3$ mit X = Halogen, E = P, As, Sb und R = Halogen, Organyl, OR), Sauerstoff (z. B. $[NiO_2]^{3-}$), Organylgruppen (z. B. $[Ni^0(C_2H_4)(PR_3)_2]$). Einen besonderen Fall stellt das aus $NiCl_2$ + P_3tBu_3 zugängliche »Cyclohexaphosphannickel(0)« $Ni(P_6tBu_6)$ dar, in welchem Nickel der Koordinationszahl 6 in der Mitte eines leicht gewellten, sechsgliedrigen P_6tBu_6-Rings lokalisiert ist. In einigen Fällen enthalten niedrigwertige Ni-Komplexe Metall-Metall-Bindungen, so Ni(I) in $[Ni_2(CN)_6]^{4-}$ (S. 2028; formal Ni_2^{2+}-Zentren) und Ni(−I) in $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ (S. 2130; formal Ni_2^{2-}-Zentren). Ferner bildet Ni(II) schwache NiNi-Bindungen, z. B. in festem Bis(dimethylglyoximato)nickel (vgl. Abb. 31.1a) oder in $[Ni_2(S_2CMe)_4]$ bzw. $[Ni_2(form)_4(H_2O)_2]$ mit form = (*p*-Tol)N═CH═N(*p*-Tol)$^-$. Die in letzteren Komplexen enthaltenen Ni_2^{4+}-Ionen mit sehr schwachen NiNi-Beziehungen (2.564 bzw. 2.485 Å) lassen sich zu Komplexen $[Ni_2(S_2CMe)_4]^+$ bzw. $[Ni_2(form)_4]^+$, die Ni_2^{5+}-Ionen mit etwas stärkeren NiNi-Beziehungen (NiNi-Abstände 2.514 bzw. 2.418 Å; 0.5 fache Bindung) enthalten, oxidieren.

Tab. 31.1 Halogenide und Oxide von Nickel [a] (ΔH_f in kJ mol^{-1}).

	Fluoride	Chloride	Bromide	Iodide	Oxide
Ni(II)	NiF_2, gelb Smp. 1450 °C ΔH_f −652 kJ ≈ Rutilstr., KZ 6	$NiCl_2$, gelb Smp. 1001 °C ΔH_f −305.5 kJ $CdCl_2$-Strukt., KZ 6	$NiBr_2$, gelb Smp. 963 °C ΔH_f −212 kJ CdI_2-Strukt., KZ 6	NiI_2, schwarz Smp. 797 °C ΔH_f −78 kJ CdI_2-Strukt.? KZ 6	NiO, grün Smp. 1984 °C ΔH_f −240 kJ NaCl-Strukt., KZ 6
Ni(III)	NiF_3, schwarz [b]	– [c]	– [c]	–	Ni_2O_3, schwarz [d]
Ni(IV)	NiF_4, schwarz [b]	–	–	–	NiO_2, schwarz [d]

a Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 2031).
b NiF_4 zersetzt sich in fester Phase oberhalb −55 °C und in HF-Lösung oberhalb 0 °C in NiF_3 (Bildung der P- und R-Form). NiF_3 thermolysiert in fester Phase oberhalb 39 °C (R-Form) und in Lösung oberhalb 20 °C (R- und P-Form) in NiF_2.
c Ni(I)- und Ni(III)-Halogenide NiX (X = Cl, Br, I) und NiX_3 (X = Cl, Br) sind u. a. in Form von Phosphanaddukten $NiX(PR_3)_3$ (tetraedrisch) und $NiX_3(PR_3)_2$ (trigonal-bipyramidal) bekannt.
d Ni_2O_3: $\Delta H_f = -490$ kJ mol^{-1}. Es soll auch ein schwarzes Ni_3O_4 existieren. NiO_2: nur als Hydrat erhältlich.

Darstellung. Das Hexahydrat $NiCl_2 \cdot 6\,H_2O$ = *trans*-$[NiCl_2(H_2O)_4] \cdot 2\,H_2O$ kristallisiert aus wässerigen $NiCl_2$ Lösungen (gewinnbar z. B. aus $Ni(OH)_2$ + Salzsäure) in Form grüner, monokliner Prismen aus und lässt sich nur im Chlorwasserstoffstrom zu wasserfreiem, gelbem Nickeldichlorid $NiCl_2$ entwässern. Es kann wie gelbes NiF_2 und gelbes $NiBr_2$ auch aus den Elementen in der Hitze synthetisiert werden (z. B. NiF_2 bei 550 °C; NiF_2 wird auch aus Ni + HF sowie $NiCl_2 + F_2$ gewonnen). Zur Darstellung von NiI_2 iodiert man $NiCl_2$ mit Natriumiodid.

Durch Umsetzung von K_2NiF_6 (S. 2036) mit AsF_5 in wasserfreiem, flüssigem Fluorwasserstoff bei 0 °C erhält man auf dem Wege über NiF_4 (S. 2036) hexagonales Nickeltrifluorid NiF_3 als schwarzen Niederschlag ($NiF_6^{2-} + 2\,AsF_5 \longrightarrow NiF_4 + 2\,AsF_6^-$, $2\,NiF_4 \longrightarrow 2\,NiF_3 + F_2$). Ihm kommt die allgemein für Trifluoride der 1. Übergangsreihe aufgefundene verzerrte ReO_3-Struktur = »VF_3-Struktur« (S. 1828) zu. Zwei andere – geringfügig K^+-haltige – NiF_3-Formen werden durch Thermolyse von – geringfügig K^+-haltigem – NiF_4 in fester Phase oder in fl. HF bei 20 °C gebildet, nämlich braunschwarzes rhomboedrisches NiF_3 in ersterem Falle (Raumnetz aus eckenverknüpften NiF_6-Oktaedern mit K^+ in Lücken) und schwarzes hexagonales NiF_3 in letzterem Falle (hexagonale Na_xWO_3-Struktur; S. 1881). NiF_3 enthält wohl in geringem Umfange Ni^{2+}/Ni^{4+} anstelle von Ni^{3+}/Ni^{3+}. Es zersetzt sich in fl. HF oberhalb 20 °C in NiF_2 ($2\,NiF_3 \longrightarrow 2\,NiF_2 + F_2$; in fester Phase ist NiF_3 etwas stabiler) und wirkt als starkes Oxidationsmittel und Fluorierungsmittel (z. B.: $+ Cl^- \longrightarrow Cl_2$; $+ Xe \longrightarrow XeF_2, XeF_4, XeF_6$).

Eigenschaften. Über einige Kenndaten und Strukturen der Nickel(II)-halogenide, die bis auf NiF_2 (bildet ein Trihydrat) in Wasser gut als Hexahydrate löslich sind, informiert Tab. 31.1 (vgl. auch S. 2074). Von den Dihalogeniden sind viele Komplexe bekannt (vgl. S. 2032). So bildet etwa $NiCl_2$ mit Chloriden Chlorokomplexe $NiCl_3^-$ (stabil mit großen Kationen wie Cs^+; flächenverknüpfte $NiCl_6$-Oktaeder wie im Falle von ZrI_3, S. 1812), NiF_2 mit Fluoriden Tetrafluorokomplexe NiF_4^{2-} (eckenverknüpfte NiF_6-Oktaeder wie im Falle von SnF_4: »K_2NiF_4-Struktur«; vgl. S. 2081). Ammoniak führt es – wie der deutsche Chemiker Heinrich Rose (1795–1864) bereits 1830 feststellte – in das blauviolette Ammoniakat $NiCl_2 \cdot 6\,NH_3$ (oktaedrisches $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$-Ion; d^8) über. Andere neutrale Donatoren D wie PR_3, AsR_3, OPR_3, $OAsR_3$ bilden mit den Dihalogeniden tetraedrisch und zum Teil auch quadratisch-planar konformierte Addukte $NiX_2 \cdot 2\,D$, z. B. $[NiX_2(PR_3)_2]$ (vgl. hierzu S. 2032). Das Trihalogenid NiF_3 lagert Alkalifluoride zum stark oxidierend wirkenden, violetten Fluorokomplex NiF_6^{3-} (oktaedrisch, Jahn-Teller-verzerrt) an. Man erhält M_3NiF_6 zweckmäßig durch Fluorierung von Ni(II)-Salzen bei 350–400 °C in Anwesenheit von Alkalimetallchloriden.

Cyanide (S. 2084). Beim Versetzen einer Ni(II)-Salzlösung mit Cyanid fällt graublaues, polymeres, hydratisiertes Nickeldicyanid $Ni(CN)_2$ aus, in welchem Ni(II) gemäß (Abb. 31.1a) an den Schnittpunkten eines quadratischen Netzes lokalisiert ist und durch Cyanid verbrückt vorliegt (quadratische $Ni(CN)_4$- und oktaedrische $Ni(NC)_4(OH_2)_2$-Gruppen, L = H_2O). In Ammoniak bildet sich ein analoges Ammoniakat des Nickeldicyanids (L = NH_3 in Abb. 31.1a). $Ni(CN)_2$ löst sich im Überschuß von KCN unter Bildung der gelben Komplexverbindung $K_2[Ni(CN)_4]$ (Komplexbildungskonstante ca. 10^{30}). Das in ihr enthaltene diamagnetische, quadratisch-planare Ion Tetracyanonickelat(II) $[Ni(CN)_4]^{2-}$ (16 Außenelektronen; vgl. S. 2085) wird schon durch Salzsäure unter Wiederabscheidung von $Ni(CN)_2$ zerlegt und mit konzentrierter Cyanidlösung in das diamagnetische rote Ion Pentacyanonickelat(II) $[Ni(CN)_5]^{3-}$ (18 Außenelektronen; vgl. S. 2085) überführt, das im Salz $[Cr(NH_3)_6][Ni(CN)_5]$ quadratisch-pyramidal gebaut ist (Abb. 31.1b) und im hydratisierten Salz $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ sowohl mit quadratisch-pyramidaler als auch trigonal-bipyramidaler Struktur (Abb. 31.1c) vorliegt (vgl. S. 2085). $K_2[Ni(CN)_4]$ lässt sich mit Kalium in flüssigem Ammoniak zum diamagnetischen, dunkelroten Ion Hexacyanodinickelat(I) $[Ni_2(CN)_6]^{4-} \mathrel{\widehat{=}} [(CN)_3Ni{-}Ni(CN)_3]^{4-}$ (NiNi-Abstand 2.32 Å; quadratisch-ebene Ni-Koordination; vgl. Abb. 31.1d) und darüber hinaus zum luft- und wasserlabilen diamagnetischen gelben Ion Tetracyanonickelat(0) $[Ni(CN)_4]^{4-}$ (tetraedrisch; 18 Außenelektronen; in Wasser H_2-Entwicklung) reduzieren. Hydrazin führt $[Ni(CN)_4]^{2-}$ in stark alkalischem Milieu in das sehr reaktive paramagnetische Ion Tetracyanonickelat(I) $[Ni(CN)_4]^{3-}$ (17 Außenelektronen; vgl. S. 2085) über.

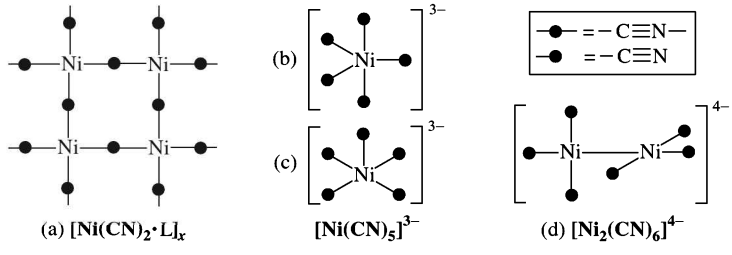


Abb. 31.1

Azide (S. 2087). Analog $Ni(CN)_2$ bildet Ni(II) das Pseudohalogenid Nickeldiazid $Ni(N_3)_2$, das mit überschüssigem Azid in Hexaazidonickelat(II) $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ übergeht (grüne K^+; Cs^+; Ba^{2+}-Salze). Auch lässt sich $[Ni(NCS)_6]^{4-}$ gewinnen.

Chalkogenverbindungen

Gemäß Tab. 31.1 bildet Nickel ähnlich wie Cobalt die »Oxide« NiO, Ni_3O_4 (nicht rein erhältlich), Ni_2O_3 (nicht rein erhältlich) und NiO_2 (Existenz der als Hydrat erhältlichen Verbindungen noch unsicher), ferner die »Hydroxide« $Ni(OH)_2$ und NiO(OH). Sie wirken wie die analogen Cobaltoxide und -hydroxide basisch und nur bezüglich sehr starker Basen auch sauer (Bildung von »Nickel-Salzen« und »Nickelaten«). Auch existieren »Sulfide«, »Selenide« und »Telluride« der Zusammensetzung MY, NiS_2, Ni_3S_4 und Ni_3S_2. Nachfolgend werden Ni(II)- und Ni(III)-Oxide, auf S. 2036 Ni(IV)-Oxide besprochen.

Nickeloxide und -hydroxide (vgl. Tab. 31.1 sowie S. 2088).

Darstellung, Eigenschaften. Beim Glühen von Nickel(II)-hydroxid, -nitrat, -carbonat, -oxalat hinterbleibt Nickelmonoxid NiO (»Nickel(II)-oxid«; antiferromagnetisch; »NaCl-Struktur«, nicht stöchiometrisch) als grünlich-graues, in Wasser unlösliches, in Säure leicht lösliches, thermisch stabiles Pulver (vgl. Tab. 31.1; NiO ist in reiner Form aus den Elementen schlecht zugäng-

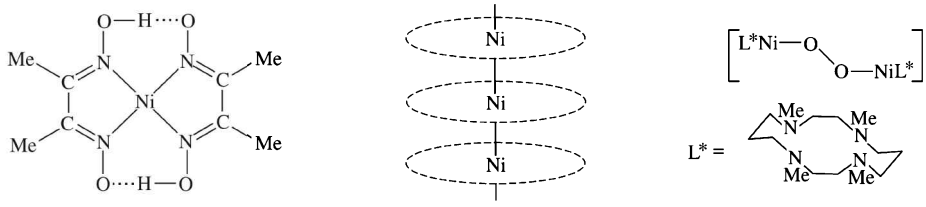
lich). Es wird – in feinverteilter Form – von Sauerstoff in der Hitze zu »höheren Oxiden« variabler Zusammensetzung oxidiert (vgl. unten) und beim Überleiten von Wasserstoff bei 200 °C zu feinverteiltem Nickel reduziert. Als ein Produkt der Oxidation von NiO soll das schwarze Oxid Ni_3O_4 (»Spinellstruktur?«), als Produkt der Thermolyse von Nickeldinitrat $Ni(NO_3)_2$ bei 250 °C das schwarze Oxid Ni_2O_3 entstehen. Beide Oxide wirken stark oxidierend und setzen z. B. aus Chlorwasserstoff Chlor wieder in Freiheit. Grünes Nickeldihydroxid $Ni(OH)_2$ (»Nickel(II)-hydroxid«; »CdI_2-Struktur«) fällt aus Ni(II)-Salzlösungen bei Zusatz von Alkalilauge als voluminöser, an der Luft beständiger Niederschlag aus, der bei längerem Stehen kristallisiert. Bei der Oxidation mit BrO^- im alkalischen Milieu (Brom + Kalilauge) geht $Ni(OH)_2$ in schwarzes, säureunlösliches Nickelhydroxidoxid NiO(OH) über (β-/γ-Form mit »CdI_2«-/»$CdCl_2$«-Struktur; enthält möglicherweise Ni(II) und Ni(IV) in gleichen Anteilen: $2\,NiO(OH) \mathrel{\widehat{=}} NiO_2 \cdot Ni(OH)_2$). Die Oxidation mit ClO^- oder $S_2O_8^{2-}$ führt darüber hinaus zu schwarzem hydratisiertem Nickeldioxid NiO_2 (vgl. S. 2036). Das Dihydroxid wirkt als Base und löst sich leicht in Säuren unter Bildung des grünen »Hexaaquanickel(II)-Ions«, das – bei nicht allzu kleinem pH-Wert – mit dem »Isopolyoxo-Kation« $[Ni(OH)]_4^{4+}$ (Ni und OH besetzen abwechselnd die Ecken eines Würfels) im Gleichgewicht steht. Die sauren Eigenschaften von $Ni(OH)_2$ sind nur sehr schwach ausgeprägt; sodass nur im äußerst basischen Medium »Hydroxokomplexe« entstehen (im alkalischen Milieu ist $Ni(OH)_2$ unlöslich):

$$4\,Ni(OH)_2 \underset{\mp 4\,H_2O}{\overset{\pm 4\,H^+}{\rightleftharpoons}} [NiOH]_4^{4+} \underset{\mp 4\,H_2O}{\overset{\pm 4\,H^+}{\rightleftharpoons}} 4\,Ni^{2+}; \quad Ni(OH)_2 \overset{\pm 4\,OH^-}{\rightleftharpoons} [Ni(OH)_6]^{4-}.$$

NiO(OH) oxidiert in saurem Milieu Wasser zu Sauerstoff; ein denkbares »Hexaaquanickel(III)-Ion« sowie »Nickel(III)-Salze« existieren demgemäß nicht ($[Ni(H_2O)_6]^{3+}$ wirkt wohl stärker oxidierend als $[Co(H_2O)_6]^{3+}$). Man kennt jedoch »Nickelate(III)« (s. unten).

Man verwendet NiO zur Herstellung von Keramiken, Gläsern, Elektroden sowie – nach Reduktion mit H_2 – als Katalysator für Hydrierungen organischer Verbindungen. Bezüglich NiO(OH) in Ni-Batterien vgl. S. 2025.

Mit O- und N-haltigen Donoren bildet Ni^{2+} zahlreiche Komplexe. Grünes $Ni(OH)_2$ bzw. $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ löst sich in wässerigem Ammoniak mit blauer Farbe unter Bildung des Ammoniakats $Ni(OH)_2 \cdot 6\,NH_3$ mit dem blauen »Hexaamminnickel(II)-Ion« $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (oktaedrisch). In analoger Weise verdrängen andere neutrale oder anionische stickstoffhaltige Liganden wie Ethylendiamin (en), 2,2′-Bipyridyl (bipy), Phenanthrolin (phen), Rhodanid SCN^-, Azid N_3^- oder Nitrit NO_2^- Wassermoleküle in $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, unter Bildung paramagnetischer (2 ungepaarte Elektronen), oktaedrischer Komplexe: $[Ni(bipy)_3]^{2+}$, $[Ni(phen)_3]^{2+}$, $[Ni(en)_3]^{2+}$, $[Ni(NCS)_6]^{4-}$, $[Ni(N_3)_6]^{4-}$, $[Ni(NO_2)_6]^{4-}$. Zu einem diamagnetischen, quadratisch-planaren, scharlachroten Komplex (Abb. 31.2a), »Bis(dimethylglyoximato)nickel(II)«, führt demgegenüber die Umsetzung von $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ mit Dimethylglyoxim (Diacetyldioxim; »Tschugaeffs Reagens«) HON=CMe−CMe=NOH. Er dient als schwerlösliche, im Festzustand über NiNi-Bindungen (Abstände 3.25 Å) zu Molekülstapeln (Abb. 31.4a′) verknüpfte Chelatverbindung zur »analytischen Bestimmung von Nickel« und zu seiner »Abtrennung von Cobalt(II)«, das einen analogen, aber löslichen Komplex bildet. Im kristallinen Komplex (a′) ist hiernach die Koordination von Nickel eher als oktaedrisch anzusehen; in festem Bis(diethylglyoximato)nickel(II), das sich von (Abb. 31.2a) durch Ersatz der Methylgegen Ethylgruppen ableitet, liegen aber auch in fester Phase isolierte quadratisch-planare Moleküle vor (NiNi-Abstände 4.75 Å). Ein aus Ni^{2+} und *N*-Methylsalicylaldimin gebildeter roter Komplex (vgl. Abb. 31.4a) stellt ein weiteres Beispiel für quadratisch-planare Ni-Koordination dar. Ni(II)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden sind vielfach thermodynamisch weniger stabil als analog gebaute Komplexe mit stickstoffhaltigen Liganden (man vergleiche $Ni(H_2O)_6^{2+}$ und $Ni(NH_3)_6^{2+}$). Höhere Stabilitätskonstanten haben insbesondere Komplexe mit mehrzähnigen O-haltigen Liganden (vgl. entsprechende Co(II)-Komplexe). So bildet sich etwa mit Acetylaceton in wässerigem Ethanol der paramagnetische Komplex $[Ni(acac)_2(H_2O)_2]$ mit *trans*-ständigen H_2O-Molekülen, der sich zu paramagnetischem



(a) **[Ni(dmg)$_2$]** (a′) **[Ni(dmg)$_2$]$_x$** (b) **[(L*Ni)$_2$O$_2$]$^{2+}$**

Abb. 31.2

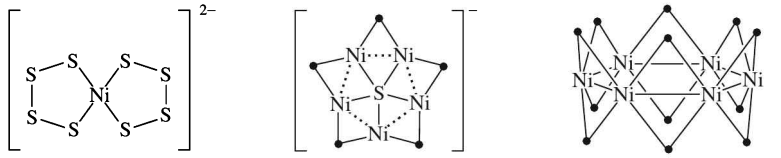
grünen $[Ni(acac)_2]_3$ entwässern lässt (jeweils oktaedrische Koordination; vgl. (31.1)f). Bezüglich eines diamagnetischen, quadratisch-planaren O-haltigen Komplexes (vgl. Abb. 31.4c). Die Existenz von Superoxo- bzw. peroxogruppenhaltigen Ni(II,III)-Verbindungen (vgl. S. 1997) ist bisher in einem Falle, dem grünen Komplex (Abb. 31.2b) sicher nachgewiesen (Bildung aus blauem L · Ni^+ und O_2 in Acetonitril bei Raumtemperatur).

Nickelsalze von Oxosäuren. Zweiwertiges Nickel bildet mit praktisch allen Oxosäuren einfache Salze, die aus Wasser als Hydrate auskristallisieren und das grüne Ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ enthalten. Als typisches Salz sei das Nickel(II)-sulfat $NiSO_4$ genannt, das sich aus wässrigen Lösungen in Form eines smaragdgrünen Heptahydrats $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ (»Nickelvitriol«) gewinnen lässt. Letzteres ist mit Vitriolen analoger Zusammensetzung isomorph, bildet wie diese Doppelsalze, wie etwa $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Weitere Beispiele für Ni(II)-Salze sind; $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6\,H_2O$. Vom dreiwertigen Nickel sind bisher keine Salze bekannt.

Nickelate. Während beim Kochen von $Ni(OH)_2$ mit $Sr(OH)_2$- bzw. $Ba(OH)_2$-Lösungen »Hexahydroxonickelate(II)« $M_2[Ni(OH)_6]$ entstehen (man kennt auch $Na_2[Ni(OH)_4]$), bildet sich beim Zusammenschmelzen von NiO mit BaO das Nickelat(II) Ba_3NiO_4. Von Ni_2O_3 leiten sich andererseits »Nickelate(III)« $MNiO_2$ (M = Li, Na) ab, die aus MOH, Ni und O_2 bei 800 °C gewinnbar sind ($LiNiO_2$ hat »α-$NaFeO_2$-Struktur«). Rote Nickelate(I) K_3NiO_2, KNa_2NiO_2, $RbNa_2NiO_2$ entstehen aus K_6CdO_4/CdO in Nickelzylindern bzw. $NaNiO_2$ und K_2O oder Rb_2O bei 600 °C (enthalten in M^+-Ionen eingebettete lineare Ionen $[O{=}Ni{=}O]^{3-}$). Bezüglich der Nickelate(IV) vgl. S. 2036.

Nickelsulfide, -selenide, -telluride. Schwarzes, säurelösliches Nickelmonosulfid NiS (»NiAs-Struktur«, nicht stöchiometrisch) lässt sich aus Ni(II)-Salzlösungen nicht in saurer, sondern nur in ammoniakalischer Lösung mit H_2S (liegt als $(NH_4)_2S$ vor) niederschlagen und löst sich dann nach Alterung in verdünnter Säure nicht mehr auf. Wie CoS kann man auch NiS mit Sauerstoff in Anwesenheit von Polysulfid auf dem Wege über Ni(OH)S zu säureunlöslichen, Ni(III)-haltigen Sulfiden oxidieren. Ein dunkelgraues, antiferomagnetisches Nickeldisulfid NiS_2 (»Pyrit-Struktur«) mit Ni^{2+} und S_2^{2-}-Ionen bildet sich aus $NiCO_3$, K_2CO_3 und Schwefel, das grauschwarze Trinickeltetrasulfid Ni_3S_4 (»Spinell-Struktur«) findet sich in der Natur als »Polydymit«, das aus $NiSO_4$ und H_2S/H_2 zugängliche bronzefarbene Trinickeldisulfid Ni_3S_2 als Mineral »Heazlewoodit« (Ni_3S_2 ist die handelsübliche Form von Nickelsulfid). Es existieren darüber hinaus viele metallische Phasen im Bereich NiS bis Ni_3S_2. Dunkelgraues Nickelmonosulfid und -tellurid MY (»NiAs-Struktur«) sind aus den Elementen gewinnbar.

Zweiwertiges Nickel bildet zudem Sulfidokomplexe. So führt die Einwirkung von $(PhCH_2)_2S_3$ auf $[Ni(SPh)_4]^{2-}$ zu braunrotem $[NiS_8]^{2-} = [Ni(S_4)_2]^{2-}$ (Abb. 31.3c) (quadratisch-planar). Als weitere Verbindungsbeispiele seien die Komplexe $[NiS(S\mathit{t}Bu)_5]^-$ (Abb. 31.3d) (pentagonale Ni_5S-Pyramide mir NiNi-Bindungen und fünfzähligem Sulfidion) und $[Ni_6(SR)_{12}]$ (vgl. Abb. 31.3e; R = CH_2CH_2OH; Doppelkronenform) genannt.



(c) $[NiS_8]^{2-}$ (NEt_4^+-, PPh_4^+-Salz)

(d) $[Ni_5S(SR)_5]^-$ (SR = S*t*Bu = •)

(e) $[Ni_6(SR)_6]$ (SR = SCH_2CH_2OH = •)

Abb. 31.3

Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Ähnlich wie mit Wasserstoff, Halogenen und Chalkogenen bildet Nickel mit Pentelen, Tetrelen und Trielen binäre Verbindungen. Allerdings kennt man mit Ni_3N und Ni_3C nur ein einziges gut charakterisiertes Nickelnitrid und -carbid (vgl. S. 747, 1021), ferner ein Azid $Ni(N_3)_2$ (S. 2029), doch existieren eine Reihe »schwererer« Pentelide: die Nickelphosphide, -arsenide, -antimonide, -bismutide NiP_2 und NiP_3 (enthalten P_2- bzw. P_4-Struktureinheiten, rotes NiAs (Smp. 968 °C; in der Natur als »Rotnickelkies«, »Nickelit«), kupferrotes NiSb (Smp. 1158 °C; in der Natur als »Breithauptit«) und NiBi (S. 861, 948). Letzteren Verbindungen kommt »Nickelarsenid-Struktur« (S. 136) zu, die sehr weit verbreitet ist und von vielen Chalkogeniden MY (M = Ti–Ni, Y = S, Se Te) sowie intermetallischen Phasen MM′ (z. B. MSn mit M = Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au; MSb mit M = Cr, Mn, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu) eingenommen wird. Beispiele für »schwerere« Tetrelide sind Nickelsilicide Ni_nSi (Ni_2Si, NiSi und $NiSi_2$), Beispiele für Trielide Nickelboride Ni_nB (Ni_3B mit Fe_3C-Struktur, Smp. 1165 °C; Ni_2B: schwarz, Smp. 1230 °C; Ni_4B_3: 2 Formen mit Smp. 1025/1900 °C; NiB Smp. 1080 °C; NiB_2; vgl. S. 1222).

Durch Nitrierung von Ni oder Ni-Verbindungen mit Alkali- oder Erdalkalinitriden bzw. mit N_2 in Anwesenheit von Alkali- und Erdalkalimetallen bei erhöhten Temperaturen sind eine Reihe von Nitridonickelaten mit formal ein- oder zweiwertigem Ni zugänglich (S. 2098), nämlich $[Ni^INI]^{2-}$ (lineare Ketten ··N–Ni–N–Ni ·· in CaNiN; planare Zickzackketten mit einem Richtungswechsel an den Endstickstoffatomen linearer NNiNNiNNiN-Einheiten in SrNiN und BaNiN ($Li_3Sr_3(NiN)_4$ mit Ni der Oxidationsstufe +0.75 weist lineare NiN-Ketten auf), $[Ni^{II}N]^-$ (lineare Ketten ··NiNNiN ·· in LiNiN), $[Ni^{II}N_2]^{4-}$ (lineare NNiN-Einheiten in Sr_2NiN_2), $[Ni_3N_2]^{4-}$ (Oxidationsstufe von Ni formal +0.67; NiNNiN-Zickzackketten (Richtungswechsel an jedem N-Atom), zu Schichten verbrückt über ebenfalls 2-fach-koordiniertes Ni in $Ba_2Ni_3N_2$). Bzgl. $Li_2[Li_{1-x}Ni^I{}_xN]$ vgl. S. 2099, bzgl. des Azidonickelats $[Ni(N_3)_6]^{4-}$ S. 2029.

Darüber hinaus bildet Nickel viele Verbindungen mit stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Komplexe mit N-haltigen Donoren sowie Organische Verbindungen des Nickels, S. 2030, 2036).

Nickel(II)- und Nickel(III)-Komplexe

Zweiwertiges Nickel (isoelektronisch mit Co^+) bildet eine sehr große, dreiwertiges Nickel (isoelektronisch mit Co^{2+}) nur eine bescheidene Zahl von klassischen Komplexen; auch ist die Vielfalt der Geometrien der Nickel(II)-Komplexe viel größer als die von Nickel(III)-Komplexen, wie nachfolgend demonstriert sei. Beide Wertigkeiten treten auch in der lebenden Natur als Komplexzentren von Wirkstoffen auf. Bezüglich der niedrigwertigen Nickel-Komplexe sowie der nicht-klassischen Komplexe mit Metallclusterzentren vgl. Anm.[2] (diamagnetische und paramagnetische Ni(0)- und Ni(I)-Komplexe (d^{10}, d^9) mit null und einem ungepaarten Elektron (μ_{mag} = 1.7–2.48) sind häufig tetraedrisch, im Falle von Ni(I) zudem trigonal-bipyramidal gebaut).

Nickel(II)-Komplexe (d^8). Besonders zahlreich findet man paramagnetische Ni(II)-Komplexe, und zwar oktaedrische high-spin Ni(II)-Komplexe (zwei ungepaarte Elektronen; $\mu_{mag.}$ 2.9–3.3 BM) mit der Koordinationszahl $KZ_{Ni} = 6$ des Nickels, ferner quadratisch-pyramidale und – in Anwesenheit geeigneter mehrzähniger Liganden – trigonal-bipyramidale high-spin-Ni(II)-Komplexe (zwei ungepaarte Elektronen; μ_{mag} 3.2–3.4 BM) mit $KZ_{Ni} = 5$ sowie – seltener – tetraedrische high-spin-Ni(II)-Komplexe (zwei ungepaarte Elektronen; μ_{mag} 3.3–4.0 BM)[3] mit $KZ_{Ni} = 4$. Nur mit den stärkeren Donatoren oder mit mehrzähnigen Liganden bildet Ni(II) diamagnetische low-spin-Komplexe, in denen Nickel ausschließlich die Koordinationszahl 5 (quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal) sowie 4 (quadratisch-planar), aber nicht 6 besitzt.

Komplexstabilitäten, Spinmultiplizitäten. Unter den einzähnigen Liganden führen die Halogenid-Anionen sowie solche mit N- oder O-Donoratomen (Ligatoren) zu high-spin, solche mit C-, P-, As-, S-, Se- Ligatoren zu low-spin-Komplexen, wobei die größeren oder sperriger substituierten Ligatoren – insbesondere wenn sie negativ geladen sind – niedrige Koordinationszahlen des Nickels bedingen. Demgemäß ist die Substitution von Wasser in grünem high-spin-$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ durch Trimethylarsanoxid bzw. Chlorid-Ionen mit einem Wechsel der oktaedrischen zur quadratisch-pyramidalen bzw. zur tetraedrischen Ni(II)-Koordination verbunden (ein Multiplizitätswechsel erfolgt hierbei nicht):

$$\underset{\text{(quadratisch-pyramidal)}}{\text{high-spin-}[Ni(OAsMe_3)_5]^{2+}} \underset{\mp 6\,H_2O}{\overset{\pm 5\,Me_3AsO}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(oktaedrisch)}}{\text{high-spin-}[Ni(H_2O)_6]^{2+}} \underset{\mp 6\,H_2O}{\overset{\pm 4\,Cl^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(tetraedrisch)}}{\text{high-spin-}[NiCl_4]^{2-}}.$$

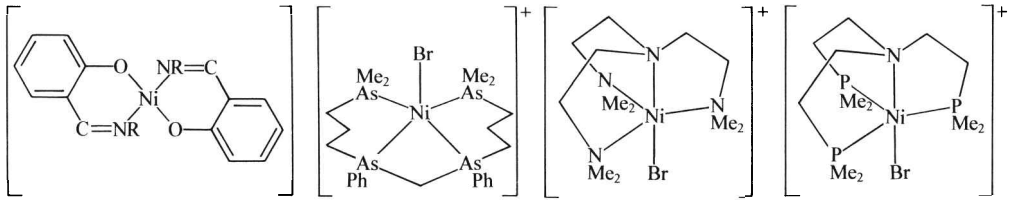
Andererseits führt der Ersatz von Wasser im Hexaaquanickel(II) durch Cyanid zu einem Wechsel sowohl der Spinmultiplizität (paramagnetisch ⟶ diamagnetisch) als auch der oktaedrischen in die quadratische bzw. – bei CN^--Überschuss – in die quadratisch-pyramidale Ni(II)-Koordinationsgeometrie:

$$\underset{\text{(oktaedrisch)}}{\text{high-spin-}[Ni(H_2O)_6]^{2+}} \underset{\mp 6\,H_2O}{\overset{\pm 4\,CN^-}{\rightleftharpoons}} \underset{\text{(quadratisch-planar)}}{\text{low-spin-}[Ni(CN)_4]^{2-}} \overset{\pm CN^-}{\rightleftharpoons} \underset{\text{(quadratisch-pyramidal)}}{\text{low-spin-}[Ni(CN)_5]^{3-}}$$

(in $[Cr(en)_3][Ni(CN)_5]$ liegt das Pentacyanonickelat(II) mit quadratisch-pyramidalem und trigonal-bipyramidalem Bau vor; S. 2028). Der Übergang vom oktaedrischen high-spin-Zustand des zweiwertigen Nickels zum quadratisch-pyramidalen bzw. tetraedrischen high-spin-Zustand ist hierbei mit einem Verlust, der vom oktaedrischen high-spin-Zustand zum quadratisch-pyramidalen bzw. quadratisch-planaren low-spin-Zustand mit einem Gewinn an Ligandenfeldstabilisierungsenergie verbunden (vgl. S. 1592).

Unter den mehrzähnigen Liganden bewirken solche, die eine quadratisch-planare Koordination des Metallzentrums ermöglichen, einen low-spin-Zustand von Ni(II) (vgl. Abb. 31.4a mit R = Me, Abb. 31.1e mit R = CMe_3, sowie Glyoximato-Komplexe, S. 2030), während solche, die zu quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal gebauten Ni(II)-Komplexen führen, teils einen high-spin-, teils einen low-spin-Zustand bedingen, je nachdem, ob die Liganden harte oder weiche Ligatoren aufweisen. So liegt etwa $[NiBrL]^+$ mit L = $Me_2AsCH_2CH_2CH_2As(Ph)CH_2As(Ph)CH_2CH_2CH_2AsMe_2$ in der quadratisch-pyramidalen low-spin-Form (Abb. 31.4b), mit L = $N(CH_2CH_2NMe_2)_3$ in der trigonal-bipyramidalen high-spin-Form (Abb. 31.4c) und mit L = $N(CH_2CH_2PMe_2)_3$ in der trigonal-bipyramidalen low-spin-Form (Abb. 31.4d).

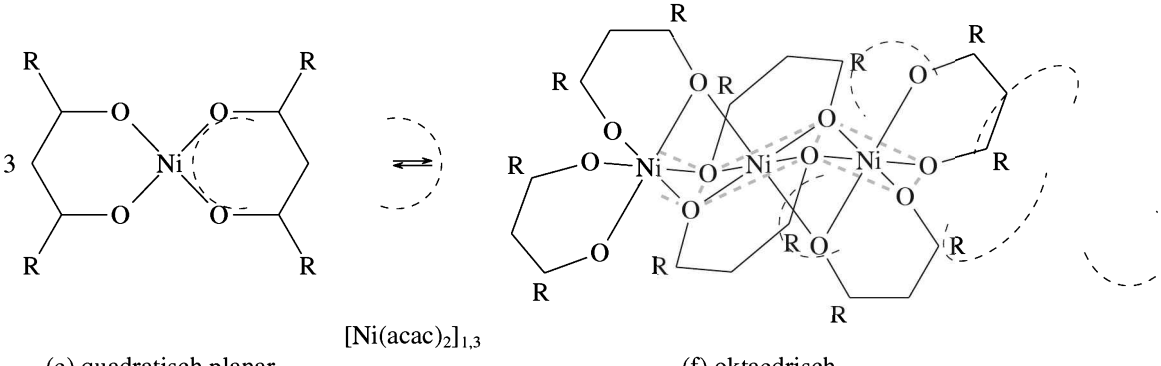
[3] Dass die μ_{mag}-Werte für die tetraedrischen high-spin-Komplexe deutlich höher als die für die oktaedrischen high-spin-Komplexe liegen, rührt daher, dass der Bahnbeitrag zum »spin-only-Wert« des magnetischen Moments in ersterem Falle wegen des dreifach entarteten Grundzustandes ($^3T_1$) groß, in letzterem Falle wegen des nicht entarteten Grundzustandes ($^3A_{2g}$) klein ist. In ersteren Fällen ist demzufolge auch die Temperaturabhängigkeit von μ_{mag} deutlich (vgl. S. 1663).



(a) **[Ni(saliminato)$_2$]** (b) **[NiBr{As$_4$}]$^+$** (c) **[NiBr{N$_4$}]$^+$** (d) **[NiBr{NP$_3$}]$^+$**

Abb. 31.4

In einer Reihe von Fällen beobachtet man Ni(II)-Komplexe mit variablen Geometrien. So existiert etwa im Falle der »β-Ketoenolatkomplexe« NiL_2 mit L = [O⩬CR⩬CH⩬CR⩬O]$^-$ ein Gleichgewicht (31.1) zwischen den diamagnetischen roten NiL_2-Monomeren (31.1e) (quadratisch-planare Ni(II)-Koordination) und seinen Polymerisations-Isomeren, den paramagnetischen grünen NiL_2-Trimeren (31.1f) (oktaedrische Ni(II)-Koordination). Das Gleichgewicht liegt bei Raumtemperatur, falls R sperrig ist (z. B. CMe_3), vollständig auf der linken Seite (31.1e), falls R jedoch klein ist (z. B. H, Me), vollständig auf der rechten Seite (31.1f). Stellt R einen Substituenten mittlerer Sperrigkeit dar, so beobachtet man in unpolaren Lösungsmitteln ein temperatur- und konzentrationsabhängiges Gleichgewicht (e) $\rightleftharpoons$ (f) zwischen der roten monomeren und grünen dimeren Form (in sehr verdünnter Lösung ist selbst $Ni(acac)_2$ mit R = Me gemäß Abb. 31.1e monomer). In analoger Weise liegt das diamagnetische »Bis(N-methylsalicylaldiminato)nickel(II)« (Abb. 31.4a; R = Me) in Benzol oder Chloroform mit seinem Dimeren im Gleichgewicht ($KZ_{Ni} > 4$).



$[Ni(acac)_2]_{1,3}$

(e) quadratisch planar (f) oktaedrisch

(31.1)

Löst man diamagnetische, quadratisch-planare, rote »Bis(ketoenolat)nickel(II)-Komplexe« NiL_2 (31.1e) in polaren Lösungsmitteln D wie Wasser, Alkohol, Ether, Pyridin, so bilden sich unter Koordinationserweiterung paramagnetische, oktaedrische, monomere, grüne Addukte $NiL_2 \cdot 2\,D$ (in entsprechender Weise bilden sich aus $(NiL_2)_3$ unter Depolymerisation Addukte $NiL_2 \cdot 2\,D$):

$$[NiL_2](\text{quadratisch-planar}) + 2\,D \rightleftharpoons [NiL_2D_2](\text{oktaedrisch}). \qquad (31.2)$$

Beim Erwärmen der Addukte werden die Donormoleküle leicht wieder abgegeben. Auch Bis(salicylaldiminato)nickel (Abb. 31.4a) oder Bis(glyoximato)nickel (vgl. Abb. 31.2a) vermögen Lewis-Basen unter Änderung der Komplex-Multiplizität und der -Geometrie zu addieren. Gleichgewichte zwischen quadratisch-planaren und oktaedrischen Ni(II)-Komplexen beobachtet man auch im Falle der »Lifschitz'schen Salze« NiL_2X_2 (L = substituiertes Ethylendiamin; X = Monoanion), welche – abhängig vom Lösungsmittel und der Temperatur – teils im Sinne von

$[NiL_2]^{2+}2\,X^-$ diamagnetisch, quadratisch und gelb, teils im Sinne von $[NiL_2X_2]$ paramagnetisch, oktaedrisch und blau sind (S. 1607). Man vergleiche in diesem Zusammenhang auch die Verbindungen $[Ni(CN)_2 \cdot L]_x$ mit L = H_2O, NH_3, die sowohl quadratisch-planare als auch oktaedrische Zentren enthalten (S. 2028).

Im Falle der Phosphanaddukte $NiX_2(PR_3)_2$ (X = Cl, Br) existiert schließlich ein Gleichgewicht zwischen meist gelben bis roten, diamagnetischen, quadratisch-planaren Formen und ihren Allogon-Isomeren (S. 451, 1583), den meist grün bis blauen, paramagnetischen, tetraedrischen Formen:

$$[NiX_2(PR_3)_2](\text{quadratisch-planar}) \rightleftharpoons [NiX_2(PR_3)_2](\text{tetraedrisch}). \qquad (31.3)$$

Es liegt bei Raumtemperatur z. B. im Falle R = Aryl und X = Cl vollständig auf der linken Seite, im Falle R = Alkyl und X = I vollständig auf der rechten Seite und im Falle R = Aryl und Alkyl in der Mitte ($\tau_{1/2}$ der gegenseitigen Umwandlung ca. 10^{-5} bis 10^{-6} s). Gelegentlich lassen sich die Konformationsisomeren in kristalliner Form getrennt isolieren (z. B. $NiBr_2(PEtPh_2)_2$ als diamagnetische, quadratische, braune sowie als paramagnetische, tetraedrische, grüne Form). In analoger Weise bilden Bis(salicylaldiminato)nickel-Komplexe (Abb. 31.4a) mit sperrigen Gruppen R (z. B. *i*Pr, *t*Bu) in nicht komplexbildenden Lösungsmitteln Mischungen aus tetraedrischen und planaren Allogon-Isomeren.

Magnetisches Verhalten (vgl. hierzu Anm.[3]). Da sich an den Gleichgewichten wie (31.1), (31.2) oder (31.3) sowohl high- als auch low-spin-Komplexe beteiligen, beobachtet man im Falle der betreffenden Systeme magnetische Momente im Bereich zwischen 0 (diamagnetische low-spin-Komplexe) und 4 (paramagnetische high-spin-Komplexe mit zwei ungepaarten Elektronen). Dieses Verhalten wurde früher als »anomal« bezeichnet (»anomale Ni(II)-Komplexe«). Von Interesse ist weiterhin der high-spin-Komplex $[Ni(acac)_2]_3$ (31.1f), dessen für zwei ungepaarte Ni-Elektronen sprechender Paramagnetismus $\mu_{mag} = 3.2$ BM bei tiefen Temperaturen (ab −200 °C) bis auf $\mu_{mag} = 4.3$ BM (bei −270 °C) anwächst, was mit ferromagnetischer Elektronenkopplung erklärbar ist.

Optisches Verhalten. Oktaedrische high-spin-Ni(II)-Komplexe erscheinen vielfach grün (z. B. $Ni(H_2O)_6^{2+}$) bis blau (bei stärkerem Ligandenfeld; z. B. $Ni(NH_3)_6^{2+}$, $Ni(en)_3^{2+}$), tetraedrische high-spin-Ni(II)-Komplexe blau (z. B. NiX_4^{2-} mit X = Cl, Br, I), selten grün. Die Farben gehen in ersteren Fällen auf Absorptionen im Bereich 13 000–19 000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$) sowie 24 000 bis über 26 000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$)[4], in letzteren Fällen auf eine Absorption im Bereich 14 000–16 000 cm^{-1} ($^3T_1 \longrightarrow {}^3T_1(P)$) zurück[4]. Die tetraedrischen Komplexe führen hierbei zu intensiveren Banden (die d ⟶ d-Übergänge sind im Falle der Symmetrie T_d ohne Inversionszentrum weniger stark verboten als im Falle der Symmetrie O_h mit Inversionszentrum). Bandenaufspaltungen (-schultern) rühren von schwachen, durch Spin-Bahn-Kopplung[3] ermöglichten Triplett-Singulett-Übergängen. Die quadratischen low-spin-Ni(II)-Komplexe sind meist gelb bis rot (z. B. orangefarbenes $Ni(CN)_4^{2-}$, rotes Bis(glyoximato)nickel). Die Farben gehen hier auf eine Absorption im blauen bis gelben Wellenzahlenbereich (17 000–22 000 cm^{-1}) zurück. Metall ⟶ Ligand-CT-Banden verursachen aber auch andere Farben (z. B. grünes $NiI_2(Chinolin)_2$).

---

[4] Die energetische Reihenfolge der aus einem Grundterm (für d^8-Ni^{2+}: ^3F-Grundterm) hervorgehenden Spaltterme vertauscht sich gemäß dem auf S. 1612 Besprochenen beim Übergang vom Oktaederfeld (für d^8-Ni^{2+}: $^2A_{2g}$, $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}$) zum Tetraederfeld (für d^8-Ni^{2+}: $^3T_1$, $^3T_2$, $^3A_2$). Unter Berücksichtigung des aus dem energiereicheren ^3P-Term von d^8-Ni^{2+} im oktaedrischen und tetraedrischen Feld hervorgehenden $^3T_{1g}$- bzw. $^3T_1$-Term ergeben sich folgende d→d-Übergänge, geordnet nach steigender Energie (Fettdruck = sichtbarer Bereich; Normaldruck = infraroter Bereich):

Oktaeder:	$^3A_{2g}(F) \longrightarrow {}^3T_{2g}(F)$;	$\longrightarrow {}^3T_{1g}(F)$;	$\longrightarrow {}^3T_{1g}(P)$;
Tetraeder:	$^3T_1(F) \longrightarrow {}^3T_2(F)$;	$\longrightarrow {}^3A_2(F)$;	$\longrightarrow {}^3T_1(P)$

Nickel(III)-Komplexe (d^7). Die meisten der – nicht sehr zahlreich – isolierten Komplexe des dreiwertigen Nickels weisen Liganden mit F-, O- oder N-Donoratome auf (z. B. $[NiF_6]^{3-}$, $[Ni(bipy)_3]^+$, $[Ni(phen)_3]^{3+}$, Komplexe mit Oximen, Aminosäuren) und stellen paramagnetische, oktaedrische (Jahn-Teller-verzerrte) low-spin-Komplexe dar (ein ungepaartes Elektron; μ_{mag} 1.7 bis 2.1 BM). Man kennt allerdings auch einige durch weiche Liganden wie PR_3 oder *o*-$(R_2As)_2C_6H_4$ (diars) stabilisierte low-spin-Komplexe der Nickel(III)-halogenide wie $[NiX_3(PR_3)_2]$ (X = Cl, Br; trigonal-bipyramidal) oder $[NiCl_2(diars)_2]^+$ (oktaedrisch). Während Co^{2+} im Komplex CoF_6^{4-} einen high-spin-Zustand einnimmt, hat isoelektronisches Ni^{3+} wegen seiner hohen Ionenladung in NiF_6^{3+} einen low-spin-Zustand. Der Dublett-Zustand von NiF_6^{3+} (ein ungepaartes Elektron) liegt allerdings energetisch nur um 700 cm^{-1} unter dem Quartett-Zustand (drei ungepaarte Elektronen).

Nickel in der Biosphäre

Nickelkationen finden sich in der Biosphäre als Komplexzentren von Wirkstoffen wie Ureasen und Hydrogenasen. Das Protein der aus gewöhnlichen Bohnen isolierten, der Hydrolyse von Harnstoff zu NH_3 und CO_2 dienenden Urease besteht aus 6 Untereinheiten mit jeweils 2 Ni-Atomen. Die in einigen Bakterien aufgefundenen Ni-haltigen Hydrogenasen katalysieren Redoxprozesse wie die Oxidation von Wasserstoff zu Wasser, die Reduktion von Sulfat, die Bildung von Methan.

1.2.2 Nickel(IV)-Verbindungen (d^6)

Vierwertiges Nickel liegt in den roten Fluorokomplexen M_2NiF_6 (M = Na, K, Rb, Cs, $^1/_2$ Sr, $^1/_2$ Ba usw.) vor (gewinnbar aus Ni(II)-Salzen + F_2 bei hohem Druck und über 400 °C). Nickeltetrafluorid NiF_4 bildet sich bei der Umsetzung von K_2NiF_6 mit BF_3, AsF_5, SbF_5 BiF_5 in flüssigem, wasserfreiem Fluorwasserstoff bei −65 °C als gelbbrauner Feststoff (optimale Synthesemethode in fl. HF: $(XeF_5)_2NiF_6 + 2\,AsF_5 \longrightarrow NiF_4(\downarrow) + 2\,(XeF_5)AsF_6$). Mit überschüssigem MF_5 erhält man $NiF_3^+MF_6^-$, wobei das Kation NiF_3^+ analog AgF_3 die Anionen PtF_6^- sowie RhF_6^- zu PtF_6 sowie RhF_6 oxidiert. Die Thermolyse von NiF_4 führt zu NiF_3 (S. 2028). Vierwertiges Nickel enthält auch hydratisiertes Nickeldioxid NiO_2 (gewinnbar durch Oxidation von $Ni(OH)_2$ mit $S_2O_8^{2-}$). Von NiO_2 leiten sich Nickelate(IV) wie $MNiO_2$ (M = Sr, Ba; flächenverknüpfte NiO_6-Oktaeder) ab. Ein stickstoffhaltiger Ligand, der Ni(IV) in Form eines Komplexes $[NiL_2]^{2+}$ zu stabilisieren vermag, ist $H_2N{-}CH_2{-}CH_2{-}N{=}CMe{-}CMe{=}N{-}O^-$. In allen Verbindungen liegt das mit Co(III) isoelektronische Ni(IV) erwartungsgemäß im diamagnetischen low-spin-Zustand vor.

1.2.3 Organische Verbindungen des Nickels

Nickelorganyle

Einfache Nickeldiorganyle NiR_2 (Entsprechendes gilt für RNiX) sind in der Regel instabil und nicht isolierbar. Ein Verbindungsbeispiel ist Dimesitylnickel $NiMes_2$, das durch Abkondensieren des mit $Mes_2Ni(PR_3)_2$ im Gleichgewicht stehenden Phosphans PR_3 im Hochvakuum zugänglich ist. Stabiler sind Organonickelate(II) $[NiR_4]^{2-}$, z. B. planares, aus Ni(II)-Komplexen und LiMe in THF als $Li(THF)_2^+$-Salz gewinnbares $[NiMe_4]^{2-}$ oder planares, aus $Ni(CN)_4^{2-}$ und KC≡CR erhältliches $[Ni(C{\equiv}CR)_4]^{2-}$. Noch stabiler – und deshalb sehr zahlreich – sind Addukte NiR_2D_2 mit zwei anionischen oder neutralen Donoren z. B.: über Halogenobrücken dimeres $[R_2NiX]^- \mathrel{\widehat{=}} [R_2Ni(\mu\text{-}X)_2NiR_2]^{2-}$ (planar; R u. a. C_6F_5), $[Me_2NiD_2]$ (planar; D_2 u. a. $2\,PR_3$, $Me_2NCH_2CH_2NMe$, 2,2′-Bipyridyl, $R_2PCH_2CH_2PR_2$), $(C_6F_5)_2NiD_2$ (planar; D_2 u. a. $2\,PR_3$, $MeOCH_2CH_2OMe$, 2 PhCN, η^6-Toluol). Als weiteres Ni(II)-organyl sei grünes Bis(cyclopentadienyl)nickel(II) $NiCp_2$ (Nickelocen) und das Tris(cyclopentadienyl)dinickel-

Kation $[Ni_2Cp_3]^+$ = $CpNiCpNiCp^+$ mit η^5-gebundenen C_5H_5-Resten genannt. π-Komplexe des Nickels spielen eine Rolle bei einigen technischen Prozessen (s. unten). Beispiele für niedrigwertige Verbindungen mit NiC-Bindungen sind etwa $[Ni^0(CO)_4]$, $[Ni^0Me(\pi\text{-}C_2H_4)_2]^-$, $[Ni^0(\pi\text{-}C_2H_4)_3]$, $[Ni^{-I}(CO)_3]_2^{2-}$. Näheres vgl. Kap. XXXII.

Nickel(III,IV)-organyle sind bisher in Form von NiR_3 und NiR_4 unbekannt, doch lässt sich etwa $NiCp_2$ zu einem orangefarbenen Monokation $[Ni^{III}Cp_2]^+$ und $NiCp^*_2$ sogar zu einem Dikation mit drei- bzw. vierwertigem Ni oxidieren ($Cp^* = C_5Me_5$).

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Ni-organylen

Alkinoligomerisation mit Ni(II)-Katalysatoren. Nickel(II) bewirkt in Tetrahydrofuran oder Dioxan bei erhöhter Temperatur (80–100 °C) – in Verbindung mit O-haltigen Liganden wie Acetylacetonat oder Salicylaldehyd – eine Tetramerisierung oder – in Verbindung mit P-haltigen Liganden wie PPh_3 – eine Trimerisierung von Acetylen (15 bar Druck) oder von monosubstituierten Alkinen (Reppe-Prozess der BASF; disubstituierte Alkine reagieren nicht) (vgl. Abb. 31.5).

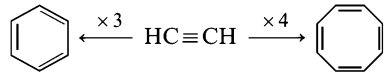


Abb. 31.5

Die Oligomerisierung der Alkine erfolgt wohl auf dem Wege über π-Alkinkomplexe am Ni(II)-Zentrum.

Butadienoligomerisation mit Ni(Allyl)$_2$ als Katalysator. Diallylnickel $Ni(C_3H_5)_2$ ermöglicht die Cyclotrimerisierung bzw. – in Anwesenheit von Phosphanen wie PPh_3 – die Cyclodimerisierung von Butadien (Wilke-Prozess) (s. Abb. 31.6).

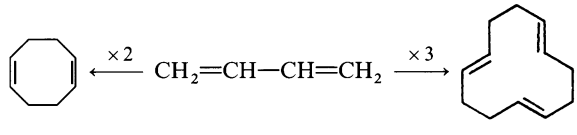


Abb. 31.6

Im Zuge dieser Katalyse lagert das aus $Ni(C_3H_5)_2$ (Abb. 31.7a) durch Verdrängung von C_3H_5 gegen Butadien hervorgehende $Ni(C_4H_6)_2$ (Abb. 31.7b) unter Butadienverknüpfung ein weiteres Molekül Butadien bzw. ein Molekül Phosphan an. Die gebildeten Komplexe (Abb. 31.7c) verwandeln sich dann in die Verbindung (Abb. 31.7d bzw. e), aus welchen *trans,trans,trans*-1,5,9-Cyclododecatrien bzw. 1,5-Cyclooctadien gegen Butadien unter Rückbildung von (Abb. 31.7b) verdrängt werden.

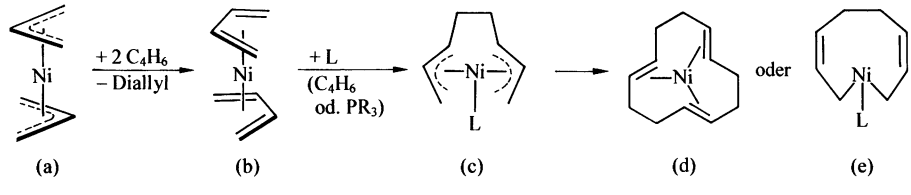


Abb. 31.7

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass sich mit $TiCl_4/R_3Al_2Cl_3$ Butadien zu *cis,trans, trans*-1,5,9-Cyclododecatrien trimerisieren lässt (Firma Hüls), einer Vorstufe des Polyamid-Bausteins $HOOC-(CH_2)_{10}-COOH$.

Alken- und Alkin-Carbonylierung mit $Ni(CO)_4$ als Katalysator. Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$ katalysiert wie Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ oder Cobalthydridtetracarbonyl $HCo(CO)_4$ die Carbonylierung von Alkenen und Alkinen bei gleichzeitiger Addition von protonenaktiven Teilchen HX wie ROH, z. B.:

$$HC{\equiv}CH + CO + ROH \longrightarrow H_2C{=}CH{-}COOR.$$

Hierbei lagert der in situ aus $Ni(CO)_4$ und HX hervorgehende eigentliche Katalysator $[NiHX(CO)_2]$ zunächst C_2H_2 (Analoges gilt für Alkene) in die NiH-, dann CO in die NiC-Bindung des gebildeten Komplexes ein; letzterer Komplex reagiert mit HX unter Eliminierung des Katalysators $[NiHX(CO)_2]$ zum Produkt $CH_2{=}CH{-}COX$ (z. B. Acrylsäureester für X = OR) ab (vgl. Abb. 31.8).

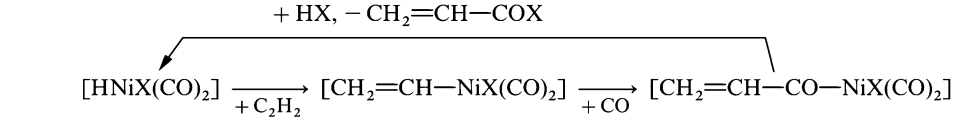


Abb. 31.8

In Abwesenheit von CO erfolgt unter geeigneten Bedingungen auch eine katalytische HX-Addition an Alkene (z. B. Hydrocyanierung von Butadien in Anwesenheit von $Ni(PR_3)_4$ mit R = OEt zu Adiponitril $NC(CH_2)_4CN$, einem Vorprodukt des Polyamidbausteins $H_2N(CH_2)_6NH_2$); Katalysator ist hierbei aus NiL_4 (L = PR_3) hervorgehendes $[NiL_2]$, das zunächst HCN zu $L_2NiH(CN)$, dann $CH_2{=}CHR$ zu $L_2Ni(CH_2CH_2R)(CN)$ addiert, das in $[NiL_2]$ und RCH_2CH_2CN zerfällt).

Alkenisomerisierungen mit $NiH(PR_3)_2$ als Katalysator. Vgl. S. 2005.

2 Das Palladium und Platin

Geschichtliches. Während das erste Glied der Platinmetalle, Ruthenium, als letztes Metall dieser Elementgruppe aufgefunden wurde (s. dort), ist das letzte Glied der Platinmetalle, Platin, am längsten bekannt. Man fand es gediegen im Sand der Flüsse Kolumbiens. Die mittleren Glieder der Platinmetalle – Os, Rh, Ir, Pd – wurden nach der Entdeckung der ausgedehnten Platinlagerstätten im Ural alle in der kurzen Zeitspanne von 1803 bis 1804 entdeckt, und zwar Palladium im Jahre 1803 von dem Engländer William Hyde Wollaston. Palladium erhielt seinen Namen nach dem kurz vorher (1802) entdeckten, und nach Pallas Athene bezeichneten Planetoiden Pallas, Platin nach seiner dem Silber ähnlichen, nur etwas matteren Farbe (von spanisch plata = Silber bzw. platina = Silberchen). Man nannte letzteres Element seinerseits in Europa auch das achte Metall, da es die damals – schon seit dem Altertum – allein bekannten sieben Metalle Ag, Au, Hg, Cu, Fe, Sn und Pb um ein weiteres Glied bereicherte.

Physiologisches. Palladium und Platin sind für Lebewesen nicht essentiell und toxikologisch unbedenklich, doch können Pt-Verbindungen (Analoges gilt wohl für Pd-Verbindungen) bei exponierten Personen Allergien auslösen (MAK-Wert für Pt = $0.002\,mg\,m^{-3}$). Pharmakologisch ist Cisplatin $[PtCl_2(NH_3)_2]$ von großer Bedeutung für die Krebstherapie (vgl. Lit. [6]).

2.1 Die Elemente Palladium und Platin

Vorkommen

Platin und Palladium kommen in der Lithosphäre nur vergesellschaftet mit den übrigen Platinmetallen Ruthenium, Osmium, Rhodium und Iridium sowie den Münzmetallen Silber und Gold vor, wobei die einzelnen Platinmetalle mit 10^{-6} bis 10^{-7} Gew.-% am Aufbau der Erdhülle beteiligt sind (Mengenverhältnis Ru : Os : Rh : Ir : Pd : Pt ca. 10 : 5 : 5 : 1 : 10 : 10). Größere Mengen an Platinmetallen sollen sich im Erdkern aus Eisen und Nickel befinden.

Bei dem Vorkommen der Platinmetalle muss man zwischen primären und sekundären Lagerstätten unterscheiden. Der Platingehalt der primären Lagerstätten (Eisen-, Chrom-, Nickel-, Kupfererze) ist gering. Die wichtigsten derartigen Platinmetallvorkommen sind die kanadischen Kupfer-Nickel-Eisen-Kiese in Ontario (Sudbury-Becken) und die südafrikanischen bzw. sibirischen Kupfer-Nickel-Chrom-Kiese bei Bushfeld bzw. im Ural, in welchen die Platinmetalle gebunden als Sulfide ferner als Selenide, Telluride enthalten sind. Durch Verwitterung solcher primären Lagerstätten und durch einen durch fließende Gewässer bedingten natürlichen Schwemmprozess haben sich die Platinmetalle, dank ihrer hohen Dichten, an bestimmten – von den primären Stätten nicht allzu weit entfernten – Stellen angereichert. Derartige sekundäre Lagerstätten »Seiten« finden sich vor allem am Ost- und Westabhang des Urals sowie in Kolumbien, Äthiopien und Borneo. Sie enthalten die Platinmetalle u. a. auch in gediegenem Zustande z. B. in Form von Osmiridium (80 % Os neben Ir und anderen Platinmetallen), Iridosmium (77 % Ir neben Osmium und anderen Platinmetallen), oder Ferroplatin (mit bis zu 95 % Pt neben Fe; im Ural wurde 1843 ein 12 kg schwerer Pt-Brocken aufgefunden). Als Platin- und Palladiumerze seien genannt: der Sperrlith $PtAs_2$, der Cooperit PtS und der Braggit (Pt,Pd,Ni)S. Sie entsprechen den Nickelmineralien $NiAs_2$ und NiS (s. dort).

Isotope (vgl. Anh.III). Natürliches Palladium besteht aus den 6 Isotopen $^{102}_{46}$Pd (1.02 %), $^{104}_{46}$Pd (11.14 %), $^{105}_{46}$Pd (22.33 %; für NMR-Untersuchungen) $^{106}_{46}$Pd (27.33 %), $^{108}_{46}$Pd (26.46 %) und $^{110}_{46}$Pd (11.72 %), natürliches Platin aus den 6 Isotopen $^{190}_{78}$Pt (0.010 %; α-Strahler; $\tau_{1/2} = 6.9 \cdot 10^{11}$ Jahre), $^{192}_{78}$Pt (0.79 %; α-Strahler; $\tau_{1/2} = 10^{15}$ Jahre), $^{194}_{78}$Pt (32.9 %), $^{195}_{78}$Pt (33.8 %; für NMR-Untersuchungen), $^{196}_{78}$Pt (25.3 %) und $^{198}_{78}$Pt (7.2 %). Die künstlich erzeugten Nuklide $^{103}_{46}$Pd (Elektroneneinfang; $\tau_{1/2} = 17$ Tage), $^{109}_{46}$Pd (β-Strahler; $\tau_{1/2} = 13.47$ Stunden), $^{195}_{78}$Pt (γ-Strahler; $\tau_{1/2} = 4.1$ Tage) und $^{197}_{78}$Pt (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 18$ Stunden) werden als Tracer genutzt.

Darstellung

Für die technische Gewinnung der Platinmetalle in Form des – durch Komplexbildungs- und Redoxprozesse weiter in die einzelnen Platinelemente (hier: Palladium, Platin) aufgetrennten – Rohplatins dienen heute vorwiegend Erze aus primären Lagerstätten. Ausgebeutet werden hierzu insbesondere die Mercusky-Ader (Südafrika; über 50 % der Jahresweltproduktion an Platinmetallen), ferner Lagerstätten im Ural (Russland) und im Sudbury-Becken (Kanada). Eine wichtige zusätzliche Quelle für Rohplatin (Scheidegut) stellen Edelmetallabfälle (Gekrätz) wie Fotopapiere, Fixierbäder, Batterien, ferner Edelmetallaltmaterialien wie Schmuck, gebrauchte Katalysatoren der Kraftwagen oder der Ammoniakverbrennung sowie Elektrolyseschlämme (S. 1726) dar.

Die Gewinnung des Rohplatins geschieht bei den gediegenden Vorkommen durch Wasch- und Sedimentationsprozesse (Trennung der spezifisch schweren Rohplatinteilchen vom spezifisch leichteren Sand und Geröll) und bei den gebundenen Vorkommen im Zuge der Erzaufarbeitung auf Kupfer (S. 1687) bzw. Nickel (S. 2023) wobei sich das Rohplatin bei der elektrolytischen Reinigung der Metalle im Anodenschlamm, bei der Reinigung nach dem Mond-Verfahren im Rückstand der CO-Behandlung ansammelt. Im Falle stark silber- und goldhaltigen Rohplatins erfolgt anschließend zunächst eine elektrolytische Abtrennung von Silber (S. 1687) und Gold (S. 1725). Die in Scheideanstalten (z. B. Degussa = Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt)

durchgeführte, arbeitsintensive Trennung des Rohplatins und die Gewinnung der einzelnen Platinmetalle, die auf der Bildung und Reduktion der Komplexe $(NH_4)_3[RuCl_6]$, $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$, $(NH_4)_3[RhCl_6]$, $(NH_4)_3[IrCl_6]$, $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ und $(NH_4)_2[PtCl_6]$ beruht, kann u. a. nach folgenden Verfahren erfolgen:

(i) Man löst aus den Platinkonzentraten mit Königswasser nur einen Teil der Elemente, nämlich die leichter oxidierbaren Metalle Au, Pd und Pt heraus (der Ru-, Os-, Rh-, Ir- und AgCl-haltige Rückstand dient zur Gewinnung von Ru, Os, Rh und Ir; vgl. S. 1970 und S. 2006) und fällt aus der Lösung zunächst elementares Gold durch Zugabe eines Reduktionsmittels wie $FeCl_2$, dann gelöstes Pt durch Zusatz von Ammoniumchlorid als $(NH_4)_2[PtCl_6]$ und schließlich gelöstes Pd durch Zusatz von Ammoniak und anschließend Salzsäure als $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ aus. Letztere beiden Fällungen werden durch wiederholtes Lösen (Zugabe von Königswasser bzw. Ammoniak) und Fällen (Zusatz von NH_4Cl bzw. Salzsäure) gereinigt. Die thermische Zersetzung führt $(NH_4)_2[PtCl_6]$ bzw. $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ in schwammartiges, die Reduktion mit Hydrazin in pulverförmiges metallisches Platin und Palladium über.

(ii) Anders als unter (i) besprochen, können die Platinkonzentrate zunächst durch Behandlung mit Königswasser in der Hitze bzw. durch Schmelzen mit Natriumperoxid oder KOH/KNO_3 bzw. mit anderen stark oxidierend wirkenden Agentien vollständig gelöst werden. Man trennt aus der Lösung dann die Unedelmetalle ab (z. B. durch Kationenaustauscher), fällt die Edelmetalle Ag und Au aus (z. B. als AgCl bzw. Au) und sublimiert Ru und Os als Tetraoxide ab (vgl. S. 1972). Zur Trennung von gelöstem Rh, Ir, Pd und Pt nutzt man die Schwerlöslichkeit der Hexachlorometallate und die Möglichkeit zur selektiven Oxidation der Metalle mit Chlor aus (zunächst wird Pt dann Ir und schließlich Pd zur vierwertigen Stufe oxidiert und als $(NH_4)_2[MCl_6]$ gefällt; zum Abschluss fällt man Rh(III) als $(NH_4)_3[RhCl_6]$). Die erhaltenen Komplexe $(NH_4)_2[PdCl_6]$ und $(NH_4)_2[PtCl_6]$ werden wie unter (i) beschrieben gereinigt und thermisch oder durch Reduktion in Pd bzw. Pt umgewandelt.

(iii) Anders als durch »Fällungstrennung« (i) bzw. (ii) lassen sich die Platinmetalle auch durch Extraktionstrennung gewinnen. So können etwa aus der gemäß (ii) erhaltenen Rh-, Ir-, Pd- und Pt-haltigen Lösung $[PdCl_4]^{2-}$ durch Aldoxime RHC=NOH und $[PtCl_6]^{2-}$ durch Tributylphosphat $PO(OBu)_3$ extrahiert werden und wie unter (i) beschrieben in Pd und Pt umgewandelt werden (die Weiterverarbeitung der Rh- und Ir-haltigen Lösung erfolgt durch extrahierende Abtrennung von $[IrCl_6]^{2-}$ von $[RhCl_6]^{3-}$ mit organischen Aminen).

Eine gute, in Technik und Laboratorium durchgeführte Methode zur Gewinnung von feinverteiltem Palladium oder Platin besteht in der Reduktion von MCl_2 mit Ethanol oder Hydrazin in warmer wässriger KOH-Lösung (→ Palladiummohr, Palladiumschwarz, Platinmohr, Platinschwarz). Führt man die Reduktion in Gegenwart von Asbest durch, so schlägt sich das feinverteilte Pd bzw. Pt auf dem oberflächenreichen Asbest nieder (Palladiumasbest, Platinasbest). Bezüglich des durch Erhitzen von $(NH_4)_2[MCl_6]$ gebildeten Palladiumschwamms bzw. Platinschwamms siehe oben.

Feinstverteiltes Palladium und **Platin** (nanostrukturiertes Palladium und Platin) erhält man wie andere kolloidale Übergangsmetalle durch reduktive Stabilisierung, d. h. durch Reduktion geeigneter Metallverbindungen in Anwesenheit von Stabilisatoren für die Nanopartikel (vgl. S. 1680). Trimethylaluminium $AlMe_3$ (Entsprechendes gilt für andere Triorganyle AlR_3) kann sowohl als Reduktionsmittel als auch als Stabilisator dienen und etwa gelbes $Pt(acac)_2$ in Toluol (Argon-Atmosphäre) in ein schwarzes Pt-Kolloid mit Partikeln von ca. 1.2 nm Durchmesser verwandeln, das bei Verwendung eines $AlMe_3$-Überschusses zur Partikelstabilisierung redispergierbar bleibt, ansonsten nicht redispergierbar ist. Die Reduktion verläuft gemäß $Pt(acac)_2 + 3\,AlMe_3 \longrightarrow \frac{1}{2}\,Pt_2Al_2Me_{10} + 2\,AlMe_2(acac)$ auf dem Wege über $Me_4Pt(\mu\text{-}AlMe)_2PtMe_4$, das auf dem Wege über $PtMe_2$ (mit Alkenen abfangbar) in – sich ihrerseits zusammenlagerde – Pt-Atome zerfällt. Ferner lassen sich nanostrukturierte Palladium- und Platinhohlkugeln ähnlich wie andere Hohlkugeln aus Übergangsmetallen durch Reduktion von Pd- und Pt-Verbindungen in Anwesen-

heit von nanostrukturierten Partikeln als Templaten, die durch geeignete Methoden von Pd und Pt weggelöst werden können, erzeugen. Pt-Hohlkugeln von ca. 24 nm Durchmesser und 2 nm Wandstärke entstehen etwa durch Zugabe von H_2PtCl_6 zu einem wässrigen Co-Kolloid (hergestellt durch Reduktion von $CoCl_2$ mit $NaBH_4$ in Anwesenheit von Zitronensäure als Stabilisator). Hierbei wird Pt(IV) durch Co zu Pt(0) reduziert ($2\,Co + PtCl_6^{2-} \longrightarrow Pt + 2\,Co^{2+} + 6\,Cl^-$), welches die Oberfläche der Co-Partikel belegt, gebildetes $CoCl_2$ tritt durch verbleibende Löcher in der Pt-Schale in die wässrige Phase über.

Physikalische Eigenschaften

Die Elemente Palladium und Platin stellen dehnbare silberweiße (Pd) bzw. grauweiße (Pt) Metalle der Dichten 12.02 bzw. 21.45 g cm^{-3} dar, die nicht sehr hart sind, bei 1554 bzw. 1772 °C schmelzen sowie bei 2930 bzw. 3830 °C sieden und mit kubisch-dichtester Metallatompackung kristallisieren. Palladium weist unter allen Platinmetallen die geringste Dichte sowie den niedrigsten Schmelzpunkt auf und ist etwas härter und zäher als Platin. Bezüglich weiterer Eigenschaften von Pd und Pt vgl. Tafel IV.

Chemische Eigenschaften

Reaktiver als Ru, Os, Rh und Ir sind Palladium (das chemisch aktivste Platinmetall) und Platin. Pd reagiert mit konzentrierter Salpetersäure unter Bildung von $[Pd^{IV}(NO_3)_2(OH)_2]$ (Pt ist in HNO_3 bis 100 °C beständig); ferner lösen sich beide Metalle in Königswasser und selbst in Salzsäure bei Gegenwart von Luft unter Bildung von $Pd^{II}Cl_4^{2-}$, $Pt^{II}Cl_4^{2-}$ und $Pt^{IV}Cl_6^{2-}$ (vgl. Potentialdiagramme, unten). Von geschmolzenen Hydroxiden, Cyaniden und Sulfiden der Alkalimetalle wird Pt und Pd wegen der großen Neigung zur Komplexbildung ebenfalls aufgelöst; diese Stoffe dürfen daher in Platintiegeln nicht erhitzt werden.

Sauerstoff oxidiert Palladium bei dunkler Rotglut zu PdO, während Platin bei starkem Erhitzen an der Luft nur in geringem Umfange PtO_2 bildet, das sich verflüchtigt (PtO_2 zerfällt bei 560 °C in Pt und O_2). Pd und Pt setzen sich darüber hinaus mit vielen anderen Elementen wie Si, P, As, Sb, S, Se, Pb (sowie anderen Schwermetallen) um, sodass sie nicht in Platinschalen geschmolzen werden dürfen (für Alkalischmelzen verwendet man Silbertiegel). Eine sehr charakteristische Eigenschaft des Palladiums und des heißen Platins ist es, große Mengen von Wasserstoff zu absorbieren.

So löst kompaktes Palladium bei Raumtemperatur rund das 600-fache, feinverteiltes Pd (Palladiumschwamm) das 850-fache, eine wässerige Suspension von feinstverteiltem Pd (Palladiummohr) das 1200-fache und eine kolloidale Pd-Lösung sogar das 3000-fache Volumen Wasserstoff (vgl. S. 289, 2043). Der in Palladium gelöste Wasserstoff ist besonders reaktionsfähig und lässt sich zur Hydrierung z. B. von organischen Mehrfachbindungen nutzen. Durch ein heißes Palladiumblech diffundiert Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen (z. B. N_2) so leicht hindurch, als ob überhaupt keine Trennungswand vorhanden wäre, weshalb man auf diese Weise Wasserstoff reinigen kann. Auch die feinverteilten Formen des Platins (s. oben) dienen als Katalysatoren bei Hydrierungen. Allerdings absorbiert Pt unter Normalbedingungen Wasserstoff nur untergeordnet; auf Rotglut erhitztes Pt ist aber für H_2 merklich durchlässig.

Verwendung, Legierungen

Sowohl Platin- als auch Palladiummetall (Weltjahresproduktion an Pt: um die hundert Tonnen, an Pd: weitaus geringere Mengen) werden vornehmlich als Katalysatoren eingesetzt: Palladium und Platin dienen in fein- und feinstverteilter Form in Laboratorien für Hydrierungsreaktionen, Pt in der Technik zur Ammoniakoxidation (S. 830) und zur Herstellung von Kunststoff-, Gummi-, Textil-, Waschmittel-, Lebensmittelprodukten aus den Rohstoffen Erdöl sowie Erdgas (Petrochemie), ferner in der Autoabgasreinigung (S. 809), zur Produktion von Wasserstoff

aus CH_4, für Methanol-Brennstoffzellen (die Pd-katalysierte Hydrierung von Alkenen erfordert anders als die Pt-katalysierte Pd-Nanoteilchen, in welche Wasserstoff nicht weit ins Innere diffundieren kann und damit für die Hydrierung verfügbar bleibt). Weiterhin sind Elektroden aus Pt für manche technische Elektrolysen unersetzlich. Wegen seines hohen Schmelzpunkts und seiner chemischen Wiederstandsfähigkeit dient Pt zur Herstellung chemischer Geräte (Tiegel, Schalen, Anoden, Heizdrähte). Große Mengen Pt werden auch in der Schmuckindustrie und in der Zahntechnik verarbeitet. Da Pt und Glas fast denselben Ausdehnungs-Koeffizienten haben, lassen sich leicht Glaseinschmelzungen von Pt-Draht herstellen (in der Glühlampenindustrie verwendet man hierzu Chromnickelstahl bestimmter Zusammensetzung). Genutzt werden des weiteren auch Legierungen von Pt mit anderen Edelmetallen wegen ihrer Härte und chemischen Resistenz (vgl. bei anderen Platinmetallen). Zum Beispiel bilden Platin-Gold-Legierungen den besten Werkstoff für Spinndüsen zur Herstellung von Zellwolle und Kunstseide. Bezüglich der Verbindung $PdCl_2$ als Katalysator der Olefinoxidation (Wacker-Verfahren) vgl. S. 2062, bzgl. *cis*-$PtCl_2(NH_3)_2$ als Cytostatikum S. 2040.

Palladium und Platin in Verbindungen

Die wichtigsten Oxidationsstufen von Pd und Pt sind +II (z. B. MCl_2, MO) und +IV (z. B. MF_4, MO_2; insbesondere bei Pt häufig anzutreffende Wertigkeit). Beide Elemente bilden auch eine Reihe von Verbindungen mit der Oxidationsstufe 0 (z. B. $[M(PR_3)_4]$), +I (z. B. $[M_2(CNMe)_6]^{2+}$, $[M_2X_2(Ph_2PCH_2PPh_2)_2]$), +III (selten bei Pd, z. B. $[Pd\{S_2C_2(CN)_2\}]$; häufiger bei Pt, z. B. $[Pt(Diphenylglyoximato)_2]^+$, $[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$; Verbindungen wie MF_3 oder MCl_3 enthalten nicht M(III), sondern M(II,IV)) und +V, −I, −II (z. B. $[MF_6]^-$, BaPt, Cs_2Pt), ferner +VI (nur Pt, z. B.: PtF_6, PtO_3).

Wie im Falle der übrigen Metalle der VIII. Nebengruppe sind in wässriger Lösung Aquakomplex-Kationen nur von den ersten beiden, nicht vom dritten Element der drei Untergruppen (Fe-, Co-, Ni-Gruppe) bekannt (Rh(II) liegt nicht als $Rh(H_2O)_6^{2+}$, sondern als $[Rh_2(H_2O)_{10}]^{4+}$ vor):

$[Fe(H_2O)_6]^{2+/3+}$(farblos)	$[Co(H_2O)_6]^{2+/3+}$(rosa/blau)	$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$(grün)
$[Ru(H_2O)_6]^{2+/3+}$(rosa/gelb)	$[Rh(H_2O)_6]^{2+/3+}$(farbig/gelb)	$[Pd(H_2O)_4]^{2+}$(braun)

Wasserbeständige Oxokomplex-Anionen werden von Pd und Pt nicht gebildet (vgl. S. 2051), während sie für Elemente der VI., VII. und zum Teil VIII. Gruppe eine bedeutende Rolle spielen.

Über die Potentiale einiger Redoxvorgänge des Palladiums und Platins bei pH = 0 in nichtkomplexierenden Säuren bzw. in Salzsäure informieren folgende Potentialdiagramme bei pH = 0 (vgl. Abb. 31.9).

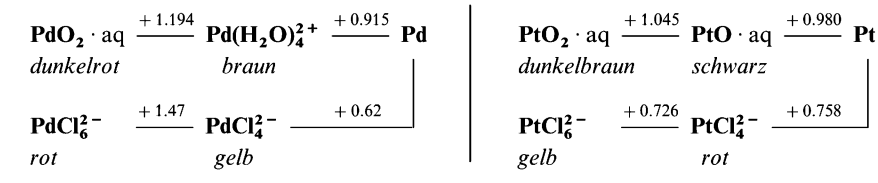


Abb. 31.9

Ersichtlicherweise vermag sich weder Pd noch Pt (Analoges gilt für die anderen Platinmetalle, s. dort) in Säure unter H_2-Entwicklung zu lösen, auch ist weder eine Disproportionierung von Pd(II) und Pt(II) in die vier und nullwertige Stufe, noch eine Oxidation von Wasser seitens Pd(IV) und Pt(IV) unter O_2-Entwicklung möglich. Die Oxidationstendenz der den sauerstoffhaltigen Verbindungen entsprechenden Chlorokomplexe von $PdCl_4^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$ und $PtCl_4^{2-}$ ist geringer.

Die Koordinationszahl von zweiwertigem Pd und Pt ist in der Regel vier (quadratisch-planar, z. B. $[MCl_4]^{2-}$), die von vierwertigem Pd und Pt sechs (oktaedrisch, z. B. $[MCl_6]^{2-}$; man kennt auch oktaedrisch gebautes zweiwertiges Pd, z. B. $[PdCl_2(diars)_2]$). Die nullwertigen Metalle haben meist die Zähligkeit vier (tetraedrisch in $M(PR_3)_4$), seltener drei (trigonal-planar in $M(PR_3)_3$), die einwertigen Metalle vier (quadratisch-planar in $[M_2(NCMe)_6]^{2+}$). Die drei-, fünf- und sechswertigen Metalle sind meist sechszählig (oktaedrisch). Die 4fach koordinierten M(0)-, 5fach koordinierten M(II)- und 6fach koordinierten M(IV)-Komplexe haben Edelgaselektronenkonfiguration (Xe bzw. Rn).

Bezüglich der Elektronenkonfiguration, der Radien, der magnetischen und optischen Eigenschaften von Palladium- und Platinionen vgl. Ligandenfeld-Theorie (S. 1592) sowie Anh. IV, bezüglich eines Eigenschaftsvergleichs der Metalle der Nickelgruppe S. 1542f und Nachfolgendes.

Vergleichende Betrachtungen

Die zunehmenden Anziehungskräfte der Atomkerne auf die äußeren d-Elektronen innerhalb einer Übergangsperiode mit steigender Ordnungszahl (wachsender Kernladung) und innerhalb der Elementgruppen mit abnehmender Ordnungszahl (sinkende Abstände) verringern die Beständigkeit hoher Wertigkeiten in gleicher Richtung. Demgemäß erniedrigt sich beim Übergang Co $\longrightarrow$ Ni und Rh $\longrightarrow$ Pd die Maximalwertigkeit um eine Einheit von V nach IV und VI nach V; auch nimmt die Beständigkeit der Hexafluoride der Platinmetalle (wie in der vorausgehenden 7. und 6. Nebengruppe) in der Richtung von links nach rechts ($RuF_6 > RhF_6 >$ unbekanntes PdF_6; $OsF_6 > IrF_6 > PtF_6$) und von unten nach oben ab ($OsF_6 > RuF_6$; $IrF_6 > RhF_6$; $PtF_6 >$ unbekanntes PdF_6).

Auch von den Metallen Ni, Pd, Pt sind – wie von den vorausgehenden Metallen – Metallatomcluster Dimetallionen M_2^{4+} (M = Ni, Pd, Pt) und Pt_2^{6+} bekannt (MM-Abstände 2.60 ± 0.15 Å, entsprechend MM-Einfachbindungen). Als außergewöhnliche Eigenschaft weist Platin mit 2.13 eV vor Gold (2.31 eV) die zweitgrößte Elektronenaffinität auf. Bemerkenswerterweise übersteigt diese sogar diejenige von Schwefel, die mit 2.08 eV den höchsten Wert der Chalkogene erreicht. Tatsächlich bildet Pt ein Dicäsiumplatinat(−II) Cs_2Pt. Die Verbindung weist im Sinne der Formulierung $Cs^+Pt^{2-}Cs^+$ eine vollständige Ladungstrennung und demgemäß eine hohe Bandlücke auf (S. 1671), auch ist sie durchsichtig. Das dunkelrote extrem luft- und feuchtigkeitsempfindliche, thermisch stabile Salz erhält man nach langsamem Abkühlen einer auf 700 °C erhitzten Mischung von Cs und Pt-Schwamm (Molverhältnis 3 : 1) in Form hexagonaler Säulen. Die Struktur von $CsPt_2$ ist der von $PbCl_2$ (S. 1172) verwandt ($KZ_{Pt} = 9$: dreifach-überkappt-trigonalprismatisch von Cs^+ koordiniertes Pt^{2-}). Das weniger elektropositive Barium vermag Pt in BaPt nur bis zum Platinat(−I) zu reduzieren, welches Ketten $\cdot\cdot Pt-Pt-Pt-Pt \cdot\cdot$ bildet. Die Ba-reichere Verbindung Ba_3Pt_2 (Analoges gilt für Ca_3Pt_2) enthält $[PtPt]^{3-}$-Inseln, die noch Ba-reichere, schwarze, luft- und wasserempfindliche, thermostabile, metallisch leitende Verbindung Ba_2Pt isolierte $[Pt]^{2-}$-Ionen und ist im Sinne von $[Ba^{2+}]_2[Pt^{2-}][e^-]_2$ zu formulieren. Sie kristallisiert wie formelgleiches $Ba_2N = [Ba^{2+}]_2[N^{3-}][e^-]$ mit anti-$CdCl_2$-Struktur.

2.2 Verbindungen des Palladiums und Platins

2.2.1 Wasserstoffverbindungen

Anders als Nickel absorbiert festes Palladium bereits unter Normalbedingungen Wasserstoff bis zur Grenzstöchiometrie $PdH_{0.7}$ (vgl. S. 307, 2067). Unter Druck wird weiterer Wasserstoff unter Bildung binärer Hydride der Grenzstöchiometrie PdH oder gar PdH_2 aufgenommen. Der Wasserstoff der Phase $PdH_{<1}$ besetzt bei niedrigen Temperaturen (4.2 K) tetraedrische, bei Raumtemperatur oktaedrische Lücken einer kubisch-dichtesten Pd-Atompackung. Festes Platin zeigt

keine Neigung zur Absorption von Wasserstoff, doch katalysiert es (wie Pd) Hydrierungen und wird, auf Rotglut gebracht, für H_2 durchlässig (S. 2041).

Sowohl Palladium als auch Platin bilden – analog den linken Periodennachbarn (vgl. S. 2067) – ternäre Hydride und zwar der Zusammensetzung Na_2PdH_2 (analog: Li-, Cs-Salz), K_3PdH_3, Na_2PtH_4 (analog: K-, Rb-, Cs-Salz), K_3PtH_5 (analog: Rb-, Cs-Salz), $Li_5Pt_2H_9$ und K_2PtH_6. Sie lassen sich aus MH (M = Alkalimetall) Pd bzw. Pt und H_2 unter Druck bei höheren Temperaturen (z. B. 1500–1800 bar bei 500 °C im Falle von K_2PtH_6 mit K_2PtCl_6-Struktur) gewinnen und enthalten von Pd, PtH_2 und PtH_4 abgeleitete Baugruppen: lineares PdH_2^{2-} in M_2PdH_2, M_3PdH_3, quadratisch-planares PtH_4^{2-} in M_2PtH_4, M_3PtH_5, quadratisch-pyramidales $PtH_5^{2.5-}$ in $M_5Pt_2H_9$ (zwei PtH_5-Einheiten mit gemeinsamem axialem H) und oktaedrisches PtH_6^{2-} in M_2PtH_6 (das überschüssige H^- in K_3PdH_3 und K_3PtH_5 ist wie im binären Kaliumhydrid KH oktaedrisch von K^+ umgeben).

Vom Dihydrid PtH_2 existieren ferner Phosphan-Addukte wie *cis*- und *trans*-$[PtH_2(PR_3)_2]$ (planar), die u. a. durch Hydrierung von $PtCl_2(PR_3)_2$ mit $NaBH_4$ auf dem Wege über $[PtHCl(PR_3)_2]$ gewinnbar sind. Unter einem Druck von 1 bar D_2 tauscht $[PtH_2(PR_3)_2]$ seine H-Atome möglicherweise auf dem Wege über ein Donoraddukt des dideuterierten Tetrahydrids PtH_4 gegen D-Atome aus (vgl. Tab. 32.1). Palladium bildet weder H^-- noch Phosphanaddukte eines hypothetischen Dihydrids PdH_2.

2.2.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

Halogenide (S. 2074). Gemäß Tab. 31.2 bildet nur Platin, nicht aber Palladium im sechs- und fünfwertigen Zustande binäre Halogenide, nämlich die Fluoride PtF_6 sowie PtF_5 (von Pd(V) kennt man den Fluorokomplex PdF_6^-). Von den möglichen Halogeniden der vierwertigen Metalle existiert im Falle des Palladiums das Fluorid PdF_4, von Platin sowohl das Fluorid, als auch das Chlorid, Bromid und Iodid PtX_4 (von Pd(IV) kennt man alle Halogenokomplexe PdX_6^{2-}). Von den drei- und zweiwertigen Stufen sind bis auf PtF_2 alle Halogenide MX_3 und MX_2 bekannt (die M(III)-Halogenide stellen tatsächlich M(II,IV)-Mischhalogenide dar). Als Ausgangsprodukte für andere Pd- und Pt-Verbindungen sind $PdCl_2$ und $PtCl_4$ bzw. daraus zugängliches $[PdCl_4]^{2-}$, $[PdCl_2(NCPh)_2]$ sowie $[PtCl_6]^{2-}$ wichtig. Von den Halogenidoxiden ist bisher nur $PtOF_3$ eindeutig charakterisiert worden.

Darstellung. Durch kontrollierte Fluorierung von Pt und Pd mit Fluor in der Wärme und gegebenenfalls unter Druck entstehen tiefrotes Platinhexafluorid PtF_6 (d^4-Elektronenkonfiguration) und -pentafluorid PtF_5 (d^5) sowie rotes Palladiumtetrafluorid PdF_4(d^6) und -trifluorid PdF_3 (d^6/d^4). Der Fluorokomplex $[PdF_6]^-$ von PdF_5 (d^5) lässt sich durch Oxidation von PdF_4 mit KrF_2 in Anwesenheit von flüssigem HF sowie gelöstem NaF synthetisieren (Bildung von $NaPdF_5$), braunes Platintetrafluorid PtF_4 (d^6) durch Einwirkung von BrF_3 auf $PtCl_2$ bei 200 °C. Die übrigen, dunkelfarbenen Tetrahalogenide PtX_4 (d^6) sowie die dunkelgrünen bis schwarzen Platintrihalogenide PtX_3 (d^6/d^4; X jeweils Cl, Br, I) lassen sich aus den Elementen in der Hitze gewinnen. Von den Palladium- und Platindihalogeniden erhält man blaßviolettes PdF_2 (d^8) durch Reduktion von PdF_4 mit Pd bei 930 °C bzw. von PdF_3 mit SeF_4 bei 100 °C, die übrigen dunkelroten Halogenide PdX_2 und PtX_2 (d^8; X jeweils Cl, Br, I) aus den Elementen (oberhalb 550 °C bildet sich rotes α-$PdCl_2$ und durch dessen Umwandlung unterhalb 550 °C schwarzrotes β-$PdCl_2$; aus Pt + Cl_2 entsteht schwarzrotes α-$PtCl_2$ und durch Thermolyse von $(H_3O)_2[PtCl_6]$ bei 250–300 °C graugrünes β-$PtCl_2$, das sich durch Tempern bei 500 °C in α-$PtCl_2$ umwandelt). Aus halogenidhaltigen wässrigen Pd(II)-Salzlösungen lassen sich $[PdCl_2(H_2O)_2]$, $[PdBr_2(H_2O_2)_2]$ und PdI_2 (unlöslich) auskristallisieren bzw. fällen.

Strukturen (vgl. Tab.31.2 sowie S. 2081). Die isolierbaren Hexa-, Penta- und Tetrahalogenide des Palladiums und Platins kristallisieren – wie die analogen Halogenide der linken Periodennachbarn, Rhodium und Iridium – in Form von Monomeren (PtF_6 mit O_h-Symmetrie),

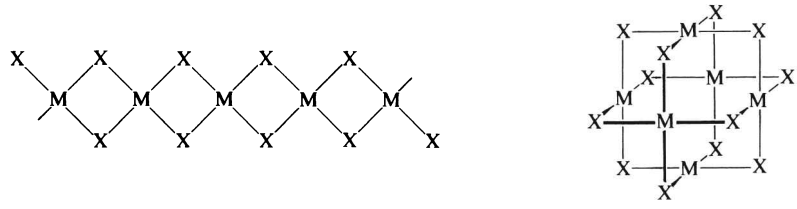
Tab. 31.2 Halogenide, Oxide und Halogenidoxide[a] von Palladium und Platin[b].

	Fluoride		Chloride		Bromide		Iodide		Oxide	
M(VI)	–	PtF_6[c] tiefrot 61.3 °C	–	–	Verbindung Farbe* Smp.* Struktur (KZ)*		–	–	–	PtO_3 braun rot
M(V)	– PdF_6^-	PtF_5[c] nur 80 °C Tetr (6)	– tiefrot	–	* Z = Zersetzung d = dunkel HEX = Hexamer Tetr = Tetramer		–	–	–	–
M (IV)	PdF_4 rot ? IrF_4 (6)	PtF_4 braun 600 °C IrF_4 (6)	– nur $PdCl_6^{2-}$	$PtCl_4$ d'rot 370 °C Kette (6)	– nur $PdBr_6^{2-}$	$PtBr_4$ d'braun 180 °C Kette (6)	– nur PdI_6^{2-}	PtI_4 dunkel 130 °C Kette (6)	PdO_2 dunkel 200 °C (Z) ?	PtO_2[d] dunkel 450 °C $CaCl_2$ (6)
M(III)	PdF_3 orangef. $Pd^{II/IV}$[f]	–	–	$PtCl_3$ d'grün 435° (Z) $Pt^{II/IV}$[d]	–	$PtBr_3$ d'grün 200° (Z) $Pt^{II/IV}$[d]	–	PtI_3 dunkel 310° (Z) $Pt^{II/IV}$	– [e]	Pt_2O_3[e] d'braun $Pt^{II/IV}$
M(II)	PdF_2 blass- violett TiO_2 (6)	–	α-$PdCl_2$[g] rot 600° (Z) Kette (4)	β-$PtCl_2$[h] grün 581° (Z) Hex (4)	$PdBr_2$ dunkel Zers.? Kette (4)	$PtBr_2$ dunkel 250° (Z) Hex (4)	PdI_2 schwarz Zers.?	PtI_2 schwarz 360° (Z)	PdO schwarz 870 °C PtS (4)	PtO schwarz- violett PtS (4)

a Von den Halogenidoxiden ist $Pt^{V}OF_3$ (starkes Oxidationsmittel) sicher nachgewiesen, $Pt^{VI}OF_4$ noch unsicher.
b Man kennt auch Sulfide, Selenide, Telluride. Darüber hinaus existieren Pentelide, Tetrelide, Trielide (S. 2054).
c PtF_6: Sdp. 69.1 °C; O_h-Symmetrie, KZ 6; PtF_5: Sdp. ca. 300 °C.
d β-Form. α-PtO_2: Struktur noch unbekannt.
e Man kennt auch $Na_xM_3O_4$ ($x < 1$; für M = Pt auch $x = 0$).
f PdF_3-Struktur: hexagonal-dichteste F-Packung mit Pd(II) und Pd(IV) in $^1/_3$ der oktaedrischen Lücken; bezüglich PtX_3-Strukturen vgl. Text.
g β-$PdCl_2$ (schwarzrot) enthält wie β-$PtCl_2$ M_6Cl_{12}-Einheiten (β-$PtCl_2$-Struktur).
h Die schwarzrote Hochtemperaturform (α-$PtCl_2$) soll ecken- und kantenverbrückte $PtCl_4$-Einheiten enthalten.

Tetrameren (PtF_5 mit VF_5-Struktur, Raumstrukturen (PdF_4, PtF_4 mit IrF_4-Struktur und Kettenstrukturen ($PtCl_4$, $PtBr_4$, PtI_4; über gemeinsame *gauche*-ständige Kanten zu Zick-Zack-Ketten verknüpfte PtX_6-Oktaeder). Unter den Trihalogeniden nimmt paramagnetisches PdF_3 die RhF_3-Raumstruktur ein, wobei die in $\frac{1}{3}$ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal dichtesten F^--Packung lokalisierten Metallatome im Sinne der Formulierung $Pd^{II}[Pd^{IV}F_6]$ abwechselnd zwei- und vierwertig sind (das enthaltene Pd(II) ist paramagnetisch (zwei ungepaarte Elektronen, $\mu_{mag} = 2.88$ BM), das Pd(IV) diamagnetisch). In analoger Weise enthalten die diamagnetischen Platintrihalogenide PtX_3 (X = Cl, Br, I) gemäß der Formulierung $PtX_2 \cdot PtX_4$ zwei- und vierwertiges Metall. Im $PtCl_3$ bildet etwa der $PtCl_4$-Teil polymere Ketten kantenverknüpfter $PtCl_6$-Oktaeder und der $PtCl_2$-Teil hexamere Baueinheiten $(PtCl_2)_6$ (s. unten). Unter den Dihalogeniden kristallisiert (paramagnetisches) PdF_2 mit einer Raumstruktur (Rutil-Struktur), während die übrigen (diamagnetischen) Dihalogenide PdX_2 und PtX_2 (X = Cl, Br, I) sowohl Ketten- als auch Inselstrukturen aufweisen. Und zwar bildet α-$PdCl_2$ und $PdBr_2$ ebene Bänder mit quadratisch-planarer Anordnung der Halogen- um die M-Atome (Abb. 31.10a; bzgl. α-$PdCl_2$ vgl. Tab. 31.2), β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$ und $PtBr_2$ hexamere Moleküle $[MCl_2]_6$ mit quadratisch-ebener X-Koordination der M-Atome (Abb. 31.10b; vgl. nicht-zentrierte ZrI_2-Struktur; Struktur von α-$PtCl_2$ bisher unbekannt).

Eigenschaften. Einige Kenndaten der Halogenide des Palladiums und Platins sind in Tab. 31.2 wiedergegeben. – Die Thermostabilität der höheren Halogenide MX_n der Platinmetalle (Ru/Os; Rh/Ir; Pd/Pt) sinkt mit wachsendem n, mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens und für M in Richtung von links unten nach rechts oben. Hiernach stellt PdF_6 das instabilste Hexafluorid eines Platinmetalls dar. Tatsächlich lässt es sich (wie auch noch PdF_5) nicht synthetisieren,



(a) α-$PdCl_2$, $PdBr_2$ (b) β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$, $PtBr_2$

Abb. 31.10 Strukturen von α-$PdCl_2$ und $PdBr_2$ (a) sowie von β-$PdCl_2$, β-$PtCl_2$ und $PtBr_2$ (b).

sodass RhF_6 das am wenigsten stabile, PtF_6 das zweitinstabilste Hexafluorid hinsichtlich eines »Zerfalls« unter F_2-Abspaltung in die Elemente darstellt. Dass PtF_5 thermisch unbeständiger als PtF_6 ist, rührt daher, dass sich das Pentafluorid unter »Disproportionierung« in stabiles PtF_4 und flüchtiges PtF_6 umwandeln kann. Entsprechend der Stabilitätsabnahme in Richtung Fluorid, Chlorid, Bromid, Iodid zersetzen sich $PtCl_4/PtBr_4/PtI_4$ um 370/180/130 °C in PtX_2, während sich PtF_4 auf über 600 °C unzersetzt erhitzen lässt.

Redoxreaktionen. Das Hexafluorid PtF_6 ist eines der stärksten Oxidationsmittel:

$$PtF_6 + e^- \rightleftharpoons PtF_6^-$$

und kann selbst Xenon zu XeF_2 sowie O_2 zu O_2^+ (S. 562) oxidieren. PtF_5 weist ebenfalls stark oxidierende Eigenschaften auf und vermag Wasser noch zu O_2 zu oxidieren. Aufgrund des edlen Charakters von Pd und Pt stellen aber selbst die zweiwertigen Metalle Oxidationsmittel dar. So lässt sich $PdCl_2$ in wässriger Lösung sehr leicht zu metallischem, feinverteiltem Palladium reduzieren, wovon man zum Nachweis von Kohlenoxid und Wasserstoff Gebrauch macht (vgl. S. 293, 1037):

$$PdCl_2 + H_2O + CO \longrightarrow Pd + 2\,HCl + CO_2; \quad PdCl_2 + H_2 \longrightarrow Pd + 2\,HCl.$$

In analoger Weise entsteht feinverteiltes Platin, wenn man eine wässrige Lösung von $PtCl_4$ (eingesetzt in Form von H_2PtCl_6, s. unten) mit Reduktionsmitteln umsetzt (vgl. Pd- und Pt-Mohr, -Schwarz, -Asbest, S. 2040).

Säure-Base-Reaktionen. Die Hexa- und Pentahalogenide PtF_6 und PtF_5 reagieren mit Wasser heftig unter Redoxreaktion. Die Tetrahalogenide PtF_4 und PdF_4 hydrolysieren in Wasser, wogegen die Hydrolyse von $PtCl_4$, $PtBr_4$ und PtI_4 (analoge Pd-Halogenide sind unbekannt) kinetisch gehemmt ist, sodass das Tetrachlorid sogar aus Wasser umkristallisiert werden kann ($PtBr_4$ und PtI_4 sind wasserunlöslich). $PtCl_4$ löst sich in Wasser analog dem rechts benachbarten $AuCl_3$ zu einer Chlorohydroxosäure $PtCl_4 \cdot 2\,H_2O \mathrel{\widehat{=}} H_2[PtCl_4(OH)_2]$ und in Salzsäure unter Bildung der hydratisierten Hexachloroplatin(IV)-säure $H_2[PtCl_6]$, die auch beim Lösen von Platin in Königswasser entsteht. Sie lässt sich aus der wässerigen Lösung in Form gelber Kristalle der Zusammensetzung $H_2[PtCl_6] \cdot 6\,H_2O \mathrel{\widehat{=}} (H_7O_3)_2[PtCl_6]$ auskristallisieren, welche bis zum Dihydrat der Formel $H_2[PtCl_6] \cdot 2\,H_2O \mathrel{\widehat{=}} (H_3O)_2[PtCl_6]$ entwässert werden können. Eine der Hexachloroplatin(IV)-säure entsprechende, nicht isolierbare, hydratisierte Hexachloropalladium(IV)-säure $H_2[PdCl_6]$, die sich beim Auflösen von feinverteiltem Palladium in Königswasser bildet, ist sehr instabil (Übergang in $H_2[PdCl_4]$ unter Cl_2-Abgabe).

Die komplexe Natur der sehr starken Säure $(H_3O)_2[PtCl_6]$ (Smp. 60 °C) ergibt sich daraus, dass Silbernitrat kein Silberchlorid, sondern ein gelbes Silbersalz $Ag_2[PtCl_6]$ fällt. Unter den Salzen sind die in Form goldgelber Oktaeder kristallisierenden »Hexachloroplatinate(IV)« $(NH_4)_2[PtCl_6]$, $K_2[PtCl_6]$, $Rb_2[PtCl_6]$ und $Cs_2[PtCl_6]$ (oktaedrisches $PtCl_6^{2-}$-Ion, s. unten) im Gegensatz zum entsprechenden Li- und Na-Salz sowie der ebenfalls als »Salz« beschreibbaren Verbindung $(H_3O)_2[PtCl_6]$ in Wasser schwer löslich, sodass sie zur Trennung der

schwereren Alkalimetalle von den leichteren benutzt werden können. In analoger Weise bildet $[PdCl_6]^{2-}$ (oktaedrisch, gewinnbar aus $PdCl_4^{2-}$ und Cl_2) schwerlösliche Hexachloropalladate(IV) $(NH_4)_2[PdCl_6]$ und $M_2[PdCl_6]$ (M = K, Rb, Cs; oktaedrisches $PdCl_6^{2-}$-Ion, s. unten). Erhitzt man die Hexachloroplatin(IV)-säure auf 250–300 °C bzw. auf 400 °C bzw. auf schwache Rotglut, so erfolgt ein Zerfall unter Bildung von Platintetrachlorid bzw. von Platindichlorid bzw. von metallischem Platin in Form einer grauen, locker zusammenhängenden Masse (»Pt-Schwamm«):

$$(H_3O)_2[PtCl_6] \xrightarrow[-2\,H_2O,\,-2\,HCl]{300\,^\circ C} PtCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{\text{ab } 370\,^\circ C} PtCl_2 \xrightarrow[-Cl_2]{\text{Rotglut}} Pt.$$

Die thermolabilere Hexachloropalladium(IV)-säure zerfällt viel leichter; demgemäß geben die Hexachloropalladate(IV) bereits beim Kochen Chlor unter Übergang in $[PdCl_4]^{2-}$ ab. Das Ammonium-Salz lässt sich wie das der Hexachloroplatin(IV)-säure thermisch bis zum Metall zersetzen (vgl. Darstellung von Pd, Pt).

Beim Versetzen einer wässerigen Lösung von Platintetrachlorid bzw. von Hexachloroplatin(IV)-säure mit Alkalilauge werden die Chlorid-Ionen stufenweise durch Hydroxid-Ionen unter Bildung von $[PtCl_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ ersetzt. Die als Endstufe ($n = 6$) entstehenden blassgelben Hexahydroxoplatinate(IV) $[Pt(OH)_6]^{2-}$ gehen beim Entwässern der angesäuerten Lösungen in fast wasserfreies PtO_2 über (s. unten). In analoger Weise bildet sich beim Versetzen von $[PdCl_6]^{2-}$ mit Alkalilauge wasserhaltiges PdO_2.

Unter den Dihalogeniden hydrolysiert PdF_2 bereits an feuchter Luft, während PdX_2 und PtX_2 analog PtX_4 (X jeweils Cl, Br, I) – kinetisch bedingt – nicht mit Wasser reagieren. Nur α-$PdCl_2$ ist in Wasser unter Bildung von dunkelrotem $[PdCl_2(H_2O)_2]$, das auskristallisiert werden kann, löslich, die übrigen Dihalogenide stellen wasserunlösliche Verbindungen dar (es lassen sich aber Benzollösungen erhalten). Beim Versetzen von MX_2 (X = Cl, Br, I) mit den entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren HX lösen sich die Dihalogenide unter Bildung hydratisierter Tetrahalogenometall(II)-säuren $H_2[MX_4]$ auf, die beim Behandeln mit Alkalilaugen in der Wärme in unlösliches, wasserhaltiges PdO und PtO übergeführt werden (s. unten).

Von der Tetrachloropalladium(II)-säure $H_2[PdCl_4]$, welche sich auch beim Auflösen von feinverteiltem Palladium in heißem Königswasser bildet (in der Kälte entsteht $H_2[PdCl_6]$), und von der Tetrachloroplatin(II)-säure $H_2[PtCl_4]$ existieren gelbbraune bzw. rote Alkalimetall-Salze (auch durch Reduktion von $[MCl_6]^{2-}$ mit Hydrazin oder Oxalsäure erhältlich; quadratisch-planare $[MCl_4]^{2-}$-Ionen). Sie hydrolysieren in Wasser zum Teil gemäß:

$$[MCl_4]^{2-} \underset{\mp Cl^-}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} [MCl_3(H_2O)]^- \underset{\mp Cl^-}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} [MCl_2(H_2O)_2].$$

Komplexe der Pd- und Pt-Halogenide. Mit Halogenid-Ionen bilden die Palladium- und Platinhalogenide unter Depolymerisation eine Reihe von Halogenokomplexen, so die Pentahalogenide PtF_5 und das nicht existierende PdF_5 Fluorokomplexe $[MF_6]^-$ (d^5, oktaedrisch), existierende und nicht existierende Tetrahalogenide MX_4 Halogenokomplexe $[MX_6]^{2-}$ (d^6; oktaedrisch; aus $[MX_4]^{2-} + X_2$ bzw. $[PdCl_6]^{2-} + CsI$; M = Pd/Pt: orangef./gelb (X = F), dunkelrot/dunkelgelb (Cl), schwarz/dunkelrot (Br), schwarz/schwarz (I)) und die Dihalogenide MX_2 Halogenokomplexe $[MX_4]^{2-}$ (d^8; quadratisch; M = Pd/Pt: gelb/rot (X = Cl), dunkelrot/dunkelrot (Br), schwarz/schwarz (I); bei Cl^- bzw. Br^--Überschuss Bildung von $PdCl_5^{2-}$, $PdBr_5^{2-}$, $PdBr_6^{3-}$) sowie $[M_2X_6]^{2-}$ (M = Pd/Pt; X = Cl, Br, I; nur mit großen Gegenionen wie NR_4^+ stabil; kantenverknüpfte MX_4-Quadrate ohne MM-Bindungen; vgl. Abb. 31.11a mit $D = X^-$). In der K_2PtCl_6-Struktur besetzen die $PtCl_6$-Anionen (oktaedrischer Bau) jede übernächste kubische Lücke eines von den K-Kationen gebildeten einfachen Würfelgitters (anti-CaF_2-Struktur). Die Struktur lässt sich auch als kubisch-dichteste Packung von $PtCl_6$-Baueinheiten beschreiben, deren tetraedrische Lücken durch Kalium besetzt sind.

Des weiteren bilden die vier- und dreiwertigen Halogenide mit anderen Donoren wie Aminen, Phosphanen, Sulfanen usw. Addukte. – M(IV)-Donoraddukte. Unter den Tetrahalogeniden MX_4 existiert $PdCl_4$ außer als $[PdCl_6]^{2-}$ z. B. auch als tieforangefarbenes Pyridinaddukt $[PdCl_4py_2]$

(oktaedrisch), das an feuchter Luft rasch Chlor abgibt. PtX_4 bildet sogar – im ausgeprägten Gegensatz zu PdX_4 – eine sehr große Zahl beständiger, diamagnetischer, oktaedrischer Komplexe, die sich von $[PtX_6]^{2-}$ durch Ersatz von X^- durch D ableiten: $[PtX_5D]^-$, *cis*- und *trans*-$[PtX_4D_2]$, *mer*- und *fac*-$[PtX_3D_3]^+$, *cis*- und *trans*-$[PtX_2D_4]^{2-}$, $[PtXD_5]^{3+}$ und $[PtD_6]^{4+}$ (X^- außer Halogenid auch als Pseudohalogenid, ferner OH^-, NO^{2-}). Die Komplexe $[PtX_4(PR_3)_2]$ lassen sich mit $LiAlH_4$ in destillierbare Hydridokomplexe wie $[PtHCl_3(PEt_3)_2]$ oder *cis*, *cis*-$[PtH_2Cl_2(PR_3)_2]$ umwandeln. – M(II)-Donorkomplexe. In den von den Dihalogeniden MX_2 abgeleiteten diamagnetischen, quadratisch-planaren Komplexen $[MX_4]^{2-}$ können ebenfalls Halogenid-Ionen durch geeignete Donoren ersetzt sein: $[MX_3D]^-$, *cis*- und *trans*-$[MX_2D_2]$, $[MXD_3]^+$, $[MD_4]^{2+}$ (X^- außer Halogenid auch Pseudohalogenid, ferner OH^-, NO_2^-). Die Komplexe $[PdX_2(PR_3)_2]$ lassen sich mit $LiAlH_4$ in – nicht sehr stabile – Hydridokomplexe wie $[PdHCl(PEt_3)_2]$ umwandeln (ein $[NiHCl(PEt_3)_2]$ existiert nicht), die Komplexe $[PtX_2D_2]$ unter Beibehaltung ihrer quadratischen Konfiguration durch Anlagerung von Halogenen in oktaedrische Pt(IV)-Komplexionen $[PtX_4D_2]$ überführen. Die Addukte $[MX_2D_2]$ (Abb. 31.11b) entstehen etwa durch Einwirkung von D auf MX_2 (M = Pd, Pt) unter Depolymerisation des Halogenids auf dem Wege über die isolierbaren Komplexe $[MX_2D]_2$ (Abb. 31.11a) mit ebenfalls quadratisch-planarer Ligandenanordnung (letztere Komplexe bilden sich aus ersteren im Vakuum durch Donor-Eliminierung). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang der unter CO-Druck aus $PdCl_2$ erhältliche Carbonylkomplex $[PdCl_2(CO)]_2$, dessen – wie in $BH_3 \cdot CO$ (S. 1242) – schwach gebundenes Kohlenoxid leicht wieder unter Bildung von $[PdCl_2]_x$ abgespalten werden kann (das in $SOCl_2$ gelöste Carbonyl liefert hierbei kristallines β-$PdCl_2$). Mit sehr sperrigen Phosphanen D = PR_3 (R = 3.5-$C_6H_3(Dip)_2$; Dip = 2.6-$C_6H_3iPr_2$) erfolgt die Depolymerisation von $PdCl_2$ nur bis zur Stufe (Abb. 31.11c).

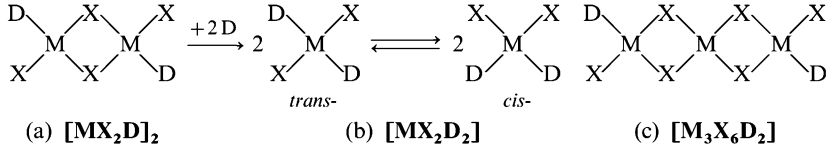


Abb. 31.11

In Abb. 31.11a kann wiederum Halogenid X^- durch andere Säurereste und auch neutrale Donatoren ersetzt sein. Die Tendenz von Liganden X′, die bei gemischten Komplexen $[Pt_2X_4X'_2]^{2-}$ die Brückenstellung einnehmen, wächst in der Reihenfolge $X^- = SnCl_3^- < Cl^- < Br^- < I^- < SR^- < PR_2^-$.

Die zunächst durch Spaltung von (Abb. 31.11a) erhältlichen *trans*-konfigurierten Komplexe (Abb. 31.11b) isomerisieren sich gegebenenfalls in *cis*-konfigurierte Komplexe. Der Konfigurationswechsel wird hierbei durch Basen (= Donoren oder Lösungsmittel) katalysiert (bezüglich des Mechanismus der thermischen Isomerisierung vgl. S. 1637; die photochemische Isomerisierung erfolgt über einen tetraedrischen Zwischenzustand). *Cis*- und *trans*-Formen lassen sich aber auch gezielt synthetisieren. Zum Beispiel erhält man *cis*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$, wenn man in dem von $[PtCl_4]^{2-}$ abgeleiteten Komplex $[PtCl_3(NH_3)]^-$ ein weiteres Cl^- durch NH_3 ersetzt, während *trans*-$[PtCl_2(NH_3)_2]$ entsteht, wenn man umgekehrt in dem von $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ abgeleiteten Komplex $[PtCl(NH_3)_3]^+$ ein weiteres NH_3 durch Cl^- substituiert (vgl. hierzu *trans*-Effekt, S. 1627).

Die quadratisch-planaren Baueinheiten der Pt(II)-Komplexe sind vielfach parallel übereinander geschichtet, sodass die Pt-Atome in einer Reihe liegen. Als Beispiel veranschaulicht Abb. 31.12 die Stapelung der $[PtCl_4]^{2-}$-Ionen (anders als angedeutet nicht gestaffelt; die K^+-Ionen verknüpfen im Kristall die einzelnen $[PtX_4]^{2-}$-Stapel miteinander über ionische Bindungen). Der relativ große PtPt-Abstand von 3.5 Å spricht dabei gegen wesentliche Bindungsbeziehungen zwischen den einzelnen Pt-Atomen (die längs der PtPt-Achse ausgerichteten d_{z^2}-Orbitale sind mit je 2 Elektronen besetzt). Auch bei vielen anderen Komplexen der d^8-Ionen

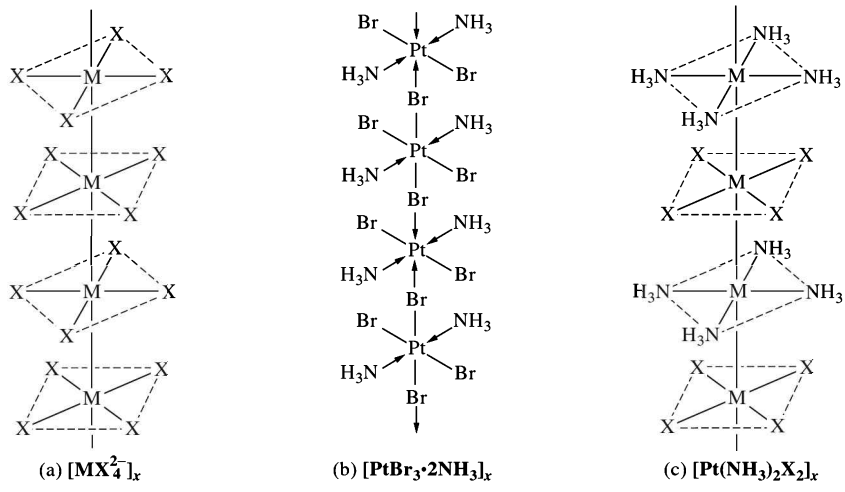


Abb. 31.12 Struktur von $[MX_4^{2-}]_x$ (a) (M = Pd, Pt; X = Cl, CN), von $[PtBr_3 \cdot 2\,NH_3]_x$ (b), von $[M(NH_3)_2X_2]_x$ (c) (M/X = Pd/Cl, Pt/Cl, Pd/N_3).

(Co^+, Rh^+, Ir^+, Ni^{2+}, Pd^{2+}) wie z. B. $[Rh(CO)_2(acac)]$ oder [(Dimethylglyoximato)$_2$Ni] (vgl. Abb. 31.2a) ist das Stapel-Bauprinzip verwirklicht. Erwähnenswert erscheint in diesem Zusammenhang das mit dem »Reiset'schen Salz« $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (s. oben) isomere »grüne Magnus'sche Salz« $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ ($PtCl_2 \cdot 2\,NH_3$), das 1828 von Gustav Magnus beschrieben wurde und der ältestbekannte Amminkomplex des Platins ist. In ihm sind gemäß Abb. 31.12c alternierend die quadratisch-ebenen Kationen $Pt(NH_3)_4^{2+}$ und Anionen $PtCl_4^{2-}$ übereinander geschichtet (PtPt-Abstände ca. 3.3 Å), ein Bauprinzip, das sich auch bei vielen anderen Verbindungen $[MD_4]^{2+}[MFX_4]^{2-}$ wiederfindet (M = Pd, Pt, Cu; MF = Pd, Pt; D = NH_3, NH_2Me; X = Cl, SCN, CN, N_3). Gemischte Komplexe der »Trihalogenide« wie etwa $PtBr_3 \cdot 2\,NH_3$ enthalten in der Regel wie MX_3 keine dreiwertigen, sondern zwei- und vierwertige Metalle. Demgemäß baut sich die Verbindung $PtBr_3 \cdot 2\,NH_3$ gemäß dem in Abb. 31.12b veranschaulichten Strukturbild aus planaren $PtBr_2(NH_3)_2$- und oktaedrischen $PtBr_4(NH_3)_2$-Einheiten auf.

Verwendung. $PdCl_2$ hat in Verbindung mit Kupferchlorid besondere Bedeutung als homogener Katalysator für die technisch durchgeführte Luftoxidation von Alkenen zu Aldehyden und Ketonen erlangt, z. B. $CH_2{=}CH_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3{-}CH{=}O$ (Wacker-Hoechst-Prozess von J. Smidt und Mitarbeitern; Näheres S. 2062). *Cis*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (Cisplatin) verhindert im Organismus die Teilung von Zellen – insbesondere von Krebszellen – und hatte deshalb große Bedeutung als »Antitumormittel« (»Cytostatikum«) erlangt (die *trans*-Verbindung ist wirkungslos) [6]. Ein großes medizinisches Problem stellt allerdings die hohe Toxizität der Verbindung dar. Man sucht deshalb nach alternativen Mitteln, unter denen Carboplatin, das sich von Cisplatin durch Ersatz von 2 Cl gegen O-haltige Chelatliganden ableitet, am wichtigsten ist.

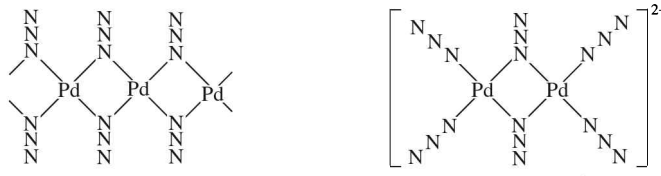
Cyanide (S. 2084). Versetzt man Pd^{2+}- bzw. $PtCl_4^{2-}$-Salzlösungen mit $Hg(CN)_2$ so erhält man gelbe Niederschläge von polymerem Palladium- und Platindicyanid $M(CN)_2$ (das Dicyanid $Pt(CN)_2$ ist auch durch Erhitzen von $(NH_4)_2Pt(CN)_4$ oder aus $K_2Pt(CN)_4$ + HCl zugänglich). Sie lösen sich in Anwesenheit von KCN unter Bildung der diamagnetischen farblosen Tetracyanometallat(II)-Ionen $[M(CN)_4]^{2-}$ (16 M-Außenelektronen; vgl. S. 2085), welche aus Wasser in Form von Salzen wie $K_2[Pd(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$ (weiß, der Komplex geht bei 100 °C in das Monohydrat über), $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$ (gelbgrün; kann zum gelben Monohydrat entwässert werden), $Cs_2[Pt(CN)_4] \cdot H_2O$ (hellblau), $Ba[Pt(CN)_4] \cdot 4\,H_2O$ (gelbgrün, fluoresziert grüngelblich bei Ein-

wirkung von Kathoden-, Röntgen- sowie radioaktiven Strahlen und dient zum »Nachweis dieser Strahlen«) auskristallisieren.

In Tetracyanoplatinaten(II) liegen Stapel von quadratisch-planaren $Pt(CN)_4^{2-}$-Ionen vor (Abb. 31.12a), die durch die Kationen verknüpft sind (analogen Bau weisen wohl die Tetracyanopalladate(II) auf). Durch Oxidation mit Chlor oder Brom lässt sich das farblose Trihydrat von $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$ (Oxidationsstufe von Pt: +II) in das bronzefarbene Trihydrat von $K_2[Pt(CN)_4]X_{0.3}$ (Oxidationsstufe von Pt: +2.3) verwandeln. Die Verbindung (Krogmanns Salz) hat noch die gleiche Struktur wie nichtoxidiertes $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$ (die Halogenid-Ionen besetzen mit den Kalium-Ionen Lücken zwischen den $[Pt(CN)_4]^{2-}$-Stapeln, Abb. 31.12a), die PtPt-Abstände haben sich jedoch von 3.48 Å im Ausgangsprodukt auf 2.87 Å verkürzt (PtPt-Abstand im Pt-Metall: 2.775 Å), sodass also nunmehr PtPt-Wechselwirkungen bestehen (teilweiser Elektronenabzug aus den d_{z^2}-Orbitalen). Die Verbindung stellt nun gewissermaßen ein eindimensionales Metall dar und wirkt dementsprechend als eindimensionaler elektrischer Leiter (elektrische Leitfähigkeit ca. 400 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$; zum Vergleich $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3\,H_2O$: $5 \cdot 10^{-7}\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$; Pt: $9.4 \cdot 10^4\,\Omega^{-1}\,cm^{-1}$). Analoge lineare Metalle liegen etwa in $[Pt(CN)_4]^{1.75-}$, $[Ptox_2]^{1.64-}$, $[Ir(CO)_2Cl_2]^{1.75-}$ vor.

Die Oxidation von $K_2[Pt(CN)_4]$ mit Chlor, Brom oder Iod X_2 führt über teilhalogenierte Stufen (s. oben) letztendlich zu $K_2[Pt(CN)_4X_2]$, einem Cyanokomplex des vierwertigen Platins. Die farblosen, diamagnetischen, oktaedrischen Hexacyanometallat(IV)-Ionen $[M(CN)_6]^{2-}$ (18 M-Außenelektronen; vgl. S. 2085) bilden sich andererseits durch Einwirkung von KCN auf $[PdCl_6]^{2-}$ (in Anwesenheit von $S_2O_8^{2-}$) bzw. $[PtF_6]^{2-}$. Von Interesse sind hierbei eine Reihe von Hexacyanoplatinaten (IV) $M^{II}[Pt(CN)_6]$ (M^{II}= Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg), die beim Vereinigen wässeriger Lösungen von $K_2[Pt(CN)_6]$ und $M(NO_3)_2$ als kristalline Stoffe ausfallen und – falls die Fällung in Anwesenheit von Gasen wie Ar, Kr, Xe, N_2, O_2, CO, CH_4, CH_3F, CH_2F_2, H_2S unter Druck vorgenommen wurde – Gasmoleküle in ihre Kristallstruktur einschließen (ähnlich verhalten sich die Palladate $M^{II}[Pd(CN)_6]$). In den Kristallen liegen die Gasmoleküle hierbei maximal so verdichtet vor, wie in freien Gasen erst bei Drücken um 240 bar und Normaltemperatur (die Gasdichte hängt von den Gitterkonstanten, d. h. von der Art der zweiwertigen Kationen ab). Zerstört man derartige Einschlussverbindungen (Clathrate, vgl. S. 591) durch Erhitzen, Zermahlen oder Auflösen, so entweichen pro 1 cm^3 Einschlussverbindung maximal 227.6 cm^3 Gas unter Normalbedingungen. Den »Wirtskristallen« kommt hierbei die in Abb. 29.5a, S. 1952 veranschaulichte Struktur zu; die »Gastgasmoleküle« besetzen die kubischen Lücken (der Wirtskristall kann gemäß Abb. 29.5a maximal 8 Gasmoleküle pro Elementarzelle beherbergen; in Abb. 29.5b ist eine halbbesetzte Elementarzelle wiedergegeben).

Azide (S. 2087). Die Einwirkung von 2 Äqivalenten NaN_3 auf $Pd(NO_3)_2$ in Wasser liefert hochexplosives Palladiumdiazid $Pd(N_3)_2$ als braunschwarzen, bei 117 °C detonierenden Niederschlag. Es ist polymer und bildet Ketten (Abb. 31.13f) mit α,α-Azidbrücken und quadratisch-planar koordiniertem Pd(II). Eine Depolymerisation des Diazids erfolgt einerseits mit Pyridin unter Bildung des orangegelben, nicht explosiven, oberhalb 161 °C thermolysierenden Addukts $[Pd(N_3)_2py_2]$ (quadratisch-planar, gewinnbar aus $Pd(NO_3)_2$ und NaN_3 in Pyridin/Wasser; man kennt auch $[Pd(N_3)_2(PPh_3)_2]$), andererseits mit Azid unter Bildung von orangebraunem Tetraazidopalladat(II) $[Pd(N_3)_4]^{2-}$ (quadratisch-planar). Letzteres Ion ist als $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$-Salz aus $Pd(NH_3)_4Cl_2$ und NaN_3 in Wasser gewinnbar. In ihm liegen gemäß (Abb. 31.13f) Stapel von sich abwechselnden quadratisch-planaren Ionen $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ und $[Pd(N_3)_4]^{2-}$ vor (PdPd-Abstände 3.04 Å). Ein weiteres Azidopalladat(II) stellt $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ (Abb. 31.13g) dar (isoliert als $AsPh_4^+$-Salz, quadratisch-planar koordinierte Pd^{2+}-Ionen). Palladiumtetraazid $Pd(N_3)_4$ sowie Platindi- und Platintetraazid $Pt(N_3)_2$ und $Pt(N_3)_4$ sind bisher unbekannt. Von letzteren beiden Aziden leiten sich jedoch orangerotes Tetraazidoplatinat(II) $[Pt(N_3)_4]^{2-}$ (quadratisch-planar; bei 185 °C zersetzliches $AsPh_4^+$-Salz, gewinnbar aus K_2PtCl_4, NaN_3 und $AsPh_4^+Cl^-$) sowie orangerotes Hexaazidoplatinat(IV) $[Pt(N_3)_6]^{2-}$ ab (oktaedrisch; bei 205 °C zersetzliches $AsPh_4^+$-Salz, gewinnbar



(f) $[Pd(N_3)_2]_x$ (g) $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$

Abb. 31.13

aus H_2PtCl_6, NaN_3 und $AsPh_4^+Cl^-$). Man kennt darüber hinaus das farblose Phosphanaddukt $[Pt(N_3)_2(PPh_3)_2]$.

2.2.3 Chalkogenverbindungen

Mit Sauerstoff bilden Palladium und Platin gemäß Tab. 31.2 (S. 2045) die binären Verbindungen PtO_3 (schlecht charakterisiert), MO_2, Pt_2O_3 (H_2O-haltig), M_3O_4 (Na-haltig) und MO, ferner $M(OH)_2$ (schlecht charakterisiert), von Schwefel, Selen und Tellur kennt man u. a. die Verbindungen MX_2 und MY.

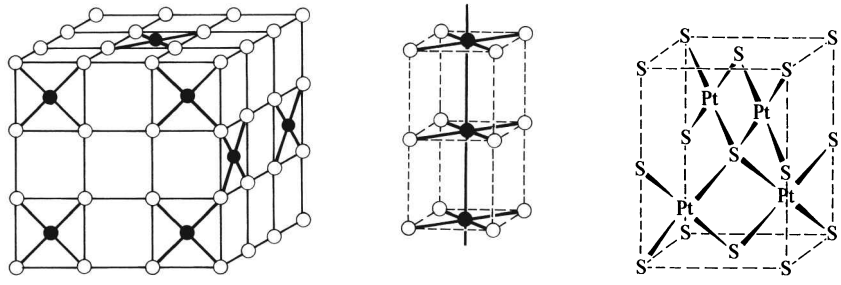
Palladium- und Platinoxide sowie -hydroxide (vgl. Tab. 31.2, sowie S. 2088). Darstellung, Eigenschaften. Fügt man zu einer wässrigen $PdCl_6^{2-}$ bzw. $PtCl_6^{2-}$-Lösung verdünnte Natronlauge (z. B. in Form von Na_2CO_3), so scheidet sich dunkelrotes, wasserhaltiges Palladiumdioxid PdO_2 (Palladium(IV)-oxid; nach Trocknung schwarz und säure- sowie alkaliunlöslich) bzw. gelbes, wasserhaltiges Platindioxid PtO_2 (Platin(IV)-oxid; nach Entwässerung schwarz und alkaliunlöslich; auch aus $PtCl_4^{2-}$ + $NaNO_3$ zugänglich) ab. Beide Dioxide wirken als starke Oxidationsmittel (vgl. Potentialdiagramm, S. 2042) und zerfallen ab 200 °C (PdO_2) bzw. über 400 °C (PtO_2) rasch in Sauerstoff und die Monoxide (PdO_2 gibt bereits bei Raumtemperatur langsam Sauerstoff ab). Bei der anodischen Oxidation von PtO_2 in KOH entsteht rotbraunes Platintrioxid PtO_3 (Platin(VI)-oxid), das als starkes Oxidationsmittel u. a. HCl in Cl_2 überführt.

Beim Erhitzen von Pd auf 600 °C bzw. von Pt auf 430 °C bildet sich in einer Sauerstoffatmosphäre (im Falle von Pt unter 8 bar Druck) schwarzes, in Säure unlösliches Palladiummonoxid PdO (»Palladium(II)-oxid«; auch durch Schmelzen von $PdCl_2$ + $NaNO_3$ bei 600 °C erhältlich) bzw. in Säuren unlösliches schwarzviolettes Platinmonoxid PtO (»Platin(II)-oxid«; bei längerer O_2-Einwirkung auf Pt soll Pt_3O_4 entstehen). Versetzt man andererseits Pd(II)- und Pt(II)-haltige Lösungen mit Natronlauge, so fällt säurelösliches, gelbbraunes Pd(II)- und schwarzes Pt(II)-oxid-Hydrat $MO \cdot x\,H_2O \approx M(OH)_2$ aus. Ersteres Hydrat lässt sich zum Unterschied von letzterem nicht ohne geringfügige Sauerstoffabgabe zu MO entwässern, letzteres Hydrat wird im Gegensatz zu ersterem von Luftsauerstoff zu hydratisiertem Pt_2O_3 oxidiert. Beide Monoxide stellen Oxidationsmittel dar (PdO wird bereits bei Raumtemperatur von H_2 unter Aufglühen zum Metall reduziert) und zerfallen ab 875 °C (PdO) bzw. ab 950 °C (PtO) in die Elemente.

Von den M(II)- und M(IV)-Sauerstoffverbindungen wirken erstere als Basen, letztere als Säuren und – wenig ausgeprägt – auch als Basen. So bilden sich beim Lösen von Pd(II)- und Pt(II)-oxid-Hydrat in starker wässeriger Perchlorsäure die Tetraaquametall(II)-Ionen $[M(H_2O)_4]^{2+}$ (quadratisch-planar; zur Gewinnung von $[Pt(H_2O)_4]^{2+}$ setzt man wässrige Lösungen von $[PtCl_4]^{2-}$ mit Ag^+-Salzen um: $PtCl_4^{2-} + 4\,Ag^+ + 4\,H_2O \longrightarrow Pt(H_2O)_4^{2+} + 4\,AgCl$), während sich Pd(IV)- und Pt(IV)-oxid-Hydrat in starker Natronlauge zu Hexahydroxometallaten(IV) $[M(OH)_6]^{2-}$ umsetzen (oktaedrisch; zur Gewinnung setzt man wässrige Lösungen von $[MCl_6]^{2-}$ mit OH^- um):

$$M(OH)_2 + 2\,H^+ \rightleftharpoons M^{2+} + 2\,H_2O; \quad MO_2 + 2\,OH^- + 2\,H_2O \longrightarrow [M(OH)_6]^{2-}.$$

Bei der – ebenfalls möglichen – Auflösung der hydratisierten Dioxide in Salzsäure entstehen gemäß $MO_2 + 6\,HCl \longrightarrow H_2MCl_6 + 2\,H_2O$ Hexachlorometallate(IV) $[MCl_6]^{2-}$.

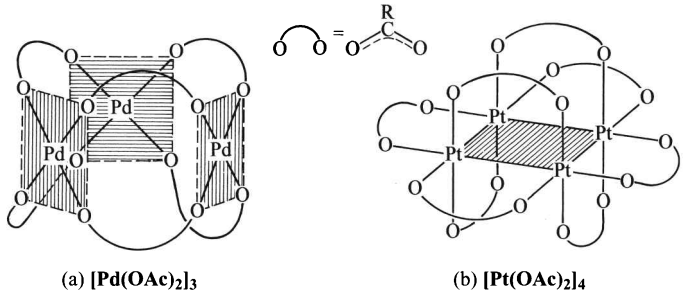


(a) Pt_3O_4 (b) Pt_3O_4 (Ausschnitt) (c) PtS

Abb. 31.14 (a, b) Ausschnitt aus der Struktur von Pt_3O_4 (meist Na-haltig); ○ = O-Atome; ● = Pt-Atome; die Pt-Atome durchziehen in linearen Ketten (b) den Kristall in den drei Raumrichtungen. – (c) Ausschnitt aus der PtS-Struktur.

Strukturen. PdO und wohl auch PtO kristallisieren anders als viele Monoxide nicht mit der NaCl-, sondern mit der PtS-Struktur (s. unten sowie Abb. 31.14c). Demgegenüber weist PtO_2 die für Dioxide übliche Rutil-Struktur auf, allerdings in einer verzerrten Form ($CaCl_2$-Struktur). Der Bau von PdO_2 ist noch unbekannt. Eine ungewöhnliche Struktur besitzt schließlich Pt_3O_4. Sie leitet sich von der $Na_xM_3O_4$-Struktur (M = Pd, Pt; $x < 1$) ab. Und zwar bilden die O-Atome in $NaPt_3O_4$ eine kubisch-einfache Packung, deren kubische Lücken zu $\frac{1}{4}$ mit Na^+ besetzt sind, während die Pt-Atome jeweils zwei gegenüberliegende Flächen von Na-freien O_8-Würfeln zentrieren (vgl. Abb. 31.14a). Die Pt-Atome bilden demgemäß lineare Ketten in den drei Raumrichtungen (keine gemeinsamen Pt-Atome; PtPt-Abstände 2.79 Å) und sind quadratisch-bipyramidal von vier O- und zwei Pt-Atomen koordiniert (vgl. Abb. 31.14b; die Na^+-Ionen besetzen Würfel, deren Flächen Pt-frei sind). Im Falle von $Na_xPt_3O_4$ – aber nicht $Na_xPd_3O_4$ – existiert das MO-Gerüst auch in Abwesenheit von Natrium. Man nutzt PdO sowie PtO_2 (Adams Katalysator) als Katalysatoren bei Hydrierungen.

Dampft man die Lösung von $PdO \cdot x\,H_2O$ in Säuren wie Schwefel-, Salpeter-, Essigsäure ein, so hinterbleiben kristalline Salze von Oxosäuren des zweiwertigen Metalls, z. B. rotbraunes Palladium(II)-sulfat $PdSO_4 \cdot 2\,H_2O$ (olivgrünes Monohydrat), braunes Palladium(II)-nitrat $Pd(NO_3)_2 \cdot 2\,H_2O$ bzw. braunes Palladium(II)-acetat $Pd(OAc)_2$. Letzteres Salz ist trimer, und zwar werden in ihm gemäß Abb. 31.15a Pd-Atome, die an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks lokalisiert sind, paarweise durch jeweils zwei Acetatreste verbunden (die PdPd-Abstände von 3.15 Å sprechen gegen Metallkontakte). Das analoge Platin(II)-acetat $Pt(OAc)_2$ ist tetramer. In ihm werden gemäß Abb. 31.15b die Pt-Atome, welche hier die Ecken eines Quadrats besetzen, ebenfalls paarweise durch jeweils zwei Acetatreste verknüpft (die PtPt-Abtände von 2.495 Å deuten auf PtPt-Wechselwirkungen). Als Beispiele für Salze der vierwertigen Metalle seien $[Pd(OH)_2(NO_3)_2]$ und $[Pt(SO_3F)_4]$ genannt.



(a) $[Pd(OAc)_2]_3$ (b) $[Pt(OAc)_2]_4$

Abb. 31.15

Palladate, Platinate (Oxokomplexe von Pd, Pt). Da die Neigung der Bildung von Übergangs-Metallaten mit wachsender Ordnungszahl eines Metalls innerhalb der Perioden abnimmt, verwundert es nicht, dass bisher nur vergleichsweise wenige Palladate und Platinate bekannt geworden sind, z. B. $Na_xM_3O_4$ (vgl. Abb.31.12a, b),$Na_2Pd(OH)_6$ (rotbraun, Zerfall > 170 °C; analog: K-, Cs-Salz), $BaPt(OH)_6$ (gelb), $BaPtO_3$ (aus $BaPt(OH)_6$), $SrPtO_6$.

Aqua- und verwandte Komplexe von Pd, Pt. Aqua-Komplexe. Hexaaquapalladium(IV)- und -platin(IV)-Ionen $[M(H_2O)_6]^{4+}$ sind unbekannt; es existieren nur die hydratisierten Metalldioxide $MO_2 \cdot x\,H_2O$ (s. oben). Demgegenüber lassen sich die sauer wirkenden Tetraaquapalladium(II)- und -platin(II)-Ionen $[M(H_2O)_4]^{2+}$ gewinnen (s. oben), welche bisher nicht in Form von Salzen kristallisiert werden konnten. Als weitere M(II)- und M(IV)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Liganden seien folgende, aus M(II)-Salz- bzw. wässrigen MX_6^{2-}-Lösungen mit Oxosäureanionen hervorgehenden Acidokomplexe genannt: $[M^{II}(ox)_2]^{2-}$, $[M^{II}(NO_2)_4]^{2-}$, $[Pt^{IV}(NO_2)_6]^{2-}$, $[Pt^{IV}(NO_3)_6]^{2-}$. Von besonderem Interesse ist in diesem Zusammenhang der gemäß $2\,Pt(PPh_3)_3 + 3\,O_2 \longrightarrow 2\,(Ph_3P)_2PtO_2 + 2\,Ph_3PO$ zugängliche »Peroxokomplex« $(Ph_3P)_2PtO_2$, in welchem O_2^{2-} side-on an zweiwertige Pt gebunden ist (die beiden P- und O-Atome liegen mit Pt in einer Ebene; vgl. S. 2085); er reagiert mit vielen ungesättigten Verbindungen X=Y wie SO_2, CO_2, R_2CO, $R_2C{=}C(CN)_2$ unter Einschiebung von XY in die PtO-Bindung (Ausbildung fünfgliedriger PtOOXY-Ringe).

Ammin-Komplexe. Löst man Hexahalogenoplatinate(IV) $[PtX_6]^{2-}$ (X = Cl, Br, I) in flüssigem Ammoniak, so entsteht auf dem Wege über $[PtX_n(NH_3)_{6-n}]^{(4-n)+}$ ($n = 5 - 1$) sowie $[(NH_3)_4Pt(\mu\text{-}NH_2)_2Pt(NH_3)_4]^{6+}$ letztendlich das Hexaamminplatin(IV)-Ion $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ (oktaedrisch; isolierbar z. B. als Halogenid, als Sulfat). Die Ammoniakate $[Pd(NH_3)_6]^{4+}$ (bisher unbekannt) und $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ sind isoelektronisch mit $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$/$[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ (vgl. S. 2015) sowie $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$/$[Os(NH_3)_6]^{2+}$ (vgl. S. 1980). Dementsprechend bildet $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ wie letztere mit Liganden L Monosubstitutionsprodukte $[PtL(NH_3)_5]^{n+}$ (L z. B. H_2O, Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-, NO_2^-, SO_3^{2-}). Zu ihrer Bildung geht man u. a. von $[PtCl(NH_3)_5]^{3+}$ (gewinnbar aus $PtCl_6^{2-}$ und NH_3) aus, dessen Chlorid sich in langsamer Reaktion durch L substituieren lässt. Unter den weiteren Komplexen mit stickstoffhaltigen Liganden seien das aus PtX_6^{2-} und KNH_2 in fl. NH_3 gewinnbare Hexaamidoplatinat(IV) $[Pt(NH_2)_6]^{2-}$ sowie die Tetraamminpalladium(II)- sowie -platin(II)-Ionen $[M(NH_3)_4]^{2+}$ erwähnt, die sich durch Einwirkung von NH_3 auf $[MCl_4]^{2-}$ gewinnen und u. a. als Halogenide oder Nitrate isolieren lassen (vgl. auch »Magnus'sches Salz« $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, S. 2049). Analog NH_3 bildet $H_2NCH_2CH_2NH_2$ mit den zweiwertigen Metallen Komplexe $[M(en)_2]^{2+}$.

Palladium- und Platinsulfide, -selenide, -telluride. Beim Erwärmen von Pd oder Pt mit Schwefel bilden sich die in Salpetersäure unlöslichen, aber in $(NH_4)_2S$ löslichen Metallmonosulfide MS und – darüber hinaus – die in HNO_3 löslichen Metalldisulfide MS_2 als braune (PdS), grüne (PtS) sowie stahlgraue Pulver (PdS_2, PtS_2). Das Sulfid PdS lässt sich auch in Form blauer, das in der Natur als Cooperit vorkommende Sulfid PtS in Form stahlgrauer Kristalle erhalten. Analog den Sulfiden sind die Selenide und Telluride MSe, MTe sowie MSe_2, MTe_2 aus den Elementen zugänglich (man kennt darüber hinaus Pd_4Se und $PdSe_3$ sowie Pt_3Te und Pt_2Te_3).

Strukturen. Den Disulfiden, die oberhalb 600 °C (PdS_2) bzw. 225 °C (PtS_2) zerfallen, liegt im Falle von PdS_2 (quadratisch-planares Palladium) die Pyrit-Struktur mit zweiwertigem Pd und Disulfid-Anionen S_2^{2-}, im Falle von PtS_2 (oktaedrisches Platin) CdI_2-Struktur mit vierwertigem Pt und Monosulfid-Anionen S^{2-} zugrunde, während PdS und PtS nicht die für Monosulfide typische NiAs-Struktur, sondern die PtS-Struktur einnehmen. Gemäß Abb. 31.14c liegen hierbei planare Bänder aus *trans*-kantenverknüpften PtS_4-Quadraten parallel nebeneinander. Sie sind auf beiden Seiten über gemeinsame Schwefelatome mit entsprechenden Bändern, die senkrecht zu ersteren verlaufen, verknüpft. Platin ist hiernach planar von 4 S-Atomen, Schwefel verzerrt tetraedrisch von vier Pt-Atomen koordiniert (PtSPt-Winkel je zweimal 97.5° und 115°, SPtS-

Winkel je zweimal 82.5° und 97.5°). PdO und PtO sind analog, CuO und AgO ähnlich wie PdS und PtS gebaut (die zwei Sätze von Bändern verlaufen bei CuO und AgO nicht senkrecht zueinander). Von den Seleniden und Telluriden haben PdTe bzw. PtTe die für Monohalogenide typische Nickelarsenid-Struktur, $PdSe_2$ wie PdS_2 die Pyrit-Struktur und $PdTe_2$ bzw. $PtTe_2$ die CdI_2-Struktur.

Neben MS und MS_2 sind einige Polysulfido- und Polyselenido-Komplexe von Pd und Pt von Interesse, die aus MX_4^{2-} sowie MX_6^{2-} und Polysulfiden bzw. -seleniden zugänglich sind. Erwähnt seien $[Pd^{II}S_9]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Pd(S_4)(S_5)]^{2-}$ (Abb. 31.16c) (analog: $[Pd(S_5)(S_6)]^{2-}$), dimeres $[Pd^{II}S_{14}]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Pd_2(S_7)_4]^{4-}$ (Abb. 31.16e), $[Pt^{II}S_{10}]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Pt(S_5)_2]^{2-}$ (Abb. 31.16d), $[Pt^{IV}S_{15}]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Pt(S_5)_3]^{2-}$ (Abb. 31.16f) (analog $[Pt(S_6)_3]^{2-}$, $[Pt(S_5)(S_6)_2]^{2-}$), $[Pt^{IV}Se_{12}]_2^{-} \mathrel{\widehat{=}} [Pt(Se_4)_3]^{2-}$ (vgl. $Pt(S_5)_3^{2-}$). In ihnen ist M(II) quadratisch-planar von 4 bzw. M(IV) oktaedrisch von 6 Y-Atomen umgeben (in letzteren Fällen Edelgaskonfiguration). Auch existieren Verbindungen des Typs $(R_3P)_2Pt^{II}Y_n$, z. B. $[(PPh_3)_2PtS_4]$, [(diphos)$PtSe_4$] mit fünfgliederigen MY_4-Ringen, ferner aus $(R_3P)_2Pt$ (R_3P = $ArMe_2P$; Ar z. B. 2,4,6-$C_6H_2(Bsi)_3$; Bsi = $(Me_3Si)_2CH$) und Schwefel bzw. Selen zugängliche Disulfido- und Diselenidokomplexe $(R_3P)_2PtY_2$, in welchen S_2^{2-} und Se_2^{2-} side-on am zweiwertigen Pt gebunden vorliegt (dreigliederige PtY_2-Ringe; planare P_2PtY_2-Gerüste). Letztere Verbindungen sind in fester Phase luftstabil und zerfallen in Lösung langsam gemäß $(R_3P)_2PtY_2 \longrightarrow 2\,R_3PY + Pt$ (s. Abb. 31.16).

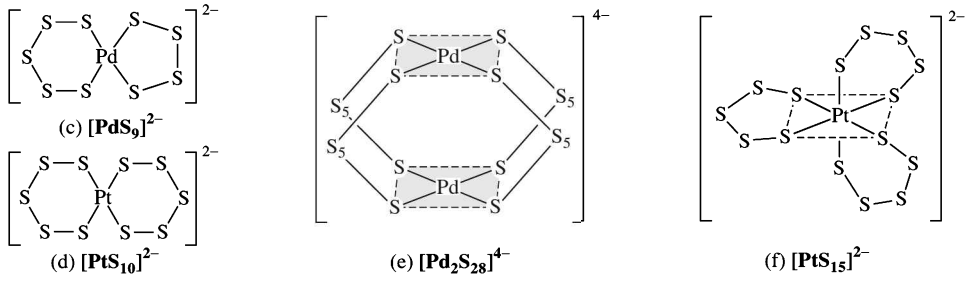


Abb. 31.16

2.2.4 Pentel-, Tetrel-, Trielverbindungen

Die Bildungstendenz von Nitriden sowie Nitridokomplexen bzw. von Carbiden des Palladiums und Platins ist wie die der übrigen Platinmetalle (Rh, Ir, Ru, Os) gering (Pt- und N-Atome bilden in der Gasphase bei hohen Temperaturen die kurzlebigen Moleküle PtN, PtN_2 und $(PtN)_2$). Eine Nitrierung kann aber offensichtlich bei hohen N_2-Drücken und Temperaturen erzwungen werden, wie die Bildung von Platinmononitrid PtN bei einem Druck von 450–500 kbar und einer Temperatur von über 2000 K (1727 °C) lehrt. Die schwarze Verbindung (Struktur bisher unbekannt) ist unter Normalbedingungen metastabil und zerfällt um 200 °C in Pt-Metall und molekularen Stickstoff. Als weitere binäre PdN- bzw. PtN-Verbindung sei das Azid $PdN_6 = Pd(N_3)_2$ sowie die hiervon sowie von $Pt(N_3)_4$ abgeleiteten Azidopalladate und -platinate $[Pd(N_3)_4]^{2-}$, $[Pd_2(N_3)_6]^{2-}$ und $[Pt(N_3)_6]^{2-}$ genannt (S. 2050). Mit den Stickstoff- und Kohlenstoffhomologen sowie mit Bor vereinigen sich Pd und Pt zu einer Reihe von Verbindungen, so den Phosphiden und Arseniden PdP_2, $PdAs_2$, PtP_2, $PtAs_2$, den Siliciden Pd_3Si, Pd_2Si, PdSi, Pt_5Si_2, Pt_2Si, PtSi, $PtSi_2$ sowie den Boriden Pd_3B, Pd_5B_2, Pt_2B (vgl. S. 861, 948, 1068, 1222).

Darüber hinaus bilden Palladium und Platin viele Verbindungen mit stickstoff- und kohlenstoffhaltigen Resten (vgl. hierzu Ammin- und verwandte Komplexe sowie Organische Verbindungen des Palladiums und Platins, S. 2053, 2059).

2.2.5 Palladium- und Platinkomplexe

Ähnlich wie im Falle des Übergangs von Ru/Os zu Rh/Ir (vgl. S. 2008) sinkt die Oxidationsstufenspannweite beim Übergang von Rh/Ir zu Pd/Pt – wenn auch weniger einschneidend – von −I bis +VI auf 0 bis +V/+VI mit d^{10}- bis $d^{5/4}$-Elektronenkonfiguration. Auch nimmt die Zahl der Komplexe der sechs- und fünfwertigen Metalle in gleicher Richtung deutlich ab, sodass man von Pd(VI) bisher keinen, von Pd(V) nur einen Komplex (PdF_6^-) kennt, und selbst im Falle von Platin, das wie alle schwereren Übergangsmetall-Homologen noch leichter hohe Oxidationsstufen bildet, existieren nur wenige Verbindungsbeispiele der Wertigkeiten VI und V (PtF_6, PtO_3?, $PtOF_4$?, PtF_5, $PtOF_3$). Eine reichhaltige Komplexchemie weisen insbesondere die null-, zwei- und vierwertigen Metalle auf, wobei die Bildungstendenz der vierwertigen Stufe beim Platin erwartungsgemäß stärker als beim Palladium ausgeprägt ist. Komplexe der ein- und dreiwertigen Metalle weisen andererseits in der Regel Metall-Metall-Bindungen auf.

Anwendung haben u. a. Pd(II)-Komplexe als Katalysatoren für die Alkenoxidation (»Wacker-Prozess«; vgl. S. 2062), ferner als Katalysatoren für die Olefinorganylierung (S. 2063) gefunden. Nachfolgend sei kurz auf klassische sowie Metallcluster-Komplexe eingegangen (bezüglich der π-Komplexe von Pd und Pt vgl. S. 2063, 2174f).

Klassische Komplexe fanden bereits in den vorstehenden Unterkapiteln Erwähnung (vgl. Hydrido-, Halogeno-, Cyano-, Aqua-, Amminkomplexe usw.).

Metall(IV)-Komplexe (d^6). Alle Komplexe mit vierwertigem Palladium oder Platin sind diamagnetisch (low-spin; t_{2g}^6-Elektronenkonfiguration) und weisen oktaedrischen Bau auf. Die Pt(IV)-Komplexe sind thermodynamisch stabiler und kinetisch inerter als die Pd(IV)-Komplexe (bezüglich der Substitutionsgeschwindigkeiten und -mechanismen vgl. S. 1627).

Metall(III)-Komplexe (d^7) · Klassische Komplexe des dreiwertigen Palladiums und Platins konnten bis heute nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Wo die stöchiometrische Zusammensetzung M(III)-Verbindungen nahelegt, handelt es sich in der Regel um Pt(II,IV)-Verbindungen (vgl. z. B. die Trihalogenide MX_3 sowie das Addukt $PtBr_3 \cdot 2\,NH_3$; S. 2049). Und wo sowohl die Zusammensetzung als auch die Gleichartigkeit aller Metallzentren wie im Falle der durch Einelektronen-Oxidation von M(II)-1,2-Dithiolatkomplexen erzeugbaren Verbindungen auf eine Dreiwertigkeit der Metalle weisen (s. Abb. 31.17), deuten ESR-spektroskopische Untersuchungen darauf, dass im Wesentlichen eine Oxidation der Liganden und nur untergeordnet eine solche der Metallzentren erfolgt. Analoges gilt auch noch für $[M(S_2C_2R_2)_2]$. Am ehesten ist dreiwertiges Platin noch in $[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$ verwirklicht. Komplexe mit Pt_2^{6+}-Clusterionen mit dreiwertigem Pt treten demgegenüber häufig auf (s. unten).

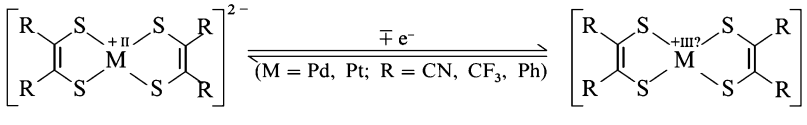


Abb. 31.17

Metall(II)-Komplexe (d^8). Die – sehr zahlreichen – Komplexe des zweiwertigen Palladiums und Platins, welche den homologen Ni(II)-Verbindungen ähneln, aber thermodynamisch stabiler und kinetisch inerter als letztere sind (vgl. hierzu S. 1625), weisen im Allgemeinen einen quadratisch-planaren Bau auf und sind diamagnetisch ($e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$-Elektronenkonfiguration; vgl. S. 1600). Der im Falle von d^8-Ionen wirksame Jahn-Teller Effekt und die Tatsache, dass bei den Elementen der 2. und insbesondere 3. Übergangsreihe die Aufspaltung der d-Atomorbitale im oktaedrischen Ligandenfeld stärker als bei den Elementen der 1. Übergangsreihe ist (S. 1596), hat also bei Pd(II) und Pt(II) im Normalfalle eine vollständige Abdissoziation zweier *trans*-ständiger Liganden des Ligandenoktaeders zur Folge. Man kennt aber auch

diamagnetische M(II)-Komplexe mit oktaedrischem, quadratisch-pyramidalem oder trigonal-bipyramidalem Bau wie $[PdCl_2(diars)_2]$, $[PdClL]^+$ und $[MIL']^+$ (diars = *o*-$(Me_2As)_2C_6H_4$, L' = $As(o\text{-}Ph_2AsC_6H_4)_3$, L = *o*-$(o\text{-}Me_2AsC_6H_4AsMe)_2C_6H_4$). Ferner werden fünffach koordinierte Zwischenstufen bei nucleophilen Substitutionsreaktionen an quadratisch-planaren Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen durchlaufen (S. 1624).

Niederwertige M-Komplexe. Man kennt eine Reihe diamagnetischer und tetraedrisch gebauter M(0)-Komplexe (d^{10}) des Palladiums und Platins, so etwa »Phosphankomplexe« wie $M(PF_3)_4$ (S. 2124) bzw. $M(PR_3)_4$ (gelb, gewinnbar aus MCl_4^{2-} + PR_3 durch Reduktion mit Hydrazin oder $NaBH_4$ in H_2O/EtOH). Die Triorganylphosphankomplexe geben in Lösung bei Raumtemperatur PR_3 in einer Gleichgewichtsreaktion ab, z. B.: $M(PPh_3)_4 \rightleftharpoons M(PPh_3)_3 + PPh_3 \rightleftharpoons M(PPh_3)_2 + 2\,PPh_3$. Die Neigung zur Abspaltung von Phosphanmolekülen wächst mit deren Sperrigkeit. So lässt sich $Pt(PR_3)_2$ mit den sperrigen Resten R = Cyclohexyl sogar in Substanz isolieren. Die wichtigsten Reaktionen von $M(PR_3)_4$ (R insbesondere Ph) sind oxidative Additionen der nach PR_3-Abspaltung enstehenden »ungesättigten« M(0)-Komplexe. So wird etwa $Pt(PPh_3)_4$ mit HCl in $PtHCl(PPh_3)_2$, mit CO in $Pt(CO)(PPh_3)_3$, mit O_2 in $Pt(O_2)(PPh_3)_2$, mit S_8 in $Pt(S_4)(PPh_3)_2$, mit C_2H_4 in $Pt(C_2H_4)(PPh_3)_2$ und mit CY_2 (Y = O, S) in $Pt(CY_2)(PPh_3)_2$ überführt (es existieren analoge Pd-Komplexe). Näheres S. 2145f.

Im Unterschied zu M(0,II,IV)-Komplexen und in Analogie zu M(III)-Komplexen existieren M(I)-Komplexe (d^9) des Palladiums und Platins in der Regel nur in nicht-klassischer, diamagnetischer Form mit Metallclusterzentren (s. unten).

Nichtklassische Komplexe (Metallcluster). Von ein- bis dreiwertigem Palladium und Platin kennt man ähnlich wie von den linken Periodennachbarn Rh/Ir, Ru/Os, Tc/Re und Mo/W (vgl. S. 1864, 1891, 1984, 2018) eine Reihe von Komplexen mit Dipalladium- und Diplatin-Clusterionen M_2^{n+} ($n \leq 6$) (s. Tab. 31.3).

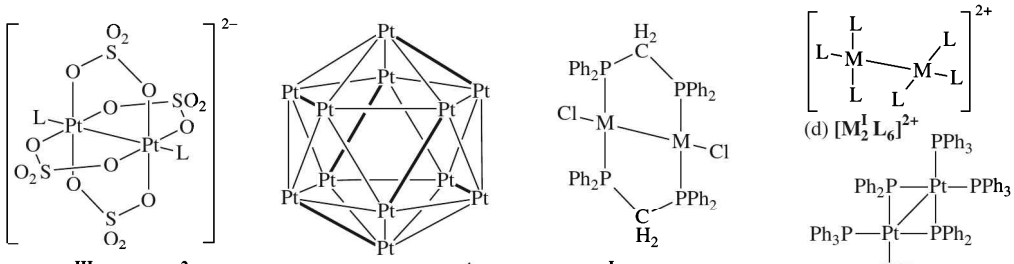
Darüber hinaus sind Komplexe mit größeren Metallclusterzentren beider Elemente bekannt.

Dipalladium(III)- und Diplatin(III)-Cluster. Lässt man auf $[Pt(NO_2)_3]^{2-}$ Schwefelsäure einwirken, so bildet sich das Ion $[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (Abb. 31.18a) mit einem Pt_2^{6+}-Komplexzentrum (PtPt-Einfachbindung; PtPt-Abstand 2.461 Å). Das Ion (Abb. 31.18a) entspricht dem Ion $[Rh_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ (Pt_2^{6+} ist isoelektronisch mit Rh_2^{4+}; man vergleiche hierzu auch $[Mo_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{4-}$ und $[Re_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ mit Mo_2^{4+}- und Re_2^{6+}-Clusterionen: jeweils MM-Vierfachbindung). Die axialen H_2O-Moleküle von $[Pt^{III}{}_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ lassen sich leicht durch andere Liganden wie Me_2SO, NH_3, Cl^-, Br^-, CN^-, NO^{2-} oder OH^- austauschen; auch existieren Komplexe, in denen die Sulfatreste in Abb. 31.18a durch Hydrogenphosphat HPO_4^{2-}, Pyrophosphit $H_2P_2O_5^{2-} \mathrel{\widehat{=}} O_2PH{-}O{-}HPO_2^{2-}$, Carboxylat RCO^{2-} und ähnliche Liganden substituiert sind. Das durch Reaktion von $[PtCl_4]^{2-}$ mit Pyrophosphoriger Säure erhältliche Ion $[Pt^{II}{}_2(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ lässt sich etwa mit Halogenen X_2 auf dem Wege über $[Pt_2X(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ (Pt_2^{5+}; PtPt-Abstand 2.793 Å für X = Br) zu $[Pt^{III}{}_2X_2(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$ oxidieren (Pt_2^{6+}; PtPt-Abstand

Tab. 31.3

Ion (Außenelektronen)	M_2^{2+} (18 e^-)	M_2^{4+} (16 e^-)	M_2^{5+} (15 e^-)	M_2^{6+} (14 e^-)
Elektronenkonfiguration		$(\sigma\pi\delta)^8(\sigma\pi\delta)^{*8}$	$(\sigma\pi\delta)^8(\sigma\pi\delta)^{*7}$	$(\sigma\pi\delta)^8\delta^{*2}\pi^{*4}$
Bindungsordnung	1	0	0.5	1.0
Beispiele[a]	$[Pd_2Cl_2(dppm)_2]$	$[Pd_2(form)_4]$	$[Pd_2(form)_4]^+$	$[Pd_2Cl(pyS)_4]^+$
	$[Pt_2Cl_2(dppm)_2]$	$[Pt_2(pop)_4]^{4-}$	$[Pt_2Br(pop)_4]^{4-}$	$[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$
PdPd-Abstände [AA]	2.6 ± 0.1	>3.0	?	?
PtPt-Abstände [AA]	2.7 ± 0.1	2.9 ± 0.1	≈ 2.8	2.60 ± 0.15

a dppm = $Ph_2PCH_2PPh_2$; pop = Pyrophosphit $H_2P_2O_5^{2-}$; form = Bis(tolyl)formamid (*p*-Tol)N⩶CH⩶N(*p*-Tol)$^-$; pySH = 2-Mercatopyridin.



(a) $[Pt^{III}_2(SO_4)_4L_2]^{2-}$ (L kann entfallen)

(b) $[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]^{4-}$ (Ausschnitt)

(c) $[M^{I}_2Cl_2(diphos)_2]$

(d) $[M^{I}_2L_6]^{2+}$

(e) $[Pt^{I}_2(PPh_2)_2(PPh_3)_4]$

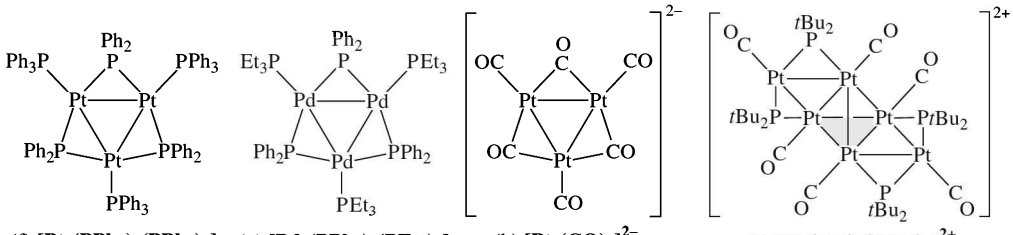
Abb. 31.18

2.723 Å für X = Br). In analoger Weise führt die Oxidation von $[Pd^{II}_2(form)_4]$ zu $[Pd_2(form)_4]^+$ (Pd_2^{5+}; form = ArN⋯CH⋯NAr, Ar = *para*-Tolyl), die von $(Pd^{II}_2(pyS)_4)$ in Anwesenheit von Cl^- über $[Pd_2(pyS)_4]^+$ (Pd_2^{5+}) zu $[Pd^{III}_2Cl(pyS)_4]^+$ (Pd_2^{6+}; pyS^- = Deprotonierungsprodukt von 2-Mercaptopyridin). Beim Erhitzen von $Pt(NO_3)_2$ mit konz. H_2SO_4 auf 350 °C entsteht neben $[Pt(SO_4)_4(H_2O)_2]^{2-}$ (Abb. 31.18a) – als erstes Oxidsulfat des Platins – das dunkelrote Ion $[Pt_{12}O_8(SO_4)_{12}]^{4-}$ (jeweils NH_4^+-Salze), das sich aus sechs, über 8 O^{2-}-Ionen verknüpfte $[Pt^{III}_2(SO_4)_2]^{2+}$-Ionen aufbaut, und zwar besetzen hierbei die Pt-Atome die 12 Ecken eines Ikosaeders (Abb. 31.18b) mit abwechselnd kürzeren (Pt_2-Hanteln; fette Bindungen) und längeren Kanten, die O-Atome zentrieren von den 20 Dreiecksflächen jene 8 nur durch längere Kanten begrenzten Flächen und verknüpfen dadurch jeweils 3 Pt_2-Hanteln, die SO_4-Ionen überdachen die restlichen 12 Dreiecksflächen (jeweils 2 O-Atome von SO_4^{2-}-Tetraedern sind hierbei chelatisierend an eine Pt_2-Hantel gebunden, ein weiteres O-Atom besetzt die terminale Position einer weiteren Hantel; jede Pt_2-Hantel wird von 2 SO_4^{2-}-Ionen überbrückt).

Dipalladium(II)- und Diplatin(II)-Cluster. Die zweiwertigen Ionen der Nickelgruppenelemente sollten keine M_2^{4+}-Gruppen mit MM-Bindungen bilden, da sowohl alle bindenden als auch antibindenden σ-, π-, und δ-Molekülorbitale mit den vorhandenen $2 \times 8 = 16$-Außenelektronen der beiden M^{2+}-Ionen besetzt wird. Tatsächlich bilden jedoch einige quadratisch-planar koordinierte M^{2+}-Komplexe wie Bis(glyoximato)nickel(II) (S. 2030) oder Tetracyanoplatinat(II) (S. 2049) in fester Phase Stapel mit schwachen MM-Bindungen (MM-Abstände > 3 Å). Analoge schwache Bindungsbeziehungen liegen wohl auch in den oben erwähnten Komplexen $[Pt_2(H_2P_2O_5)_4]^{4-}$, $[Pd_2(form)_4]$ oder $[Pd_2(pyS)_4]$ vor. In jedem Falle führt eine Oxidation zur deutlichen MM-Bindungsverstärkung in den betreffenden Komplexen (s. oben und »Krogmanns Salz«, S. 2050). Eine besondere Tendenz zur Ausbildung von MM-Bindungen zeigt das zweiwertige Platin, wie aus der tetrameren Struktur von $Pt(OAc)_2$ mit einem Pt_4^{8+}-Zentralcluster (quadratisch, kurze PtPt-Bindungen von 2.495 Å; vgl. S. 2052) hervorgeht.

Dipalladium(I)- und Diplatin(I)-Cluster. Ersetzt man die härteren O- und N-haltigen Donatoren durch weichere C-, P-, As- und S-haltige Liganden, so bilden sich Metallcluster-Komplexe auch mit einwertigem Palladium und Platin. So lassen sich etwa durch Einwirkung von Methylisonitril auf die Chlorokomplexe $[MCl_4]^{2-}$ gemäß $2\,MCl_4^{2-} + 8\,MeNC + 2\,H_2O \longrightarrow [M_2(CNMe)_6]^{2+} + 8\,Cl^- + CO_2 + 2\,MeNH_3^+$ Hexakis(isonitril)dimetall(I)-Ionen $[M_2(CNMe)_6]^{2+}$ (Abb. 31.18b) gewinnen (quadratisches Pd(I) bzw. Pt(I); PdPd-Abstand 2.531 Å; man kennt auch einen entsprechend gebauten Komplex $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ des minus einwertigen Nickels). Als weitere Beispiele seien die Komplexe $[M^{I}_2Cl_2(diphos)_2]$ (Abb. 31.18c) (quadratisch-planares M^I = Pd^I, Pt^I, PdPd-Abstand 2.652 Å), $[Pt^{II}_2(PPh_3)_2(diphos)_2]^{2+}$ (PPh_3 anstelle Cl^- in Abb. 31.18c) sowie $[Pt_2(PPh_2)_2(PPh_3)_4]$ (Abb. 31.18d) genannt, ferner $[M_2Cl_4(CO)_2]^{2-}$ (M = Pd, Pt; gewinnbar aus MCl_4^{2-} und CO; Struktur: $Cl_2M(\mu\text{-}CO)_2MCl_2$ mit MM-Einfachbindung, PtPt-Abstand 2.58 Å).

Oligopalladium- und Oligoplatin-Cluster. Liganden wie CO, CNR oder PR_3 stabilisieren zudem Cluster mit mehr als zwei einwertigen oder geringerwertigen Pd- bzw. Pt-Atomen. So entsteht z. B. bei der Reaktion von $[Pd_2(CNMe)_6]^{2+}$ (Abb. 31.18d) mit $[Pd(CNMe)_2]_x$ das Ion $[Pd_3(CNMe)_8]^{2+} = L_3Pd{-}PdL_2{-}PdL_3^{2+}$ (jeweils quadratisch-planare Pd-Koordination, gestaffelte Anordnung der Liganden L = CNMe wie in Abb. 31.18d). Andererseits bildet sich beim Kochen einer Benzollösung von $[Pt(PPh_3)_4]$ neben (Abb. 31.18e) (PtPt-Abstand 2.60 Å) der Komplex (Abb. 31.19f) (PtPt-Abstand 2.79 Å) und beim Kochen von $[PdCl(PPh_3)_3]^+$ unter reduzierenden Bedingungen in Anwesenheit von PEt_3 der Komplex (Abb. 31.19g) (PdPd-Abstand 2.90 Å). Analog (Abb. 31.19g) sind die aus $Pd^0{}_2dba_3$ (Abb. 31.21b) und Isonitrilen gewinnbaren Komplexe $[Pd(CNR)_2]_3$ gebaut (Pd(I) gegen Pd(0), PPh_2 und PPh_3 gegen C≡NR ersetzt; R z. B. Cyclohexyl C_6H_{11}: PdPd-Abstand 2.65 Å).



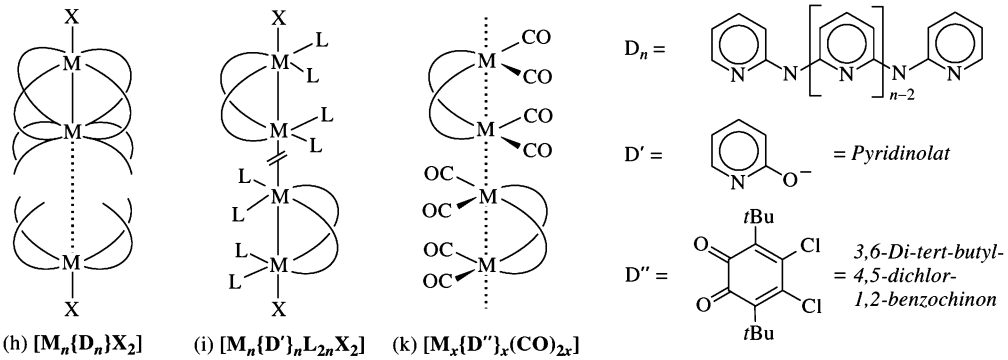
(f) $[Pt_3(PPh_2)_3(PPh_3)_3]$ (g) $[Pd_3(PPh_2)_3(PEt_3)_3]$ (h) $[Pt_3(CO)_6]^{2-}$ (i) $[Pt_6(CO)_6(PtBu)_4]^{2+}$

Abb. 31.19

Erwähnt seien des Weiteren die Komplexe $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ ($n = 2 - 10$; gewinnbar aus $[Pt_2Cl_4(CO)_2]^{2-}$/Na/CO ($n = 2 - 6$) bzw. $[Pt_3(CO)_6]_2^{2-}$/$SbCl_3$ ($n = 8$)), in welchen Bausteine des Typs (Abb. 31.19h) übereinander geschichtet und durch PtPt-Bindungen miteinander verbunden sind ($n = 2 - 6$; für $n = 8$: $[Pt_3(CO)_6]_7$-Einheiten über $Pt_3(CO)_6$ zu eindimensionalen Ketten (Platinkabel) verknüpft (vgl. S. 2049). Beim Kochen von $[Pt_9(CO)_{18}]^{2-}$ in Acetonitril bildet sich zudem der Komplex $[Pt_{19}(CO)_{22}]^{4-}$, dessen Pt_{19}^{4-}-Cluster die Struktur eines doppelt-zentrierten Doppelikosaeders hat (vgl. S. 2131). Auch die übrigen Metalle der VIII. Nebengruppe bilden derartige Carbonylate mit kompakten Metallatomclusterzentren unterschiedlicher Struktur (vgl. S. 2130). Erwähnt sei auch der durch Einwirkung von CF_3SO_3H auf $[Pt_3H(PtBu_2)_3(CO)_2]$ (Ersatz von PPh_2 in Abb. 31.19f gegen $PtBu_2$, von 2 PPh_3 gegen 1 H und 2 CO) hervorgehende Komplex $[Pt_6(PtBu_2)_4(CO)_6]^{2+}$.

Während der CO-Ligand dreidimensionale Metallatomcluster stabilisiert, können geeignete Chelatliganden wie D_n (vgl. Abb. 31.20) mit aufgereihten Donoratomen eindimensionale Metallatomcluster zugänglich machen. Letztere sind als eindimensionale Metallleiter von Interesse. Beispielsweise konnten mit $D_3/D_5/D_7/D_9$ Ketten aus drei M-Atomen (M = Cr, Ru, Co, Rh, Ni, Cu)/fünf M-Atomen (M = Cr, Ni)/sieben M-Atomen (M = Cr, Ni)/neun M-Atomen (M = Ni) hergestellt werden (X jeweils Halogen).

Nichtklassische Komplexe mit Metallatomketten lassen sich auch aus M_2- oder M-haltigen Komplexen (vgl. S. 1891, 1926, 1984, 2018) durch reduktive oder oxidative Verknüpfung der Metallatome erzeugen. Voraussetzung für deren Bildung ist die Anwesenheit sterisch anspruchsloser Donoren, die die intermolekularen Wechselwirkungen in axialer Richtung nicht behindern. So erhält man etwa durch Reaktion von *cis*-$[Pt(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$ mit Pyridinolat D′ (vgl. Abb. 31.20) auf dem Wege über einen Diplatinkomplex den blauen Tetraplatinkomplex $[Pt_4\{D'\}_4(NH_3)_8]^{5+}$ (vgl. Abb. 31.20i): M = Pt; L = NH_3; X entfällt). Ein anderer Platinblau-Komplex ist etwa $[Pt_8(CH_3CONH)_8(NH_3)_{16}]^{10+}$ (vgl. (Abb. 31.20i: M = Pt; CH_3CONH^- anstelle von D′; L = NH_3, X entfällt). In entsprechender Weise bilden auch andere Metalle der Platingruppe nichtklassische Komplexe mit Metallatomketten. Beispiele sind:



(h) $[M_n\{D_n\}X_2]$ (i) $[M_n\{D'\}_nL_{2n}X_2]$ (k) $[M_x\{D''\}_x(CO)_{2x}]$

Abb. 31.20

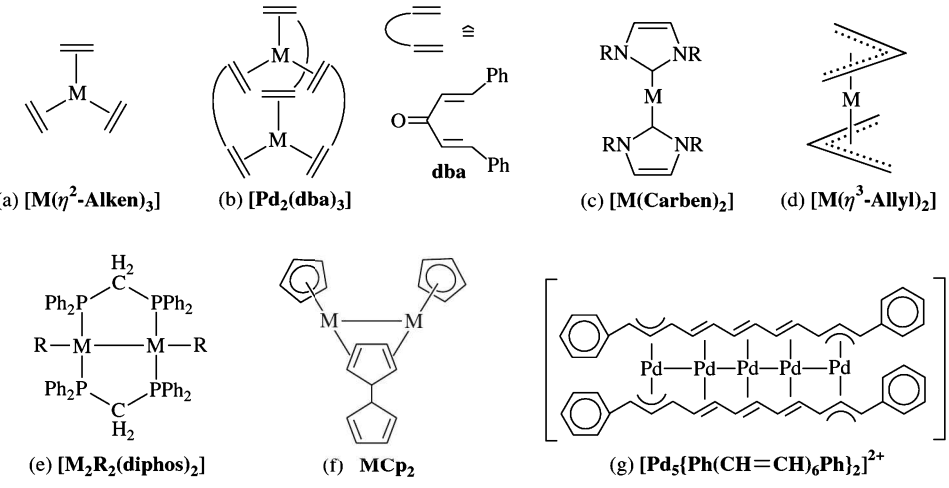
$[Rh_4(Pyrazolato)_4(CNtBu)_8]^{2+}/[Ir_4I(Pyrazolato)_4(CNtBu)_8]^{1+}$ (vgl. Abb. 31.20i: M = Rh, Ir; Pyrazolato $C_3H_3N_2^-$ anstelle von D′; X entfällt ganz oder zur Hälfte; L = *t*BuNC), $[Ir_6I_2\{D'\}_6(CO)_{12}]$ (vgl. Abb. 31.20i: M = Ir; L = CO; X = I). Eine solvatisierte eindimensionale Rh-Atomkette liegt dem durch langsame Reduktion von $[Rh_2(MeCN)_{10}]^{4+}$ (vgl. Abb. 30.13b) an einer Pt-Elektrode gebildeten Komplex $[Rh(MeCN)_4^{1.5+}]_\infty$ [1.5 $BF_4^-]_\infty$ zugrunde. In ihm sind quadratisch-planare $Rh(MeCN)_4$-Einheiten über RhRh-Bindungen zu einer unendlichen Kette mit RhRh-Abständen von – alternierend – 2.84 und 2.93 Å verknüpft (vgl. hierzu Stapelkomplexe anderer Metalle, S. 2049). Der Komplex wirkt als Halbleiter. In analoger Weise sind in dem aus $Rh_4(CO)_{12}$ mit dem 1,2-Benzochinonderivat D″ (vgl. Abb. 31.20) in Pentan erhältlichen Komplex (Abb. 31.20k) (schwarze Nadeln) Einheiten $Rh_2\{D''\}_2(CO)_4$ mit quadratisch-planar koordiniertem Rh über RhRh-Bindungen zu einer unendlichen Kette verknüpft. Die Rh-Atome geben hierbei unter Übergang in Rh^+- bzw. Rh^{2+}-Ionen teils ein, teils zwei Elektronen an D″ ab (mittlere Oxidationsstufe von Rh: +1.33). Der Komplex wirkt als metallischer Leiter!

2.2.6 Organische Verbindungen des Palladiums und Platins

Palladium- und Platinorganyle

Homoleptische Palladium- und Platinorganyle PdR_n und PtR_n mit σ-gebundenen organischen Resten R existieren wie entsprechende Organyle des gruppenhomologen Nickels (S. 2036) bzw. der Periodennachbarn Rhodium und Iridium (S. 2018) in der Regel nicht als solche. Doch kennt man Organyle des null- bis vierwertigen Palladiums und Platins mit donorstabilisiertem Zentralelement, mit π-gebundenen organischen Liganden sowie mit anorganischen neben organischen Resten. M(V)- und M(VI)-organyle sind noch unbekannt. Die Darstellung der Pd- und Pt-organyle erfolgt auf ähnlichen Wegen wie die der Rh- und Ir-organyle (s. dort).

Palladium(0)- und Platin(0)-organyle (d^{10}). Man kennt von Pd und Pt eine Reihe von Tris(η^2-alken)- und Bis(carben)-palladium(0)- sowie -platin(0)-Komplexen (Abb. 31.21a und c) mit trigonal-planar und digonal-koordiniertem Zentralelement. Beispiele für π-Komplexe sind etwa $[M(Norbornen)_3]$, $[Pt(CH_2{=}CH_2)_2(CF_2{=}CF_2)]$. Besonders leicht lässt sich purpurrotes $[Pd(dba)_3]$ (Abb. 31.21a) aus Na_2PdCl_4 und überschüssigem Dibenzylidenaceton PhCH=CH−CO−CH=CHPh (dba) in Ethanol und Gegenwart von NaOAc synthetisieren (Analoges gilt für Pt). Gelöst in organischen Medien, geht der Komplex unter Abspaltung von dba in die Pd(0)-Verbindung $Pd_2(dba)_3$ (Abb. 31.21b) über, welche in Form von $Pd_2(dba)_3 \cdot dba \mathrel{\widehat{=}} Pd(dba)_2$ auskristallisiert. $Pd(dba)_2$ stellt eine häufig genutzte Pd(0)-Quelle dar. In analoger Weise stabilisiert die Ph-freie Verbindung $(CH_2{=}CH)_2CO$, aber auch $(CH_2{=}CH{-}CH_2)_2O$ oder $(CH_2{=}CH{-}SiMe_2)_2O$ nullwertiges Pd und Pt. Auch kennt man Bis(η^3-allyl)-palladium(0)- und -platin(0)-Komplexe $[M(CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH_2)_2]$ mit digonal-koordiniertem M. Unter den Carben-



(a) $[M(\eta^2\text{-Alken})_3]$ (b) $[Pd_2(dba)_3]$ (c) $[M(Carben)_2]$ (d) $[M(\eta^3\text{-Allyl})_2]$

(e) $[M_2R_2(diphos)_2]$ (f) MCp_2 (g) $[Pd_5\{Ph(CH{=}CH)_6Ph\}_2]^{2+}$

Abb. 31.21

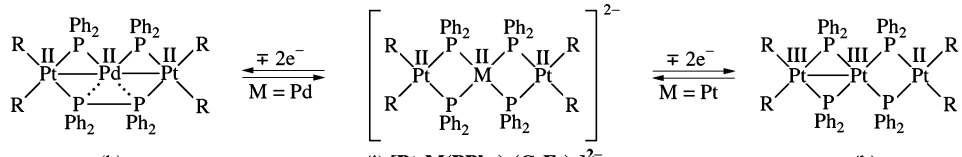
Komplexen sind solche des Typs (Abb. 31.21e) mit sperrig-substituierten nucleophilen Carbenen isolierbar (sie stellen Beispiele homoleptischer Pd- und Pt-Komplexe mir σ-gebundenen Organylgruppen dar). Erwähnt seien in diesem Zusammenhang die mit (Abb. 31.21c) verwandten Phosphan-Komplexe $M(PR_3)_n$ ($n = 4,3,2$) mit tetraedrisch-/trigonal-planar-/ und digonal-koordiniertem Metall (mit der Raumerfüllung von PR_3 wächst die Tendenz der Komplexe zur Abspaltung von PR_3; als Intermediate treten offensichtlich auch Komplexe $M(PR_3)$ auf). Man kennt ferner gemischt-alken- und phosphanhaltige M(0)-Komplexe $[M(PR_3)(\eta^2\text{-Alken})_2]$ und $[M(PR_3)_2(\eta^2\text{-Alken})]$. Des Weiteren sei auf den aus $[Pd_2(dba)_3]$ und $[Pd(NCMe)_4]^{2+}$ in Anwesenheit von *all-trans*-1,12-Diphenyl-1,3,5,7,9,11-dodecahexaen $Ph(CH{=}CH)_6Ph$ gebildeten Komplex (Abb. 31.21g) mit einer linearen Kette aus sechs Pd-Atomen hingewiesen. In analoger Weise lassen sich mit $Ph(CH{=}CH)_5Ph$ und $Ph(CH{=}CH)_4PhPd_4^{2+}$- und Pd_3^{2+}-Ketten stabilisieren. In letzteren drei Komplexen weisen die Pd-Atome formal Oxidationsstufen > 0 auf (+0.40, +0.50, +0.67). Ein Beispiel eines Komplexes, in welchem Pt-Atome Oxidationsstufen < 0 aufweisen (−0.33) ist das Carbonylat $[Pt_6(CO)_{12}]^{2-}$.

Palladium(I)- und Platin(I)-organyle (d^9). Die Palladium- und Platinmonorganyle MR existieren in Form donorstabilisierter Dimerer $M_2R_2(D)_4$, z. B. des Typs (Abb. 31.21e) (M/R = Pd/Me, Pd/C_6Cl_5, Pt/C≡CPh usw.; gewinnbar aus $[M_2Cl_2(diphos)_2]$ und LiR bzw. RMgX). Auch die Verbindungen der Zusammensetzung MCp_2 ($Cp = C_5H_5$) sind im Sinne der Formulierung (Abb. 31.21f) als Pd(I)- und Pt(I)-organyle zu klassifizieren (sie stellen also anders als $RhCp_2$ und $IrCp_2$ (S. 2189) kein Palladocen und Platocen dar).

Palladium(II)- und Platin(II)-organyle (d^8) bilden eine große Klasse organischer Metallverbindungen. Allerdings existieren Palladium- und Platindiorganyle MR_2 in der Regel nur donorstabilisiert mit quadratisch-planar koordiniertem Metallzentrum. Als Beispiele für Tetraorganometallate(II) $[MR_4]^{2-}$ seien etwa die durch Einwirkung von Organylanionen auf $[R_2MD_2]$ erhältlichen Komplexe $[Pd(C_6F_6)_4]^{2-}$, $[PtMe_4]^{2-}$ und $[Pt_2(C_6F_5)_4(\mu\text{-}C{\equiv}CPh)_2]^{2-}$ genannt. Donoraddukte $[MR_2D_2]$, $[MXRD_2]$, $[MXRD]_2$, $[MXR_2]_2$ (R = organischer Rest; X z. B. Halogen; die Dimerisierung erfolgt über zwei X-Brücken) erhält man durch Metathese aus Dihalogeniden MX_2 und R^--Überträgern wie LiR oder RMgBr in Anwesenheit von Donoren D wie z. B. organisch substituierten Phosphanen, Arsanen, Sulfanen, Selanen und – seltener – Aminen, Ethen. Als Beispiele seien genannt $[MMe_2(PMe_3)_2]$, $[MPh_2(PEt_3)_2]$, $[MXMe(PPh_3)_2]$, $[PdFPh(P\mathit{i}Pr_3)]_2$, $[PtCl(C_6F_5)_2]_2$. In Abwesenheit von Donoren oder in Anwesenheit schlecht

koordinierender Donoren wie Et_2O erfolgt Zerfall der gebildeten Diorganyle, z. B. $PdCl_2 + 2\,EtMgBr \longrightarrow Pd + C_2H_4 + C_2H_6 + 2\,MgBrCl$ (Lsm. = Et_2O). Als Beispiele für Pd(II)- bzw. Pt(II)-organyle mit π-gebundenen Organylresten (S. 2174) oder mit Carbonylgruppen seien genannt: das Zeise'sches Salz, $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ mit dem Anion $[PtCl_3(\pi\text{-}C_2H_4)]^-$, die Cyclopentadienyl(phosphan)metallhalogenide $[(\eta^5\text{-Cp})MX(PR_3)]$, die Cyclopentadienylallylmetalle $[(\eta^5\text{-Cp})M(\eta^3\text{-}C_3H_5)]$ sowie die Dicarbonylmetalldihalogenide $[MX_2(CO)_2]$. Die Bildung von π-Komplexen spielt eine Rolle bei einigen mit Pd-Verbindungen katalysierten technischen Prozessen (s. unten).

Palladium(III)- und Platin(III)-organyle (d^7) sind normalerweise nicht zugänglich (Pd) bzw. selten (Pt) und beschränken sich im Wesentlichen auf überbrückte nichtklassische Komplexe mit Metallclustern, welche durch Oxidation aus nichtklassischen M(II)-Komplexen hervorgehen. Die größere Bildungstendenz von Pt(III) gegenüber Pd(III) zeigt sich etwa in der Oxidation des Komplexes (Abb. 31.22i), die zwar M(II) $\widehat{=}$ Pt(II) in Pt(III) überführt (Bildung von (Abb. 31.22k), aber M(II) $\widehat{=}$ Pd(II) unangegriffen lässt (Bildung von (Abb. 31.22h); Oxidationsreaktion: $2\,PPh_2^- \longrightarrow P_2Ph_4 + 2\,e^-$).

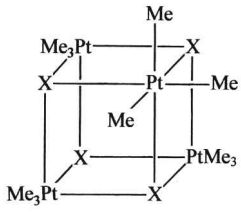


(h) (i) $[Pt_2M(PPh_2)_4(C_6F_5)_4]^{2-}$ (k)

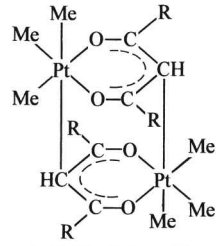
Abb. 31.22

Ein Beispiel für einen klassischen Donorkomplex eines Platintriorganyls PtR_3 ist das durch Oxidation von $(NBu_4)_2[Pt(C_6Cl_5)_4]$ mit Halogenen erhältliche blaue, luft- und wasserempfindliche Tetraorganometallat(III) $[Pt(C_6Cl_5)_4]^-$ (NBu_4^+-Salz).

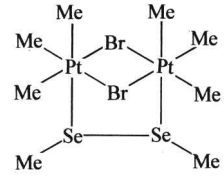
Palladium(IV)- und Platin(IV)-organyle (d^6) sind in Form donorstabilisierter Palladium- und Platinorganyle MR_4 nicht zugänglich (Pd) bzw. selten (Pt). Beispiele bieten etwa das Hexaorganometallat(IV) $[PtMe_6]^{2-}$ (Li^+-Salz) sowie das Donoraddukt $[PtMe_4(PMePh_2)_2]$. Ein Umsetzungsprodukt von $[Me_3PtI]_4$ (s. unten) mit NaMe (H. Gilman, 1938), das zunächst als Platintetramethyl $PtMe_4$ gehalten wurde, erwies sich als Hydrolyseprodukt $[Me_3PtOH]$ des Edukts (tatsächlich ist $PtMe_4$ bis heute unbekannt, ließ sich aber, in Form von $PtMe_6^{2-}$ (s. oben) stabilisieren; von Interesse ist in diesem Zusammenhang auch das »Cyclopentadienylplatintrimethyl« $(\eta^5\text{-Cp})PtMe_3$). Nicht allzu häufig sind des weiteren donorstabilisierte Halogenderivate $R_{4-n}PdX_n$ der Palladiumtetraorganyle (z. B. $[PdIMe_3(bipy)]$, $[PdCl_2(C_6F_5)_2(en)]$, $[PdCl_3(C_6F_5)(en)]$; jeweils oktaedrisch). Demgegenüber kennt man eine große Anzahl von sehr stabilen Derivaten $R_{4-n}PtX_n$ der Platintetraorganyle, die vielfach oligomer sind und stets oktaedrisch koordiniertes Platin enthalten. So besitzt etwa das aus $PtCl_4$ oder $PtCl_6^{2-}$ mit MeMgI neben $MePtI_3$ und Me_2PtI_2 gemäß $PtCl_4 + 3\,MeMgI \longrightarrow Me_3PtI + 2\,MgCl_2 + MgI_2$ zugängliche orangefarbene Trimethylplatiniodid Me_3PtI tetramere Struktur und bildet gemäß Abb. 31.23l Würfelmoleküle, in welchen die an den vier Würfelecken lokalisierten Pt-Atome oktaedrisch von drei endständigen Methylgruppen und drei Iodbrücken umgeben sind. Analogen Aufbau haben die aus $[Me_3PtI]_4$ durch Einwirkung von MeMgHal oder Ag_2O erhältlichen Verbindungen $[Me_3PtX]_4$ (X = Cl, Br, OH; auch Me_2PtI_2 und $MePtI_3$ sind tetramer), während die durch Einwirkung neutraler Donoren wie Wasser oder Ammoniak gebildeten oktaedrischen Komplexe $[Me_3PtD_3]^+$ monomer gebaut sind ($(Me_3Pt(OH_2)_3)^+$ ist sehr beständig). Man kennt auch Komplexe $[Me_3PtX_3]^{2-}$ mit X = Cl, Br, I, CN, SCN, NO_2, OH sowie $[Me_3PtD_2]^+$ mit D_2 = en, bipy, $2\,NH_3$, 2 py. Dimer sind etwa die β-Diketonate (Abb. 31.23m) wie $[Me_3Pt(acac)]_2$ oder das



(l) **[Me_3PtI]$_4$**



(m) **[$Me_3Pt(acac)$]$_2$**



(n) **[$Me_6Pt_2Br_2(Se_2Me_2)$]**

Abb. 31.23

Diselan-Addukt an Me_3PtBr (Abb. 31.23n) (jeweils oktaedrisches Pt). Pt(IV) lässt sich auch in ringförmige Kohlenwasserstoffe einbauen, z. B. $[(CH_2)_nPtCl_2D_2]$ mit $n = 3,4$. Das Cyclobutanderivat $[(-PhCH-CH_2-CH_2-)PtCl_2py_2]$ mit viergliederigem C_3Pt-Ring lagert sich bei 50 °C – wohl auf dem Wege über ein pyridinärmeres Zwischenprodukt mit C_3Pt-Tetraeder – in $[(-CH_2-CHPh-CH_2-)PtCl_2py_2]$ um (Blockierung der Isomerisierung durch Pyridiüberschuss).

Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Pd-organylen

Für eine Reihe organischer Prozesse bedient man sich des Palladiums und seiner Verbindungen als homogene Katalysatoren. Ihr Vorteil beruht auf einer hohen Befähigung u. a. für Dissoziationen, Insertionen, oxidative Additionen, reduktive Eliminierungen, β-H-Eliminierungen (Pd(0) reagiert mit RX wie Mg(0) unter Bildung von Verbindungen RMX, die mit R′Y nur in ersterem Falle unter Rückbildung von Mg(0) abreagieren, was Katalysecyclen ermöglicht: $RPdX + R'Y \longrightarrow R-R' + Pd + XY$; $RMgX + R'Y \longrightarrow R-R' + MgXY$). Willkommene Eigenschaften von Pd und Pd-Verbindungen sind darüber hinaus Toleranz bezüglich zahlreicher funktioneller Gruppen der Edukte, geringe Luft- und Wasserempfindlichkeit, kleine Toxizität sowie Wirtschaftlichkeit (verglichen mit den Periodennachbarn Rh, Ir, Pt und deren Verbindungen). Nachfolgend sei auf die Pd-katalysierte Olefinoxidation sowie auf einige Pd-katalysierte »Kreuzkupplungen« des Typs $A-B + C-D \longrightarrow A-C + B-D$ eingegangen.

Olefinoxidation mit $PdCl_2$ als Katalysator.

i **Geschichtliches.** Seit über 100 Jahren ist bekannt, dass wässrige $PdCl_2$-Lösungen Ethylen in Acetaldehyd CH_3CHO überführen, seit rund 50 Jahren (I. I. Moiseev und Mitarbeiter 1960), dass Ethylen durch Essigsäure in Anwesenheit von $PdCl_2$ in Vinylacetat $CH_3CO(OVi)$ übergeht (jeweils zusätzlich Bildung von metallischem Pd). Die Reduktionen wurden dann von den Firmen Wacker und Hoechst (R. Jira, J. Sedlmeier, J. Smidt, ab 1966) zu einem katalytischen Prozess zur Darstellung u. a. von Acetaldehyd, Vinylmethylether, Vinylacetat ausgebaut.

Palladiumchlorid hat – in Verbindung mit Kupferchlorid – besondere Bedeutung als homogener Katalysator für die technisch durchgeführte Luftoxidation von Alkenen zu Aldehyden und Ketonen bzw. zu Vinyl-acetat, -methylether und -chlorid erlangt (Wacker-Hoechst-Prozess). So lässt sich etwa Ethylen in $PdCl_2$- und $CuCl_2$-haltiger verdünnter Salzsäure rasch und quantitativ durch Luftsauerstoff gemäß (31.6) in Acetaldehyd überführen, schematisch:

$$CH_2=CH_2 + PdCl_2 + H_2O \longrightarrow CH_3-CH=O + Pd + 2\,HCl \qquad (31.4)$$

$$Pd + 2\,CuCl_2 \longrightarrow PdCl_2 + 2\,CuCl \qquad (31.5)$$

$$2\,CuCl + 2\,HCl + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow 2\,CuCl_2 + H_2O \qquad (31.6)$$

$$CH_2=CH_2 + \tfrac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow CH_3-CH=O. \qquad (31.7)$$

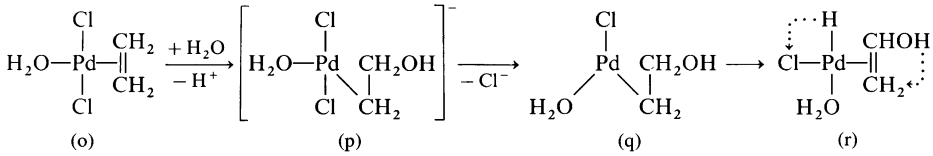


Abb. 31.24

Die Teilreaktion (31.4) erfolgt hierbei in der Weise, dass das in Salzsäure vorliegende Tetrachloropalladat $PdCl_4^{2-}$ unter Substitution zunächst von einem Cl^- durch ein Molekül C_2H_4, dann von einem zweiten Cl^- durch ein Molekül H_2O in den π-Ethylenkomplex (Abb. 31.24o) übergeht, welcher sich durch nucleophilen Angriff eines weiteren H_2O-Moleküls an ein Ethylenkohlenstoffatom in den Hydroxyethyl-Komplex (Abb. 31.24p) verwandelt ((Abb. 31.24p) ist formal das Ergebnis einer »Hydroxypalladiierung« von C_2H_4). Der Komplex (Abb. 31.24p) eliminiert Cl^- unter Bildung eines Komplexes (Abb. 31.24q), in welchem Pd nur 14 Valenzelektronen zukommen (geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Katalyse). Der hieraus durch H-Wanderung hervorgehende π-Hydroxyethylen-Komplex (Abb. 31.24r) zerfällt anschließend unter Protonenverschiebung in der angedeuteten Weise in Acetaldehyd $CH_3-CH=O$, Palladium, Chlorwasserstoff und Wasser.

Einzelheiten des Mechanismus der Teilreaktion (31.5) sind noch ungeklärt. Die Teilreaktion (31.6) spielt sich wahrscheinlich auf folgendem Wege ab: $CuCl + O_2 + HCl \longrightarrow CuCl(O_2) + HCl \longrightarrow CuCl_2 + HO_2$; weitere Oxidation von CuCl durch HO_2. Analog (31.4) – (31.6) lassen sich Olefine $RHC=CH_2$ bzw. $RHC=CHR'$ durch katalytische Oxidation in wässerigem Milieu in Aldehyde RH_2C-CHO bzw. Ketone $RH_2C-CO-R'$ verwandeln (z. B. Propen $\longrightarrow$ Aceton). Führt man die Luftoxidation von Ethylen nicht in Wasser, sondern in Methanol bzw. in Essigsäure bzw. in inerten Medien durch, so bildet sich nicht Acetaldehyd, sondern Vinylmethylether bzw. Vinylacetat bzw. Vinylchlorid (Reaktion von CH_3OH, CH_3COOH bzw. HCl anstelle von H_2O mit $PdCl_4^{2-}$ sowie mit dem π-Ethylenkomplex). Die Addition von Wasser, Alkoholen, Carbonsäuren, Chlorwasserstoff an Ethylen lässt sich technisch kostengünstiger als die der betreffenden Verbindungen an Acetylen (frühere Verfahren) bewerkstelligen.

Alkenorganylierung mit $Pd(OAc)_2/PPh_3$ als Katalysator. Palladiumdiacetat/Triphenylphosphan bewirkt – in Verbindung mit tertiären Aminen – bei erhöhter Temperatur (100 °C) die Vinylierung, Benzylierung bzw. Arylierung von $CH_2=CHR$ mit Vinyl-, Benzyl- bzw. Arylhalogeniden R′X (Heck-Reaktion; R′X z. B. $Me_2C=CHX$, $PhCH_2X$, PhX):

$$R'X + CH_2=CHR + NR_3 \longrightarrow R'CH=CHR + R_3NHX.$$

Hierbei reagiert R′X zunächst mit dem aus $Pd(OAc)_2$ *in situ* mit PPh_3 als Liganden gebildeten Pd(0)-Katalysator $[PdL_2]$ unter oxidativer Addition zum quadratisch-planaren Pd(II)-Komplex (Abb. 31.25s), der $CH_2=CHR$ in die PdC-Bindung unter Bildung des quadratisch-planaren Pd-Komplexes (Abb. 31.25t) einschiebt. Letzterer zerfällt unter Eliminierung von $R'CH=CHR$ in den Pd(II)-Komplex (Abb. 31.25u), welcher durch NR_3-induzierte HX-Eliminierung (Bildung von R_3NHX) in den Pd(0)-Ausgangskomplex $[PdL_2]$ zurückverwandelt wird.

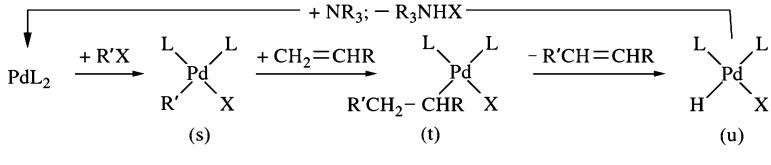


Abb. 31.25

Besäße R′ in Abb. 31.25s ein β-H-Atom wie der organische Rest in Abb. 31.25t, so würde bereits (Abb. 31.25s) unter Alkeneliminierung zerfallen. R′ darf demgemäß wie in R′X = $R_2C{=}CHX$, $ArCH_2X$ oder ArX kein abspaltbares β-H-Atom enthalten.

Organylorganylierung mit $Pd(OAc)_2/PR_3$ als Katalysator. $Pd(OAc)_2/PR_3$ bewirkt – in Verbindung mit Basen (z. B. NaOH, NaOR, Na_2CO_3, Bu_4NF) – eine Organylierung der in Form von Boronsäuren $RB(OH)_2$ (nicht toxisch) oder deren Estern eingesetzten Organylgruppen R mit R′X (Suzuki-Reaktion; R = Alkyl, Alkenyl, Aryl; R′ = Allyl, Benzyl, Aryl, Alkenyl, Alkinyl; wachsende RG für X = Cl ≪ Br < I):

$$RB(OH_2) + R'X + OH^- \longrightarrow R{-}R' + BX(OH)_3^-.$$

Hierbei reagiert R′X wie im Falle der Heck-Reaktion (s. oben) zunächst mit dem aus $Pd(OAc)_2$ in situ mit PR_3 gebildeten Katalysator [PdL_2] unter oxidativer Addition zum quadratisch-planarem Komplex (Abb. 31.25s). Es folgt dann anstelle einer Alkeninsertion in die R′–Pd-Bindung ein X/R-Austausch (Bildung von (Abb. 31.26w)) mit nachfolgender R–R′-Eliminierung (hohe Regio- und Stereospezifität.

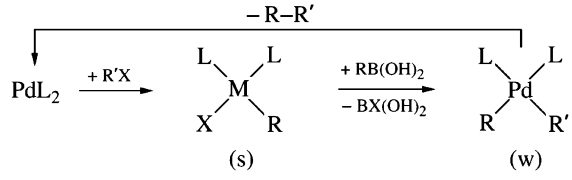


Abb. 31.26

Analog lässt sich R der Stannane $RSn(Alkyl)_3$ (toxisch) auf R′X palladiumkatalysiert – in Anwesenheit von Basen (z. B. CsF) – übertragen (Stille-Reaktion; wachsende RG für R = Alkyl < Acetonil < Benzyl, Allyl < Alkenyl < Alkinyl; X = Br, I, OSO_2CF_3):

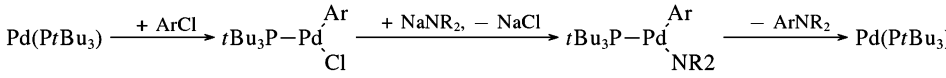
$$RSn(Alkyl)_3 + R'X \longrightarrow R{-}R' + (Alkyl)_3SnX$$

(der mechanistische Ablauf entspricht der Suzuki-Reaktion; Ersatz von $RB(OH)_2$ gegen $RSn(Alkyl)_3$). In Gegenwart von CO entstehen Ketone R–CO–R′ (auch direkt aus R′COCl und $RSn(Alkyl)_3$ erhältlich; zwischen (Abb. 31.26s) und (Abb. 31.26w) tritt hier noch eine CO-Insertion in die Pd–R′-Bindung).

Aminoorganylierungen mit Pd-Spezies als Katalysatoren. Geeignete Pd(0)-Spezies wie $Pd_2(dba)_3$ (Abb. 31.21b) oder sperrig-substituiertes $Pd(carben)_2$ (Abb. 31.21c) katalysieren die Substitution von Cl in Arylchloriden durch X = CR_3, NR_2, OR, SR (die rascher reagierenden Arylbromide und -iodide sind technisch weniger leicht zugänglich; M z. B. Alkalimetall):

$$Ar{-}Cl + MX \longrightarrow Ar{-}X + MX.$$

Hierbei wirkt offensichtlich intermediär erzeugtes $Pd(PtBu_3)$ als eigentlicher Wirkstoff, der nach Addition von ArCl und Austausch von Cl durch X das Produkt Ar–X unter Rückbildung von $Pd(PtBu_3)$ eliminiert. Als Beispiel diene die Aminierung von Arylchloriden:



Anwesendes Alkoholat NaOR′ verwandelt hierbei HNR_2 in $NaNR_2$.

Literatur zu Kapitel XXXI

Das Nickel

[1] **Das Element Nickel**

D. Nicholls: »Nickel«, Compr. Inorg. Chem. (1973) 1109–1161; Compr. Coord. Chem. I/II: »Nickel« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Nickel«, Syst.-Nr. **57**; Ullmann: »Nickel Alloys«, »Nickel Compounds«, **A17** (1991) 157–249. Vgl. auch [2–4].

[2] **Verbindungen des Nickels**

R. Colton, J. H. Canterford: »Nickel« in »Halides of the First Row Transition Metals«, Wiley, London 1969, 406–484.

[3] **Nickel in der Biosphäre**

J. R. Landcaster: »The Bioorganic Chemistry of Nickel«, Verlag Chemie, Weinheim 1988; A. F. Kolodziej: »The Chemistry of Nickel-Containing Enzymes«, Progr. Inorg. Chem. **41** (1994) 493–597.

[4] **Organische Verbindungen des Nickels**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Nickel« (vgl. Vorwort), Gmelin: »Organonickel Compounds«, Syst.-Nr. **57**; Houben-Weyl: »Organonickel Compounds«, **13/9** (1984/86); P. W. Jolly, G. Wilke: »The Organic Chemistry of Nickel«, Acad. Press, London 1974/75.

Das Palladium und Platin

[5] **Die Elemente Palladium und Platin**

S. E. Livingstone: »The Platinium Metals«, »Palladium«, »Platin«, Comprehensive Inorg. Chem. **3** (1973) 1163–1189, 1274–1370; Compr. Coord. Chem. I/II: »Palladium«, »Platin« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Palladium«, Syst.-Nr. **65**, »Platin«, Syst.-Nr. **68**. Vgl. auch [6–8].

[6] **Die Elemente Palladium und Platin, Physiologisches**

S. J. Lippard: »Platinum Complexes: Probes of Polynucleotide Structure and Antitumor Drugs«, Acc. Chem. Res. **11** (1978) 211–217; E. Wiltshaw: »Cisplatin in the Treatment of Cancer«, Platinum Metals Rev. **23** (1979) 90–98; B. Lippert: »Impact of cisplatin on the recent development of Pt coordination chemistry: a case study« Coord. Chem. Rev. **182** (1999) 263–296.

[7] **Verbindungen des Palladiums und Platins**

F. A. Lewis: »The Palladium Hydrogen System«, Acad. Press, London 1967; F. R. Hartley: »The Chemistry of Platinum and Palladium«, Appl. Science Publishers, London 1973; J. H. Canterford, R. Colton: »Palladium and Platinum« in »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley 1968, 358–389; K. Umakoshi, Y. Sasaki: »Quadruply Bridged Dinuclear Complexes of Platinum, Palladium, and Nickel«, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 187–239; R. J. Puddephatt: »Platinium(IV)hydride chemistry«, Coord. Chem. Rev. **218** (2001) 157–186; T. Yamaguchi, T. Ito: »Tetra- and Trinuclear Platin(II) Cluster Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **52** (2001) 205–249; J. K. Bera, K. R. Dunbar: »Verbindungen mit Übergangsmetallhauptketten: frischer Wind für ein altes Thema«, Angew. Chem. **114** (2002) 4633–4637; Int. Ed. **41** (2002) 4453; V. K. Jain, L. Jain: »The chemistry of binuclear palladium(II) and platinum(II)complexes«, Coord. Chem. Rev. **249** (2005) 3075–3197.

[8] **Organische Verbindungen des Palladiums und Platins**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Palladium«, »Platinum« (vgl. Vorwort); Houben-Weyl: »Palladium, Platinium«, **13/9** (1984/86); P. M. Maitlis: »The Organic Chemistry of Palladium«, Acad. Press, London 1971/75; U. Belluco: »Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum« Acad. Press, London 1974; J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel: »Olefinoxydation mit Palladiumchlorid-Katalysatoren«, Angew. Chem. **74** (1962) 93–102; Int. Ed. **1** (1962) 80; A. Angulié: »Olefin Oxidation with Palladium(II) Catalysis in Solution«, Adv. Organomet. Chem. **5** (1967) 321–352: V. K. Jain, G. S. Rao, L. Jain: »The Organic Chemistry of Platinum(IV)«, Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 113–168; L. J. Farrugia: »Heteronuclear Clusters Containing Platinum and the

Metals of the Iron, Cobalt, and Nickel Triads«, Adv. Organomet. Chem **31** (1990) 301–391; U. Christmann, R. Vilar: »Einfach koordinierte Palladiumspezies als Katalysatoren in Kreuzkupplungen«, Angew. Chem. **117** (2005) 370–378; Int. Ed. **44** (2005) 366; T. Murahashi, H. Kurosawa: »Organopalladium complexes containing palladium-palladium bonds«, Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 207–228; M. T. Reetz, J. G. de Vries: »Ligand-free Heck reactions using Low Pd-Loading«, Chem. Commun. (2004) 1559–1563.

Kapitel XXXII

Überblick über wichtige Verbindungsklassen der Übergangsmetalle

Zur Vertiefung der Kenntnisse über die chemischen Eigenschaften von Übergangsmetallen empfiehlt es sich in vielen Fällen, nicht nur unterschiedliche Verbindungsklassen (Wasserstoff-, Halogen-, Chalkogenverbindungen usw.) eines bestimmten Metalls, sondern darüber hinaus auch bestimmte Verbindungstypen (Wasserstoff-, Sauerstoff-, Carbonyl-, π-Organyl-Komplexe usw.) aller Übergangselemente zusammenfassend zu betrachten. Ersteres Verfahren wurde in den vorstehenden Kapiteln XXII–XXXI praktiziert, während das anstehende Kapitel XXXII letzterer Vorgehensweise folgt und einen Überblick über wichtige Klassen anorganischer sowie organischer Übergangsmetallverbindungen sowie der Verbindungsklasse der Metallcarbonyle und verwandter Komplexe vermittelt.

1 Einige Klassen anorganischer Übergangsmetallverbindungen

Die nachfolgenden Unterkapitel geben kurze Überblicke über die Hydride, Halogenide, Pseudohalogenide, Oxide und Nitride der Übergangsmetalle und behandeln in diesem Zusammenhang auch Komplexe des Diwasserstoffs, Disauerstoffs und Distickstoffs sowie die Nichtstöchiometrie der Oxide und Nitride.

Bezüglich der Carbide, Boride, Phosphide und Silicide der Übergangsmetalle vgl. S. 861, 1021, 1068 und S. 1222, bezüglich der schweren Chalkogenide und Pentelide siehe bei den einzelnen Übergangsmetallen. Letzteres gilt auch für Verbindungen der Übergangsmetalle mit chalkogen- sowie pentelhaltigen Resten, während solche mir kohlenstoffhaltigen Resten (einschließlich der Kohlenmonooxidgruppe) auf S. 2108 und S. 2158 besprochen werden. Weitere Hinweise über das Komplexverhalten Lewis-basischer, neutraler oder anionisch geladener Hauptgruppenelementverbindungen (z. B. E_mH_n, EO_n, EO_n^{m-}, E_mN_n) hinsichtlich der Übergangsmetallkationen finden sich bei den betreffenden Elementen.

1.1 Wasserstoffverbindungen

i **Geschichtliches.** Nachdem von den Nebengruppenelementen lange Zeit hindurch nur $[FeH_2(CO)_4]$ und $[CoH(CO)_4]$ (W. Hieber, 1930), bekannt geworden waren, nahm man in der 1. Hälfte des 20. Jahrhunderts an, dass ihnen – anders als den Hauptgruppenelementen – keine besondere Wasserstoffaffinität zukomme. Diese Vorstellung musste in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts (ab 1955 mit der Entdeckung und Strukturklärung von Cp_2ReH), in welcher sich die Chemie der Hydridokomplexe stürmisch entwickelte, revidiert werden: Man fand zunächst, dass sich ligandenstabilisierte Übergangsmetalle sehr gerne mit Wasserstoffatomen vereinigen (End- und Brückenstellung), dann, dass Übergangsmetalle wie etwa Wolfram im Komplex $[W(H_2)(CO)_3(PiPr_3)_2]$ (G. G. Kubas, 1984) zudem

Wasserstoffmoleküle side-on zu binden vermögen (analoge »σ-Komplexe« bilden auch Moleküle mit EH-Gruppen; E z. B. N, P, C, Si, Ge, B) und schließlich, dass Übergangsmetall-Hydridokomplexe wichtige Funktionen katalytischer – und möglicherweise auch enzymatischer – Prozesse (z. B. Alkenhydrierung, -hydroformylierung, -isomerisierung; biologische H_2-Bindung bzw. -Freisetzung mit Ni-haltiger Hydrogenase) übernehmen können. Nach heutigen Erkenntnissen ist Wasserstoff in Übergangsmetallkomplexen fast allgegenwärtig. Seine Nichtbeachtung hat in den vergangenen Jahren häufig zu falschen Schlussfolgerungen hinsichtlich vorliegender Komplexstrukturen geführt.

Wie die Tabelle 32.1 veranschaulicht, bilden die Übergangsmetalle M mit Wasserstoff eine Reihe nichtstöchiometrisch zusammengesetzter binärer Hydridphasen MH_n (vgl. S. 307) sowie stöchiometrisch zusammengesetzter ternärer Hydride $M^I_mMH_{n+m}$ (M^I = Alkali- bzw. $^1/_2$ Erdalkalimetall; vgl. bei den einzelnen Übergangsmetallen), ferner Boranate $M(BH_4)_n$ (S. 1248) und verwandte Verbindungen (vgl. Alanate, S. 1704). Darüber hinaus existieren sehr viele Hydridokomplexe MH_nL_m (L = neutraler Ligand wie PR_3, $R_2PCH_2CH_2PR_2$, CO; H^- kann teilweise durch Anionoliganden wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NO^-, Cp^- ersetzt sein), die teils ausschließlich metallgebundenen (terminal oder brückenständigen) Monowasserstoff, teils zusätzlich metallgebundenen Diwasserstoff enthalten, wie nachfolgend besprochen sei.

1.1.1 Übergangsmetallhydride

Der Tab. 32.1, welche neben den binären und ternären Hydriden sowie Boranaten Beispiele für Donoraddukte einkerniger Hydridokomplexe der Übergangsmetalle wiedergibt, ist zu entnehmen, dass (i) im Wesentlichen solche Elemente, von denen keine binären H-Verbindungen existieren (»Wasserstofflücke«), Hydridokomplexe bilden, (ii) die Zahl der ligandenstabilisierten Hydride EH_n mit unterschiedlichem H-Gehalt n beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element E einer Periode zunächst bis zur VII. Nebengruppe zu-, dann wieder abnimmt, (iii) sich die Oxidationsstufen der einkernigen Hydride eines bestimmten Übergangselements jeweils um zwei Einheiten unterscheiden und (iv) die Zentralmetalle in den Hydridokomplexen in der Regel Edelgaselektronenkonfiguration aufweisen (Ausnahmen: binäre Metallhydride, Metallboranate, Hydridoplatinate(II)). Man kennt auch eine Reihe von Nebengruppenelementhydriden, deren Zentralmetalle »Zwischenoxidationsstufen« einnehmen; es liegen aber dann nicht mehr ein-, sondern zwei- oder mehrkernige Hydridokomplexe vor (vgl. z. B. dimeres $[ReH_4(PR_3)_2]$ oder $[ReH_2(PR_3)_3]$; S. 1919).

Die Liganden L der Hydride MH_nL_m (n = Wertigkeit von M) weisen wie etwa PR_3, AsR_3, CO, CNR, CN^-, NO^- in der Regel π-Akzeptorcharakter auf. Beispiele für die seltener anzutreffenden, ebenfalls meist edelgaskonfigurierten Verbindungen mit anderen Liganden stellen etwa die »homoleptischen« Hydridokomplexe $[MH_{n+m}]^{m-}$ (vgl. Tab. 32.1) sowie der stabile Komplex $[RhH(NH_3)_5]^{2+}$ und der instabile Komplex $[CrH(H_2O)_5]^{2+}$ dar. Vielfach lassen sich die Wasserstoffanionen H^- in MH_nL_m teilweise durch andere Anionen wie Halogenid X^- oder Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ ersetzen (zum Beispiel $[PtClH(PR_3)_2]$, $[Cp_2ReH]$). Auch in letzteren Komplexen kommt dem Zentralmetall meist Edelgaselektronenkonfiguration zu. Beispiele für selten anzutreffende paramagnetische Hydridokomplexe sind $[TaH_2Cl_2(Me_2PCH_2CH_2PMe_2)_2]$ und $[IrH_2Cl_2(PiPr_3)_2]$ (jeweils 17 Außenelektronen).

Strukturen und Bindungsverhältnisse. Bezüglich der Strukturen binärer Übergangsmetallhydride sowie der Übergangsmetall-Boranate vgl. S. 307, 1248. In den einkernigen Hydridokomplexen MH_nL_m der Übergangsmetalle, die häufig fluktuierend sind, betätigt das Metallatom laut Tab. 32.1 u. a. folgende Koordinationszahlen: vier (planar), fünf (verzerrt-trigonal-bipyramidal), sechs (oktaedrisch), sieben (pentagonal-bipyramidal), acht (dodekaedrisch), neun (dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch), wobei der Wasserstoff teils als Atom η^1-, teils als Molekül η^2-gebunden vorliegt. Erstere, nachfolgend behandelten Verbindungen werden zu den »klassischen Wasserstoffkomplexen« gezählt (bezüglich letzterer Verbindungen, den »nichtklassischen Was-

Tab. 32.1 Einkernige Übergangsmetall-Hydridokomplexe MH_nL_m[a]; ferner (grau unterlegt) binäre Übergangsmetall-Hydride MH_n (bis auf CuH, ZnH_2, CdH_2 nichtstöchiometrisch), ternäre Übergangsmetall-Hydride $M^I{}_mMH_{n+m}$ sowie Übergangsmetall-Boranate $M(BH_4)_n$

Hydridokomplexe MH_nL_m[a]										
4			5		6	7	8	9	10		
IV			V		VI	VII	VIII				
MH_2 (d^2)			MH (d^4)		MH_2 (d^4)	MH (d^6)	MH_2 (d^6)	MH (d^8)	MH_2 (d^8)		
–			$VH(PF_3)_6$		*CrH_2L_5*	$MnH(PF_3)_5$	FeH_2L_4	$CoHL_4$	*NiH_2L_3*[b]		
–			–		*MoH_2L_5*	$TcHL_5$ (?)	RuH_2L_4	$RhHL_4$	–		
–			–		*WH_2L_5*	$ReHL_5$	OsH_2L_4	$IrHL_4$	*PtH_2L_2*		
MH_4 (d^0)			MH_3 (d^2)		MH_4 (d^2)	MH_3 (d^4)	MH_4 (d^4)	MH_3 (d^6)	MH_4 (d^6)		
$TiH_4 \cdot 4\,AlH_3$			–		*CrH_4L_4*	–	*FeH_4L_3*	*CoH_3L_3*	–		
$ZrH_4 \cdot 4\,BH_3$[b]			–		*MoH_4L_4*	*TcH_3L_4* (?)	*RuH_4L_3*	*RhH_3L_3*[b]	–		
$HfH_4 \cdot 4\,BH_3$[b]			–		*WH_4L_4*	*ReH_3L_4*	*OsH_4L_3*	*IrH_3L_3*	PtH_4L_2[c]		
Binäre Hydride			MH_5 (d^0)		MH_6 (d^0)	MH_5 (d^2)	MH_6 (d^2)	MH_5 (d^4)	Binäre Hydride		
ScH_2	TiH_2	VH_2	–		–	–	–	–	CrH_2	NiH	CuH
YH_3	ZrH_2	NbH_2	–		*MoH_6L_3*	*TcH_5L_3* (?)	*RuH_6L_2*	–	Mo	PdH	ZnH_2
LaH_3	HfH_2	TaH	TaH_5L_4		*WH_6L_3*	*ReH_5L_3*	*OsH_6L_2*	*IrH_5L_2*	W	Pt	CdH_2
Ternäre Hydride $M_m^IMH_{n+m}$[d]					NiH_4^{4-}	MH_7 (d^0)	Boranate $MH_n \cdot n\,BH_4$				
TcH_9^{2-}	FeH_6^{4-}	–	CoH_5^{4-}	RhH_4^{3-}	PdH_2^{2-}	–	$Sc(BH_4)_3$	$Ti(BH_4)_3$	$V(BH_4)_2$	$Fe(BH_4)_2$	$CuBH_4$
ReH_9^{2-}	RuH_6^{4-}	RuH_4^{4-}	RhH_5^{4-}	RhH_6^{3-}	PtH_4^{2-}	*TcH_7L_2*	$Y(BH_4)_3$	$Zr(BH_4)_4$	$Cr(BH_4)_2$	$Co(BH_4)_2$	$Zn(BH_4)_2$
ReH_6^{5-}	OsH_6^{4-}	RuH_3^{6-}	IrH_5^{4-}	IrH_6^{3-}	PtH_6^{2-}	*ReH_7L_2*	$La(BH_4)_3$	$Hf(BH_4)_4$	$Mn(BH_4)_2$	$Ni(BH_4)_2$	–

a L meist ER_3 oder $R_2ECH_2CH_2ER_2$ (E = P, As), aber auch CO (vgl. S. 2136) usw.; die H^--Liganden lassen sich in MH_nL_m (bekannt oder unbekannt) teilweise durch F^-, Br^-, Cl^-, I^-, CN^-, NO^-, Cp^- usw. ersetzen; im Falle der kursiv gedruckten Komplexe (meist substituierte Formen) wurde zudem die Existenz von Diwasserstoffkomplexen $[MH_{n-2x}(H_2)_xL_m]$ mit M der Oxidationsstufe $n-2x$ nachgewiesen bzw. wahrscheinlich gemacht.

b Unsicher; aber $NiH_2L_2 \cdot BH_3$ und RhH_2XL_3 mit X = Cl, Br, I.

c $PtH_2D_2L_2$ ist wohl Zwischenprodukt des H/D-Austauschs: $PtH_2L_2 + D_2 \rightleftharpoons PtHDL_2 + HD \rightleftharpoons PtD_2L_2 + H_2$.

d M^I = Alkali- bzw. $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall. Man kennt auch ZnH_3^-, ZnH_4^{2-}, ZnH_5^{3-}.

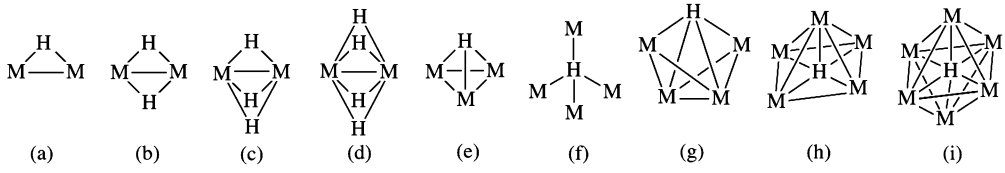
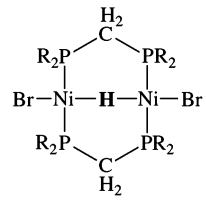


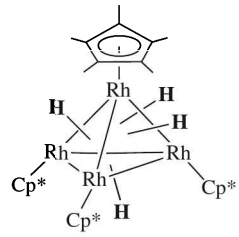
Abb. 32.1

serstoffkomplexen«, vgl. nächstes Unterkapitel). In den mehrkernigen Hydridokomplexen können zwei Metallatome gemäß Abb. 32.1a, b, c, d durch ein, zwei, drei oder gar vier H-Brücken verknüpft sein; auch kennt man Hydridokomplexe, in denen Wasserstoff Cluster aus drei, vier, fünf oder sechs Metallatomen, die ein M_3-Dreieck (Abb. 32.1e), ein M_4-Tetraeder (Abb. 32.1f), einen M_4-Schmetterling (Abb. 32.1g), eine quadratische M_5-Pyramide (Abb. 32.1h) oder ein M_6-Oktaeder (Abb. 32.1i) bilden, zentriert.

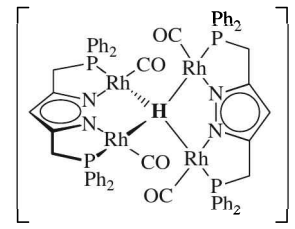
Die Wasserstoffbrücken in Hydriden des Typs (Abb. 32.1a) wie z. B. $[(CO)_5M(\mu\text{-}H)M(CO)_5]^-$ (M = Cr, Mo, W) sind gewinkelt (∢MHM 120–160°). Doch wurde mit (Abb. 32.2k) erstmals eine Verbindung mit linearer NiHNi-Brücke aufgefunden. »Gebogene« MHM-Brücken des Typs in Abb. 32.1b, c, d enthalten auch Hydride wie z. B. $[Cp^*(CO)Ru(\mu\text{-}H)_2Ru(CO)Cp^*]$, $[MesOs(\mu\text{-}H)_3OsMes]^+$, $[Cp^*Ru(\mu\text{-}H)_4RuCp^*]$ ($Cp^* = C_5Me_5$, Mes = 2,4,6-$C_6H_2Me_3$; bzgl. weiterer Verbindungen des Typs in Abb. 32.1c–e vgl. Formeln in Abb. 32.98). Beispiele für Hydride des Typs in Abb. 32.1e–i stellen die Komplexe in Abb. 32.2l–p dar (der Cluster in Abb. 32.2o ist bezüglich H fluktuierend). Die Metallatome der mehrkernigen Hydridatome sind meist durch zusätzliche MM-Einfach- oder Mehrfachbindungen miteinander verknüpft. Eine Ausnahme bildet das μ_4-Hydrid (Abb. 32.2m), dessen Rh-Atome nicht verbunden sind. Die H-zentrierten Cluster in Abb. 32.1e, g und h stellen Teilstrukturen chemiesorbierten Wasserstoffs auf Metalloberflächen dar (z. B. wandert H bevorzugt in Rh_4-Quadra-



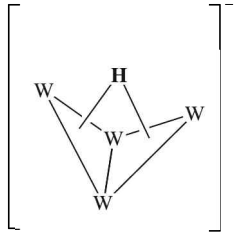
(k) $[Ni_2(\mu\text{-}H)Br_2\{„PP“\}_2]$



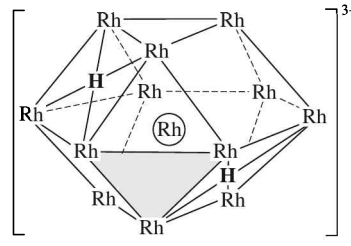
(l) $[Cp^*_4Rh_4(\mu_3\text{-}H)_4]$



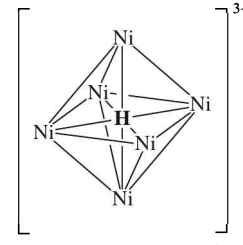
(m) $[Rh_4(\mu_4\text{-}H)\{„PNNP“\}_2]^+$



(n) $[W_4(\mu_4\text{-}H)(ONp)_{12}]^-$



(o) $[Rh_{13}(\mu_5\text{-}H)_2(CO)_{24}]^{3-}$



(p) $[Ni_6(\mu_6\text{-}H)(CO)_{21})^{3-}$

Abb. 32.2

te auf Rh-Oberflächen). Die Clusterhydride nehmen Wasserstoff in der Regel nicht reversibel auf. So führt die Einwirkung von H_2 auf den – aus $Pt(PtBu_3)_2$ und $Re_2(CO)_{10}$ zugänglichen Cluster $[Pt_3Re_2(CO)_6(PtBu_3)_3]$ (trigonal-bipyramidal mit axialem $Re(CO)_3$) irreversibel zu $[Pt_3Re_2(\mu\text{-}H)_6(CO)_6(PtBu_3)_3]$ (Überbrückung der RePt-Bindungen mit H). Andererseits lassen sich die – thermisch aus $(R_3P)_2Rh(\eta^2\text{-}H_2)_2H_2^{2+}$ (R = *i*Pr, Cy; Gegenion: $B\{3,5\text{-}(CF_3)_2C_6H_3\}_4^-$ hervorgehenden – Komplexe $(R_3P)_6Rh_6(\mu\text{-}H)_{12}^{2+}$ (Rh_6-Oktaeder; Überbrückung aller RhRh-Bindungen mit H) reversibel mit $2\,H_2$ beladen unter Bildung des Komplexes $(R_3P)_6Rh_6(\mu\text{-}H)(\mu\text{-}H)_{15}^{2+}$ (mit H zentriertes Rh_6-Oktaeder; die 15 fluktuierenden H-Atome konnten bisher nicht lokalisiert werden).

Darstellung. Die Übergangsmetall-Hydridokomplexe MH_nL_m lassen sich wie die binären Metallhydride MH_n (vgl. S. 307) durch Hydridolyse, Protolyse und Hydrogenolyse, ferner durch Dehydrometallierung (β-Eliminierung) gewinnen. Zur Hydridolyse setzt man meist Halogenokomplexe MX_nL_m in geeigneten Lösungsmitteln (z. B. Ethern) mit Hydridlieferanten wie LiH, $NaBH_4$, $LiAlH_4$, aber auch mit Ethylat $CH_3CH_2O^-$ ($\longrightarrow$ $CH_3CHO + H^-$) oder Übergangsmetallhydridokomplexen um, z. B.:

$$[FeI_2(CO)_4] + 2\,NaBH_4 \longrightarrow [FeH_2(CO)_4] + 2\,NaI + B_2H_6;$$

$$[PtCl_2(PR_3)_2] + OEt^- \longrightarrow [PtHCl(PR_3)_2] + CH_3CHO + Cl^-;$$

$$[AuCl(PR_3)] + [CrH(CO)_5]^- \longrightarrow [(R_3P)Au(\mu\text{-}H)Cr(CO)_5] + Cl^-.$$

Durch Protolyse können andererseits Anionen ML_n^{m-} und zum Teil auch Neutralkomplexe ML_n in Hydridokomplexe übergeführt werden, z. B.:

$$[Co(CO)_4]^- + H^+ \rightleftharpoons [HCo(CO)_4]; \quad [Cp_2MoH_2] + H^+ \rightleftharpoons [Cp_2MoH_3]^+.$$

Die Protolysereaktionen erfolgen häufig im Zuge einer oxidativen Addition (zum Beispiel $[PtCl_2(PR_3)_2] + HCl \rightleftharpoons [PtHCl_3(PR_3)_2]$).

Typische Beispiele der Hydrogenolyse stellen die hydrierende Spaltung von MM- und MC-Bindungen sowie die oxidative Addition von H_2 an ein Metallzentrum dar, z. B.:

$$[Mn_2(CO)_{10}] + H_2 \xrightarrow{200\,bar;\ 200\,°C} 2\,[MnH(CO)_5];\quad [RhCl(PPh_3)_3] + H_2 \rightleftharpoons [RhH_2Cl(PPh_3)_3];$$

$$[Cp_2ZrMe_2] + 2\,H_2 \xrightarrow[-\,2\,CH_4]{60\,bar;\ 80\,°C} [Cp_2ZrH_2];\quad [WMe_6] + 5\,H_2 \xrightarrow[-\,6\,CH_4]{+\,4\,PMe_3} [WH_4(PMe_3)_4].$$

Die Umkehrung der Hydrogenolyse, die (thermisch oder photolytisch induzierte) Dehydrogenolyse führt wasserstoffreichere Hydridokomplexe in Anwesenheit geeigneter Liganden in wasserstoffärmere Komplexe über (z. B. $[ReH_7(PR_3)_2] + PR_3 \longrightarrow [ReH_5(PR_3)_3] + H_2$).Schließlich sind Hydridokomplexe in einigen Fällen durch Dehydrometallierung aus geeigneten Vorstufen zugänglich, z. B.:

$$[(CO)_4Fe{-}COOH]^- \xrightarrow[-\,CO_2]{\Delta} [(CO)_4FeH]^-;\quad [(R_3P)CuCH_2CH_2R] \xrightarrow[-\,CH_2{=}CHR]{\Delta} [(R_3P)CuH].$$

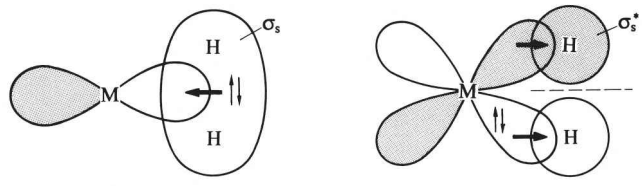
Eigenschaften. Übergangsmetall-Hydridokomplexe vermögen als Brönsted- und Lewis-Säuren sowie -Basen Protonen bzw. Hydridionen sowohl abzugeben als auch aufzunehmen. Die Neigung zur Protonenabgabe von MH_nL_m wächst mit dem π-Akzeptorvermögen der Liganden L und nimmt etwa in Richtung Cp_2ReH (sehr schwache Säure), $[CoH(CO)_3(PPh_3)]$ (pK_S ca. 7), $[CoH(CO)_4]$ (sehr starke Säure) zu. Umgekehrt zeigen elektronenreichere Hydridokomplexe mit Liganden von geringerem π-Akzeptorcharakter Protonenaufnahmetendenz, z. B.: $[Cp_2ReH] + H^+ \longrightarrow [Cp_2ReH_2]^+$; $[IrH_3(PR_3)_3] + H^+ \longrightarrow [IrH_4(PR_3)_3]^+$; $[WH_4(PR_3)_4] + H^+ \longrightarrow [WH_5(PR_3)_4]^+$. Beispiele für Hydridabspaltungen stellen die Umsetzungen $[RuH_2(PR_3)_4] + Ph_3C^+ \longrightarrow [RuH(PR_3)_4]^+ + Ph_3CH$ sowie $[WH_6(PMe_3)_3] + 2\,H^+ + MeCN \longrightarrow [WH_2(NCMe)(PMe_3)_3]^{2+} + 3\,H_2$ dar ($[CpTaH_4(PR_3)_2]$ hydrolysiert sogar in MeOH unter Bildung von H_2 und $[CpTa(OMe)_4]$). Die Einwirkung von Hydrid auf einen Hydridokomplex führt vielfach zur Deprotonierung, z. B.: $[Cp_2ReH] + H^- \longrightarrow [Cp_2Re]^- + H_2$; $[WH_6(PMe_3)_3] + H^- \longrightarrow [WH_5(PMe_3)_3]^- + H_2$. Bzgl. der Oxidation der Hydridokomplexe mit H_2 vgl. oben.

Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Hydridokomplexe besteht in ihrer Fähigkeit zur Insertion ungesättigter Moleküle in die MH-Bindungen. So erfolgt die Addition von Alkenen $CH_2{=}CHR$, Alkinen $RC{\equiv}CR$, Isonitrilen $RN{\equiv}C$, Kohlenstoffdioxid CO_2 oder Sauerstoff unter Bildung von Alkylkomplexen $M{-}CH_2{-}CH_2R$, Vinylkomplexen $M{-}CR{=}CHR$, Carbenkomplexen $M{=}C{-}NHR$, Formiaten MOOCH oder Peroxiden MOOH. Eine Reihe von Übergangsmetallhydriden haben technische bis großtechnische Bedeutung für homogen- und heterogenkatalysierte Hydrierungen (vgl. S. 2216; z. B. $RhH(CO)(PPh_3)_3$ für die Hydroformulierung, $NiH(CN)(PR_3)_3$ für die Hydrocyanierung, Cp_2ZrH^+ für die Olefinpolymerisation, H-bedeckte Fe- bzw-. Ru-Oberflächen für die Fischer-Tropsch-Synthese, H-haltiges polymeres $TiCl_3$ für die Ziegler-Natta-Olefinpolymerisation.

1.1.2 Diwasserstoffkomplexe der Übergangsmetalle

Wie oben bereits angedeutet wurde, ist der Wasserstoff der Hydridokomplexe MH_nL_m teils in Form von Hydrid über das freie n-Elektronenpaar von H^-, teils in Form von Diwasserstoff H_2 »side-on« über das gebundene σ-Elektronenpaar von H_2 an ein Übergangsmetall koordiniert. Man bezeichnet erstere, zu den n-Komplexen (S. 1554) zu zählende Verbindungen als »klassische Wasserstoffkomplexe« (s. oben), letztere, zu den σ-Komplexen (vgl. S. 1554) zu zählende Verbindungen als »nichtklassische Wasserstoffkomplexe«.

Nachfolgend sei kurz auf die Bindungsverhältnisse in nichtklassischen Hydridokomplexen eingegangen, die ihrerseits die Grundlage zur Erklärung von deren thermischem Verhalten, und ihren Redox- sowie Säure-Base-Eigenschaften bilden.



σ-Hinbindung (a) π-Rückbindung (b)

Abb. 32.3 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in nichtklassischen Wasserstoffkomplexen: (a) σ-Donator-Bindung, (b) π-Akzeptor-Bindung (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Orbitalbereiche deuten auf unterschiedliche Orbitalphasen).

Strukturen und Bindungsverhältnisse. In den nichtklassischen Komplexen besetzt das H_2-Molekül formal eine Koordinationsstelle des Metallzentrums, sodass also dem Rhenium im klassischen Komplex d^0-$[ReH_7L_2]$ ($L_2 = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) die Koordinationszahl neun (dreifach-überkappt-trigonal-prismatischer Bau) und im ähnlich zusammengesetzten nichtklassischen Komplex d^2-$[ReH_5(H_2)L_2]$ ($L = PPh_3$) die Koordinationszahl acht zukommt (dodekaedrischer Bau; es zählt der Mittelpunkt des H_2-Liganden). Die bisher nachgewiesenen Diwasserstoffkomplexe sind alle entweder neutral oder kationisch und weisen vielfach einen oktaedrischen Bau auf. Sehr häufig kommen Komplexe mit d^6-Elektronenkonfiguration des Zentralmetalls vor; man findet aber auch Komplexe mit d^8-, d^4- und d^2-Elektronenkonfiguration von M.

Eine η^2-Koordination von H_2 an Mn^+ stellt hierbei den einfachsten Fall eines Metall-σ-Komplexes bzw. eines Komplexes mit »side-on« gebundenen Liganden dar. In ihm fungiert das – die HH-Bindung repräsentierende – elektronenbesetzte Wasserstoff-σ-Molekülorbital im Sinne der Abb. 32.3a als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Orbitals des als Lewis-Säure wirkenden Metallions. Die resultierende »σ-Hinbindung« (»Dreizentren-Zweielektronen-Bindung«; vgl. Borwasserstoffe, S. 1236) erfährt durch »π-Rückbindung« dadurch zusätzliche Verstärkung, dass ein elektronenbesetztes Metall-d-Orbital von π-Symmetrie hinsichtlich H_2 eine Wechselbeziehung mit dem elektronenleeren σ*-Molekülorbital des H_2-Moleküls eingeht (vgl. Abb. 32.3b).

Mit zunehmender π-Rückkoordination der Metallelektronen in das antibindende σ*-MO des Diwasserstoffs H_2 wächst der HH-Abstand und zudem die Stärke der MH-Bindung. Schließlich geht der nichtklassische in einen klassischen Hydridokomplex über (s. Abb. 32.4).

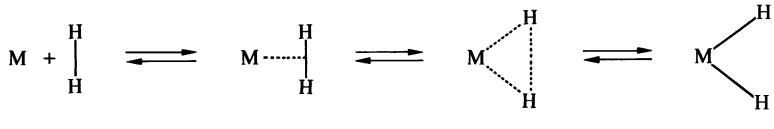


Abb. 32.4

Die Tendenz zur Bildung eines nichtklassischen H_2-Komplexes MH_nL_m nimmt demgemäß mit sinkender Neigung des Zentralmetalls zur Elektronenabgabe an H_2 zu, also etwa mit steigender »Wertigkeit« n der Metalle ($[ReH_5(PR_3)_3]$ = klassisch; $[ReH_7(PPh_3)_2]$ = $[Re(H_2)H_5(PPh_3)_2]$ = nicht-klassisch; s. unten) bzw. mit abnehmender Ordnungszahl eines Gruppenmetalls ($[OsH_4(PR_3)_3]$ = klassisch; $[FeH_4(PR_3)_3]$ = $[Fe(H_2)H_2(PR_3)_3]$ = nichtklassisch), ferner mit wachsendem π-Akzeptorcharakter (sinkendem σ-Donatorcharakter) der Liganden L ($[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ = klassisch; $[ReH_7(PPh_3)_2]$ = $[Re(H_2)H_5(Ph_3)_2]$ = nichtklassisch). Vielfach lassen sich sogar klassische und nichtklassische Formen im Gleichgewicht als »Tautomere« nebeneinander nachweisen, z. B. (Cy = Cyclohexyl C_6H_{11}; depe = $Et_2PCH_2CH_2PEt_2$):

$$[W(H_2)(CO)_3(PCy_3)_2] \rightleftharpoons [WH_2(CO)_3(PCy_3)_2]; \quad [Os(H_2)H(depe)_2]^+ \rightleftharpoons [OsH_3(depe)_2]^+.$$

Ersteres Gleichgewicht stellt sich langsamer ein (größere Aktivierungsenergie von fast 50 kJ mol^{-1}) als letzteres, da im Zuge der Gleichgewichtseinstellung teils eine zusätzliche Ligandenumorientierung so erfolgt, dass die beiden aus dem H_2-Molekül hervorgehenden H-Atome im klassischen Komplex $[WH_2(CO)_3(P(Cy_3)_2]$ nicht mehr benachbart vorliegen, während sie in $[OsH_3(depe)]^+$ benachbarte Positionen einnehmen. Eine hohe Isomerisierungsbarriere ermöglicht etwa die Isolierung des metastabilen nichtklassischen Komplexes $[CpRu(H_2)(PPh_3)_2]^+$, der sich erst beim Erhitzen in den klassischen Komplex $[CpRuH_2(PPh_3)_2]^+$ umlagert (Cp begünstigt als starker σ-Donator meist die Bildung von klassischen H-Komplexen).

Die experimentell aufgefundenen HH-Abstände der nichtklassischen H_2-Komplexe liegen entweder im Bereich 0.8–0.9 Å (HH-Abstand im H_2-Molekül = 0.74 Å) oder im Bereich 1.1–1.6 Å. Man spricht in ersterem Falle von nichtklassischen Komplexen im eigentlichen Sinne (»Diwasserstoffkomplexe«; z. B. $[W(H_2)(CO)_3(PR_3)_2]$) in letzterem Falle von nichtklassischen Komplexen mit verlängerter HH-Bindung (»gestreckte Diwasserstoffkomplexe«; z. B. $[Re(H_2)H_5(PAr_3)_2]$), während Verbindungen mit HH-Abständen um 1.7 Å und darüber zu den »klassischen Wasserstoffkomplexen« gezählt werden (z. B. $[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$). Der auf elektronische Ligandeneinflüsse empfindlich ansprechende HH-Abstand in gestreckten H_2-Komplexen wächst etwa im Falle von $[Re(H_2)H_5(PR_3)_2]$ beim Ersatz von R = p-$C_6H_4CF_3$ (1.24 Å) durch stärker elektronenschiebende Reste R = p-$C_6H_4CH_3$ (1.36 Å) oder insbesondere R = p-C_6H_4OMe (1.42 Å) stark an. Entsprechend der nicht sehr großen π-Rückbindungsanteile in nicht gestreckten H_2-Komplexen sind die H_2-Rotationsbarrieren nichtklassischer H_2-Komplexe (hervorgerufen durch die π-Rückbindung, vgl. Abb. 32.3) klein (5–8 kJ mol^{-1}). H_2-Rotation erfolgt aber auch noch in gestreckten H_2-Komplexen, während naturgemäß keine Rotation zweier H-Atome um ihre gemeinsame Achse in klassischen Hydridokomplexen beobachtet wird.

Eigenschaften. Thermisches Verhalten. Eine wichtige Reaktion der »Diwasserstoffkomplexe« ist die chemisch (oder photochemisch) induzierte Wasserstoffeliminierung, durch welche Komplexe mit Koordinationslücken gebildet werden, die sich durch anwesende andere Liganden besetzen lassen (vgl. katalytische Prozesse mit Hydridokomplexen; S. 2216), z. B.:

$$[Ru(H_2)HL]^+ \xrightarrow[E_a = 53\,kJ]{-\,H_2} [RuHL]^+ \xrightarrow[L = P(CH_2CH_2PPh_2)_3]{+\,RC{\equiv}CR} [(\pi\text{-}RC{\equiv}CR)RuHL]^+.$$

Insbesondere die nicht gestreckten Diwasserstoffkomplexe geben H_2 thermisch leicht ab (z. B. $[W(H_2)(CO)_3(PCy_3)_2]$ bei 60 °C), während gestreckte und insbesondere klassische H_2-Komplexe thermostabiler sind ($[ReH_7(Ph_2PCH_2CH_2PPh_2)]$ zerfällt selbst bei 120 °C nicht). Einige H_2-Komplexe mit kurzem HH-Abstand sind derart zersetzlich, dass man sie nur unter H_2-Druck gewinnen kann (z. B. $[Cr(H_2)(CO)_3(P(Cy_3)_2]$ bei 60 bar). Enthalten Komplexe neben Di- auch Monowasserstoff, so erfolgt ein gegenseitiger Austausch der H-Atome – zumindest in einigen Fällen – auf dem Wege über »Triwasserstoffkomplexe« (s. Abb. 32.5).

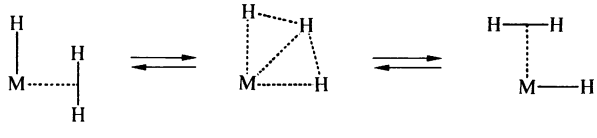


Abb. 32.5

Säure-Base-Verhalten. Mit der Addition von H_2 an ein Metallzentrum zu einem nichtklassischen H_2-Komplex wächst die Acidität und Elektrophilie des H_2-Moleküls beträchtlich an (»Aktivierung von molekularem Wasserstoff«). So kann die Bildung eines σ-Komplexes mit kurzer HH-Bindung zu einer Erniedrigung des pK_S-Werts von H_2 (ca. 35) auf 10 bis –2 führen. Geringer

ist die pK_S-Erniedrigung im Zuge der Bildung eines σ-Komplexes mit langer HH-Bindung. Somit ist (paradoxerweise) die H_2-Aktivierung insbesondere bei schwacher Koordination des H_2-Liganden an das Metallzentrum groß.

Liegt ein klassischer H_2-Komplex mit einem nichtklassischen H_2-Komplex im Gleichgewicht, z. B. ($L = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$):

$$\{[CpRuH_2L]^+ \rightleftharpoons [CpRu(H_2)L]^+\} \rightleftharpoons [CpRuHL] + H^+,$$

so ist die Hauptgleichgewichtskomponente die schwächere Säure ($CpRu(H_2)L^+$ mit $pK_S = 17.5$ in Acetonitril), da beide Tautomeren die gleiche konjugierte Base haben. Es lässt sich in solchen Fällen nachweisen, dass die Deprotonierungsgeschwindigkeit des nichtklassischen Komplexes wesentlich größer als die des klassischen Komplexes ist. Umgekehrt führt demnach die Protonierung eines klassischen Hydridokomplexes rascher zu einem nichtklassischen Diwasserstoff-Komplex, der sich dann gegebenenfalls langsamer in einen klassischen Hydridokomplex umlagert, falls dieser thermodynamisch stabiler ist. Z. B. wird [Cp*FeHL] bei −80 °C zum Komplex $[Cp^*Fe(H_2)L]^+$ protoniert, der sich dann bei −40 °C in $[Cp^*FeH_2L]^+$ umlagert ($Cp^* = C_5Me_5$; $L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$).

Redox-Verhalten. Mit dem Übergang eines klassischen in einen nichtklassischen Komplex vermindert sich die Oxidationsstufe des Zentralmetalls eines Hydridokomplexes um 2 Einheiten, mit der Protonierung des Zentrums erhöht sie sich andererseits um 2 Einheiten, schematisch (z = Oxidationsstufe):

$$\overset{z}{M}H_n \rightleftharpoons \overset{z-2}{[M}H_{n-2}(H_2)]; \qquad \overset{z}{M}H_n + H^+ \rightleftharpoons \overset{z+2}{[M}H_{n+1}]^+.$$

Hiernach lassen sich klassische d^0-Komplexe, wie etwa $[WH_6(PR_3)_3]$, die sich ja nicht mehr weiter oxidieren lassen, nur unter gleichzeitiger Umwandlung in den nichtklassischen Zustand protonieren (da für die Stabilität eines H_2-Komplexes eine gewisse π-Rückkoordination notwendig ist, enthält das aus $[WH_6(PR_3)_3]$ zugängliche Monoprotonierungsprodukt wohl mindestens zwei side-on gebundene H_2-Gruppen). Man versteht auch, dass der Hydridokomplex $[IrH_6(PCy_3)_2]^+$ kein siebenwertiges Ir enthält (die höchste erreichbare Ir-Oxidationsstufe stellt +VI dar), sondern im Sinne der Formulierung $[Ir(H_2)_2H_2(PCy_3)_2]^+$ dreiwertiges Ir aufweist.

Andere σ-Komplexe. Analog H−H vermögen sich Moleküle H−X mit E−H-Gruppierungen (E z. B. N, P, C, Si, Ge, B) »side-on« an Metallzentren geeigneter Komplexfragmente unter Bildung von σ-Komplexen $M(HX)L_m$ zu addieren. Hierbei erfolgt wiederum eine »Aktivierung« der betreffenden Moleküle, d. h. eine Erhöhung der Acidität sowie Elektrophilie von HX. Auch führen starke π-Rückbindungen zum Bruch der HX-Bindungen, d. h. zum Übergang der nichtklassischen in klassische Komplexe $MXHL_m$ (bezüglich nichtklassischer Alkan- und Silankomplexe vgl. S. 2169).

1.2 Halogen- und Pseudohalogenverbindungen

1.2.1 Übergangsmetallhalogenide

Jedes Übergangsmetall bildet mindestens ein binäres Fluorid, Chlorid, Bromid und Iodid (vgl. nachfolgende Zusammenstellungen und die Tabellen 32.2–32.4). Charakteristika dieser, bei den einzelnen Nebengruppenelementen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend besprochenen Verbindungen sind u. a. ihr meist polymerer Bau, die Möglichkeit zu ihrer Depolymerisation durch Halogenid-Addition (Bildung von Halogenokomplexen) sowie die Tendenz ihrer Metallbestandteile zu gegenseitigen Wechselbeziehungen (Bildung von Metallclustern). Anders als der Diwasserstoff (vgl. S. 2070) bilden die Dihalogene aufgrund ihrer hohen Elektronegativität keine σ-Komplexe.

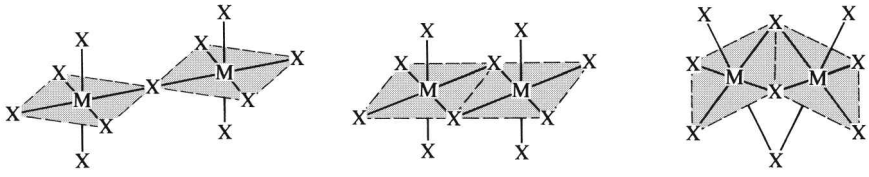


Abb. 32.6

Struktur- und Bindungsverhältnisse

Typisch für die Strukturen fast aller Fluoride und vieler Chloride, Bromide sowie Iodide MX_n ist eine oktaedrische Koordination der Metall-Kationen M^{n+} mit Halogenid-Anionen X^-.

Diese Anordnung wird bei den Halogeniden $MX_{<6}$ dadurch erreicht, dass einige oder alle X-Anionen gleichzeitig zwei oder mehreren M-Kationen angehören, dass also benachbarte MX_6-Oktaeder im Sinne von Abb. 32.6a, b oder c gemeinsame Ecken, Kanten oder Flächen aufweisen. Bei den Fluoriden tritt hierbei bevorzugt die Ecken-, ferner die Kanten-, nicht aber die Flächenverknüpfung, bei den Chloriden, Bromiden und Iodiden bevorzugt die Kanten-, ferner die Flächen-, nicht aber die Eckenverknüpfung auf. Auch tendieren die Fluoride mehr zur Ausbildung von Raumstrukturen mit hohen Ionenanteilen der MX-Bindungen, die schwereren Halogenide zur Ausbildung von Schicht- und Kettenstrukturen mit deutlichen MX-Kovalenzanteilen. In den überwiegenden Fällen bevorzugen die Halogenid-Anionen im Festkörper dichteste Packungen.

Strukturen mit anderer Koordination der Metallkationen haben im Falle der Fluoride[1] häufig Metallzähligkeiten > 6 und selten < 6, im Falle der übrigen Halogenide[2] häufig Metallzähligkeiten < 6 und selten > 6. Die Bildung solcher Strukturen ohne MX_6-Oktaeder beruht zum Teil auf dem gegebenen großen bzw. kleinen Ionenradienverhältnis r_M/r_X (schwerere frühe Übergangsmetalle Y, La, Zr, Hf bzw. leichtere späte Übergangsmetalle Cu, Zn), zum Teil auf einem speziellen Koordinationsverhalten der Metallzentren (schwerere späte Übergangsmetalle mit der Neigung zur Bildung quadratisch-planarer (Pd^{II}, Pt^{II}, Au^{III}) oder digonaler Koordination (Au^{I}, Hg^{II})).

Ein strukturbestimmender Faktor ist darüber hinaus für viele Übergangsmetallchloride, -bromide und -iodide die Neigung ihrer Metallkonstituenten zur Bildung von Metallclustern[3], wodurch die Metallkationen meist ungewöhnliche Koordinationszahlen erlangen (Fluoride enthalten – abgesehen von Ag_2F und Hg_2F_2 – keine Metallcluster). Auch hat die Metallclusterbildung vielfach von der Ganzzähligkeit abweichende Oxidationsstufen der Metallatome zur Folge (unterschiedliche Metallwertigkeiten treten, wenn man von PdF_3 und PtX_3 absieht, in ein und demselben Halogenid normalerweise nicht auf).

---

[1] Fluoride ohne MF_6-Oktaeder: Die Fluoride AcF_3, LaF_3 sowie YF_3 bilden Raumstrukturen mit den Metallzähligkeiten elf (Ac, La) sowie neun (Y), ZrF_4, HfF_4, CdF_2 und HgF_2 solche der Metallzähligkeiten acht (eckenverknüpfte MF_8-Antiwürfel (Zr, Hf; analog M = Ce, Pr, Tb, Th—Bk), kantenverknüpfte MF_8-Würfel (Cd, Hg) = »CaF_2-Struktur«). ReF_7 und OsF_7 sind monomer und pentagonal-bipyramidal (KZ = 7). AuF_3 besitzt Kettenspiralstruktur mit KZ_M = vier.

[2] Chloride, Bromide, Iodide ohne MX_6-Oktaeder: AuX: digonal (KZ = 2; Zick-Zack-Ketten); HgX_2: digonal (KZ = 2; Monomere), TiX_4, VX_4: tetraedrisch (KZ = 4; Monomere); CuX, AgI: tetraedrisch (KZ = 4; »ZnS-Struktur«); ZnX_2: tetraedrisch (KZ = 4; Raumstruktur); PdX_2, PtX_2: quadratisch-planar (KZ = 4; Ketten sowie Hexamere); AuX_3: quadratisch-planar (KZ = 4; Dimere); LaX_3: zweifach- bzw. dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch (KZ = 9, 8; Raumstruktur).

[3] Metallclusterhaltige Halogenide. M_x-Cluster: $ScX_{<2}/YX_{<2}/LaX_{<2}$ (X = Cl, Br; S. 1790), ZrX/HfX (X = Cl, Br, I; S. 1814), Ag_2F (S. 1716). – M_6-Cluster: ZrX_2 (X = Cl, Br, I; HfX_2 möglicherweise analog gebaut; S. 1814), $NbX_{2.33/2.50}$ (X = Cl, Br; S. 1837), $TaX_{2.33/2.50}$ (X = Cl, Br, I; S. 1837), WCl_3 (S. 1873), $NbI_{1.81}$ (S. 1837), MoX_2 (X = Cl, Br, I; S. 1874), WX_2 (X = Cl, Br, I; S. 1873), Br_3 (S. 1873). – M_3-Cluster: ReX_3 (X = Cl, Br, I; S. 1873). – M_2-Cluster: Hg_2X_2 (X = F, Cl, Br, I; S. 1922), MX_4 (M = Nb, Ta, Mo, W, Re; X = Cl, Br, I; S. 1836, 1872, 1922), MoX_3 (X = Cl, Br; S. 1873), RuX_3 (X = Cl, Br, I; S. 1975). (Vgl. hierzu auch S. 2080).

Heptahalogenide MX_7. Als einzige Nebengruppenelemente bilden Rhenium und Osmium Heptahalogenide (Octahalogenide sind unbekannt):

MX_7: ReF_7, OsF_7.

Ihnen kommt wie dem Hauptgruppenfluorid IF_7 pentagonal-bipyramidale Struktur zu, die auch in fester Phase (Molekülgitter) erhalten bleibt.

Hexahalogenide MX_6. Folgende Verbindungsbeispiele für Hexahalogenide konnten verifiziert werden:

MX_6:	M = Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pt
Beispiele:	MF_6, MCl_6, WBr_6	MF_6, MCl_6	MF_6	MF_6	PtF_6

Sie bilden auch in fester Phase wie SF_6, SeF_6, TeF_6, PoF_6 ein Molekülgitter mit oktaedrischen MX_6-Inseln.

Pentahalogenide MX_5 enthalten in fester Phase stets MX_6-Oktaeder, die für X = F über jeweils zwei gemeinsame Ecken zu Ringen (Abb. 32.7d, e) oder Ketten (Abb. 32.7g), für X = Cl, Br, I über jeweils zwei gemeinsame Kanten zu Dimeren (Abb. 32.6b) verknüpft sind. Die Ringe bestehen stets aus vier MF_5-Molekülen mit MFM-Winkeln von 180° (Abb. 32.7d) (Folge der kubisch dichtesten Fluorid-Packung) bzw. um 140 °C (Abb. 32.7e) (Folge der hexagonal-dichtesten Fluorid-Packung); in den Ketten liegt immer eine *cis*-Oktaederverknüpfung (Abb. 32.7g) mit MFM-Winkeln um 150° vor (T bzw. T = Tetramere (Abb. 32.7d bzw. e); K = Ketten (Abb. 32.7g); D = Dimere.

MF_5:	M = V/Cr	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pt/Au
Beispiele:	MF_5(K)	MF_5(T) MX_5(D)	MF_5(T) MCl_5, MBr_5(D)	MF_5(K) $ReCl_5$, $ReBr_5$(D)	MF_5(T) $OsCl_5$(D)	MF_5(T) –	MF_5(T) –

Ketten aus *cis*- oder *trans*-verknüpften MF_6-Oktaedern (Abb. 32.7f oder h) mit MFM-Winkeln von 180° werden bei neutralen Übergangsmetallfluoriden nicht aufgefunden (die Struktur in Abb. 32.7h liegt den Spezies BiF_5, α-UF_5 sowie CrF_5^{2-} zugrunde).

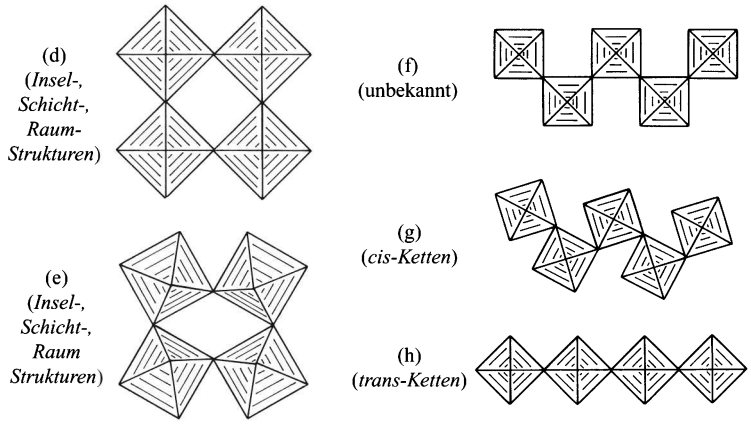


Abb. 32.7

Tab. 32.2 MX_4-Strukturen[a,b]

MX_4	Ti	V	Cr	Mn	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir	Pd/Pt
F	[c]	*S*	[c]	R	[d]	S/–	S/R	?/R	S/R	R/R	R/R
Cl	I	I	I	–	*K/K*	K/K	K/K[e]	*K*/K[e]	?/K	–	–/*K*
Br	I	I	I	–	*K/K*	K/K	K/K	?/?	–/?	–	–/*K*
I	I	I	I	–	[f]	K/K	?/?	–/?	–	–	–/*K*

a I = tetraedrische MX_4-Inseln, K,*K* = lineare bzw. Zick-Zack-Ketten (Abb. 32.8i bzw. k); S,*S* = planare bzw. gewellte Schichten (Abb. 32.7d bzw. e); R = IrF_4-Raumstruktur; ? = Struktur unsicher.
b Von Fe, Co, Ni, ist bisher nur NiF_4 mit unbekannter Struktur gewonnen worden.
c Über *trans*-ständige gemeinsame F-Atome zu Röhren verbundene Ringe aus drei *cis*-eckenverknüpften TiF_6-Oktedern (TiF_4), aus vier *cis*-eckenverknüpften CrF_6-Oktaedern (β-CrF_4) bzw. aus zwei kantenverknüpften CrF_6-Oktaedern (α-CrF_4)
d Dreidimensional eckenverknüpfte MF_8-Dodekaeder (α-ZrF_4) bzw. MF_8-Antiwürfel (β-ZrF_4, HfF_4).
e α-$MoCl_4$ und α-$ReCl_4$; β-$MoCl_4$: cyclische Hexamere ohne MoMo-Bindungen; β-$ReCl_4$ flächenverknüpfte Dimere mit ReRe-Bindungen, welche über gemeinsame Ecken zu Ketten verknüpft sind.
f In ZrI_4 und HfI_4 liegen die Verknüpfungspartner (Abb. 32.8i und k) zugleich vor.

Tetrahalogenide MX_4. Bei den Tetrafluoriden MF_4 führt die Eckenverknüpfung der MF_6-Oktaeder mit jeweils vier MF_6-Oktaedern unter Verbleib von zwei unverbrückten F-Atomen in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zu zweidimensionalen planaren oder leicht gewellten Schichten (Abb. 32.7d, e) im ersten Falle (VF_4, NbF_4, RuF_4) bzw. zu dreidimensionalen Raumstrukturen im zweiten Falle (»IrF_4-Struktur«; auch MnF_4, ReF_4, OsF_4, RhF_4, PdF_4, PtF_4). Abweichend hiervon sind in TiF_4 nicht vier TiF_6-Oktaeder im Sinne von Abb. 32.7d unter Ausbildung von Ti_4F_4-Ringen, sondern nur drei TiF_6-Oktaeder unter Ausbildung von Ti_3F_3-Ringen über gemeinsame *cis*-ständige F-Atome verknüpft, wobei die Ringe ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome zu eindimensionalen Röhren verbunden sind. β-CrF_4 bildet zwar Ringe (Abb. 32.7d) aus vier CrF_6-Oktaedern, diese bilden aber ebenfalls Röhren mit gemeinsamen *trans*-ständigen F-Atomen. In α-CrF_4 liegen Paare kantenverknüpfter CrF_6-Oktaeder vor, welche über *trans*-ständige gemeinsame F-Atome zu Bändern verknüpft sind (die bei MF_4 ungewöhnliche Kantenverknüpfung führt dazu, dass Cr^{4+} deutlich aus dem Zentrum des jeweiligen Oktaeders ausgelenkt ist). Schließlich enthalten Tetrafluoride MF_4 mit voluminösen M^{4+}-Zentren keine MF_6-Oktaeder sondern MF_8-Dodekaeder (α-ZrF_4) bzw. -Antiwürfel (β-ZrF_4), die über gemeinsame Ecken zu einer dreidimensionalen Raumstruktur verknüpft sind (analog β-ZrF_4 ist auch HfF_4, CeF_4, PrF_4, TbF_4, (Th−Bk)F_4 gebaut). Bei den Tetrachloriden, -bromiden und -iodiden MX_4 (X = Cl, Br, I) führt die Kantenverknüpfung der MX_6-Oktaeder mit zwei MX_6-Oktaedern unter Verbleib von zwei unverbrückten X-Atomen in *trans*- bzw. *cis*-Stellung zu linearen Ketten (Abb. 32.8i) im ersten Falle bzw. zu Zick-Zack-Ketten (Abb. 32.8k) im zweiten Falle. Die Tetrachloride, -bromide-, -iodide mit *trans*-kantenverknüpften MX_6-Oktaedern weisen zum Teil (NbX_4, TcX_4, MoX_4, WX_4, ReX_4) Dimetallcluster auf (abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen). Tab. 32.2 fasst die aufgefunden MX_4-Strukturen zusammen.

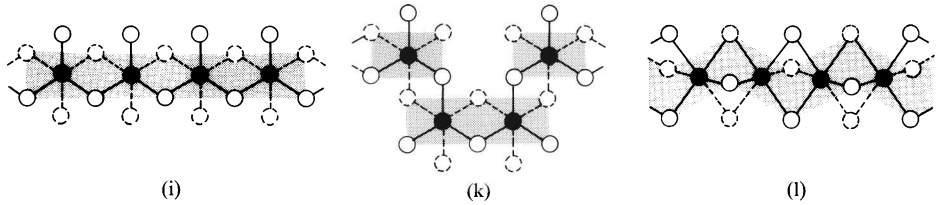


Abb. 32.8

Tab. 32.3 MX_3-Strukturen[a,b]

MX_3	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Y/La	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Rh/Ir
F	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	*R*	[4]	*R*/–	*R*	*R*/–	–	*R*/–	R′
Cl	S	*S*[c]	*S*	S	?	*S*	–	*S*/[5]	K	*S*	*S*[6]	–/[6]	S[c]	S
Br	*S*	*S*	*S*	*S*	–	*S*	–	*S*/[5]	K	*S*	*K*[6]	–/[6]	K	S
I	*S*	*S*	*S*	*S*	–	*S*	–	*S*/[5]	K	*S*/–	*K*/?	–/[6]	K	S

a R, *R*, *R*′ = ReO_3-, VF_3-, IrF_3-Raumstruktur; S, *S* = $CrCl_3$-, BiI_3-Schichtstruktur, K = ZrI_3-Kettenstruktur (Abb. 32.8l); ? = Struktur unsicher.

b Die NiF_3-Struktur ist unbekannt. PdF_3: IrF_3-Struktur mit Pd^{2+} und Pd^{4+} abwechselnd in oktaedrischen Lücken. Auch $PtCl_3$, $PtBr_3$ und PtI_3 enthalten zwei und vierwertige Metalle. AuF_3: vgl. Anm.[1]

c α-Form; β-Form besitzt die ZrI_3-Struktur (Abb. 32.8l).

Trihalogenide MX_3. In den Trihalogeniden liefert die Eckenverknüpfung von MF6 -Oktaedern mit jeweils sechs MF_6-Oktaedern für MFM-Winkel von 180° bzw. um 150° bzw. von 132° die kubische »ReO_3-Raumstruktur« (Abb. 32.7d) bzw. eine verzerrte »ReO_3-Struktur« = »VF3 -Raumstruktur« (Abb. 32.7e) bzw. die hexagonale »RhF_3-Raumstruktur« (vgl. S. 1828, 1926, 2010), während die Kantenverknüpfung von MX_6-Oktaedern (X = Cl, Br, I) mit drei MX_6-Oktaedern zur kubischen »$CrCl_3$-« sowie hexagonalen »BiI_3-Schichtstruktur« (Abb. 32.9m) und die Flächenverknüpfung von MX_6-Oktaedern mit zwei MX_6-Oktaedern zur »ZrI_3-Kettenstruktur« (Abb. 32.8l) führt (Tab. 32.3).

Die Trihalogenide mit flächenverknüpften MX_6-Oktaedern (Abb. 32.8l) weisen zum Teil (MoX_3, RuX_3) Metallcluster aus zwei M-Atomen auf (abwechselnd kurze und lange MM-Bindungen). M_2- und M_3-Cluster liegen auch den nichtstöchiometrischen Halogeniden NbX_3 und TaX_3 ($MX_{2.67-4.00}$) zugrunde, während die Halogenide WX_3 bzw. ReX_3 Baueinheiten des Typs (Abb. 32.10o, p, r) enthalten[3] (vgl. S. 1837, 1874).

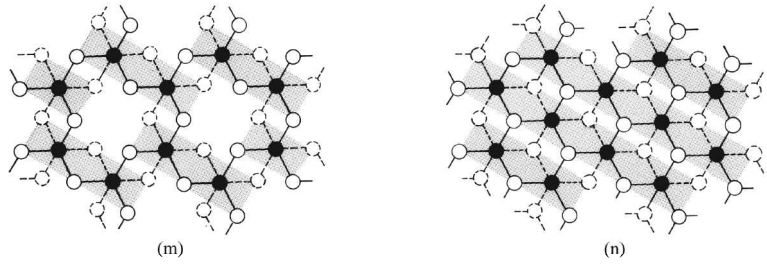


Abb. 32.9

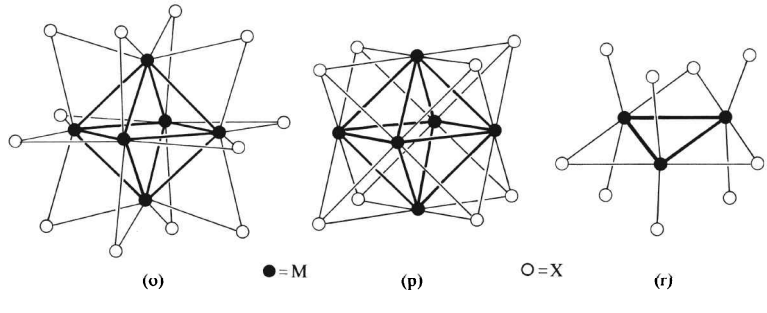


Abb. 32.10

Tab. 32.4 MX_2-Strukturen[a,b]

MX_2	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Pd/Pt	Ag/Au	Cd/Hg
F	–	R	R	R	R	R	R	R	R	?/–	–	–	R/–	R/–	[4]
Cl	*S*	*S*	R	S	S	S	S	S	[8]	6	6	6	6	–	S/[5]
Br	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	[8]	6	6	6	6	–	*S*/[5]
I	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	*S*	–	[8]	S	6	6	6	–	*S*/[5]

a R = Rutil-Raumstruktur; S, *S* = $CdCl_2^-$, CdI_2-Schichtstruktur; ? = Struktur unsicher
b Jahn-Teller-Verzerrungen im Falle der Cr-, Cu- und Ag-Verbindungen.

Dihalogenide MX_2. Unter den Dihalogeniden mit oktaedrisch koordinierten Metallatomen nehmen die Difluoride MF_2 die »Rutil-Raumstruktur« ein (MF_6-Oktaeder sind hierbei über sechs Ecken und zwei Kanten mit sechs MF_6-Oktaedern verknüpft, vgl. S. 134), die Dihalogenide MX_2 (X = Cl, Br, I) die kubische »$CdCl_2$-« bzw. hexagonale »CdI_2-Schichtstruktur« mit Baueinheiten des Typs (Abb. 32.9n), wobei im Falle von CrX_2, CuX_2 und AgF_2 Strukturverzerrungen aufgrund des wirksamen Jahn-Teller-Effekts (S. 1612) beobachtet werden (vgl. Tab. 32.4). Die schweren Dihalogenide der schweren Metalle der 4.–10. Gruppe des Periodensystems enthalten Metallcluster, welche in der Regel aus M_6-Baueinheiten bestehen[3].

Monohalogenide MX. Von den bisher bekannt gewordenen Monohalogeniden (vgl. Tab. 32.5) enthalten die Verbindugen von Sc, Y, La, Zr, Hf und Hg Metallcluster, während von den verbleibenden Münzmetallhalogeniden nur AgF, AgCl und AgBr (»NaCl-Struktur«) MX_6-Oktaeder aufweisen (vgl. Anm. [2,3]).

Tab. 32.5

MX:	M = Sc/Y/La	Zr/Hf	Cu, Ag, Au	Hg
Beispiele:	$MCl_{<2}$, $MBr_{<2}$	MCl, MBr, ZrI	AgF, MCl, MBr, MI	Hg_2X_2

Darstellung und Eigenschaften

Wie an früherer Stelle bereits besprochen wurde (vgl. Kapitel XXII–XXXI), erfolgt die Gewinnung der Übergangsmetallhalogenide MX_n durch »Halogenierung« der Metalle M (Erhöhung der Metalloxidationsstufe), durch »Halogenidierung« von Metallverbindungen MY_n (Erhalt der Metalloxidationsstufe) bzw. durch »Dehalogenierung« von Metallhalogeniden MX_{n+m} (Erniedrigung der Metalloxidationsstufe); schematisch:

$$M \xrightarrow[\text{Halogenierung}]{+\frac{n}{2}X_2} MX_n; \quad MY_n \xrightarrow[\text{Halogenidierung}]{+nX^-;\ -nY^-} MX_n; \quad MX_{n+m} \xrightarrow[\text{Dehalogenierung}]{-\frac{m}{2}X_2} MX_n.$$

Wie des Weiteren besprochen wurde (vgl. Eigenschaften), »thermolysieren« die Metallhalogenide vielfach unter Halogeneliminierung oder Verbindungsdisproportionierung. Auch wirken niedrigere bzw. höhere Metallhalogenide häufig als »Redoxmittel« (Reduktionsmittel bzw. Oxidationsmittel) und schließlich stellen die Halogenide meist »Lewis-Säuren«, dar, welche neutrale oder anionische Donatoren zu addieren vermögen (z. B. Bildung von Halogenokomplexen).

Nachfolgend sei auf die Darstellung der Halogenide sowie auf Bildung und Strukturen der Halogenkomplexe etwas näher eingegangen.

Halogenierungen von Übergangsmetallen mit Halogenen X_2 oder Halogenierungsmitteln wie HX, XeF_2, ClF_3, BrF_3, CoF_3, BiF_5 usw. spielen für die Gewinnung von MX_n eine große Rolle. Häufig erhält man mit den elementaren Halogenen (schärfere Halogenierungsmittel) höhere, mit den Halogenwasserstoffen (mildere Halogenierungsmittel) niedrigere Halogenide, z. B.

$$Cr + 1\frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow{600\,^\circ C} CrCl_3; \quad Cr + 2\,HCl \xrightarrow{600\,^\circ C} CrCl_2 + H_2.$$

Setzt man die Übergangsmetalle mit Fluor bei 400–600 °C um, so resultieren folgende Übergangsmetallfluoride:

ScF_3	TiF_4	VF_5	$CrF_{4/5}$	$MnF_{3/4}$	FeF_3	CoF_3	NiF_2	CuF_2	ZnF_2
YF_3	ZrF_4	NbF_5	MoF_6	TcF_6	$RuF_{5/6}$	$RhF_{5/6}$	$PdF_{3/4}$	AgF_2	CdF_2
LaF_3	HfF_4	TaF_5	WF_6	ReF_7	OsF_6	IrF_6	$PtF_{5/6}$	AuF_3	HgF_2

Der hierdurch erreichbare Fluorierungsgrad veranschaulicht den bekannten Sachverhalt, dass die Bindungsbereitschaft der d-Elektronen innerhalb der Nebenperioden in Richtung höherer Gruppen und innerhalb der Gruppen in Richtung niedrigerer Perioden abnimmt.

Die niedrigeren Halogenide lassen sich vielfach auch in Wasser bereiten (z. B. $Fe + 2\,HCl(aq) \longrightarrow [Fe(H_2O)_6]Cl_2 + H_2$; $Cr + 2\,HCl(aq) \longrightarrow [Cr(H_2O)_6]Cl_2 + H_2$). Doch müssen sie – da sie dann meist als Hydrate anfallen – thermisch oder chemisch (z. B. mit $SOCl_2$) entwässert werden, falls man »reine« Halogenide benötigt. Ferner halogeniert man in einigen Fällen die betreffenden Metalloxide (Oxidation des enthaltenen O^{2-} zu O_2), wobei man zur Unterstützung der Bildung der Chloride und insbesondere der Bromide Kohlenstoff zur O_2-Bindung verwendet (»Carbochlorierung«, »Carbobromierung«; z. B. $TiO_2 + 2\,Cl_2 + C$ (1200 °C) $\longrightarrow TiCl_4 + CO_2$; $2\,Ta_2O_5 + 10\,Br_2 + 5\,C$ (500 °C) $\longrightarrow 4\,TaBr_5 + 5\,CO_2$). Zur Darstellung höchster Halogenide setzt man in der Regel die Übergangsmetalle in der Hitze mit Halogenen unter Druck um.

Halogenidierungen lassen sich wie Halogenierungen im »Trockenen« oder im »Nassen« durchführen. Man setzt hierzu Oxide sowie Halogenide mit gasförmigen Halogenwasserstoffen bzw. mit Elementhalogeniden in der Hitze um oder Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate mit wässrigen Halogenwasserstoffsäuren, z. B.:

$$3\,TaCl_5 + 5\,AlI_3 \xrightarrow{400\,°C} 3\,TaI_5 + 5\,AlCl_3; \quad AgNO_3(aq) + HCl(aq) \longrightarrow AgCl + HNO_3.$$

Dehalogenierungen von MX_n werden vielfach mit den betreffenden Metallen M oder mit deren Carbonylen durchgeführt, es lassen sich aber auch andere Reduktionsmittel wie Fremdmetalle sowie Wasserstoff oder ganz einfach die Wärme einsetzen, z. B.:

$$2\,IrF_6 + Ir \xrightarrow{170\,°C} 3\,IrF_4; \qquad MoI_3 \xrightarrow{100\,°C} MoI_2 + \tfrac{1}{2}\,I_2;$$

$$3\,WBr_5 + 2\,Al \xrightarrow{450\text{–}250\,°C} 3\,WBr_3 + 2\,AlBr_3; \qquad AuCl_3 \xrightarrow{160\,°C} AuCl + Cl_2.$$

Halogenokomplexe. (vgl. hierzu auch S. 499) Durch Addition von Halogenid lassen sich die polymeren Übergangsmetallhalogenide mehr oder minder weitgehend depolymerisieren. Die Strukturen der resultierenden metallclusterfreien Halogenokomplexe entsprechen – hinsichtlich ihrer Konstitution (aber nicht Konfiguration) – vielfach den neutralen Halogeniden mit gleicher Anzahl von Halogenatomen. So weisen die von MX_5, MX_4 bzw. MX_3 durch Addition von 1, 2 bzw. 3 X^- hervorgehenden Komplexe MX_6^{n-} oktaedrische Struktur auf. Die als direkte Vorstufen der vollständigen Depolymerisation von MX_n mit X^--Anionen auftretenden zweikernigen Komplexe (Dimere) bestehen dann für X = F erwartungsgemäß aus zwei eckenverknüpften MF_6-Oktaedern (z. B. $Nb_2F_{11}^-$) bzw. für X = Cl, Br, I aus zwei kanten- oder flächenverknüpften MX_6-Oktaedern (z. B. $Ti_2Cl_{10}^{2-}$, $Cr_2Cl_9^{3-}$, $Mo_2Br_9^{3-}$). Es lassen sich vielfach auch höherkernige Vorstufen der vollständigen Depolymerisation mit X^- gewinnen. So besitzen etwa die aus CrF_3 bzw. NiF_2 bzw. $NiCl_2$ hervorgehenden Komplexe CrF_5^{2-} Kettenstruktur (*cis*-Verknüpfung (Abb. 32.7g) der CrF_6-Oktaeder in Rb_2CrF_5, *trans*-Verknüpfung (Abb. 32.7h) in $CaCrF_5$) bzw. NiF_4^- Schichtstruktur (Verknüpfung (Abb. 32.7d) der NiF_6-Oktaeder in K_2NiF_4) bzw. $NiCl_3^-$ Kettenstruktur (Verknüpfung (Abb. 32.8l) der $NiCl_6$-Oktaeder in $CsNiCl_3$)[4].

[4] Ersichtlicherweise enthalten die Oktaederschichten (Abb. 32.9m und n) (= Ausschnitte aus dichtesten Halogenid-Packungen) die Strukturelemente der Oktaederinseln, der kantenverbrückten Oktaederdimeren (Abb. 32.6b) sowie der *trans*- bzw. *gauche*-kantenverknüpften Oktaederketten (Abb. 32.8i bzw. k) und die Oktaederketten (Abb. 32.8l) (= Ausschnitte aus hexagonal dichtesten Halogenid-Packungen) die flächenverknüpften Oktaederdimeren (Abb. 32.6c).

Allerdings können die Halogenokomplexe auch Strukturen aufweisen, die von denen der neutralen Halogenide konstitutionell abweichen. So erfolgt etwa die Verknüpfung der CrF_4^--Anionen in $CsCrF_4$ unter Ausbildung eines polymeren Anions, in welchem drei (und nicht vier) CrF_6-Oktaeder über *cis*-ständige F-Atome zu Ringen verknüpft sind, welche ihrerseits über gemeinsame *trans*-ständige F-Atome kettenförmige Stapel bilden. Des Weiteren leitet sich die Struktur des Anions in $RbCdCl_3$ nicht von der Schichtstruktur (Abb. 32.9m), sondern von der Kettenstruktur (Abb. 32.8i) ab (Kantenverknüpfung zweier Ketten aus Abb. 32.8i zu einem Band). Ferner baut sich $Fe_2F_9^{3-}$ aus zwei FeF_6-Oktaedern mit – bei neutralen Fluoriden unbekannter – Flächenverknüpfung auf. Ferner konnten in einigen Fällen höhere Halogenide, die in neutraler Form mehr oder weniger unbeständig sind, durch Bildung von Halogenokomplexen MX_6^{n-} stabilisiert werden (z. B. $RhCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, NiF_6^{2-}, PdF_6^-, CuF_6^{2-}, AgF_6^{2-}). Schließlich existieren auch Halogenidokomplexe, in welchem die Koordinationszahlen der Zentralelemente > 6 sind, z. B.: $(Zr,Hf)F_7^{3-}$ (pentagonal-bipyramidal), $(Mo,W)F_7^-$ (überkappt-oktaedrisch), $(Nb,Ta)F_7^{2-}$ (überkappt-prismatisch).

Auch die metallclusterhaltigen Halogenide lassen sich depolymerisieren, und zwar vielfach unter Erhalt der Metall-Metall-Wechselbeziehungen (z. B. Bildung von $Mo_2X_8^{4-}$, $W_2X_8^{4-}$, $Tc_2X_8^{4-}$, $Re_2X_8^{2-}$, $Os_2X_8^{2-}$ mit X = Cl, Br, I; Stabilisierung von nicht zugänglichem ReF_3 in Form von $Re_2F_8^{2-}$ mit MM-Bindung möglich). Metallcluster-Halogenide und -Halogenokomplexe weisen hierbei häufig einen kleineren Paramagnetismus auf, als er sich aufgrund der d-Elektronenzahl des Metalls (high-spin-Zustand) berechnen würde, da die »direkte Wechselwirkung« der M-Atome (Ausbildung von MM-Bindungen) eine Elektronenspinpaarung bewirkt (s. unten). Auch im Falle der metallclusterfreien Halogenide (insbesondere Fluoride) beobachtet man gelegentlich aufgrund einer »indirekten Wechselwirkung« der M-Atome über verbrückende Halogenid-Ionen als Vermittler zu kleinen Paramagnetismus (»Super-Austausch«; vgl. S. 1668, 1984).

1.2.2 Metallcluster-Komplexe vom Halogenid-Typ

Wie aus dem vorstehenden Unterabschnitt hervorgeht, enthalten die Halogenide MX_n sowie Halogenokomplexe MX_{n+m}^{m-} (X = Chlor, Brom, Iod; selten Fluor) folgender Übergangsmetalle Metallcluster:

	Sc/Y/La	Zr/Hf	Nb/Ta	Mo/W	Tc/Re	Ru/Os	Pd/Pt	Hg
Oxidationsstufen:	+I bis +II	+I bis +III	+1.8 bis +IV	+II bis +IV	+III bis +IV	+III	(+II)	+I

In entsprechender Weise bilden viele Derivate dieser und anderer Halogenverbindungen (X z. B. OR, OAc, SR, NR_2 anstelle der Halogene; jeweils π-Donatorcharakter) derartige Metallcluster vom Halogenid-Typ (vgl. S. 1559). Eine weitere große Gruppe von metallclusterhaltigen Verbindungen, die Metallcluster vom Carbonyl-Typ (S. 1559), enthalten Metallatome in Oxidationsstufen kleiner +I (häufig um null) sowie Liganden, die wie CO, CNR, PR_3, Cp^- (jeweils π-Akzeptorcharakter) in der spektroskopischen Reihe auf der Seite der sehr starken Liganden stehen.

Strukturverhältnisse. Die Metallzentren M_p^{n+} der hier zu behandelnden Metallcluster vom Halogenid-Typ bestehen häufig aus zwei – gegebenenfalls auch unterschiedlichen[5] – Metallatomen ($p = 2$), die durch eine Ein-, Zwei-, Drei- oder Vierfachbindung (es treten auch halbzahlige Bindungsordnungen auf) miteinander verknüpft sind (vgl. Tab. 32.6, Abb. 32.11). Außer von benachbarten M-Atomen werden die Metallatome der Dimetallcluster zusätzlich von Liganden koordiniert, die gemäß Abb. 32.11a die Ecken einer quadratischen Pyramide oder eines Quadrats (ohne L) bzw. gemäß Abb. 32.11b die Ecken eines Dreiecks bzw. gemäß Abb. 32.11c und d die

[5] Mit $[(tpp)Mo{\equiv}Re(oep)]^+PF_6^-$ wurde erstmals ein Komplex mit einem Cluster aus zwei unterschiedlichen Metallatomen aufgefunden (tpp = Tetraphenylporphyrin; oep = Octaethylporphyrin).

Tab. 32.6 Beispiele für Dimetallclusterkomplexe vom Halogenid-Typ mit M_2^{4+}- und M_2^{6+}-Zentren (die Komplexe enthalten meist zwei zusätzliche Liganden; vgl. auch Anm. 8)[a]

	V	Cr	Mo, W[b]	Tc, Re[c]	Ru, Os[d]	Rh
M_2^{4+}	$[V_2(form)_4]$	$[Cr_2(OAc)_4]$	$[M_2Cl_8]^{4-}$	$[M_2Cl_6]^{2-}$	$[Ru_2(OAc)_4]$	$[Rh_2(OAc)_4]$
(BO, EZ)	(3, 6 e)	(4, 8 e)	(4, 8 e)	(3, 10 e)	(2, 12 e)	(1, 14 e)
M_2^{6+}	–	–	$[M_2(OR)_6]$	$[M_2Cl_8]^{2-}$	$[Os_2Cl_8]^{2-}$	$[Rh_2(form)_4]^{2+}$
(BO, EZ)			(3, 6 e)	(4, 8 e)	(3, 10 e)	(2, 12 e)

a form$^-$ = RN⩶CH⩶NR$^-$; AcO$^-$ = RCOO$^-$; BO = Bindungsordnung; EZ = Elektronenzahl
b Auch $[M_2(OAc)_4]$ (BO = 4), $[M_2(NR_2)_6]$ (BO = 3).
c Statt $[Re_2Cl_6]^{2-}$ bisher nur $[Re_2Cl_4(PR_3)_2]$ (BO = 3).
d Auch $[Os_2(OAc)_4]^{2+}$ (BO = 3).

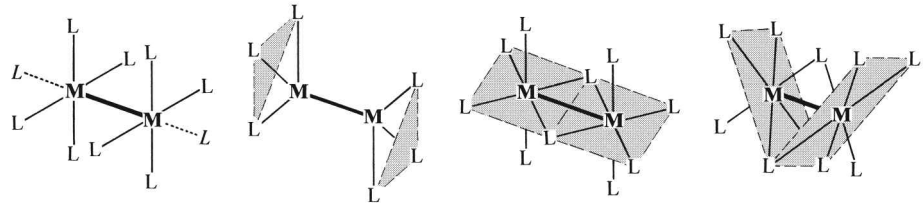


Abb. 32.11

Ecken eines Oktaeders besetzen, wobei die Liganden in Abb. 32.11a und b sowohl gestaffelt als auch ekliptisch konformiert vorkommen und ferner in Abb. 32.11a–d sowohl ein- als auch mehrzähnig sein können. Mehr als zwei Metallatome sind in Metallclustern vom Halogenid-Typ meist durch Einfachbindungen verknüpft. Es treten bevorzugt M_3-, M_6- und M_x-Cluster mit trigonal-planarem, oktaedrischem und ketten- bzw. schichtförmigem Bau auf. Bezüglich der Zentren der Metallcluster vom Carbonyl-Typ, die variabler hinsichtlich ihrer Größe und Strukturen sind, vgl. S. 2108.

Während Metallcluster vom Carbonyl-Typ in der Regel die 18-Elektronen-Abzählregel befolgen, trifft Entsprechendes nicht für die Metallcluster vom Halogenid-Typ zu (vgl. hierzu S. 1620). So kommen zwar den Cr^{2+}-Ionen wie $[Cr(OAc)_2]_2$ mit einer Cr≡Cr-Vierfachbindung nun $4(Cr^{2+}) + 4 \times 2(OAc^-) + 4$(Elektronen vom benachbarten Cr^{2+}) = 16 Elektronen zu. $[Cr_2(OAc)_4]$ addiert aber leicht zwei zusätzliche Liganden. Auch weist etwa der Nb_6-Cluster im Komplex $[Nb_6Cl_{18}]^{4-}$ statt der geforderten $6 \times 18 - 12 \times 2$ (NbNb-Bindungen) = 84 Elektronen nur 6×5(Nb) +18(Cl) +4(e^-) = 52 Elektronen auf.

Bindungsverhältnisse in Dimetallclustern vom Halogenid-Typ. Während man zur Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse einfacher Metallcluster vom Carbonyl-Typ M_pL_m (L = CO, PR_3, Cp^- usw.; Ladungen nicht berücksichtigt) meist von Fragmenten ML_r ausgeht, um diese dann – nach den Verknüpfungsregeln isolobaler Fragmente der Hauptgruppenelemente – zum Cluster zusammenzufügen (S. 2112), beschreitet man zur Deutung der Bindungsverhältnisse einfacher Metallcluster vom Halogenid-Typ M_pL_m (L = Cl, Br, OAc, NR_2 usw.; Ladungen nicht berücksichtigt) den umgekehrten Weg und baut die Komplexe aus den Metallzentren M_p^{m+}, deren Bindungsbeziehungen über eine MO-Betrachtung erklärt werden, und den vorliegenden *m* Liganden L auf. Nachfolgend seien Dimetallcluster vom Halogenid-Typ eingehender behandelt:

Da Atome der Nebengruppenelemente neben s- und p- auch d-Orbitale in der Valenzschale aufweisen, muss im Falle zweiatomiger Übergangsmetalle, die sich u. a. durch Verdampfen der betreffenden Elemente bei hohen Temperaturen gewinnen lassen, auch die Möglichkeit zur

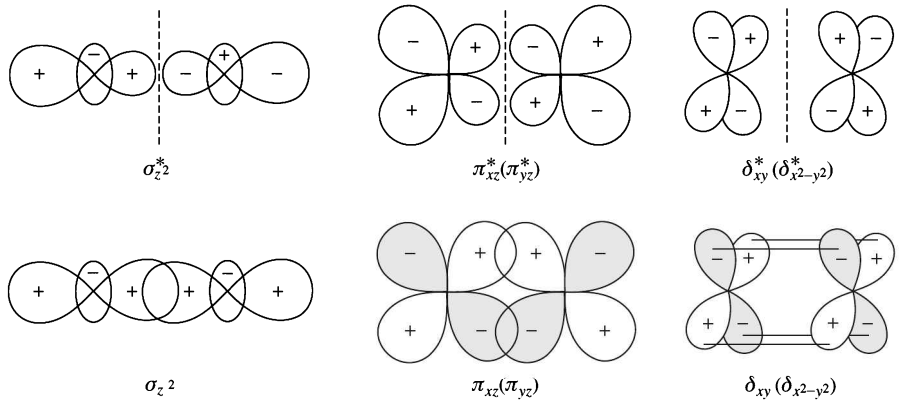


Abb. 32.12 Bindende und energiereichere antibindende σ_{z2}-, π_{xz}-, π_{yz}-, δ_{xy}- und δ_{x2-y2}- Molekülorbitale zweiatomiger Übergangsmetalle (die z-Achse verläuft jeweils parallel, die x- bzw. y-Achse senkrecht zur Bindungsachse; die gestrichelte Linie stellt eine senkrecht zur Bindungsachse orientierte Knotenebene dar).

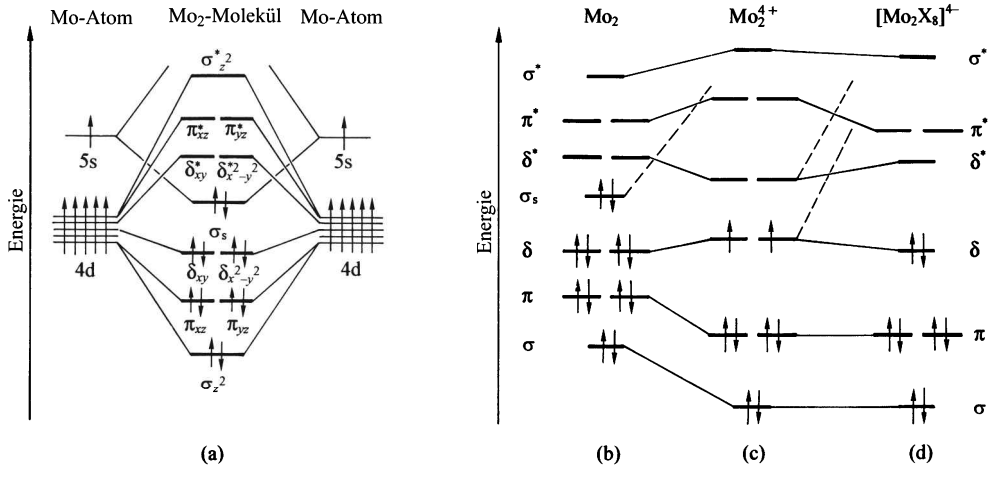


Abb. 32.13 Energieniveaus (a) der Bildung der σ-, π- und δ-Molekülorbitale des Mo_2-Moleküls aus den d-AOs von Mo-Atomen und (b), (c), (d) der $[Mo_2X_8]^{4-}$-Komplexe aus Mo_2-Molekülen über Mo_2^{4+}-Kationen (schematisch und nicht maßstabgerecht).

positiven und negativen Überlappung von d- mit d-Orbitalen berücksichtigt werden. Die betreffenden Interferenzen führen im Prinzip wieder zu ähnlichen Ergebnissen, wie die auf S. 380 und S. 384 besprochenen Wechselwirkungen von s- mit s- sowie p- mit p-Atomorbitalen. Dementsprechend kombinieren etwa d_{z^2}- mit d_{z^2}-Atomorbital zu bindenden und antibindenden σ_{z^2}-Molekülorbitalen, d_{xz}- bzw. d_{yz}- mit d_{xz}- bzw. d_{yz}-Atomorbital zu bindenden und antibindenden π_{xz}- bzw. π_{yz}-Molekülorbitalen und d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$ mit d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Atomorbital zu bindenden und antibindenden δ_{xy}- bzw. $\delta_{x^2-y^2}$-Molekülorbitalen (vgl. Abb. 32.12 sowie Abb. 27.5).

Die Abb. 32.13a veranschaulicht die Bildung der Molekülorbitale des Dimolybdäns Mo_2. Hiernach erhält man aus den zehn 4 d-Atomorbitalen sowie zwei 5 s-Atomorbitalen der Valenzschale der beiden Mo-Atome sechs bindende und sechs energiereichere antibindende Molekülorbitale (die durch Überlappung der sechs 5p-Atomorbitale resultierenden diffusen Molekülorbitale tragen nur insofern zur Bindung bei, als sie durch Wechselwirkung mit elektronenbesetzten bindenden Molekülorbitalen diese (z. B. σ_{z^2}) energetisch absenken). Das σ_{z^2}-Molekülorbital hat die niedrigste Energie. Es schließen sich – in energetischer Reihenfolge – das elektronen-

besetzte bindende π_{xz}- bzw. π_{yz}, das δ_{xy}- bzw. $\delta_{x^2-y^2}$- und das σ_s-Molekülorbital an. Hiernach enthält Mo_2 eine Sechsfachbindung. Allerdings tragen die diffusen Molekülorbitale des Typs δ_{xy}, $\delta_{x^2-y^2}$ und σ_s wenig zur Bindung bei, sodass die experimentell gefundene Bindungslänge bzw. -energie (1.94 Å; 423 kJ mol^{-1}) den Werten einer MoMo-Dreifachbindung entspricht. Mit der vierfachen Ionisierung von Mo_2 erhöht sich der Energieabstand zwischen 4 d- und 5 s-AO deutlich und damit auch die Energie des σ_s-MO so weitgehend (vgl. Abb. 32.13b und c), dass diesem Molekülorbital nicht mehr bindende Funktionen im Ion Mo_2^{4+} zukommen. Nähert man nunmehr dem Mo_2^{4+}-Ion 8 Liganden in Richtung der x- und y-Achse, so wird die Entartung der Molekülorbitale des Typs δ_{xy} und $\delta_{x^2-y^2}$ aufgehoben, da sie hinsichtlich der betreffenden Achsen eine unterschiedliche Lage aufweisen (in Achsenrichtung bzw. zwischen den Achsen, vgl. Abb. 32.13d). Während das δ_{xy} Molekülorbital nach wie vor an der MM-Bindung beteiligt ist, gilt Entsprechendes dann nicht mehr für das $\delta_{x^2-y^2}$ Molekülorbital. Vielmehr interferieren die zugrundeliegenden $d_{x^2-y^2}$-Atomorbitale mit den 8 Ligandenorbitalen. Somit sind die MoMo-Atome in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ und Derivaten durch eine Vierfachbindung miteinander verknüpft (Besetzung der σ_{z^2}-, π_{xz}-, π_{yz}- und δ_{xy}-MOs mit den vorhandenen 8 Clusterelektronen, vgl. Tab.32.6). Allerdings trägt das δ_{xy}-MO nach wie vor nur wenig (ca. 10 %) zur MoMo-Bindung bei, ist aber für die meist vorliegende ekliptische Konformation der betreffenden Verbindungen verantwortlich (da die zur Molekülverdrillung aufzuwendenden Kräfte klein sind, können sich aus sterischen Gründen auch gestaffelte Konformationen ausbilden).

In entsprechender Weise wie die Mo_2^{4+}-Ionen in $[Mo_2Cl_8]^{4-}$ sind die Metallatome von Dimetallclustern wie Cr_2^{4+}, W_2^{4+}, Tc_2^{6+}, Re_2^{6+} mit 8 Clusterelektronen (vgl. Tab. 32.6) in Komplexen des Strukturtyps (Abb. 32.13a) durch eine Vierfachbindung verknüpft, während solche mit 6 bzw. 10 Clusterelektronen (z. B. V_2^{4+}, Tc_2^{4+}, Re_2^{4+}, Os_2^{6+}; Tab. 32.6) eine Dreifachbindung, solche mit 4 oder 12 Clusterelektronen (z. B. Ru_2^{4+}, Rh_2^{6+}) eine Zweifachbindung und solche mit 2 oder 14 Clusterelektronen (z. B. Rh_2^{4+}, Pt_2^{6+}) eine Einfachbindung enthalten, weil ein, zwei oder drei der bindenden MOs elektronenleer bzw. ein, zwei oder drei der antibindenden MOs elektronenbesetzt vorliegen (das δ-MO kann wie in Os_2^{6+} energetisch über, aber auch wie in Ru_2^{4+} unter dem π^*-MO liegen). Die Verhältnisse lassen sich auf Dimetallclusterkomplexe des Strukturtyps (Abb. 32.13b) übertragen (z. B. M_2Y_6 mit Mo_2^{6+}- oder W_2^{6+}-Clustern, Tab. 32.6), während sich in Abb. 32.13c und d die Zahl und energetische Lage der MM-Molekülorbitale aufgrund der vorhandenen Brückenliganden von der in Abb. 32.13a und b unterscheidet (z. B. in Abb. 32.13c nur ein bindendes und antibindendes π-MO; Beitrag des π-und δ-MOs zur MM-Bindung wesentlich geringer als der des σ-MOs).

Bildungstendenzen. Im Allgemeinen wächst die Neigung zur Clusterbildung der Nebengruppenmetalle innerhalb einer Gruppe mit wachsender Ordnungszahl und abnehmender Wertigkeit. Demgemäß bildet etwa Tc bzw. Re zum Unterschied von Mn, ferner Cr(II) zum Unterschied von Cr(III) Dimetallcluster (bei Elementen der III. und IV. Hauptgruppe wächst umgekehrt die Metallclusterbildungstendenz mit abnehmender Ordnungszahl des Gruppenelements; vgl. $Cl_2C{=}CCl_2$ und $:SnCl_2$). Auch die Liganden des clusterbildenden Übergangsmetalls beeinflussen dessen Tendenz zur Clusterbildung. So liegen z. B. in $[Cr(O_2CCH_3)_2]$, aber nicht in $CrCl_2$ Dichromcluster vor. Letzterer Sachverhalt lässt sich dadurch veranschaulichen, dass die Acetatreste die Cr-Atome in $Cr_2(OAc)_4$ gewissermaßen »zusammenklammern« (eine entsprechende Klammer reicht zur Stabilisierung von V_2- bzw. Mn_2-Clustern (Dreifachbindung) offensichtlich noch nicht aus.

1.2.3 Übergangsmetallcyanide

Überblick. Das »Cyanid-Ion« $:C{\equiv}N:^-$ bildet als typisches Pseudohalogenid – wie bei den einzelnen Nebengruppen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend erörtert wurde – analog Halogenid Hal^- mit jedem Übergangsmetall mindestens eine Verbindung und ergänzt wie isoelektroni-

sches »Kohlenmonoxid« :C ≡ O: in den Metallcarbonylen $M_n(CO)_m$ (vgl. S. 2108) die Außenelektronenzahl der Metallzentren vielfach zu einer Edelgasschale. So besitzen etwa die Zentralmetalle folgender einkerniger Cyanometallate der ersten Übergangsreihe 18 Außenelektronen (X = CN):

18 e⁻: $Cr^0X_6^{6-}$ $Mn^IX_6^{5-}$ $Fe^{II}X_6^{4-}$ $Co^IX_5^{4-}$ $Ni^{II}X_5^{3-}$ $Cu^IX_4^{3-}$ $Zn^{II}X_4^{2-}$,

während von den Metallen der zweiten und dritten Übergangsreihe folgende Cyanokomplexe mit Oktadezett des Zentrums gebildet werden:

$Nb^{III}X_8^{5-}$	$Mo^{II}X_7^{5-}$	$Mo^{IV}X_8^{4-}$	$Tc^IX_6^{5-}$	$Tc^{III}X_7^{4-}$	$Ru^{II}X_6^{4-}$	$Rh^{III}X_6^{3-}$	$Pd^{IV}X_6^{2-}$	$Cd^{II}X_4^{2-}$
$Ta^{III}X_8^{5-}$?	$W^{II}X_7^{5-}$	$W^{IV}X_8^{4-}$	$Re^IX_6^{5-}$	$Re^{III}X_7^{4-}$	$Os^{II}X_6^{4-}$	$Ir^{III}X_6^{3-}$	$Pt^{IV}X_6^{2-}$	$Hg^{II}X_4^{2-}$

Ersichtlicherweise stabilisiert CN^- also zum Unterschied zu CO (S. 2115) bevorzugt Metalle mit positiven Oxidationsstufen, was auf die negative Ligandenladung, d. h. den höheren σ-Donorcharakter der CN^--Gruppe zurückgeht. Da die Stabilität höherer Oxidationsstufen mit wachsender Ordnungszahl des Elements einer Nebengruppe zunimmt, enthalten die zugänglichen »elektronengesättigten Cyanometallate« niedriger oxidierte Metalle der ersten und höher oxidierte Metalle der zweiten und dritten Übergangsreihe.

Zugleich kommt CN^- ein geringerer π-Akzeptor- und größerer π-Donorcharakter als CO mit der Folge zu, dass die 18 Elektronenregel von Cyanokomplexen weniger streng als von Carbonylkomplexen befolgt wird. So existieren neben den erwähnten »elektronengesättigten« Cyanometallaten auch mehrere einkernige Komplexe, in welchen die Zentralmetalle 16 Außenelektronen besitzen:

16 e⁻:	–	$Cr^{II}X_6^{4-}$	–	$Mn^{II}X_6^{4-}$	–	$Co^{III}X_6^{3-}$	$Ni^{II}X_4^{2-}$	$Cu^IX_3^{2-}$
	$Nb^{III}X_8^{5-}$	$Mo^{III}X_7^{4-}$	$Mo^{IV}X_8^{4-}$	–	–	–	$Pd^{II}X_4^{2-}$	–
	$Ta^{III}X_8^{5-}$?	$W^{III}X_7^{4-}$	$W^{IV}X_8^{4-}$	–	–	–	$Pt^{II}X_4^{2-}$	$Au^{III}X_4^-$

Ferner bilden die Metalle – insbesondere die der ersten Übergangsreihe – einige Komplexe mit 17, 15, 14 und 12 Außenelektronen des Metallzentrums:

17 e⁻: $Cr^IX_6^{5-}$ $Mn^{II}X_6^{4-}$ $Fe^{III}X_6^{3-}$ $Co^{II}X_5^{3-}$ $Ni^IX_4^{3-}$ $Cu^{II}X_4^{2-}$; $Ru^{III}X_6^{3-}$ $Os^{III}X_6^{3-}$;
15 e⁻: $Ti^{III}X_7^{4-}$ $V^{II}X_6^{4-}$ $Cr^{III}X_6^{3-}$; 14 e⁻: $Ti^{II}X_6^{4-}$ $Zr^0X_5^{5-}$ $Ag^IX_2^-$ $Au^IX_2^-$; 12 e⁻: $Ti^0X_4^{4-}$

Cyanokomplexe, deren Zentren mehr als 18 Elektronen aufweisen, werden in der Regel nicht aufgefunden.

Mehrkernige Cyanometallate mit Metallclustern trifft man – anders als mehrkernige Metallcarbonyle mit Metallclustern – vergleichsweise selten an. Beispiele hierfür sind die binären Verbindungen $[Co^0(CN)_4^{4-}]_2$, $[Co^{II}(CN)_5^{3-}]_2$, $[NiI(CN)_3^{2-}]_2$ (s. unten) sowie einige gemischte Komplexe wie etwa $[CoFe(CN)_{11}]^{6-}$ und $[FeRu(CN)_{11}]^{6-}$. Polymeren Bau ohne Metallcluster weisen – mit Ausnahme von $Hg(CN)_2$ – alle neutralen Metallcyanide auf. Allerdings bilden nicht alle Übergangselemente derartige Verbindungen:

Fe/Ru	Co	Rh/Ir	Ni/Pd/Pt	Cu/Ag/Au	Zn/Cd/Hg
MX_2, MX_3	MX_2	MX_3	MX_2	MX	MX_2

Polymeren Bau ohne Metallcluster weisen auch viele gemischtvalente Cyanometallate (vgl. z. B. Cyanoferrate(II,III) S. 1950, und das dort Besprochene) sowie Cyanometallate mit zwei

unterschiedlichen Übergangsmetallsorten auf. Derartigen Komplexen kommt häufig eine vergleichsweise hohe »Curie-Temperatur« (S. 1667) zu, z. B. T_C für die hydratisierten Komplexe $[Mn^{II}Mn^{III}Mo^{II}(CN)_7]/K[V^{II}Cr^{III}(CN)_6]/[Cr^{II}_3Cr^{III}_2(CN)_{12}] = 51/103/240\,K$.

Unter allen aufgeführten Cyanokomplexen haben ersichtlicherweise nur drei Verbindungen ein isoelektronisches Metallcarbonyl-Analogon: $Cr(CN)_6^{6-} \mathrel{\widehat{=}} Cr(CO)_6$, $Co_2(CN)_8^{8-} \mathrel{\widehat{=}} Co_2(CO)_8$ und $Ni(CN)_4^{4-} \mathrel{\widehat{=}} Ni(CO)_4$. Die ebenfalls denkbaren Cyanometallate $Mn_2(CN)_{10}^{10-} \mathrel{\widehat{=}} Mn_2(CO)_{10}$ und $Fe(CN)_5^{5-} \mathrel{\widehat{=}} Fe(CO)_5$ sind bisher unbekannt. Es existieren aber eine Reihe gemischter »Carbonylcyanometallate« wie $[V_2(CN)_4(CO)_8]^{4-} \mathrel{\widehat{=}} [V(CO)_6]_2$, $[Fe(CN)(CO)_4]^- \mathrel{\widehat{=}} Fe(CO)_5$, $[Fe(CN)_5(CO)]^{3-}$ sowie *trans*-$[Fe(CN)_4(CO)_2]^{2-} \mathrel{\widehat{=}} [Fe(CN)_6]^{4-}$ und – da CN^- nicht nur mit CO, sondern auch mit Hal^- verwandt ist – gemischte »Cyanohalogenometallate«.

Strukturen. Der Cyanid-Ligand ist in den einkernigen Cyanometallaten wie der CO-Ligand in den einkernigen Metallcarbonylen stets »end-on« über den Kohlenstoff mit den Metallzentren verbunden (a). Verbrückend wirkt CN^- – anders als CO – als η^2-Ligand über sein Kohlenstoff- und Stickstoffatom unter Ausbildung linearer Gruppierungen des Typs (b)[6].

(a) $M-C\equiv N$, (b) $M-C\equiv N-M$.

Verbindungen mit CN-Brücken werden von einigen Cyanometallaten wie $[Cu(CN)_2^-]_x$, vielen gemischten Komplexen $MM'(CN)_n^{p-}$ und allen Metallcyaniden gebildet. Sind die Metallatome mehrkerniger Cyanide unterschiedlich, so koordiniert das weichere (härtere) Metallzentrum mit dem Kohlenstoff (dem Stickstoff) des Liganden CN^-, z. B.: $[(CN)_5Ru^{II}-C\equiv N-Fe^{III}(CN)_6]^{6-}$ (vgl. hierzu Berliner Blau, S. 1951). Entsprechend dem geringeren π-Akzeptorcharakter von CN^- verlängert sich der CN-Abstand bzw. verkleinert sich die Wellenzahl der CN-Valenzschwingung nach Ligandenkoordination weniger deutlich als nach Koordination von CO (CN^--Abstand = 1.16 Å; $\tilde{\nu}(CN^-) = 2080\,cm^{-1}$). Ein guter Hinweis auf die π-Akzeptortendenz von CN^- ist die MC-Abstandsverkürzung beim Übergang von $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ (1.93 Å) nach $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ (1.90 Å) als Folge der wachsenden π-Rückbindung bei abnehmender Metallatomladung (beim Übergang $Fe(H_2O)_6^{3+} \longrightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$ wächst der FeO-Abstand).

Metallzentrum. Cyanometallate $M(CN)_n^{p-}$ (immer low-spin Zustand) weisen in Abhängigkeit von der »Koordinationszahl« *n* des Metallzentrums folgende Geometrien auf:

$n =$	2	3	4	5	6	7	8
	digonal	trigonal	tetraedrisch, quadratisch	trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal	oktaedrisch	pentagonal-bipyramidal	dodekaedrisch, antikubisch

Hierzu ist nachzutragen, dass unter den Cyanometallaten mit $n = 4$ nur die d^8-Verbindungen $M(CN)_4^{2-}$ (M = Ni, Pd, Pt) sowie $Au(CN)_4^-$ (jeweils 16 Außenelektronen einschließlich der Elektronenpaare der CN-Liganden) quadratisch-planar, alle anderen tetraedrisch gebaut sind, während Cyanometallate mit $n = 5$ sowie 8 in Abhängigkeit vom Gegenkation unterschiedlich strukturiert sein können (Näheres vgl. bei den betreffenden Elementen). »Metall-Metall-Bindungen« beobachtet man bei Cyanometallaten im Unterschied zu Carbonylmetallaten nur selten, zum Beispiel: $[(CN)_4Co-Co(CN)_4]^{8-}$, $[(CN)_5Co-Co(CN)_5]^{6-} \rightleftharpoons 2\,[Co(CN)_5]^{3-}$, $[(CN)_3Ni-Ni(CN)_3]^{4-}$, $[M(CN)_4^{2-}]_x$ (M = Ni, Pd, Pt; vgl. hierzu S. 1994, 2028, 2049).

[6] Über das C-Atom der Cyanogruppe sollen die beiden V-Atome in $[(CO)_4(CN)V(\mu\text{-}CN)_2V(CN)(CO)_4]^{4-}$ verbrückt sein, während in $[CuCN \cdot ENH_3]$ jeweils zwei CuI-Ionen mit C und zugleich ein CuI-Ion mit N einer Cyanogruppe und in $[Cp_2Mo_2(CO)_4(CN)]^-$ ein Mo-Atom mit C und das andere mit einer π-Bindung der Cyanogruppe verknüpft vorliegt.

Darstellung, Eigenschaften. Wegen der meist sehr großen Bildungskonstanten der Cyanokomplexe lassen sich letztere in der Regel durch Zugabe von Cyanid-Ionen zu einer wässerigen Lösung der betreffenden Metallionen gewinnen und sind vielfach selbst in saurem Milieu beständig (CN^- wird – wegen der geringen Dissoziationskonstanten von HCN – schon in kleinster Konzentration von Protonen »abgefangen«). Die Bildungstendenz von Cyanokomplexen der elektropositiven Übergangsmetalle Sc, Y, La, Ac ist in Wasser allerdings gering. Es ließen sich in diesen Fällen $Y(CN)_3$ und $La(CN)_3$ durch Kochen von MBr_3 mit LiCN in Tetrahydrofuran gewinnen.

Wegen der reduzierenden Wirkung von Cyanid ($2\,CN^- \rightleftharpoons (CN)_2 + 2\,e^-$) ist die Bildung von Cyanokomplexen in einigen Fällen mit einer Metallreduktion verbunden, so z. B.: $Cu^{2+} + 2\,CN^- \longrightarrow CuCN + \frac{1}{2}\,(CN)_2$. In analoger Weise entstehen aus Mo, W, Re in höher oxidiertem Zustande bei Cyanidanwesenheit Cyanokomplexe von Mo(IV), W(II) bzw. Re(III). Das Anion CN^- wirkt zudem oxidierend, doch sind die Redoxvorgänge wie $CN^- + 3\,H + 2\,e^- \longrightarrow H_2C{=}NH$ kinetisch gehemmt, sodass man Cyanokomplexe höher oxidierter Metalle durch Zugabe von Cyanid zu wässerigen Metallionen-Lösungen in Anwesenheit von Luftsauerstoff synthetisiert, z. B.: Mn(II) ⟶ Mn(III), Co(II) ⟶ Co(III), W(III) ⟶ W(IV). Zur Gewinnung von Cyanokomplexen mit Metallen in besonders niedrigen oder hohen Oxidationsstufen verwendet man Amalgame in Wasser (z. B. Synthese von V(II)-, Mn(I)-, Ni(I)-cyanid), Alkalimetalle in Ammoniak, Peroxodisulfat in Wasser (z. B. Synthese von Pd(IV)-cyanid) oder eine Anode.

Die Bildung gemischter »Carbonyl-Cyano-Komplexe« kann sowohl durch Einwirkung von CN^- auf Metallcarbonyle (z. B. $Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni(CO)_3(CN)^- \longrightarrow Ni(CO)_2(CN)_2^{2-} \longrightarrow Ni(CO)(CO)_3^{3-}$) als auch – in seltenen Fällen – durch Einwirkung von CO auf Cyanometallate erfolgen. In analoger Weise gelangt man zu gemischten »Halogeno-Cyano-Komplexen« durch Substitution sowohl von Halogenid gegen Cyanid in Metallhalogeniden als auch durch Ersatz von Cyanid gegen Halogenid in Cyanometallaten.

1.2.4 Übergangsmetallazide

Überblick. Wie den Beispielen gut charakterisierter (meist polymerer) Übergangsmetallazide sowie (meist niedermolekularer) Azidometallate entnommen werden kann ($X = N_3$), ergänzt das »Azid-Ion« $N{=}N{=}N^-$, das neben dem »Cyanid-Ion« $C{\equiv}N^-$ ein weiteres typisches Pseudohalogenid darstellt, die Außenschale der Metallzentren – anders als CN^- – in der Regel nicht zu einer Edelgasschale. Auch stabilisiert die Azidgruppe im Mittel höhere Oxidationsstufen des Zentralelements als die Cyanidgruppe (z. B. existieren $Mo(N_3)_6$ und $W(N_3)_6$ aber kein $Mo(CN)_6$ und $W(CN)_6$, s. Tab. 32.7).

Darstellung, Struktur, Eigenschaften. Man gewinnt die Übergangsmetallazide und ihre Azidokomplexe – wie auf S. 775 bereits näher ausgeführt wurde – meist durch Azidierung geeigneter Übergangsmetallhalogenide mit Alkalimetallaziden M^IN_3 oder Trimethylsilylazid Me_3SiN_3 (für Einzelheiten vgl. bei den betreffenden Elementen, Kapitel XXII–XXXI). Die Azidgruppen sind an die Übergangsmetallkationen teils endständig, teils brückenständig gebunden (vgl. hierzu das auf S. 775 Besprochene). In letzten Fällen kann das α-N-Atom der N_3-Gruppe zwei oder mehr Kationen miteinander verknüpfen (z. B. μ_2-Brücken in $[Fe(N_3)_5^{2-}]_2$, $[CuN_3]_x$, $[Cu(N_3)_3^-]_2$,

Tab. 32.7

4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12. Gruppe
TiX_4	NbX_5/TaX_5	MoX_6/WX_6	–	–	CoX_2/CoX_3	NiX_2, PdX_2	MX/CuX_2	MX_2, Hg_2X_2
TiX_5^-	–	–	MnX_3^-	FeX_5^{2-}	CoX_4^{2-}	NiX_6^{4-}	CuX_4^{2-}	ZnX_4^{2-}
TiX_6^{2-}	–	–	MnX_4^{2-}	FeX_6^{3-}	CoX_6^{2-}	–	CuX_4^{3-}	–
–	NbX_6^-	MoX_7^-	–	RuX_6^{3-}	RhX_6^{3-}	PdX_4^{2-},$Pd_2X_6^{2-}$	AgX_2^-	CdX_4^{2-}
–	TaX_6^-	WX_7^-	–	–	IrX_6^{3-}	PtX_4^{2-},PtX_6^{2-}	AuX_2^-/AuX_4^-	HgX_3^-

$[Pd(N_3)_3^-]_2$; μ_3-Brücken in $[Cd(N_3)_3^-]_x$), ferner vermag die N_3-Gruppe Kationen über ihr α- und zugleich γ-N-Atom zu verbinden (z. B. in $[Mn(N_3)_3^-]$, $[Cu(N_3)_3^-]_x$, $[AgN_3]_x$). Bezüglich Einzelheiten der Strukturen – sowie auch einiger Eigenschaften – der Übergangsmetallazide und ihrer Azidokomplexe vgl. bei den einzelnen Elementen. Eine charakteristische Eigenschaft vieler Übergangsmetallazide ist ihre hohe Thermolabilität, die vielfach zu gefährlichen Explosionen beim Umgang mit den betreffenden Verbindungen geführt hat und die Ursache dafür ist, dass Azide weniger eingehend als Cyanide der Übergangsmetalle untersucht wurden. Mit der Koordination zusätzlicher N_3^--Liganden verringert sich die Thermolabilität der Metallazide, weshalb von vielen Übergangsmetallen bisher zwar keine Neutralazide, aber davon abgeleitete Azidokomplexe isoliert werden konnten.

1.3 Sauerstoffverbindungen. Nichtstöchiometrie

Der Sauerstoff wird von den Übergangsmetallen, wie nachfolgend näher erläutert sei, sowohl als Mono- als auch als Disauerstoff gebunden. In erstem Falle erfolgt die Bildung von Oxiden, in letzerem Falle von Disauerstoff-Komplexen (in Form von Peroxiden und Superoxiden). Sauerstoff verhält sich hier ähnlich dem Wasserstoff und unähnlich dem Fluor.

1.3.1 Übergangsmetalloxide, Nichtstöchiometrie

Wie aus der Tabelle 32.8 hervorgeht, bildet jedes Übergangsmetall mindestens ein binäres Oxid. Charakteristika dieser, bei den einzelnen Nebengruppenmetallen (Kapitel XXII–XXXI) bereits eingehend besprochenen Verbindungen sind u. a.: (i) ihr polymerer Bau (molekular treten nur Mn_2O_7, Tc_2O_7, RuO_4, OsO_4 auf), (ii) ihre auf der Anwesenheit unterschiedlicher Metallwertigkeiten beruhende nichtstöchiometrische Zusammensetzung in vielen Fällen (vgl. Kursivdruck in Tab. 32.8; die verwandten Fluoride sind in der Regel stöchiometrisch zusammengesetzt), (iii) ihre Tendenz zur Bildung ternärer Phasen mit anderen Metalloxiden (vgl. Spinelle, Ilmenite, Perowskite) sowie (iv) ihr elektrisches und magnetisches Verhalten in vielen Fällen (Wirkung als Nichtleiter, Halbleiter, Leiter sowie Ferro-, Ferri-, Antiferromagnetika oder -elektrika). Die erwähnten Eigenschaften haben zu zahlreichen technischen Anwendungen der Oxide geführt (z. B. als Hochtemperatur-Werkstoffe, als Grundstoffe in der Elektrotechnik, Informationsspeicherung und Datenverarbeitung, als Magnete, in der Katalyse, als Buntpigmente, als Ionenleiter u. v. m.; vgl. bei den einzelnen Elementen).

Struktur- und Bindungsverhältnisse. Die Metallkationen der Oxide MO_n bevorzugen wie die der Fluoride MF_n eine oktaedrische Koordination ($KZ_M = 6$; vgl. Tab. 32.8), die dadurch erreicht wird, dass benachbarte MO_6-Oktaeder über gemeinsame Ecken, Kanten oder – selten – Flächen zu Raumstrukturen mit hohen Ionenanteilen der MO-Bindungen verknüpft sind (vgl. Formelbilder in Abb. 32.6a, b, c). Schichtstrukturen mit MO_6-Oktaedern bilden nur α-MoO_3 und Re_2O_7. Ketten- und Inselstrukturen mit MO_6-Baueinheiten treten nicht auf.

Strukturen mit anderer Koordination der Metallkationen haben sowohl Metallzähligkeiten > 6 (La_2O_3, ZrO_2, HfO_2, Ta_2O_5) als auch < 6 (CrO_3, Mn_2O_7, Tc_2O_7, Re_2O_7, RuO_4, OsO_4, Oxide von Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Hg; vgl. Tab. 32.8). Ursache hierfür ist wie bei den Fluoriden (S. 2074) das Vorliegen eines ausreichend großen oder kleinen Ionenradienverhältnisses r_M/r_O bzw. eines speziellen Koordinationsverhaltens der Metallzentren. Ferner neigen die Übergangsmetalle in ihren Oxiden stärker als in ihren Fluoriden zur Bildung von Metallclustern, was Strukturverzerrungen zur Folge hat (z. B. Bildung von Dimetallclustern in VO_2, NbO_2, TaO_2, MoO_2, WO_2, von Polymetallclustern in TiO, VO, NbO). Auch liegen einer Reihe von Oxiden, wie erwähnt, un-

Tab. 32.8 Strukturen der Übergangsmetalloxide MO_x (bei nichtstöchiometrischem Verhalten Kursivdruck)[a,b]

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Zr Hf	Nb Ta	Mo W	Tc Re	Ru Os	Rh Ir	Pd Pt	Ag Au	Cd Hg
$MO_{<1}$	Ti_nO	V_2O	Cr_3O	–	–	–	–	Cu_2O	–	–	Ta_4O	M_3O	–	–	–	–	Cu_2O	–
MO	*N*[c]	*N*[c]	N?	*N*	*N*	*N*	*N*	C	W	N	*N*[c]	N[a]	–	–	–	*C*	*C*	N[d]
M_3O_4	–	–	*S*	*S*	*iS*	*S*	*S*?	–	–	–	–	–	–	–	–	Pt_3O_4	Ag_3O_4	–
M_2O_3	K	K	K	L[e]	K[e]	K?	K?	–	–	–	–	K?[a]	–	–	K	–	Ag_2O_3	–
MO_2	*R*	*R*[c]	R	*R*	–	R?	R?	–	–	F[c]	R[c]	R[c]	R[c]	R	R	R	R	–
$MO_{>2}$	–	–	$CrO_{<3}$	–	–	–	–	–	–	–	–	–	ReO_3	–	–	–	–	–
	–	textitV_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7	–	–	–	–	–	–	M_2O_5	MO_3[f]	M_2O_7	MO_4	–	–	–	–

Strukturen (KZ_M)[b,g,h]: C = Cooperit PtS (4); K = Korund Al_2O_3 (6); N = NaCl (6); W = Wurtzit ZnS (4); F = Fluorit CaF_2 (8); R = Rutil TiO_2 (6); S = Spinell $MgAl_2O_4$ (4, 6; i = invers); L = C-Ln_2O_3-Struktur (6).

a Man kennt zudem Sc_2O_3/Y_2O_3 (C-Ln_2O_3-Strukt.), La_2O_3 (A-Ln_2O_3-Strukt.), LaO (NaCl-Strukt.). Es existiert kein WO, W_2O_3, AuO.
b Bezüglich der wiedergegebenen Strukturen vgl. bei den betreffenden Elementen. Alle Oxide bilden Raumstrukturen bis auf α-MoO_3/Re_2O_7 (Schichtstrukturen), CrO_3 (Kettenstruktur), $Mn_2O_7/Tc_2O_7/RuO_4/OsO_4$ (Inselstrukturen).
c Metallcluster-haltig.
d CdO; HgO bildet Zick-Zack-Ketten mit $KZ_{Hg} = 2$.
e α-Form; γ-Form = Spinell.
f ReO_3-Strukturen im Falle von β-MoO_3 und WO_3; α-MoO_3 = komplex mit $KZ_{Mo} = 6$.
g Strukturen zum Teil verzerrt; z. B. im Falle von Cr(II), Mn(III) aufgrund des Jahn-Teller-Effekts, bei anderen Oxiden aufgrund von MM-Bindungen.
h γ-Form $\approx$ β-Form; α-Form = komplex mit $KZ_M = 7$.

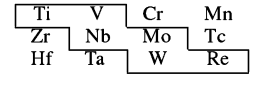
terschiedliche Metallwertigkeiten zugrunde, was zu nichtstöchiometrischen Phasen führen kann (vgl. Kursivdruck in Tab. 32.8)[7].

Nichtstöchiometrische Verbindungen. Unter Nichtstöchiometrie versteht man die Erscheinung einer Abweichung der Festkörperzusammensetzung von der nach dem Dalton'schen Gesetz zu erwartenden Verbindungsstöchiometrie (»nichtstöchiometrische Verbindungen« = »nichtdaltonide Verbindungen« = »Berthollide«). Sie ist unter den Übergangsmetallverbindungen MX_n weit verbreitet und bewegt sich in der Regel – ausgehend von einer bestimmten Wertigkeit des Übergangsmetalls (z. B. Cu_2O, Fe_2O_3) – bevorzugt in Richtung einer nahegelegenen anderen stabilen Metallwertigkeit (z. B. CuO, Fe_3O_4). Ist letztere größer als erstere (z. B. $Cu_2O \longrightarrow CuO$), so liegt der betrachteten ionisch gebauten nichtstöchiometrischen Phase ein Kationendefizit $M_{1-x}X_n$ oder ein Anionenüberschuss MX_{n+x}, andernfalls (z. B. $Fe_2O_3 \longrightarrow Fe_3O_4$) ein Kationenüberschuss $M_{1+x}X_n$, oder ein Anionenunterschuss MX_{n-x} im Teilgitter des Gegenions zugrunde. Zum Ladungsausgleich nehmen in der nichtstöchiometrischen Ionenverbindung ausreichend viele Kationen den nächst höheren bzw. niedrigeren stabilen Oxidationszustand ein.

Im Prinzip ist jeder polymere Festkörper, der mit dem Dampf einer seiner Komponenten in Kontakt steht – zumindest zu einem sehr kleinen Prozentsatz – nichtstöchiometrisch. Größere Abweichungen von der Stöchiometrie werden vielfach bei den Übergangsmetall-hydriden, -chalkogeniden, -penteliden, -carbiden, -siliciden, -boriden aufgefunden. Auch bei Verbindungen dieser binären Systeme untereinander (→ ternäre Systeme usw.) tritt vielfach Nichtstöchiometrie auf (vgl. z. B. M'_xMO_3 mit M′ = Alkalimetall, Cu, Ag, Ti, Pb usw., M = Ti, Nb, Ta, Mo, W usw., siehe bei den Wolframbronzen).

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass das der Betrachtung zugrunde gelegte »stöchiometrische« Metalloxid wie jeder andere Kristall nur am absoluten Temperaturnullpunkt eine vollständig »geordnete Idealstruktur« einnehmen kann. Bei Temperaturen über 0 K bilden aber alle Kristalle unter Erhöhung der inneren Energie und zugleich unter Vermehrung der Entropie als vorgangsauslösendem Faktor »ungeordnete Realstrukturen« mit Gitterfehlern (»Gitterde-

[7] Gewisse Eigenschaftsähnlichkeiten weisen die Oxide der nebenstehenden Übergangsmetalle in dem abgegrenzten Bereich auf (vgl. allgemeinen Text).



fekten«). Diese Defekte, deren Zahl mit wachsender Temperatur zunimmt, entstehen in einem Ionenkristall gemäß Abb. 32.14a sowie b sowohl durch gleichzeitige Wanderung von Kationen und Anionen an die Kristalloberfläche unter Zurücklassen von Kationen- und Anionenleerstellen (Bildung von Schottky-Fehlstellen) als auch durch Wanderung ausschließlich von Kationen bzw. Anionen auf Zwischengitterplätze unter Zurücklassen von Kationen- bzw. Anionenleerstellen (Bildung von Frenkel-Fehlstellen). Letzterer Typ von Defekten spielt erwartungsgemäß in Kristallen, die wie ZnS, $MgAl_2O_4$, CaF_2 unbesetzte tetraedrische, oktaedrische, kubische Lücken usw. aufweisen, eine große Rolle, während ersterer Typ von Gitterfehlern bevorzugt in Kristallen mit Strukturen auftritt, die keine geeigneten Lücken für eine Besetzung mit den betreffenden Kationen oder Anionen aufweisen (z. B. Alkalimetallhalogenide, Erdalkalimetalloxide).

Nichtstöchiometrische Oxide.

Nichtstöchiometrische Monoxide mit Ionendefizit bzw. -Überschuss. Das Oxid ZnO (weiß, ZnS-Struktur)[8], das sich beim Erhitzen unter Abdiffusion von etwas Sauerstoff gelb färbt, bietet ein Beispiel für das Vorliegen eines »Kationenüberschusses«, das Oxid CdO (gelb, »NaCl-Struktur«)[8], welches ebenfalls in der Wärme unter Farbvertiefung etwas Sauerstoff abgibt, ein Beispiel für das Vorliegen eines »Oxidionenunterschusses«. Im gebildeten nichtstöchiometrischen $Zn_{1+x}O$ ($x = 7 \cdot 10^{-15}$ bei 800 °C) besetzen Zn-Atome tetraedrische Oxidionen-Zwischengitterplätze[8], im nichtstöchiometrischen CdO_{1-x} ($x = 5 \cdot 10^{-4}$ bei 650 °C) finden sich – da oktaedrische Zwischengitterplätze für Cd^{2+} fehlen[8] – Leerstellen im Oxidgitter (die Abb. 32.14e und f geben den Sachverhalt stark vereinfacht wieder). Andererseits bildet das mit NaCl-Struktur kristallisierende schwarze Oxid FeO (Analoges gilt für die Monoxide der benachbarten Übergangselemente) wegen des leicht erfolgenden Übergangs des Eisens von der Zwei- in die Dreiwertigkeit Phasen mit »Kationenunterschuss«: $Fe_{1-x}O$ (Abb. 32.14g; Ersatz von jeweils drei Fe^{2+} durch zwei Fe^{3+}; Cu_2O bildet wegen des leicht erfolgenden Übergangs $Cu^+ \longrightarrow Cu^{2+}$ aus gleichen Gründen nichtstöchiometrisches $Cu_{2-x}O$). Tatsächlich lässt sich stöchiometrisch zusammengesetztes FeO (anders als CrO, MnO, CoO, NiO) unter normalen Bedingungen überhaupt nicht gewinnen: FeO existiert nur als nichtstöchiometrische Phase $Fe_{0.84-0.95}$ (»Wüstit«), deren Fe^{2+}-Leerstellen und Fe^{3+}-Ionen im NaCl-Gitter zudem geordnete Positionen einnehmen (Bildung von Bereichen mit »defekter NaCl-Struktur«, in denen alle Kationenpositionen leer und Fe^{3+} tetraedrische statt oktaedrische Lücken besetzt). Ein Monoxid der äußeren Übergangsmetalle mit »Oxidionenüberschuss« (Abb. 32.14h) ist unbekannt (CaF_2-strukturiertes UO_2 bildet dagegen bei 1150 °C mit Sauerstoff UO_{2+x}, wobei überschüssige O^{2-}-Ionen kubische Lücken besetzen).

Nichtstöchiometrische Monoxide mit Eigenfehlordnung. Die TiO-Phase (bronzefarben, »NaCl-Struktur«) besitzt eine sehr große Eigenfehlordnung (Schottky-Fehlstellen, Abb. 32.14a). Selbst bei Vorliegen idealer Stöchiometrie $TiO_{1.00}$ haben deshalb im Sinne der Formulierung $Ti_{1-x}O_{1-x}$ (x ca. 0.15) nur etwa $\frac{1}{3}$ der Ti^{2+}-Ionen sechs O^{2-}-Nachbarn, der Rest weniger. Oberhalb 900 °C sind jeweils 15 % Leerstellen im Kationen- und Anionengitter statistisch verteilt, Bei Raumtemperatur sind sie ähnlich wie in NbO (je 25 % Leerstellen, S. 1839) geordnet. Die nichtstöchiometrischen TiO-Phasen sind bei Raumtemperatur nur metastabil (beim Tempern Disproportionierung in Ti_nO mit $n = 2,3,6$ und TiO bzw. Ti_2O_3 und TiO). Die Ursache der bei den Monoxiden der frühen Übergangsmetallmonoxide (TiO, VO, NbO), aber nicht bei den Monoxiden der späteren Übergangsmetalle beobachteten hohen Eigenfehlordnung ist in den ausgedehnten d-Valenzorbitalen ersterer Übergangsmetalle zu suchen, welche – bevorzugt über O^{2-}-ionenfreie Stellen – mit entsprechenden d-Orbitalen benachbarter Metallionen wechselwirken. Die Bildung derartiger, sich über den Kristall ausdehnender Metallcluster erklärt die hohe metallische Leitfähigkeit von TiO, VO und NbO. Zudem kann der Sauerstoffgehalt der Oxide als

[8] In ZnO liegt eine hexagonal-dichteste O^{2-}-Ionenpackung mit Zn^{2+} in der Hälfte aller tetraedrischen Lücken vor, in CdO eine kubisch-dichteste O^{2-}-Ionenpackung mit Cd^{2+} in allen oktaedrischen Lücken.

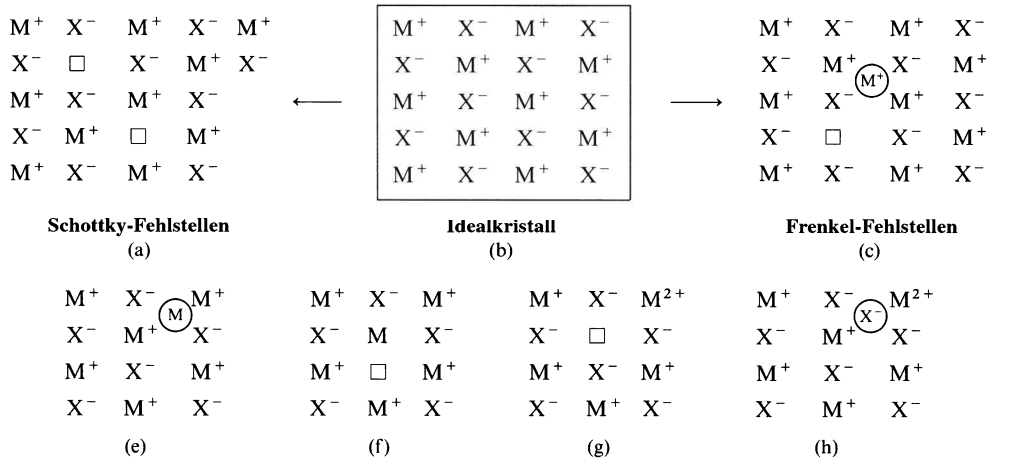


Abb. 32.14 Veranschaulichung (schematisch) der Bildung (a) von Schottky-Fehlstellen, (c) von Frenkel-Fehlstellen, (e, f, g, h) von nichtstöchiometrischen Verbindungen mit M-Überschuss (e), X-Unterschuss (f), M-Unterschuss (g), X-Überschuss (h) (jeweils nur eine M- sowie X-Ladung berücksichtigt).

Folge einer ungleichen Anzahl von Kationen- und Anionen-Leerstellen in gewissen Grenzen variieren ($TiO_{0.64-1.27}$, $VO_{0.86-1.27}$, $NbO_{0.980-1.008}$). Die dann vorliegenden nichtstöchiometrischen Phasen $M_{1-x}O_{1-y}$ besitzen für $MO_{<1}$ ($x < y$) bzw. $TiO_{>1}$ ($x > y$) einen Oxidionen- bzw. einen Kationenunterschuß (Bildung von überwiegend O- bzw. überwiegend M-Leerstellen im Falle von $TiO_{0.6}$ bzw. $TiO_{1.3}$ sowie von ausreichend vielen Ionen $Ti^{<2+}$ bzw. Ti^{3+} aus Ti^{2+}.

Nichtstöchiometrische Sesquioxide. Die γ-Form des Oxids Fe_2O_3 kann im Sinne der Formulierung $Fe_{2+x}O_3$ geringen Metallionenüberschuss (vgl. Abb. 32.14e) aufweisen. Die Abweichung der Stöchiometrie erfolgt hierbei in Richtung $Fe_3O_4 = Fe_{2.25}O_3$ (Abgabe von Oberflächensauerstoff bei gleichzeitigem Übergang von Fe^{3+} in Fe^{2+}; Eindiffusion von Fe^{2+} in den Kristall). Entsprechendes gilt für Mn_2O_3.

Nichtstöchiometrische Dioxide. Die Oxide TiO_2 und VO_2 bilden eine Reihe von sauerstoffärmeren Phasen $MO_{2-x} = M_nO_{2n-1}$ ($n > 3$), deren Sauerstoffdefizit in der vorliegenden Rutilstruktur dadurch »ausgeheilt« wird, dass kleine Rutilblöcke untereinander über eine vermehrte Anzahl von gemeinsamen MO_6-Oktaederkanten oder auch -flächen miteinander verknüpft sind (»Scherstrukturen«). Ferner existieren im Falle des Vanadiums einige sauerstoffreichere Phasen V_nO_{2n+1} ($n = 3, 4, 6$). Bezüglich des Oxids β-ZrO_2 (weiß; verzerrte »CaF_2-Struktur«; Frenkel-Fehlstellen mit O^{2-} in kubischen Lücken) und seiner Verwendung in der λ-Sonde der Autoabgaskatalysatoren vgl. S. 809.

Nichtstöchiometrische Trioxide. Von den Oxiden MoO_3, WO_3 und ReO_3 existieren eine Reihe sauerstoffärmerer Phasen MO_{3-x} (Mo: $x = 0.12$–0.25; W: $x = 0.05$–0.28; Re: $x = 0.14$–0.21; Formeln vielfach M_nO_{3n-1} und M_nO_{3n-2} für M = Mo, W), deren Strukturen sich von der ReO_3-Struktur durch Scherung ableiten (s. oben und S. 1878). Man vgl. auch die Übergangsmetall-Bronzen M'_xMO_3 (M′ z. B. Alkalimetalle; M = Nb, Ta, Mo, W, Re; s. unten).

Darstellung und Eigenschaften. Die bei den einzelnen Elementen bereits ausführlich geschilderte Gewinnung von Übergangsmetalloxiden (s. dort) erfolgt im Prinzip wie die der Halogenide durch »Oxygenierung« (z. B. Verbrennung der Elemente, Rösten von Sulfiden, vgl. Bildung von Oxidschichten auf Metallen an Luft), durch »Oxidierung« (z. B. Erhitzen von Hydroxiden, Säuren oder leicht zersetzlichen Sauerstoffverbindungen wie Carbonaten, Nitraten) sowie »Deoxygenierung« (z. B. Reaktion der Metalloxide mit Wasserstoff oder mit den betreffenden Über-

gangsmetallen). Beim Vergleich der durch Oxygenierung gebildeten und sicher nachgewiesenen höchsten Oxide in kondensierter Phase mit entsprechenden höchsten Fluoriden:

CrF_5	MnF_4	FeF_3	CoF_3	NiF_2	CuF_2	CrO_3	Mn_2O_7	Fe_2O_3	Co_2O_3	NiO	CuO
MoF_6	TcF_6	RuF_6	RhF_6	PdF_4	AgF_2	MoO_3	Tc_2O_7	RuO_4	RhO_2	PdO	Ag_2O_3
WF_6	ReF_7	OsF_7	IrF_6	PtF_6	AuF_5	WO_3	Re_2O_7	OsO_4	IrO_2	PtO_2	Au_2O_3

fällt auf, dass die mittleren Übergangsmetalle mit einer deutlichen Zahl freier d-Valenzorbitale von Sauerstoff weitgehender oxidiert werden können als von Fluor (vgl. Mn, Tc, Ru, Os; Sauerstoff wirkt als stärkerer π-Donator), während die späteren Übergangsmetalle (ausgenommen Ag) mit fast vollständiger Elektronenbesetzung der d-Valenzorbitale umgekehrt mit Fluor höhere Wertigkeiten als mit Sauerstoff bilden (vgl. Rh, Ir, Pd, Pt, Au; Fluor ist das elektronegativere Element).

Ebenfalls an früheren Stellen wurden bereits die Eigenschaften der Übergangsmetalloxide besprochen. So »thermolysieren« die Oxide bei ausreichend hohen Temperaturen unter Sauerstoffabspaltung (z. B. $V_2O_5 \longrightarrow V_2O_{5-x} + \frac{x}{2} O_2$) oder unter Disproportionierung (z. B. $3\,ReO_3 \longrightarrow Re_2O_7 + ReO_2$). Ferner wirken sie als »Redoxmittel« und lassen sich oxidieren und reduzieren. Man vgl. hierzu etwa die Bildung von farbigen nichtstöchiometrischen Bronzen wie »Titanbronzen« M_xTiO_2, »Vanadiumbronzen« $M_xV_2O_5$, »Niobium-« und »Tantalbronzen« M_xNbO_3, M_xTaO_3, »Manganbronzen« M_xMnO_2, »Rheniumbronzen« M_xReO_3, »Palladium-« und »Platinbronzen« $M_xPd_3O_4$, $M_xPt_3O_4$ oder von nichtstöchiometrischen »Molybdän-« bzw. »Wolframblau« MoO_{3-x}, WO_{3-x} z. B. durch Reduktion von Oxiden mit Alkali- oder Erdalkalimetallen M bzw. mit Wasserstoff sowie von Alkali- oder Erdalkalimetallaten mit Ti, V, Nb, Ta, Re, usw. Schließlich wirken die Oxide als »Säuren« bzw. »Basen« (vgl. hierzu S. 1544) und bilden mit Alkalihydroxiden bzw. Elementsauerstoffsäuren »Salze« oder mit geeigneten Metalloxiden »Metallate« wie Spinelle, Ilmenite, Perowskite usw.

Metallate $M_xO_m^{p-}$. In den Metallaten sind die Metallkationen häufig tetraedrisch und oktaedrisch, aber auch mit anderen Komplexgeometrien (z. B. digonal, trigonal, quadratisch, selten quadratisch-pyramidal) umgeben (für Einzelheiten vgl. Kap. XXII–XXXI). Die betreffenden Anionen treten in Form von Inseln MO_m^{p-}, aber auch über gemeinsame Ecken und Kanten von MO_m^{p-} zu Gruppen, Ketten, Schichten oder Raumstrukturen verknüpft auf. Beispiele für Inselmetallate mit folgender Metallkoordination sind:

digonal	trigonal	tetraedrisch	oktaedrisch
MO_2^{3-}	MO_3^{4-}	TiO_4^{4-}, MO_4^{3-} (V, Nb, Ta), $CrO_4^{2-/3-/4-}$	CoO_6^{8-}
(Fe, Co, Au)	(Fe, Co)	MO_4^{2-} (Mo, W), $MnO_4^{-/2-/3-/4-}$, MO_4^{-}	in
		(Tc, Re, Ru, Os), $FeO_4^{2-/4-/5-}$, CoO_4^{6-}, $RhO_4^{2-/3-}$	Li_8CoO_6

Gruppenmetallate z. B.: $M_4O_4^{4-}$ (Cu, Ag, Au; digonales M), $Cu_4O_9^{10-}$ (trigonales M), $Au_2O_6^{6-}$ (quadratisches M), $V_2O_7^{4-}/V_4O_{12}^{6-}/Cr_2O_7^{2-}/Fe_2O_7^{8-}/Co_2O_7^{6-}$ (tetraedrisches M), $V_{10}O_{28}^{6-}/Nb_6O_{19}^{8-}/Ta_6O_{19}^{8-}/Mo_7O_{24}^{6-}/W_7O_{24}^{6-}$ (oktaedrisches M). – Kettenmetallate z. B.: $CoO_3^{2-}/CuO_3^{4-}/CuO_2^{2-}/AuO_2^{-}$ (quadratisches M), FeO_3^{3-}/ZnO_2^{2-} (oktaedrisches M). – Schichtmetallate z. B.: $Fe_2O_5^{4-}/ZnO_2^{2-}$ (tetraedrisches M), TiO_4^{2-} (oktaedrisches M). – Raummetallate z. B.: $FeO_2^{-}/NiO_2^{-}/ZnO_2^{2-}$ (tetraedrisches M), $TiO_3^{2-}/ZrO_3^{2-}/HfO_3^{2-}/NbO_3^{-}/TaO_3^{-}$ (oktaedrisches M).

1.3.2 Disauerstoffkomplexe der Übergangsmetalle

i **Geschichtliches.** Der μ-Peroxokomplex $[Co_2(O_2)(NH_3)_{10}]^{4+}$ ist seit 1893 durch A. Werner, der η^2-Peroxokomplex $[IrCl(O_2)(CO)(PPh_3)_2]$ seit 1963 durch L. Vaska bekannt.

Für viele chemische Prozesse in Organismen spielt »Disauerstoff« eine wesentliche Rolle. Tatsächlich stellt O_2 das Substrat für über 200 Enzyme und andere Stoffe der Lebewesen dar. Die betreffenden Wirkstoffe transportieren den Sauerstoff (z. B. »Hämoglobin«, »Myoglobin«, »Hämerythrin«, »Hämcyanin«) bzw. katalysieren die Inkorporierung von Sauerstoffatomen aus O_2 in Biomaterie (»Oxygenasen«) sowie die Reduktion von O_2 zu O_2^-, O_2^{2-} usw. (»Oxidasen«). Als Wirkstoffzentren fungieren hierbei immer Übergangsmetallionen (vielfach Fe^{2+}, Cu^+), die auf dem Wege der Bildung von Disauerstoffkomplexen Sauerstoffmoleküle reversibel binden oder chemisch aktivieren.

Als Folge des Prinzips der Spinerhaltung bei chemischen Reaktionen ist normaler »Triplettsauerstoff« (S. 385) hinsichtlich organischer Moleküle im Singulettzustand inert, was den Organismen ein Leben in Sauerstoffatmosphäre erst ermöglicht; keine Barrieren bezüglich einer Reaktion mit O_2 bestehen demgegenüber für Metallzentren mit ungepaarten Elektronen. Als Folge der hohen Spin-Bahn-Kopplung von Elektronen insbesondere der schweren Übergangsmetalle und der dadurch ermöglichten teilweisen Aufhebung des Spinerhaltungssatzes reagieren allerdings selbst Metallkomplexe ohne ungepaarte Elektronen mit Triplettsauerstoff, z. B. $[Pt(PR_3)_2] + O_2 \longrightarrow [(R_3P)_2Pt(O_2)]$.

Nachfolgend sei auf Darstellung, Struktur- und Bindungsverhältnisse sowie Eigenschaften von Disauerstoffkomplexen (»Superoxide«, »Peroxide«) der Übergangsmetalle, auf deren Existenz bereits an anderer Stelle (S. 560) hingewiesen wurde, zusammenfassend eingegangen (vgl. hierzu u. a. auch S. 1701, 1853, 1997, 2015, 2053).

Darstellung. Man unterscheidet gemäß Abb. 32.15 Disauerstoffkomplexe mit einfach reduzierten O_2-Liganden (»Superoxo-« bzw. »Hyperoxokomplexe«) von solchen mit doppelt reduzierten O_2-Donatoren (»Peroxo-Komplexe«), wobei in beiden Fällen sowohl einkernige Addukte (»η^1-Superoxokomplexe«, »η^2-Peroxokomplexe«) als auch zweikernige Verbindungen (»μ-Superoxokomplexe«, »μ-Peroxokomplexe«) existieren. Das O_2^{2-}-Ion koordiniert allerdings nicht nur ein oder zwei, sondern auch drei, vier oder sechs Metallfragmente L_mM (z. B. ist O_2^{2-} in $[Ni_8L_{12}(CO)_2]^{2+}$ oktaedrisch von sechs Ni-Atomen umgeben).

Die Gewinnung von O_2-Komplexen der VIII. Nebengruppe erfolgt meist durch Einwirkung von molekularem Sauerstoff auf geeignete Komplexpartner ML_m (vgl. Abb. 32.15). Hierbei bilden Komplexe ML_m mit Zentren, die wie Fe^{II} oder Co^{II} leicht einer Einelektronenoxidation unterliegen, η^1-Superoxokomplexe bzw. bei ML_m-Überschuss μ-Peroxokomplexe (letztere lassen sich für $M = Co^{III}$ zu μ-Superoxokomplexen reduzieren), Komplexe ML_m mit Zentren, die wie $Ru^{0/II}$, $Os^{0/II}$, Co^{I}, Rh^{I}, Ir^{I}, Ni^{0}, Pd^{0}, Pt^{0} zur Zweielektronenoxidation tendieren, η^2-Peroxokomplexe. Die von den Elementen der IV.–VII. Nebengruppe in ihrer jeweils höchsten Oxidationsstufe existierenden η^2-Peroxokomplexe stellt man andererseits durch Einwirkung von Peroxid (z. B. in Form von H_2O_2) auf die betreffenden Oxometallate dar (Substitution von Oxid O^{2-} gegen Peroxid O_2^{2-}). In der Regel bleibt hierbei die Oxidationsstufe des Komplexzentrums erhalten, im Falle von Cr^{VI} kann aber auch eine Reduktion zur fünfwertigen Stufe eintreten (Mn^{IV} wird von H_2O_2 immer zu Mn^{IV} reduziert). Schließlich konnten durch Einwirkung von Superoxid (z. B. in Form von KO_2) auf Halogenokomplexe von Metallen der VIII. Nebengruppe in einigen Fällen Superoxokomplexe synthetisiert werden.

Strukturverhältnisse. Die weitaus größte Klasse von Disauerstoff-Komplexen bilden die – meist diamagnetischen – η^2-Peroxokomplexe, in welchen der O_2-Ligand jeweils »side-on« an die Komplexzentren gebunden vorliegt (vgl. Abb. 32.15). Der OO-Abstand beträgt in den dreigliederigen MOO-Ringen 1.4–1.5 Å (zum Vergleich: r_{OO} in O_2^{2-} 1.49 Å); die beiden MO-

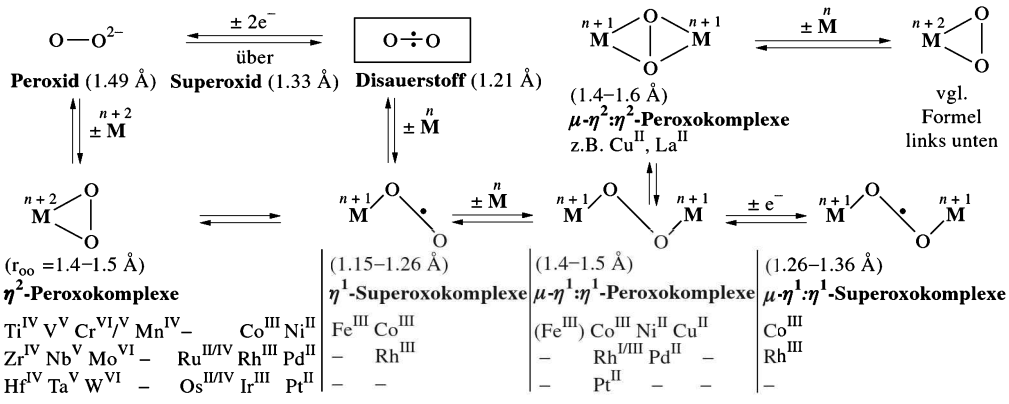


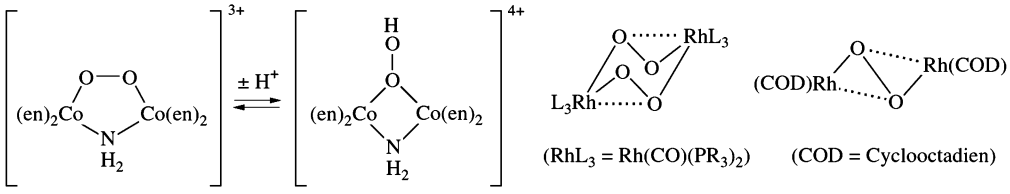
Abb. 32.15 Bildung und Strukturen von Disauerstoffkomplexen der Übergangsmetalle (M = ML_m; n = Oxidationsstufe von M; Komplexladung nicht berücksichtigt; in Klammern OO-Abstände).

Bindungslängen unterscheiden sich häufig. Die η^2-Peroxokomplexe der frühen Übergangsmetalle sind vielfach verzerrt-tetraedrisch (z. B. $[CrO_2(O_2)_2]^{2-}$, $[CrO(O_2)_2(py)]$) und verzerrt-trigonal-bipyramidal (z. B. $[CrO(O_2)_2(bipy)]$), die der VIII. Nebengruppe verzerrt-oktaedrisch (z. B. $[Rh(O_2)(PR_3)_5]^+$) und verzerrt-trigonal-planar (z. B. $[(Pt(O_2)(PR_3)_2]$) gebaut (es zählt jeweils der Mittelpunkt des O_2-Liganden). Die η^1-Superoxokomplexe (z. B. Oxyhämoglobin oder $[Co(O_2)(CN)_5]^{3-}$) enthalten den O_2-Ligand »end-on« an die Metallzentren koordiniert (vgl. Abb. 32.15); die OO-Abstände liegen im Bereich 1.15–1.26 Å (zum Vergleich: r_{OO} in $O_2^- = 1.33$ Å), die MOO-Winkel betragen 115–137°. In den μ-Peroxokomplexen (z. B. $[Co_2(O_2)(CN)_{10}]^{6-}$, $[Rh_2(O_2)Cl_2(py)_8]^{2+}$) sind die beiden Metallzentren immer an unterschiedliche O-Atome der O_2-Gruppe gebunden (vgl. Abb. 32.15), wobei der O—O-Abstand in $L_nM{-}O{-}O{-}ML_m$ 1.4–1.5 Å beträgt und die Metallatome der L_mM-Fragmente nicht in einer Ebene mit O_2 liegen ($\sphericalangle MOOM \neq 0°, 180°$). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang, dass die Protonierung der O_2-Liganden gemäß (Abb. 32.16a) → (Abb. 32.16b) zu einer Isomerisierung der MOOM-Gruppierung führen kann. Des Weiteren sei angemerkt, dass in einigen μ-η^1:η^1-Peroxokomplexen ein oder beide O-Atome wie in Abb. 32.16c oder d eine zusätzlich schwache Koordination mit dem M-Atom der benachbarten L_mM-Gruppierung eingehen. Im Grenzfall besetzen M und O abwechselnd die Ecken einer planaren Raute sodass nunmehr ein μ-η^2:η^2-Peroxokomplex vorliegt (vgl. Abb. 32.15). Als Beispiele seien Kupfer(II)-Komplexe mit kurzer O—O-Bindung (1.4–1.5 Å; vgl. S. 1701 sowie Oxyhämocyanin) und der Komplex $[La(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}O_2)(NR_2)_2(OPPh_3)]$ mit langer O—O-Bindung (1.65 Å) genannt (mit wachsender Elektronenübertragung von M auf die Peroxogruppe verlängert sich die O—O-Bindung und bricht schließlich auf; vgl. S. 1703). Die Bindung der μ-η^2:η^2-Peroxokomplexe aus L_mM und O_2 erfolgt in der Regel auf dem Wege über η^2-Peroxokomplexe. Der reduktiv sich abwickelnde Übergang der μ-η^1:η^1-Peroxokomplexe in μ-η^1:η^1-Superperoxokomplexe ist von einer OO-Abstandsverkürzung sowie einer mehr oder minder starken MOOM-Gerüsteinebnung begleitet (vgl. Abb. 32.15).

Bindungsverhältnisse. Valence-Bond-Betrachtung. Unter der vereinfachenden Annahme, dass Disauerstoff in den nach

$$L_mM + O_2 \rightleftharpoons L_mM \cdot O_2 \tag{32.1}$$

gebildeten Disauerstoffkomplexen aufgrund seiner hohen Elektronegativität im wesentlichen als Elektronenakzeptor hinsichtlich des Ein- oder Zweielektronendonators L_mM wirkt (s. oben) und O_2 formal zu O_2^- bzw. O_2^{2-} reduziert, lassen sich die Komplexe $L_mM \cdot O_2$ als Addukte der



(a) $[Co_2(O_2)(NH_2)(en)_4]^{3+}$ (b) $[Co_2(OOH)(NH_2)(en)_4]^{4+}$ (c) $[Rh_2(O_2)_2L_6]$ (d) $[Rh_2(O_2)(COD)_2]$

Abb. 32.16

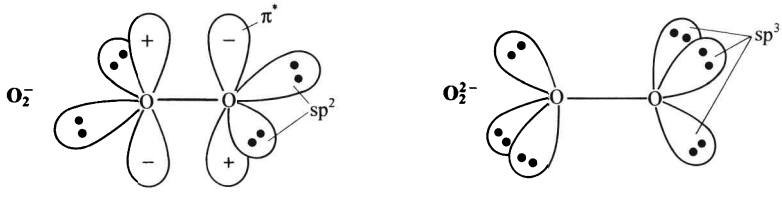


Abb. 32.17

Lewis-Säuren L_mM^+ bzw. L_mM^{2+} mit Lewis-basischem Superoxid O_2^- bzw. Peroxid O_2^{2-} beschreiben[9]. Betrachtet man zudem – und wiederum in grober Vereinfachung – die O-Atome des Superoxids als sp^2-, die des Peroxids als sp^3-hybridisiert, wobei jeweils ein Hybridorbital für die Disauerstoff-σ-Zweielektronenbindung, zwei bzw. drei Hybridorbitale für die freien Elektronenpaare und die verbleibenden p-Atomorbitale im Falle von O_2^- für die Disauerstoff-π-Einelektronenbindung genutzt werden (s. Abb. 32.17). so folgen die Strukturen der Disauerstoffkomplexe (vgl. Abb. 32.15) zwanglos, indem man ein oder zwei Elektronenpaare von O_2^- bzw. O_2^{2-} mit den Komplexzentren M koordiniert. Eine Auskunft darüber, welche Bindungsart der Disauerstoff (»end-on« oder »side-on«) in den Komplexen einnehmen wird, liefert diese VB-Betrachtungsweise der Komplexbindung nicht.

Molekülorbital-Betrachtung. Einen Einblick in die Konfiguration der Komplexe $L_mM \cdot O_2$ vermittelt eine qualitative MO-Betrachtung der Orbitalkombinationen im Zuge der der Komplexbildung (32.1) unter der näherungsweise zutreffenden Annahme, dass von den O_2-Molekülorbitalen (vgl. S. 385) nur die π^*-MOs, nicht aber die deutlich energieärmeren σ_{sp}- und π-MOs bzw. das energiereichere σ_{sp}^*-MO mit den d-Valenzorbitalen des Komplexzentrums wechselwirken (Energie: $\pi^* \approx$ d; Methode von J. H. Enemark und R. D. Feltham , verallgemeinert durch R. Hoffmann , D. M. P. Mingos et al.). Wie sich der Abb. 32.18 (linke Seite) leicht entnehmen lässt, vermögen von den d-Atomorbitalen, deren Energieinhalt bei Vorliegen quadratisch-pyramidaler oder -bipyramidaler Komplexe $L_mM \cdot O_2$ ($m = 4,5$; O_2 als einzähliger Ligand gerechnet) in Richtung d_{xz}, $d_{yz} < d_{xy} < d_{z^2} < d_{x^2-y^2}$ anwächst (vgl. Ligandenfeld-Theorie, S. 1592), nur die d_{xz}- und d_{yz}-AOs, im Zuge der gegenseitigen Annäherung von M und O_2 in der angedeuteten Richtung (Abb. 32.18a bzw. b) (Bildung eines Komplexes mit end- bzw. side-on gebundenem Disauerstoff) wirkungsvoll mit den O_2-Molekülorbitalen des Typs π_x^* und π_y^* zu bindenden und antibindenden ($d_{xz} \pm \pi_x^*$)- sowie ($d_{yz} \pm \pi_y^*$-Molekülorbitalen zu kombinieren.

[9] Die Frage nach dem Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung (kovalent oder ionisch; Ausmaß der σ-Hin- und π-Rückbindung) ist bis heute nicht eindeutig geklärt worden. So sollte sich mit wachsender π-Rückbindung von d-Elektronen in ein π^*-MO des Sauerstoffs der OO-Abstand in Disauerstoffkomplexen vergrößern. Tatsächlich liegen aber z. B. alle OO-Abstände der zahlreichen η^2-Peroxokomplexe $L_mM \cdot O_2$ unabhängig von der Art des Zentralmetalls M und der Komplexliganden L im Bereich 1.4–1.5 Å.

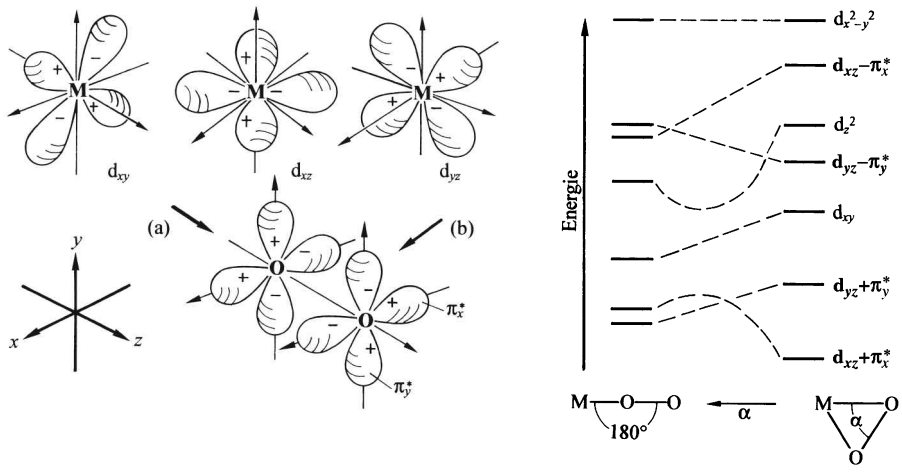


Abb. 32.18 Walsh-Diagramm (schematisch) des Übergangs von »end-on« zu »side-on« gebundenem O_2 in Disauerstoffkomplexen $L_mM \cdot O_2$ (quadratisch-pyramidal bzw. -dipyramidal; $m = 4, 5$).

Die Abb. 32.18 (rechte Seite) gibt ferner schematisch den Energieverlauf der Orbitalkombinationen beim Übergang von Disauerstoffkomplexen mit linearer zu solchen mit cyclischer MO_2-Gruppierung wieder (»Walsh-Diagramm«; vgl. S. 390)[10].

Um zu Aussagen über die Struktur der MO_2-Gruppe in Disauerstoffkomplexen $L_mM \cdot O_2$ zu kommen, müssen die einzelnen Energieniveaus der Reihe nach mit den in L_mM vorliegenden d-Außenelektronen des Metalls sowie den in O_2 vorhandenen beiden π^*-Elektronen aufgefüllt werden. Man gibt hierbei die Summe z der d- und π^*-Elektronen in Komplexen $L_mM \cdot XY$ durch das Symbol $\{MXY\}^z$ wieder, z. B. $\{MOO\}^4$, $\{MOO\}^6$ bzw. $\{MOO\}^{10}$ bei Disauerstoffkomplexen mit 2, 4 bzw. 8 Metall-d-Außenelektronen in L_mM und jeweils 2 Disauerstoff-π^*-Elektronen. Sind insgesamt 4 Elektronen (zwei d- und zwei π^*-Elektronen) zu berücksichtigen, so führt die Besetzung der beiden unteren Energieniveaus der rechten Spalte des Walsh-Diagramms mit je zwei Elektronen zu einer niedrigeren Systemenergie als die der beiden unteren Energieniveaus der linken Spalte. Dementsprechend liegt »side-on« gebundener Sauerstoff vor (zum Beispiel $[Mo^{IV}OF_4]^{2-} + O_2 \longrightarrow [MoOF_4(O_2)]^{2-}$). Wie sich weiter ergibt, enthalten Komplexe $L_mM \cdot O_2$ mit 6 bis 9 d- + π^*-Elektronen »end-on« gebundenen Disauerstoff (zum Beispiel $[Fe^{II}(porph)] + O_2 \longrightarrow [Fe(porph)(O_2)]$; $[Co^{II}(CN)_5]^{3-} + O_2 \longrightarrow [Co(CN)_5(O_2)]^{3-}$) und Komplexe mit 10 d- + π^*-Elektronen wiederum »side-on« gebundenen Disauerstoff (zum Beispiel $[Ir^{I}Cl(CO)(PR_3)_2] + O_2 \longrightarrow [IrCl(CO)(O_2)(PR_3)_2]$). Natürlich bestimmen das Zentralmetall und die Liganden in $L_mM \cdot O_2$ wesentlich die relative Lage der MOs und damit die Geometrie der MO_2-Gruppierung (s. oben). Auch sollten nach dem in Abb. 32.18 wiedergegebenen, für Komplexe mit vier bzw. fünf Liganden L abgeleiteten Walsh-Diagramm Komplexe $L_mM \cdot O_2$ mit 12 d- + π^*-Elektronen instabil sein (Besetzung aller bindenden ($d_{xz/yz} + \pi_{x/y}^*$- und antibindenden ($d_{xz/yz} + \pi_{x/y}^*$)-MOs mit Elektronen); tatsächlich führt hier – wie sich zeigen lässt – eine Reduktion der Ligandenzahl von 5 bzw. 4 auf < 4 zur Bildung stabiler Komplexe mit »side-on« gebundenem Disauerstoff (z. B. $[Ni(NCR)_2] + O_2 \longrightarrow [Ni(O_2)(NCR)_2]$; $[Pt(PR_3)_2] + O_2 \longrightarrow [Pt(O_2)(PR_3)_2]$). Auskünfte über den bevorzugten Aufent-

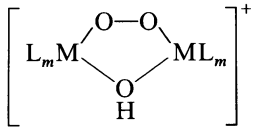
[10] Das d_{z^2}-Atomorbital interferiert für α um 180° bzw. 60° schwach mit dem σ_{sp}-MO (um 180°) bzw. deutlicher mit dem π-MO (um 60°) von O_2, wodurch das σ_{sp}- bzw. π-MO energetisch schwach bis deutlich abgesenkt, das d_{z^2}-AO schwach bis deutlich angehoben wird, während es mit dem π^*-MO, wie sich leicht ableiten lässt, nur im Zwischenbereich ($180° > \alpha > 60°$) wechselwirken kann und dort energetisch abgesenkt wird. Das $d_{x^2-y^2}$-Atomorbital beeinflusst die Bindungsverhältnisse der MO_2-Gruppierung näherungsweise nicht. Ähnliche Walsh-Diagramme gelten für andere Komplexe $L_mM \cdot XY$ (XY z. B. CO, NO, NN, vgl. hierzu S. 2154).

haltsort der Elektronen (Metall oder Disauerstoff) folgen aus dieser einfachen MO-Betrachtung aber nicht.

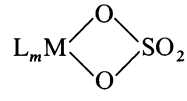
Eigenschaften. Die Bildung von Disauerstoffkomplexen auf dem Wege (32.1) erfolgt reversibel bis irreversibel und ist insgesamt mit einer Aktivierung molekularen Sauerstoffs verbunden. Beide Tatbestände sind von herausragender Bedeutung für biochemische Prozesse sowie für technische Oxidationsprozesse.

Reversible Disauerstoffkomplexbildung. Mit abnehmender Elektronendichte am Zentrum der Komplexe $L_mM \cdot O_2$ verschiebt sich das Gleichgewicht (32.1) in wachsendem Ausmaße auf die Seite der Edukte L_mM und O_2. Dementsprechend dissoziieren die η^2-Peroxokomplexe $[IrX(O_2)(CO)(L_2)]$ (S. 2013) zunehmend stärker in $[IrX(CO)L_2]$ und O_2 für X in Richtung I, Br, Cl und für L in Richtung PPh_2Et, PPh_3 (z. B. nimmt $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ Disauerstoff unter Normalbedingungen reversibel, $[IrI(CO)(PPh_3)_2]$ nur irreversibel auf). Auch geben Komplexe $L_mM \cdot O_2$ bei wachsender Oxidationsstufe des Zentralmetalls zunehmend leicht Sauerstoff ab, weshalb zwar η^2-Dioxokomplexe von Ti^{IV} und V^V unter Normalbedingungen stabil sind, während solche von stärker oxidierend wirkendem Cr^{VI} leicht unter O_2-Abgabe zerfallen ($Cr^{VI} \longrightarrow Cr^V$) und solche von sehr stark oxidierend wirkendem Mn^{VII} unbekannt sind ($Mn^{VII} \longrightarrow Mn^{IV}$). Bezüglich der Bedeutung der reversiblen Bildung von η^1-Superoxo- und μ-η^2:η^2-Peroxokomplexen für den Sauerstofftransport in Lebewesen (vgl. S. 1965 und S. 1706).

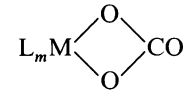
Aktivierung molekularen Sauerstoffs. Mit der Bildung von Disauerstoff-Komplexen wächst die Basizität und Nucleophilie von O_2 als Folge des Übergangs von O_2 in O_2^- bzw. O_2^{2-} und damit die Reaktivität hinsichtlich saurer und elektrophiler Edukte. So reagieren etwa »Peroxokomplexe« mit H^+ unter Bildung von Mono- oder Diyhdrogenperoxid (z. B. Komplex (Abb. 32.18a) + H^+ $\longrightarrow$ (Abb. 32.18b); 2 $[Pt(O_2)(PPh_3)_2]$ + H_2O + H^+ $\longrightarrow$ (Abb. 32.19e) + H_2O_2) oder mit SO_2 bzw. CO unter Bildung von (Abb. 32.19f) bzw. (Abb. 32.19fg) (die leicht erfolgende Einschiebung in die OO-Bindung entspricht einer – mit elementarem Sauerstoff unter Normalbedingungen nicht erfolgenden – Oxidation von SO_2 bzw. CO; vgl. S. 2053). Ähnlich reagieren viele andere »Elektrophile« wie NO, NO_2, CO_2, CS_2, CNR, RCHO, R_2CO, PR_3 mit Peroxokomplexen.



(e) $[L_mM)_2(O_2)(OH)]^+$
(M = Pt)



(f) $[L_mM(SO_4)]$
(M = Ru, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt)



(g) $[L_mM(CO_3)]$
(M = Rh, Ni, Pd, Pt)

Abb. 32.19

Auch die Oxidation vieler Übergangsmetallionen wie Fe^{2+} oder Cu^+ in wässrigem oder anderem Milieu mit molekularem Sauerstoff erfolgt wohl auf dem Wege über Peroxokomplexe der oxidierten Ionen (z. B. Fe^{3+}, Cu^{2+}), welche unter weiterer Reduktion ihres komplexierten Sauerstoffs ihrerseits die vorhandenen Übergangsmetallionen oxidieren (M = L_mM):

$$\overset{\pm 0}{O_2} \xrightarrow{+\,2\,\overset{n}{M}} \overset{n+1}{M}-\overset{-I}{O}-\overset{-I}{O}-\overset{n+1}{M} \xrightarrow{+\,2\,\overset{n}{M}} \overset{n+1}{M}-\overset{-II}{O}-\overset{n+1}{M}.$$

Der Lewis-basische Charakter der »η^1-Superoxokomplexe« zeigt sich u. a. in der leicht erfolgenden Addition Lewis-sauer wirkender Komplexe unter Bildung von μ-Peroxokomplexen (vgl. S. 1997). Eine spezifische Reaktion einiger dieser Verbindungen mit dem Superoxid-Liganden O_2^- (ein ungepaartes Elektron) stellt ferner die Möglichkeit zur H-Abstraktion aus der chemischen Umgebung dar (Bildung von Radikalen R · aus RH).

Verwendung. In der Technik werden Übergangsmetallverbindungen sowohl zur heterogen als auch zur homogen katalysierten Oxidation anorganischer sowie organischer Verbindungen mit elementarem Sauerstoff genutzt (Weltjahresumsätze: Megatonnenmaßstab). Als Beispiele seien etwa die Schwefeldioxidoxidation (»Kontaktverfahren«; Vanadium-Katalysatoren; vgl. S. 654, 1822), die Ethylencarbonylierung (»Wacker-Prozess«; $PdCl_2/CuCl_2$-Katalysatoren; S. 2062) und die Epoxidation genannt (»Shell-Prozess«; Ti^{IV}- oder Mo^{VI}-Katalysatoren; vgl. hierzu auch Oxidationen mit $MeReO_3$ und OsO_4 als Katalysatoren, S. 19301634, 1977). Bezüglich der für Organismen wichtigen Oxidationsprozesse mit Oxygenasen oder Oxidasen als Katalysatoren vgl. Lehrbücher der Biochemie.

1.4 Stickstoffverbindungen

Der Stickstoff wird von den Übergangsmetallen sowohl als Mono- als auch Distickstoff gebunden. In erstem Falle erfolgt die Bildung von Nitriden im engeren Sinne, in letzterem Falle die von Distickstoffkomplexen. In dieser Beziehung verhält sich Stickstoff analog Sauerstoff. Nachfolgend sei auf Übergangsmetall-Nitridokomplexe und -Distickstoffkomplexe näher eingegangen. Bezüglich der Komplexe der Übergangsmetalle mit Stickstoffmonoxid NO, das hinsichtlich seiner Zusammensetzung eine Mittelstellung zwischen O_2 und N_2 einnimmt, vgl. S. 2150.

1.4.1 Übergangsmetallnitride

Überblick. Die binären Nitride M_nN_m der Übergangsmetalle sind deutlich weniger zahlreich als die oben besprochenen – thermodynamisch viel stabileren – Oxide M_nO_m, und von einigen Elementen (Platinmetalle bis auf Pt) kennt man bisher kein einziges Nitrid (anders als im Falle der Oxide finden sich praktisch keine Nitride in der Natur; Ausnahmen sind in Meteoriten vorkommender »Osbornit« TiN, »Carlsbergit« CrN und »Roaldit« Fe_4N sowie der im Vulkangestein entdeckte »Siderazot« = »Silvestrit« $\approx Fe_5N_2$). Auch kommen den Übergangsmetallen in ihren binären Verbindungen mit Stickstoff im Mittel kleinere Oxidationsstufen zu als in ihren binären Verbindungen mit Sauerstoff (die Maximalwertigkeit der Übergangsmetalle wird nur von den Sc- sowie schweren Ti- und V-Gruppenelementen in den Nitriden erreicht: ScN, YN, LaN, AcN, Zr_3N_4, Hf_3N_4, Ta_3N_5). Demgemäß enthalten viele Nitride formelmäßig mehr M- als N-Atome, d. h. $n > m$: M_4N (selten, z. B. metastabiles V_8N, Fe_8N), M_4N (M = Mn, Fe, Co, Ni), M_3N (M = Fe, Co, Ni, Cu, Ag, (Au), (Hg)), M_2N (M = Ti; V, Nb, Ta; Cr, Mo, W; Mn, (Tc), (Re); Fe, Co), ferner M_3N_2 (M = Mn, Ni, Zn, Cd, Hg). Des weiteren weisen viele Nitride etwa gleichviele M- wie N-Atome auf, d. h. $n \approx m$: MN (M = Sc, Y, La, Ac, Ln, An; Ti, Zr, Hf; Y, Nb, Ta; Cr, Mo, W; »Mn«, (Tc), (Re); Fe; Co, Pt). Nur wenige Nitride mit weniger M- als N-Atomen sind bekannt, d. h. $n < m$: $M_{<1}N$ (Zr_3N_4, Hf_3N_4, Nb_5N_6, Nb_4N_5, Ta_5N_6, Ta_4N_5, Ta_3N_5). Die (mehr formalen) Oxidationsstufen der Übergangsmetalle betragen also in ihren Nitriden < I ($M_{>4}N$, M_4N), +I (M_3N), 1.5 (M_2N), +II (M_3N_2), +III (MN), +IV (M_3N_4) und +V (M_3N_5). Außer binären kennt man auch ternäre Nitride, die neben Stickstoff und M noch M′ enthalten: M′ = Übergangsmetall (z. B. $M_xTa_{1-x}N$ mit M = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni; MMn_3N mit M = Cu, Ag, Zn; Mo_3M_3N/W_3M_3N mit M = Fe, Co); M′ = Alkali, Erdalkalimetall (»Nitridometallate«, s. unten). Ferner existieren Nitridhalogenide wie etwa TiHalN, $MoCl_3N$, WCl_3N, $ReCl_4N$, Os_2Cl_5N sowie Nitridoxide wie z. B. TiN_xO_{1-x}.

Darstellung. Man gewinnt Übergangsmetallnitride vielfach aus den Elementen bei höheren Temperaturen (N_2 kann durch elektrische Entladung aktiviert werden; anstelle von Stickstoff N_2 kann Ammoniak NH_3 verwendet werden). Zur Bildung der Nitride der Platinmetalle sowie der Übergangsmetalle in hohen Oxidationsstufen muss unter hohen bis höchsten N_2-Drücken gearbeitet werden (bisher praktiziert zur Gewinnung von PtN). Des weiteren führt die Nitridierung geeigneter Übergangsmetallverbindungen (Halogenide, Oxide) mit Ammoniak zu den betreffenden Nitriden (durch Ammonolyse von Halogeniden lassen sich metastabile, thermisch leicht

in die Elemente zerfallende Nitride gewinnen). Schließlich kann man sehr reine, gut ausgebildete Nitridkristalle im Sinne des van-Arkel-Verfahrens aus Metallhalogeniden (z. B. $TiCl_4$, VCl_4) durch Reaktion mit Wasserstoff und Stickstoff an heißen Drähten (z. B. W bei 1000–1600 °C) gewinnen. In analoger Weise können heiße Materialien mit dünnen Nitridschichten überzogen werden.

Strukturen. Die zur Diskussion stehenden »Nitride« lassen sich ähnlich wie die »Carbide« (S. 1021) oder »Hydride« (S. 2068) strukturell meist als »Einlagerungsverbindungen« (»interstitielle Verbindungen«, früher nicht ganz richtig »Intercalations-Verbindungen«) von Nichtmetallatomen (hier N) in kubisch- oder hexagonal-dichteste (gelegentlich auch raumzentrierte oder andersartige) Metallatompackungen beschreiben (diese Vorstellung steht im Gegensatz zur Ermittlung der Metalloxidationsstufe von M_nN_m, wozu man von Metallkationen sowie räumlich größeren und deshalb nicht in Lücken der Kationenpackung passenden N^{3-}-Anionen ausgeht; tatsächlich übertragen die Übergangsmetalle nur bis zu 1 Elektron auf N, während sie weitere Elektronen dem »Metallelektronengas« beisteuern). Die Nitride, deren Metallatompackung übrigens nicht mit der der Übergangsmetalle bei Raumtemperatur übereinstimmen muss, stellen demgemäß wie die Carbide oder Hydride nichtstöchiometrische Verbindungen (S. 2087) dar: viele der weiter oben aufgelisteten Übergangsmetallnitride weisen eine mehr oder weniger große Phasenbreite auf. Die N-Atome bevorzugen hierbei die Koordinationszahl 6 und besetzen vielfach oktaedrische Lücken (das kleine H-Atom besetzt in den Metallhydriden zunächst die kleinen tetraedrischen Lücken).

Besetzung aller oktaedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten = kubisch-flächenzentrierten Metallatompackung führt zu Nitriden der Zusammensetzung MN mit »NaCl-Struktur« (Abb. 32.20a). Meist findet man große Phasenbreite (defekte NaCl-Struktur; im Falle von θ-$Mn_6N_5 \mathrel{\widehat{=}} Mn_6N_{5.01-5.76}$ wird maximal nur die Grenzstöchiometrie $MnN_{0.96}$, aber nicht $MnN_{1.00}$ erreicht). Die schweren Gruppenmetalle bilden zum Teil andere MN-Strukturen aus: so kristallisiert WN mit »WC-Struktur« (N in trigonal-prismatischen Lücken einer primitiv-hexagonalen W-Atompackung), ε-TaN mit verzerrter »NiAs-Struktur« (N in allen oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten Ta-Atompackung; es existiert auch eine Hochtemperaturmodifikation δ-TaN mit »NaCl-Struktur« und eine Hochdruckmodifikation υ-TaN mit »WC-Struktur«) und PtN mit unbekannter Struktur (N in der Hälfte der tetraedrischen Lücken einer kubisch-dichtesten Pt-Atompackung). Die Besetzung von $\frac{1}{4}$ der oktaedrischen Lücken einer kubisch dichtesten M-Atompackung führt des Weiteren zu Nitriden der Zusammensetzung M_4N mit »$CaTiO_3$-(Perowskit-)Struktur« (Abb. 32.20b), die von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der oktaedrischen Lücken einer hexagonal-dichtesten M-Atompackung zu Nitriden der Zusammensetzung M_3N bis M_2N mit defekter »NiAs-Struktur« (Abb. 32.20c). Abweichend hiervon kommt Cu_3N (Analoges gilt wohl für Ag_3N) »ReO_3-Struktur« zu. Zn_3N_2/Cd_3N_2 sind isomorph mit Mn_2O_3 (S. 1951), Ta_3N_5

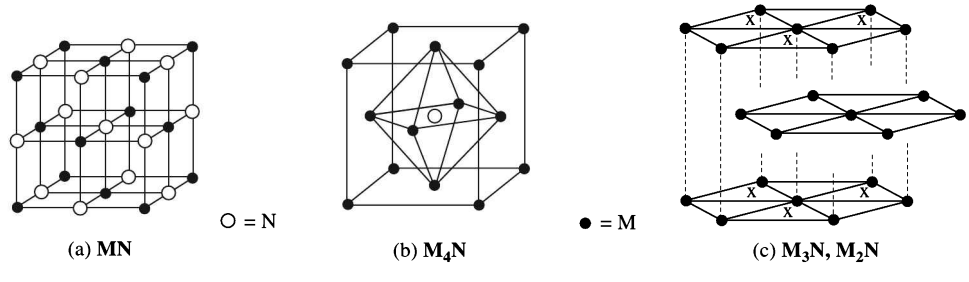


Abb. 32.20 Kristallstrukturen von Übergangsmetallnitriden: (a) MN (NaCl-Typ), (b) M_4N ($CaTiO_3$, Perowskit-Typ; (c) M_3N/M_2N (defekter NiAs-Typ; die oktaedrischen Lücken liegen unter- und oberhalb der Kreuze).

ist mit Ti_3O_5 (S. 1800) verwandt. In Zr_3N_4 finden sich ecken-, kanten- und flächenverknüpfte ZrN_6-Oktaeder und trigonale ZrN_6-Prismen.

Die Übergangsmetalle V, Nb, Ta, Cr, Mo, W und Fe kristallisieren nicht mit dichtester, sondern mit kubisch-innenzentrierter Atompackung (S. 126), deren verzerrt-oktaedrische Lücken bei erhöhten Temperaturen nur in sehr geringem Ausmaße mit N-Atomen besetzt werden. Doch lassen sich unter besonderen Bedingungen metastabile Phasen mit höherer Besetzungsdichte derartiger Packungen realisieren. Beispielsweise folgt aus dem Zustandsdiagramm des Systems Eisen-Stickstoff (vgl. hierzu das System Fe/C, S. 1943), dass die Löslichkeit von Stickstoff in kubisch-raumzentriertem α-Fe bei 590 °C mit 0.4 Atom-% N ihr Maximum erreicht (»α-Nitridphase«). Die weitere Stickstoffaufnahme führt bei 600–700 °C zunächst zur Umwandlung von α- in kubisch-flächenzentiertes γ-Fe unter Bildung von $Fe_{10}N$ (»γ-Nitridphase«) und dann von γ-Fe in hexagonal-dichtest gepacktes Eisen unter Bildung von $Fe_{4.5-2.0}N$ (»ε-Nitridphase«; man kennt außer der ε-Fe_2N- noch die »γ-Fe_2N-Nitridphase«). Langsames Abkühlen von $Fe_{10}N$ (700 °C) führt zu α-Fe + Fe_4N (kubische »γ-Nitridphase«; auch durch Abkühlen der ε-Phase mit 20 Atom-% N unter 680 °C erhältlich), rasches Abkühlen von $Fe_{10}N$ liefert Fe_8N (N in Oktaederlücken einer mehr oder minder verzerrt-raumzentrierten Fe-Atompackung: ungeordnet/geordnet: »α'-/α''-Nitridphase«)[11].

Charakteristisch für Übergangsmetallnitride M_nN_m ist ihr – ausnahmslos – polymerer Bau (im Falle der Oxide M_nO_m treten einige Spezies mit hohen Oxidationsstufen von M molekular auf). Nitridhalogenide weisen – anders als Nitride – auch hohe Oxidationsstufen von M auf (s. oben); derartige Spezies sind molekular gebaut, wobei dem Stickstoff nicht wie in den Nitriden die Koordinationszahl 6 (bzw. 4 im Falle von PtN), sondern 2 (z. B. in $Cl_2Os{=}N{-}OsCl_5$) oder 1 (z. B. in $Cl_3Mo{\equiv}N$, $Cl_3W{\equiv}N$, $Cl_4Re{\equiv}N$) zukommt (Stickstoff bildet dann formal kovalente Einfach-, Zweifach-, Dreifachbindungen zu M).

Eigenschaften. Die Übergangsmetallnitride stellen mehr oder weniger thermo-, luft- und meist auch wasserstabile, in großer Verteilung dunkle, in kristalliner Form helldurchscheinende Verbindungen von zum Teil sehr großer Härte dar (TiN ist fast so hart wie Diamant; die Härte nimmt in Richtung Ti-, V-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-nitrid ab). Alle Nitride MN von Elementen der 3. bis 10. Gruppe leiten den elektrischen Strom (die nichtleitenden Nitride der Cu- und Zn-Gruppe sowie Ta_3N_5 stellen keine typischen Verbindungsbeispiele für interstitielle Metallnitride dar; ein Sauerstoffgehalt der Nitride verringert die Leitfähigkeit und führt zum Halb- bis Nichtleiter). Die Nitride verhalten sich meist paramagnetisch, CrN, Mn_3N_2/Mn_6N_5 antiferromagnetisch, Fe_nN ferromagnetisch. – Thermisches Verhalten. Die thermodynamische Stabilität der Übergangsmetallnitride sinkt mit zunehmender Ordnungszahl des Metalls innerhalb einer Periode und – meist auch – innerhalb einer Gruppe, ferner nimmt sie mit steigendem N-Gehalt des Nitrids ab. Demgemäß sind die Nitride der Sc- bis Cr-Gruppe vergleichsweise stabil (Zerfall in M bzw. niedrigere Nitride und N_2 erst bei sehr hohen Temperaturen), während die Fe-, Co-, Ni-, Cu-nitride zum Teil bereits instabil sind (Zerfall der metastabilen Verbindungen in M und N_2 bereits bei nicht allzu hohen Temperaturen) und Nitride der Pt-Gruppenelemente – bis auf PtN – unbekannt sind. – Redox-Verhalten. Aufgrund der vergleichsweise hohen Thermostabilität der Übergangsmetalloxide werden die Übergangsmetallnitride von Sauerstoff in der Hitze in erstere und Stickstoff übergeführt. – Säure-Base-Verhalten. Die Übergangsmetallnitride sind unter Normalbedingungen hydrolysestabil (nur die Lanthanoid- und Actinoidnitride mit den großen Ln^{3+}-/An^{3+}-Ionen sind hydrolyseempfindlich). Die betreffenden Nitride reagieren aber mit starken nichtoxidierenden bzw. nur mit oxidierenden Säuren, ferner mit starken Basen in der Hitze.

[11] Nomenklatur. Die – historisch gewachsenen – Bezeichnungen der Nitridphasen mit griechischen Symbolen folgen unterschiedlicher Systematiken. Speziell im System Eisen/Stickstoff beziehen sie sich auf die Fe-Anordnung in der Metallphase (Normaldruckphasen: α = kubisch-raumzentriert, γ = kubisch-flächenzentriert, δ = kubisch-raumzentriert; erste Hochdruckphase ε = hexagonal-dichtest, hcp). Epsilon steht traditionell für hcp-basierte Phasen. Die Striche an den griechischen Symbolen deuten Phasen an, die von den ungestrichenen abgeleitet sind und z. B. Überstrukturen letzterer darstellen.

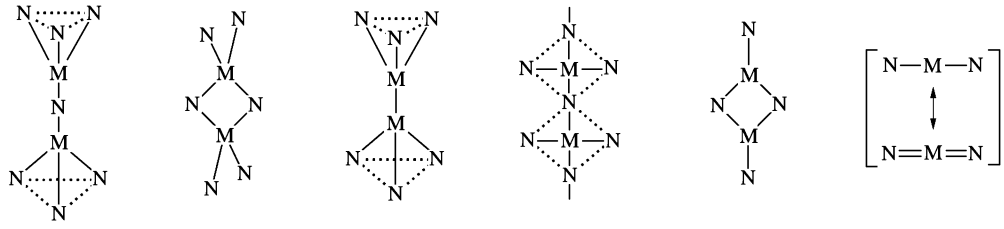
Von besonderem Interesse ist die Lewis-Acidität der Übergangsmetallnitride hinsichtlich N^{3-} als Lewis-Base. Als Folge hiervon bilden sich, wie nachfolgend ausgeführt sei, Nitridokomplexe der Übergangsmetalle.

Nitridometallate $[M_nN_m]^{p-}$ (Gegenionen in der Regel Kationen der Alkali- bzw. Erdalkalimetalle M^I = Li–Cs, M^{II} = Ca, Sr, Ba) weisen durchschnittlich höhere Oxidationsstufen $3m + p$ der Übergangsmetalle M als die oben besprochenen Nitride auf. Demgemäß erreichen auch die Elemente Ti, V, Nb, Cr, Mo, W sowie Re in den Nitridokomplexen die maximal mögliche Wertigkeit IV, V, VI und VII (Mn/Co/Ni/Cu/Zn sind in den Nitridometallaten maximal fünf-/drei-/zwei-/ein-/zweiwertig; von Y, La, Ac, Tc, Os, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Ag, Au, Cd sind bisher keine Nitridokomplexe bekannt). Die Darstellung der Nitridometallate erfolgt vielfach aus den Elementen (M^I, M^{II} + M + N_2) oder aus stickstoffhaltigen Vorstufen (Li_3N, $M^{II}{}_3N_2$, M^INH_2, $M^{II}(NH_2)_2$, $M^{I,II}/NH_3$ + M_nN_m) bei Temperaturen über 700 °C und gegebenenfalls in einem Autoklaven (die Umsetzungen können auch in Salzschmelzen durchgeführt werden). In einigen Fällen gelingt auch die Nitridierung von Oxokomplexen mit Ammoniak, wobei auch Oxonitridometallate als Nitridierungszwischenverbindungen zugänglich werden (führt man die »Ammonolyse« der Oxometallate mit sperrig substituierten Aminen RNH_2 durch, so gelangt man zu Imidometallaten). Bezüglich Einzelheiten der Darstellung vgl. bei den einzelnen Elementen.

Entsprechendes gilt auch für die Strukturen, die für Nitridometallate – aber nicht für Oxonitridometallate oder Imidometallate – nachfolgend kurz erörtert werden, und zwar geordnet nach den Koordinationszahlen KZ_M der Übergangsmetalle in $[M_nN_m]^{p-}$, die im Bereich 6–2 liegen:

$KZ_M = 6$: Während in vielen Oxometallaten den Zentralelementen die Koordinationszahl 6 zukommt, trifft Entsprechendes nicht für die Nitridometallate (exakter: »ternären Nitride«) zu. So wurden bisher nur einige schichtförmige Komplexanionen mit kantenverknüpften MN_6-Oktaedern ($SrZr^{IV}N_2$, $SrHf^{IV}N_2$, $NaNb^VN_2$, $NaTa^VN_2$; vgl. $MgCl_2$-Struktur) aufgefunden. $ScTa^{III}N_2$ weist kantenverknüpfte trigonale TaN_6-Prismen auf mit Ta–Ta-Bindungen innerhalb der Schichten aus trigonal-prismatisch koordiniertem Ta(III). Nitridometallate mit isolierten MN_6-Oktaedern existieren nicht. $KZ_M = 5$ findet sich bei den Nitridometallaten ähnlich selten wie $KZ_M = 6$. Die betreffenden Verbindungen ($SrTi^{IV}N_2$, $BaZr^{IV}N_2$, $BaHf^{IV}N_2$) enthalten Schichten aus allseitig basiskantenverknüpften quadratischen MN_5-Pyramiden, deren Spitzen abwechselnd nach oben und unten weisen.

$KZ_M = 4$ wird bei Nitridometallaten besonders häufig angetroffen, wobei vergleichbar mit den Silicaten (S. 1113) null-, ein-, zwei- oder dreidimensionale Nitridometallatgerüste ausgebildet werden, wie nachfolgend ausgeführt sei (falls nicht anders vermerkt, liegen Salze mit M^I- bzw. M^{II}-Gegenkationen vor): »Inselnitridometallate« mit isolierten MN_4-Tetraedern, z. B. $[M^VN_4]^{7-}$ (M = V, Nb, Ta), $[M^{VI}N_4]^{6-}$ (M = Cr, Mo, W), $[Mn^VN_4]^{7-}$, $[Re^{VII}N_4]^{5-}$; »Gruppennitridometallate« mit isolierten M_2N_7- bzw. M_2N_6-Einheiten aus ecken- bzw. kantenverknüpften MN_4-Tetraedern (Abb. 32.21a, b), z. B. $[M^V{}_2N_7]^{9-}$ (M = Mo, W), $[M^V{}_2N_6]^{8-}$ (M = Cr, Mo); »Ringnitridometallate« mit isoliertem Ring aus vier eckenverknüpften MN_4-Tetraedern in $[Ti_4^{IV}N_{12}]_0^{2-}$; »Kettennitridometallate« mit eindimensionalen $(MN_3)_x$- bzw. $(MN_2)_x$-Ketten aus ecken- bzw. kantenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[M^VN_3]^{4-}$ (M = V, Nb, Ta), $[M^{VI}N_3]^{3-}$ (M = Mo, W), $[Fe^{III}N_2]^{3-}$ (die Tetraeder aus eckenverknüpften Ketten sind wie die der Silicate $[SiO_3]^{2-}$ in Abhängigkeit vom Gegenion unterschiedlich konformiert; vgl. Abb. 15.77 auf Seite 1116; Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern sind bei Silicaten unbekannt); »Schichtnitridometallate« mit zweidimensionalen Schichten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[W^{VI}{}_7N_{19}]^{15-}$; »Gerüstnitridometallate« mit dreidimensionalen Gerüsten aus eckenverknüpften MN_4-Tetraedern, z. B. $[Sc^{III}N_2]^{3-}$ (vgl. SiO_2), $[M^VN_2]^-$ (M = Nb, Ta), $[W^{VI}N_{10}]^{6-}$, $[M^{VI}{}_6N_{15}]^{9-}$ (M = Mo, W), $[Zn^{II}N]^-$ (vgl. ZnS). Abweichend hiervon bilden die Teilgitter $[Cr^{III/IV}N_6]^{11-}$ sowie $[Mn^{IV}{}_2N_6]^{10-}$ in $Ca_6Cr_2N_6[H]$ sowie $Li_6Ca_2Mn_2N_6$ bzw. $Li_6Sr_2Mn_2N_6$ gestaffelt konformierte N_3M–MN_3-Einheiten mit tetraedrisch-koordiniertem M (Abb. 32.21c) und MM-Bindungen ($d_{CrCr}/_{MnMn}$ = 2.26/2.54 Å) sowie die Teil-



(a) $[M_2N_7]^{p-}$ (b) $[M_2N_6]^{p-}$ (c) $[M_2N_6]^{p-}$ (d) $[MN_3^{p-}]_x$ (e) $[M_2N_4]^{p-}$ (f) $[MN_2]^{p-}$

Abb. 32.21

gitter $[M^{I}N_3]^{8-}$ in M'_2MN_3 ($M' = Ce, Th, U$; $M = Cr, Mn$) Ketten aus eckenverknüpften planaren MN_4-Quadraten (Abb. 32.21d).

$KZ_M = 3$: Ähnlich wie den Zentralelementen in Oxometallaten kommen jenen einiger Nitridometallate die Koordinationszahlen 3 bzw. 2 zu. So liegen unverzerrte und verzerrte trigonal koordinierte Zentren in $[M^{III}N_3]^{6-}$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Co$) sowie $[Re^{V}N_3]^{4-}$ vor (regulär-planar mit D_{3h}-Symmetrie in Sr_3MN_3 und Ba_3MN_3, verzerrt-planar mit C_{2v}-Symmetrie in Ca_3MN_3 und pyramidal mit C_{3v}-Symmetrie in $Li_{24}[MnN_3]_3N_2$ sowie näherungsweise mit C_{3v}-Symmetrie in Na_4ReN_3). $[Fe^{II}{}_2N_4]^{8-}$ weist in $Ca_4Fe_2N_4$ planare $NFe(\mu\text{-}N)_2FeN$-Einheiten auf (Abb. 32.21e); diese sind in $LiSrFe_2N_3$ bzw. $LiBaFe_2N_3$ über gemeinsame terminale N-Atome zu Ketten verknüpft.

$KZ_M = 2$: Die Nitridometallate $[Fe^{II}N_2]^{4-}$, $[Co^{I}N_2]^{5-}$, $[Ni^{II}N_2]^{4-}$, $[Ni^{I}N_2]^{5-}$, $[Cu^{I}N_2]^{5-}$, $[Zn^{II}N_2]^{4-}$ mit ein- bzw. zweiwertigem Zentralmetall enthalten lineare NMN-Inseln Abb. 32.21(f), $[Cu_2N_3]^{7-}$ sowie $[Cu_3N_4]^{5-}$ Gruppen NMNMN und NMNMNMN (in ersterem Falle – abhängig vom Gegenion – linear oder V-förmig, in letzterem Falle Z-förmig) und $[M^{I}N^{2-}]_x$ ($M = Mn, (Fe), Co, Ni, Cu$) Ketten $\cdots$NMNM$\cdots$, wobei letztere in Abhängigkeit vom Gegenion linear, zickzack-konformiert oder helical gebaut sind mit linearen NMN- und teils linearen, teils gewinkelten MNM-Abschnitten. Die Phasen $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu$; x läuft von 0 bis zu einem oberen, von M abhängigen Wert) leiten sich von dem auf S. 1488 behandelten Lithiumnitrid Li_3N dadurch ab, dass in den vorliegenden linearen Ketten $\cdots$NLiNLi$\cdots$ mehr oder weniger Li^+-Ionen gegen M^+-Ionen ersetzt sind (die Metallate $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ weisen demgemäß für niedrige x-Werte durch Li^+-Ionen koordinierte NMN-Inseln, bei höheren x-Werten durch Li^+-Ionen koordinierte $(\cdots NM\cdots)_n$-Kettenfragmente und im Grenzfall für $x = 1$ $(\cdots NM\cdots)_x$-Ketten auf (am ehesten für M = Fe(I) realisierbar).

Eigenschaften. Die hervorstechendste Eigenschaft der Nitridoübergangsmetallate ist ihre Hydrolyseempfindlichkeit. Diese nimmt von Alkali- über die Erdalkali- zu den Seltenerdnitridometallaten hin ab und korreliert mit dem Gehalt des elektropositiven Metalls (z. B. $Li_7MnN_4 > Ca_6(MnN_3)N_2 > Ca_3MnN_3 \gg Ce_2MnN_3$). Erfahrungsgemäß hydrolysieren metallische Phasen langsamer als (transparente) Isolatoren gleicher Kristallteilchengröße. Es gibt Hinweise darauf, dass sich Nitridometallate als solche in Salzschmelzen lösen können, z. B. unter Bildung von $[Mo_2N_7]^{9-}$ und $[MoN_4]^{6-}$-Ionen in Alkalimetallsalzschmelzen.

Verwendung. Die zum Teil ungewöhnlichen mechanischen, thermischen, elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften der Übergangsmetallnitride und ihrer Nitridokomplexe finden zunehmend anwendungsorientierte Beachtung. So lassen sich aus den Nitriden der Ti- und V-Gruppenelementen Cermets (s. dort) von großer Härte, hohen Schmelzpunkten und geringen Ausdehnungskoeffizienten herstellen, die etwa zum Bau von Düsenantrieben, Raketentriebwerken, feuerfesten Gefäßen für Metallschmelzen genutzt werden. Die Nitridierung von Stahloberflächen macht diese härter und geeignet für Schneidwerkzeuge. Die Phasen $Li_2[Li_{1-x}M_xN]$ wirken als Ionenleiter (mögliche Anwendung für billige Li-Batterien). Die geringe Reaktivität

der Nitride, verbunden mit guter Leitfähigkeit, ermöglichen deren Verwendung als Elektrodenmaterial in flüssigen Salzelektrolyten. α''-Fe_8N besitzt ein sehr hohes magnetisches Moment. Die Curie-Temperatur von Sm_2Fe_{17} (398 K) erhöht sich nach Überführung in $Sm_2Fe_{17}N_3$ (752 K) beachtlich. Besser als der derzeit genutzte Fe_nN Katalysator für den Haber-Bosch-Prozess der NH_3-Gewinnung beschleunigt das Cobaltmolybdännitrid Co_3Mo_3N die NH_3-Bildung. Bzgl. weiterer Anwendungen der Metallnitride vgl. bei den einzelnen Elementen.

1.4.2 Distickstoffkomplexe der Übergangsmetalle

i **Geschichtliches.** Nachdem die Existenz von Distickstoffkomplexen aufgrund der isoelektronischen Verwandtschaft von N_2 mit CO und der – lange bekannten – biologischen Stickstoffixierung bereits in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts vermutet wurde, gelang es A. D. Allen und C. V. Senoff im Jahre 1965, mit $[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ erstmals eine derartige Koordinationsverbindung zu isolieren und strukturell zu charakterisieren. Die Zahl neuer identifizierter N_2-Komplexe stieg in der Folgezeit sehr rasch an. Die ersten Reaktionen an koordiniertem N_2 (Acylierung, Protonierung) fanden 1972 J. Chatt, G. A. Heath und G. J. Leigh.

Überblick. Das mit dem Kohlenstoffmonoxid-Molekül sowie dem Cyanid-Anion und Nitrosyl-Kation isoelektronische Distickstoff-Molekül:

$$:C{\equiv}N:^- \quad :C{\equiv}O: \quad :N{\equiv}O:^+$$
$$:N{\equiv}N:$$

(Ersatz sowohl von C in CO durch isoelektronisches N^+ als auch von O durch isoelektronisches N^-) kann als Komplexligand auftreten und – trotz seiner sehr geringen Brönsted-Basizität – sogar andere Liganden aus ihrer Bindung mit einem Metallatom verdrängen (s. unten), sodass man – zusätzlich zu den sehr lange bekannten Cyanido-, Carbonyl- und Nitrosylkomplexen (S. 2084, 2108, 2150) – bis heute viele solche »Distickstoffkomplexe« kennt (s. Geschichtliches). Allerdings existieren von N_2 unter Normalbedingungen – anders als von CO – keine homoleptischen Komplexe $M(N_2)_n$. Letztere bilden sich aber beim Abschrecken von Metallatom/N_2-Gasmischungen auf Temperaturen um 10 K als in der Tieftemperaturmatrix metastabile, beim Erwärmen unter N_2-Abgabe zerfallende Produkte, z. B.: $Ti(N_2)_6$ (gelbrot, Zers. ab 40 K), $V(N_2)_6$, $Cr(N_2)_6$, $Rh(N_2)_4$, $Ni(N_2)_4$, $Pd(N_2)_3$, $Pt(N_2)_3$, $Cu(N_2)_x$. Demgegenüber sind zahlreiche ein- und zweikernige heteroleptische Komplexe $L_mM(N_2)_n$ bzw. $L_mM_2(N_2)_n$ mit bis zu drei N_2-Liganden je Metallatom und verschiedenartigsten Liganden L oder Ligandenkombinationen bei Raumtemperatur und darüber isolierbar (L z. B. H_2O, NH_3, H^-, Hal^-, PR_3, CO, CN^-, π-Organyle). Es sind darüber hinaus drei- und höherkernige N_2-Komplexe bekannt.

Man kennt bisher von allen Nebengruppenelementen bis auf Sc, Pd, Pt sowie den Elementen der Cu- und Zn-Gruppe N_2-Komplexe, die sich bei Raumtemperatur isolieren lassen. Charakteristische Verbindungsbeispiele der betreffenden Elemente gibt die Tab. 32.9 wieder (vgl. hierzu auch das bei den einzelnen Elementen Besprochene). In fast jedem Falle erreicht dabei das Zentralelement durch Komplexbildung eine Edelgasschale (Krypton-, Xenon-, Radonschale). Eine Ausnahme bildet unter den N_2-Komplexen der Tab. 32.9 einerseits die Verbindung $Cp^*_2Ti{-}N{\equiv}N{-}TiCp^*_2$, in welcher jedem Ti-Atom die effektive Elektronenzahl $4(Ti) + 2 \times 5(Cp^*) + 2(N_2) = 16$ zukommt. Dass auch hier eine gewisse Tendenz zur Ausbildung einer Edelgaselektronenschale besteht, folgt daraus, dass jedes Ti-Atom unterhalb −78 °C nochmals ein N_2-Molekül unter Bildung von $\{Cp^*_2Ti(N_2)\}_2N_2$ zu binden vermag (oberhalb −42 °C werden die beiden N_2-Moleküle, oberhalb 0 °C auch das dritte N_2-Molekül abgegeben: $\{Cp^*_2TiN_2\}_2N_2 \rightleftharpoons \{Cp^*_2Ti\}_2N_2 + 2\,N_2 \rightleftharpoons 2\,Cp^*_2Ti + 3\,N_2$). Eine effektive Zahl von weniger als 18 Elektronen findet man nicht nur bei N_2-Komplexen der leichten frühen, sondern auch der schweren späten Übergangsmetalle. Z. B. besitzen die Ti-Atome in $LL'ClTi{-}N{\equiv}N{-}TiClLL'$ ($L = N(SiMe_3)_2$; $L' = Me_2NCH_2CH_2NMe_2$) formal nur $4(Ti) + 1(Cl) + 1(L) + 4(L') + 2(N_2) =$ 12 Elektronen, die Rh- und Ir-Atome in $MHal(PR_3)_2(N_2)$ $9\,(M) + 1(Hal) + 2 \times 2(PR_3) + 2(N_2) =$

Tab. 32.9 Beispiele für Distickstoffkomplexe von Elementen der 4.–9. Gruppe des Periodensystems[a,b]

4	5	6	7	8	9
$[\{Cp^*_2Ti\}_2N_2]$	$[VL_4(N_2)]^-$	$[BzCr(CO)_2(N_2)]$	$[CpMn(CO)_2(N_2)]$	$[FeH_2L_3(N_2)]$	$[CoHL_3(N_2)]$
$[\{Cp^*_2Zr(N_2)\}_2N_2]$	$[\{NbX_3L_2\}_2N_2]$	$[MoL_{6-n}(N_2)_n]$	$[TcXL_4(N_2)]$?	$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$	$[RhXL_2(N_2)]$
$[\{Cp_2Hf(N_2)\}_2N_2]$	$[\{TaX_3L_2\}_2N_2]$	$[\{WL_3(N_2)_2\}_2N_2]$	$[ReXL_4(N_2)]$	$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{4+}$	$[IrXL_2(N_2)]$

a Man kennt auch N_2-Komplexe der Sc-Gruppenelemente (z. B. $[\{YL_2(THF)\}_2(N_2)]$ mit L = $N(SiMe_3)_2$, $[\{LaL_2(THF)\}_2(N_2)]$ mit L = C_5Me_5 sowie des Nickels (z. B. $[\{NiL_3(N_2)\}]$ mit L = PR_3).
b Cp = C_5H_5; Cp* = C_5Me_5; Bz = C_6H_6; L = PR_3 bzw. $\frac{1}{2}$ $R_2PCH_2CH_2PR_2$; X = Cl, Br; $n = 1,2,3$.

16 Elektronen sowie die Ni-Atome in $(R_3P)_2Ni{-}N{\equiv}N{-}Ni(PR_3)_2$ $10(Ni) + 2 \times 2(PR_3) + 2(N_2) =$ 16 Elektronen.

Strukturverhältnisse.

N_2-Bindungstypen. Der N_2-Ligand ist in den ein- und zweikernigen Komplexen im Sinne von Abb. 32.22a oder b vielfach end-on an ein oder zwei Metallzentren unter Ausbildung linearer oder nahezu linearer Komplexbaueinheiten, aber auch gemäß Abb. 32.22c side-on an zwei Metallzentren unter Ausbildung planar-rautenförmiger (gelegentlich schmetterlingsförmiger) Komplexbaueinheiten geknüpft (vgl. hierzu Disauerstoffkomplexe, S. 2093).

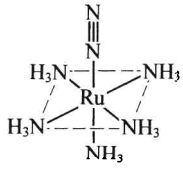


η^1–Distickstoff- (a) **μ–η^1:η^1–Distickstoff-** (b) **μ–η^2:η^2–*Distickstoff-*** (c) **η^2–Distickstoffkomplex** (d)

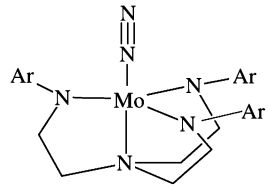
Abb. 32.22

Zweikernige N_2-Komplexe $M_2N{\equiv}N$, in welchen ein N-Atom der N_2-Liganden an zwei Metallzentren koordiniert vorliegt (vgl. Metallcarbonyle), sind ähnlich wie einkernige N_2-Komplexe des Typs (Abb. 32.22d), in welchen beide N-Atome des N_2-Liganden sich nur an ein Metallzentrum knüpfen, offensichtlich selten.

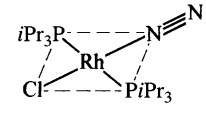
Die NN-Abstände liegen für Komplexe des Typs (Abb. 32.22a) im Bereich von 1.10–1.13 Å, für Komplexe des Typs (Abb. 32.22b) im Bereich 1.1–1.3 Å (NN-Abstand in molekularem Stickstoff 1.098 Å), die MNN-Winkel für beide Komplextypen im Bereich 172–180°. Komplexe des Typs (Abb. 32.22c) weisen NN-Abstände im Bereich 1.1–1.5 Å und Winkel zwischen den beiden MNN-Ebenen von näherungsweise 180° (gelegentlich < 180°) auf. – N_2-Komplextypen. Der Abb. 32.23, welche Strukturen einiger Distickstoffkomplexe wiedergibt, ist hierbei zu entnehmen, dass die N_2-Komplexe sowohl oktaedrisch (Abb. 32.23a, e, f, g, h, i; häufigste Koordinationsgeometrie) als auch trigonal-bipyramidal (Abb. 32.23b, l, s; hierzu gehört auch $CoH(PR_3)_3(N_2)$), quadratisch-planar (Abb. 32.23c), tetraedrisch (Abb. 32.23d, k, m, n, p) oder trigonal-planar (Abb. 32.23r; hierzu gehört auch $(R_3P)_2Ni{-}N{\equiv}N{-}Ni(PR_3)_2$) gebaut sein können (es zählt bei side-on-N_2-Komplexen der Mittelpunkt des N_2-Liganden). Des Weiteren erkennt man, dass erstens zwei oder drei end-on-gebundene N_2-Liganden unterschiedliche Oktaederpositionen einnehmen können (Abb. 32.23e, f, g), zweitens end-on-gebundene N_2-Liganden in einem Komplex zugleich terminal und zugleich brückenständig koordiniert sein können (Abb. 32.23h, i, k), drittens Komplexfragmente über end-on-gebundene N_2-Liganden zu Oligomeren (Polymeren?) verknüpft sein können (Abb. 32.23c), viertens zwei Komplexfragmente sowohl über eine als auch über zwei side-on-gebundene N_2-Liganden verknüpft sein können (Abb. 32.23m, p, r, s oder Abb. 32.23n), fünftens auch innere Übergangsmetalle N_2-Komplexe bilden (Abb. 32.23m) und sechstens Komplexfragmente mit N_2-Liganden end- und side-on-gebunden sein können (Abb. 32.23o).



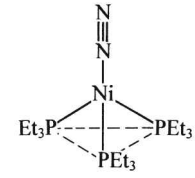
$[Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$
(a)



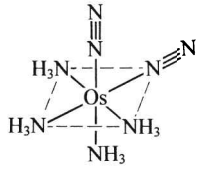
$[Mo\{N_4\}(N_2)]$
(b)*



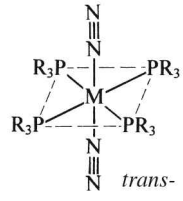
$[RhCl(PiPr_3)_2(N_2)]$
(c)



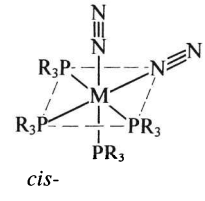
$[Ni(PEt_3)_3(N_2)]$
(d)



$[Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+}$
(e)

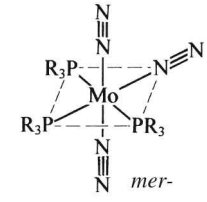


trans-



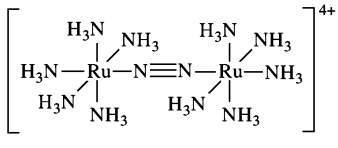
cis-

$[M(PMe_2Ph)_4(N_2)_2]$(M = Mo, W)
(f)

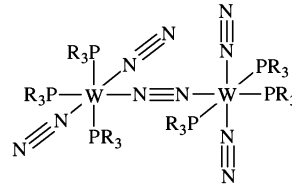


mer-

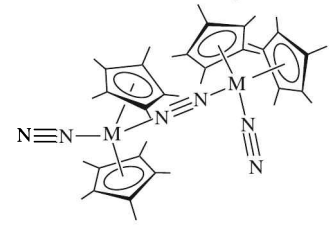
$[Mo(PPr_2Ph)_3(N_2)_3]$
(g)



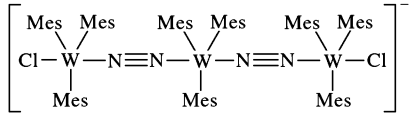
$[\{Ru(NH_3)_5\}_2N_2]^{2+}$
(h)



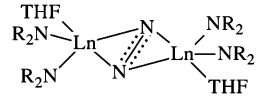
$[\{W(PEt_2Ph)_3(N_2)_2\}_2N_2]$
(i)



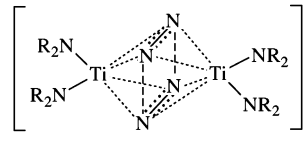
$[\{Cp^*_2M(N_2)\}_2N_2]$ (M = Ti, Zr, Hf)
(k)



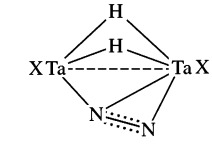
(l) $[\{WMes_3\}_3Cl_2(N_2)_2]^-$



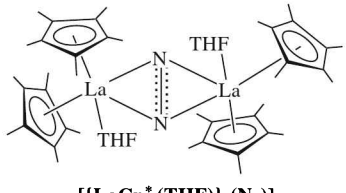
(m) $[\{Ln(NR_2)(THF)\}_2(N_2)]$
(R = $SiMe_3$; Ln = Y, Tm, Dy, Ho, Lu)



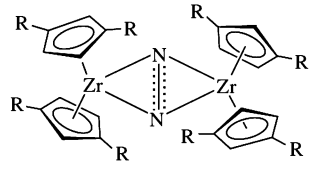
$[\{Ti(NR_2)_2\}_2(N_2)_2]^-$
(n)
(R = SiMe3)



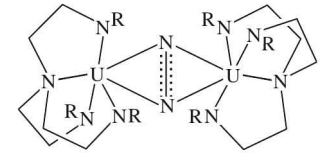
$[\{TaXH\}_2(N_2)]$
(o)
(X^{2-} = $PhP(CH_2SiMe_2NPh)^{2-}$)



$[\{LaCp^*_2(THF)\}_2(N_2)]$
(p)



$[\{ZrCp_2\}_2(N_2)]$ (R = $SiMe_3$)
(r)



$[\{U\{N_4\}\}_2(N_2)]$ (R = $SiMe_2tBu$)
(s)

Abb. 32.23 Strukturen einiger Distickstoffkomplexe. *) Ar = 2,4,6-$C_6H_2iPr_3$ (Tip), 3,5-$C_6H_3Tip_2$.

Bindungsverhältnisse. Distickstoff N_2 stellt einen sehr schwachen σ-Donor dar (schwächer als Kohlenstoffmonoxid CO), der seine Donorwirkung bevorzugt gegenüber starken Akzeptoren wie dem O-Atom oder dem NH-Radikal entfaltet: Bildung von Distickstoffoxid N≡N ⟶ O bzw. Stickstoffwasserstoffsäure N≡N ⟶ NH. Dass er mit geeigneten Fragmenten L_mM zu stabilen, zum Teil bis 300 °C haltbaren N_2-Komplexen zusammentreten kann, lässt wie in den Metallcarbonylen auf eine komplexstabilisierende π-Rückbindung schließen. Dieser Sachverhalt kann im Rahmen einer Valence-Bond-Betrachtung gemäß Gl. (32.2e) zum Ausdruck gebracht werden (n = Oxidationstufe des Metalls). Wegen der erforderlichen Stabilisierung durch Rückkoordination von Metall-d-Elektronen bilden sich N_2-Komplexe wie im Falle der CO-Komplexe bevorzugt mit den mittleren Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen, die über eine ausreichende Zahl nicht zu fest an den Atomkern gebundenen d-Elektronen verfügen. Die auf π-Rückkordination (32.2e) zurückgehende NN-Abstandsverlängerung und -Bindungschwächung ist in N_2-Komplexen des Typs (Abb. 32.22a) in der Regel klein (Erniedrigung der Wellenzahlen der NN-Valenzschwingung von $\nu(N{\equiv}N) = 2331\,cm^{-1}$ auf $\nu(MN{\equiv}N) = 2200\text{–}1900\,cm^{-1}$). In N_2-Komplexen des Typs (Abb. 32.22b und c) kann gemäß Gl. (32.2f) eine Reduktion des komplexgebundenen Distickstoffs erfolgen, was zu einer NN-Abstandsverlängerung – ausgehend von 1.1 Å (Dreifachbindung) – über 1.2 bis 1.3 Å (Zweifachbindung) bis auf Werte von 1.5 Å (Einfachbindung) führen kann (z. B. d_{NN} in den Verbindungen der Abb. 32.23 s/p/r = 1.11/1.23/1.47 Å).

$$\text{(e) } [\overset{n}{M}]{-}N{\equiv}N \quad \overset{\overset{n+1}{M{=}N{=}N}}{\rightleftharpoons} \quad \underset{\text{»Diazin«}}{:N{\equiv}N:} \quad \overset{\pm 2\,e^-}{\rightleftharpoons} \quad \underset{\text{»Diazindiid«}}{[\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}{=}\dot{\underset{\cdot\cdot}{N}}]} \quad \overset{\pm 2\,e^-}{\rightleftharpoons} \quad \underset{\text{»Diazintriid«}}{[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}{-}\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{N}}:]^{4-}} \quad \text{(f)} \qquad (32.2)$$

Die Reduktion (32.2f) kann intramolekular durch das Metallzentrum des N_2-Komplexes erfolgen oder intermolekular durch ein Reduktionsmittel wie M^I oder $M^IC_{10}H_8$ (M^I = Na, K usw.) ausgelöst werden, z. B. $[\{NN\}Fe{-}N{\equiv}N{-}Fe\{NN\}]$ (d_{NN} = 1.18 Å) + 2 Na ⟶ $Na_2[\{NN\}Fe{-}N{\equiv}N{-}Fe\{NN\}]$ (d_{NN} = 1.24 Å); $\{NN\}^- = ArN{=}C\,tBu{=}CH_2{=}C\,tBu{=}NAr^-$).

Im Rahmen einer Molekülorbital-Betrachtung lässt sich der Bindungszustand der MN_2-Gruppierung in einkernigen Komplexen mit end- und side-on gebundenem N_2 durch Abb. 32.22g und h veranschaulichen.

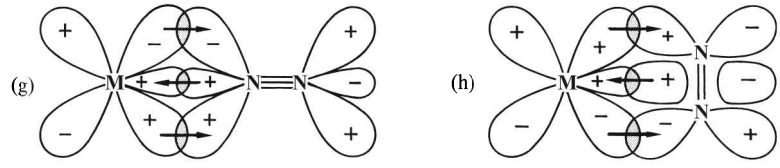


Abb. 32.24

Darstellung. N_2-Komplexe gewinnt man durch N_2-Addition an Komplexzentren, ferner durch Ligandensubstitution gegen N_2 oder Ligandenumwandlung in N_2.

Distickstoffaddition. Die Bildung von homoleptischen N_2-Komplexen durch Abschrecken von Metallatom/Stickstoff-Gasgemischen wurde bereits erwähnt. Eine direkte Addition von N_2 an Metallzentren ist häufig auch an »elektronenungesättigte« Koordinationsverbindungen möglich, z. B.:

$$2\,[Cp^*{}_2Ti] + N_2 \rightleftharpoons [\{Cp^*{}_2Ti\}_2(N_2)];$$

$$[Mo(CO)L_2] + N_2 \rightleftharpoons [\textit{trans}\text{-}Mo(CO)(N_2)L_2]\ (L = Ph_2PCH_2CH_2PPh_2);$$

$$[RuH_2L_2] + N_2 \rightleftharpoons [RuH_2(N_2)L_2]\ (L = PPh_3).$$

Vielfach erzeugt man die »ungesättigten« Komplexfragmente durch Reduktion höherwertiger Metallverbindungen in Anwesenheit geeigneter Liganden und molekularem Stickstoff, z. B.:

$$1[MCl_4(PR_3)_2] + 2\,N_2 + 2\,PR_3 + 4\,Na \longrightarrow M(N_2)_2(PR_3)_4] + 4\,NaCl;$$
$$6\,[Ni(acac)_2] + 3\,N_2 + 12\,PR_3 + 4\,AlMe_3 \longrightarrow 3\,[\{Ni(PR_3)_2\}_2(N_2)] + 4\,Al(acac)_3 + 6\,C_2H_6;$$
$$2\,[Cp^*_2ZrCl_2] + 3\,N_2 + 4\,Na \longrightarrow [\{Cp^*_2Zr(N_2)\}_2(N_2)] + 4\,NaCl.$$

Ligandensubstitution. Auch durch Einwirkung von molekularem Stickstoff auf $[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+}$, $[Mo(N_2)_2(PR_3)_2]$ oder auf $[CoH_3(PR_3)_3]$ können in reversiblen Reaktionen unter Ligandenaustausch die N_2-Komplexe $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ (isolierbar z. B. als Chlorid, Bromid, Iodid, Fluoroborat, Fluorophosphat) $[Mo(N_2)_3(PR_3)_4]$ und $[CoH(N_2)(PR_3)_3]$ gewonnen werden:

$$[Ru(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} + N_2 \rightleftharpoons [Ru(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + H_2O;$$
$$[Mo(N_2)_2(PR_3)_4] + N_2 \rightleftharpoons [Mo(N_2)_3(PR_3)_3] + PR_3;$$
$$[CoH_3(PR_3)_3] + N_2 \rightleftharpoons [CoH(N_2)(PR_3)_3] + H_2.$$

In analoger Weise sind viele andere Stickstoffkomplexe zugänglich.

Ligandenumwandlung. Beispiele für die Umwandlung komplexgebundener stickstoffhaltiger Liganden wie NH_3, N_2H_4 oder N_3^- in N_2 sind etwa:

$$[Os(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + HNO_2 \longrightarrow [Os(NH_3)_4(N_2)_2]^{2+} + 2\,H_2O;$$
$$[CpMn(CO)_2(N_2H_4)] + 2\,H_2O_2 \longrightarrow [CpMn(CO)_2(N_2)] + 4\,H_2O;$$
$$[Ru^{III}(NH_3)_5(N_3)]^{2+} \longrightarrow [Ru^{II}(NH_3)_5(N_2)]^{2+} + \tfrac{1}{2}\,N_2.$$

Eigenschaften. Edelgaskonfigurierte N_2-Komplexe sind vielfach farblos bis rot (man vergleiche hierzu den blauen 16 Elektronenkomplex $\{Cp^*_2Ti\}_2(N_2)$). Sie thermolysieren in einigen Fällen unter reversibler N_2-Eliminierung (z. B. $Ti(N_2)_6$ bei 40 K, $\{Cp^*_2M\}_2(N_2)$ mit M = Ti, Zr, Sm oder $Mo(CO)(N_2)L_2$ mit L = $Ph_2PCH_2CH_2Ph_2$ um Raumtemperatur) und sind in anderen Fällen aber vergleichsweise zersetzungsstabil. Interessant ist in diesem Zusammenhang die photolytische Spaltung des Komplexes $Mes_3Mo{-}N{\equiv}N{-}MoMes_3$ (vgl. Abb. 27.21d auf Seite 1894) in zwei Hälften $Mes_3Mo{\equiv}N$. Ist der N_2-Ligand nur schwach an das Metallzentrum gebunden, lässt er sich leicht durch andere Liganden substituieren. Beispielsweise wird $[Mo(N_2)_2L_2]$ (L = $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$) durch H_2, NH_3, CNR, RCN bzw. CO in $[MoH_4L_2]$, $[Mo(N_2)(NH_3)L_2]$, $[Mo(CNR)_2L_2]$, $[Mo(N_2)(NCH)L_2]$ bzw. $[Mo(CO)_2L_2]$ überführt. Des Weiteren kann man an einige einkernige N_2-Komplexe, für welche die rechte Grenzformel der Mesomerie (32.2e) größeres Gewicht hat, Lewis-Säuren an das äußere N-Atom der N_2-Gruppe »addieren«, z. B. $2\,L_4ClRe{-}N{\equiv}N + MoCl_4(THF)_2 \longrightarrow L_4ClRe{-}N{\equiv}N{-}MoCl_4{-}N{\equiv}N{-}ReClL_4 + 2\,THF$ (L = PMe_2Ph).

Besonders eingehend studierte man – in Hinblick auf das »Verständnis der biologischen Stickstofffixierung«[2112a] (S. 1967) – die Reduktion komplexgebundener N_2-Liganden zu Hydrazin bzw. Ammoniak. Es wurde gefunden, dass der Stickstoff ein- und zweikerniger N_2-Komplexe von Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Re durch Protonierung teilweise in N_2H_4 bzw. NH_3 überführt werden kann; als Reaktionszwischenstufen sollen sich hierbei 1,1- und 1,2-Diazenidokomplexe bilden (n = Oxidationsstufe von L_nM = [M]):

$$\overset{n}{[M]}{-}N{\equiv}N \xrightarrow{+\,2\,H^+} \overset{n+2}{[M]}{=}N{-}NH_2^{2+} \xrightarrow{+\,H^+} \overset{n+3}{[M]}{-}NH{-}NH_2^{3+} \xrightarrow{+\,H^+} \overset{n+4}{[M]}{=}NH^4 + NH_3 \qquad (32.3)$$

$$\overset{n}{[M]}{-}N{\equiv}N{-}\overset{n}{[M]} \xrightarrow{+\,2\,H^+} \overset{n+1}{[M]}{-}NH{=}NH{-}\overset{n+1}{[M]} \xrightarrow[-\,[M]^{2+}]{+\,H^+} \overset{n+1}{[M]}{-}NH{-}NH_2^+ \xrightarrow[-\,[M]^{2+}]{+\,H^+} H_2N{-}NH_2 \qquad (32.4)$$

Erwähnenswerterweise lässt sich Distickstoff des Komplexes $[W(PMe_2Ph)_4(N_2)_2]$ mit $[RuCl(\eta^2\text{-}H_2)(diphos)_2]^+$ bzw. $[Cp^*Ir(\mu\text{-}SH)_3IrCp^*]$ oder $[(triphos)Fe(\mu\text{-}SH)_3Fe(triphos)]$ in hohen Ausbeuten zu NH_3 reduzieren (»Zusammenwirken zweier Metallkomplexe«; diphos = $Ph_2PCH_2CH_2CH_2PPh_2$; triphos = $PhP(CH_2CH_2PPh_2)_2$).

Was die Stickstofffixierung in der Biosphäre betrifft, bei der nach folgender Summengleichung unter obligatorischer H_2-Bildung molekularer Stickstoff enzymatisch zu Ammoniak reduziert wird (in Anwesenheit von Deuterium D_2 bildet sich zusätzlich HD):

$$N_2 + 8\,H^+ + 8\,e^- \longrightarrow 2\,NH_3 + H_2,$$

so kennt man zwar die Struktur eines »FeMo-Proteins«, welches den Vorgang ermöglicht (enthält einen Fe-haltigen, die Reduktion auslösenden P-Cluster und einen Fe- und Mo-haltigen, die Reduktion katalysierenden FeMo-Cofaktor; vgl. S. 1967), doch ist der Mechanismus der Produktion noch weitgehend ungeklärt und es sind Fragen wie folgende zu beantworten: wird N_2 vom FeMo-Cofaktor gemäß Abb. 32.23a, b oder c gebunden, erfolgt die N_2-Reduktion über 1,1- oder 1,2-Diazenidokomplexe gemäß (32.3) oder (32.4) als Zwischenstufe, erfolgt etwa die N_2-Spaltung gemäß $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}N_2$-Komplex $\rightarrow$ $(\mu\text{-}N)_2$-Komplex? Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang der in Abb. 32.23b wiedergegebene Komplex (R = 3,5-$C_6H_3Tip_2$), der in Anwesenheit von $CrCp^*_2$ ($Cp^* = C_5Me_5$) als Reduktionsmittel und 2,6-Dimethylpyridinium $Me_2C_5NH_6^+$ als Protonierungsreagens N_2 katalytisch in NH_3 verwandelt. Die hohe Raumerfüllung des Amidliganden verhindert hierbei einerseits die Bildung zweikerniger, end-on-verbrückter N_2-Komplexe (entstehen, wenn R wenig raumerfüllend ist) und führt andererseits zur Ausbildung einer Tasche, welche die Aufnahme nur kleiner Spezies (z. B. den Reaktanden N_2 oder das Reduktionsprodukt NH_3) zulässt. Des Weiteren sei auf den Diazenkomplex $[\{Ru(S_4)(PR_3)\}_2(N_2H_2)]$ (Abb. 29.16c auf Seite 1981) verwiesen, der bei Einwirkung von Deuterium seinen stickstoffgebundenen Wasserstoff H leicht gegen das schwere Isotop D gemäß $[M]\text{–}N_2H_2 + D_2 \longrightarrow [M]\text{–}N_2D_2 + 2\,HD$ austauscht. Allerdings ist in vivo (s. oben) pro gebildetem HD- bzw. HH-Molekül ein Elektron erforderlich, sodass zwar die Möglichkeit des H/D-Austauschs, aber nicht der – Elektronen erfordernde – Mechanismus der obligatorischen H_2-Bildung modellmäßig geklärt ist.

2 Metallcarbonyle und verwandte Komplexe

Unter der Bezeichnung Metallcarbonyle fasst man eine Reihe neutraler oder geladener Kohlenmonoxid-Komplexe $M_n(CO)_m$ (und im weiteren Sinne $L_pM_n(CO)_m$) der Übergangsmetalle zusammen. Verwandt mit den Metallcarbonylen sind Komplexe, in welchen die CO-Liganden (10 Außenelektronen) durch isovalenzelektronische Gruppen ersetzt sind (Y = S, Se, Te):

:C≡O:	:C≡Y:	:C≡N:$^-$	:C≡NR	:N≡O:$^+$	:N≡N:
(s. unten)	(S. 2146)	(S. 2084)	(S. 2147)	(S. 2150)	(S. 2103)

2.1 Die Metallcarbonyle

i **Geschichtliches.** Das erste binäre Metallcarbonyl, Nickeltetracarbonyl $Ni(CO)_4$, synthetisierten im Jahre 1890 L. Mond, C. Langer und F. Quincke aus Ni-Metall und CO, nachdem zuvor (1868) von M. P. Schützenberger mit $[PtCl_2(CO)_2]$ erstmals ein Komplex des Kohlenmonoxids gewonnen werden konnte $(Fe(CO)_5$ wurde 1891 von Mond et al. gewonnen; ein 1834 von J. Liebig durch Reaktion von Kalium mit CO gewonnenes »Kaliumcarbonyl« K(CO) erwies sich als Acetylendiolat $K^+[O\text{–}C{=}C\text{–}O]^{2-}K^+$). Die Zufallsentdeckung von Mond setzte eine Entwicklung in Gang, die in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts entscheidend durch Walter Hieber (1895–1976) geprägt wurde (nobelpreiswürdige Studien zur Synthese sowie Reaktivität der Metallcarbonyle; Entdeckung

der Metallcarbonyl-Anionen und -Wasserstoffe mit $Fe(CO)_4^{2-}$ und $H_2Fe(CO)_4$ im Jahre 1931, der Metallcarbonyl-Kationen mit $Mn(CO)_6^+$ im Jahre 1961). Frühzeitig erkannte man auch die Bedeutung der Metallcarbonyle als Katalysatoren für organische Prozesse wie Olefinhydrierung mit Ni-Katalysatoren (P. Sabatier, 1897), Kokshydrierung zu Flüssigbenzin mit Fe/Co-Katalysatoren (F. Fischer, H. Tropsch; 1922), Oxosynthese mit Co-Katalysatoren (O. Roelen; 1938), Carbonylierungsreaktion sowie Alkinoligomerisierung mit Ni-, Co-, Fe-Katalysatoren (W. Reppe; ab 1940).

2.1.1 Grundlagen, Metallcluster-Komplexe vom Carbonyl-Typ

Überblick

Tab. 32.10 und Tab. 32.11 geben die Zusammensetzung bisher bekannter binärer (»homoleptischer«[12]) Übergangsmetallverbindungen mit CO wieder. Unter ihnen sind die einkernigen Metallcarbonyle $M(CO)_m$ (Tab. 32.10) vergleichsweise flüchtig.

Tab. 32.10 Einkernige Metallcarbonyle

4 IV	5 V	6 VI	7 VII	8	9 VIII	10	11 I
$(Ti(CO)_6)^a$ grün Matrix < 10 K	$V(CO)_6{}^b$ schwarzblau Zers. 70 °C	$Cr(CO)_6$ farblos Zers. 150 °C	Mn	$Fe(CO)_5$ gelb −20.5/103 °C[c]	Co	$Ni(CO)_4$ farblos −19.3/42.1 °C[c]	Cu
Zr	Nb	$Mo(CO)_6$ farblos Zers. 180 °C	Tc	$Ru(CO)_5$ farblos Smp. −22 °C	Rh	$(Pd(CO)_4)$? Matrix < 80 K	Ag
Hf	Ta	$W(CO)_6$ farblos Zers. 180 °C	Re	$Os(CO)_5$ farblos Smp. −15 °C	Ir	$(Pt(CO)_4)$? Matrix < 80 K	Au

a Erwartete Zusammensetzung $Ti(CO)_7$; in Form des Substitutionsprodukts $Ti(CO)_5L_2$ mit $L_2 = Me_2PCH_2CH_2PMe_2$ bekannt.
b Erwartete Zusammensetzung: $V_2(CO)_{12}$; vgl. Tab. 26.2.
c Smp./Sdp.

Sie werden – abgesehen von Vanadium – ausschließlich von den Metallen mit gerader Ordnungszahl – also den Elementen Chrom, Eisen, Nickel und ihren Homologen – gebildet. Offensichtlich sind hier die Formeln – wie bei vielen anderen Komplexverbindungen (vgl. S. 1587) – eine Folge des Bestrebens der Metalle, durch Einbau freier Elektronenpaare anderer Atome die Elektronenzahl des nächsthöheren Edelgases zu erlangen. Gemäß dieser 18-Elektronenregel benötigen die Metalle Cr, Mo, W der 6. Gruppe (VI. Nebengruppe; 6 Außenelektronen) 12, die Metalle Fe, Ru, Os der 8. Gruppe (VIII. Nebengruppe; 8 Außenelektronen) 10 und die Metalle Ni, Pd, Pt der 10. Gruppe (VIII. Nebengruppe; 10 Außenelektronen) 8 Elektronen bis zur Erreichung der Achtzehnerkonfiguration, d. h. 6, 5 bzw. 4 CO Moleküle (Formeln: $M(CO)_6$, $M(CO)_5$, $M(CO)_4$). Nur die Zusammensetzung des Vanadiumcarbonyls $V(CO)_6$, in welchem die Elektronenkonfiguration des Vanadiums ($5 + 6 \times 2 = 17$ Elektronen) der des Eisens in $Fe(CN)_6^{3-}$ entspricht (V^0 und Fe^{3+} sind isoelektronisch), weicht von dieser Bauregel ab (s. unten).

[12] Als homoleptisch (heteroleptisch) bezeichnet man Komplexe, in denen gleichartige (ungleichartige) Liganden an ein bestimmtes Zentralmetall gebunden sind. Isoleptische Komplexe enthalten unterschiedliche Metalle, aber gleichviele gleichartige Liganden.

Tab. 32.11 Mehrkernige Metallcarbonyle[a]

7 VII	8	9 VIII	10	11 I
$Mn_2(CO)_{10}$, goldgelb Smp. 155 °C (Subl. Vak.)	$Fe_2(CO)_9$, goldgelb Smp. 100 °C (Zers.)	$Co_2(CO)_8$, orangefarben Smp. 100 °C (Zers.)	Ni	$(Cu_2(CO)_6)$ Matrix 30 K
–	$Fe_3(CO)_{12}$, tiefgrün[b] Smp. 140 °C (Zers.)	$Co_4(CO)_{12}$, schwarz[b] Smp. 60 °C (Zers.)		
–		$Co_6(CO)_{16}$, schwarz Smp. 105 °C (Zers.)		
$Tc_2(CO)_{10}$, farblos Smp. 160 °C (Subl. Vak.)	$Ru_2(CO)_9$ Zers. > −40 °C	$Rh_2(CO)_8$ Zers. −48 °C	Pd	$(Ag_2(CO)_6)$ Matrix 30 K
–	$Ru_3(CO)_{12}$, orangerot[b] Smp. 155 °C	$Rh_4(CO)_{12}$, dunkelrot[b] Smp. 150 °C (Zers.)		
–	– [c]	$Rh_6(CO)_{16}$, schwarz Smp. 220 °C (Zers.)		
$Re_2(CO)_{10}$, farblos Smp. 177 °C (Subl. Vak.)	$Os_2(CO)_9$, orangegelb Smp. 67 °C (Zers.)	$(Ir_2(CO)_8)$ Matrix < 40 K	Pt	Au
–	$Os_3(CO)_{12}$, hellgelb[b] Smp. 224 °C (Subl. Vak.)	$Ir_4(CO)_{12}$, kanariengelb[b] Smp. 210 °C (Zers.)		
–	$Os_5(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$ $Os_7(CO)_{21}$, $Os_8(CO)_{23}$[d]	$Ir_6(CO)_{16}$, rotbraun		

a Es gibt auch gemischte mehrkernige Metallcarbonyle wie $(CO)_5MnRe(CO)_5$, $(CO)_5MnCo(CO)_4$, $(CO)_5ReCo(CO)_4$, $FeMn_2(CO)_{14}$, $Co_2Rh_2(CO)_{12}$, $Pt_2M_4(CO)_{18}$ (M = Ru, Os).
b Man kennt auch die gemischten Spezies $M_nM'_{3-n}(CO)_{12}$ und $M_nM_{4-n}(CO)_{12}$.
c Man kennt ein $Ru_6C(CO)_{17}$ (früher als $Ru_6(CO)_{18}$ formuliert: rot, Smp. 235 °C, Zers.).
d Die vier festen Osmiumcarbonyle sind rosa, braun, orangefarben, gelborangefarben.

Bei den weniger bis nichtflüchtigen mehrkernigen Metallcarbonylen $M_n(CO)_m$ (Tab. 32.11) erreicht die auf jedes Metallatom entfallende Gesamtelektronenzahl nicht ganz die Elektronenzahl des nächsten Edelgases. Denn während die einkernigen Typen (mit Ausnahme von $V(CO)_6$) die Zusammensetzung $M(CO)_n$ besitzen (wobei $2n$ die zur nächsten Edelgasschale fehlende Elektronenzahl des Metalls M bedeutet), kommt den zweikernigen Gliedern die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-0.5}$ (z. B. »$Fe(CO)_{4.5}$«), den dreikernigen die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-1}$ (z. B. »$Fe(CO)_4$«) und den vierkernigen die Bruttozusammensetzung $M(CO)_{m-1.5}$ (z. B. »$Co(CO)_3$«) zu:

$M(CO)_{m-0}$	$M(CO)_{m-0.5}$	$M(CO)_{m-1}$	$M(CO)_{m-1.5}$.
einkernig	zweikernig	dreikernig	vierkernig

Da jedes Kohlenoxidmolekül ein Elektronenpaar beisteuert, fehlen hier also den einzelnen Metallatomen in obigen Formeln ein (zweikernige Carbonyle), zwei (dreikernige Carbonyle) bzw. drei (vierkernige Carbonyle) Elektronen bis zur nächsten Edelgasschale, was die Zusammenlagerung zu größeren (diamagnetischen) Molekülverbänden mit Metallclustern bedingt.

Strukturverhältnisse

Allgemeines. In den neutralen bzw. geladenen Metallcarbonylen $M_n(CO)_m$ ist der Komplexligand CO stets »end-on«, über das C-Atom mit dem Metallzentrum verbunden, wobei er, wie auf S. 1039 bereits besprochen wurde, in mehrkernigen Carbonylen sowohl nichtverbrückend mit einem Zentrum (Abb. 32.25a) (lineare MCO-Gruppierung) als auch zweifach (μ_2) oder

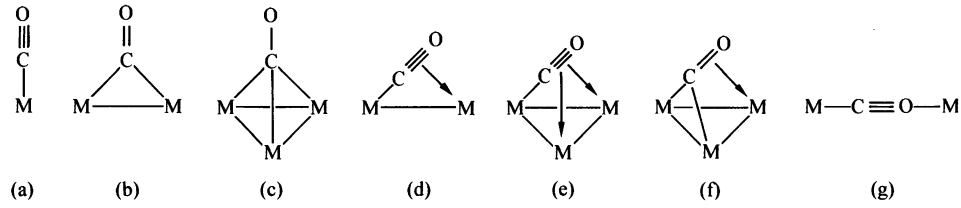


Abb. 32.25

sogar dreifach (μ_3) verbrückend mit zwei oder drei Metallatomen (Abb. 32.25b, c) (nichtlineare MCO-Gruppierung) verknüpft sein kann (die M-Atome sind in letzteren Fällen zusätzlich untereinander verbunden; in $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ treten alle CO-Bindungstypen (Abb. 32.25a, b, c) zugleich auf, S. 2132). In »Metallcarbonyl-Derivaten« tritt CO gelegentlich im Sinne der Formeln (Abb. 32.25d, e, f) und – selten, z. B. in $Cp(CO)_2Mo{-}CO{-}TiCp_2$ – (Abb. 32.25g) auch als mehrzähniger Ligand auf.

Zur Ableitung des Baus der Metallcarbonyle (neutral oder geladen) bedient man sich noch keiner einheitlichen Vorgehensweise, sondern man deutet die Koordinationsgeometrie der einkernigen Metallcarbonyle mithilfe der Pauling'schen Hybridisierungstheorie (S. 394, 1587), die Metallclusterstrukturen der zwei- bis vierkernigen bzw. fünf- bis zehnkernigen Metallcarbonyle mithilfe des Hoffmann'schen Isolobalprinzips (S. 1622) bzw. der – durch D. M. P. Mingos erweiterten – Wade'schen Regeln (S. 1235), während der Bau der Metallclusterzentren noch höherkerniger Metallcarbonyle häufig aus dichtesten Metallatompackungen (S. 124) und die Struktur der Ligandenhüllen über das Konzept der $(CO)_n$-Ligandenpolyeder (s. unten) hergeleitet wird.

Einkernige Metallcarbonyle (vgl. Tab. 32.10). Für die Carbonyle $M(CO)_6$ (M = Ti, V, Cr, Mo, W) ist eine Anordnung der CO-Moleküle an den sechs Ecken eines regulären Oktaeders, für die Carbonyle $M(CO)_4$ (M = Ni, Pd, Pt) eine solche an den Ecken eines regulären Tetraeders nachgewiesen (vgl. Abb. 32.28; O_h- bzw. T_d-Molekülsymmetrie; jeweils 6 oder 4 gleiche MC-Abstände von 1.92, 2.06, 2.07, 1.84 Å im Falle von $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Ni(CO)_4$; der CO-Abstand beträgt rund 1.15 Å). Die Carbonyle $M(CO)_5$ (M = Fe, Ru, Os) besitzen die Konfiguration einer trigonalen Bipyramide (vgl. Abb. 32.28; D_{3h}-Molekülsymmetrie), wobei die beiden axialen MC-Abstände in $Fe(CO)_5$ (1.806 Å) etwas kürzer sind als die drei äquatorialen (1.833 Å). Die Strukturen lassen sich wie folgt über eine Hybridisierungs-Betrachtung (L. Pauling; vgl. S. 1592) deuten: Nach der paarigen Besetzung von 3, 4 bzw. 5 d-Außenatomorbitalen mit 6, 8 bzw. 10 Außenelektronen der Chrom-, Eisen- bzw. Nickelgruppenelemente (der CO-Ligand führt immer zu low-spin Komplexen) verbleiben noch 2, 1 bzw. 0 elektronenleere d-Orbitale, welche mit den unbesetzten s- und p-Außenorbitalen der betreffenden Metalle oktaedrisch ausgerichtete d^2sp^3-, trigonal-bipyramidal ausgerichtete dsp^3- bzw. tetraedrisch ausgerichtete sp^3-Hydridorbitale für 6, 5 bzw. 4 CO-Liganden bilden (s. Abb. 32.26).

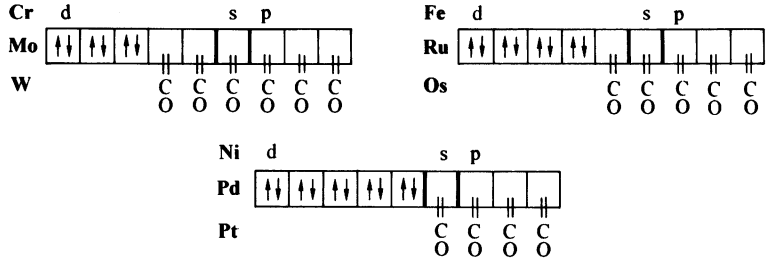


Abb. 32.26

Im Falle von $V(CO)_6$ bzw. $Ti(CO)_6$ verbleibt ein d-Orbital halb- bzw. unbesetzt. Dass hierbei $V(CO)_6$ nicht wie $Mn(CO)_5$ oder $Co(CO)_4$ dimerisiert, und die Formel des Titancarbonyls nicht $Ti(CO)_7$ lautet, hat wohl sterische und – insbesondere im Falle des Titancarbonyls – auch elektronische Gründe (die Anzahl rückkoordinierender d-Elektronen pro CO-Ligand ist in $Ti(CO)_7$ vergleichsweise klein).

Zwei-, drei- und vierkernige Metallcarbonyle (vgl. 32.11). Die Metallatome der hypothetischen einkernigen Pentacarbonyle $M(CO)_5$ der Mangangruppe, der einkernigen Tetracarbonyle $M(CO)_4$ der Cobaltgruppe und der einkernigen Tricarbonyle $M(CO)_3$ der Kupfergruppe weisen ähnlich wie Vanadium in $V(CO)_6$ ein halbbesetztes d-Orbital und damit insgesamt nur 17 Außenelektronen auf. Durch Kombination zweier derartiger Fragmente unter Ausbildung einer MM-Elektronenpaarbindung erlangen die Metallatome jeweils ein Elektronenoktadezett. Demgemäß sind in den Carbonylen $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re), $M_2(CO)_8$ (M = Co, Rh, Ir) und $M_2(CO)_6$ (M = Cu, Ag) beide Metallatome oktaedrisch, trigonal-bipyramidal bzw. tetraedrisch von fünf, vier bzw. drei CO-Liganden und einem $M(CO)_n$-Rest ($n = 5, 4$ bzw. 3) umgeben, d. h. man hat sich gemäß der Formulierung $(CO)_mM-M(CO)_m$ zwei Oktaeder, trigonale Bipyramiden bzw. Tetraeder mit gemeinsamer Spitze vorzustellen (vgl. Abb. 32.28 für $M_2(CO)_{10}$ und $M_2(CO)_8$; CO-Gruppen jeweils auf Lücke entsprechend einer D_{4d}- und D_{3d}-Molekülsymmetrie; MnMn/TcTc/ReRe-Abstände = 2.977/3.04/3.02 Å; CoCo-Abstand 2.88 Å; in Lösung erfolgt Rotation der $M(CO)_m$-Gruppen um die MM-Bindung). $Co_2(CO)_8$ existiert zusätzlich in einer um ca. 26 kJ mol^{-1} energieärmeren Form, welche sich von der besprochenen Form durch einen Übergang zweier end- in brückenständige CO-Liganden ableitet (vgl. Abb. 32.28; C_{2v}-Molekülsymmetrie; CoCo-Abstand = 2.52 Å; Abb. 32.27).

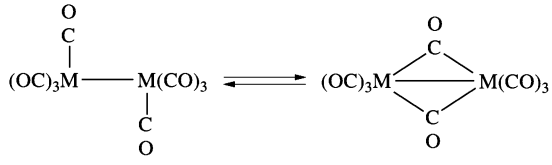


Abb. 32.27

Im Zuge dieses Übergangs ändert sich naturgemäß nichts an der Zahl der M-Außenelektronen (in der linken Formel liefert jedes CO einem Metallatom jeweils zwei, in der rechten Formel zwei Metallatomen jeweils ein Elektron). Im Festzustand liegt ausschließlich das energieärmste, in Lösung und in der Gasphase zusätzlich das energiereichere Isomer vor.

Die Strukturen der erwähnten zweikernigen Metallcarbonyle folgen – wie die der drei- und vierkernigen – auch aus einer Isolobal-Betrachtung (R. Hoffmann): Gemäß dem auf S. 1622 Besprochenen bestehen nämlich zwischen den Fragmenten d^7-ML_5 (M = Mn, Tc, Re), d^8-ML_4 (M = Fe, Ru, Os), d^9-ML_4 bzw. d^9-ML_3 (M = Co, Rh, Ir) und CH_3, CH_2 sowie CH folgende Isolobalbeziehungen (L hier CO) (s. Abb. 32.29).

Da die Strukturen anorganischer, organischer und metallorganischer Moleküle, wie ebenfalls auf S. 1622 angedeutet wurde, aus einer Vereinigung isolobaler Fragmente hervorgehen, entsprechen die zweikernigen Carbonyle $(CO)_mM-M(CO)_m$ der Mangan- und Cobaltgruppe ($m = 5, 4$) dem Ethan H_3C-CH_3 (man kennt auch »gemischte« Verbindungen wie $(CO)_mM-CH_3$ oder $(CO)_mM-M'(CO)_{m'}$), z. B.:

$$(CO)_5Mn-Mn(CO)_5 \longrightarrow (CO)_5Mn-CH_3 \longrightarrow H_3C-CH_3.$$

Die Fragmente $M(CO)_4$ der Eisengruppe sowie $M(CO)_3$ der Cobaltgruppe treten andererseits analog den Teilchen Methylen CH_2 bzw. Methylidin CH, die u. a. in Form von Cyclopropan $(CH_2)_3$ bzw. von Derivaten des Tetrahedrans $(CH)_4$ existieren, zu Trimeren $M_3(CO)_{12}$ (M =

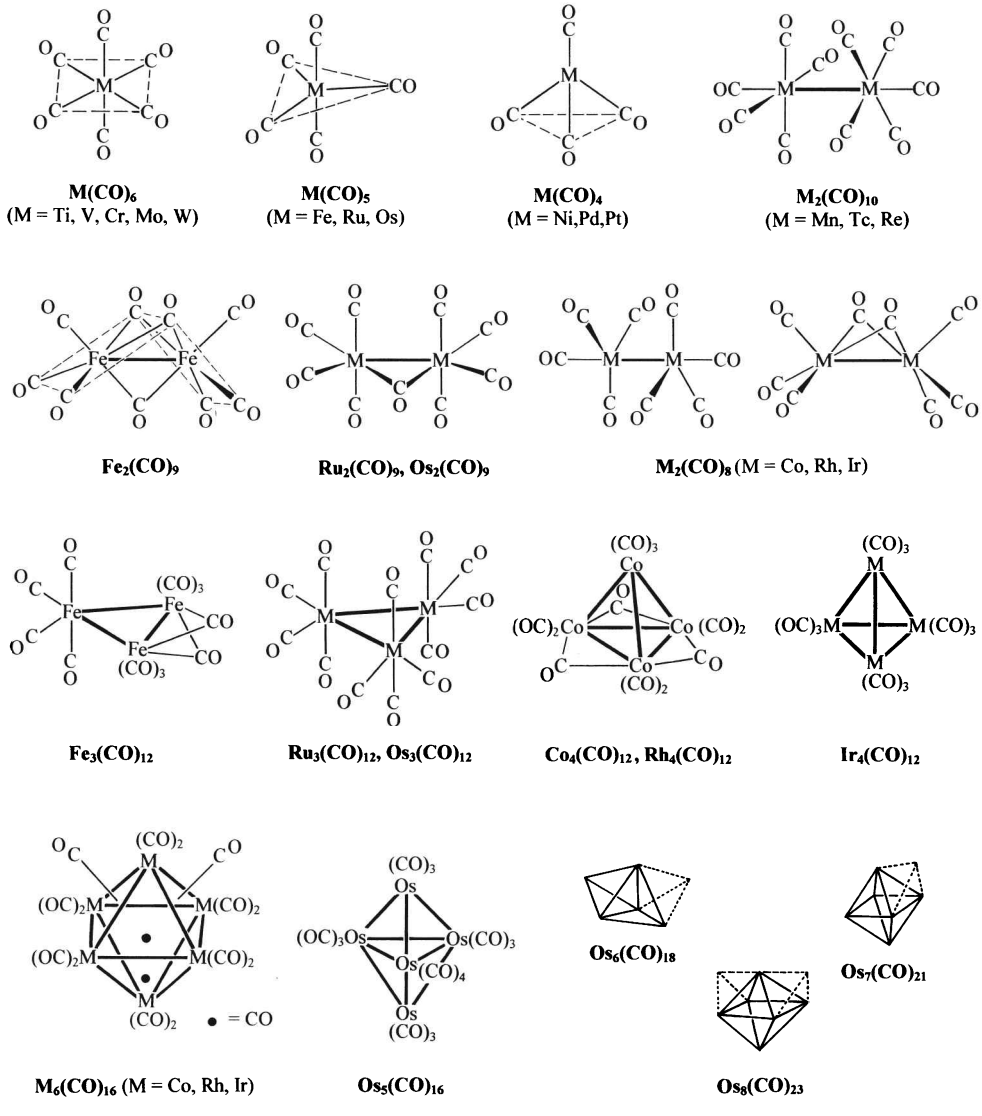


Abb. 32.28 Strukturen ein- und mehrkerniger Metallcarbonyle (der Übersichtlichkeit halber wurde in $M_6(CO)_{16}$ die CO-Gruppe über der vorderen und hinteren unteren M_3-Fläche weggelassen; die Ecken der höheren Os-Carbonyle stellen $Os(CO)_3$-Gruppen dar, die mittlere obere Ecke in $Os_8(CO)_{23}$ steht für $Os(CO)_2$).

Fe, Ru, Os) bzw. Tetrameren $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir) zusammen, wobei jeweils die leichtesten Glieder einer homologen Gruppe neben end- auch brückenständige CO-Liganden aufweisen (vgl. Abb. 32.28; wieder existieren auch »gemischte« Verbindungen wie $(CH_2)_2Fe(CO)_4$, $(CH_2)Fe_2(CO)_8$, $(RC)Co_3(CO)_9$, $(RC)_2Co_2(CO)_6$, $(RC)_3Co(CO)_3$), (s. Abb. 32.30).

In $Ru_3(CO)_{12}$/$Os_3(CO)_{12}$ bzw. $Ir_4(CO)_{12}$ bilden die Metallatome demgemäß ein gleichseitiges Dreieck (C_{3h}-Molekülsymmetrie) bzw. ein Tetraeder (T_d-Molekülsymmetrie), wobei jedes Metallatom verzerrt oktaedrisch von vier bzw. drei CO-Gruppen und zwei bzw. drei anderen Metallatomen umgeben ist, während die Metallatome in $Fe_3(CO)_{12}$ bzw. $Co_4(CO)_{12}$/$Rh_4(CO)_{12}$ an den Ecken eines gleichschenkeligen Dreiecks (C_{2v}-Symmetrie) bzw. einer trigonalen Pyra-

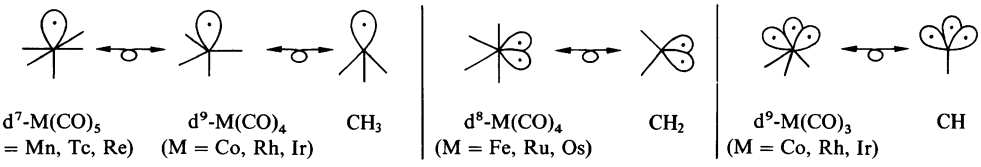


Abb. 32.29

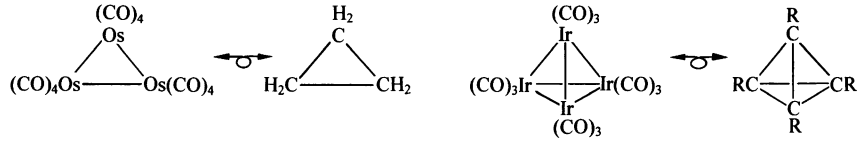


Abb. 32.30

mide (C_{3v}-Symmetrie) lokalisiert sind (FeFe-Abstände einmal 2.56 Å, zweimal 2.68 Å; CoCo-Abstände im Mittel 2.49 Å).

Dem Ethylen $H_2C{=}CH_2$ bzw. Acetylen $HC{\equiv}CH$ entsprechende Carbonyle $(CO)_4M{=}M(CO)_4$ der Eisengruppe bzw. $(CO)_3M{\equiv}M(CO)_3$ der Cobaltgruppe existieren unter Normalbedingungen nicht. Allerdings wurde das Carbonyl $(CO)_4Fe{=}Fe(CO)_4$ bzw. eine Variante mit CO-Brücken in einer Tieftemperaturmatrix beobachtet (man kennt auch die »gemischte« Verbindung $R_2C{=}Fe(CO)_4$). Es bildet unter Aufnahme von CO leicht das stabile Molekül $Fe_2(CO)_9$, ein zweikerniges Carbonyl der allgemeinen Zusammensetzung $M_2(CO)_9$ (M = Fe, Ru, Os). Letztere Metallcarbonyle stellen Isolobale des Cyclopropanons dar, das sich allerdings nicht spontan aus Ethylen und Kohlenstoffmonoxid bildet (s. Abb. 32.31).

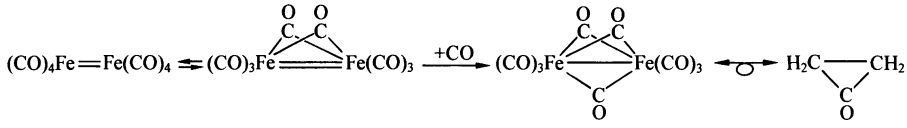


Abb. 32.31

Den Verbindungen $Ru_2(CO)_9$ und $Os_2(CO)_9$ liegt in der Tat ein dreigliedriger Dimetallacyclopropanonring zugrunde (Abb. 32.28; C_{2v}-Molekülsymmetrie), während das leichtere Homologe $Fe_2(CO)_9$ noch zwei zusätzliche CO-Brücken enthält (vgl. Abb. 32.28). In letzterem Molekül ist mithin das Eisen verzerrt oktaedrisch von drei end- und drei brückenständigen CO-Liganden koordiniert, d. h. die Verbindung setzt sich aus zwei $M(CO)_6$-Oktaedern mit gemeinsamer Fläche zusammen. Zusätzlich sind die Metallatome noch durch eine Metall-Metall-Bindung (2.523 Å in $Fe_2(CO)_9$) miteinander verknüpft.

Analog den einkernigen Carbonylen befolgen auch die zwei-, drei- und vierkernigen die 18-Elektronen-Abzählregel, wie sich leicht durch einen Vergleich der für einen Metallcluster geforderten Anzahl von $(18n - 2p)$ Elektronen (»magische Elektronenanzahl«, »effective atomic number« = EAN-Zahl; p = Anzahl der M-Atome, p = Zahl der MM-Bindungen) mit der tatsächlich vorhandenen Zahl von Elektronen, die sich für den betreffenden Metallcluster bei Berücksichtigung der von den Liganden gelieferten Elektronen errechnet, ergibt (bei Clustern mit Haupt- und Nebengruppenelementen beträgt die magische Elektronenzahl $8n_H + 18n_N - 2p$). Aus der Formel errechnen sich für zwei-, drei- und vierkernige Metallcarbonyle mit digonalen M_2-, trigonal-planaren M_3- und tetraedrischen M_4-Gruppierungen die magischen (EAN-)Zahlen von 34, 48 und 60 Elektronen (tatsächliche Elektronenzahl für Mn_2 in

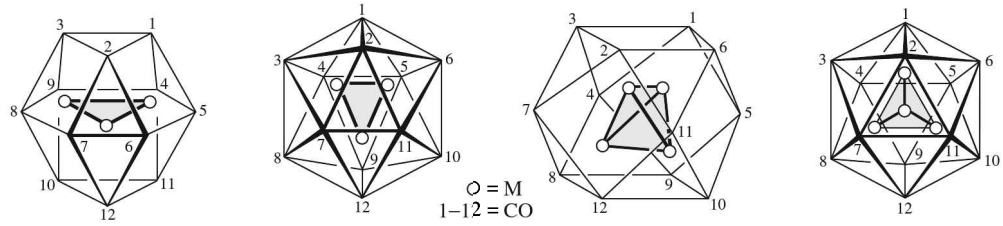
$Mn_2(CO)_{10}$: $2\times7+10\times2=34$, für Fe_3 in $Fe_3(CO)_{12}$: $3\times8+12\times2=48$, für Co_4 in $Co_4(CO)_{12}$: $4\times9+12\times2=60$ Elektronen). Enthalten die Metallcluster zudem Mehrfachbindungen, so verringern sich die magischen (EAN-)Elektronenzahlen um jeweils 2 pro zusätzliche π-Bindung (z. B. $Fe_2(CO)_8$ mit FeFe-Doppelbindung: gefordert 32 Elektronen; laut Elektronenabzählung: $2\times8(Fe)+8\times2(CO)=32$ Elektronen; $Cp_2Cr_2(CO)_4$ mit CrCr-Dreifachbindung: gefordert 30 Elektronen; laut Elektronenabzählung: $2\times6(Cr)+2\times5(Cp)+4\times2(CO)=30$ Elektronen).

Fünf-, sechs-, sieben- und achtkernige Metallcarbonyle (vgl. Tab. 32.11). Die in den höheren Osmiumcarbonylen sowie in $M_6(CO)_{16}$ (M = Co, Rh, Ir) u. a. enthaltenen Fragmente $Os(CO)_3$ bzw. $M(CO)_2$ sind isolobal mit einer BH-Gruppe bzw. einem B-Atom. Folglich führt die Fragment-Zusammenlagerung zu Molekülen mit Elektronenmangelbindungen (vgl. S. 1236), sodass naturgemäß die 18-Elektronenregel nicht mehr zuverlässig arbeitet. Zur Strukturdeutung nutzt man hier mit Vorteil die Skelettelektronen-Abzählregel (K. Wade, D. M. P. Mingos, S. 1235). Hiernach kommen einem Übergangsmetallcluster aus n Atomen, der durch $(2n+2)$, $2n$ oder $(2n-2)$ Elektronen zusammengehalten wird, eine Polyederstruktur ohne fehlende Ecke (*closo*-Struktur) bzw. mit einer überkappten oder mit zwei überkappten Flächen zu (präcloso- oder hypopräcloso-Struktur). Dabei steuert jedes Übergangsmetall $(v+l-12)$ Gerüstelektronen bei (v = Anzahl der Valenzelektronen des Metalls, l = Anzahl der koordinativ betätigten Ligandenelektronen), sodass den Clustern insgesamt $(V+L-12n)$ Gerüstelektronen zukommen ($V=n\times v$; $L=n\times l$; vgl. S. 1235). Entsprechend dieser Regel enthalten die Metallcarbonyle $Os_5(CO)_{16}$ sowie $M_6(CO)_{18}$ $(2n+2)$-, die Carbonyle $Os_6(CO)_{18}$ sowie $Os_7(CO)_{21}$ $(2n)$- bzw. das Carbonyl $Os_8(CO)_{23}$ $(2n-2)$-Käfigelektronen und bilden demgemäß Cluster mit einer trigonalen Os_5-Bipyramide sowie einem M_6-Oktaeder (M = Co, Rh, Ir), einer einfach-überkappten trigonalen Os_5-Bipyramide sowie einem einfach-überkappten Os_6-Oktaeder bzw. einem zweifach-überkappten Os_6-Oktaeder (vgl. Abb. 32.28). Im Falle von $M_6(CO)_{18}$ (M = Co, Rh, Ir) trägt jedes an einer Oktaederecke lokalisierte M-Atom zwei endständige CO-Liganden; die restlichen $16-(6\times2)=4$ CO-Moleküle sitzen über vier der acht Dreiecksflächen des Oktaeders, sodass jeweils drei M-Atome zusätzlich über einen CO-Liganden untereinander verbunden sind (vgl. Abb. 32.28).

Hypothetisches $Os_4(CO)_{13}$ wäre mit $2n+2$ Käfigelektronen ebenfalls eine *closo*-Verbindung (Os_4-Tetraeder), während die weiter oben behandelten Spezies $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir) $2n+4$ Käfigelektronen aufweisen und somit formal nido-Verbindungen darstellen (trigonale Bipyramide mit fehlender Ecke).

Geometrie der Metallcarbonyl-Ligandenhülle. Die Anordnung der CO-Liganden um einen (neutralen oder geladenen) Cluster aus Übergangsmetallatomen wird weniger durch starke, gerichtete Metall-Ligand-Bindungen bestimmt (die terminale (Abb. 32.25a) und brückenständige (Abb. 32.25b, c) Bindungssituation ist energetisch vergleichbar), als vielmehr durch schwache, nichtgerichtete Ligand-Ligand-Wechselbeziehungen (van-der-Waals-Bindungen; der effektive Radius der näherungsweise kugelförmigen CO-Gruppen beträgt ca. 3.0 Å). Demgemäß können Metallcarbonyle in Lösung wie etwa $Co_2(CO)_8$ (s. oben) im Gleichgewicht stehende Isomere bilden, deren Ligandenhülle unterschiedliche Geometrie, aber vergleichbaren Energieinhalt aufweist. Des Weiteren zeigen die meisten Metallcarbonyle als Folge fehlender gerichteter chemischer Bindungen zwischen M und CO fluktuierendes Verhalten ihrer Ligandenhüllen (in den intramolekularen CO-Umlagerungsprozess können – wie im Falle von $Fe_3(CO)_{12}$ – alle oder – wie im Falle von $Co_3Rh(CO)_{12}$ – nur einige CO-Gruppen eingebunden sein; auch erfolgt die Umlagerung teils – wie im Falle von $Os_6(CO)_{18}$ – nur an einem, teils – wie im Falle von $Rh_6(CO)_{15}I^-$ – an keinem Metallatom ($Fe_3(CO)_{12}$ bleibt bis unter −150 °C fluktuierend, $Rh_6(CO)_{15}I^-$ stellt ein starres, nicht fluktuierendes Ion dar).

Die m »kugelförmigen« CO-Gruppen der Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ bilden als Folge ihrer nicht gerichteten zwischenmolekularen van-der-Waals-Wechselwirkungen einen möglichst dicht-gepackten, durch Drei- oder Viereckflächen begrenzten $(CO)_m$-Polyeder um den Clus-



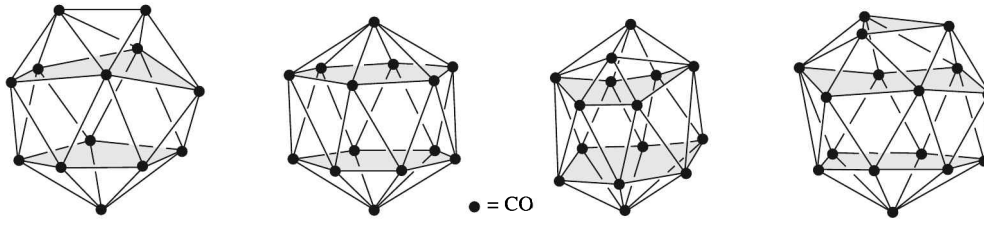
Antikuboktaeder $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$ | **Ikosaeder** $Fe_3(CO)_{12}$ | **Kuboktaeder** $Ir_4(CO)_{12}$ | **Ikosaeder** $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$

Abb. 32.32

ter aus n Metallatomen. Die Geometrie des Polyeders wird dabei wesentlich durch die Geometrie und den Raumbedarf des Metallatomclusters bestimmt. Dies sei anhand von $M_3(CO)_{12}$ (M = Fe, Ru, Os) und $M_4(CO)_{12}$ (M = Co, Rh, Ir), also mehrkernigen Metallcarbonylen mit jeweils zwölf CO-Liganden, verdeutlicht:

Polyeder mit 12 Ecken stellen das Ikosaeder sowie das Kub- oder Antikuboktaeder dar (vgl. hierzu Abb. 32.32 ohne M_n-Zentren sowie Abb. 20.7a, b und Abb. 20.8a, b). Der Hohlraum in einem $(CO)_{12}$-Ikosaeder ist hierbei kleiner als der in einem $(CO)_{12}$- Kub- oder Antikuboktaeder (vgl. S. 1562). Im Falle von $Fe_3(CO)_{12}$ (C_{2v}-Symmetrie) besetzen die CO-Gruppen die Ecken eines Ikosaeders, wobei die experimentell gefundene Verbindungsstruktur mit 2 CO-Brücken eine zwingende Folge der Zentrierung des Polyeders mit einem Fe_3-Ring ist (vgl. Abb. 32.32: zwei Fe-Atome sind durch die CO-Gruppen 1 und 2 verbrückt und tragen zugleich drei terminale CO-Gruppen (3,4,8/5,6,11); das dritte Fe-Atom ist mit den CO-Gruppen 8,9,10,12 terminal verknüpft). Für einen Ru_3- bzw. Os_3-Ring bietet der Hohlraum innerhalb des (dichtestgepackten) $(CO)_{12}$-Ikosaeders nicht ausreichend Platz, weshalb sich im Falle von $Ru_3(CO)_{12}$ bzw. $Os_3(CO)_{12}$ (C_{3v}-Symmetrie) ein – weniger dicht-gepacktes und deshalb energieungünstigeres – $(CO)_{12}$-Antikuboktaeder als Ligandenhülle ausbildet (vgl. Abb. 32.32: die drei Ru- bzw. Os-Atome sind jeweils mit zwei axialen CO-Gruppen (3,10/2,12/1,11) und zwei äquatorialen CO-Liganden (8,9/4,5/6,7) terminal verknüpft). Auch das Ir_4-Tetraeder des Carbonyls $Ir_4(CO)_{12}$ (T_d-Symmetrie) besetzt diesen größeren Hohlraum, wobei sich allerdings kein $(CO)_{12}$-Antikuboktaeder, sondern ein $(CO)_{12}$-Kuboktaeder ausbildet (vgl. Abb. 32.32: die Ir-Atome sind jeweils mit drei CO-Gruppen (2,3,7/1,5,6/7,8,12/5,9,10) terminal verknüpft). Demgegenüber nehmen die trigonalen M_4-Pyramiden von $Co_4(CO)_{12}$ bzw. $Rh_4(CO)_{12}$ (C_{3v}-Symmetrie) den kleineren Hohlraum eines $(CO)_{12}$-Ikosaeders ein (vgl. Abb. 32.32: drei Co bzw. Rh-Atome sind durch CO-Liganden verbrückt (3/6/12) und tragen zugleich zwei terminale CO-Gruppen (1,2/10,11/7,8); das vierte – in Abb. 32.32 unterhalb der drei angesprochenen Atome liegende – Co- bzw. Rh-Atom ist mit den CO-Gruppen 4,5,9 terminal verknüpft). Der intramolekulare CO-Gruppenaustausch in $Co_4(CO)_{12}$ bzw. $Rh_4(CO)_{12}$ erfolgt in beiden Fällen durch reversiblen Übergang »Ikosaeder ⇄ Kuboktaeder«: das in Abb. 32.32 wiedergegebene Ikosaeder geht hierbei durch Einebnung von vier Paaren miteinander kondensierter Dreiecke (z. B. 1,6,2,3) unter Aufbrechen und Verlängerung der gemeinsamen Eckenverbindung (hier: 1,2) in das für $Ir_4(CO)_{12}$ gezeichnete $(CO)_{12}$-Kuboktaeder über; die Umkehrung dieses Vorgangs, die Faltung der Quadrate des Kuboktaeders in der einen bzw. anderen Richtung (Ausbildung von van-der-Waals-Bindungen 1,2 bzw. 3,6), führt zum Ausgangsikosaeder zurück oder zu einem – hinsichtlich der Nummerierung der CO-Gruppen – isomeren Produktikosaeder (vgl. die Isomerisierung des Dicarbadodecaborans $C_2B_{10}H_{12}$, S. 1248).

Für Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ mit mehr als zwölf CO-Gruppen in der Ligandenhülle ($m > 12$) gelten entsprechende Überlegungen. Die $(CO)_m$-Polyeder weisen dann für $m = 13, 14, 15, 16$ u. a. die Geometrie des nachfolgend wiedergegebenen Dokosaeders, Ikosatetraeders, Ikosahexaeders,



Dokosaeder $(CO)_{13}$-Polyeder | **Ikosatetraeder** $(CO)_{14}$-Polyeder | **Ikosahexaeder** $(CO)_{15}$-Polyeder | **Ikosaoktaeder** $(CO)_{16}$-Polyeder

Abb. 32.33

Ikosaoktaeders auf (vgl. hierzu auch »supraikosaedrische Hydridoborate«, S. 1265). Sie leiten sich vom $(CO)_{12}$-Ikosaeder dadurch ab, dass CO-Gruppen an den CO-Liganden 1 angegliedert oder in den Ring aus 5 CO-Gruppen (2,3,4,5,6/7,8,9,10,11) eingeschoben werden. Betrachtet man den Bau des $(CO)_{12}$-Ikosaeders als Folge übereinander liegender Schichten mit einer, fünf, fünf, einer CO-Gruppe, was durch die Zahlenreihe 1 : 5 : 5 : 1 symbolisiert werden kann, so liegen den abgebildeten $(CO)_{13/14/15/16}$-Polyedern die Schichtfolgen 2 : 5 : 5 : 1/1 : 6 : 6 : 1/2 : 6 : 6 : 1/3 : 6 : 6 : 1 zugrunde (kursive Zahlen weisen auf gewellte Ringe; die Schichtfolge des Kub- und Antikuboktaeders lautet 3 : 6 : 3). Als Beispiele derartiger CO-gruppenreicher (neutraler bzw. geladener) Metallcarbonyle seien genannt: $[Fe_4(CO)_{13}]^{2-}$ (zentrales Fe_4-Tetraeder), $[Co_4Ni_2(CO)_{14}]^{2-}$ (zentrales Co_4Ni_2-Oktaeder; in $[Co_6(CO)_{14}]^{4-}$ ist das Co_6-Oktaeder von einem sechsfach mit CO überkappten $(CO)_8$-Würfel koordiniert), $[Co_6(CO)_{15}]^{2-}$ (zentrales Co_6-Oktaeder), $[Os_5(CO)_{16}]$ (zentrale trigonale Os_5-Bipyramide), $[M_6(CO)_{16}]$ (M = Co, Rh, Ir; zentrales M_6-Oktaeder) (s. Abb. 32.33).

Bindungsverhältnisse

Für die relativ hohe Stabilität der MC-Bindung in Übergangsmetallcarbonylen $M(CO)_m$ im Vergleich zur Instabilität der MC-Bindung in vielen Übergangsmetallalkylen (vgl. S. 2159) ist im Rahmen der Valence-Bond-Betrachtung des Bindungszustandes vor allem die Möglichkeit der Carbonylgruppe CO zur Aufnahme von Metallelektronen durch π-Rückbindungen verantwortlich; denn wie schon auf S. 1590 erwähnt, zieht der Carbonyl-Ligand nach Addition an ein Metallatom ($:M + :C\equiv O \longrightarrow :M\leftarrow C\equiv O$) im Sinne der Mesomerie

$$[:M\leftarrow C\equiv O \longleftrightarrow M\rightleftarrows C=O:]$$

freie d-Elektronenpaare des Zentralmetalls ab und verstärkt auf diese Weise die Bindung zwischen M und C durch eine zusätzliche π-Bindung. Die rechte Grenzformel trägt überdies dazu bei, das zentrale Atom der Metallcarbonyle von seiner energetisch ungünstigen negativen Ladung zu entlasten (Nebengruppenelemente besitzen nur geringe Elektronegativität). Damit sind die Beiträge der Hin- und Rückbindung naturgemäß voneinander abhängig (»Synergismus«, vgl. Alkenkomplexe, S. 2177). Erst die Doppelbindungsbildung im Zuge der wiedergegebenen Resonanz führt zu relativ stabilen Metall-Kohlenstoff-Bindungen.

Die Rückbindung von Elektronen zum Kohlenoxid hin bedingt Änderungen der Bindungsabstände, nämlich eine Verkürzung des MC-Abstands im Vergleich zur Einfachbindung (erwartete MC-Bindungsordnung im Bereich 1–2) und eine Verlängerung des CO-Abstandes im Vergleich zur Dreifachbindung (erwartete CO-Bindungsordnung im Bereich 3–2). Experimentell findet man für MCO-Gruppierungen mit endständigem Kohlenoxid in ein- und mehrkernigen Metallcarbonylen MC-Abstände, die um 0.3 bis 0.4 Å kürzer als normale MC-Einfachbindungen sind, und CO-Abstände von rund 1.15 Å (zum Vergleich freies CO: 1.13 Å; der CO-Abstand ändert sich im Zwei- bis Dreifachbindungsbereich nur wenig). Etwas längere CO-Abstände weisen μ_2-

Tab. 32.12

	freies CO	terminales CO	μ_2-CO	μ_3-CO
Valenzschwingungsbereich	2143	2120–1850	1850–1750	1730–1620 cm^{-1}

CO-Gruppen (z. B. $Co_2(CO)_8$: 1.21 Å), noch längere μ_3-CO-Gruppen auf (auch Cyanid, Isonitrile, das Nitrosylkation oder Verbindungen wie PR_3, AsR_3 mit zur Schalenerweiterung neigenden Elementen als Ligatoren sind aus dem gleichen Grunde bevorzugte Komplexliganden für niedrigwertige Metallzentren).

Die Abnahme der CO-Bindungsordnung in Richtung verbrückender CO-Gruppen geht besonders anschaulich aus der Erniedrigung der Frequenzen bzw. der hiermit proportionalen Wellenzahlen der Valenzschwingungen der CO-Gruppen hervor (s. Tab. 32.12). So zeigt z. B. das Infrarotspektrum des CO-brückenfreien Osmiumcarbonyls $Os_3(CO)_{12}$ in Übereinstimmung mit der in Abb. 32.28 wiedergegebenen Struktur keine Banden in der Brückengruppenregion, während das entsprechende Eisencarbonyl $Fe_3(CO)_{12}$, welches 10 terminale und 2 brückenständige CO-Moleküle enthält, Absorptionsbanden in beiden Regionen aufweist.

Zu analogen und darüber hinaus gehenden Aussagen verhilft eine Molekülorbital-Betrachtung des Bindungszustandes von Übergangsmetall-Carbonylen. Die Abb. 32.34 (linke Seite) veranschaulicht in Form eines Energieniveauschemas die Bildung der Molekülorbitale des freien Kohlenoxids aus den Atomorbitalen der Valenzschale des Kohlenstoff- und Sauerstoffatoms. Ersichtlicherweise stellt unter den aus den 8 Atomorbitalen resultierenden 8 Molekülorbitalen ein σ_s* -MO das HOMO und ein π*-MO-Paar das LUMO des Systems dar (vgl. hierzu O_2 bzw. N_2 mit π* bzw. σ_p als HOMO und σ_p* und π* als LUMO; S. 386)[13].

Was koordiniertes Kohlenoxid betrifft, so führt, wie Abb. 32.34 (rechte Seite) veranschaulicht, die Wechselwirkung des HOMO von CO mit einem symmetriegerechten elektronenleeren AO des Metalls zu einer σ-Hinbindung, die – in der Regel vernachlässigbare – Interferenz der beiden π-MOs von CO mit geeigneten elektronenleeren AOs von M zu π-Hinbindungen und die – z. B. zum Ladungsausgleich – wichtige Überlappung der π*-MOs von CO mit symmetriegerechten elektronenbesetzten d-AOs von M zu π-Rückbindungen.

Der Übergang vom Fragment MCO zum vollständigen Metallcarbonyl $M(CO)_m$ führt zu keinen prinzipiell neuen Aspekten. Ganz allgemein sind im Oktaederfall (z. B. $Cr(CO)_6$) die elektronenbesetzten d_{xy}-, d_{xz}- und d_{yz}-, im Tetraederfall (z. B. $Ni(CO)_4$) die elektronenbesetzten $d_{x^2-y^2}$ und d_{z^2}-Orbitale der Zentralmetalle infolge ihrer räumlichen Lage befähigt, π-Rückbindungen durch Überlappung mit π*-MOs des Kohlenoxids auszubilden. Das heißt aber, dass der Doppelbindungsanteil pro Metall-Kohlenstoff-Bindung im Falle sowohl sechs- als auch vierfacher Koordination vergleichbar groß ist. Entsprechendes gilt auch für den Fall der fünffachen Koordination (z. B. $Fe(CO)_5$), wie sich schon daraus ergibt, dass der CO-Abstand in $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ gleich groß ist. Das Ausmaß der π-Rückbindung wächst (sinkt) allerdings entscheidend mit der negativen (positiven) Ladung des Metallcarbonyl-Zentrums, wie sich etwa aus der

[13] CO-Bindungsordnung, -Bindungslänge. Von den 8 MOs des Kohlenmonoxids sind vier »bindende« und ein »antibindendes« MO mit je 2 Elektronen besetzt. Formal verbleiben nach Abzug des elektronenbesetzten antibindenden MOs, von den vier bindenden MOs insgesamt drei bindende, mit Elektronen besetzte MOs, entsprechend einer Ordnung = 3 für die CO-Bindung. Wegen des schwach antibindenden Charakters des σ_s*-MOs führt die Ionisation des CO-Moleküls zu einer Verkürzung der CO-Bindung (von 1.13 auf 1.11 Å), während sich die Bindung nach Anregung eines Elektrons in das stark antibindende π*-MO verlängert (von 1.13 auf 1.20 Å). Mit der σ-Hinbindung von CO zu einem Metallatom (M←CO) wird ebenfalls Elektronendichte aus dem CO-HOMO (σ_s*-MO) abgezogen. Dass hierbei – bei fehlender π-Rückbindung[14] eine Verkürzung der CO-Bindungslänge (eine Erhöhung der CO-Wellenzahl) beobachtet wird, beruht darauf, dass das Metallion aufgrund seiner positiven Ladung den beim elektronegativen Sauerstoff liegenden Schwerpunkt der Elektronendichte zum Kohlenstoff hin verschiebt, was mit einer Stärkung der Kovalenz der CO-Bindung verbunden ist. Nachdem neuere theoretische Studien das σ_s*-MO (HOMO) von CO als schwach bindend ausweisen (Folge einer Mischung von s- mit p-AOs), muss auch die Bindungsverkürzung des CO-Moleküls nach Ionisierung auf eine Verschiebung der CO-Elektronen-Polarisierung zurückgeführt werden (Bildung einer positiven Partialladung am C-Atom nach Abspaltung eines Elektrons aus dem dominant C-zentrierten σ_s*-MO) (s. unten).

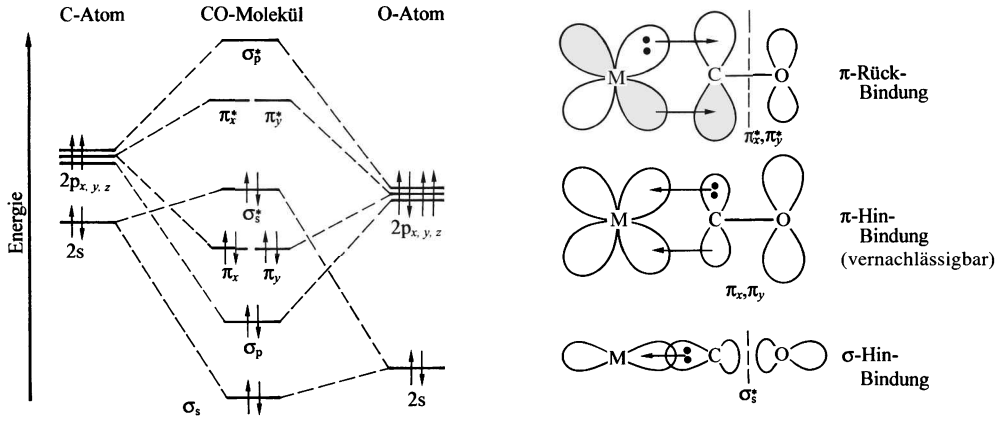


Abb. 32.34 Energieniveauschema der Bildung der σ- und π-Molekülorbitale des CO-Moleküls (links); Bindungsmechanismus der MCO-Gruppe (rechts; die gestrichelten Linien deuten Knotenebenen an).

Erniedrigung der Wellenzahlenlage der CO-Valenzschwingungen in gleicher Richtung ergibt (ist die Wellenzahl von gebundenem CO niedriger bzw. höher als die von freiem CO, so spricht man auch – in nicht sehr glücklicher Weise – von »klassischen« bzw. »nichtklassischen Metallcarbonylen«)[14]. Entsprechendes bewirken elektronenschiebende Liganden in Metallcarbonylen des Typs $L_pM(CO)_m$. Folgende Reihe abnehmender π-Akzeptortendenz wurde für Liganden L (einschließlich CO) aus der CO-Valenzschwingungsfrequenz von $L_pM(CO)_m$ abgeleitet (Ligator jeweils fett):

$$\mathbf{N}O > \mathbf{C}O > \mathbf{C}NR > \mathbf{P}F_3 > \mathbf{P}Cl_3 > \mathbf{P}(OR)_3 > \mathbf{P}R_3 > \mathbf{N}CR > \mathbf{N}H_3$$

2.1.2 Darstellung

Metallcarbonyle $M(CO)_n$ werden (i) unter Erhalt der Metalloxidationsstufe aus Metall und Kohlenoxid sowie durch energetische Zersetzung von Metallcarbonylen, (ii) unter Erniedrigung der Metalloxidationsstufe durch Reduktion von Metallverbindungen in Anwesenheit von Kohlenoxid oder (iii) unter Erhöhung der Metalloxidationsstufe durch Oxidation von Carbonylmetallaten gewonnen.

Erhalt der Metalloxidationsstufe. Die klassische Darstellung der Metallcarbonyle beruht auf der direkten Einwirkung von Kohlenoxid auf Metall (Carbonylierung von Metallen). Das Metall muss dabei in »aktiver Form«, d. h. in genügend feiner Zerteilung vorliegen. So wird »Nickeltetracarbonyl« $Ni(CO)_4$ technisch durch Überleiten von CO bei 80 °C und Atmosphärendruck über ein bei 400 °C durch Reduktion des Oxids mit Wassergas gewonnenes Nickelpulver dargestellt. In analoger Weise gewinnt man »Eisenpentacarbonyl« $Fe(CO)_5$ technisch durch Erhitzen von feinverteiltem Eisen mit CO unter 100 bar Druck auf 150–200 °C (reines Eisen ohne Oxidschicht reagiert mit CO bereits bei Raumtemperatur unter Normaldruck).

Auch die Carbonyle $Mo(CO)_6$, $Ru(CO)_5$ und $Co_2(CO)_8$ lassen sich in dieser Weise gewinnen, werden aber mit Vorteil auf anderem Wege dargestellt (s. unten). Weitere Metallcarbonyle lassen sich durch Abschrecken von Metalldampf zusammen mit CO und Inertgasen auf rund 10 K

[14] Freies CO: $\tilde{\nu} = 2143\,cm^{-1}$ im IR-Spektrum. Wellenzahlenerniedrigung wegen des π-Rückbindungseffekts, der stärker ist als die eine Wellenzahlenerhöhung bedingenden Effekte: d^6-Ionen $Mn(CO)_6^+/Cr(CO)_6/V(CO)_6^-$: $\tilde{\nu} = 2096/1988/1859\,cm^{-1}$; $W(CO)_6/Ta(CO)_6^-/Hf(CO)_6^{2-}$: $\tilde{\nu} = 2085/1977/1850/1757\,cm^{-1}$; d^{10}-Ionen $Ni(CO)_4/Co(CO)_4^-/Fe(CO)_4^{2-}/Mn(CO)_4^{3-}/Cr(CO)_4^{4-}$: $\tilde{\nu} = 2044/1883/1788/1670/1462\,cm^{-1}$. Wellenzahlenerhöhung wegen zu geringer bzw. fehlender π-Rückbindung: d^6-Ionen $Os(CO)_6^{2+}/Re(CO)_6^+$: $\tilde{\nu} = 2254/2190\,cm^{-1}$; d^8-Ionen $Pd(CO)_4^{2+}/Pt(CO)_4^{2+}/Ir(CO)_6^{3+}$: $\tilde{\nu} = 2248/2244/2268\,cm^{-1}$; d^{10}-Ionen $Cu(CO)_2^+/Ag(CO)_2^+/Au(CO)_2^+/Hg(CO)_2^{2+}$: $\tilde{\nu} = 2171/2208/2236/2278\,cm^{-1}$. Man vgl. auch $H(CO)^+/H_3B(CO)$: $\tilde{\nu} = 2184/2164\,cm^{-1}$.

in Form einer Tieftemperaturmatrix erhalten und in dieser Form IR-spektroskopisch identifizieren. Beispiele sind die Carbonyle $Ti(CO)_6$, $Rh_2(CO)_8$, $Ir_2(CO)_8$, $Pd(CO)_4$, $Pt(CO)_4$, $Cu_2(CO)_6$, $Ag_2(CO)_6$. Neben $Ti(CO)_6$ konnten durch Matrixtechnik eine Reihe anderer einkerniger Carbonyle ohne Elektronenoktadezett der Metallzentren erzeugt werden, zum Beispiel $Ta(CO)_5$, $M(CO)_5$ ($M = Mn, Tc, Re$; $\longrightarrow M_2(CO)_{10}$), $Fe(CO)_4$ ($\longrightarrow Fe_2(CO)_8 \longrightarrow Fe_2(CO)_9$), $Fe(CO)_3$ ($\longrightarrow Fe_3(CO)_{12}$), $Co(CO)_4$ ($\longrightarrow Co_2(CO)_8$), $Co(CO)_3$ ($\longrightarrow Co_4(CO)_{12}$), $M(CO)_3$ ($M = Cu, Ag$; $\longrightarrow M_2(CO)_6$).

Eine weitere klassische Darstellungsmethode beruht auf der Umwandlung von Metallcarbonylen. So gehen die niederkernigen Metallcarbonyle bei Energiezufuhr in Form von Licht oder Wärme (Photolyse, Thermolyse) unter »CO-Abspaltung« vielfach in die höherkernigen Typen über, die ihrerseits bei noch höherem Erhitzen in Metall und CO zerfallen (s. unten). Beispielsweise verwandelt sich $Fe(CO)_5$ am Sonnenlicht allmählich in »Dieisenenneacarbonyl« $Fe_2(CO)_9$: $2\,Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe_2(CO)_9 + CO$.

Besonders thermolyse- und lichtempfindlich sind $Ru(CO)_5$ und $Os(CO)_5$ hinsichtlich ihrer Umwandlung in die zweikernigen Verbindungen $Ru_2(CO)_9$ und $Os_2(CO)_9$ sowie die dreikernigen Verbindungen $Ru_3(CO)_{12}$ und $Os_3(CO)_{12}$. Analoges gilt für die zweikernigen Carbonyle $Rh_2(CO)_8$ und $Ir_2(CO)_8$, die bereits bei > 225 bzw. $> 40\,K$ in die vierkernigen Carbonyle $Rh_4(CO)_{12}$ und $Ir_4(CO)_{12}$ übergehen. Ferner lassen sich durch Thermolyse von $Os_3(CO)_{12}$ oberhalb 100 °C die höherkernigen Verbindungen $Os_5(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$, $Os_7(CO)_{21}$ und $Os_8(CO)_{23}$ erzeugen. Mechanistisch erfolgt die Umwandlung niederkerniger Metallcarbonyle in höherkernige teils durch CO-Abspaltung mit nachfolgender Oligomerisierung der CO-ärmeren niederkernigen Metallcarbonylbruchstücke, teils durch Spaltung der Edukte in Monometallcarbonylbruchstücke, welche im Zuge der CO-Abspaltung zu den Produkten oligomerisieren. Es gelingt auch, höherkernige Metallcarbonyle durch »CO-Anlagerung« in niederkernige Metallcarbonyle zu verwandeln, so z. B. $Ru_3(CO)_{12}$ bei 180 °C unter 200 bar CO-Druck in $Ru(CO)_5$ oder $Rh_4(CO)_{12}$ bei −19 °C unter 490 bar CO-Druck in $Rh_2(CO)_9$.

Erniedrigung der Metalloxidationsstufe. Die Methoden zur Darstellung von Metallcarbonylen durch Reduktion von Metallsalzen in CO-Anwesenheit sind äußerst zahlreich und je nach Art der Metallverbindung und des Reduktionsmittels jeweils nur zur Synthese bestimmter Carbonyle geeignet. Mit Erfolg verwendet man hierbei vielfach Kohlenstoffoxid als Reduktionsmittel, indem man dieses bei erhöhter Temperatur und unter Druck auf Metallverbindungen einwirken lässt.

So reagieren etwa die Oxide von Mo, Tc, Re, Ru, Os, Co, Ir, die Halogenide von W, Re, Fe, Ru, Os, Ir, Ni sowie die Sulfide von Mo, Re mit CO unter Bildung der entsprechenden Metallcarbonyle, wobei CO zu CO_2, COX_2 (X = Halogen) bzw. COS oxidiert wird. Beispielsweise entstehen »Triruthenium-« und »Triosmiumdodecacarbonyl« $Ru_3(CO)_{12}$ und $Os_3(CO)_{12}$ neben »Ruthenium-« sowie »Osmiumpentacarbonyl« $Ru(CO)_5$ und $Os(CO)_5$ bei der Umsetzung von $RuCl_3$ bzw. OsO_4 mit CO bei erhöhter Temperatur und höherem Druck ($> 100\,°C$, $> 100\,bar$) und »Ditechnetium«- sowie »Dirheniumdecacarbonyl« $Tc_2(CO)_{10}$ und $Re_2(CO)_{10}$ bei der Reaktion von CO mit Tc_2O_7, Re_2O_7 bzw. Re_2S_7. Besonders bewährt hat sich eine mit 90%-iger Ausbeute verlaufende Darstellung von »Chromhexacarbonyl« $Cr(CO)_6$, bei der wasserfreies $CrCl_3$ in Benzol mit Aluminium – in Anwesenheit von $AlCl_3$ als Katalysator – bei 140 °C unter gleichzeitigem Einpressen von CO (300 bar) reduziert wird:

$$CrCl_3 + Al + 6\,CO \longrightarrow Cr(CO)_6 + AlCl_3.$$

Auch beim Arbeiten in flüssiger Phase kann das Kohlenoxid selbst als Reduktionsmittel fungieren, wie die Darstellung von »Nickeltetracarbonyl« $Ni(CO)_4$ aus CO und wässrig-ammoniakalischen Ni^{2+}-Lösungen bei 180 °C und 150 bar:

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 5\,CO + 2\,H_2O \longrightarrow Ni(CO)_4 + (NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_4^+ + 2\,NH_3$$

und die Bildung von $Rh_6(CO)_{16}$ sowie $Ir_4(CO)_{12}$ durch Umsetzung von $RhCl_3$ bzw. $IrCl_3$ mit CO bei 60 °C und 40 bar in Methanol-Lösung zeigt.

Häufig lässt sich eine wesentliche Erhöhung der Ausbeute an Metallcarbonyl dadurch erzielen, dass man dem Reaktionsgemisch zusätzlich ein Beimetall als Reduktionsmittel zumischt, welches den an das carbonylbildende Metall gebundenen Säurerest aufzunehmen vermag. So lässt sich z. B. die Ausbeute an $Co_2(CO)_8$ bei der Einwirkung von CO auf $CoBr_2$ bei 200 bar und 250 °C durch Zugabe von Cu, Ag oder Zn auf ein Mehrfaches steigern. In gleicher Weise wirkt die Anwesenheit von Metallen, besonders Cu, bei der technischen Darstellung von $Ni(CO)_4$ und $Fe(CO)_5$ aus sulfidhaltigem Metall vorteilhaft.

Technische Bedeutung für die Synthese von Metallcarbonylen haben ferner Umsetzungen von Metallverbindungen mit CO in Anwesenheit von Triethylaluminium oder Wasserstoff als Reduktionsmittel erlangt. So lassen sich etwa »Molybdän-« und »Wolframhexacarbonyl« $Mo(CO)_6$ und $W(CO)_6$ sowie »Dimangandecacarbonyl« $Mn_2(CO)_{10}$ durch Einwirkung von CO und Et_3Al auf $MoCl_5$, WCl_6 bzw. $Mn(OAc)_2$ bei leicht erhöhter Temperatur unter CO-Druck in Benzol bzw. Ether gewinnen, z. B.:

$$WCl_6 + 2\,Et_3Al + 6\,CO \longrightarrow W(CO)_6 + 2\,AlCl_3 + 3\,C_4H_{10};$$
$$6\,Mn(OAc)_2 + 4\,Et_3Al + 30\,CO \longrightarrow 3\,Mn_2(CO)_{10} + 4\,Al(OAc)_3 + 6\,C_4H_{10}.$$

Ein wichtiger technischer Einstufenprozess zur Darstellung von »Dicobaltoctacarbonyl« $Co_2(CO)_8$ besteht ferner in der Umsetzung von $Co(OAc)_2$ in Essigsäureanhydrid Ac_2O mit H_2 und CO im Molverhältnis 1 : 4 bei 160–180 °C; in analoger Weise lässt sich »Trirutheniumdodecacarbonyl« $Ru_3(CO)_{12}$ aus $Ru(acac)_3$ (acac = Acetylacetonat) herstellen:

$$2\,Co(OAc)_2 + H_2 + 8\,CO \longrightarrow Co_2(CO)_8 + 2\,AcOH;$$
$$3\,Ru(acac)_3 + \tfrac{9}{2}\,H_2 + 12\,CO \longrightarrow Ru_3(CO)_{12} + 9\,acacH.$$

Auch Lithiumalanat $LiAlH_4$ in Ether wurde mit Erfolg als Reduktionsmittel für Halogenide von Mo, W, Co, Rh eingesetzt. Entsprechendes gilt für Dithionit, das etwa alkalische Ni^{2+}-Lösungen in Gegenwart von CO praktisch quantitativ in $Ni(CO)_4$ verwandelt:

$$Ni^{2+} + S_2O_4^{2-} + 4\,OH^- + 4\,CO \longrightarrow Ni(CO)_4 + 2\,SO_3^{2-} + 2\,H_2O.$$

Erhöhung der Metalloxidationsstufe. Gelegentlich sind die »Carbonylmetallate« $M(CO)_n^{m-}$ (S. 2130) leichter zugänglich als die zugehörigen Metallcarbonyle, sodass letztere zweckmäßig über erstere und deren anschließende Oxidation dargestellt werden.

So lässt sich das Anion $Co(CO)_4^-$ (z. B. gewinnbar nach $Co^{2+} + 1\frac{1}{2}\,S_2O_4^{2-} + 6\,OH^- + 4\,CO \longrightarrow Co(CO)_4^- + 3\,SO_3^{2-} + 3\,H_2O$) bzw. das Anion $V(CO)_6^-$ (gewinnbar nach $VCl_3 + 4\,Na + 6\,CO + 2$ diglyme $\longrightarrow [Na(diglyme)_2]^+[V(CO)_6]^- + 3\,NaCl$; diglyme = $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$) leicht mit konzentrierter Phosphorsäure bei Raumtemperatur unter H_2-Entwicklung in »Dicobaltoctacarbonyl« $Co_2(CO)_8$ bzw. »Vanadiumhexacarbonyl« $V(CO)_6$ (bisher bester Zugang) überführen:

$$2\,[Co(CO)_4]^- \xrightarrow{+\,2\,H^+} 2\,[HCo(CO)_4] \xrightarrow{-\,H_2} Co_2(CO)_8;$$
$$[V(CO)_6]^- \xrightarrow{+\,H^+} [HV(CO)_6] \xrightarrow{-\,\frac{1}{2}\,H_2} V(CO)_6$$

Durch milde Oxidationsmittel (z. B. $FeCl_3$) lassen sich ferner die Anionen $M_6(CO)_{15}^{2-}$ (M = Co, Rh, Ir) im wässerigen Medium in $M_6(CO)_{16}$ umwandeln.

Durch Umsetzung von Metallcarbonylhalogeniden (S. 2126) als Oxidationsmittel mit Carbonylmetallaten als Reduktionsmittel ist darüber hinaus die Darstellung gemischter Metallcarbonyle möglich, z. B.:

$$Na[Mn(CO)_5] + [ReCl(CO)_5] \text{ bzw. } [CoCl(CO)_4] \longrightarrow [(CO)_5MnRe(CO)_5] \text{ bzw. } [(CO)_5MnCo(CO)_4] + NaCl.$$

Auch bei der thermischen Zersetzung von Metallcarbonyl-Salzen wie $[(CO)_6Re]^+[Mn(CO)_5]^-$ oder $[(CO)_6Mn]^+[Co(CO)_4]^-$ bilden sich in einer intramolekularen Redoxreaktion die beiden wiedergegebenen gemischt-zweikernigen Metallcarbonyle.

2.1.3 Eigenschaften. Die Metalltrifluorphosphane und -carbonylhalogenide

Die physikalischen Eigenschaften der einzelnen Metallcarbonyle gehen aus den Tabellen 32.10 und 32.11 hervor. Ihnen ist u. a. zu entnehmen, dass die höherkernigen Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ (Entsprechendes gilt für Carbonylmetallate) trotz der Edelgaskonfiguration ihrer Metallatome farbig sind, was auf nahe benachbarte elektronenbesetzte und -leere Energieniveaus – einem Charakteristikum der elementaren Metalle (S. 1670) – hindeutet. Die Metallcarbonyle $M(CO)_m$ brennen leicht an Luft, und die Flüssigkeiten $Fe(CO)_5$ und $Ni(CO)_4$ sollten wegen ihrer toxischen Eigenschaften und der Bildung explosiver Gemische mit Luft vorsichtig gehandhabt werden. Die chemischen Eigenschaften der – heute auch technisch immer wichtiger werdenden – Verbindungen (vgl. S. 2130) lassen sich in Thermolyse- bzw. Photolyse-, in Substitutions-, Oxidations-, Reduktions- und Additionsreaktionen unterteilen. Bezüglich der Insertion von CO in Metall-Kohlenstoff-Bindungen vgl. S. 2005, 2019, 2037.

Thermolyse, Photolyse. Alle Metallcarbonyle zersetzen sich thermisch bei mehr oder minder hohen Temperaturen letztendlich in Metalle und Kohlenoxid. Beispielsweise zerfallen $Ti(CO)_6$, $Pd(CO)_4$, $Pt(CO)_4$, $Cu_2(CO)_6$, $Ag_2(CO)_6$ auf diese Weise bereits bei sehr tiefen Temperaturen (vgl. Tab. 32.10), $Ni(CO)_4$ rasch bei 120 °C (vgl. Ni-Reinigung nach dem Mondverfahren), $Fe(CO)_5$ bei 150 °C (Bildung von »Carbonyleisen«), $Ru_3(CO)_{12}$ bei rund 230 °C (das Beständigkeitsmaximum liegt bei den Carbonylen von Metallen der VI. Nebengruppe). Vielfach erfolgt die Thermolyse (Analoges gilt für die Photolyse) auf dem Wege über höherkernige Metallcarbonyle (vgl. hierzu das bei der Darstellung Gesagte).

Der erste Schritt der Thermolyse und Photolyse der Metallcarbonyle besteht meist in einer M−CO-Bindungsspaltung. So geht tetraedrisch gebautes »Nickeltetracarbonyl« in einer Tieftemperaturmatrix (15 K) beim Bestrahlen unter CO-Eliminierung in $Ni(CO)_3$ über, das sich zu instabilem $Ni_2(CO)_6$ dimerisieren soll. In analoger Weise führt offensichtlich die thermische Zersetzung von $Ni(CO)_4$ auf dem Wege über CO-Eliminierungen und »Verclusterung« der gebildeten Nickelcarbonyl-Fragmente zu elementarem Nickel. Das aus einer Photolyse von »Eisenpentacarbonyl« hervorgehende und einer Tieftemperaturmatrix isolierbare Fragment $Fe(CO)_4$ (verzerrt-tetraedrisch; C_{2v}-Molekülsymmetrie; Triplett-Grundzustand; der energiereichere Singulett-Zustand lässt sich durch Addition von Xe oder CH_4 an $Fe(CO)_4$ stabilisieren) lagert sich an unzersetztes $Fe(CO)_5$ unter Bildung von »Dieisenenneacarbonyl« $Fe_2(CO)_9$ an, das sich in einer Tieftemperaturmatrix unter CO-Eliminierung zu $Fe_2(CO)_8$ (unverbrückte und isomere CO-verbrückte Form; vgl. $Co_2(CO)_8$) photolysieren lässt. Die Thermolyse von $Fe_2(CO)_9$ führt – wohl auf dem Wege über $Fe_2(CO)_8$ – zu $Fe_3(CO)_{12}$.

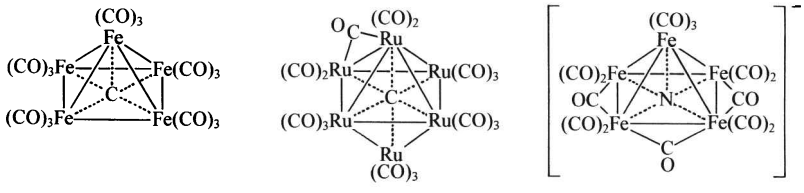
Neben der M−CO-Spaltung kann bei mehrkernigen Metallcarbonylen zudem eine M−M-Bindungsspaltung eintreten. So soll die thermische Belastung von »Dimangandecacarbonyl« u. a. zur Bildung von $Mn(CO)_5$-Radikalen führen (Entsprechendes trifft für $Tc_2(CO)_{10}$ und $Re_2(CO)_{10}$ zu). Der in vielen Fällen unter CO-Druck mögliche Clusterabbau höherkerniger Me-

tallcarbonyle muss naturgemäß unter MM-Spaltung ablaufen. So bildet sich etwa »Tetracobaltdodecacarbonyl« reversibel aus »Dicobaltoctacarbonyl«:

$$2\,Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons Co_4(CO)_{12} + 4\,CO + 123\,kJ.$$

Der erste Schritt des Übergangs von $Co_4(CO)_{12}$ in $Co_2(CO)_8$ besteht hier in einem reversiblen Aufbrechen einer CoCo-Bindung des Co_4-Tetraeders, gefolgt von der Spaltung einer zweiten CoCo-Bindung und der Aufnahme von Kohlenmonoxid. Umgekehrt leitet eine CO-Eliminierung den Übergang von $Co_2(CO)_8$ in $Co_4(CO)_{12}$ ein.

Unter besonderen Bedingungen erfolgt die thermische Metallcarbonyl-Clusterbildung unter Einbau von C-Atomen. Erhitzt man etwa $Ru_3(CO)_{12}$ 6 Stunden in Dibutylether auf 142 °C, so bildet sich u. a. in 30%-iger Ausbeute der tiefrote Carbidokomplex $[Ru_6C(CO)_{17}]$ mit der Struktur (Abb. 32.35b), während beim Erhitzen von $Fe_3(CO)_{12}$ in Kohlenwasserstoff/Alkin-Gemischen der schwarze Cluster $[Fe_5C(CO)_{15}]$ (Abb. 32.35a) entsteht. Als weitere Beispiele für Carbidokomplexe seien genannt: $[Ru_5C(CO)_{15}]$ (rot), $[Os_5C(CO)_{15}]$ (orangefarben), $[Os_8C(CO)_{21}]$ (purpurrot), $[Rh_8C(CO)_{19}]$ (schwarz), $[Rh_{12}C_2(CO)_{25}]$ (schwarz; enthält C_2-Einheiten)[15]. Die Bildung der interstitiellen C-Atome erfolgt offensichtlich auf dem Wege einer Disproportionierung $2\,CO \longrightarrow$ »C« $+ CO_2$ von zwei an einem Metallatom gebundenen CO-Gruppen. Den Carbidokomplexen, die als molekulare Ausschnitte aus Metallcarbiden anzusehen sind, lassen sich entsprechende »Nitridokomplexe« wie etwa $[Fe_5N(CO)_{14}]^-$ (Abb. 32.35c) an die Seite stellen[15] (bezüglich des »Hydridokomplexes« $[HCo_6(CO)_{15}]^-$ mit H im Zentrum eines Co_6-Oktaeders; vgl. S. 2136.



(a) $[Fe_5C(CO)_{15}]$ (b) $[Ru_6C(CO)_{17}]$ (c) $[Fe_5N(CO)_{14}]^-$

Abb. 32.35

Die Strukturen der Carbidocluster lassen sich mithilfe der Skelettelektronen-Abzählregeln (Wade'sche Regeln) unter der Annahme deuten, dass das Kohlenstoffatom 4 Elektronen zum Cluster beisteuert. Somit ergeben sich – da jedes Metallatom $(v + l - 12)$ Gerüstelektronen liefert (S. 2112) – für Abb. 32.35a insgesamt 5×8 (Fe) $+4$ (C) $+15 \times 2$ (CO) $-5 \times 12 = 14$ Gerüstelektronen, für Abb. 32.35b insgesamt 6×8 (Ru) $+4$ (C) $+17 \times 2$ (CO) $-6 \times 12 = 14$ Gerüstelektronen, was im ersteren Falle einer nido-Struktur mit $(2n + 4)$ Elektronen, im letzteren

[15] Man kennt auch eine Reihe gelber, roter, brauner bis schwarzer anionischer Carbidokomplexe der Carbonyle von Mn-, Fe-, Co-, Ni-Gruppenelementen, z. B. $[Re_6C(CO)_{18}]^{4-}$ (Re_6-Oktaeder, diprotoniert), $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ (überkapptes Re_6-Oktaeder), $[Re_8C(CO)_{24}]^{2-}$ (doppelt überkapptes Re_6-Oktaeder; Kappen in *trans*-Stellung), $[Re_7C(CO)_{21}]^{3-}$ (überkapptes Re_6C-Oktaeder, monoprotoniert). $[Fe_5C(CO)_{14}]^{2-}$ (quadratische Fe_5-Pyramide), $[Fe_6C(CO)_{16}]^{2-}$ (Fe_6-Oktaeder), $[Ru_6C(CO)_{16}]^{2-}$ (Ru_6-Oktaeder), $[M_{10}C(CO)_{24}]^{2-}$ (M = Ru, Os; vierfach-überkapptes M_6-Oktaeder), $[M_6C(CO)_{15}]^{2-}$ (M = Mn, Rh; trigonales M_6-Prisma), $[Co_8C(CO)_{18}]^{2-}$ (doppelt-überkapptes trigonales Co_6-Prisma; Kappen über Co_3-Flächen). Ihre Bildung kann u. a. durch Basenreaktion aus neutralen Carbidokomplexen erfolgen. Bestehen Metallcarbonyle aus miteinander kondensierten M_n-Polyedern, so können auch mehrere dieser Polyeder durch C zentriert vorliegen, z. B. $[Ru_{10}C_2(CO)_{24}]^{2-}$ (Ru_6C-Oktaeder mit gemeinsamer Kante), $[Rh_{12}C_2(CO)_{24}]^{2-}$ (eckenverknüpfte Rh_6C-Oktaeder), $[Rh_{14}C_2(CO)_{33}]^{2-}$ (kappenverknüpfte Spezies Rh_7C = trigonales Rh_6C-Prisma mit überkappter Rh_3-Fläche), $[Co_{13}C_2(CO)_{24}]^{4-}$ und $[Rh_{15}C_2(CO)_{28}]^-$ (Co_{13}- und Rh_{15}-Cluster mit C in zwei trigonalen Co_6-Prismen bzw. Rh_6-Oktaedern). Beispiele für anionische Nitrido-, Phosphido-, Arsenido- und Sulfidokomplexe sind neben $[Fe_5N(CO)_{14}]^-$ (Abb. 32.35c) z. B. $[Ru_6N(CO)_{16}]^-$ (Ru_6-Oktaeder; vgl. $Ru_6C(CO)_{16}^{2-}$), $[Ru_{10}N(CO)_{24}]^-$ (vierfach-überkapptes Ru_6-Oktaeder, vgl. $Ru_{10}C(CO)_{24}^{2-}$), $[Rh_{14}(N)_2)(CO)_{25}]^{2-}$, $[Rh_{23}(N)_4(CO)_{38}]^{3-}$, $[Rh_9P(CO)_{21}]^{2-}$, $[Rh_{10}As(CO)_{22}]^{3-}$, $[Rh_{10}S(CO)_{22}]^{2-}$ $[Rh_{17}(S)_2(CO)_{32}]^{3-}$. Man kennt auch einen Boridokomplex $[Ru_6B(CO)_{18}]^{3-}$ (trigonales Ru_6B-Prisma; dreifach protoniert).

Falle einer *closo*-Struktur mit $(2n+2)$ Elektronen (n = Anzahl der Metallatome im Cluster) entspricht. Vergleichbaren Bau haben somit M_n-Cluster in $[M_n(CO)_m]$ und $[M_nC(CO)_{m-2}]$, d. h. die Struktur des Fe_5- bzw. Ru_6-Clusters in Abb. 32.35a bzw. b entspricht der der hypothetischen Metallcarbonyle $Fe_5(CO)_{17}$ bzw. $Ru_6(CO)_{19}$ (das aus $Ru_6(CO)_{19}$ folgende Anion $Ru_6(CO)_{18}^{2-}$ lässt sich gewinnen). Von bekannten und unbekannten Carbidokomplexen $[M_nC(CO)_m]$ leiten sich Anionen $[M_nC(CO)_{m-1}]^{2-}$ ab[15].

Substitutionsreaktionen (vgl. [10]). In vielen Fällen ist es möglich, die Kohlenoxid-Liganden in den Metallcarbonylen in der Wärme bzw. bei Lichteinwirkung teilweise oder – in einigen Fällen – ganz durch andere Donoren wie CNR, NO, PX_3, PR_3, OR_2, SR_2 usw. zu ersetzen, z. B.:

$$Fe_2(CO)_9 + 4\,NO \longrightarrow 2\,Fe(CO)_2(NO)_2 + 5\,CO;\; Co_2(CO)_8 + 2\,NO \longrightarrow 2\,Co(CO)_3(NO) + 2\,CO.$$

Derartige Substitutionsreaktionen, die eine Standardmethode zur Synthese von niedrigwertigen Metallkomplexen darstellen, wurden hauptsächlich mit solchen Donoren untersucht, deren freies, die komplexe Bindung eingehendes Elektronenpaar sich am Kohlenstoff (IV. Hauptgruppe) oder an einem Element der V. bzw. VI. Hauptgruppe befindet.

Maßgebend für die Substitutionsmöglichkeit ist neben anderen Faktoren die Stärke der Elektronenakzeptor- und -donator-Wirkung der Liganden. Der Stickstoff in den zu den Phosphanen gruppenhomologen Aminen hat anders als Phosphor keine zur Bildung von π-Rückbindungen heranziehbaren Orbitale. Die Einwirkung von Aminen auf Metallcarbonyle führt daher vielfach nicht zur Substitution, sondern zur Valenzdisproportionierung (s. unten). Es sind jedoch einige Beispiele für teilweise Substitution bekannt. So ersetzt Ammoniak drei CO-Gruppen in $Cr(CO)_6$ und eine CO-Gruppe in $Fe(CO)_5$ unter Bildung von $[Cr(CO)_3(NH_3)_3]$ bzw. $[Fe(CO)_4(NH_3)]$ (auch Wasser vermag CO-Moleküle in $Cr(CO)_6$ zu substituieren).

Liganden wie NH_3 und H_2O sowie deren Derivate sind weniger fest als CO-Gruppen gebunden, sodass sie sich leicht substituieren lassen. Man macht sich diesen Sachverhalt dadurch zu Nutze, dass man in Metallcarbonyle intermediär labil gebundene Liganden auf photochemischem Wege einführt. Beispiele für derartige Metallcarbonylüberträger (»aktivierte Metallcarbonyle«) sind etwa $[Cr(CO)_5(CH_2Cl_2)]$, $[Cr(CO)_3(CH_3CN)_3]$, $[Re_2(CO)_8(THF)_2]$, $[Mo(CO)_5(THF)]$, $[Fe(CO)_3(Cycloocten)_2]$, $[Os_3(CO)_{10}(CNR)_2]$, $[Os_3(CO)_{11}(CNR)]$.

Der Mechanismus der Substitution der CO-Gruppen der Metallcarbonyle mit 18 Valenzelektronen der Metallatome besteht in einer CO-Abspaltung, z. B. (DE = Dissoziationsenergie der M−CO-Bindung):

$$Cr(CO)_6 + L \overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} Cr(CO)_5 + CO + L \xrightarrow{\text{rasch}} Cr(CO)_5L + CO \quad (DE = 155\,kJ\,mol^{-1}),$$

$$Ni(CO)_4 + L \rightleftharpoons Ni(CO)_3 + CO + L \longrightarrow Ni(CO)_3L + CO \quad (DE = 105\,kJ\,mol^{-1}).$$

Hierbei wächst die Substitutionsgeschwindigkeit in Richtung $Cr(CO)_6 < Fe(CO)_5 < Ni(CO)_4$ (Geschwindigkeitsverhältnis rund $1 : 10^5 : 10^{10}$ bzw. $Cr(CO)_6$, $W(CO)_6 < Mo(CO)_6$ an. Demgegenüber werden die CO-Gruppen von Metallcarbonylen mit 17 Valenzelektronen der Metallatome auf assoziativ-aktiviertem Wege unter Bildung eines 19-Valenzelektronen-Komplexes substituiert, z. B.:

$$V(CO)_6 + L \overset{\text{langsam}}{\rightleftharpoons} V(CO)_6L \xrightarrow{\text{rasch}} V(CO)_5L + CO$$

(Geschwindigkeitsverhältnis für $Cr(CO)_6$ und $V(CO)_6$ rund $1 : 10^{10}$. Man nutzt den Effekt der leichten Substitution von Liganden in 17-Valenzelektronen-Komplexen in der Elektronentransfer-Katalyse, indem man etwa katalytische Mengen von $M(CO)_m$ (18-Valenzelektronen) in Kationen $M(CO)_m^+$ (17-Valenzelektronen) überführt, die mit Liganden L rasch zu Substitutionsprodukten $M(CO)_{m-1}L^+$ abreagieren, welche dann ihrerseits unter Bildung von $[M(CO)_{m-1}L]$ Eduktmoleküle $M(CO)_m$ zu $M(CO)_m^+$ oxidieren usw. Auch die CO-Substitution in $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re) verläuft möglicherweise auf dem Wege über $M(CO)_5$ (17-Valenzelektronen).

Als Beispiele für Substitutionsprodukte seien an dieser Stelle Metallcarbonylamine, -phosphane, -arsane, und -stibane näher betrachtet (bezüglich der Cyano-, Isocyano-, Nitrosylsubstitutionsprodukte der Metallcarbonyle vgl. S. 2084, 2147, 2150; vgl. auch Organylmetallcarbonyle, S. 2201). Die Tendenz von Aminen, Phosphanen, Arsanen und Stibanen zur Substitution von CO in Metallcarbonylen nimmt ganz allgemein in folgender Reihe ab (E = P, As, Sb; X = Halogen):

$$PF_3 > ECl_3 > EH_3 > ER_3 > NR_3 \text{ und } PX_3 > AsX_3 > SbX_3.$$

So bilden sich bei der Einwirkung von PX_3 auf $Ni(CO)_4$ diamagnetische, in organischen Medien lösliche »Tetrakis(trihalogenphosphan)nickel-Komplexe« $[Ni(PX_3)_4]$ (X = F/Cl/Br: farblose Fl./hellgelbe Krist./orangerote Krist.). Mit den homologen Chloriden $AsCl_3$ und $SbCl_3$ lassen sich nur noch partiell substituierte Derivate wie $[Mo(CO)_3(AsCl_3)_3]$, $[Ni(CO)_3(SbCl_3)]$ und $[Fe(CO)_3(SbCl_3)_2]$ isolieren. Analoges gilt für die Donoren PPh_3, $AsPh_3$, $SbPh_3$ (z. B. Bildung von $[Fe(CO)_3(PPh_3)_2]$, $[Ni(CO)_2(PPh_3)_2]$) oder für mehrzähnige Phosphane. Als Beispiele für Komplexe mit »Monophosphan« PH_3 (stärkerer σ-Donator, schwächerer π-Akzeptor als CO) und »Monoarsan« AsH_3 seien genannt: $[CpV(CO)_3(PH_3)]$ (rotbraun, Smp. 110 °C), $[Cr(CO)_5(PH_3)]$ (blassgelb, Smp. 116 °C), $[Cr(CO)_4(PH_3)_2]$ (gelb, Smp. 124 °C), $[CpMn(CO)_2(PH_3)]$ (rotbraun, Smp. 72 °C), $[Fe(CO)_4(PH_3)]$ (hellgelb, Smp. 36 °C), $[CpMn(CO)_2(AsH_3)]$ (gelb). Auch CO-Gruppen höherkerniger Metallcarbonyle lassen sich durch Donoren ersetzen, z. B. $[Ru_3(CO)_{12-p}(PPh_3)_p]$ ($p = 1,2,3$)[16].

Besonders eingehend sind die Trifluorphosphanmetall-Komplexe [9] untersucht worden. Auf sie sei nachfolgend näher eingegangen. Als Folge des CO-analogen σ-Donor- und π-Akzeptorcharakters von PF_3 (Protonenaffinität von $CO/PF_3 \approx 600/660\,kJ\,mol^{-1}$; bzgl. des π-Akzeptorverhaltens vgl. die auf S. 2118 vorgestellte Ligandenreihe) bilden CO und PF_3 viele homoleptische Metallkomplexe (vgl. Tab. 32.10, Tab. 32.11, Tab. 32.13), die sich sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch in ihren Strukturen und physikalischen Eigenschaften ähneln. Die insgesamt etwas höhere σ-Donator- und π-Akzeptortendenz des PF_3-Liganden äußert sich etwa in der Stabilität von $Pd(PF_3)_4$ und $Pt(PF_3)_4$ ($Pd(CO)_4$ und $Pt(CO)_4$ sind nur in der Matrix unterhalb von 80 K fassbar) sowie in der Instabilität von $Mn_2(PF_3)_{10}$ und $Co_2(PF_3)_8$ (bisher im Gegensatz zu $Mn_2(CO)_{10}$ und $Co_2(CO)_8$ nicht isoliert) und anderen mehrkernigen Komplexen (anders als im Falle der CO-Komplexe $M_n(CO)_m$ konnte bisher kein PF_3-Komplex mit mehr als zwei M-Atomen mit Sicherheit nachgewiesen werden). Andererseits kennt man viele heteroleptische Metallkomplexe $L_pM(PF_3)_m$ des PF_3- wie solche des CO-Moleküls (L z. B. H, Hal, CO, CN^-, CNR, NO, PR_3, π-Organyle usw.). Eine Besonderheit der Fluorphosphangruppe besteht darin, dass sie auch in Form von PF_2 eine Brückenfunktion einnehmen kann (z. B. $[M_2[\mu\text{-}PF_2)_2(PF_3)_6]$ mit M = Fe/Co).

Die Darstellungsweisen für PF_3-Komplexe entsprechen denen der CO-Komplexe. So lässt sich $Ni(PF_3)_4$ bei 50 bar und 100 °C quantitativ aus Nickelpulver und PF_3 synthetisieren ($Ni + 4\,PF_3 \longrightarrow Ni(PF_3)_4$), während die anderen Metalltrifluorphosphane zweckmäßig durch Einwirkung von PF_3 auf Metall(0)-Komplexe wie Metallcarbonyle sowie Aromatenkomplexe (z. B. $Cr(C_6H_6)_2 + 6\,PF_3 \longrightarrow Cr(PF_3)_6 + 2\,C_6H_6$) oder auf Metallsalze in Gegenwart von Beimetallen unter Druck bei erhöhter Temperatur (z. B. $FeI_2 + 2\,Cu + 5\,PF_3 \longrightarrow Fe(PF_3)_5 + 2\,CuI$) dargestellt werden.

In Substitutionsreaktionen sind die komplexgebundenen PF_3-Moleküle durch andere Donoren wie NR_3, PR_3, CNR, CO ersetzbar (z. B. Bildung von $M(PF_3)_2(PPh_3I_2$, $Ni_2(PF_3)\{P(OPh)_3\}_3$, $Ni(CO)_4$). Der PF_3- und CO-Ligand können sich in den Metall(0)-Komplexen uneingeschränkt und reversibel vertreten (z. B. $Ni(PF_3)_{4-n}(CO)_n$, $Mo(PF_3)_{6-n}(CO)_n$; in letztem Falle konnten alle Verbindungen einschließlich Strukturisomeren isoliert werden). In Reduktionsreaktionen

[16] Besonders häufig finden sich Phosphankomplexe $[Pd_n(CO)_m(PR_3)_p]$: $n/m/p$ etwa 10/12/6; 12/12/6; 16/13/9; 23/22/10; 34/24/12; 35/23/15; 39/23/16; 54/40/14; 59/32/21; 69/36/18; 145/60/30. Die zentralen Metallcluster bestehen hierbei aus kanten- und flächenüberkappten, meist miteinander kondensierten Kuboktaedern, Antikuboktaedern bzw. Ikosaedern mit einer Hülle aus terminal sowie verbrückend gebundenen CO-Gruppen und terminalen PR_3-Liganden.

Tab. 32.13 Trifluorphosphan-Komplexe (M/M′ = alle/die beiden schweren Gruppenelemente)

V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt
$V(PF_3)_6$ Braunrote Krist.	$M(PF_3)_6$[a] Farblose Krist.	$M'_2(PF_3)_{10}$ Farblose Krist.	$M(PF_3)_5$ Farblose Krist.	$M'_2(PF_3)_8$[b] Rote/Gelbe Krist.	$M(PF_3)_4$ Farbl. Flüssigk.
$HV(PF_3)_6$ Farblose Krist.	– Farbl. Fl./Krist.	$HM(PF_3)_5$ Farblose Krist.	$H_2M(PF_3)_4$ Farblose Krist.	$HM(PF_3)_4$ Farblose Krist.	–
–	–	$M(PF_3)_5^-$ Farblose Salze	$M(PF_3)_4^{2-}$ Farblose Salze	$M(PF_3)_4^-$ Farblose Salze	–

a Man kennt auch $U(PF_3)_6$.
b Die Existenz von $Rh_4(PF_3)_{12}$ wird vermutet.

kann man durch Einwirkung u. a. von Alkalimetallen auf Trifluorphosphan-Komplexe bzw. auf Halogenotrifluorphosphan-Komplexe (s. unten) diamagnetische, gegen Oxidationsmittel sehr beständige Trifluorphosphanmetallate des in Tab. 32.13 wiedergegebenen Typs erhalten, welche sich durch Ansäuern mit Schwefel- oder Phosphorsäure – auch durch reduktive Trifluorphosphanierung von Metallsalzen in Gegenwart von H_2 herstellbare – in Metalltrifluorphosphanwasserstoffe (vgl. Tab. 32.13) umwandeln (Beispiele von hiervon abgeleiteten Substitutionsprodukten sind etwa hellgelbes $[HCo(PF_3)_3(CO)]$, farbloses $[HCo(PF_3)_3(PPh_3)]$, orangefarbenes $[HFe(PF_3)_3(NO)]$; jeweils trigonal-bipyramidaler Bau mit äquatorialen PF_3-Liganden). Aus der Klasse der von den Trifluorphosphanwasserstoffen durch Ersatz von H gegen Halogen abgeleiteten Halogentrifluorphosphan-Komplexe seien genannt: $[ReCl(PF_3)_5]$ (farblos; gewinnbar aus $ReCl_5/Cu/PF_3$), $[FeX_2(PF_3)_4]$ (X = Cl/Br/I; gelb/orangefarben/tiefrot; aus $Fe(PF_3)_5/X_2$) und $[MI(PF_3)_4]$ (M = Co/Ir: braun/gelb; aus $HCo(PF_3)_4$ bzw. $Ir_2(PF_3)_4$ und I_2).

Oxidationsreaktionen. Unter den Oxidationsreaktionen der Metallcarbonyle ist besonders deren Umsetzung mit Halogenen wichtig, da sie zu der wichtigen Klasse der Metallcarbonylhalogenide $M(CO)_mX_p$ führt (vgl. Tab. 32.14), unter denen $Pt(CO)_2Cl_2$ als »erstes« aller Metallcarbonyle entdeckt wurde (vgl. Geschichtliches auf Seite 2108).

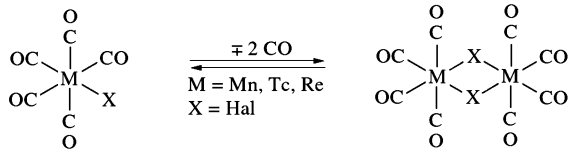
Tab. 32.14 Metallcarbonylhalogenide (M/M′ = alle/die beiden schweren Gruppenelemente; X = Cl, Br, I).

Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os		Co, Rh, Ir		Ni, Pd, Pt
$[M(CO)_4X_2]_2$	$[M(CO)_5X]$	$[M(CO)_4X_2]$[a]	$[M(CO)_2X_2]_x$	$[Co(CO)_4X]$	$[M'(CO)_2X]_2$	$[M'(CO)_2X_2]$[b]
$[M(CO)_5X]^-$	$[M(CO)_4X]_2$	$[M(CO)_3X_2]_2$	$Os(CO)_4X$	$[Co(CO)X_2]$	$[Ir(CO)_3F_3]$[c]	Cu, Ag, Au
			$[M'(CO)_3X]$[d]		$[Ir(CO)_2X_3]_2$	$[M(CO)Cl]_2$

a Auch $[Fe(CO)_3X_3]^-$, $[Fe(CO)_2X_4]^{2-}$.
b Kein $[Ni(CO)_2X_2$, aber von $Ni(CO)_4$ abgeleitetes $[Ni(CO)_3X]^-$.
c Kein $[Ir(CO)_3X_3]^-$, aber $[Ir(CO)_3X_4]^-$ und $[Ir(CO)_3X_5]^{2-}$.
d Auch $[Ir(CO)_3X_2]^-$.

Die Carbonylhalogenide besitzen vielfach Edelgaskonfiguration und stellen ihrerseits wichtige Ausgangsverbindungen für weitere Synthesen dar (z. B. für gemischte Metallcarbonyle, Metallcarbonyl-Kationen, vgl. S. 2122, 2142).

Da die Zentralatome in den Carbonylhalogeniden formal positiv geladen sind, also weniger Elektronen für π-Rückbindungen zur Verfügung stellen können als in den reinen Carbonylen, wird das Beständigkeitsmaximum, das bei den Metallcarbonylen in der VI. Nebengruppe liegt, für die Metallcarbonylhalogenide um eine oder zwei Gruppen im Periodensystem nach rechts zu den elektronenreicheren Metallen hin verschoben. Dementsprechend treten bei den Metallen Pd und Pt der VIII. Nebengruppe, die keine beständigen Carbonyle bilden, die stabilen Carbonylhalogenide $M(CO)_2X_2$ in den Vordergrund (Entsprechendes gilt für die Elemente der I. Nebengruppe), während von Chrom der VI. Nebengruppe nur das wenig beständige, paramagnetische



(d) $[M(CO)_5X]$ (e) $[M_2(CO)_8X_2]$

Abb. 32.36

Carbonylhalogenid $Cr(CO)_5I$ (17-Valenzelektronen) bekannt ist. Die im Vergleich mit den reinen Metallcarbonylen schwächere M−CO-Bindung der Carbonylhalogenide ermöglicht naturgemäß einen besonders leichten Austausch der CO-Moleküle gegen Liganden L wie PR_3, CNR usw. So sind eine Vielzahl von Derivaten $M(CO)_mX_pL_o$ der Metallcarbonylhalogenide bekannt, deren Zentralatome ebenfalls Edelgaskonfiguration besitzen.

Besonders zahlreich sind die Verbindungen in der Eisengruppe Fe, Ru, Os. So lassen sich bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Iod auf Eisenpentacarbonyl $Fe(CO)_5$ bei tiefen Temperaturen (−35, −10 bzw. 0 °C) auf dem Wege über CO-abspaltende Eisenpentacarbonyldihalogenide $[Fe(CO)_5X_2]$, »Eisentetracarbonyldihalogenide« $[Fe(CO)_4X_2]$ (X = Cl, Br, I) isolieren (braune Feststoffe, die sich bei 10, 55 bzw. 75 °C zersetzen). In diesen Verbindungen hat das (formal) positiv zweiwertige Eisen Edelgaskonfiguration (Fe^{2+} besitzt 24 Elektronen; hinzu kommen $6 \times 2 = 12$ Elektronen der Liganden, sodass dem Eisen insgesamt $24 + 12 = 36$ Elektronen angehören). Mit zunehmender Temperatur verlieren die Eisencarbonylhalogenide $[Fe(CO)_4X_2]$ erst ein, dann zwei CO unter Bildung von $[Fe(CO)_3X_2]$ und $[Fe(CO)_2X_2]$. Die Edelgaskonfiguration des Eisens bleibt in diesen Verbindungen dadurch erhalten, dass die Eisenatome über Halogenbrücken Fe−X−Fe miteinander verbunden sind. Die CO-Gruppen in $Fe(CO)_4X_2$ lassen sich gegen X^- austauschen. Die »Ruthenium-« und »Osmiumcarbonylhalogenide« sind stabiler als die entsprechenden Eisenverbindungen. Hier wurden z. B. die Verbindungen $[Ru(CO)_4X_2]$, $[Ru(CO)_2X_2]_x$, $Os(CO)_4X_2$, $[Os(CO)_4X]_2$, $[Os(CO)_3X_2]_2$ und $[Os(CO)_2X_2]_x$ isoliert.

In den zweikernigen Carbonylen $M_2(CO)_{10}$ der Mangangruppe (M = Mn, Tc, Re) ist eine oxidative Öffnung der Metall-Metall-Bindung durch Halogen möglich; es bilden sich dabei Verbindungen des Typus $[Mn(CO)_5X]$ und $[Re(CO)_5X]$ (Abb. 32.36d), die Edelgaskonfiguration besitzen ($24 + 6 \times 2 = 36$ bzw. $74 + 6 \times 2 = 86$ Elektronen) und thermisch zu dimeren Verbindungen $[M(CO)_4X]_2$ zersetzt werden können, in denen die Verbrückung zwischen den Metallatomen M gemäß (Abb. 32.36e) über Halogenbrücken erfolgt, sodass ebenfalls Edelgasstruktur vorliegt. Durch Einwirkung von Pyridin können die dimeren Verbindungen (Abb. 32.36e) unter Erhaltung der Edelgaskonfiguration zu monomeren Verbindungen $M(CO)_3(py)_2X$ depolymerisiert werden; z. B.: $[Mn(CO)_4I]_2 + 4\,py \longrightarrow 2\,[Mn(CO)_3(py)_2I] + 2\,CO$.

Auch die zu den Carbonylhalogeniden $[M(CO)_5X]$ der Mangangruppe isoelektronischen und daher einfach negativ geladenen Carbonyliodide der Chromgruppe, $[M(CO)_5I]^-$ (M = Cr, Mo, W), sind bekannt. Weiterhin entstehen durch Behandlung der Hexacarbonyle $M(CO)_6$ (M = Mo, W) mit Halogen X_2 (X = Br, I) bei UV-Bestrahlung die Carbonylhalogenide $[M(CO)_4X_2]_2$, in denen das Zentralatom M 7-fach koordiniert ist und deshalb Edelgaskonfiguration besitzt.

Die Einwirkung von Halogenen X_2 bei Raumtemperatur auf die Carbonyle der Metalle der Cobalt- und Nickelgruppe führt zur vollständigen Zersetzung der Carbonyle; es entstehen die entsprechenden Metallhalogenide MX_n. Bei tiefer Temperatur konnten die Carbonylhalogenide $[Co(CO)_4X]$ (Kr-Elektronenkonfiguration des Cobalts von $26 + 10 = 36$ Elektronen) nachgewiesen werden (stabil sind davon abgeleitete Phosphanderivate $[Co(CO)_2(PR_3)_2X]$); auch lässt sich $Ir_4(CO)_{12}$ durch XeF_2 in HF(fl.) zu $Ir(CO)_3F_3$ fluorieren. Im Falle von Rh, Ir, Pd und Pt kann man umgekehrt in die Metallhalogenide Kohlenstoffmonoxid einführen und erhält so $[Co(CO)X_2]$, $[M'(CO)_3X]$ und $[M'(CO)_2X]_2$ (M' = Rh, Ir), $[Ir(CO)_2X_3]_2$ und $[M'(CO)_2X_2]$ (M' = Pd, Pt). $[Ir(CO)_2X]$ sowie $[Ir(CO)_2X_3]_2$ bilden die Halogenokomplexe $[Ir^I(CO)_2X_2]^-$,

$[Ir^{III}(CO)_2X_4]^-$, $[Ir^{III}(CO)_2X_5]^{2-}$. Für Elemente der Kupfergruppe gilt Entsprechendes (z. B. Bildung von $[Cu(CO)Cl]_2$, [Cu(en)(CO)]Cl) oder Au(CO)Cl).

Reduktionsreaktionen. Die Reduktion der Metallcarbonyle mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak, mit Natriumamalgam in Ether usw. führt zu den Carbonylmetallaten $M(CO)_n^{m-}$, die weiter unten (S. 2130) eingehend behandelt werden sollen. Ihre hohe Bildungstendenz folgt u. a. daraus, dass in einigen Fällen sogar das in den Carbonylen gebundene Kohlenoxid als Reduktionsmittel wirkt, wenn man die Carbonyle mit starken Basen zur Umsetzung bringt).

Lässt man z. B. »Eisenpentacarbonyl« $Fe(CO)_5$ oder »Chromhexacarbonyl« $Cr(CO)_6$ auf eine $Ba(OH)_2$-Lösung einwirken, so wird eines der fünf bzw. sechs CO-Moleküle durch Basenreaktion der Carbonyle hydrolytisch als Kohlensäure abgespalten und als Bariumcarbonat $BaCO_3$ gefällt:

$$Fe(CO)_5 + 2\,OH^- \longrightarrow Fe(CO)_4^{2-} + H_2CO_3\ (\xrightarrow{+\,2\,OH^-} CO_3^{2-} + 2\,H_2O);$$

$$Cr(CO)_6 + 2\,OH^- \longrightarrow Cr(CO)_5^{2-} + H_2CO_3\ (\xrightarrow{+\,2\,OH^-} CO_3^{2-} + 2\,H_2O).$$

Ganz entsprechend bilden sich aus den mehrkernigen Eisencarbonylen $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ die mehrkernigen Carbonylmetalle $Fe_2(CO)_8^{2-}$ bzw. $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ (bezüglich des Bildungsmechanismus vgl. weiter unten).

Verwendet man schwache Basen wie Ammoniak, Ethylendiamin (en), Pyridin (py), o-Phenanthrolin, Alkohole usw., so bilden sich die Carbonylmetallate unter Valenzdisproportionierung des Zentralmetalls, z. B. nach $2\,Fe^0 \longrightarrow Fe^{2+} + Fe^{2-}$ oder $3\,Co^0 \longrightarrow Co^{2+} + 2\,Co^-$. Lässt man etwa »en« auf $Fe_3(CO)_{12}$ einwirken, so entstehen je nach der Temperatur drei-, zwei- bzw. einkernige Carbonylferrate:

$$4\,[\overset{\pm0}{Fe_3}(CO)_{12}] \longrightarrow \overbrace{3\,[\overset{+II}{Fe}(en)_3][\overset{-II/III}{Fe_3}(CO)_{11}]}^{+9\,en,\ -\,15\,CO\,(40\,°C)} \longrightarrow \overbrace{4\,[\overset{+II}{Fe}(en)_3][\overset{-I}{Fe}(CO)_8]}^{+3\,en,\,-CO\,(90\,°C)} \longrightarrow \overbrace{6\,[\overset{+II}{Fe}(en)_3][\overset{-II}{Fe}(CO)_4]}^{+6\,en,\ -\,8\,CO\,(145\,°C)}.$$

Mit »py« kann in reversibler Reaktion sogar ein vierkerniges Carbonylferrat aufgebaut werden:

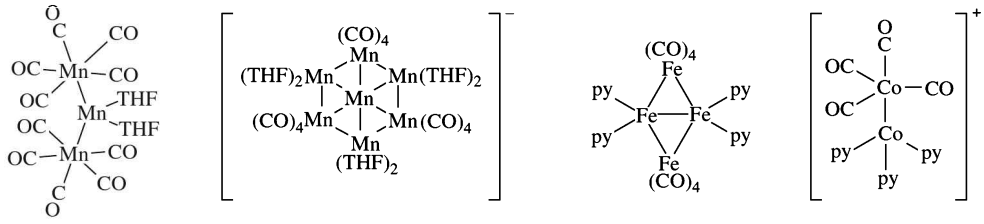
$$5\,\overset{\pm0}{Fe_3}(CO)_{12} + 18\,py \underset{(85\,°C)}{\rightleftharpoons} 3\,[\overset{+II}{Fe}(py)_6][\overset{-1/2}{Fe_4}(CO)_{13}] + 21\,CO.$$

Dicobaltoctacarbonyl reagiert mit Ammoniak im wässrigen Medium gemäß: $3\,Co_2(CO)_8 + 12\,NH_3 \longrightarrow 2\,[Co(NH_3)_6][Co(CO)_4]_2 + 8\,CO$. Die Disproportionierung ist hier sogar mit Hydroxid-Ionen OH^- als Base möglich; in diesem Falle verläuft jedoch gleichzeitig noch die oben erwähnte Basenreaktion:

$$3\,\overset{\pm0}{Co_2}(CO)_8 + 12\,H_2O \xrightarrow[\text{Disproportionierung}]{} 2\,[\overset{+II}{Co}(H_2O)_6][\overset{-I}{Co}(CO)_4]_2 + 8\,CO;$$

$$\overset{\pm0}{Co_2}(CO)_8 + 4\,OH^- + \overset{+II}{CO} \xrightarrow[\text{Basenreaktion}]{} 2\,\overset{-I}{Co}(CO)_4^- + \overset{+IV}{CO_3}^{2-} + 2\,H_2O.$$

Dimangandecacarbonyl reagiert mit Tetrahydrofuran THF in Anwesenheit von $AlMe_3$ (als CO-Fänger) gemäß: $3\,Mn_2(CO)_{10} + 12\,THF \longrightarrow 2\,[Mn(THF)_6][Mn(CO)_5]_2 + 10\,CO$. Unter geeigneten Bedingungen erhält man – möglicherweise als Kondensationsprodukt des Salzes – auch die Verbindung $(CO)_5Mn{-}Mn(THF)_2{-}Mn(CO)_5$ (Abb. 32.37f), in welcher die mit unterschiedlichen Donoren koordinierten Mn-Zentren nicht elektro-, sondern kovalent unter Ausbildung einer Kette aus drei Mn-Atomen miteinander verknüpft sind. Es lässt sich des Weiteren die Verbindung $Mn[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]_2$ isolieren, in welcher zwei $[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]^-$-Ionen (Abb. 32.37g) über O-Atome von jeweils 3 CO-Gruppen mit Mn^{2+} (oktaedrische Koordination) sandwich-artig verknüpft sind (vgl. hierzu auch $[In\{Mn(CO)_4\}_5]^{2-}$, S. 2136). In entsprechender Weise führt die Redoxdisproportionierung von $Fe(CO)_5$ bzw. $Co_2(CO)_8$ mit Pyridin py



(f) $[Mn_3(THF)_2(CO)_{10}]$ (g) $[Mn_7(THF)_6(CO)_{12}]^-$ (h) $[Fe_4py_4(CO)_8]$ (i) $[Co_2py_3(CO)_4]^+$

Abb. 32.37

unter geeigneten Bedingungen zu den Spezies (Abb. 32.37h bzw. i), in welchen mit unterschiedlichen Donoren koordinierte Metallatome kovalent miteinander verbunden sind (man kennt auch den mit (Abb. 32.37h) verwandten Komplex $[Mn_2Fe_2(THF)_4(CO)_8]$).

Die angesprochenen (neutralen oder ionischen) Metallclusterverbindungen stellen als Metallclusterkomplexe vom gemischten Typ ein Bindeglied zwischen den Metallclusterkomplexen vom Halogenid-Typ (S. 2080) einerseits und vom Carbonyl-Typ (S. 2108) andererseits dar und enthalten sowohl durch härtere Donoren wie Hal^-, OR_2, NR_3 ohne wesentlichen π-Akzeptorcharakter koordinierte Metallatome in höherer Oxidationsstufe (Halogenid-Typ), als auch durch weichere Donoren wie CO mit deutlichem π-Akzeptorcharakter koordinierte Metallatome (Carconyl-Typ), z. B. (Abb. 32.37f): $(CO)_5Mn^{-I}-Mn^{II}(THF)_2-Mn^{-I}(CO)_5$; (Abb. 32.37g) zerfällt in Lösung in donorstabilisiertes Mn^{2+} und $Mn(CO)_4^{3-}$. Während Verbindungen des Halogenid- und Carbonyl-Typs »geschlossene« Metallcluster enthalten, weisen solche vom gemischten Typ »offene« Metallcluster auf (Abb. 32.37f, g, h, i).

Säure-Base-Reaktionen. Bei einer Reihe von Reaktionen wirken die Metallcarbonyle als (Lewis)-Säuren und addieren basische Agentien an Kohlenstoff eines CO-Liganden. So wird die »Basenreaktion« der Metallcarbonyle mit Laugen (s. oben) durch einen Angriff eines Hydroxidions OH^- auf eine CO-Gruppe eingeleitet (vgl. Abb. 32.38).

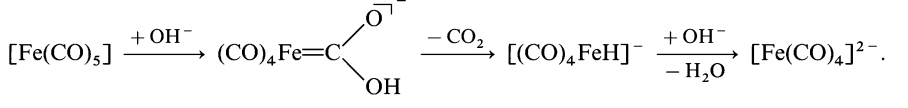


Abb. 32.38

Bei der Reaktion von $W(CO)_6$ mit Azid N_3^- (vgl. Abb. 32.39) wird nach entsprechendem Mechanismus ein CO-Ligand in Isocyanat CNO^- übergeführt.

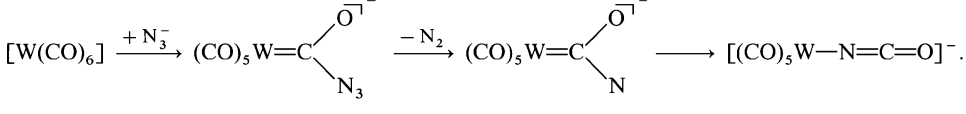


Abb. 32.39

Bei der Umsetzung von Metallcarbonylen wie $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) mit Organyl-Anionen R^- (z. B. CH_3^-, $C_6H_5^-$) lassen sich die Additionsprodukte sogar als solche isolieren; sie können in »Carbenkomplexe« (Näheres S. 2165) umgewandelt werden, welche ihrerseits in einigen Fällen in »Carbinkomplexe« (Näheres S. 2168) überführbar sind (vgl. 32.40).

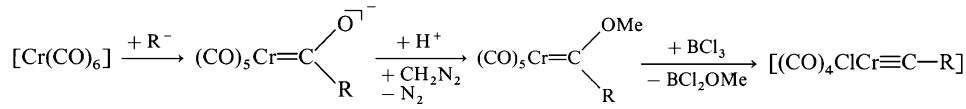


Abb. 32.40

Metallcarbonyle wirken allerdings nicht nur als Säuren, sondern in einigen Fällen auch als Basen. So vermag z. B. $Fe(CO)_5$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ Protonen unter Bildung von $HFe(CO)_5^+$, $HRu_3(CO)_{12}^+$, $HOs_3(CO)_{12}^+$, $H_2Ir_4(CO)_{12}^{2+}$ zu addieren. Auch lassen sich Lewis-Säuren aus Sauerstoffatome der CO-Gruppen von Metallcarbonylen anlagern.

2.1.4 Verwendung

Wegen vieler struktureller und bindungsbezogener Ähnlichkeiten zwischen katalytisch wirksamen Metalloberflächen und Metallclustern hat man höherkernige Metallcarbonyle bzw. Carbonylmetallate eingehend hinsichtlich ihres katalytischen Potentials studiert. Tatsächlich weisen letztere vielfach homogenkatalytische Aktivitäten auf (z. B. $Rh_{12}(CO)_{34}^{2-}$ bezüglich der Fischer-Tropsch-Synthese), haben aber aufgrund ihrer zu geringen Stabilität als Katalysatoren bisher keine praktische Bedeutung erlangt. Auch ist ihre katalytische Aktivität wegen der koordinativen Sättigung der Clusteroberflächen meist geringer als die der nur mäßig mit Liganden belegten Metalloberflächen (Clusteroberflächen müssen durch Ligandenablösung erst aktiviert werden). Andererseits spielen einkernige Komplexe einiger Übergangsmetalle M die neben anderen Liganden auch koordiniertes CO aufweisen, eine wichtige Rolle als »Katalysatoren« bei einer Reihe organischer Synthesen (vgl. S. 2216), z. B. der Alken- und Alkincarbonylierung (M = Ni, Co, Fe), der Hydroformylierung (M = Co), der Alkenisomerisierung (M = Co), der Alkinoligomerisierung (M = Ni), der Methancarbonylierung (M = Rh), der Alkenmetathese (M = Mo). Ferner finden Metallcarbonyle zur »Metall-Reindarstellung« (besonders wichtig: Ni-Reinigung nach dem Mondverfahren) sowie zur »CO-Entfernung« aus Gasen Verwendung (Bildung von $[Cu(CO)Cl]_2$ bzw. $[Cu(NH_3)_2(CO)]^+$ bei der Einwirkung von Konvertgas auf $CuCl_2^-$- oder $Cu(NH_3)_n^+$-haltige Lösungen; S. 287). Früher setzte man Metallcarbonyle auch als Antiklopfmittel ein.

2.2 Die Metallcarbonyl-Anionen, -Hydride und -Kationen

Wegen des hohen π-Elektronenakzeptor-Charakters von Kohlenstoffmonoxid vermag der CO-Ligand Übergangsmetall-Anionen in besonderer Weise zu stabilisieren, während er umgekehrt weniger zur Komplexbildung mit Übergangsmetall-Kationen tendiert. Hydride, Halogenide und verwandte Verbindungen MX_n mit M der Oxidationsstufen +I oder +II komplexieren in einigen Fällen CO (vgl. S. 2126, 2142). Demgemäß ist die Zahl und Clustervielfalt von »Metallcarbonyl-Anionen« (»Carbonylmetallate«) bzw. der davon abgeleiteten protonierten Spezies (»Metallcarbonylhydride«, »Metallcarbonylwasserstoffe«) viel größer als die der bisher bekannten neutralen Metallcarbonyle, die Zahl der »Metallcarbonyl-Kationen« (»Metallcarbonyl-Salze«) eher bescheiden. Die Stabilisierung der Anionen (sichtbarer Ausdruck: CO-Wellenzahlenerniedrigung[14] ist so groß, dass viele mehrkernige Carbonylmetallate existieren, zu denen keine isoelektronischen Metallcarbonyle bekannt sind.

2.2.1 Metallcarbonyl-Anionen

Überblick. Wie die Tab. 32.15 lehrt, bilden die Übergangsmetalle einfach, zweifach und auch mehr als zweifach geladene ein- sowie mehrkernige Carbonylmetallate $M_n(CO)_m^{p-}$. In

Tab. 32.15 Homoleptische Metallcarbonyl-Anionen (Carbonylmetallate; n = Nuklearität)[a]

n	Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt
1[b]	$M(CO)_6^{2-}$ $M(CO)_5^{4-}$ [d]	$M(CO)_6^-$ $M(CO)_5^{3-}$	$M(CO)_5^{2-}$ $M(CO)_4^{4-}$	$M(CO)_5^-$ $M(CO)_4^{3-}$	$M(CO)_4^{2-}$ – [e]	$M(CO)_4^-$ $M(CO)_3^{3-}$	– [c] – [c]
2	–	–	$M_2(CO)_{10}^{2-}$	$M_2(CO)_9^{2-}$	$Fe_2(CO)_8^{2-}$	– [f]	$Ni_2(CO)_6^{2-}$?
3	–	–	$M_3(CO)_{14}^{2-}$	$M_3(CO)_{12}^{3-}$ [g]	$Fe_3(CO)_{11}^{2-}$	$Co_3(CO)_{10}^-$	$Ni_3(CO)_8^{2-}$?
4	–	–	$Mo_4(CO)_{17}^{2-}$?	$Re_4(CO)_{16}^{2-}$	$M_4(CO)_{13}^{2-}$ [h]	$M'_4(CO)_{11}^{2-}$ [i]	–
5	–	–	$Mo_5(CO)_{19}^{2-}$?	–	$Os_5(CO)_{15}^{2-}$	$Rh_5(CO)_{15}^{2-}$	$Ni_5(CO)_{12}^{2-}$
6	–	–	–	–	$Ru_6(CO)_{18}^{2-}$	$M_6(CO)_{15}^{2-}$	$Ni_6(CO)_{12}^{2-}$
	–	–	–	–	$Os_6(CO)_{18}^{2-}$	$M'_6(CO)_{14}^{4-}$ [j]	$Pt_6(CO)_{12}^{2-}$
> 6	$Ru_{14}(CO)_{25}^{4-}$	$Os_n(CO)_{2n+6}^{2-}$ ($n = 7-10$) $Os_{17}(CO)_{36}^{2-}$ $Os_{20}(CO)_{40}^{p-}$ ($p = 0-4$)	$Rh_7(CO)_{16}^{3-}$ $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$ $Rh_{13}(CO)_{24}^{5-}$ $Rh_{14}(CO)_{26}^{2-}$	$Rh_{14}(CO)_{25}^{4-}$ $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$ $Rh_{17}(CO)_{30}^{3-}$ $Rh_{22}(CO)_{37}^{4-}$	$Ir_8(CO)_{20}^{2-}$ $Ir_8(CO)_{22}^{2-}$ $Ir_9(CO)_{19}^{3-}$ $Ir_{14}(CO)_{25}^{2-}$	$[Ni_3(CO)_6]_x^{2-}$ $Ni_9(CO)_{18}^{2-}$ $Ni_{12}(CO)_{21}^{4-}$ $Ni_{38}(CO)_{44}^{2-}$ ($x = 2-5$)	$[Pt_3(CO)_6]_y^{2-}$ $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ $Pt_{26}(CO)_{32}^{2-}$ $Pt_{38}(CO)_{44}^{2-}$ ($y = 2-6$)

a Man kennt auch eine Reihe gemischter Carbonylmetallate $[M_nM'_{n'}(CO)_m]^{p-}$ z. B. $M_3M'(CO)_{13}^-$ mit M = Ru, Os und M′ = Co, Rh, Ir; $Ni_{16}Pd_{16}(CO)_{40}^{4-}$, $Ni_{26}Pd_{20}(CO)_{54}^{6-}$, $Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}^{6-}$, $Ni_{37}Pt_4(CO)_{46}^{6-}$, $Ni_{38}Pt_6(CO)_{48}^{6-}$, ferner Heterocarbonylmetallate $[M_n(CO)_mE_o]^{p-}$ mit Heteroatomen E in Metallatomkäfigen M_n, z. B. Nitrido- und Carbidocarbonylmetallate (vgl. Anm.[15]).

b Die in der 2. Reihe stehenden Anionen werden zu den hochreduzierten Metallcarbonylanionen (»Ellis-Carbonylate«) gezählt.

c In Form von $M(CO)_3^{2-}$ bzw. $M(CO)_2^{4-}$ zu erwarten.

d In Form von Stannylderivaten $(R_3Sn)_pM(CO)_5^{p-4}$ bekannt.

e In Form von $M(CO)_3^{4-}$ zu erwarten.

f In Form von $M_2(CO)_7^{2-}$ zu erwarten.

g Man kennt auch $Mn_3(CO)_{14}^-$

h Man kennt auch $Ru_4(CO)_{12}^{4-}$

i M′ = Rh, Ir

j M′ = Co, Rh

ihnen wird fast immer eine Edelgaskonfiguration der Zentralatome durch Ausbildung normaler oder Elektronenmangel-Bindungen erreicht (s. unten), weshalb die Anionen in der Regel diamagnetisch sind. Die Formeln der Carbonylmetallate leiten sich dementsprechend wie folgt von den Formeln der neutralen diamagnetischen Metallcarbonyle (Tab. 32.10, Tab. 32.11) ab: (i) durch Ersatz einer CO-Gruppe gegen zwei Elektronen bzw. – in Ausnahmefällen – von zwei CO-Gruppen gegen vier Elektronen (z. B. $Fe(CO)_5 \longrightarrow Fe(CO)_4^{2-}$; $Cr(CO)_6 \longrightarrow Cr(CO)_5^{2-} \longrightarrow Cr(CO)_4^{4-}$); (ii) durch Ersatz von MM-Bindungen durch jeweils ein Elektron (z. B. $Mn_2(CO)_{10} \longrightarrow 2\,Mn(CO)_5^-$; $Co_2(CO)_8 \longrightarrow 2\,Co(CO)_4^-$); (iii) durch Ersatz des Zentralmetalls M′ in $M'_n(CO)_m$ gegen ein n-fach negativ geladenes, p Gruppen links von M′ im Periodensystem stehendes Metallanion M^{p-} (isovalenzelektronische Metallcarbonyle; zum Beispiel $Ni(CO)_4 \longrightarrow Co(CO)_4^- \longrightarrow Fe(CO)_4^{2-} \longrightarrow Mn(CO)_4^{3-} \longrightarrow Cr(CO)_4^{4-}$; $Mn_2(CO)_{10} \longrightarrow Cr_2(CO)_{10}^{2-}$; $Fe_3(CO)_{12} \longrightarrow Mn_3(CO)_{12}^{3-}$). Die durch Anwendung dieser Regeln in umgekehrtem Sinne aus den Carbonylmetallaten folgenden neutralen Metallcarbonyle existieren allerdings in vielen Fällen nicht (z. B. $Fe_4(CO)_{13}^{2-} \not\longrightarrow Fe_4(CO)_{14}$; $2\,V(CO)_6^- \not\longrightarrow V_2(CO)_{12}$).

Strukturen. Die einkernigen Carbonylmetallate (Tab. 32.15) sind analog den mit ihnen isovalenzelektronischen Metallcarbonylen strukturiert (vgl. Abb. 32.28). Demgemäß besitzen $M(CO)_6^{2-}$ (M = Ti, Zr, Hf) sowie $M(CO)_6^-$ (M = V, Nb, Ta) wie $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) oktaedrischen Bau, $M(CO)_5^{3-}$ (M = V, Nb, Ta), $M(CO)_5^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) sowie $M(CO)_5^-$ (M = Mn, Tc, Re) wie $M(CO)_5$ (M = Fe, Ru, Os) trigonal-bipyramidalen Bau und $M(CO)_4^{4-}$ (M = Cr, Mo, W), $M(CO)_4^{3-}$ (M = Mn, Tc, Re), $M(CO)_4^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) sowie $M(CO)_4^-$ (M =

Tab. 32.16

$Z = V + L + p^- - 12n =$	$(2n+6)$	$(2n+4)$	$(2n+2)$	$(2n)$	$(2n-2)$	$(2n-4)$	$(2n-6)$
Polyeder	zweifach-entkappt	einfach-entkappt	unver-ändert	einfach-überkappt	zweifach-überkappt	dreifach-überkappt	vierfach-überkappt
Struktur	*arachno*	*nido*	*closo*	*präcloso*	*hypopräcloso*	–	–

Co, Rh, Ir) wie $M(CO)_4$ (M = Ni, Pd, Pt) tetraedrischen Bau ($Mn(CO)_5^-$ ist in $Mn(THF)_6^{2+}$-Salz trigonal-bipyramidal, im PPh_4^+-Salz quadratisch-pyramidal gebaut). Für die Strukturen der zwei- und dreikernigen Carbonylmetallate gilt Analoges: $M_2(CO)_{10}^{2-}$ (M = Cr, Mo, W) $\widehat{=}$ $M_2(CO)_{10}$ (M = Mn, Tc, Re); $M_2(CO)_9^{2-}$ (M = Mn, Tc, Re) $\widehat{=}$ $M_2(CO)_9$ (M = Fe, Ru, Os); $Mn_3(CO)_{12}^{3-} \widehat{=} Fe_3(CO)_{12}$; $Ni_2(CO)_6^{2-} \widehat{=} Cu_2(CO)_6$ (dem Carbonylat $Mn_3(CO)_{14}^-$ kommt Kettenstruktur $(CO)_5Mn-Mn(CO)_4-Mn(CO)_5^-$ zu). Allerdings können sich isovalenzelektronische Verbindungen in der Zahl brückengebundener CO-Liganden unterscheiden. So enthält $Fe_2(CO)_8^{2-}$ im Gegensatz zu $Co_2(CO)_8$ in fester Phase (zwei verbrückende CO-Gruppen) nur endständige CO-Moleküle.

Auch der Übergang neutraler Metallcarbonyle $M_n(CO)_m$ in verwandte, CO-ärmere Di- oder Tetraanionen $M_n(CO)_{m-1}^{2-}$ bzw. $M_n(CO)_{m-2}^{4-}$ ist in der Regel mit einer Umgruppierung von CO-Liganden verbunden. Z. B. weist $Fe_3(CO)_{12}$ (Abb. 32.28) neben endständigen nur μ_2-gebundene, $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ (Abb. 32.41) aber zusätzlich μ_3-gebundene CO-Gruppen auf (vgl. hierzu auch $M_4(CO)_{12}/M_4(CO)_{11}^{2-}$ mit M = Rh, Ir und $M_6(CO)_{16}/M_6(CO)_{15}^{2-}/M_6(CO)_{14}^{4-}$ mit M = Co, Rh, Ir). Die Struktur von $Co_3(CO)_{10}^-$ (Abb. 32.41) lässt sich aus der von $Co_4(CO)_{12}$ herleiten, indem man eine $Co(CO)_3^+$-Ecke durch ein hiermit isolobales CO ersetzt. Die Carbonylmetallate $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ und $Co_3(CO)_{10}^-$ enthalten hierbei alle bei Metallcarbonylen auftretenden Strukturmerkmale: Metall-Metall-Bindungen, endständige CO-Liganden, CO-Brücken zwischen zwei sowie zwischen drei Metallatomen.

Den vier- bis zehnkernigen Carbonylmetallaten (Tab. 32.15) kommen die in Abb. 32.41 wiedergegebenen Strukturen zu. Der Clusterbau lässt sich hier wie im Falle der neutralen Metallcarbonyle (s. dort) über die Skelettelektronen-Abzählregel veranschaulichen. Gemäß dieser schon häufiger angewandten Regeln von Wade und Mingos (S. 1235, 2115) nehmen Cluster aus n Übergangsmetallatomen bei Vorliegen von $(2n+\cdots 3, 2, 1, 0, -1, -2, -3, \cdots)$ Clusterelektronen die nachfolgend wiedergegebenen Strukturen aus entkappten, unveränderten oder überkappten Polyedern ein (eine Aussage darüber, welche Ecke im Polyeder entkappt oder überkappt wird, machen die Wade-Mingos-Regeln nicht). Die Clusterelektronenzahl Z ergibt sich hierbei als Summe der Valenzelektronen V aller M-Atome sowie der Summe der den Metallatomen bereitgestellten Ligandenelektronen L, zuzüglich der negativen Ladungen und abzüglich von 12 Elektronen für jedes der n-Clusteratome (s. Tab. 32.16).

Hiernach liegt dem Metallgerüst von $Re_4(CO)_{16}^{2-}$ ($Z = 14 = 2n+6$) ein zweifach entkapptes Oktaeder, dem von $Fe_4(CO)_{13}^{2-}/Ru_4(CO)_{13}^{2-}/Rh_4(CO)_{11}^{2-}/Ir_4(CO)_{11}^{2-}$ ($Z = 12 = 2n+4$) eine einfache entkappte trigonale Bipyramide, dem von $Os_5(CO)_{15}^{2-}$ ($Z = 12 = 2n+2$) eine trigonale Bipyramide und dem von $Ru_6(CO)_{18}^{2-}/Os_6(CO)_{18}^{2-}/Co_6(CO)_{15}^{2-}/Rh_6(CO)_{15}^{2-}/Ir_6(CO)_{15}^{2-}$ ($Z = 14 = 2n+2$) ein Oktaeder zugrunde, während die zentralen Gerüste von $Rh_7(CO)_{16}^{3-}/Os_8(CO)_{22}^{2-}/Os_9(CO)_{24}^{2-}/Os_{10}(CO)_{26}^{2-}$ ($Z = 14 = 2n$ bzw. $2n-2$ bzw. $2n-4$ bzw. $2n-6$) einfach/zweifach/dreifach/vierfach überkappt oktaedrisch gebaut sind (vgl. Abb. 32.41). Die Strukturen der Komplexe $Rh_5(CO)_{15}^{2-}/Ni_5(CO)_{12}^{2-}$ (trigonal bipyramidal), $Ni_6(CO)_{12}^{2-}$ (oktaedrisch) und $Pt_6(CO)_{12}^{2-}$ (trigonal-prismatisch) lassen sich allerdings nicht mittels der Mingos-Wade'schen Regeln herleiten. Gelegentlich weisen Carbonylmetallate conjuncto-Strukturen (S. 1235) auf, so im Falle von $Ir_8(CO)_{22}^{2-}$ und $Rh_{12}(CO)_{30}^{2-}$ (zwei über eine MM-Bindung verknüpfte tetraedrische $Ir_4(CO)_{10}$- bzw. oktaedrische $Rh_6(CO)_{14}$-Einheiten; in letzterem Falle erfolgt die Verknüpfung über zwei zusätzliche μ_2-CO-Liganden). Die Verknüpfung der M_n-Polyeder kann aber auch über ge-

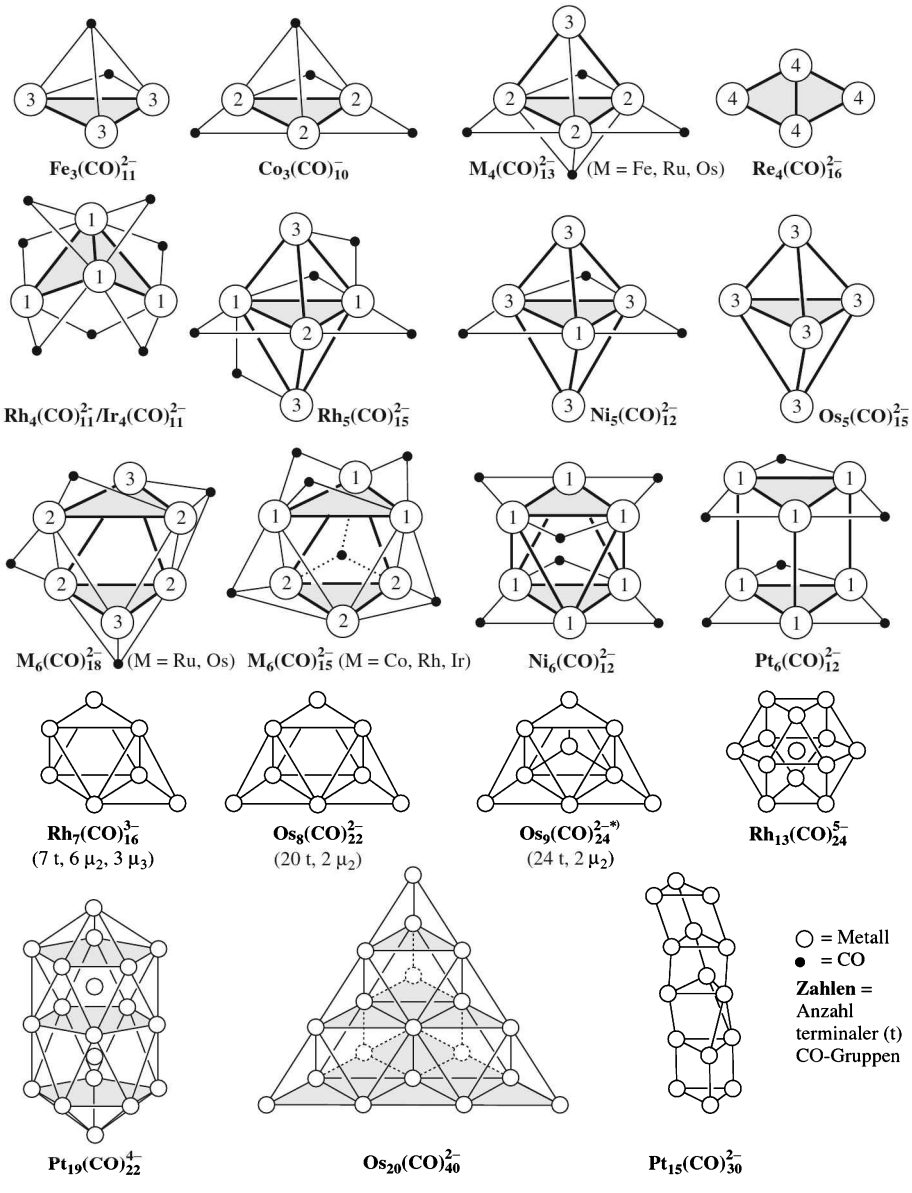


Abb. 32.41 Strukturen mehrkerniger Carbonylmetallate (t, μ_2, μ_3 = terminale, zwei-, dreifach überbrückende CO-Gruppen). *) In $Os_{10}(CO)_{26}^{2-}$, $Os_{10}C(CO)_{24}^{2-}$ bzw. $Ru_{10}N(CO)_{24}^{-}$ ist die obere Fläche des nicht zentrierten, C- und N-zentrierten Oktaeders von $Os_9(CO)_{24}^{2-}$ überkappt.

meinsame Kanten und Flächen erfolgen, z. B. kantenverknüpfte, C-zentrierte Os_6-Oktaeder in $Os_{10}C_2(CO)_{24}^{2-}$ bzw. flächenverknüpfte Ir_6-Oktaeder in $Ir_9(CO)_{19}^{3-}$.

Die Metallgerüste der höherkernigen Carbonylmetallate lassen sich in vielen Fällen auch als (zum Teil verzerrte) Ausschnitte dichtester Metallatompackungen deuten (vgl. Abb. 32.41). So enthalten etwa die Komplexe $Rh_7(CO)_{16}^{3-}$, $Os_8(CO)_{22}^{2-}$, $Os_9(CO)_{24}^{2-}$ sowie $Os_{10}(CO)_{26}^{2-}$ zwei dichtest gepackte, übereinander angeordnete Schichten aus 4 + 3 bzw. 5 + 3 bzw. 6 + 3 bzw. 7 + 3 Metallatomen, die Komplexe $Rh_{13}(CO)_{24}^{5-}$, $Rh_{14}(CO)_{26}^{2-}$, $Ru_{14}(CO)_{25}^{4-}$ sowie $Pt_{26}(CO)_{32}^{2-}$ drei Schichten aus 3 + 7 + 3 bzw. 3 + 7 + 4 bzw. 7 + 12 + 7 Metallatomen und die Komplexe $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$,

$Rh_{22}(CO)_{26}^{4-}$ sowie $Pt_{38}(CO)_{44}^{2-}$ vier Schichten aus 10 + 6 + 3 + 1 bzw. 6 + 7 + 6 + 3 bzw. 7 + 12 + 12 + 7 Metallatomen. Durch Überkappung von Os_3-Flächen geht $Os_4(CO)_{13}^{2-}$ (Schichtfolge 1 : 3) in das Carbonylat $Os_{10}(CO)_{24}^{2-}$ (Schichtfolge 1 : 3 : 6) und dieses in über (Schichtfolge 1 : 3 : 6 : 10). Die drei Verbindungen (Abb. 32.41) stellen pyramidale Ausschnitte aus dichtesten M-Atompackungen dar, in welchen aufeinanderfolgende Schichten die »magische Zahl« von 1, 3, 6, 10, 15, 21 ... M-Atomen aufweisen. Einen derartigen Ausschnitt mit 6 Schichten (geforderte M-Atomzahl = 56) bildet das Zentrum des gemischten Carbonylats $[Ni_{36}Pt_4(CO)_{45}]^{6-}$ (innenliegendes Pt_4-Tetraeder), in welchem allerdings drei Kanten (insgesamt 16 M-Atome) und damit die oberste Schicht (1 M-Atom) fehlen. In $[Ni_{38}(CO)_{44}^{2}-]$ sowie einigen gemischten Metallcarbonylaten bilden die Schichten nicht wie in $[Os_{20}(CO)_{40}]^{2-}$ Pyramiden, sondern wie in $[Pt_3(CO)_6]_6^{2-}$ Zylinder. Der Bau von $Rh_{13}(CO)_{24}^{5-}$ lässt sich auch als innenzentriert kuboktaedrisch (Abb. 32.41), der von $Ni_{12}(CO)_{21}^{4-}$ als kuboktaedrisch und der von $Rh_{14}(CO)_{26}^{2-}/_{25}^{4-}$ bzw. von $Rh_{15}(CO)_{27}^{3-}$ als einfach bzw. zweifach überkappt innenzentriert antikuboktaedrisch beschreiben (in letzteren Fällen liegen quadratisch überkappte Flächen vor). In den Carbonylmetallaten $[Ni_3(CO)_6]_x^{2-}$ ($x = 2$ bis 5) und $[Pt_3(CO)_6]_y^{2-}$ ($y = 2$ bis 6) sind $M_3(CO)_6$-Einheiten mit M an den Ecken eines gleichschenkeligen Dreiecks zu Stapeln gepackt (vgl. $Pt_{15}(CO)_{30}^{2-}$ in Abb. 32.41), wobei aufeinanderfolgende $M_6(CO)_{30}^{2-}$-Einheiten Strukturen zwischen einem M_6-Oktaeder und einem trigonalen M_6-Prisma einnehmen (Abb. 32.41). Keine dichteste Metallatompackung weist schließlich der Komplex $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ auf, dessen Struktur die Elemente innenzentrierter Ikosaeder aufweist.

Bindungsverhältnisse. Vgl. hierzu das auf S. 1591 und S. 2115 Besprochene.

Darstellung. Die Carbonylmetallate werden in der Regel durch Reduktion der Metallcarbonyle gewonnen, wobei als Reduktionsmittel Kohlenmonoxid dienen kann, vielfach aber Alkalimetalle in geeigneten Lösungsmitteln genutzt werden. Mit der Bildung der höherkernigen Carbonylmetallate ist häufig auch eine Bildung anionischer Carbidokomplexe verbunden (vgl. S. 2123 sowie Anm.[15]).

Der klassische Zugang zu den Carbonylmetallaten besteht in der Basenreaktion (vgl. S. 2128), z. B.:

$$Fe_2(CO)_9 + 4\,OH^- \longrightarrow Fe_2(CO)_8^{2-} + CO_3^{2-} + 2\,H_2O;$$
$$2\,Ru_3(CO)_{12} + 4\,OH^- \longrightarrow Ru_6(CO)_{18}^{2-} + CO_3^{2-} + 2\,H_2O + 5\,CO.$$

Ferner führt in einigen Fällen die Valenzdisproportionierung (S. 2128) zu Carbonylmetallaten, z. B.:

$$3\,Co_2(CO)_8 \xrightarrow{OH^-} 2\,Co^{2+} + 4\,Co(CO)_4^-;$$
$$Os_6(CO)_{18},\ Os_7(CO)_{21},\ Os_8(CO)_{23} \xrightarrow[\text{u. a.}]{} Os^{4+} + Os_5(CO)_{15}^{2-},\ Os_6(CO)_{18}^{2-},\ Os_7(CO)_{20}^{2-}.$$

Besonders wichtig ist die Darstellung der Carbonylmetallate durch Reduktion neutraler Metallcarbonyle mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak, Tetrahydrofuran sowie ähnlichen Medien oder mit Natriumamalgam in Ethern. Z. B. lässt sich $Fe(CO)_5$ durch Natrium in NH_3(fl) leicht in »Tetracarbonylferrat(−II)« $Fe(CO)_4^{2-}$ verwandeln: $Fe(CO)_5 + 2\,e^- \longrightarrow Fe(CO)_4^{2-} + CO$. Das »Hexacarbonylvanadat(−I)« $V(CO)_6^-$ (Analoges gilt für die Homologen $Nb(CO)_6^-$ und $Ta(CO)_6^-$) wird in Diglyme $MeOCH_2CH_2OCH_2CH_2OMe$ aus Na und VCl_3 (bzw. $NbCl_3$, $TaCl_5$) und CO bei 90–120 °C, das »Hexacarbonyltitanat(−II)« $Ti(CO)_6^{2-}$ (Analoges gilt für die Homologen $Zr(CO)_6^{2-}$ und $Hf(CO)_6^{2-}$) in entsprechender Weise aus K, $M(CO)_4L$ (L = $MeC(CH_2PMe_2)_3$; M = Ti bzw. Zr, Hf) und CO in Anwesenheit von Naphthalin und Cryptanden dargestellt ($Ti(CO)_6^{2-}$ und $Zr(CO)_6^{2-}$ sind auch aus K, MCl_4 und CO zugänglich).

Vielfach können die einkernigen Carbonylmetallate bzw. Derivate $M(CO)_mL_o$ mit Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak weiter in hochreduzierte Carbonylmetallate überführt werden. So

bilden sich etwa gemäß der allgemeinen Gleichung

$$M(CO)_m^{p-} + 3\,e^- \longrightarrow M(CO)_{m-1}^{(p+2)-} + \tfrac{1}{2}\,{}^-O{-}C{\equiv}C{-}O^-.$$

die Anionen $V(CO)_5^{3-}$, $Nb(CO)_5^{3-}$, $Ta(CO)_5^{3-}$, $Mn(CO)_4^{3-}$, $Tc(CO)_4^{3-}$, $Re(CO)_4^{3-}$, $Co(CO)_3^{3-}$, $Rh(CO)_3^{3-}$ und $Ir(CO)_3^{3-}$. Nicht auf diese Weise reduzierbar sind die Carbonylmetallate $M(CO)_5^{2-}$ (M = Cr, Mo, W). Die Anionen $Cr(CO)_4^{4-}$, $Mo(CO)_4^{4-}$ und $W(CO)_4^{4-}$ erhält man jedoch bei der Reaktion von Natrium mit $M(CO)_4$(tmeda) (tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$).

Die Reduktion von Metallcarbonylen kann unter Abbau, unter Erhalt sowie unter Aufbau von Metallclustern verlaufen. So lassen sich viele mehrkernige Metallcarbonyle leicht durch Einwirkung von Natrium reduktiv an der Metall-Metall-Bindung spalten: $[M(CO)_m]_x + 2x\,Na \longrightarrow 2x\,Na[M(CO)_m]$ ($x = 2,3$; M = Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir), z. B.:

$$[Mn(CO)_5]_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Mn(CO)_5^- \quad (E^\circ = -0.68\,V);$$
$$[Fe(CO)_4]_3 + 6\,e^- \rightleftharpoons 3\,Fe(CO)_4^{2-} \quad (E^\circ = -0.74\,V);$$
$$[Co(CO)_4]_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,Co(CO)_4^- \quad (E^\circ = -0.4\,V).$$

Andererseits ändert sich im Zuge der reversiblen elektrochemischen oder chemischen Reduktion $Os_6(CO)_{18} + 2\,e^- \rightleftharpoons Os_6(CO)_{18}^{2-}$ nicht die Zusammensetzung des sechskernigen Clusters, sondern nur dessen Struktur (zweifach-überkapptes Os_4-Tetraeder $\rightleftharpoons$ Os_6-Oktaeder). Hochkernige Cluster lassen sich aber vielfach auch ohne Änderung der Zusammensetzung und des Baus reversibel reduzieren (Wirkung als Elektronenschwamm, z. B.: $Os_{10}C(CO)_{24}^{0\text{ bis }4-}$, $Ni_{32}C_6(CO)_{36}^{5-\text{ bis }10-}$, $Ni_{38}C_6(CO)_{42}^{5-\text{ bis }9-}$). Schließlich wird $Ni(CO)_4$ unter Clusteraufbau von Natrium in flüssigem Ammoniak in protoniertes $Ni_2(CO)_6^{2-}$ und in THF in $Ni_5(CO)_{12}^{2-}$, $Ni_6(CO)_{12}^{2-}$ und höhere »Carbonylnickelate« überführt. In analoger Weise gelangt man durch Reduktion von $PtCl_6^{2-}$ mit Alkalimetallen in einer CO-Atmosphäre zu »Carbonylplatinaten« $[Pt_3(CO)_6]_y^{2-}$ ($y = 2$ bis 6). Interessanterweise ist es bisher unmöglich, analoge Carbonylpalladate zu synthetisieren.

Auch durch Thermolyse von Carbonylmetallaten lassen sich in einigen Fällen neue Carbonylmetallate gewinnen. So wandelt sich etwa $Pt_9(CO)_{18}^{2-}$ beim Kochen in Acetonitril in $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ um.

Eigenschaften. Bezüglich der Farbigkeit der mehrkernigen Carbonylmetallate vgl. S. 2122. Die Thermolyse der Carbonylmetallate kann zu neuen Carbonylmetallaten bzw. zu Carbidocarbonylmetallaten führen (vgl. Thermolyse von Metallcarbonylen). Die thermische Umwandlung von $Pt_9(CO)_{18}^{2-}$ in $Pt_{19}(CO)_{22}^{4-}$ wurde bereits erwähnt. Die gemäß

$$2\,Os_{10}(CO)_{26}^{2-} \xrightarrow{T} Os_{20}(CO)_{40}^{2-} + 10\,CO + C_2O_2^{2-}(?) \quad \text{bzw.}$$
$$Os_{10}(CO)_{26}^{2-} \xrightarrow{T} Os_{10}C(CO)_{24}^{2-} + CO_2.$$

verlaufende Thermolyse von $Os_{10}(CO)_{26}^{2-}$ stellt ein weiteres Beispiel dar (bei 230 °C betragen die Ausbeuten an $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}/Os_{10}C(CO)_{24}^{2-}$ 5/85 %, bei 300 °C 60/25 %; für Strukturen vgl. Abb. 32.41). Die CO-Liganden der Carbonylmetallate sind wegen ihrer vergleichsweise festen Bindung an das Zentralatom in der Regel weniger leicht durch Substitution austauschbar als die der zugehörigen neutralen Metallcarbonyle. Eine besonders charakteristische Eigenschaft der Carbonylmetallate ist ihr basisches (nucleophiles) Verhalten. So lassen sie sich alkylieren, acylieren, silylieren, stannylieren usw. (z. B. Bildung von $Me_2Fe(CO)_4$ oder $MeRe(CO)_5$ aus $Fe(CO)_4^{2-}$ oder $Re(CO)_5^-$ und Methyliodid MeI, von $(Ph_3Sn)_3Cr(CO)_4^-$ $(Ph_3Sn)_2Ti(CO)_5^{2-}$ aus $Cr(CO)_4^{4-}$ oder »$Ti(CO)_5^{4-}$« und Stannylchlorid Ph_3SnCl). Auch vermögen sie Halogenid in Elementhalogeniden zu verdrängen wie etwa die Umsetzung $InCl_3 + 3\,Mn(CO)_5^- \longrightarrow In[Mn(CO)_5]_3 + 3\,Cl^-$ lehrt (mit dem Carbonylat

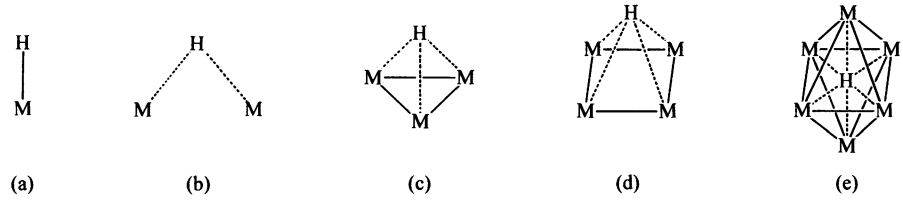
$Mn_3(CO)_{12}^{3-}$ reagiert $InCl_3$ u. a. zu $In[Mn(CO)_5]_5^{2-}$ mit pentagonal-planarem In). Die interessanteste Reaktion der Carbonylmetallate ist die mit Säuren unter Bildung von Metallcarbonylhydriden. So lassen sich aus den alkalischen $Fe(CO)_4^{2-}$- und $Co(CO)_4^-$-Lösungen nach Ansäuern mit Phosphorsäure die zersetzlichen Metallcarbonylwasserstoffe $H_2Fe(CO)_4$ und $HCo(CO)_4$ abdestillieren (s. unten). Da dem Wasserstoff in den Carbonylhydriden definitionsgemäß die Oxidationsstufe −I zukommt, sind die betreffenden Protonierungen als Oxidationsreaktionen zu klassifizieren. Tatsächlich wirkt der Wasserstoff in den Metallcarbonylhydriden sowohl hydridisch als auch inert oder protisch (s. unten). Da die Protonierung zumindest zu einer teilweisen Oxidation der Metallzentren führt, kann sie unter Normalbedingungen von einer H_2-Entwicklung begleitet sein, z. B. $2\,Co(CO)_4^- + 2\,H^+ \longrightarrow Co_2(CO)_8 + H_2$; $V(CO)_5^{3-} + 2\,NH_4^+ \longrightarrow [V(CO)_5NH_3]^- + NH_3 + H_2$ Ganz allgemein sind alle Carbonylmetallate oxidationsempfindlich und vermögen in Umkehrung der Bildungsreaktion in neutrale Metallcarbonyle überzugehen. Dementsprechend sind sogar die Valenzdisproportionierungen mit schwachen Basen unter CO-Druck reversibel.

Verwendung. Bezüglich der Anwendungen von Carbonylmetallaten vgl. bei den Metallcarbonylen. Besondere Verwendung hat $Na_2Fe(CO)_4$ als »Collman's Reagens« in der organischen Synthese zur Funktionalisierung von Organyl- oder Acylhalogeniden erlangt, z. B. $Fe(CO)_4^{2-} + RI + CO \longrightarrow [RFe(CO)_4]^- + I^- + CO \longrightarrow [RCOFe(CO)_4]^- + I^-$ ($+ R'OH \longrightarrow RCOOR' + HFe(CO)_4^- + I^-$).

2.2.2 Metallcarbonylwasserstoffe

Überblick. Die in Tab. 32.17 wiedergegebenen, bisher bekannt gewordenen neutralen sowie anionischen farblosen ein- und farbigen mehrkernigen Metallcarbonylwasserstoffe (»Metallcarbonylhydride«, »Hydridocarbonylmetallate«) stellen in vielen Fällen Protonierungsprodukte der in Tab. 32.15 zusammengestellten Carbonylmetallate dar (die Verbindungen lassen sich zum Teil auch aus Metallcarbonylen durch Austausch von Kohlenoxid CO gegen Hydrid H^- herleiten). Allerdings ließen sich von einigen Carbonylmetallaten bisher keine Protonenaddukte und umgekehrt von einigen Metallcarbonylwasserstoffen keine protonenfreien Produkte isolieren. Bezüglich der kationischen Metallcarbonylwasserstoffe vgl. S. 2142.

Strukturen. Der H-Ligand kann in den Metallcarbonylwasserstoffen wie der CO-Ligand sowohl nichtverbrückend mit einem Zentrum (Abb. 32.42a) als auch zweifach (μ_2) oder dreifach (μ_3) verbrückend mit zwei oder drei Metallatomen (Abb. 32.42b, c) verknüpft sein. In höherkernigen Carbonylwasserstoffen überspannt er gemäß (Abb. 32.42d, e) in einigen Fällen sogar vier (μ_4) oder sechs (μ_6) Metallatome (vgl. hierzu auch Übergangsmetallhydride, S. 2068).



(a) (b) (c) (d) (e)

Abb. 32.42

In den einkernigen Metallcarbonylwasserstoffen nehmen die Wasserstoffatome eine normale Koordinationsstelle am Metall ein. Demgemäß besitzen $HM(CO)_5^-$ (M = Cr und wohl auch Mo, W), $HM(CO)_5$ (M = Mn, Tc, Re), *cis*- bzw. *trans*-$H_2Re(CO)_4^-$ sowie *cis*-$H_2M(CO)_4$ (M = Fe, Ru, Os) oktaedrischen und $HM(CO)_4$ (M = Co und wohl auch Rh, Ir) trigonal-bipyramidalen Bau. Andererseits weisen in den zweikernigen Metallcarbonylwasserstoffen nur

Tab. 32.17 Neutrale (Fettdruck) und anionische Metallcarbonylhydride (n = Nuklearität)[a]

n	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni
1	**$H_2Cr(CO)_5$** Nicht isoliert **$H_2Mo(CO)_5$** Nicht isoliert **$H_2W(CO)_5$** Nicht isoliert $HM(CO)_5^-$	**$HMn(CO)_5$**, farblos Smp. −20 °C, Zers. ≈ 50 °C **$HTc(CO)_5$**, farblos Nicht rein isoliert **$HRe(CO)_5$**, farblos Smp. 12.5 °C; Zers. ≈ 100 °C $H_2Re(CO)_4^-$	**$H_2Fe(CO)_4$**, farblos Smp. −70 °C; Zers. ≈ −10 °C **$H_2Ru(CO)_4$**, farblos Smp. −63 °C; Zers. ≈ 20 °C **$H_2Os(CO)_4$**, farblos Smp. −38 °C; stabil $HM(CO)_4^-$	**$HCo(CO)_4$**, hellgelb Smp. −26 °C; Zers. ≈ −20 °C **$HRh(CO)_4$** Nur unter CO/H_2-Druck **$HIr(CO)_4$** Nur unter CO/H_2-Druck –	–
2	$HM_2(CO)_{10}^-$ $H_2W_2(CO)_8^{2-}$	**$H_2Mn_2(CO)_9$**?, **$H_2Re_2(CO)_8$** $HM_2(CO)_9^-$,$H_3Re_2(CO)_6^-$	**$H_2Fe_2(CO)_8$**?, **$H_2Os_2(CO)_8$** $HFe_2(CO)_8^-$	–	[b]
3	– – –	**$H_3M_3(CO)_{12}$, $HRe_3(CO)_{14}$** $H_4Re_3(CO)_9^-$,$H_{3-p}Re_3(CO)_{12}^{p-}$, $H_4Re_3(CO)_{12}^-$,$H_{3-p}Re_3(CO)_{12}^{p-}$	**$H_2Os_3(CO)_{10}$, $H_2M_3(CO)_{11}$,** **$H_2M'_3\cdot(CO)_{12}$** (M' = Ru, Os) $HM_3(CO)_{11}^-$	**$HCo_3(CO)_9$** – –	[b] – –
4	– – –	**$H_4Re_4(CO)_{12}$** $H_6Re_4(CO)_{12}^{2-}$, $H_4Re_4(CO)_{13}^{2-}$ $H_4Re_4(CO)_{15}^{2-}$,$H_5Re_4(CO)_{16}^-$	**$H_2M_4(CO)_{13}$, $H_4M'_4(CO)_{12}$** $HM_4(CO)_{13}^-$, $H_{4-p}M'_4(CO)_{12}^{p-}$ (M' = Ru, Os)	**$H_2Ir_4(CO)_{11}$** $HIr_4(CO)_{24}^-$, $H_2Ir_4(CO)_{10}^{2-}$ –	– – –
5	– –	**$H_5Re_5(CO)_{20}$** $H_4Re_5(CO)_{20}^-$	**$H_2Os_5(CO)_{15}$, $H_2Os_5(CO)_{16}$** $HOs_5(CO)_{15}^-$	– –	– –
6	– –	– $H_5Re_6(CO)_{24}^-$	**$H_2M'_6(CO)_{18}$,** $HM_6'(CO)_{18}^-$ (M' = Ru, Os)	– $HCo_6(CO)_{15}^-$, $HRh_6(CO)_{15}^-$	[b] –
> 6	– –	– –	**$H_2Os_n(CO)_{2n+6}$**(n = 6, 7, 8)[c] $HOs_n(CO)_{2n+6}^-$, $H_4Os_{10}(CO)_{24}^{2-}$	$H_{5-p}Rh_{13}(CO)_{24}^{p-}$,$HRh_{14}(CO)_{25}^{3-}$ $H_xRh_{22}(CO)_{35}^{4-/5-}$	[b] –

a Man kennt auch gemischte Metallcarbonylhydride wie $HMnOs_3(CO)_{12}$, $HFeCo_3(CO)_{12}$, $HReOs_3(CO)_{16}$, $H_2FeRu_3(CO)_{13}$, $H_3MnOs_3(CO)_{13}$, $H_4FeOs_3(CO)_{12}$, $H_2Re_2Os_3(CO)_{19/20}$.

b $H_2Ni_2(CO)_6$?, $HNi_2(CO)_6^-$, $H_2Ni_3(CO)_8$?, $H_2Ni_{12}(CO)_{21}^{2-}$, $HNi_{12}(CO)_{21}^{3-}$.

c Man kennt kein höherkerniges Rutheniumcarbonylhydrid, aber Anionen $HRu_6(CO)_{18}^-$, $H_2Ru_8(CO)_{21}^{2-}$, $H_2Ru_{10}(CO)_{25}^{2-}$, $HRu_{11}(CO)_{27}^-$.

$HRe_2(CO)_9^-$ (analog gebaut möglicherweise $HTc_2(CO)_9^-$, $HMn_2(CO)_9^-$) sowie $H_2Os_2(CO)_8$ ausschließlich endständig gebundenen Wasserstoff auf. Die Verbindungen leiten sich von $Re_2(CO)_{10}$ und $Os_2(CO)_9$ (Tab. 32.11) durch Ersatz einer CO-Gruppe gegen H^- ab (hierbei resultierendes $HOs_2(CO)_8^-$ liegt dann in protonierter Form vor). Sie enthalten Metallatome mit oktaedrischer Ligandenumgebung: $(CO)_4HRe{-}Re(CO)_5^-$ bzw. $(CO)_4HOs{-}OsH(CO)_4$ (H jeweils äquatorial gebunden). In den anderen zweikernigen Carbonylhydriden liegen brückenständige H-Atome vor. So resultiert etwa $HCr_2(CO)_{10}^-$ (Abb. 32.43f) aus einer Protonierung der CrCr-Bindung in $Cr_2(CO)_{10}^{2-}$ (Tab. 32.15).

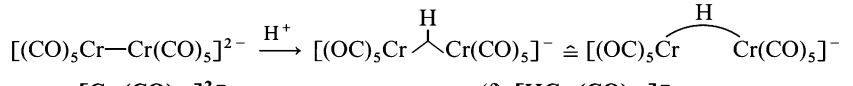
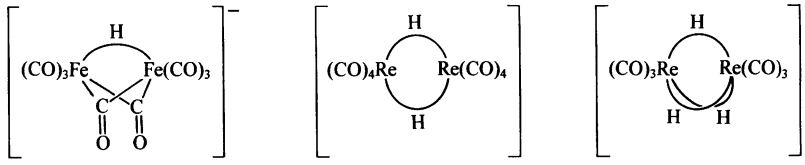


Abb. 32.43

Die beiden Cr-Atome sind in $HCr_2(CO)_{10}^-$ durch eine anionische Wasserstoffbindung (Zweielektronen-Dreizentrenbindung; vgl. Borwasserstoffe) miteinander verknüpft. Die Verbindung lässt sich als σ-Komplex sowohl zwischen H^+ und $(OC)_5Cr{-}Cr(CO)_5^{2-}$ als auch zwischen $(OC)_5Cr$ und $H{-}Cr(CO)_5^-$ beschreiben. Entsprechend $HCr_2(CO)_{10}^-$ sind $HMo_2(CO)_{10}^-$ und $HW_2(CO)_{10}^-$ aufgebaut (CrCr-/MoMo-/WW-Abstände rund 3.37/3.41/3.4 Å; HCr-/HMo-/HW-Abstände rund 1.7/1.8/1.9 Å; CrHCr-/MoHMo-WHW-Winkel rund 158/133/130°). $HFe_2(CO)_8^-$ (Abb. 32.44g) leitet sich von $Fe_2(CO)_8^{2-}$ (Tab. 32.15) durch Protonierung der FeFe-Einfachbindung ab, während $H_2Re_2(CO)_8$ (Abb. 32.44h) bzw. $H_3Re_2(CO)_6^-$ (Abb. 32.44i) das

Di- bzw. Triprotonierungsprodukt einer ReRe-Zwei- bzw. -Dreifachbindung in hypothetischem $(OC)_4Re{=}Re(CO)_4^{2+}$ bzw. $(OC)_3Re{\equiv}Re(CO)_3^{4-}$ darstellt.



(g) $[HFe_2(CO)_8]^-$ (h) $[H_2Re_2(CO)_8]$ (i) $[H_3Re_2(CO)_6]^-$

Abb. 32.44

Das nach Abspaltung von CO aus $HRe(CO)_5$ hervorgehende, als solches wohl nur in einer Tieftemperaturmatrix isolierbare »Rheniumtetracarbonylhydrid« $HRe(CO)_4$ (16 Außenelektronen) ist mit Monoboran BH_3 (6 Außenelektronen) isolobal und liegt demgemäß wie dieses in dimerer Form vor: $[BH_3]_2 \longleftarrow\!\circ\!\longrightarrow [HRe(CO)_4]_2$ (Abb. 32.44h). Anders als BH_3 existieren aber von $HRe(CO)_4$ auch farblose tri-, tetra-, penta- und hexamere Formen $[HRe(CO)_4]_n \mathrel{\widehat{=}} [H_nRe_n(CO)_{4n}]$ ($n = 3,4,5,6$), in welchen die Re-Atome an den Ecken eines Dreirings, planaren Vierrings, halbsesselförmigen Fünfrings bzw. sesselförmigen Sechsrings lokalisiert und durch ReHRe-Brücken verknüpft sind (vgl. Abb. 32.45; es sind auch orangegelbe Monodeprotonierungsprodukte $[H_{n-1}Re_n(CO)_{4n}]^-$ bekannt.

Die dreikernigen Metallcarbonylwasserstoffe müssen nach der 18-Elektronen-Abzählregel $18n - 2p$ Gesamtaußen-Elektronen aufweisen, (n = Anzahl der M-Atome = 3; p = Anzahl der MM-Bindungen), d. h. bei acyclischem Bau M−M−M ($p = 2$) bzw. bei cyclischem Bau M−M−M' ($p = 3$) bzw. bei ein- fach-ungesättigtem cyclischem Bau M=M−M' ($p = 4$) 50 bzw. 48 bzw. 46 Elektronen. Tatsächlich besitzen $HRe_3(CO)_{14}$ und $H_2Os_3(CO)_{12}$ mit jeweils 50 Außenelektronen bzw. $H_3M_3(CO)_{12}$ (M = Mn, Tc, Re) und $HM_3(CO)_{11}^-/H_2M_3(CO)_{11}$ (M = Fe, Ru, Os) mit jeweils 48 Außenelektronen die erwarteten Strukturen (vgl. Abb. 32.45, erste und zweite Reihe). Die Doppelbindung ist hierbei in $H_4Re_3(CO)_{10}^-$ und $H_2Os_3(CO)_{10}$ lokalisiert und zweifach-protoniert, während das π-Elektronenpaar in $HCo_3(CO)_9$ über den Co_3-Ring delokalisiert und einfach-protoniert ist. Ersichtlicherweise kann der Übergang eines Carbonylmetallats in seine verschiedenen protonierten Zustände mit einer Änderung von Zahl und Art brückenständiger CO-Gruppen begleitet sein (vgl. z. B. $Fe_3(CO)_{11}^{2-}/HFe_3(CO)_{11}^-$ bzw. $HRu_3(CO)_{11}^-/H_2Ru_3(CO)_{11}$). Interessehalber sei noch erwähnt, dass die Protonierung von $HM_3(CO)_{11}^-$ (M = Fe, Ru, Os) zunächst am Sauerstoff der CO-Brücke unter Bildung des Produkts $HM_3(CO)_{10}(COH)$ erfolgt, das sich in $H_2M_3(CO)_{11}$ umlagert (die Fe-Verbindung zerfällt bei −40 °C).

Unter den vierkernigen Metallcarbonylwasserstoffen enthalten alle Verbindung mit 60 Gesamtaußenelektronen in Übereinstimmung mit der 18-Elektronen-Abzählregel tetraedrische M_4-Cluster mit MM-Einfachbindungen (Ausnahme: $HFe_4(CO)_{13}^-$!), solche mit 64 Außenelektronen ($H_4Re_4(CO)_{15}^{2-}$) ein an zwei Seiten geöffnetes M_4-Tetraeder und solche mit 56 Außenelektronen ($H_4Re_4(CO)_{12}$) ein doppelt ungesättigtes M_4-Tetraeder (Abb. 32.45, dritte und vierte Reihe). Den fünfkernigen Metallcarbonylwasserstoffen $HOs_5(CO)_{15}^-$ (72 Außenelektronen) und $H_2Os_5(CO)_{16}$ (74 Außenelektronen) liegt andererseits ein trigonal-bipyramidaler bzw. ein einseitig geöffneter trigonal-bipyramidaler M_5-Cluster zugrunde (Abb. 32.45, fünfte Reihe). Interessanterweise besitzt jeder der bekannten sechskernigen Metallcarbonylwasserstoffe eine andere Struktur. Die Skelettelektronen-Abzählregel (Clusterelektronenzahl = Zahl der Valenz- und der koordinierenden Elektronen abzüglich 12 Elektronen pro Metallatom) führt hier in jedem Falle zu $2n + 2$ Clusterelektronen, also zu einer *closo*-Struktur. Tatsächlich enthalten alle Verbindungen bis auf eine Ausnahme ($H_2Os_6(CO)_{18}$) oktaedrische M_6-Cluster, die teils ausschließlich endständige CO-Liganden, teils zusätzlich μ_2- bzw. μ_3-brückenständige CO-Gruppen aufweisen (vgl.

Abb. 32.45; fünfte und sechste Reihe). Die H-Atome sind teils endständig, teils μ_2-, μ_3- oder μ_6-brückenständig gebunden. Das Metallcarbonylhydrid $H_2Os_6(CO)_{18}$ enthält eine einfach überkappte quadratische M_5-Pyramide, d. h. einen überkappten nido-Metallcluster, dem nach der Skelettelektronen-Abzählregel ebenfalls $2n+2$ Clusterelektronen zukommen sollten.

Die sieben- bis zehnkernigen Metallcarbonylwasserstoffe (Tab. 32.17) lassen sich als einfach-, zweifach-, dreifach- bzw. vierfach-überkappte Oktaeder deuten (vgl. Abb. 32.41), wobei die Struktur der Decaosmiumverbindung $H_4Os_{10}(CO)_{24}^{2-}$ der des in Abb. 32.41 wiedergegebenen Carbonylmetallats $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$ – abzüglich der unteren Schicht – entspricht (zwei der vier H-Atome überspannen als μ_3-Brücke die nicht überkappten Flächen des zentralen Oktaeders, die verbleibenden zwei H-Atome bilden μ_2-Brücken aus). Somit liegt diesem Hydridocarbonylmetallat eine dichteste Metallatompackung zugrunde. Analoges gilt auch für die höherkernigen Metallcarbonylwasserstoffe mit Rh- und Ni-Atomclustern (Tab. 32.17). Zum Beispiel enthält $H_{5-p}Rh_{13}(CO)_{24}^{p-}$ einen zentrierten Rh_{12}-Antikuboktaeder (vgl. Abb. 32.41), dessen H-Atome Rh_4-Quadrate überspannen. Allerdings treten auch andere Metallatompackungen auf. So ist der Os_9-Cluster in $HOs_9(CO)_{24}^-$ dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch gebaut (H besetzt als μ_6-H die prismatische Lücke).

Darstellung. Die Metallcarbonylwasserstoffe lassen sich aus geeigneten Vorstufen durch Protolyse, Hydridolyse sowie Hydrogenolyse gewinnen (vgl. Darstellung der Elementwasserstoffe S. 311), ferner in einigen Fällen durch Carbonylierungs- und Decarbonylierungsreaktionen.

Besonders häufig wird die Protonierung von Carbonylmetallaten genutzt, z. B. (in Klammern jeweils M):

$$M(CO)_5^- + H^+ \underset{\text{(Mn, Tc, Re)}}{\rightleftharpoons} HM(CO)_5 \qquad Fe_2(CO)_8^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HFe_2(CO)_8^-$$

$$M(CO)_4^{2-} + 2\,H^+ \underset{\text{(Fe, Ru, Os)}}{\rightleftharpoons} H_2M(CO)_4 \qquad Co_3(CO)_{10}^- + H^+ \rightleftharpoons HCo_3(CO)_{10}$$

$$M(CO)_4^- + H^+ \underset{\text{(Co, Rh, Ir)}}{\rightleftharpoons} HM(CO)_4 \qquad M_6(CO)_{18}^{2-} + H^+ \underset{\text{(Ru, Os)}}{\rightleftharpoons} HM_6(CO)_{18}^-$$

In entsprechender Weise werden $Fe_3(CO)_{11}^{2-}$ in $HFe_3(CO)_{11}^-$, $M_3(CO)_{12}^{3-}$ in $H_3M_3(CO)_{12}$ (M = Mn, Tc, Re), $M_2(CO)_{10}^{2-}$ in $HM_2(CO)_{10}^-$ (M = Co, Rh) oder $Os_n(CO)_{2n+6}^{2-}$ in $H_2Os_n(CO)_{2n+6}$ (n = 6, 7, 8) überführt. Vielfach kombiniert man die Synthese der Carbonylmetallate durch Basenreaktion (S. 2128) mit der Protonierung von $M_n(CO)_m^{p-}$, z. B. $M_3(CO)_{12} \longrightarrow HM_3(CO)_{11}^-$ (M = Fe, Ru, Os), $Ir_4(CO)_{12} \longrightarrow HIr_4(CO)_{11}^- \longrightarrow H_2Ir_4(CO)_{10}^{2-}$. Dabei kann sowohl die Protonierung als auch die Basenreaktion unter bestimmten pH-Bedingungen zudem mit einer Veränderung der Clustergröße verbunden sein: + H^+: z. B. $M(CO)_5^- \longrightarrow HM(CO)_5$, $H_3M_3(CO)_{12}$, $HRe_3(CO)_{14}$ (M = Mn, Tc, Re); $HRu_3(CO)_{11} \longrightarrow H_2Ru_3(CO)_{11}$, $H_2Ru_4(CO)_3$, $H_4Ru_4(CO)_{12}$, $HRu_6(CO)_{18}^-$; $Mn_2(CO)_{10} \longrightarrow H_3Mn_3(CO)_{12}$. – + OH^-: z. B. $Re_2(CO)_{10} \longrightarrow HRe(CO)_4^-$, $H_4Re_4(CO)_{15}^{2-}$; $Ru_3(CO)_{12} \longrightarrow H_4Ru_4(CO)_{12}$, $H_6Ru_4(CO)_{13}$; $Os_6(CO)_{18} \longrightarrow HOs_5(CO)_{15}^-$.

Zur Gewinnung der Metallcarbonylwasserstoffe durch Hydridolyse von Metallcarbonylen nutzt man in der Regel Natriumboranat $NaBH_4$, welches unter H^--Übertragung auf das Metallzentrum oder einen CO-Liganden des Carbonyls $M_n(CO)_m$ reagiert. Die hierbei gebildete Formylverbindung $M_n(CO)_{m-1}(CHO)^-$ eliminiert dann mehr oder minder rasch Kohlenmonoxid und geht in $HM_n(CO)_{m-1}^-$ über, z. B.:

$$2\,M(CO)_6 + H^- \underset{\text{(Cr, Mo, W)}}{\rightleftharpoons} HM_2(CO)_{10}^- + 2\,CO \qquad Os_6(CO)_{18} + H^- \longrightarrow HOs_6(CO)_{18}^- + CO$$

$$M_3(CO)_{12} + H^- \underset{\text{(Ru, Os)}}{\rightleftharpoons} HM_3(CO)_{11}^- + CO \qquad HW_2(CO)_{10}^- + H^- \longrightarrow H_2W_2(CO)_8^{2-} + 2\,CO$$

Durch Protonierung der gebildeten Hydridocarbonylmetallate lassen sich weitere Wasserstoffverbindungen erhalten (z. B. $M_2(CO)_{10} \longrightarrow M_2(CO)_9^{2-} \longrightarrow HM_2(CO)_9^- \longrightarrow H_2M_2(CO)_9$ mit M = Mn, Tc, Re). Die Hydridolyse kann wie die Protolyse zu einer Clustergrößenveränderung führen (z. B. $Re_2(CO)_{10} \longrightarrow HRe_2(CO)_9^-$, $HRe_3(CO)_{12}^-$, $H_6Re_4(CO)_{12}^{2-}$; $M_3(CO)_{12} \longrightarrow HM_3(CO)_{11}^-$, $H_3M_4(CO)_{12}^-$, $HM_4(CO)_{13}^-$ mit M = Ru, Os). Zur Clustervergrößerung kann man anstelle von Hydrid auch Hydridocarbonylmetallate auf Metallcarbonyle (bevorzugt

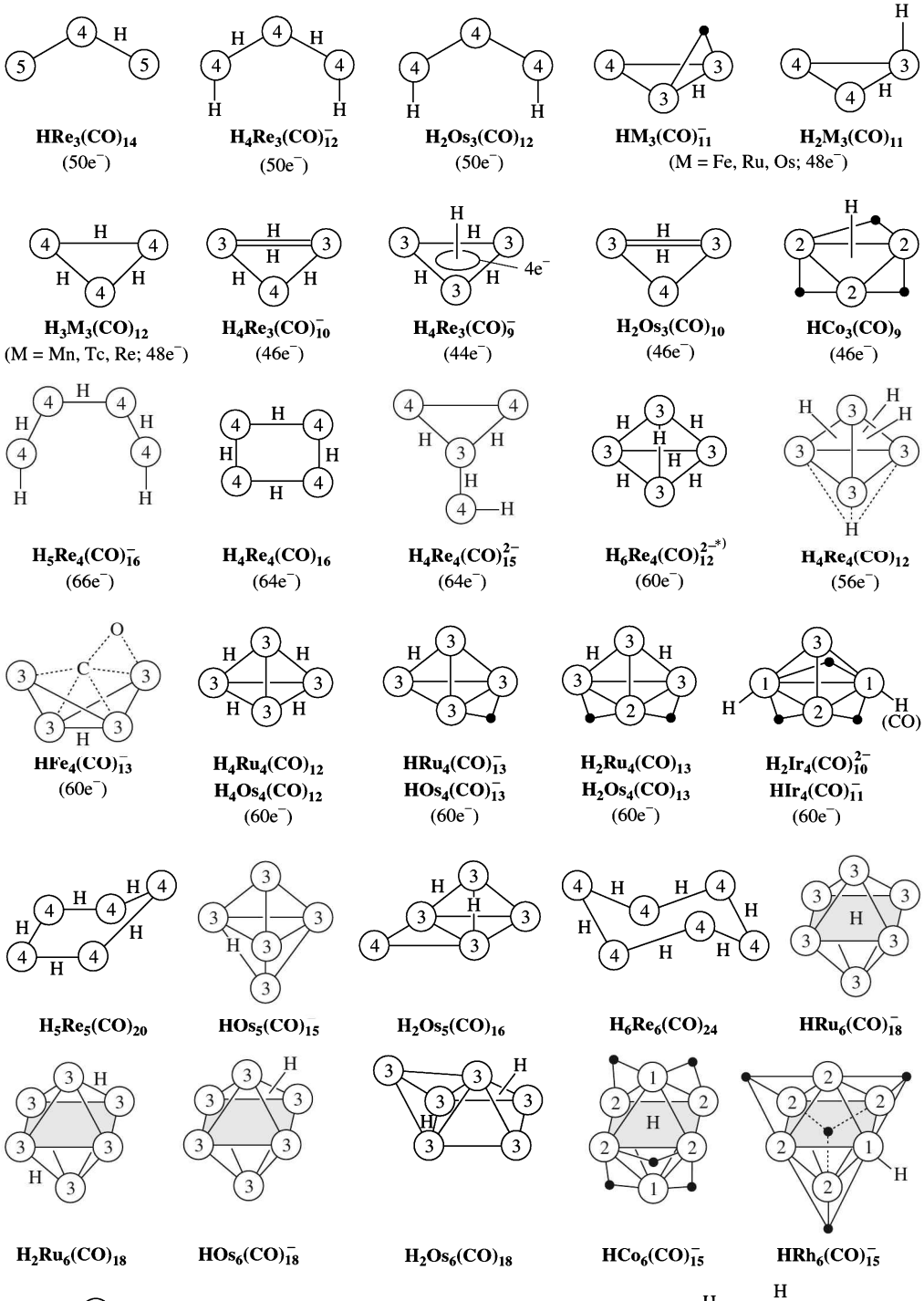
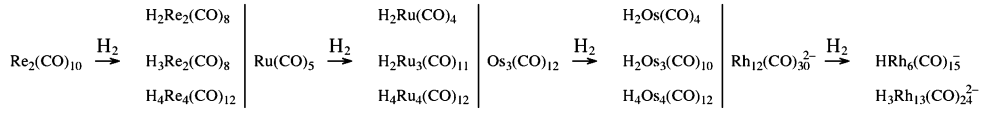


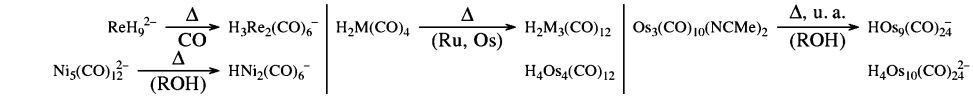
Abb. 32.45 Strukturen drei- bis sechskerniger Metallcarbonylhydride und Hydridocarbonylmetallate. * $H_4Re_4(CO)_{13}^{2-}$ leitet sich von $H_6Re_4(CO)_{12}^{2-}$ ab: es fehlen zwei H-Brücken, und das Re-Atom an der Spitze trägt 4 terminale CO-Gruppen.

in aktivierter Form, S. 2124) einwirken lassen, z. B.: $[H_4Re_3(CO)_{12}]^-/[H_5Re_4(CO)_{16}]^- + [Re_2(CO)_8(THF)_2] \longrightarrow [H_4Re_5(CO)_{12}]^-/[H_5Re_6(CO)_{16}]^- + 2\,THF$.

Beispiele für Hydrogenolysen von Metallcarbonylen, die meist mit Veränderungen der Clustergröße einhergehen, sind etwa folgende, unter H_2-Druck in der Hitze ablaufende Umsetzungen:



Bei sehr hohem H_2-Druck bilden sich vielfach die einkernigen Carbonylwasserstoffe, z. B. $HCo(CO)_4$ bei 30 bar aus $Co_2(CO)_8$ oder $HMn(CO)_5$ bei 200 bar aus $Mn_2(CO)_{10}$. Auch im Zuge der thermischen Carbonylierungen und Decarbonylierungen erfolgen in der Regel Veränderungen der Metallcarbonyl-Clustergrößen, z. B. (weitere Produkte der Thermolyse des Osmiumcarbonyls $Os_3(CO)_{10}(NCMe)_2$ sind $Os_5(CO)_{16}$, $Os_6(CO)_{18}$, $Os_7(CO)_{21}$, $Os_8(CO)_{23}$, $Os_{10}(CO)_{26}^{2-}$, $Os_{10}C(CO)_{24}^{2-}$, $Os_{17}(CO)_{36}^{2-}$, $Os_{20}(CO)_{40}^{2-}$; vgl. Abb. 32.28/32.41 auf Seite 2113/2133).



Ohne Clustergrößenveränderung verlaufen etwa die Carbonylierung von $H_2Os_3(CO)_{10}$ zu $H_2Os_3(CO)_{11}$ oder die von $H_2Os_5(CO)_{15}$ zu $H_2Os_5(CO)_{16}$. Eine Kombination von Hydrogenolyse und Carbonylierung stellt die Totalsynthese von $HCo(CO)_4$ aus Cobaltmetall, Wasserstoff (50 bar) und Kohlenoxid (200 bar) bei 200 °C dar: $Co + \frac{1}{2}H_2 + 4\,CO \longrightarrow HCo(CO)_4$.

Eigenschaften. Die Metallcarbonylwasserstoffe sind zum Teil wesentlich unbeständiger als die zugehörigen Anionen (die für die starken π-Bindungen in den Carbonylmetallaten verantwortlichen freien »Anion«-Elektronenpaare sind ja bei den Carbonylwasserstoffen durch Wasserstoff gebunden). Demgemäß unterliegen die einkernigen Carbonylwasserstoffe leicht der Thermolyse unter Abspaltung von Wasserstoff:

$$2\,HMn(CO)_5 \rightleftharpoons Mn_2(CO)_{10} + H_2; \quad 3\,H_2Fe(CO)_4 \rightleftharpoons Fe_3(CO)_{12} + 3\,H_2;$$
$$2\,HCo(CO)_4 \rightleftharpoons Co_2(CO)_8 + H_2.$$

Hierbei sinkt die (kinetische) Stabilität in gleicher Reihenfolge. So ist $HMn(CO)_5$ noch bis 50 °C beständig, während sich $H_2Fe(CO)_4$ um −10 °C und $HCo(CO)_4$ bereits um −20 °C zersetzen. Unter erhöhtem Wasserstoffdruck werden allerdings umgekehrt die Carbonylwasserstoffe (thermodynamisch) stabil und entstehen aus den betreffenden Metallcarbonylen. Bei den unter sich gruppenhomologen Verbindungen $H_2Fe(CO)_4$, $H_2Ru(CO)_4$ und $H_2Os(CO)_4$ steigt die thermische Beständigkeit mit zunehmender Atommasse des Metalls, während das Umgekehrte für die gruppenhomologen Carbonylwasserstoffe $HCo(CO)_4$, $HRh(CO)_4$ und $HIr(CO)_4$ gilt. Die Thermolyse von $H_2Ru(CO)_4$ und $H_2Os(CO)_4$ führt zu mehrkernigen Carbonylwasserstoffen (vgl. Darstellung). $H_2Os(CO)_4$ ist ein – auch gegen Sauerstoff und Licht – sehr stabiles Carbonylhydrid. Die Carbonylwasserstoffe $H_2M(CO)_6$ (M = Ti, Zr, Hf), $HM(CO)_6$ (M = V, Nb, Ta) und $H_2M(CO)_5$ (M = Cr, Mo, W) lassen sich andererseits wegen ihrer hohen Instabilität überhaupt nicht fassen. Beispiele instabiler mehrkerniger Carbonylwasserstoffe sind etwa $H_2Fe_3(CO)_{11}$ und $H_2Fe_4(CO)_{13}$, die bereits um −40 °C zerfallen.

Auffallend ist die starke Acidität des einkernigen Cobalt- und Eisencarbonylwasserstoffs; zum Unterschied davon reagieren die einkernigen Carbonylwasserstoffe des Mangans, Rheniums und Osmiums weit weniger sauer:

$HMn(CO)_4$	$H_2Fe(CO)_4$	$HFe(CO)_4^-$	$HCo(CO)_4$	$HRe(CO)_5$	$H_2Os(CO)_4$
pK_S 7 ($\approx H_2S$)	4.7 ($\approx CH_3COOH$)	14 ($\approx H_2O$)	1 ($\approx HNO_3$)	21.1	12.8

Die Acidität neutraler einkerniger Metallcarbonylwasserstoffe $H_pM(CO)_m$ wächst hiernach für M innerhalb einer Periode von links nach rechts, innerhalb einer Gruppe von unten nach oben.

Insbesondere die Hydridocarbonylmetallate weisen zudem Basizität auf. Die Protonenaddition erfolgt hierbei in einer Reihe von Fällen zunächst an einem brückenständigen CO-Liganden unter Bildung eines »Carbin-Komplexes«, der sich in einen Komplex mit MH-Gruppierung umlagern kann; schematisch:

$$M{=}C{=}O^- + H^+ \rightleftharpoons M{\equiv}C{-}OH \rightleftharpoons HM{=}C{=}O.$$

Als Beispiele seien $HFe_3(CO)_{11}^-$, $HFe_4(CO)_{13}^-$ und $HRu_3(CO)_{11}^-$ genannt. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Möglichkeit der einfachen und zweifachen Protonierung von $H_2Os_2(CO)_{10}$ unter Bildung von $H_3Os_3(CO)_{10}^+$ und $H_4Os_3(CO)_{10}^{2+}$ (isoelektronisch und wohl auch isoster mit $H_4Re_3(CO)_{10}^-$; vgl. Abb. 32.45 sowie unten).

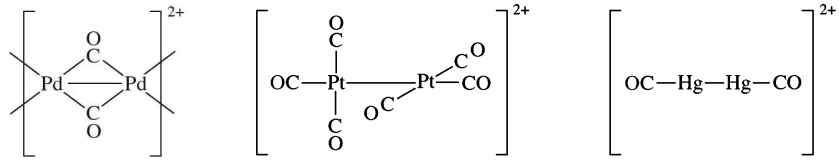
Verwendung. Bezüglich der Anwendungen von Carbonylkomplexen vgl. bei den Metallcarbonylen. Die Möglichkeit einer Nutzung von Hydridocarbonylferraten und -ruthenaten als Katalysatoren der CO-Konvertierung $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$ wird derzeit untersucht. Cobalttetracarbonylhydrid $HCo(CO)_4$ spielt eine Rolle als Katalysator für Alkenisomerisierungen (S. 2006) sowie für Hydroformylierungen (S. 2005, 2005). Schließlich stellen große Hydridocarbonylmetallate wie $H_4Os_4(CO)_{24}^{2-}$ ideale Modellsysteme zum Studium der Chemisorption von H_2 und CO (Synthesegas) an der Oberfläche größerer oder kolloider Metallpartikel dar.

2.2.3 Metallcarbonyl-Kationen

Überblick. Die Formeln der homoleptischen einkernigen Kationen $M(CO)_m^{p+}$ leiten sich von den neutralen Metallcarbonylen $M'(CO)_m$ durch Ersatz der Zentralmetalle M′ gegen *p*-fach positiv geladene, *p*-Gruppen rechts von M′ im Periodensystem stehende Metallkationen M^{p+} ab (z. B. $Cr(CO)_6 \longrightarrow Mn(CO)_6^+ \longrightarrow Fe(CO)_6^{2+} \longrightarrow Ir(CO)_6^{3+}$; $Ni(CO)_4 \longrightarrow Cu(CO)_4^+$; vgl. Metallcarbonyl-Anionen, S. 2130). Des Weiteren gehen sie aus Cyanometallaten $M(CN)_m^{p-m}$ (S. 2084) durch Ersatz aller CN^--Liganden gegen CO-Gruppen hervor (z. B. $Pt(CN)_4^{2-} \longrightarrow Pt(CO)_4^{2+}$; $Au(CN)_2^- \longrightarrow Au(CO)_2^+$). Allerdings kennt man, wie der Tab. 32.18, die die bisher bekannt gewordenen homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen auflistet, zu entnehmen ist, weit weniger Beispiele für Kationen $M(CO)_m^{p+}$ als für Neutralmoleküle $M(CO)_m$ oder Anionen $M(CO)_m^{p-}$ (vgl. Tab. 32.10, Tab. 32.11, Tab. 32.15). Dies gilt in besonderem Maße für zweikernige Metallcarbonyl-Kationen, für die bisher nur drei Verbindungsbeispiele existieren (vgl. Tab. 32.18; höher als zweikernige kationische Spezies sind bisher unbekannt). Tatsächlich ist die Bildung homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen u. a. deshalb weniger bevorzugt, weil die nur schwach Lewis-basischen CO-Moleküle als starke π-Akzeptoren weniger zur Koordination mit Metallkationen neigen, denen ja geringere π-Donortendenz zukommt als neutralen Metallaomen oder gar Metallanionen (s. unten).

Auch in Metallcarbonylhalogeniden $M(CO)_mX_p$ und deren Derivaten (Ersatz von X gegen andere elektronegative Reste) weisen die Metallzentren positive Oxidationsstufen auf. Beispiele für Halogenide (X = Hal) wurden auf S. 2126 behandelt, Beispiele für Derivate sind etwa Fluorsulfonate wie $M(CO)_5(SO_3F)$ (M = Mn, Re), $Ir(CO)_3(SO_3F)_3$, $M(CO)_2(SO_3F)_2$ (M = Pd, Pt), $Au(CO)SO_3F$. Mit $Pt(CO)_2Cl_2$ wurde erstmals ein Metallcarbonyl synthetisiert (vgl. Geschichtliches). Tatsächlich sind die betreffenden Spezies weder kationisch, noch homoleptisch. Carbonylverbindungen weisen aber hinsichtlich der MCO-Bindungsverhältnisse Ähnlichkeiten mit homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen auf und dienen darüber hinaus als Edukte für die Synthese letzterer Spezies (s. unten). Auch die Derivate $M(CO)_mL_o^{p+}$ (vgl. hierzu Tab. 32.18) zählen nicht zu den homoleptischen Metallcarbonyl-Kationen, tragen aber positive Ladungen und stellen ebenfalls Edukte für die Gewinnung von $M(CO)_m^{p+}$ dar. Bezüglich der ebenfalls bekannten Metallcarbonylwasserstoff-Kationen $H_oM(CO)_m^{p+}$ vgl. 32.18.

Strukturen. Entsprechend der oben besprochenen Verwandtschaft von einkernigen Metallcarbonyl-Kationen mit Metallcarbonylen und Cyanometallaten sind die M-Zentren in $M(CO)_6^+$ (M = Mn, Tc, Re), $M(CO)_6^{2-}$ (M = Fe, Ru, Os) und $M(CO)_6^{3+}$ (M bisher nur Ir) oktaedrisch, in $M(CO)_4^+$ (M bisher nur Cu) tetraedrisch, in $M(CO)_4^{2+}$ (M = Pd, Pt) quadratisch-planar und in $M(CO)_2^+$ (M = Cu, Ag, Au) digonal mit sechs, vier bzw. zwei CO-Gruppen koordiniert ($Cu(CO)_3^+$ und $Ag(CO)_3^+$ weisen wohl trigonal-planaren Bau auf). Die Kationen mit quadratisch-planarer und digonaler Koordinationsgeometrie sind ohne Beispiel in der Chemie der Metallcarbonyle und deren Anionen. Die bisher unbekannten, aber möglicherweise gewinnbaren Spezies $M(CO)_7^+$ (M = Cr, Mo, W), $M(CO)_5^+$ bzw. $M(CO)_4^+$ (M = Co, Rh, Ir), $Ni(CO)_4^{2+}$ könnten überkappt-oktaedrisch, trigonal-bipyramidal, quadratisch-planar oder tetraedrisch strukturiert sein. Bezüglich der Strukturen der zweikernigen Metallcarbonyl-Kationen, vgl. Abb.32.46a, b, c: Die planaren Kationen $Pd(\mu\text{-}CO)_2Pd^+$ (Abb.32.46a) mit PdPd-Einfachbindung sind über SO_3F^--Ionen zu Schichten verknüpft; Pd wird näherungsweise quadratisch-planar von 2 CO- und 2 SO_3F-Gruppen koordiniert.



(a) $[Pd_2(CO)_2]^{2+}$ (b) $[Pt_2(CO)_6]^{2+}$ (c) $[Hg_2(CO)_2]^{2+}$

Abb. 32.46

Während die in geeigneten Lösungsmitteln (s. unten) frei beweglichen Metallcarbonyl-Kationen nur geringe Wechselbeziehungen mit den dazugehörigen Gegenionen eingehen, bestehen in fester Phase signifikante interionische Kontakte der Kationen und Anionen (z. B. Fluorid des Antimonats $Sb_2F_{11}^-$ mit den C-Atomen – selten der M-Atome – der Metallcarbonyl-Kationen); darüber hinaus werden intermolekulare Kontakte der Ionenpaare beobachtet. Die betreffenden Wechselbeziehungen erhöhen in den Salzen mit Metallcarbonyl-Kationen die Gitterenergie und führen zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen.

Tab. 32.18 Homoleptische Metallcarbonyl-Kationen (n = Nuklearität)[a,b]

n	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au	Zn, Cd, Hg
1	–[c]	$Mn(CO)_6^+$[d]	$Fe(CO)_6^{2+}$	–[e]	–[f]	$Cu(CO)_{1,2,3,4}^+$	–
	–[c]	$Tc(CO)_6^+$[d]	$Ru(CO)_6^{2+}$	–[e]	$Pd(CO)_4^{2+}$	$Ag(CO)_{1,2,3}^+$	–
	–[c]	$Re(CO)_6^+$[d]	$Os(CO)_6^{2+}$	$Ir(CO)_6^{3+}$[e]	$Pt(CO)_4^{2+}$[g]	$Au(CO)_2^+$	$Hg_2(CO)_2^{2+}$
2	–	–	–	–	$Pd(CO)_2^{2+}$	–	–
	–	–	–	–	$Pt(CO)_6^{2+}$	–	$Hg_2(CO)_2^{2+}$

a Man kennt auch Metallcarbonylwasserstoff-Kationen wie $HFe(CO)_5^+$, $HRu_3(CO)_{12}^+$, $H_3Os_3(CO)_{10}^+$, $H_4Os_3(CO)_{10}^{2+}$, $HOs_3(CO)_{12}^+$, $H_2Ir_4(CO)_{12}^{2+}$; sie bilden sich durch Protonierung von Metallcarbonylen und -carbonylwasserstoffen $Fe(CO)_5$, $Ru_3(CO)_{12}$, $H_2Os_3(CO)_{10}$, $Os_3(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$ (vgl. S. 2029, 2141).

b Man kennt auch eine Reihe von Derivaten der Metallcarbonyl-Kationen, z. B. $Cp_2Zr(COMe)(CO)_2^+$, $CpM(CO)_3^+$ (M = Mo, W), $Mn(CO)_5(PR_3)^+$, $Mn(CO)_4(PR_3)_2^+$, $Tc(CO)_3(H_2O)_3$, $CpFe(CO)_2^+$, $OsO_2(CO)_4^{2+}$, $Co(CO)_3(PR_3)_2^+$, $MCl(CO)_5^{2+}$ (M = Rh, Ir).

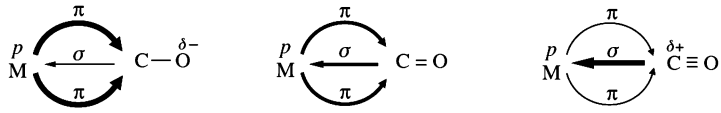
c Zu erwarten $M(CO)_7^{2+}$; in Form des Derivats $(CO)_6W—F—SbF_5^-$ (überkappt-oktaedrisch) zugänglich.

d Man kennt auch Kationen $M(CO)_5^+$ (quadratisch-pyramidal), die aber auch in Anwesenheit schwach koordinierender Anionen durch ein Solvensmolekül stabilisiert vorliegen $[(CO)_5Mn\text{-}Solvens]^+$ (verzerrt-oktaedrisch).

e Zu erwarten $M(CO)_6^{3+}$, aber auch $M(CO)_5^+$, $M(CO)_4^+$.

f Zu erwarten $Ni(CO)_4^{2+}$.

g Man kennt auch solvensstabilisiertes $Pt(CO)_2^{2+}$.



Metallcarbonyl-Anionen
$p = -4, -3, -2, -1$
($\tilde{\nu}$(CO) < 2080 cm^{-1})

Metallcarbonyle
$p = 0 \pm 1$
($\tilde{\nu}$(CO) = 2130±50 cm^{-1})

Metallcarbonyl-Kationen
$p = +1, +2, +3$
($\tilde{\nu}$(CO) = >2180 cm^{-1})

Abb. 32.47

Bindungsverhältnisse. Hinsichtlich der M-CO-Bindungen der Metallcarbonyl-Kationen gilt das bei den neutralen und anionischen Metallcarbonylen Gesagte (S. 2117, 2134). Allerdings verletzen erstere Spezies zum Teil die 18-Elektronenregel (vgl. z. B. $Pt(CO)_4^{2+}$ mit 16 und $Au(CO)_2^+$ mit 14 Außenelektronen). Auch ist die π-Rückkoordination von Metall-d-Elektronen aus d-Atomorbitalen geeigneter Symmetrie in die beiden π^*-Molekülorbitale von :C ≡ O: der Metallcarbonyl-Kationen (positv geladene Metallzentren) deutlich schwächer als im Falle der Metallcarbonyle (neutrale Metallzentren) und – insbesondere – der Metallcarbonyl-Anionen (negativ geladene Metallzentren). In gleicher Richtung verstärkt sich – als Folge des synergetischen Effekts (S. 2117, 2177) – die σ-Hinkoordination des freien C-Elektronenpaars von :C ≡ O: in ein unbesetztes d-Atomorbital des Metallzentrums (in H←C≡O$^+$ und H_3B←C≡O besteht ausschließlich eine σ-Hinkoordination) Dieser Sachverhalt sei anhand nachfolgender M−CO-Bindungsmodelle verdeutlicht (Abb. 32.47).

In Richtung abnehmend negativer (zunehmend positiver) Ladung der Metallcarbonyl-Zentren verstärkt sich, d. h. verkürzt sich hiernach die CO-Bindung, erhöht sich die mittlere Wellenzahl der CO-Valenzschwingung und wandelt sich die negative Partialladung am Sauerstoff in eine positive Partialladung am Kohlenstoff um. Die CO-Bindungsabstände sind in den Metallcarbonyl-Kationen (Analoges gilt für $M(CO)_mX_p$) zum Teil sogar etwas kleiner, die mittleren Wellenzahlen der CO-Valenzschwingungen größer als in freiem CO (1.13 Å; 2143 cm^{-1}; vgl. hierzu Anm.[13] auf S. 2118).

Darstellung. Die Bildung homoleptischer Metallcarbonyl-Kationen erfolgt fast ausschließlich durch Substitution von X in MX_p gegen Kohlenstoffmonoxid unter Reaktionsbedingungen, welche die an X gebundenen Metallkationen freisetzen, d. h. in »nackte«, CO addierende Metallkationen umwandeln. Man arbeitet hierzu mit Vorteil in supersauren Lösungsmitteln wie H_2SO_4, HSO_3F, HSO_3CF_3, SbF_5, SbF_5/HSO_3F (magische Säure, S. 274). Man kann aber auch von MX_p-Salzen mit schwach koordinierenden Anionen X^- ausgehen, in welchen bereits »nackte«, CO-addierende Metallkationen vorliegen.

Die Gewinnung der Spezies $[M(CO)_6]^+$ (M = Mn, Tc, Re) durch Carbonylierung von Salzen ohne Lösungsmittel kann etwa auf dem Wege des Entzugs von Chlorid aus den Carbonylchloriden ($M(CO)_5Cl$ mithilfe von Chloridakzeptoren wie $AlCl_3$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$ bei hohen Temperaturen (um 100 °C) unter hohen CO-Drücken (ca. 300 bar) erfolgen:

$$M(CO)_5Cl + AlCl_3 \xrightarrow{M = Mn, Tc, Re} [M(CO)_5^{\delta+} \cdot\cdot ClAlCl_4^{\delta-}] \xrightarrow{+ CO} [M(CO)_6]^+AlCl_4^- . \quad (32.5)$$

Die Übertragung dieser Reaktion auf die Bildung von $[M(CO)_6]^{2+}$ (M = Fe, Ru, Os) aus $M(CO)_4Cl_2$/Chlorid-Akzeptor/CO stößt allerdings bereits auf Schwierigkeiten, sodass die Dikationen auf anderen Wegen synthetisiert werden müssen (s. unten). $CuAsF_6$ vermag demgegenüber CO unter Bildung von $[Cu(CO)_m]^+AsF_6^-$ aufzunehmen (wachsendes m mit wachsendem CO-Druck). Führt man (32.5) in Abwesenheit von CO durch, so gelangt man zum wiedergegebenen Reaktionszwischenprodukt, das mit Vorteil durch Metathese gemäß $M(CO)_5Cl + AgY \longrightarrow [M(CO)_5^{\delta+} \cdot\cdot Y^{\delta-}] + AgCl$ gewonnen wird. Je schwächer koordinierend das Anion Y^-

ist ($BF_4^- > SbF_6^- > Sb_2F_{11}^- > CB_{11}F_{11}Me^- > B(C_6F_5)_4^- > Sb(OTeF_5)_6^- > Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-$; vgl. hierzu S. 278), desto mehr ist der kationische Charakter von $M(CO)_5^+$, d. h. die Lewis-Acidität des Kations ausgeprägt (koordiniert Y^- weniger stark als das Reaktions-Lösungsmittel, z. B. CH_2Cl_2, so besetzt letzteres die freie $M(CO)_5^+$-Koordinationsstelle).

Eine Carbonylierung von Salzen in supersauren Medien (insbesondere SbF_5) ermöglichte den erstmaligen erfolgreichen Zugang zu vielen in Tab. 32.18 aufgeführten Metallcarbonyl-Kationen etwa nach folgender Summengleichung (CO reduziert, SbF_5 oxidiert gegebenenfalls die Metallzentren der genutzten Edukte):

$$MX_p + m\,CO + (2\,p + r)\,SbF_5 \longrightarrow [M(CO)_m]^{p+} + p\,Sb_2F_{11}^- + r\,\text{»}SbF_4X\text{«}. \qquad (32.6)$$

Besonders glatt verläuft hierbei die zu $M(CO)_m^{p+}$-Salzen mit den $Sb_2F_{11}^-$-Anionen führende Umsetzung von $M(SO_3F)_p$ in SbF_5 mit CO unter – meist geringem – Druck (die Synthese von $M(SO_3F)_p$ kann in einfacher Weise durch Reaktion der betreffenden Metalle M mit Bis(fluorsulfonyl)peroxid $S_2O_6F_2$ (S. 634) in HSO_3F erfolgen, z. B.: $Pd + S_2O_6F_2 \longrightarrow Pd(SO_3F)_2$), z. B.: $M(SO_3F)_3 \longrightarrow [M(CO)_6]^{2+}$ (M = Fe?, Ru, Os; $Fe(CO)_6^{2+}$ wurde aus $Fe(CO)_5$ und CO in SbF_5 gewonnen); $Pd(SO_3F)_2/Pt(SO_3F)_4 \longrightarrow [M(CO)_4]_2^+$; $Pd_2(CO)_2^{2+}$ bildet sich durch Thermolyse aus $Pd(CO)_2(SO_3F)_2$ in HSO_3F), $Cu(SO_3F)Ag(SO_3F)/Au(SO_3F)_3 \longrightarrow [M(CO)_m]^+$; $Cu(CO)_m^+$ mit 1–4 CO-Liganden bildet sich in H_2SO_4 oder HSO_3F aus Cu^+ und CO unter Druck), $Hg_n(SO_3F)_2 \longrightarrow [Hg_n(CO)_2]_2^+$ ($n = 1, 2$). Anstelle von SbF_5 nutzt man häufig die »magische Säure« SbF_5/HSO_3F, aus welcher die Metallcarbonyl-undecafluorodiantimonate(V) leichter auskristallisieren, anstelle von $M(SO_3F)_p$ gelegentlich auch Halogenide und sogar Oxide. So reagieren in Antimonpentafluorid $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bzw. $[Ir(CO)_3Cl]$ mit CO zu $[M(CO)_5Cl]^+$ (M = Rh, Ir), IrF_6 zu $[Ir(CO)_6]_3^+$, OsO_4 zu $[OsO_2(CO)_4]_2^+$. In konz. H_2SO_4 setzt sich PtO_2 mit CO auf dem Weg über $[Pt(CO)_2]_{Solvens}^{2+}$ zu $[Pt_2(CO)_6]^{2+}$ um.

Schließlich lassen sich Carbonylierungen von Salzen in nicht sauren Lösungsmitteln durchführen. So ist H_2O in *fac*-$[Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$ (wässrige Lösung) sukzessive durch CO unter Druck ersetzbar ($\longrightarrow Tc(CO)_6^+$). Auch führt die Einwirkung von CO auf $Ag[B(OTeF_5)_4]$ in wenig polaren Medien wie CH_2Cl_2 zu $Ag(CO)_m^+$ ($m = 1, 2, 3$); zwei und drei CO-Gruppen werden nur unter Druck bzw. bei tiefen Temperaturen aufgenommen).

Auf den beschriebenen Wegen lassen sich auch substituierte Metallcarbonyl-Kationen synthetisieren. So erwies sich etwa für die Darstellung von Phosphanderivaten wie $[Mn(CO)_4(PR_3)_2]^+$ oder $[Co(CO)_3(PR_3)_2]^+$ die drucklose Umsetzung von CO mit einer Benzolsuspension von $AlCl_3$ und $[Mn(CO)_3(PR_3)_2Cl^-]$ bzw. $[Co(CO)_2(PR_3)_2]^+$ als besonders günstig, z. B. $[Co(CO)_2(PR_3)_2Cl] + AlCl_3 + CO \longrightarrow [Co(CO)_3(PR_3)_2]^+AlCl_4^-$. Auch durch Spaltung von Carbalkoxy-metallcarbonylen sind derartige Substitutionsprodukte zugänglich, z. B.: $3\,[Mn(CO)_4(PR_3)(COOR)] + 4\,BF_3 \longrightarrow 3\,[Mn(CO)_5(PR_3)]^+BF_4^- + B(OR)_3$. Durch Eliminierung von Cl^-, H^-, Me^- mit Ph_3C^+ lassen sich schließlich Verbindungen wie $[CpMo(CO)_3]^+$, $[CpW(CO)_3]^+$, $[CpFe(CO)_2]^+$ gewinnen.

Eigenschaften. Die Salze $[M(CO)_m]^{p+}[Sb_2F_{11}^-]_p$ sind in der Regel bis über 100 °C thermostabil ($Hg_2(CO)_2^{2+}$ bzw. $Ag(CO)_3^+$ zerfallen bei Raumtemp. bzw. tiefen Temp.). Im Falle von $M(CO)_6^+$ (M = Mn, Tc, Re) konnte keine Substitution von CO gegen CO nachgewiesen werden. Substitutionsprodukte von X^- bilden sich andererseits sehr leicht bei Verwendung von Salzen $[M(CO)_5^+ \cdot\cdot X^-]$ mit schwach koordinierenden Anionen. So erhält man etwa mit Wasser Hydrate $[M(CO)_5(H_2O)]^+$, mit Ammoniak Ammoniakate $[M(CO)_5(NH_3)]^+$, mit stärker koordinierenden Anionen Y^- wie SCN^-, ReO_4^-, NO_3^- Acidokomplexe $[M(CO)_5Y]$, mit Carbonylmetallaten gemischte Metallcarbonyle (vgl. S. 2120) oder mit Ethylen π-Komplexe $[M(CO)_5(C_2H_4)]^+$, welche ihrerseits mit Carbonylmetallaten $M(CO)_5^-$ zu $[(CO)_5M{-}CH_2{-}CH_2{-}M(CO)_5]$ abreagieren. Die CO-Gruppen von $Pd(CO)_4^{2+}$, $Pt(CO)_4^{2+}$, $Au(CO)_2^+$, $Hg(CO)_2^{2+}$ und $Hg_2(CO)_2^{2+}$ lassen sich leicht durch stärkere Liganden austauschen, z. B.: $Au(CO)_2^+ + 2\,MeCN \longrightarrow Au(NCMe)_2^+ + 2\,CO$; $Au(CO)_2^+ + 2\,PF_3 \longrightarrow Au(PF_3)_2^+ + 2\,CO$.

Die Additionen von Lewis-Basen wie H_2O, OH^-, OR^-, SH^-, NH_3, NR_2^-, N_3^-, N_2H_4 erfolgen am C-Atom einer CO-Gruppe von $M(CO)_6^+$ (M = Mn, Tc, Re) wesentlich leichter als am C-Atom einer solchen von $M(CO)_m$ (M = Cr, Mo, W). So lagert sich Hydroxid OH^- rasch und reversibel unter Bildung von $M(CO)_5(COOH)$ an $M(CO)_6^+$ an (Austausch von ^{16}O der Carbonylgruppen gegen ^{18}O beim Auflösen von $M(CO)_6^+$ in $^{18}OH_2$); gebildetes $[M(CO)_5(COOH)]$ zerfällt dann langsam unter CO_2-Entwicklung in $HM(CO)_5$ (Abb. 32.48).

$$[M(CO)_6]^+ \overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons} (CO)_5M{-}C(=O){-}OH \rightarrow (CO)_5MH + CO_2 \quad (M = Mn, Tc, Re).$$

Abb. 32.48

In entsprechender Weise entstehen mit Alkoxid OR^- oder Dialkylamid NR_2^- Komplexe des Typs $[M(CO)_5(COOR)]$ bzw. $[M(CO)_5(CONR_2)]$. Bei der Reaktion mit Azid N_3^- wird eine CO- in eine NCO^--Gruppe umgewandelt (vgl. S. 2129).

2.3 Die Verwandten der Metallcarbonyle

2.3.1 Thio-, Seleno- und Tellurocarbonyl-Komplexe

Überblick, Strukturen. Bisher konnten keine unter Normalbedingungen stabilen binären Metallkomplexe mit den CO-verwandten, aber nicht isolierbaren Teilchen CS, CSe bzw. CTe gewonnen werden. Ein bei Raumtemperatur nicht haltbares »Nickeltetrathiocarbonyl« $Ni(CS)_4$ entsteht allerdings bei der Kokondensation von – intermediär erzeugten – CS-Molekülen mit Nickelatomen in einer Argonmatrix bei 10 K. Ferner existieren einige gemischte CO/CS- sowie CO/CSe-Komplexe:

$$[Cr(CO)_5(CS)], \quad [Cr(CO)_5(CSe)], \quad [Fe(CO)_4(CS)],$$

die bei Normalbedingungen thermostabil, flüchtig sowie luftempfindlich und analog den Stammverbindungen $M(CO)_m$ strukturiert sind[17].

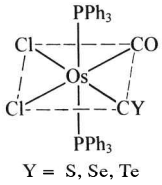
Des Weiteren kennt man eine Reihe von Verbindungen, die neben CO und CS, CSe bzw. CTe noch andere Liganden (Phosphane, Cyclopentadienyl) enthalten. So gelang etwa die Synthese von $[OsCl_2(PPh_3)_2(CO)(CY)]$ (Abb. 32.49a) mit Y = S, Se bzw. Te. Der Thiocarbonyl-Ligand kann hierbei, wie ebenfalls gefunden wurde, ähnlich wie der Carbonyl-Ligand sowohl endständig mit einem Metallatom (Abb. 32.49b) als auch μ_2- bzw. μ_3-brückenständig (Abb. 32.49c, d) mit zwei oder drei Metallatomen verknüpft sein.

Thiocarbonyl wirkt in Metallkomplexen als stärkerer π-Akezptor als Carbonyl, d. h. im Falle von CS haben die zweite und dritte Grenzformel der Mesomerie

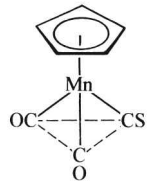
$$[L_nM{-}C{\equiv}Y \rightleftharpoons L_nM{=}C{=}Y \rightleftharpoons L_nM{\equiv}C{-}Y]$$

mehr Gewicht als im Falle von CO. Als Folge hiervon sind (i) die M-CS-Abstände in gemischten CO/CS-Komplexen wie (Abb. 32.49a) oder (Abb. 32.49b) kürzer als die M-CO-Abstände, nehmen (ii) in gemischten zweikernigen Komplexen wie (Abb. 32.49c) die CS- vor den CO-Liganden die Brückenpositionen ein und vermögen (iii) komplexgebundene CS-Liganden leichter als CO-Liganden, Lewis-Säuren an ein Chalkogenatom zu addieren (z. B. Bildung von $[(Toluol)(CO)_2Cr{-}C{\equiv}S{-}Cr(CO)_5]$).

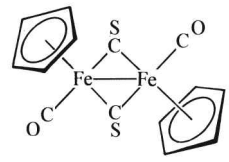
[17] Im Unterschied zu CS-, CSe- und CTe-Komplexen (Ersatz von Sauerstoff in CO durch die Gruppenhomologen S, Se, Te) kennt man bisher keine SiO-, GeO-, SnO-Komplexe (Ersatz von Kohlenstoff durch die Gruppenhomologen Si, Ge, Sn).



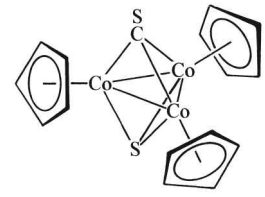
(a) $OsCl_2(PPh_3)_2(CO)(CY)$



(b) $CpMn(CO)_2(CS)$



(c) $Cp_2Fe_2(CO)_2(CS)_2$



(d) $Cp_3Co_3S(CS)$

Abb. 32.49

Darstellung. In jedem Falle wird der CS-, CSe- bzw. CTe-Ligand am Metallkomplexzentrum erzeugt. Hierzu geht man u. a. von CY_2-, CYOR- oder CCl_2-haltigen Komplexen aus und eliminiert Y, OR^- bzw. $2\,Cl^-$, z. B.:

$$[(Ph_3P)_2Rh(CS_2)] + Ph_3P \longrightarrow [(Ph_3P)_2Rh(CS)] + Ph_3PS;$$

$$[CpFe(CO)_2(CSOR)] + HCl \longrightarrow [CpFe(CO)_2(CS)]^+Cl^- + HOR;$$

$$[(R_3P)_2OsCl_2(CO)(CCl_2)] + HY^- \longrightarrow [(R_3P)_2OsCl_2(CO)(CY)] + HCl + Cl^-.$$

2.3.2 Isocyanido-(Isonitril-)Komplexe

i **Geschichtliches.** Während kationische Metallisocyanide lange bekannt sind, wurde $Ni(CNPh)_4$ als erstes neutrales Metallisocyanid 1950 durch W. Hieber und gleichzeitig F. Klages, $Co(CNXyl)_4^-$ als erstes anionisches Metallisocyanid 1989 durch Cooper et al. synthetisiert.

Überblick. Die »Isocyanid-Moleküle« (»Isonitril-Moleküle«) CNR sind im weiteren Sinne isoelektronisch mit dem Kohlenstoffmonoxid-Molekül CO (NH verhält sich nach dem Grimm'schen Hydridverschiebungssatz zu O hydridisoster):

$$:C{\equiv}O \qquad :C{\equiv}N{-}R \qquad (R = H, \text{Organyl usw.})$$

Demgemäß sind viele neutrale Isocyanidokomplexe analog den Metallcarbonylen zusammengesetzt; doch existieren auch Komplexe ohne Carbonylanaloga und umgekehrt (vgl. Tab. 32.10, Tab. 32.11, Tab. 32.19). Den Metallzentren kommt wie denen der Metallcarbonyle Edelgaskonfiguration zu.

Die σ-Donator- und π-Akzeptorfähigkeit der Isocyanide liegt zwischen der des CO-Liganden (schwächerer σ-Donor, stärkerer π-Akzeptor) und der des CN^--Liganden (stärkerer σ-Donor, schwächerer π-Akzeptor; das π-Akzeptor- und δ-Donator-Verhalten von CNR wird naturgemäß etwas durch den Rest R beeinflusst). Demgemäß bildet CNR – verglichen mit CO – leichter kationische Isocyanidokomplexe (Tab. 32.19). In ihnen nehmen die Metallzentren in der Regel Edelgaskonfiguration mit 18 Außenelektronen ein; insbesondere die schweren späten Übergangsmetalle bilden aber auch Komplexe mit weniger Metall-Außenelektronen. Die Neigung von CNR zum Aufbau anionischer Isocyanidokomplexe ist gering (vgl. Tab. 32.19).

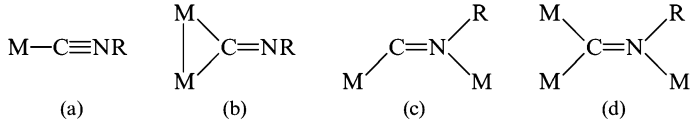
Außer den besprochenen binären Isocyanidokomplexen kennt man auch eine große Anzahl von gemischten Verbindungen, die neben CNR andere Liganden wie CO, CN^-, NO^+, PR_3 usw. enthalten.

Stukturen und Bindungsverhältnisse. Der Isocyanid-Ligand ist in den einkernigen Komplexen wie der CO-Ligand stets »end-on« über das C-Atom an das Metallzentrum gebunden. In mehrkernigen, stets metallclusterhaltigen Isocyanidokomplexen kann er sowohl nichtverbrückend mit einem (Abb. 32.50a) als auch verbrückend mit zwei bzw. drei Metallatomen verknüpft sein, wobei in letzteren Fällen sowohl ausschließlich das C-Atom (Abb. 32.50b) als auch das C- und N-Atom (Abb. 32.50c, d) Brückenfunktionen ausüben.

Tab. 32.19 Neutrale, anionische und kationische Metallisocyanide (Ox. = Oxidationsstufe; M/M′ = alle Metalle/die beiden schweren Metalle einer Gruppe)[a]

Ox.	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au
0	–	$M(CNR)_6$	–	$M(CNR)_5$ $M_2(CNR)_9$	– $Co_2(CNR)_8$	$Ni(CNR)_4$ $M_3(CNR)_6$ $Ni_4(CNR)_6$ $Pt_7(CNR)_{12}$	–
< 0	–	–	$Mn(CNR)_5^-$	$Ru(CNR)_4^{2-}$	$Co(CNR)_4^-$	–	–
> 0	$V(CNR)_6^+$ $M'(CNR)_7^+$	$Cr(CNR)^{+/2+/3+}$ $M(CNR)_7^{2+}$	$M(CNR)_6^+$	$Fe(CNR)_5^{2+}$ $M'_2(CNR)_{10}^{2+}$	$Co(CNR)_5^{+/2+}$ $Co_2(CNR)_{10}^{2+}$ $M'(CNR)_4^+$ $M'_2(CNR)_8^{2+}$	$M(CNR)_4^{2+}$ $M'(CNR)_6^{2+}$ $PdPt(CNR)_8^{2+}$ $Pd_3(CNR)_8^{2+}$	$Cu(CNR)_4$ $M'(CNR)_2^+$

a Die Gruppen R der neutralen und kationischen Metallisocyanide sind in weiten Grenzen variabel. Im Falle der anionischen Metallisocyanide bewährten sich sperrige Gruppen R wie 2,6-$C_6H_3Me_2$ oder *t*Bu.



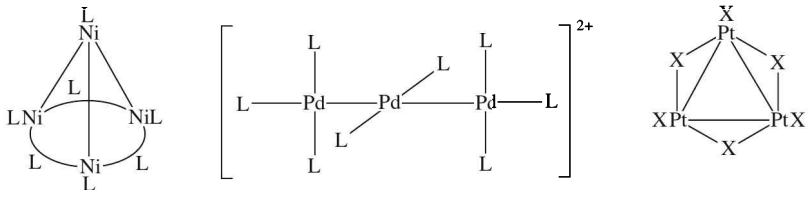
(a) (b) (c) (d)

Abb. 32.50

Die MCNR-Gruppe ist in Abb. 32.50a teils linear, teils am N-Atom gewinkelt strukturiert. Wie im Falle der anionischen, neutralen und kationischen Metallcarbonyle wächst die CY-Bindungsstärke (Y = O) der entsprechenden anionischen, neutralen und kationischen Metallisocyanide (Y = NR) mit der Oxidationsstufe des Zentralmetalls (ν(CN) in $[Co(CNAr)_4]^-/[Co(CNAr)_4]_2/CNR/[Co(CNR)_5]^+$ gleich 1815/2010/2116/2132 cm^{-1}; A*r* = 2,6-$C_6H_3Me_2$).

Die zwei- bis achtzähligen (*m*-zähligen) Metallzentren der einkernigen Komplexe $M(CNR)_m^p$ ($p = 2-, 1-, 0, 1+, 2+$) sind digonal ($m = 2$), tetraedrisch ($m = 4$; bei d^{10}-Elektronenkonfiguration) bzw. quadratisch-planar ($m = 4$; bei d^8-Elektronenkonfiguration), trigonal-bipyramidal ($m = 5$) bzw. quadratisch-pyramidal ($m = 5$; bei geeignetem Gegenion von CoX_5^+, CoX_5^{2+}), oktaedrisch ($m = 6$), verzerrt überkappt-prismatisch ($m = 7$) und dodekaedrisch ($m = 8$; z. B. in Form von $M(CN)_4(CNR)_4$ mit M = Mo, W) gebaut. Unter den zweikernigen Komplexen besitzen $M_2(CNR)_{10}^{2+}$ (M = Co, Ru, Os) einen $M_2(CO)_{10}$-ähnlichen Bau (Liganden aber auf Deckung; oktaedrische M-Atome; vgl. Abb. 32.28), $M_2(CNR)_9$ (M = Fe, Ru, Os?) einen $M_2(CO)_9$-analogen Bau (2 CNR-Brücken des Typs (Abb. 32.50b) in Fe-Komplexen), $Co_2(CNR)_8$ einen $Co_2(CO)_8$-analogen Bau (2 CNR-Brücken des Typs (Abb. 32.50b)) und $M_2(CNR)_8^{2+}$ (M = Rh, Ir) sowie $M_2(CNR)_6^{2+}$ (M = Pd, Pt) einen von $Mn_2(CO)_{10}$ abgeleiteten Bau (fehlende axiale Liganden in erstem, fehlende äquatoriale Liganden in letztem Falle; Liganden jeweils auf Lücke; quadratisch-pyramidale bzw. quadratische Metallatome). In den höherkernigen Komplexen $Ni_4(CNR)_7$, $Pd_3(CNR)_8^{2+}$ und $Pt_3(CNR)_6$ liegen die Ni-Atome an Tetraederecken (Abb. 32.51e), die Pd-Atome auf einer Geraden (Abb. 32.51f) und die Pt-Atome an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks (Abb. 32.51g) (alle Metallatome tragen endständige CNR-Gruppen (Abb. 32.50a); zudem sind die Ni- bzw. Pt-Atome teilweise gemäß Abb. 32.50c bzw. b verbrückt). Der Cluster $Pt_7(CNR)_{12}$ weist einen komplexen Bau mit Brücken des Typs (Abb. 32.50d).

Darstellung. Reine oder ligandenhaltige Isocyanidokomplexe $M_n(CNR)_m$ oder $M_nL_p(CNR)_m$ (Komplexladung nicht berücksichtigt) gewinnt man in der Regel durch Substitution aller oder einiger Liganden wie CO oder Hal^- in Übergangsmetallkomplexen gegen Isonitrile.



(L-Brücke vom Typ c)
(e) Ni_4L_7

L = CNR
(f) $[Pd_3L_8]^{2+}$

(L-Brücke vom Typ b)
(g) Pt_3L_6

Abb. 32.51

Substitution von Kohlenoxid. Da CNR ein stärkerer σ-Donor als CO ist, werden bei der Einwirkung von Isonitrilen auf Metallcarbonyle Isocyanidokomplexe gebildet:

$$M_n(CO)_{p+m} + m\,CNR \rightleftharpoons M_n(CO)_p(CNR)_m + m\,CO.$$

So führt z. B. die Umsetzung von $Ni(CO)_4$ mit Methylisonitril CNMe zum blassgelben »Monocarbonyltris(methylisocyanido)nickel(0)« $Ni(CO)(CNMe)_3$, während bei der entsprechenden Einwirkung von Phenylisonitril CNPh »Tetrakis(phenylisocyanido)nickel(0)« $Ni(CNPh)_4$ entsteht, das in prächtigen kanariengelben, in Chloroform leicht löslichen Prismen kristallisiert. Die Ersetzbarkeit von Kohlenoxid durch Isonitrile nimmt in der Reihenfolge Cr, Mn, Fe, Co, Ni zu. Nur beim Nickelcarbonyl $Ni(CO)_4$ und – langsamer – beim Cobaltcarbonyl $Co_2(CO)_8$ entstehen mit Isonitrilen beim Rückflusskochen in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln die total substituierten Produkte $Ni(CNR)_4$ und $Co_2(CNR)_8$, während die gleiche Behandlung der Carbonyle $Fe(CO)_5$, $Mn_2(CO)_{10}$ und $Cr(CO)_6$ zu Carbonylisocyanidokomplexen führt, die im Falle des Eisens und Mangans wenigstens noch 3, und im Falle des Chroms noch 5 CO-Moleküle pro Metallatom enthalten (Bildung von $Fe(CO)_3(CNR)_2$, $Mn_2(CO)_6(CNR)_4$, $Cr(CO)_5(CNR)$). Doch lassen sich in Gegenwart eines heterogenen Katalysators wie $CoCl_2$, Aktivkohle oder Platinmetall auf einem oxidischen Träger auch alle CO-Liganden in $Fe(CO)_5$ bzw. $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) ersetzen (Bildung von $Fe(CNR)_5$, $M(CNR)_6$). Auch in mehrkernigen Carbonylen kann die Ersetzbarkeit von CO gegen CNR (3 CO in $M_3(CO)_{12}$ der Eisengruppe oder 4 CO in $M_4(CO)_{12}$ der Cobaltgruppe) durch heterogene Katalyse erhöht werden (z. B. Bildung von $M_4(CO)_5(CNR)_7$).

Substitution anderer Liganden. Kationische Isocyanidokomplexe lassen sich in einigen Fällen auch durch Substitution von komplexgebundenem Wasser (z. B. $Cr(H_2O)_6^{2+} + 6(7)\,CNR \longrightarrow Cr(CNR)_{6(7)}^{2+} + 6\,H_2O$; $Co(H_2O)_6^{2+} + 5\,CNR \longrightarrow Co(CNR)_5^{2+} + 6\,H_2O$) oder Halogenid (z. B. $MCl_4^{2-} + 4\,CNR \longrightarrow M(CNR)_4^{2+} + 4\,Cl^-$; M = Pd, Pt) gewinnen. Ferner kann die Einwirkung von Isonitrilen auf Metallcarbonylhalogenide (z. B. $[MCl(CO)_2]_2 + 8\,CNR \longrightarrow 2\,M(CNR)_4^+ + 4\,CO + 2\,Cl^-$; M = Rh, Ir) oder auf Metall-π-Komplexe zu Isocyanidokomplexen führen (z. B. bildet sich aus $M(COD)_2$ und CNR u. a. $Ni_4(CNR)_7$, $Pd_3(CNR)_6^{2+}$, $Pt_3X_6^{2+}$, $Pt_3(CNR)_6^{2+}$; COD = Cyclooctadien). Wichtig sind schließlich Umsetzungen von Acetaten des Typs $M_2(OAc)_4^{p+}$ mit Isonitrilen, die unter OAc/CNR-Austausch und Spaltung der MM-Mehrfachbindungen zu einkernigen Isocyanidokomplexen führen können (z. B. $Mo_2(OAc)_4 + 14\,CNR \longrightarrow 2\,Mo(CNR)_7^{2+} + 4\,OAc^-$).

Umwandlung von Isocyanidokomplexen. Die durch Substitutionsreaktion gewonnenen Isocyanidokomplexe lassen sich auf verschiedenste Weise in andere Komplexe umwandeln, wie folgende Beispiele lehren: (i) Die »Photolyse« von $Fe(CNR)_5$ führt zu $Fe_2(CNR)_9$ (vgl. Bildung von $Fe_2(CO)_9$). – (ii) Die »Gleichgewichte« $2\,Co(CNR)_5^+ \rightleftharpoons Co_2(CNR)_{10}^{2+}$ und $2\,M(CNR)_4^+ \rightleftharpoons M_2(CNR)_8^{2+}$ (M = Rh, Ir) liegen in Anwesenheit sperriger (wenig sperriger) CNR-Liganden auf der linken (rechten) Seite. Auch führt die H_2O-Einwirkung auf $M(CNR)_4^+$ zu $M_2(CNR)_6^{2+}$ (M = Pd, Pt). – (iii) Durch »Redoxreaktionen« lässt sich der Komplex $Cr(CNR)_6^{2+}$ in $Cr(CNR)_6^{3+}$,

$Cr(CNR)_6^+$ und $Cr(CNR)_6$, der Komplex $Co(CNR)_5^{2+}$ in $Co(CNR)_5^+$ und $Co(CNR)_5$, der Komplex $Co_2(CNR)_8$ in $Co_2(CNR)_8^-$, der Komplex $Ru(CNR)_4Cl_2$ in $Ru(CNR)_4^{2-}$ sowie der Komplex $Mn(CNR)_5Cl$ in $Mn(CNR)_5^-$ überführen. – (iv) Eine Umwandlung in weiterem Sinne stellt auch die »Protonierung« von Cyanido-Komplexen dar, die zu den Muttersubstanzen der Isocyanidokomplexe führen kann, z. B.: $Fe(CN)_6^{4-} + 6\,H^+ \longrightarrow Fe(CNH)_6^{2+}$.

Eigenschaften. Die chemischen Eigenschaften der Isocyanidokomplexe lassen sich wie die der Carbonylkomplexe in »Thermolysereaktionen« (vgl. z. B. Spaltung von $Rh_2(CNR)_8^{2+}$ in $Rh(CNR)_4^+$, oben), in »Substitutionsreaktionen« (z. B. $Co(CNR)_5^+ + PR_3 \longrightarrow Co(CNR)_4(PR_3)^+ + CNR$), in »Redoxreaktionen« (z. B. $Co(CNR)_5^+ \longrightarrow Co(CNR)_5^{2+} + e^-$; s. oben) und Säure-Base-Reaktionen unterteilen. Unter letzteren sind die – zum Teil recht leicht erfolgenden – Additionen von Alkoholen oder Aminen an Isocyanidokomplexe u. a. des Eisens, Rutheniums, Osmiums, Rhodiums, Nickel, Palladiums, Platins, Golds als Syntheseweg zu Carbenkomplexen (S. 2165) von großem Interesse (s. Abb. 32.52).



Abb. 32.52

Die anionischen Metallisocyanide lassen sich mit RHal, Me_2SiCl_2, Ph_3SnCl alkylieren, silylieren, stannylieren.

2.3.3 Nitrosyl-Komplexe

i **Geschichtliches.** Der erste Nitrosylkomplex, das Kation $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, wurde 1790 von J. Priestley, der zweite Nitrosylkomplex, das Anion $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$, 1849 von K. L. Playfair entdeckt. F. Seel fand dann 1942 den »Nitrosylverschiebungssatz«. Die ersten Strukturuntersuchungen wurden an $[Co(NO)(S_2CNMe_2)_2]$ (Alderman, Owston, Rowe; 1962) und an $[IrCl(CO)(NO)(PPh_3)_2]^+$ (Hodgson, Ibers; 1968) durchgeführt.

Grundlagen

Überblick. Bisher kennt man nur drei homoleptische Nitrosylkomplexe $M(NO)_m$, nämlich $Cr(NO)_4$, $Fe(NO)_4$ und $Co(NO)_3$, wobei eine eindeutige Existenzbestätigung für $Fe(NO)_4$ und $Co(NO)_3$ noch aussteht (letztere Verbindungen enthalten neben Nitrosyl- wohl auch Hyponitrit-Liganden, s. unten). Es sind jedoch zahlreiche ein- und mehrkernige heteroleptische Nitrosylkomplexe $L_pM(NO)_m$ und $L_pMn(NO)_m$ mit gleichartigen oder auch unterschiedlichen Liganden L wie etwa H_2O, NH_3, Hal^-, SR^-, PR_3, CO, CN^-, CNR, π-Organyle bekannt.[18]

Als Beispiele seien genannt der Nitrosylaqua-Komplex $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, der Nitrosylammin-Komplex $[Co(NH_3)_5(NO)]^{2+}$, die Nitrosylhalogeno-Komplexe $[FeCl_3(NO)]^-$, $[FeCl(NO)_2]_2$ und $[FeCl(NO)_3]$, die Nitrosylsulfido-Komplexe $[Fe(SR)(NO)_2]_2$ und $[Co(S_2CNR_2)_2(NO)]$ (vgl. hierzu auch die Roussin'schen Salze, S. 1961), der Nitrosylphosphan-Komplex $[Rh(PR_3)_3(NO)]$, der Nitrosylcarbonyl-Komplex $[Mn(CO)_4(NO)]$, der Nitrosylcyano-Komplex $[Fe(CN)_5(NO)]^{2-}$, die Nitrosylcyclopentadienyl-Komplexe $[CpM(NO)_2]^+$ (M = Cr, Mo, W), [CpNi(NO)].

Der Einbau des »Stickstoffmonoxid-Moleküls« NO in einen Übergangsmetall-Komplex führt zu valenzchemischen Besonderheiten, die dadurch bedingt werden, dass NO ein Elektron

[18] Hinweis. Man kennt auch eine Reihe von »Thionitrosyl-Komplexen« $L_pM(NS)_m$ (Ersatz von Sauerstoff in NO durch gruppenhomologen Schwefel; vgl. S. 676), aber bisher nur sehr wenige »Phosphoryl-Komplexe« $LpM(PO)_m$ (Ersatz von Stickstoff in NO durch gruppenhomologen Phosphor).

mehr als CO besitzt und dementsprechend auch ein Elektron mehr als dieses, insgesamt also drei Elektronen, zur effektiven Elektronenzahl des zentralen Metallatoms beisteuern kann (Wirkungsweise als Dreielektronendonator). Infolge des zusätzlichen Elektrons vermag ja NO im Gegensatz zu CO und in Analogie zu den Alkalimetallen Salze wie $NO[BF_4]$, $NO[ClO_4]$, $NO[AsF_6]$, $NO[SbCl_6]$, $(NO)_2[PtCl_6]$ zu bilden, in denen die NO-Gruppe das Kation darstellt (S. 826). Tritt demgemäß ein »Stickstoffmonoxid-Molekül« NO als Bestandteil in einen Komplex ein, so kann es das überzählige Elektron an das Zentralmetall abgeben, um sich dann als »Nitrosyl-Kation« NO^+ mithilfe seines freien Stickstoff-Elektronenpaars an das Metall in ganz analoger Weise wie das isoelektronische Kohlenoxid oder das ebenfalls isoelektronische Cyanid anzulagern:

	$:C\equiv N:^-$	$:C\equiv O:$	$:N\equiv O:^+$
Beispiele:	$[Fe^{II}(CN)_5CN]^{4-}$	$[Fe^{II}(CN)_5CO]^{3-}$	$[Fe^{II}(CN)_5NO]^{2-}$

Ersetzt man daher z. B. im $Ni(CO)_4$ ein oder zwei oder drei oder vier CO-Moleküle durch eine entsprechende Zahl von NO-Molekülen, so muss man – falls man zu analog zusammengesetzten und isoelektronischen Nitrosylcarbonyl-Komplexen kommen will – gleichzeitig das Ni-Atom durch Co bzw. Fe bzw. Mn bzw. Cr (welche ein bzw. zwei bzw. drei bzw. vier Elektronen weniger besitzen) ersetzen, um der durch den Eintritt des Stickstoffmonoxids bedingten Vermehrung der effektiven Elektronenzahl des Zentralmetalls Rechnung zu tragen (»Nitrosyl-Verschiebungssatz«) (vgl. Geschichtliches):

$[Ni(CO)_4]$	$[Co(CO)_3(NO)]$	$[Fe(CO)_2(NO)_2]$	$[Mn(CO)(NO)_3]$	$[Cr(NO)_4]$
farblos	rot	tiefrot	tiefgrün	dunkelbraun
Smp. −19.3 °C	Smp. −1 °C	Smp. 18.4 °C	Smp. 27 °C	Smp. 39 °C
Sdp. 43 °C	Sdp. 79 °C	Sdp. 110 °C		

Weitere Beispiele bilden die Verbindungspaare $Fe(CO)_5/Mn(CO)_4(NO)$, $Fe_2(CO)_9/Mn_2(CO)_7(NO)_2$ und $Cr(CO)_6/V(CO)_5(NO)$.

Will man andererseits in einem Metallcarbonyl CO-Moleküle ohne Wechsel des Zentralmetalls gegen NO-Moleküle vertauschen, so muss man – falls das betreffende Metall seine Edelgasschale beibehalten soll – die Ladung der Verbindung pro CO/NO-Tausch um eine positive Einheit erhöhen (z. B. $Ni(CO)_4 \longrightarrow [Ni(CO)_3(NO)]^+$). Man kann aber auch je 3 CO-Moleküle (Lieferant von $3 \times 2 = 6$ Elektronen) durch 2 NO-Moleküle (Lieferant von $2 \times 3 = 6$ Elektronen) ersetzen. So entsprechen sich etwa die Verbindungspaare $Cr(CO)_6/Cr(NO)_4$, $Mn(CO)_4(NO)/Mn(CO)(NO)_3$, $Fe(CO)_5/Fe(CO)_2(NO)_2$ und $Co(CO)_3(NO)/Co(NO)_3$, die alle Kryptonelektronenkonfiguration besitzen und dementsprechend diamagnetisch sind.

Ähnlich wie in Metallcarbonyle lässt sich der Dreielektronendonor NO auch in Metalltrifluorphosphane (S. 2125) unter Bildung von Carbonyltrifluorphosphan-Komplexen einführen, wobei sich dieselben Besonderheiten wie bei den Carbonylnitrosyl-Komplexen ergeben. Dies zeigen etwa nachfolgende isoelektronische Verbindungen, in denen alle Metalle Edelgaskonfiguration (Kr, bzw. Xe) besitzen:

$[Ni(PF_3)_4]$	$[Co(PF_3)_3(NO)]$	$[Fe(PF_3)_2(NO)_2]$	$[Pd(PF_3)_4]$	$[Rh(PF_3)_3(NO)]$
farblos	orangefarben	rot	farblos	orangefarben

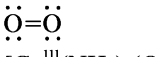
Verwandt mit den Nitrosylcarbonyl-Komplexen sind die Nitrosylcyano-Komplexe (»Nitrosyl-Prussiate« im weiteren Sinne; vgl. S. 1953), deren effektive Elektronenzahl vielfach ebenfalls der eines Edelgases entspricht. Zum Beispiel kommt den Metallen folgender diamagnetischer Komplexe:

$[\overset{+I}{V}(CN)_5NO]^{3-}$	$[\overset{\pm 0}{Cr}(CN)_5NO]^{4-}$	$[\overset{+I}{Mn}(CN)_5NO]^{3-}$	$[\overset{+II}{Fe}(CN)_5NO]^{2-}$	$[\overset{-I}{Co}(CN)_3NO]^{3-}$	$[\overset{\pm 0}{Ni}(CN)_3NO]^{2-}$
orangefarben	blau	blaurot	rot	tiefviolett	tiefviolett

Kryptonelektronenkonfiguration zu. Wie auf S. 2084 besprochen wurde, vermag aber CN^- – anders als CO – auch als Ligand in Komplexen zu fungieren, deren effektive Elektronenzahl nicht ganz an die eines Edelgases herankommt. Demgemäß lassen sich etwa $[Cr^0(CN)_5NO]^{4-}$ und $[Mn^I(CN)_5NO]^{3-}$ zu paramagnetischem grünem $[Cr^I(CN)_5NO]^{3-}$ und gelbem $[Mn^{II}(CN)_5NO]^{2-}$ oxidieren (μ_{mag} = 1.87 BM bzw. 1.73 BM = ein ungepaartes Elektron), während $[Fe(CN)_5NO]^{2-}$ zu paramagnetischem goldbraunem $[Fe(CN)_5NO]^{3-}$ bzw. CN^--ärmerem blauem $[Fe(CN)_4NO]^{2-}$ reduziert werden kann (μ_{mag} in beiden Fällen ca. 1.75 BM).

Das NO-Molekül lässt sich nicht nur mit dem CO-, sondern auch mit dem O_2-Molekül vergleichen, von dem es sich dadurch unterscheidet, dass es ein Elektron weniger besitzt.

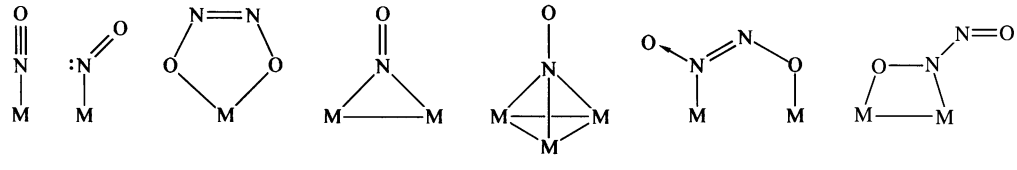
Beim Einbau von NO in Übergangsmetall-Komplexe kann demnach das Stickstoffmonoxid-Molekül im Prinzip auch ein Elektron vom Zentralmetall aufnehmen, um sich dann als »Nitroxyl-Anion« NO^- (»Oxonitrat(I)«) mithilfe seines freien Stickstoff-Elektronenpaars an das Metall in analoger Weise wie der isoelektronische Sauerstoff anzulagern:



Beispiele: $[Co^{III}(NH_3)_5(O_2)]^{2+}$ $[Co^{III}(NH_3)_5(NO)]^{2+}$

Insgesamt trägt NO in diesem Falle also nur ein Elektron zur effektiven Elektronenzahl des Metallatoms bei (Wirkungsweise als Einelektronendonator).

Strukturverhältnisse. Der NO-Ligand ist in den einkernigen Komplexen im Grundzustand stets »end-on« über das N-Atom an das Metallzentrum gebunden (bei Lichteinwirkung können sich wie z. B. im Falle des Nitroprussiats $Fe(CN)_5(NO)^{2-}$ aber auch metastabile Zustände mit »side-on« bzw. über das O-Atom von NO »end-on« an M gebundene NO-Gruppen ausbilden, die bei 50 K sehr langlebig sind. Die MNO-Gruppierung – anders als die MCO-Gruppierung – sowohl linear (Abb. 32.53a) bis fast linear als auch gewinkelt (Abb. 32.53b) strukturiert sein kann (vgl. Tab. 32.20). Entsprechendes gilt in der Regel auch für einkernige Komplexe mit mehreren Nitrosylliganden; doch liegen die NO-Gruppen in solchen Verbindungen auch ausnahmsweise gemäß Abb. 32.53c in dimerer Form als Hyponitrit-Liganden vor. In mehrkernigen Komplexen kann NO über Stickstoff zudem zweifach (Abb. 32.53d) oder sogar dreifach verbrückend (Abb. 32.53e) mit zwei oder drei Metallatomen koordiniert sein. Auch tritt er gelegentlich im Sinne der Formeln in Abb. 32.53f und g als end- und side-on gebundener Brückenligand auf. In Abb. 32.54 sind einige Strukturen von Nitrosylkomplexen wiedergegeben.



(a) (b) (c) (d) (e) (f) (g)

Abb. 32.53

Hinsichtlich des Baus der MNO-Gruppierung in Nitrosylkomplexen mit endständigen NO-Liganden gelten folgende Regeln: Die MN- und NO-Abstände sind vergleichsweise kurz (Abstand für komplexgebundenes NO rund 1.16 Å, für freies NO^+ = 1.06 Å, für freies NO = 1.14 Å); die MNO-Winkel liegen im Bereich 180 – 110°, betragen aber häufig rund 180 bzw. 120°. Das Ausmaß der MNO-Abwinkelung in $L_pM(NO)_m$ hängt hierbei u. a. von den Liganden L, der Geometrie der Komplexe und der Stellung von NO im Koordinationspolyeder ab (vgl. Tab. 32.20; Abb. 32.54). Von Einfluss ist ferner die Zahl der d-Außenelektronen des Zentralmetalls (s. unten) und die Art des Zentralmetalls.

Tab. 32.20 Nitrosylkomplexe[a]: Geometrie G[b], Elektronenzahl $\{MNO\}^Z$, MNO-Winkel ∢MNO

	G	Z	∢MNO		G	Z	∢MNO		G	Z	∢MNO
$Cr(CN)_5NO^{3-}$	O	5	176°	$Co(L'_2)_2NO$	QP_{ax}	8	135°	$Mn(CO)_4NO$	$TB_{äq}$	8	180°
$RuCl_3L_2NO$	O	6	180°	$RuCl_2(NO)_2^+$	QP_{ax}	8	136°	$Os(CO)_2L_2NO$	$TB_{äq}$	7	177°
$Co(NH_3)_5NO^{2+}$	O	8	119°		$QP_{äq}$		178°	$Co(CO)_3NO$	T	10	180°
$RuL'_2)_2NO$	QP_{ax}	6	170°	$IrHL_3NO^+$	QP_{ax}	8	175°	IrL_3NO	T	10	180°
$IrCl(CO)L_2NO^+$	QP_{ax}	8	124°					CpNiNO	(T)	10	180°

a L = PPh_3, L'$_2$ = S_2CNR_2, Cp = C_5H_5.
b O = oktaedrische, QP = quadratisch-pyramidale, TB = trigonal-bipyramidale, T = tetraedrische Koordination; ax = axiale, äq = äquatoriale Stellung von NO.

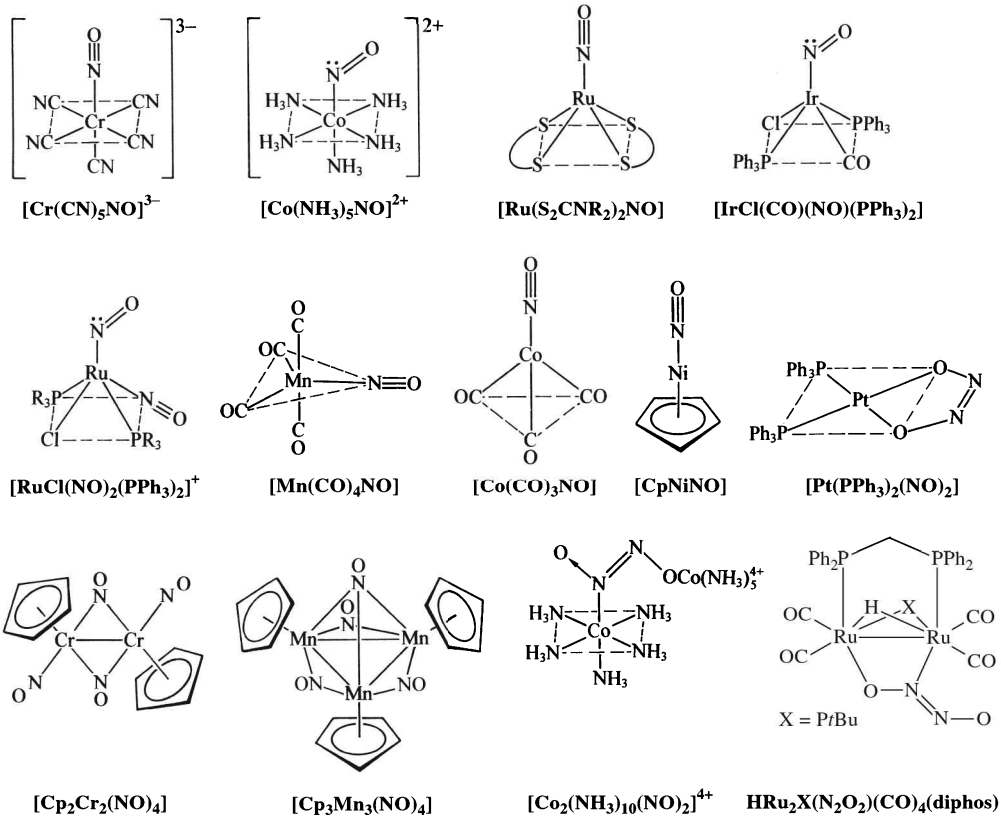


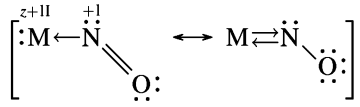
Abb. 32.54 Strukturen einiger Nitrosylkomplexe.

Bindungsverhältnisse.

Valenz-Bond-Betrachtung. Die Stabilität der Nitrosylkomplexe beruht wie die der Carbonylkomplexe auf der Möglichkeit des Liganden :N≡O: zur Aufnahme von Metallelektronen durch π-Rückbindungen, d. h. zur Ausbildung folgender Mesomerie:

$$\left[:\overset{Z}{\underset{\cdot\cdot}{M}} \leftarrow \overset{+III}{N} \equiv O: \longleftrightarrow :M \rightleftarrows N=\underset{\cdot\cdot}{O}: \longleftrightarrow M \overset{\rightarrow}{\rightleftarrows} N-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \right] . \qquad (32.7)$$

(z = Oxidationsstufe von M). Wachsende π-Rückbindung führt zu einer Verstärkung der MN-Bindung, einer Schwächung der NO-Bindung[19] und gegebenenfalls einer Abwinkelung der NO-Gruppe (das π-Akzeptorvermögen von NO^+ ist größer als das von CO). Letzterer Sachverhalt lässt sich damit erklären, dass der $:N \equiv O:^+$-Ligand den Charakter eines $\dddot{N}=\dddot{O}^-$-Liganden annimmt:



(32.8)

Der Übergang (32.7)→ (32.8) entspricht formal einer Oxidation von M und einer Reduktion von N um jeweils zwei Einheiten. Die realen Verhältnisse liegen zwischen den Grenzsituationen (32.7) und (32.8).

Über eine Valence-Bond-Betrachtung lässt sich bei Berücksichtigung der Edelgasregel in vielen Fällen auf einfache Weise die »Geometrie« der MNO-Gruppierung (»linear« oder »gewinkelt«) in Nitrosylkomplexen vorhersagen. So kommt etwa Mangan in $[Mn(CO)_4NO]$ oder Cobalt in $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$ nur dann die effektive Elektronenzahl eines Edelgases zu, falls NO in ersterem Falle als Drei-, in letzterem Falle als Einelektronendonator wirkt: $7(Mn) + 4\times 2(CO) + 3(NO) = 18$ bzw. $7(Co^{2+}) + 5\times 2(NH_3) + 1(NO) = 18$ Außenelektronen. Folglich weist $[Mn(CO)_4NO]$ (NO^+-Ligand) eine lineare, $[Co(NH_3)_5NO]^{2+}$ (NO^--Ligand) eine gewinkelte MNO-Gruppierung auf (vgl. Tab. 32.20). Da das Metallatom in der linken Grenzformel der Mesomerie (32.7) mehr freie Elektronenpaare aufweist als in den übrigen, stabilisieren Liganden L in $L_pM(NO)$ mit π-Akzeptorcharakter diese Grenzformel und damit einen linearen MNO-Bau. Umgekehrt erhöhen Liganden mit π-Donatorcharakter wie Hal^-, SR^- das Gewicht der rechten Grenzformel der Mesomerie (32.7) und erleichtern damit die Abwinkelung der MNO-Gruppierung. So enthalten etwa $[IrCl_4(NO)]^{2-}$ und $[Co(S_2CNR_2)_2(NO)]$ gewinkelte MNO-Baueinheiten, obwohl die Metallzentren zur Erzielung einer Edelgaselektronenkonfiguration NO als Dreielektronendonator benötigen: $7(Ir^{2+}, Co^{2+}) + 4\times 2(Cl^-, S_2(NR_2^-)) + 3(NO) = 18$ Außenelektronen.

Molekülorbital-Betrachtung. Nach der MO-Theorie beruht die π-Rückbindung in Nitrosylkomplexen auf einer mehr oder minder starken Wechselwirkung von d-Außenelektronen der Metallzentren mit den beiden entarteten π^*-Molekülorbitalen der NO-Gruppe (die Energieniveau-Schemata der Bildung der σ- und π-MOs des NO^+-Kations und des N_2-Moleküls (S. 386) gleichen einander; im NO-Molekül bzw. NO^--Anion sind die π^*-MOs mit einem bzw. zwei Elektronen besetzt). Um – unabhängig von Betrachtungen der Metalloxidationsstufen – zu Aussagen über die Struktur der MNO-Gruppe in Nitrosylkomplexen zu kommen, müssen – wie auf S. 2096 allgemein für Komplexe $L_pM \cdot XY$ (XY z. B. CO, NO, NN) abgeleitet wurde – nur die in der d-Außenschale des Metalls M sowie in den π^*-Molekülorbitalen des Liganden XY vorhandenen Elektronen $\{MXY\}^z$ berücksichtigt und in die einzelnen Energieniveaus eines Walsh-Diagramms für MXY der Reihe nach eingefüllt werden (z entspricht für Nitrosylkomplexe der d-Außenelektronenzahl des Metalls, vermehrt um je ein Elektron für jede komplexgebundene NO-Gruppe). Wie dort bereits angedeutet wurde, spielen für die MXY-Geometrie quadratisch-pyramidaler bzw. -bipyramidaler Komplexe $L_pM \cdot XY$ nur die Orbitale d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} und d_{z^2} eine Rolle. Da sich die Energie ersterer drei Metallorbitale bei MNO-Abwinkelung durch Wechselwirkung mit dem π^*-Orbital von NO zunächst erhöht, und die Orbitale d_{xy}, d_{xz} und d_{yz} energetisch unter dem d_{z^2}-Orbital liegen, bevorzugen Nitrosylkomplexe des

[19] Wie im Falle der Carbonylkomplexe führen die π-Rückbindungen auch im Falle der Nitrosylkomplexe zu keiner wesentlichen Änderung der NO-Abstände (Bereich 1.1 – 1.2 Å sowohl für NO^+- wie für NO^--Komplexe; Abstand im NO-Molekül = 1.14 Å). Die Abnahme des Bindungsgrades der NO-Bindungen infolge der Rückkoordination (32.7) lässt sich wie die im Falle der CO-Bindung in CO-Komplexen an der im Vergleich zur Schwingungswellenzahl $\tilde{\nu}$ in NO^+ wesentlich niedrigeren Schwingungswellenzahl in den Nitrosylkomplexen erkennen: $\tilde{\nu}(NO^+) = 2250\,cm^{-1}$; $\tilde{\nu}(NO) = 1878\,cm^{-1}$; $\tilde{\nu}(NO^+$-Komplexe) $= 1950–1600\,cm^{-1}$; $\tilde{\nu}(NO^-$-Komplexe) $= 1720–1520\,cm^{-1}$; $\tilde{\nu}(\mu_2$-, μ_3-NO-Komplexe) $= 1600–1350\,cm^{-1}$.

Typus $\{MNO\}^{\leq 6}$ linearen MNO-Bau (vgl. Tab. 32.20). Andererseits führt die Interferenz des d_{z^2}- mit dem π^*-Orbital im Zuge der MNO-Abwinkelung zu einer Erniedrigung der Orbitalenergie, sodass die MNO-Geometrie von Komplexen des Typus $\{MNO\}^{7\text{ bzw. }8}$ davon abhängt, ob die d_{z^2}-Energieabsenkung bei MNO-Abwinkelung größer oder kleiner als die Energieanhebung der übrigen d-Orbitale ausfällt. Tatsächlich enthalten quadratisch-bipyramidale Komplexe sowie quadratisch-pyramidale Komplexe mit axialem NO für $\{MNO\}^{7\text{ bzw. }8}$ gewinkelte MNO-Gruppen, während quadratisch-pyramidale Komplexe mit äquatorialem NO für $\{MNO\}^{7\text{ bzw. }8}$ lineare MNO-Gruppen bevorzugen; der lineare Bau gilt auch für tetraedrische $\{MNO\}^{10}$-Komplexe (vgl. Tab. 32.20).

Die relative, durch eine Wechselwirkung mit dem π^*-Orbital bedingte Erhöhung bzw. Erniedrigung der d-Orbitalenergien im Zuge der MXZ-Abwinkelung hängt naturgemäß auch von der Energie der π^*-Orbitale der XY-Gruppen ab: abnehmender Energieinhalt der π^*-MOs begünstigt insgesamt die MXY-Abwinkelung. So ist etwa in einkernigen Komplexen die Gruppierung MCO bzw. MNN (hohe Energie der π^*-MOs von CO, N_2) stets linear, die Gruppierung MOO (niedrige Energie der π^*-MOs von O_2) stets gewinkelt strukturiert, während die Gruppe MNO (mittlere Energie der π^*-MOs von NO) sowohl linear als auch gewinkelt gebaut sein kann.

Für Nitrosylkomplexe besteht vielfach die Möglichkeit eines – formal mit einer Oxidation des Zentralmetalls verbundenen – reversiblen Übergangs von Nitrosyl- in Nitroxylkomplexe. Die komplexgebundene NO-Gruppe kann deshalb als »Elektronenpaarreservoir« fungieren und als solche unerwartete Reaktionen an Metallzentren ermöglichen (vgl. S. 1625).

Darstellung

Nitrosylkomplexe $L_pM(NO)_m$ werden einerseits durch Einführung stickstoffhaltiger Liganden (NO, NO^+, NO^-) in einen Komplex, andererseits durch Umwandlung stickstoffhaltiger Liganden (NO_2^-, NO_3^-) am Komplex erzeugt. NO wird hierbei gelegentlich unter Dimerisierung an ein Metallzentrum koordiniert.

Einwirkung von NO. Vielfach gewinnt man Nitrosylkomplexe $L_pM(NO)_m$ aus solchen Vorstufen, welche NO unter Addition bzw. unter Substitution von Liganden (gegebenenfalls unter gleichzeitiger Oxidation oder Reduktion des Zentralmetalls) aufnehmen, z. B.:

$$[CoCl_2(PR_3)_2] + NO \longrightarrow [CoCl_2(NO)(PR_3)_2]$$
$$Fe(CO)_5 + 2\,NO \longrightarrow [Fe(CO)_2(NO)_2] + 3\,CO$$
$$[Cr(CNR)_6]^{2+} + NO \longrightarrow [Cr(CNR)_5(NO)]^{2+} + CNR$$

$$[Mn(CO)_5I] + 3\,NO \longrightarrow [Mn(CO)(NO)_3] + 4\,CO + \tfrac{1}{2}\,I_2$$
$$MoCl_5 + 5\,NO \longrightarrow \tfrac{1}{x}\,[MoCl_2(NO)_2]_x + 3\,NOCl$$
$$[Fe(H_2O)_6]^{2+} + NO \longrightarrow [Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+} + H_2O$$

Letztere Reaktion, die Bildung von braunem $[Fe(H_2O)_5(NO)]^{2+}$, wird zum qualitativen Nachweis von NO_2^- und NO_3^- genutzt (vgl. S. 1957). Genannt sei in diesem Zusammenhang auch die Bildung des roten bzw. schwarzen Roussin'schen Salzes $[Fe_2S_2(NO)_4]^{2-}$ bzw. $[Fe_4S_3(NO)_7]^-$ durch Einleiten von NO in eine Suspension von FeS in einer verdünnten Natriumsulfidlösung (S. 1961), sowie die Möglichkeit der Substitution π-gebundener organischer Gruppen durch NO (z. B. Bildung von $[CpV(NO)_2]_2$ aus Cp_2V und NO).

Einwirkung von NO^+. Des Weiteren werden Nitrosylkomplexe häufig aus NO^+ und geeigneten Edukten synthetisiert, wobei man NO^+ in Form von Salzen $[NO]^+X^-$ oder potentiellen NO^+-Lieferanten NOX wie Salpetriger Säure NO(OH) und ihren Derivaten (Halogeniden NOCl, Estern NOOR, Amiden $NONR_2$ usw.) einsetzt, z. B.:

$$[Co(CO)_4]^- + NO^+ \longrightarrow [Co(CO)_3(NO)] + CO$$
$$[Rh(NO)(PR_3)_3] + NO^+ \longrightarrow [Rh(NO)_2(PR_3)_2]^+ + PR_3$$

$$[FeH_2(CO)_4] + 2\,HNO_2 \xrightarrow{-\,2\,H_2O} [Fe(CO)_2(NO)_2] + 2\,CO$$
$$[PtCl_4]^{2-} + NOCl \longrightarrow [PtCl_5(NO)]^{2-}$$

Es lassen sich sogar Nitrosylkomplexe als NO^+-Überträger nutzen. So bildet sich etwa durch Einwirkung von $[CoBr(NO)_2]_2$ auf $[CpV(CO)_4]$ die Verbindung $[CpV(CO)(NO)_2]$.

Einwirkung von NO^-. Schließlich können Nitrosylkomplexe durch Einwirkung von NO^- auf geeignete Reaktionspartner hergestellt werden, wobei man NO^- durch Reduktion von HNO_2 bzw. Oxidation von NH_2OH gewinnt. So sind z. B. NO-Komplexe in einfacher Weise durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanokomplexe in alkalischer Lösung darstellbar, wobei eine der eintretenden NO-Menge äquivalente Menge Ammoniak entbunden wird:

$$[Ni(CN)_4]^{2-} \xrightarrow[-\,NH_3,\,-\,2\,H_2O,\,-\,CN^-]{+\,2\,NH_2OH,\,+\,OH^-} [Ni(CN)_3(NO)]^{2-};$$

$$[Cr(CN)_6]^{3-} \xrightarrow[-\,NH_3,\,-\,2\,H_2O,\,-\,CN^-]{+\,2\,NH_2OH,\,+\,OH^-} [Cr(CN)_5NO]^{3-}.$$

Hierbei wirkt NH_2OH im Sinne von $2\,NH_2OH \longrightarrow NH_3 + H_3O^+ + NO^-$ in Anwesenheit von Base als NO^--Quelle. Die Bildung der violetten Verbindung $[Ni(CN)_3(NO)]^{2-}$ dient als qualitativer Nachweis für intermediär gebildetes NO^-.

Umwandlung von komplexgebundenem NO_2^- und NO_3^-. In einigen Fällen lassen sich Nitritokomplexe durch Säure unter Erhalt der Oxidationsstufe des Stickstoffs, in anderen Fällen Nitratokomplexe z. B. durch Kohlenoxid unter Erniedrigung der Oxidationsstufe des Stickstoffs in Nitrosylkomplexe umwandeln, z. B.:

$$[Fe(CN)_5(NO_2)]^{4-} \xrightarrow[-H_2O]{+\,2\,H^+} [Fe(CN)_5(NO)]^{2-};$$

$$[Ni(NO_3)_2(PR_3)_2] \xrightarrow[-\,2\,CO_2]{+\,2\,CO} [Ni(NO_3)(NO)(PR_3)_2].$$

Eigenschaften

Wegen der im Vergleich mit der koordinativen Bindung des Kohlenstoffmonoxids größeren Festigkeit der koordinativen Bindung des Stickstoffmonoxids nimmt es nicht wunder, dass bei Substitutionen von Liganden etwa in Nitrosylcarbonyl-Komplexen gegen PR_3, NR_3, CNR usw. stets das CO, nicht das aber NO ersetzt wird. Der L/CO-Austausch erfolgt hierbei rascher als in vergleichbaren reinen Carbonylkomplexen und zudem auf assoziativem Wege, weil der NO-Ligand als »Elektronenpaarspeicher« wirkt (s. oben), sodass der assoziativ-aktivierte CO-Austausch unter zwischenzeitlicher Erhöhung der Oxidationsstufe des Substitutionszentrums ablaufen kann.

Auch die Redoxreaktionen der Nitrosylkomplexe unterscheiden sich vielfach von denen der Carbonylkomplexe (S. 2128, 2126). So führt Sauerstoff viele NO-Komplexe in Anwesenheit von Basen oder bei Bestrahlung unter »Oxidation« in Nitro- oder Nitrato-Komplexe über, z. B.:

$$[Ir(NO)_2(PR_3)_2]^+ \xrightarrow{+\,O_2} [Ir(NO_3)(NO)(PR_3)_2]^+;$$

$$Pt(NO)(NO_3)(PR_3)_2 \xrightarrow{+\,O_2} [Pt(NO_3)_2(PR_3)_2],$$

während die CO-Komplexe unter entsprechenden Bedingungen hinsichtlich einer Überführung der CO- in CO_2- und CO_3^{2-}-Liganden vergleichsweise stabil sind. Die Oxidationsreaktionen beruhen wohl darauf, dass komplexgebundenes NO^+ im Zuge der Addition von Basen am Komplexzentrum M bzw. nach Bestrahlung des Komplexes »M–N≡O« in komplexgebundenes NO^- übergeht (Oxidation des Zentrums bzw. Reduktion von N um jeweils 2 Einheiten, s. oben). Koordiniertes NO^- addiert dann O_2 unter Bildung von komplexgebundenem Peroxonitrit, das sich in komplexgebundenes Nitrat oder – nach Addition eines Eduktmoleküls – in komplexgebundenes Nitrit verwandelt (vgl. Abb. 32.55).

Komplexgebundenes NO lässt sich andererseits durch »Reduktion« auch in komplexgebundenes NH_2OH oder NH_3 umwandeln. Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Überführbarkeit der Nitrosyl- in Nitrido-Komplexe durch Abspaltung des Nitrosylsauerstoffs mit Kohlenstoffmonoxid. So ergeben etwa $[M(CO)_3(NO)]^-$ (M = Fe, Mn) in Anwesenheit von $M_3(CO)_{12}$

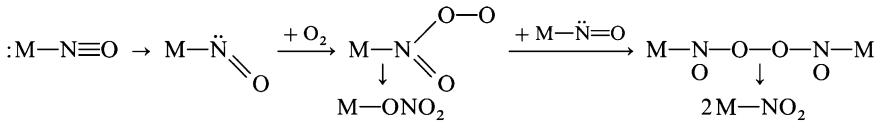


Abb. 32.55

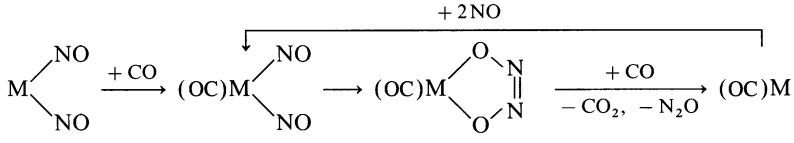


Abb. 32.56

die Komplexe $[M_4N(CO)_{12}]^-$. Erwähnenswert ist weiterhin die katalytische Aktivität einiger Nitrosylkomplexe wie $[M(NO)_2(PPh_3)_2]^+$ (M = Rh, Ir) hinsichtlich der Reaktion:

$$2\,NO + CO \xrightarrow{(Kat.)} N_2O + CO_2 + \text{Energie}.$$

Offensichtlich verwandelt sich hier der Komplex $[M(NO)_2(PR_3)_2]^+$ nach CO-Addition intermediär in den Komplex $[M(CO)(N_2O_2)(PR_3)_2]^+$ (vgl. Abb. 27.5), der mit CO unter Bildung von N_2O, CO_2 und $[M(CO)(PR_3)_2]$ abreagiert (vgl. Abb. 32.56).

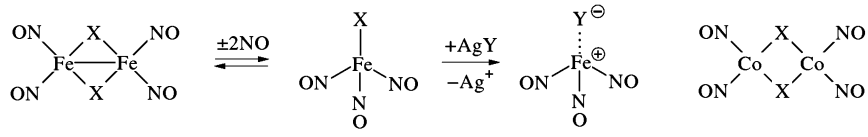
Schließlich gehen Nitrosylkomplexe Säure-Base-Reaktionen ein. So addieren sich vielfach »Nucleophile« wie Hydroxid oder Sulfid an den Nitrosylstickstoff, z. B. an den des Eisennitrosylprussiats, unter Bildung eines Nitro- oder Thionitro-Komplexes:

$$[Fe(CN)_5(NO_2)]^{4-} \xleftarrow[-H_2O]{+\,2\,OH^-} [Fe(CN)_5(NO)]^{2-} \xrightarrow[-H_2S]{+\,2\,SH^-} [Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}.$$

Die Bildung von violettem $[Fe(CN)_5(NOS)]^{4-}$ dient etwa zum qualitativen Nachweis von Sulfid. Die Addition von »Elektrophilen« kann ebenfalls am Nitrosylstickstoff erfolgen, z. B.:

$$[OsCl(CO)(NO)(PR_3)_2] \xrightarrow{+\,HCl} [OsCl_2(CO)(HNO)(PR_3)_2].$$

Während Metallcarbonylhalogenide $M(CO)_mX_p$ in einfacher Weise durch Halogenierung von Metallcarbonylen gewinnbar sind, verbietet sich eine entsprechende Darstellungsweise für Metallnitrosylhalogenide $M(NO)_mX_p$wegen der Unzugänglichkeit von homoleptischen Metallnitrosylen. Man stellt letztere Verbindungen daher u. a. durch Verdrängung von CO durch NO aus Metallcarbonylhalogeniden oder durch Addition von NO an Metallhalogenide – gegebenenfalls bei gleichzeitiger Reduktion von MX_p durch zugesetztes M – oder durch Halogenierung von Metallnitrosylcarbonylen dar (z. B. $Fe(CO)_4I_2 + 2\,NO \longrightarrow 4\,CO + Fe(NO)_2I + \frac{1}{2}\,I_2$; $FeX_2 + Fe + 4\,NO \longrightarrow 2\,Fe(NO)_2X$; $2\,Fe(CO)_2(NO)_2 + I_2 \longrightarrow 2\,Fe(NO)_2I + 4\,CO$; $CoX_2 + Co + 4\,NO \longrightarrow 2\,Co(NO)_2X$). Unter den gewonnenen Metallnitrosylhalogeniden sind diamagnetisches $Co(NO)_2X$ und $Fe(NO)_2X$ (X = Cl, Br, I) im Sinne von Abb. 32.57h und l dimer ($Fe(NO)_2X_2$-Tetraeder mit gemeinsamer X_2-Kante) und erreichen hierdurch Edelgaskonfiguration $9(Co) + 2 \times 3(NO) + 1(X) + 2(\text{Brückenbindung}) = 18$ Elektronen; um 1 Elektron ärmeres Fe bildet zusätzlich eine FeFe-Bindung aus (die MNO-Gruppen sind nicht linear). $[Fe(NO)_2X]_2$ bildet in reversibler Reaktion mit NO das edelgaskonfigurierte Nitrosylhalogenid $Fe(NO)_3X$ (Abb. 32.57i) (tetraedrisch, nichtlineare FeNO-Gruppen), welches sich durch Substitution von X^- durch schwach koordinierende Anionen Y^- in das Kation $Fe(NO)_3^+ \cdot\cdot Y^-$ (Abb. 32.57k) (pyramidal) verwandeln lässt (vgl. die Bildung von $Mn(CO)_5^+$ aus $Mn(CO)_5X$, S. 2144). Als weiteres Beispiel eines Nitrosylhalogenids sei Ni(NO)X genannt, das offensichtlich tetramer gebaut ist. Bezüglich der Insertion von NO-Gruppen in Metall-Kohlenstoffverbindungen vgl. S. 2164.



(h) $[Fe_2(NO)_4X_2]$ (i) $[Fe(NO)_3X]$ (k) „$Fe(NO)_3^+$“ (l) $[Co_2(NO)_4X_2]$

Abb. 32.57

3 Einige Klassen organischer Übergangsmetallverbindungen

Zu den metallorganischen Verbindungen rechnet man alle Moleküle mit Metall-Kohlenstoff-Bindungen, also auch solche, die wie die Metallcarbonyle $M(CO)_n$ (S. 2108) oder die Cyanokomplexe $M(CN)_n^{m-}$ (S. 2084) metallkoordinierte anorganische Liganden (CO, CN^-) enthalten. Diese große Variationsbreite der kohlenstoffhaltigen Liganden, verbunden mit der Möglichkeit der Metallzentren zur Ausbildung unterschiedlicher Ligandenkoordinationen, zum Wechsel ihrer Oxidationsstufen und Koordinationszahlen sowie zur Bildung von Clustern begründet die faszinierende Vielfalt der Organoübergangsmetallchemie.

Man teilt die aus Lewis-sauren Zentren L_mM (L = Ligand ohne C-Ligator) und Lewis-basischen Liganden R (= Ligand mit C-Ligator) zusammengesetzten metallorganischen Verbindungen L_mMR_n zweckmäßig hinsichtlich des vom Liganden R für eine Koordinationsbindung bereitgestellten Elektronenpaars ein und unterscheidet – je nachdem es sich hierbei um ein freies n-, ein gebundenes σ- oder ein gebundenes π-Elektronenpaar handelt – zwischen n-, σ- und π-Komplexen (früher – vor der Entdeckung »echter« σ-Komplexe – bezeichnete man n-Komplexe auch als σ-Komplexe) (s. Abb. 32.58).

L_mMR_n	n-Komplexe			σ-Komplexe		π-Komplexe		
R z.B.	$\geqslant C:^{1-}$	$\rangle \ddot{C}^{2-}$	$-\ddot{C}:^{3-}$	$\geqslant C-H$	$\geqslant C-C\leqslant$	$\rangle C=C\langle$	$-C\equiv C-$	Aromaten

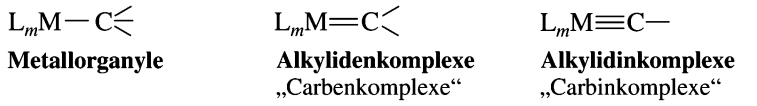
Abb. 32.58

Die aufgeführten Liganden R können mit einem einzigen Komplexzentrum oder mit mehreren Zentren gleichzeitig verknüpft sein. Auch bilden die R-Liganden über die erwähnte σ-Bindungsbeziehung hinaus vielfach zusätzliche π-Wechselbeziehungen aus (π-Hinbindungen im Falle der Alkyliden- und Alkylidin-Anionen $\rangle C^{2-}$ und $-C^{3-}$, π-Rückbindungen im Falle der Alkene, Alkine, Aromaten; Bindungsbeziehung jeweils vom Liganden aus gesehen). Wie bereits an früherer Stelle (S. 1557) angedeutet wurde, beschreibt man die n-Komplexe mit Alkyliden- und Alkylidin-Anionen vielfach auch als n-Komplexe mit neutralen Carben- und Carbin-Liganden $\rangle C:$ und $-C\vdots$, wobei man dann π-Rückbindungen vom Metall zum Liganden berücksichtigen muss.

Nachfolgend sei zunächst auf metallorganische n-Komplexe, dann auf metallorganische σ- und π-Komplexe (S. 2112, 2174) und schließlich auf katalytische Prozesse mit Metllorganylen (S. 2216) eingegangen.

3.1 Organische n-Komplexe der Übergangsmetalle

Ersetzt man in Methan CH_4 bzw. dessen Derivaten ein, zwei bzw. drei H-Atome durch ein einziges Fragment ML_m, so gelangt man zu den Metallorganylen, den Alkylidenkomplexen (Carbenkomplexen) bzw. den Alkylidinkomplexen (Carbinkomplexen), s. Abb. 32.59.

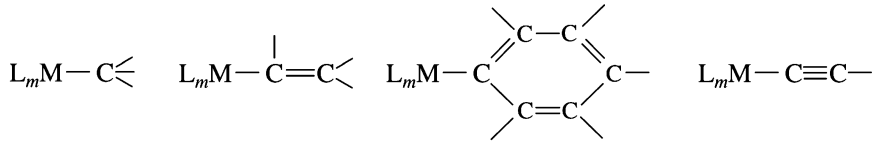


Metallorganyle **Alkylidenkomplexe** „Carbenkomplexe“ **Alkylidinkomplexe** „Carbinkomplexe“

Abb. 32.59

3.1.1 Metallorganyle

Überblick. Je nach der Art des organischen Restes R (Alkyl mit sp^3-, Alkenyl bzw. Aryl mit sp^2- oder Alkinyl mit sp-hybridisiertem metallgebundenem C-Atom) unterscheidet man wie in Abb. 32.60 dargestellt. Hierbei können an ein Kohlenstoffatom einer Organylgruppe mehrere Komplexfragmente zugleich gebunden sein: $(L_mM)_2C$, $(L_mM)_3C^-$, $(L_mM)_4C$ (vgl. hierzu die Abb. 32.61b und c, unten). Zudem kann natürlich ein Metallatom mit mehreren Organylgruppen verknüpft sein, ähnlich wie es auch mehrere CN^--, CNR-, CO-Liganden koordiniert (vgl. vorstehende Unterkapitel). Metallalkinyle des letzteren Typus (z. B. $M(C_2H)_n^{m-}$, $M(C_2R)_n^{m-}$ weisen hierbei, da der Ligand $C{\equiv}CH^-$ (»Acetylid«) mit dem Liganden CN^- isoelektronisch (hydridisoster) ist, vielfach sogar vergleichbare Eigenschaften (Stöchiometrien, Farben, magnetische Eigenschaften) wie Cyanokomplexe $M(CN)_n^{m-}$ auf.



Metallalkyle **Metallalkenyle** **Metallaryle** **Metallalkinyle**

Abb. 32.60

Von den Übergangsmetallen existieren eine Reihe homoleptischer Metallorganyle MR_n (n maximal sechs: MR_6 mit M = Mo, W, Re), darüber hinaus Addukte MR_nL_m mit Neutralliganden L z. B. CO, NR_3, PR_3, OR_2, SR_2 oder anionischen Liganden $L = R^-$ (Tab. 32.21). Den in letzteren Fällen resultierenden Anionen $[MR_{n+m}]^{m-}$ (Organylmetallate) stehen nur wenige Kationen $[MR_{n-m}]^{m+}$ gegenüber, die zudem immer durch Donoren stabilisiert vorliegen (z. B. $MnR_2L_2^+$, $AuMe_2L^+$, $HgMeL^+$). Schließlich kennt man eine große Anzahl heteroleptischer Metallorganyle $R_{n-m}MX_m$ (X z. B. H, Hal, CN, OR, NR_2), welche sowohl als neutrale als auch geladene Spezies existieren und zudem donorfrei oder donorhaltig sein können (für Einzelheiten vgl. das bei den betreffenden Metallen – »Organische Verbindungen von M« – Besprochene).

Wegen der leicht erfolgenden β-Eliminierung (z. B. $L_mM{-}CH_2{-}CH_3 \longrightarrow L_mMH + CH_2CH_2$) stellt man mit Vorteil Metallalkyle MR_n mit β-wasserstofffreien Alkylgruppen R wie CH_3, $CH_{3-p}tBu_p$, $CH_{3-p}(SiMe_3)_p$, $CH_{3-p}Ph_p$ ($p = 1,2,3$) oder Kohlenstoffkäfigverbindungen mit tertiären C-Atomen wie 1-Norbornyl oder 1-Adamantyl dar. Entsprechende Vorsichtsmaßnahmen sind im Falle der Synthese von Metallalkylenen, -arylen und -alkinylen nicht notwendig.

Struktur- und Bindungsverhältnisse. Unter den monomeren Metallorganylen MR_n haben die Diorganyle MR_2 digonalen Bau (M z. B. Mn, Zn, Cd, Hg), die Triorganyle MR_3 pyramidalen Bau bzw. – bei Vorliegen raumerfüllender Reste R – trigonal-planaren Bau (M z. B. Sc, Y, La, Ti, V, Cr), die Tetraorganyle MR_4 tetraedrischen Bau (M z. B. Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mn, Fe, Co), die Pentamethyle MMe_5 quadratisch-planaren Bau (M z. B. Nb, Ta, Mo, W) und die Hexamethyle MMe_6 trigonal-prismatischen Bau (M = Re) bzw. C_{3v}-verzerrt-trigonal-prismatischen Bau (M = Mo, W; drei längere MC-Bindungen mit kleineren CMC-Winkeln und drei kürzere MC-Bindungen mit größeren CMC-Winkeln, vgl. S. 400). Die monomeren Addukte MR_nL_m und $[MR_{n+m}]^{m-}$ sind wie folgt strukturiert: für $n + m = 2$ digonal (z. B. MRL, MMe_2^- mit M = Cu, Ag, Au);

Tab. 32.21 Einige Übergangsmetallmethyle MR_n mit R = CH_3 (Me), CH_2SiMe_3(R′), $CH(SiMe_3)_2$(R″), ferner Metallate $[MR_{n+m}]^{m-}$ sowie Addukte MR_nL_m (MMe_n durch Fettdruck hervorgehoben; M bezieht sich auf alle, M′ auf die beiden schweren Gruppenmetalle; Ox. = Oxidationsstufe von M)[a]

Ox.	Sc, Y, La	Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au	Zn, Cd, Hg
+ I, + II	–	$(TiR'_2)_x$[b]	$(VR'_2)_x$	$(CrR'_2)_x$	**$MnMe_2$**[c]	**$FeMe_2$**[a]	–	[a]	**$(MMe)_x$**[c]	**MMe_2**
+ III	MR'_3[b]	TiR''_3	VR''_3[b]	MR_3[d]	**$(ReMe_3)_3$**	$(RuR'_3)_2$	[a]	–	**$(AuMe_3)_2$**[c]	–
+ IV	–	**MMe_4**[c]	VR'_4	CrR'_4[a]	MnR'_4	[a]	[a]	–	–	–
+ V, + VI	–	–	**$M'Me_5$**	**$M'Me_{5/6}$**	**$ReMe_6$**	–	–	–	–	–
+ I, + II	–	–	[a]	MMe_4^{2-}[e,f]	$MnMe_4^{2-}$[e]	$FeMe_4^{2-}$[e]	$CoMe_4^{2-}$[e]	MMe_4^{2-}	MMe_2^-	MMe_4^{2-}[g]
+ III	YMe_6^{3-}[a]	[h]	–	$CrMe_6^{3-}$[e]	MMe_4^-[f]	–	–	[a]	$AuMe_4^-$[i]	–
+ IV	–	MMe_6^{2-}[h]	–	–	$MnMe_6^{2-}$	–	$RhMe_6^{2-}$	$PtMe_6^{2-}$	–	–
+ V, + VI	–	–	MMe_6^-	$M'Me_7^-$[j]	$ReMe_8^{2-}$	–	–	–	–	–
+ I	–	–	–	–	$MMeL_5$	–	$MMeL_3$[k]	$(PdMeL_2)_2$	MMeL	–
+ II	–	$TiMe_2L_4$	VMe_2L_4	$CrMe_2L_4$	$MnMe_2L_4$	MMe_2L_4[l]	$CoMe_2L_3$	MMe_2L_2	–	$MMe_2L_{1/2}$[g]
+ III	M'_3L_2	–	VR'_3L	$CrMe_3L_3$	$ReMe_3L_2$	–	MMe_3L_3	–	$AuMe_3L$	–
+ IV, + V	–	$TiMe_4L$	$M'Me_5L_2$	–	–	–	–	$PtMe_4L_2$	–	–

a Die Thermostabilität von MR_n wächst mit der Raumerfüllung von R (Aryle sind häufig vorteilhafter als räumlich vergleichbare Alkyle); auch führt eine Adduktbildung mit neutralen und anionischen Liganden L z. B. CO, NR_3, PR_3, OR_2, SR_2, R^- zur Stabilisierung von MR_n. Demgemäß existieren im Falle der aufgeführten Me-Derivate jeweils auch R′- sowie R″-Derivate und im Falle fehlender Me-, R′-, R″-Derivate häufig solche mit anderen Resten R, z. B. $LaPh_4^-$, VPh_6^{4-}, Mo(o-Tol)$_4$, W(o-Tol)$_4$, FeR_4^N, $RuCy_4$, $OsCy_4$, RuR_4^N, OsR_4^N, $RhMes_3$, CoR_4^N (auch CrR_4^N, MnR_4^N), $NiMes_2$, $Pt(C_6Cl_5)_4^-$ (R^N = 1-Norbornyl C_7H_{11}, Cy = Cyclohexyl C_6H_{11}).

b u. a. auch $ScPh_3$, $(YMe_3)_x$, YPh_3, $TiPh_2$, $Ti(CH_2Ph)$, $V(CH_2tBu)_2$, $CrPh_4^-$, $CrPh_5^{2-}$, $CrPh_6^{3-}$, $(CrPh_3)_2^{2-}$, $CrPh_4^-$, $FeMes_3^-$, $FePh_6^{4-}$.

c Vergleichsweise thermolabil. Isolierbar sind etwa $TiPh_4$, $(MnR'_2)_x$, $[Mn(CH_2tBu)_2]_4$, $(FeR'_2)_x$, $FeMes_2$, $MnMes_3$, $(CuMes)_5$, $(AgMes)_6$, $(AuMes)_5$; instabiles ReR'_2 lässt sich durch N_2-Koordination stabilisieren.

d Z. B. CrR''_3, $(MoR'_3)_2$, $(WR'_3)_2$, monomeres $MoMes_3$.

e Auch $MnMe_3^-$, $FeMe_3^-$, $CoMe_3^-$, $MnMes_3^-$, $FePh_6^{4-}$.

f Dimer im Falle von $CrMe_4^{2-}$, $MoMe_4^{2-}$, WMe_4^{2-}, $TcMe_4^-$, $ReMe_4^-$; man kennt auch $MnMe_5^{2-}$.

g Keine Hg-Verbindungen.

h Man kennt $Ti(C_6F_5)_5^{2-}$, $TiMe_6^{2-}$ unbekannt; dafür existieren $TiMe_5^-$, $Ti_2Me_9^-$.

i Man kennt $Ag(CF_3)_4^-$.

j Die Existenz von WMe_8^{2-} ist unsicher.

k Im Falle M = Co: $CoMeL_4$.

l Auch FeR'_2L_2.

für $n+m=3$ trigonal-planar (z. B. MR_2L mit M = Zn, Cd); für $n+m=4$ tetraedrisch (z. B. VR_3L, MMe_4^{2-} mit M = Mn, Fe (?), Co, Ni, Zn, Cd) bzw. quadratisch-planar (z. B: $MnMe_4^-$, MMe_4^{2-}/MMe_2L_2 mit M = Pd, Pt; $AuMe_4^-/AuMe_3L$); für $n+m=5$ trigonal-bipyramidal (z. B. MR_3L_2 mit M = Sc, Y, La; $TiMe_5^-/TiMe_4L$; ReR_3L_2, CoR_2L_3) bzw. quadratisch-pyramidal (z. B. $TiMe_5^-$, $MnMe_5^{2-}$), für $n+m=6$ oktaedrisch (z. B. YMe_6^{3-}; MMe_6^{2-} mit M = Mn, Rh, Pt; MR_4L_2 mit M = Ti, Pt; MR_2L_4 mit M = Ti, V, Cr, Mn, Ru, Os; MR_3L_3 mit M = Cr, Co, Rh, Ir) bzw. trigonal-prismatisch (z. B. $ZrMe_6^{2-}$, $HfMe_6^{2-}$, VMe_6^-, $NbMe_6^{2-}$, $TaMe_6^-$, $TaPh_6^-$); für $n+m=7$ überkappt-oktaedrisch ($NbMe_7^{2-}$, $TaMe_7^{2-}$); für $m+n=8$ quadratisch-antiprismatisch (WMe_8^{2-}, $ReMe_8^{2-}$).

Die quadratisch-pyramidale Konfiguration von $NbMe_5$ sowie $TaMe_5$ und C_{3v} verzerrt-trigonal-prismatische Konfiguration von $MoMe_6$ und WMe_6, also von Komplexen mit d^0-Zentralmetallen, ist – nach ab initio Berechnungen – begünstigt, wenn starke, nicht allzu polare Bindungen von M zu wenig sperrigen Liganden ohne π-Donortendenz ausgebildet werden (vgl. hierzu VSEPR-Modell, S. 343). Demgemäß ist auch $ZrMe_6^{2-}$ trigonal-prismatisch, während WX_6 (X = NMe_2, OMe, F) mit recht polaren MX-Bindungen oktaedrischen Bau zeigt. Dass $SbMe_5$ sowie $BiMe_5$ anders als $NbMe_5$ sowie $TaMe_5$ trigonal-bipyramidal und $TeMe_6$ anders als WMe_6 oktaedrisch konfiguriert sind, geht darauf zurück, dass die d-Atomorbitale von Sb, Bi und Te nicht an der Hybridisierung des Zentralelements mitwirken (vgl. S. 398), die von Nb, Ta und W aber schon (begünstigte Bildung von verzerrt oder unverzerrt trigonal-prismatisch bzw. quadratisch-pyramidal orientierten sd^4- bzw. sd^5-Hybridorbitalen). Komplexe ML_7 mit d^0-Übergangsmetallen weisen sowohl bei weniger elektronegativen Liganden wie Me (z. B. $NbMe_7^{2-}$, $TaMe_7^{2-}$), als auch bei stärker elektronegativen Liganden wie F^- (z. B. MoF_7^-, WF_7^-) – anders als entsprechende pentagonal-bipyramidal gebaute Hauptgruppenelementkomplexe (z. B. TeF_7^-, IF_7) – überkappt-oktaedrische Konfiguration auf.

Die Zusammenlagerung von Nebengruppenmetallorganylen zu di-, tri-, tetra-, ... polymeren Komplexen kann sowohl über Metall-Organyl-Metall-Dreizentrenbindungen (Abb. 32.61a) erfolgen (nicht zu verwechseln mit den Verknüpfungen (Abb. 32.61b oder c) wie sie in $[Fe_2(CO)_8(\mu_2\text{-}CR_2)]$ oder $[Co_3(CO)_9(\mu_3\text{-}CR)]$ vorliegen) als auch über Metall-Metall-Zweizentrenbindungen (Abb. 32.61d, e). Beispiele für den Strukturtyp (Abb. 32.61a) bieten die »Kupfer(I)«- sowie »Mangan(II)-organyle«. So enthält $[CuCH_2SiMe_3]_4$ einen achtgliederigen Ring $(-CuC-)_8$ mit gewinkelten CuCCu- und linearen CCuC-Baueinheiten (vgl. S. 1708 sowie auch Ag(I)- und Au(I)-organyle), während die Mn-Atome in $[Mn(CH_2CMe_2Ph)_2]_2$ und $[Mn(CH_2CMe_3)_2]_x$– anders als die Cu-Atome mit je einer Organylbrücke zwischen Cu-Atompaaren – jeweils über zwei Organylbrücken miteinander verbunden sind und damit in ersterem Falle trigonal-planar, im letzteren tetraedrisch koordiniert vorliegen (vgl. Abb. 32.61h sowie S. 1913). Erwähnt sei auch das Metallat $Ti_2Me_9^-$, das im Sinne der Formulierung $Me_4Ti(\mu\text{-}CH_3)TiMe_4$ zwei über eine planare CH_3-Gruppe verbrückte $TiMe_4$-Gruppen aufweist (trigonal-bipyramidale Koordination von Ti). Die Strukturtypen (Abb. 32.61d, e und f) wurden in anderem Zusammenhang bereits eingehend besprochen. Als Beispiele für Abb. 32.61d seien $M_2(CH_2SiMe_3)_6$ (M = Mo, W, Ru), für Abb. 32.61e $M_2Me_8^{4-}$ (M = Cr, Mo, W) sowie $Re_2Me_8^{2-}$ und für Abb. 32.61f Re_3Me_9 (enthält neben ReRe-Bindungen zusätzlich ReMeRe-Brücken) genannt.

Die Metall-Kohlenstoff-Bindungsabstände entsprechen in allen Metallorganylen näherungsweise Einfachbindungen. Dies gilt nicht nur für die Metallalkyle, sondern auch für die Metallalkenyle, -aryle und -alkinyle, in welchen sich aufgrund vorhandener π^*-MOs der Organylreste im Prinzip π-Rückbindungen ausbilden könnten. Tatsächlich kommt aber letzteren nur geringe Bedeutung zu, sodass Metallalkenyle, -aryle und -alkinyle weder verkürzte MC-, noch verlängerte CC-Bindungen aufweisen. Auch wirken die komplexgebundenen ähnlich wie die metallfreien Organylreste als gute π-Liganden. Genannt seien etwa die Kupferalkinyle CuC≡CR, die einen polymeren Bau mit π-Alkin-Kupfer-Brücken aufweisen (vgl. Abb. 32.61i sowie auch Goldalkinyle, S. 1742).

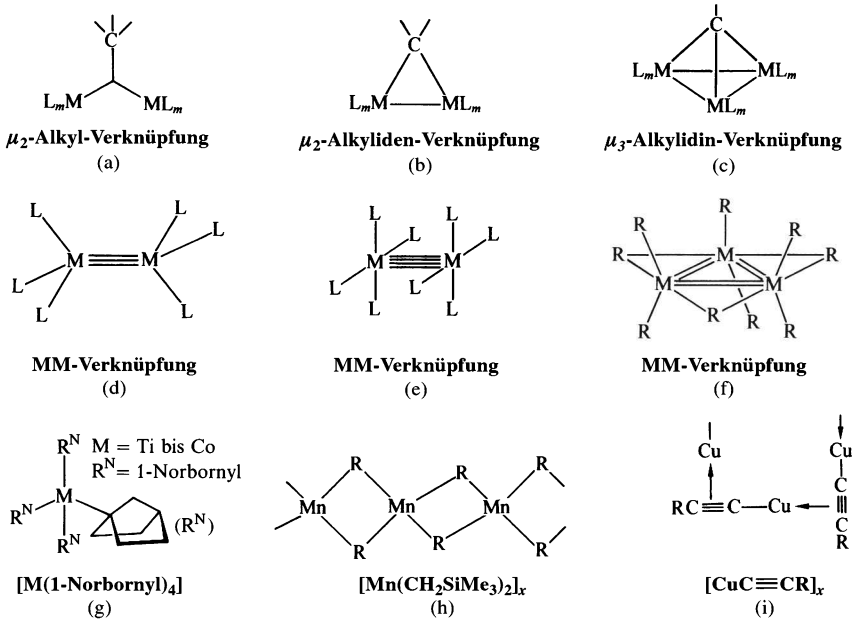


Abb. 32.61

Darstellung. Die Organyle der Nebengruppenelemente werden wie die der Hauptgruppenelemente bevorzugt durch Metathese aus (gegebenenfalls ligandenkoordinierten) Übergangsmetallhalogeniden, -acetaten, -alkoxiden MX_n und Metallorganylen wie LiR, RMgBr, AlR_3, ZnR_2 in organischen Medien (Ethern, Kohlenwasserstoffen) gewonnen, z. B. (Me = Methyl CH_3; Ph = Phenyl C_6H_5; Vi = Vinyl $CH{=}CH_2$; C_2R = Alkinyl $C{\equiv}CR$; $Li_2(CH_2)_4 = LiCH_2CH_2CH_2CH_2Li$; $Pt(CH_2)_4$ = Baueinheit mit fünfgliederigem PtC_4-Ring).

$WCl_6 + 6\,LiMe \longrightarrow WMe_6 + 6\,LiCl$ | $NbCl_5 + ZnMe_2 \longrightarrow [Me_2NbCl_3] + ZnCl_2$
$TiCl_4 + 4\,LiPh \longrightarrow TiPh_4 + 4\,LiCl$ | $[PtCl_2(PR_3)_2] + 2\,LiR \longrightarrow [PtR_2(PR_3)_2] + 2\,LiCl$
$ZnCl_2 + 2\,LiVi \longrightarrow ZnVi_2 + 2\,LiCl$ | $[PtCl_2(PR_3)_2] + Li_2(CH_2)_4 \longrightarrow [Pt(CH_2)_4(PR_3)_2] + 2\,LiCl$
$CuCl + KC_2R \longrightarrow CuC_2R + KCl$ | $2\,CuI + K_2C_2 \longrightarrow Cu_2C_2 + 2\,KI$

Wegen der vergleichsweise hohen Basizität des Acetylid-Ions $C{\equiv}CR^-$ lassen sich Alkinylkomplexe $M(C_2R)_n^{m-}$ anders als Cyanokomplexe $M(CN)_n^{m-}$ nur durch Zugabe des Liganden zu einer Lösung des betreffenden (komplexierten) Metallions in flüssigem Ammoniak herstellen (in Wasser erfolgt Hydrolyse gemäß $C_2R^- + H_2O \longrightarrow HC_2R + OH^-$), z. B. $Cr(CN)_6^{3-} + 6\,C_2H^- \longrightarrow Cr(C_2H)_6^{3-} + 6\,CN^-$.

Die Darstellung von Übergangsmetallorganylen kann in einigen Fällen – falls komplexierte Übergangsmetallanionen existieren – auch umgekehrt durch Reaktion dieser Anionen mit Organyl- oder Arylhalogeniden erfolgen, zum Beispiel $NaMn(CO)_5 + MeI \longrightarrow MeMn(CO)_5 + NaI$; $NaMn(CO)_5 + MeCOCl \longrightarrow MeCOMn(CO)_5 + NaCl \longrightarrow MeMn(CO)_5 + CO + NaCl$. Letzteres Verfahren wird mit Vorteil zur Synthese von Metallperfluororganylen genutzt.

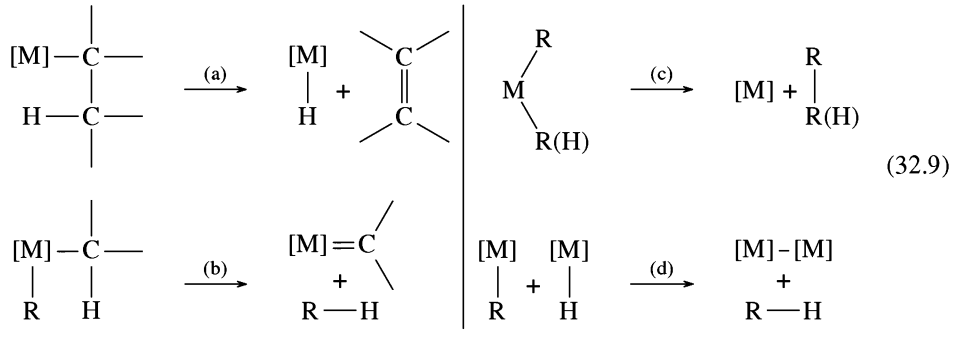
Weitere Zugänge zu Übergangsmetallorganylen sind u. a. die Hydrometallierung ($L_mM{-}H + \diagup C{=}C\diagdown \longrightarrow L_mM{-}\diagup C{=}CH\diagdown$) und die oxidative Addition ($L_mM + RX \longrightarrow L_mMXR$).

$[(R_3P)_2PtClH] + CH_2{=}CH_2 \longrightarrow [(R_3P)_2PtCl{-}CH_2{-}CH_3]$ | $Zn + MeCl \longrightarrow [MeZnCl]$
$[(R_3P)_2IrBr(CO)] + MeBr \longrightarrow [(R_3P)_2IrBr_2Me(CO)]$ | $Fe(CO)_5 + CF_3I \longrightarrow [CF_3FeI(CO)_4] + CO.$

Weniger bedeutungsvoll für die Übergangsmetallorganyl-Gewinnung ist die Direktsynthese ($2\,M + n\,RX \longrightarrow R_xMX_y + R_yMX_x$ mit $x + y = n$).

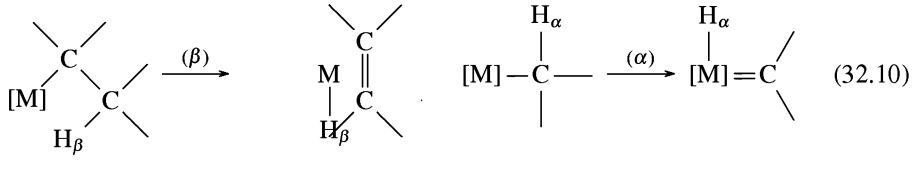
Eigenschaften. Die Übergangsmetallorganyle zeichnen sich vielfach durch charakteristische Farben (z. B. gelbes $TiMe_4$, dunkelrotes WMe_6, grünes $ReMe_6$, orangegelbes $CoMe_4^{2-}$), durch Hydrolysestabilität sowie Luftempfindlichkeit aus. Ihre thermische Stabilität ist teils sehr klein (z. B. zerfällt AuMe bereits bei sehr tiefen Temperaturen, $TiMe_4$ langsam bereits ab −70 °C, AgMe bei −50 °C, $(AuMe_3)_2$ bei −40 °C, CuMe bei −15 °C), teils vergleichsweise groß (z. B. $ZnMe_2$; vgl. hierzu auch Tab. 32.21, Anm. a). Die Bindungen zwischen Kohlenstoff und den Nebengruppenelementen sind hierbei nicht – wie man früher annahm – deutlich schwächer als die zwischen Kohlenstoff und den Hauptgruppenelementen, sondern von vergleichbarer Stärke (Bindungsenergiebereich: 120 – 350 kJ mol^{-1})[20]. Die Zersetzlichkeit vieler Übergangsmetallorganyle hat demzufolge weniger thermodynamische als vielmehr kinetische Ursachen[20].

Der letztendlich zu den Übergangsmetallen selbst oder zu C- und H-haltigen, wenig flüchtigen Übergangsmetallverbindungen führende thermische Zerfall von MR_n bzw. L_mMR_n beruht auf Eliminierungen. Besonders leicht erfolgt hierbei eine β-Eliminierung von [M]−H ([M] = Komplexfragment) unter Bildung von Alkenen (32.9a), weniger leicht eine β-Eliminierung von R−H unter Bildung von Carbenkomplexen (32.9b) oder eine α-Eliminierung von R−R unter Bildung von organylärmeren metallorganischen Verbindungen (32.9c); die primären Zersetzungsprodukte können anschließend weiter zerfallen, z. B. unter intramolekularer (32.9c) oder intermolekularer (32.9d)-Eliminierung von R−H:



(32.9)

Gelegentlich lassen sich die »primären Zersetzungsprodukte« fassen. So wandelt sich etwa *trans*-$[(R_3P)_2PtClEt]$ beim Erhitzen auf 180 °C unter Ethylenabspaltung gemäß (32.9a) in *trans*-$[(R_3P)_2PtClH]$ um. Auch erhält man bei der Einwirkung von überschüssigem Neopentyllithium $LiCH_2tBu$ auf $TaCl_5$ nicht das Pentaorganyl $Ta(CH_2tBu)_5$, sondern dessen nach (32.9b) zu erwartendes Zersetzungsprodukt $(tBuCH_2)_3Ta{=}CHtBu$ neben Neopentan CH_3tBu. Und schließlich zerfällt $TiPh_4$ bei Raumtemperatur im Sinne von (32.9)c unter Bildung von $TiPh_2$ und Biphenyl Ph−Ph. Eingeleitet werden die Eliminierungen (32.9a) und (32.9b) vielfach durch eine β- bzw. α-Wasserstoffatom-Übertragung (32.10) auf das Zentralmetall unter Bildung eines π-Alken- bzw. eines Carbenkomplexes, aus dem dann das Alken austritt bzw. ein Alken gemäß (32.9c) eliminiert wird (Näheres vgl. S. 2169):

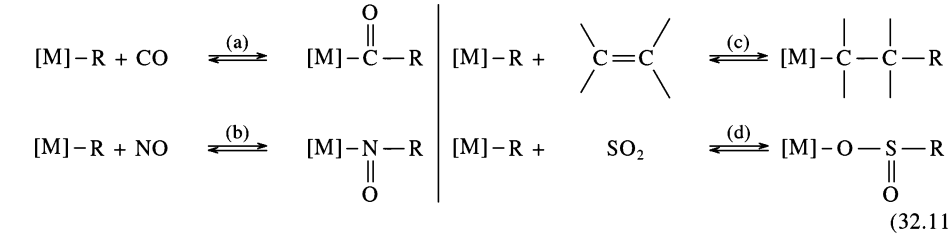


(32.10)

[20] Die MC-Bindungsenergie wächst innerhalb einer Gruppe mit zunehmender Ordnungszahl des Nebengruppenelements und abnehmender Ordnungszahl des Hauptgruppenelements, z. B.: $TiR_4/ZrR_4/HfR_4$ mit R = CH_2SiMe_3: 188/227/224 kJ mol^{-1}; $SiR_4/GeR_4/SnR_4/PbR_4$ mit R = Et: 287/243/195/130 kJ mol^{-1}. Die Zersetzungsaktivierungsenergien sind für Organyle der Übergangsmetalle meist kleiner als für vergleichbare Hauptgruppenelemente. Während demgemäß $TiMe_4$ ab −70 °C thermolysiert, zersetzt sich $SiMe_4$ erst ab ca. 500 °C und $PbMe_4$ – trotz kleinerer PbC-Bindungsenergie – erst oberhalb 200 °C.

Voraussetzung für beide Übertragungsreaktionen, die ja mit einer Erhöhung der Koordinationszahl des Metalls verbunden sind, stellen freie Koordinationsstellen am Metallzentrum dar, d. h. die effektive Elektronenzahl der Zentralmetalle muss < 18 sein. Andererseits verlaufen die Eliminierungen (32.9c) und (32.9d) teils einstufig (Näheres vgl. S. 2174), teils mehrstufig über Radikale: $[M]-R \longrightarrow [M]^* + R^*$. Hiernach lässt sich eine »kinetische Stabilisierung« von Übergangsmetallorganylen u. a. durch Organylgruppen ohne β-Wasserstoffatom (Alkenbildung nach (32.9a) unmöglich), durch koordinative Absättigung des Zentralmetalls (α- bzw. β-Wasserstoffumlagerung behindert) bzw. durch sperrige Organylgruppen (Alkanbildung nach (32.9c) bzw. (32.9d) behindert) erreichen. So ist etwa $TiEt_4$ – anders als $TiMe_4$ – selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht isolierbar und das 2,2′-Bipyridyl-Addukt von $TiMe_4$ thermostabiler als $TiMe_4$; auch zersetzt sich sperriges $Ti(CH_2tBu)_4$ erst um 105 °C und das sterisch noch stärker behinderte TiR^N_4 mit R^N = 1-Norbornyl (vgl. Abb. 32.61g) erst bei sehr hohen Temperaturen.[21]

Typische Reaktionen der Übergangsmetallorganyle stellen neben den Eliminierungen die – vielfach reversiblen – Insertionen ungesättigter Moleküle wie Kohlenstoffmonoxid (32.11a), Stickstoffmonoxid (32.11b), Alkene (32.11c), Schwefeldioxid (32.11d) in eine MC-Bindung dar:



(32.11)

Allerdings bildet sich etwa bei Einwirkung von CO auf $[MeMn(CO)_5]$ der Acylkomplex $[MeCOMn(CO)_5]$ in der Weise, dass der in sehr kleiner Konzentration mit dem 18-Elektronenkomplex $[MeMn(CO)_5]$ im Gleichgewicht stehende 16-Elektronenkomplex $[MeCOMn(CO)_4]$ durch die Base CO (analog wirken andere Liganden L wie PR_3, I^-) herausgefangen wird:

$$[MeMn(CO)_5] \xleftarrow{\rightarrow} [MeCOMn(CO)_4] \xrightarrow{+L} [MeCOMn(CO)_4L].$$

Gleiches gilt für CO-Insertionen (32.11a) in andere MC-Bindungen, die als »Organylwanderungen« zu klassifizieren sind. Die Umwandlungen von Alkyl- in Acylkomplexe nehmen bei einer Reihe technischer, durch Übergangsmetallkomplexe katalyisierter Prozesse Schlüsselstellungen des Reaktionsablaufs ein (vgl. hierzu S. 2005, 2019). Anders als die CO-Insertionen in MC-Bindungen sind solche in MH-Bindungen thermodynamisch meist nicht bevorzugt und verlaufen demgemäß in umgekehrter Richtung.

Die Stickstoffmonoxid-Insertionen (32.11b) in MC-Bindungen erfolgen analog den CO-Insertionen und werden daher ebenfalls durch Basen ausgelöst, z. B. $[CpCoR(NO)] + PR_3 \longrightarrow [Cp(R_3P)CoN(O)R]$. Die Sauerstoffinstabilität vieler Metallorganyle beruht offensichtlich ebenfalls auf der leicht erfolgenden Insertion von O_2 in die MC-Bindung. Bezüglich der Alkeninsertion sowie der Hydrogenolyse von MC-Bindungen ($[M]-R + H_2 \longrightarrow [M]-H + HR$) vgl. S. 2169.

Viele Metallorganyle MR_n wirken als Lewis-Säuren und reagieren mit Donoren L unter Bildung von Addukten MR_nL_m sowie MR^{m-}_{n+m} (vgl. Tab. 32.21). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die Möglichkeit einiger Metallorganyle, sich sogar an molekularem Stickstoff

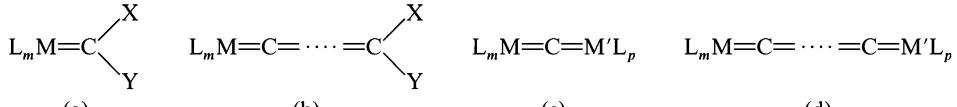
[21] Die im Falle einer MR^N-Gruppe im Prinzip mögliche β-Eliminierung unter Alkenbildung ist aus energetischen Gründen (vgl. Bredt'sche Regeln der Organischen Chemie) behindert. Der 1-Norbornylrest R^N stabilisiert demgemäß vergleichsweise hohe Oxidationsstufen wie V(IV), Cr(IV), Mn(IV), Fe(IV), Co(IV). Auch Metallorganyle perfluorierter Organylliganden sind vielfach stabiler als solche mit entsprechenden Kohlenwasserstoffliganden (z. B. zerfällt $CH_3Co(CO)_4$ bei −30 °C, während sich $CF_3Co(CO)_4$ bei 91 °C unzersetzt destillieren lässt.

anzulagern: $2\,MR_n + N_2 \longrightarrow R_nM{-}N{\equiv}N{-}MR_n$ (MR_n z. B. $V(CH_2tBu)_3$, $MoMes_3$, $MnMes_3$, $Re(CH_2SiMe_3)_2$).

3.1.2 Alkylidenmetallkomplexe (Carben-Komplexe)

i **Geschichtliches.** Die ersten Carbenkomplexe, $(CO)_2M{=}CMe(OMe)$ mit M = Co, Mo, W wurden von E. O. Fischer (Nobelpreis) und A. Maasböl synthetisiert. Die Verbindungen $L_mM{=}CXY$ leiten sich von den Metall-Carbonylen durch Ersatz des CO-gegen den CXY-Liganden ab. Man nannte sie deshalb Carbenkomplexe. Sie werden, da der Name Carben dem freien Teilchen CXY vorbehalten bleiben soll, auch als Alkylidenkomplexe bezeichnet. Man unterscheidet »Fischer-Carbenkomplexe« (»elektrophile Carbenkomplexe«; erstmals isoliert 1964), die niedriger oxidierte Metalle mit einer 18-Elektronenaußenschale aufweisen (X und/oder Y meist Heterosubstituenten) und »Schrock-Carbenkomplexe« (»nucleophile Carbenkomplexe«; erstmals isoliert 1974 durch R. R. Schrock; Nobelpreis 2005), die höher oxidierte Metalle mit einer 18-Elektronenaußenschale enthalten (X, Y = H, Organyl, Silyl). Als Sonderfälle der Fischer-Carbenkomplexe haben die Komplexe mit Wanzlick-/Arduengo-Carbenen (erstmals isoliert 1968 durch H.-W. Wanzlick) in neuerer Zeit Bedeutung als Katalysatoren erlangt (z. B. für Metathesereaktionen, Arylhalogenid-Kupplungen; bzgl. der Arduengo-Carbene vgl. Text).

Überblick. Alkyliden-(Carben-)Komplexe (vgl. Geschichtliches) des Typs $L_mM{=}CXY$ (Abb. 32.62a) werden von allen Übergangsmetallen des Periodensystems gebildet. Die Substituenten X und Y (z. B. H, R, OR, SR, NR_2) können hierbei ebenso wie die Liganden L (z. B. CO, NO, PR_3, Hal^-, OR^-, SR^-, NR_2^-, R^-, CXY) gleich- oder ungleichartig sein. Homoleptische Alkylidenkomplexe mit »labileren« Carbenen (z. B. planares $Pt(=CX_2)_4^{2+}$; X = NHMe) wurden bisher nur in Ausnahmefällen gefunden, solche mit »stabileren« Arduengo-Carbenen (S. 1045) häufiger (Abb. 32.63e, f, g). Beispiele für heteroleptische Alkylidenkomplexe mit labileren Carbenen bieten die Verbindungen (Abb. 32.63a, b, c, d), solche mit stabileren Carbenen etwa die Carbonyle $Cr(CO)_5$(Carben), $Cr(CO)_4$(Carben), $Fe(CO)_4$(Carben), $Ni(CO)_3(Carben)_2$, $Ni(CO)_2(Carben)_2$ sowie die Halogenide CpCrCl(Carben), $RuCl_2(CHPh)$(Carben), $PdCl_2(Carben)_2$.



(a) (b) (c) (d)

Abb. 32.62

Außer dem Komplextyp (Abb. 32.63a) kennt man Komplexe des Typs (Abb. 32.63b, c, d), die man als »Metalla« bzw. »Dimetallaallene«, »-tetratriene«, »-pentatetraene«, »-hexapentaene« usw. bezeichnen kann z. B. (tpp = Tetraphenylporphyrin, {Mn} = $CpMn(CO)_2$, {Re} = Cp*Re(NO)(CO), Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl):

$[\{Mn\}{=}C{=}CHPh]$ $[\{Mn\}{=}C{=}C{=}CtBu_2]$ $[(ttp)Fe{=}C{=}Fe(tpp)]$
$[\{Mn\}{=}C{=}C{=}C{=}\{Re\}]^+$ $[\{Re\}{=}C{=}C{=}C{=}C{=}\{Re\}]^+$ $[\{Mn\}{=}C{=}C{=}C{=}C{=}C{=}\{Re\}]^+$

Auch die Gruppenhomologen des Kohlenstoffs vermögen Verbindungen vom Typus (Abb. 32.63a bzw. c) zu bilden, z. B. $[(CO)_2Cr{=}GeR_2]$ mit R = $CH(SiMe_3)_2$, $[Cp(CO)_2Mn{=}Pb{=}Mn(CO)_2Cp]$ (vgl. bei den betreffenden Elementen).

Struktur- und Bindungsverhältnisse. In den Alkylidenkomplexen $L_mM{=}CXY$ ist das Zentralmetall vielfach tetraedrisch von vier oder oktaedrisch von sechs Liganden umgeben (vgl. z. B. Abb. 32.63a, b, c, f, g sowie $(tBuCH_2)_3Ta{=}CHtBu$, $Cp(CO)_2Mn{=}CMe_2$, $Cp(CO)_2Re{=}CHSiR_3$, $[Ni(CO)_{4-n}(CXY)_n]$, $Cr(CO)_{6-n}(CXY)_n$, CpCrCl(Carben)), ferner trigonal-bipyramidal von fünf, quadratisch-planar von vier oder digonal von zwei Liganden (vgl. Abb. 32.63d, f, e) sowie

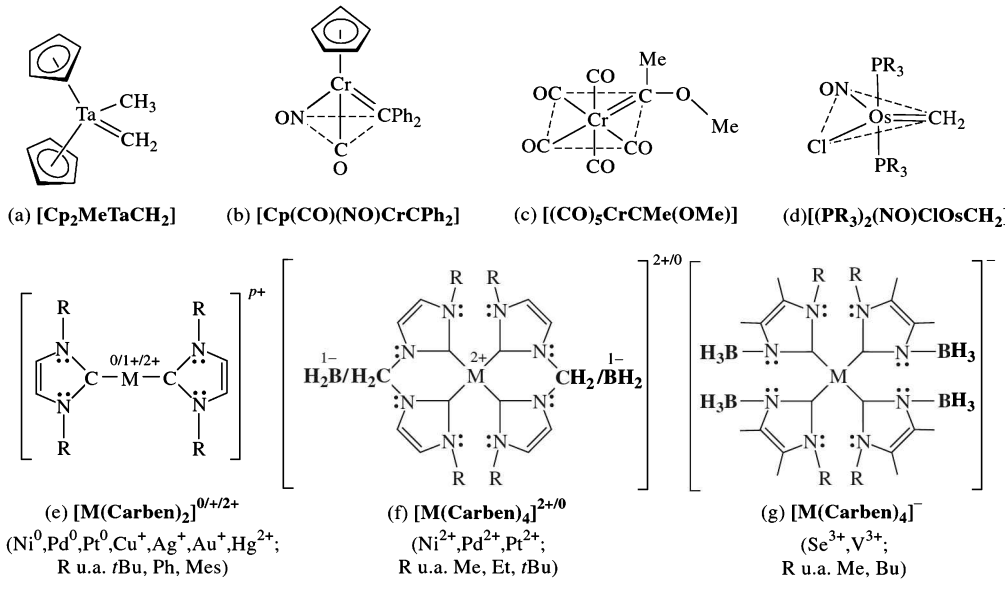


Abb. 32.63 Strukturen einiger Alkyliden-Metallkomplexe. *) Man kennt auch $[Pt(Carben)_4]^{2+}$ mit Arduengo-Carbenen [−RN−CH=CH−NR−]C: (vgl. z. B. linke Hälfte der Verbindung (e).

$Fe(CO)_{5-n}(Carben)_n$, $(PR_3)Cl_2Pt{=}C(NHMe)_2$, $Ru_2Cl_2(CHPh)(Carben)$. Das Carbenkohlenstoffatom ist aber in jedem Falle näherungsweise sp^2-hybridisiert und trigonal-planar von drei Bindungsnachbarn koordiniert. Dabei führen π-Rückbindungen vom Metall bzw. von X/Y (falls diese Substituenten freie Elektronenpaare aufweisen) zum Carbenkohlenstoff zu einer Stabilisierung der Akylidenkomplexe.

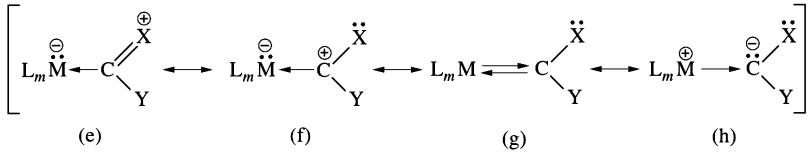


Abb. 32.64

Als Folge der Mesomerie (Abb. 32.64e) ⟷ (Abb. 32.64h) sind die Bindungen zwischen M und dem Carbenkohlenstoffatom kürzer als zwischen M und einem Alkylkohlenstoffatom (z. B. 2.03/2.24 Å für $TaCH_2$/$TaCH_3$ in $Cp_2Ta(CH_2)(CH_3)$). Der π-Akzeptorcharakter von Carbenliganden ist aber deutlich schwächer als der von Kohlenstoffoxidliganden. Dies trifft in besonderem Maße für Alkylidenkomplexe zu, in welchen X und/oder Y ein freies zur Mesomerie (Abb. 32.64f) ⟷ (Abb. 32.64e) geeignetes Elektronenpaar aufweist (z. B.: 2.13/1.85 Å für Cr(CXY)/Cr(CO) in $(CO)_5Cr{=}C(OMe)(NMe_2)$). Für das Gewicht der Grenzformel (Abb. 32.64e) spricht neben dem verkürzten CX- bzw. CY-Abstand auch, dass etwa die beiden Methylgruppen in $(CO)_5Cr{=}CMe(OMe)$ eine *trans*-Stellung zueinander einnehmen, was auf eine gehinderte Rotation hindeutet (Rotationsbarriere ca. 52 kJ mol^{-1}).

Darstellung. Die Gewinnung von Alkylidenkomplexen kann durch Komplexumwandlung eines komplexgebundenen Organyl- in einen Carbenliganden erfolgen, z. B. durch Addition von Nucleophilen am C-Atom von Carbonyl- oder Isocyanidokomplexen gemäß (32.12) oder (32.13) (vgl. hierzu S. 2129, 2150) bzw. durch Deprotonierung, Dehydrierung oder

durch Entzug anderer Anionen aus metallgebundenen Organylgruppen gemäß (32.14), (32.15) oder (32.16). Des Weiteren lassen sich Alkylidenkomplexe durch Komplexaufbau, d. h. durch Substitution von Komplexliganden gegen in situ erzeugte labilere oder stabilere Carbene synthetisieren. Erstere entstehen etwa durch Thermolyse oder Photolyse von Diazoalkenen gemäß $R_2C{=}N{=}N \longrightarrow CR_2 + N_2$ (32.17). Letztere durch HZ-Eliminierung aus Alkanen X_2CHZ mit Basen (32.18) oder durch thermische Spaltung von Alkenen gemäß $X_2C{=}CX_2 \rightleftharpoons 2\,CX_2$ (32.19) (X_2 = z. B. $-RN-CH{=}CH-NR^-$, Abb. 32.63e):

$$[(CO)_5Cr{-}C{\equiv}O] \xrightarrow{+\,R^- + Me^+} [(CO)_5Cr{=}CR(OMe)]\ (\text{über}\ (CO)_5Cr{=}CRO^-) \tag{32.12}$$

$$[(R_3P)Cl_2Pt{-}C{\equiv}NR \xrightarrow{+\,RNH_2} [(R_3P)Cl_2Pt{=}C(NHR)_2] \tag{32.13}$$

$$[Np_3ClTa{-}CH_2tBu] \xrightarrow{+\,R^-,\,-\,Cl,\,-\,RH} [Np_3Ta{=}CHtBu]\ (Np{=}CH_2tBu) \tag{32.14}$$

$$[Cp(PR_3)(NO)Re{-}CH_3] \xrightarrow{+\,Ph_3C^+,\,-\,Ph_3CH} [Cp(PR_3)(NO)Re{=}CH_2] \tag{32.15}$$

$$[Cp(CO)_2Fe{-}CHPh(OMe)] \xrightarrow{+\,H^+;\,-\,MeOH} [Cp(CO)_2Fe{=}CHPh]^+ \tag{32.16}$$

$$[(PPh_3)_3(NO)OsCl] \xrightarrow{+\,\{CH_2\};\,-\,PPh_3} [(PPh_3)_2(NO)Os{=}CH_2] \tag{32.17}$$

$$[(PR_3)_3RuCl_2] \xrightarrow{+\,4\,CX_2;\,-\,3\,PPh_3} [Cl_2Ru(=CX_2)_4] \tag{32.18}$$

$$[Hg(OAc)_2] \xrightarrow[-\,2\,HOAc]{+\,CX_2HCl} [Hg(=CX_2)_2]^{2+} + 2\,Cl^- \tag{32.19}$$

Fe(II)-Porphyrine reagieren mit perhalogenierten Kohlenwasserstoffen unter Bildung von halogenierten Alkylidenkomplexen. So bildet $tppFe^{II}$ mit CCl_4 [$tppFe{=}CCl_2$]. Derartige Reaktionen sind sowohl für die Giftigkeit der perhalogenierten Kohlenwasserstoffe als auch für deren Abbau in den Organismen verantwortlich (in letzterem Falle Beteiligung des Enzymsystems Cytochrom P 450). Die oben erwähnten Verbindungen in Abb. 32.62b, c, d mit kumulierten Doppelbindungen werden nach speziellen Verfahren gewonnen, z. B. Metallallene gemäß: $\{M\} + HC{\equiv}CR \longrightarrow \{M(\pi\text{-}HC{\equiv}CR)\} \longrightarrow \{M{=}C{=}CHR\}$.

Eigenschaften. In den niedrigvalenten Alkylidenkomplexen $L_mM{=}CXY$ mit elektronenliefernden Substituenten X und/oder Y, die sich insgesamt vergleichsweise reaktionsträge verhalten, wirkt das Carbenkohlenstoffatom elektrophil (s. Geschichtliches) (hohes Gewicht der Grenzformel in Abb. 32.64f) und reagiert mit vielen Nucleophilen unter X/Nu- bzw. Y/Nu-Austausch (z. B. $(CO)_5Cr{=}CMe(OMe) + RNH_2 \longrightarrow (CO)_5Cr{=}CMe(NHR) + MeOH$; $(CO)_5W{=}CPh(OMe) + LiPh \longrightarrow (CO)_5WCPh_2 + LiOMe$). Wesentlich reaktiver sind die höhervalenten Alkylidenkomplexe mit Substituenten X/Y = H, Organyl, Silyl, in welchen das Kohlenstoffatom nucleophil (s. Geschichtliches) wirkt (hohes Gewicht der Grenzformel in Abb. 32.64h; z. B. $Cp_2MeTa{=}CH_2 + \frac{1}{2}\,Al_2Me_6 \longrightarrow Cp_2MeTa{-}CH_2(AlMe_3)$. Die unterschiedlichen Polaritäten der C-Atome zeigen sich auch im inversen Verhalten der Carbenkomplexe hinsichtlich Wittig-analoger Reaktionen (S. 921): sie wirken in ersten Fällen wie die Ketonkomponente, in letzten Fällen wie die Alkylidenphosphorankomponente der Wittig-Reaktion: $Ph_2C{=}W(CO)_5 + Ph_3P{=}CH_2 \longrightarrow Ph_2C{=}CH_2 + Ph_3P{=}W(CO)_5$; $Ph_2C{=}O + Np_3Ta{=}CHtBu \longrightarrow Ph_2C{=}CHtBu + \frac{1}{x}\,[Np_3Ta{=}O]_x$ ($Np = CH_2tBu$).

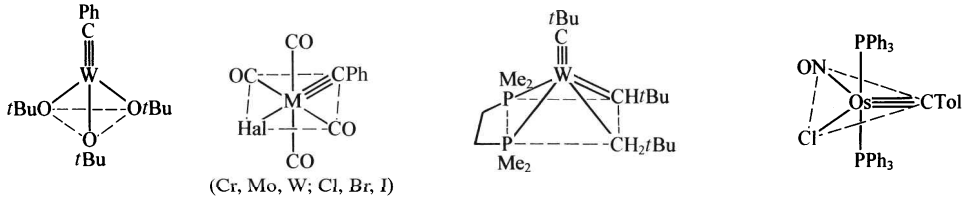
Verwendung. Präparativ findet das gemäß $Cp_2TiCl_2 + Al_2Me_6 \longrightarrow Cp_2Ti{=}CH_2{\cdot}Me_2AlCl + Me_2AlCl + CH_4$ in Toluol gewinnbare »Reagens von Tebbe« $Cp_2Ti{=}CH_2{\cdot}Me_2AlCl \rightleftharpoons Cp_2Ti{=}CH_2 + Me_2AlCl$ für »Methylentransfer-Reaktionen« dann Anwendung, wenn Wittig-Reagenzien versagen (z. B. Überführung von PhCOOR in $PhC(OR){=}CH_2$; anstelle von $Cp_2TiCH_2{\cdot}Me_2AlCl$ mit einem viergliederigen TiCAlC-Ring lässt sich auch das hieraus durch Umsetzung mit $MePrC{=}CH_2$ gewinnbare [2 + 2]-Cycloaddukt von $Cp_2Ti{=}CH_2$ und

$MePrC{=}CH_2$ mit einem viergliederigen TiCCC-Ring nutzen). Einige Übergangsmetall-Carbenkomplexe spielen ferner eine wichtige Rolle als Zwischenprodukte der »Alkenmetathese«, die technisch in größerem Maßstabe durchgeführt wird (vgl. S. 1895, 1931).

3.1.3 Alkylidinmetallkomplexe (Carbinkomplexe)

i **Geschichtliches.** Die ersten Carbinkomplexe $(CO)_4XM{\equiv}CR$ (X = Hal, M = Cr, Mo, W) wurden 1973 von E. O. Fischer et al. synthetisiert.

Überblick. Alkylidin-(Carbin-)Komplexe des Typs $L_mM{\equiv}CX$ werden von den Übergangsmetallen M der 5.–8. Gruppe (V.–VIII. Nebengruppe, erste Spalte) gebildet. Typische Beispiele sind in Abb. 32.65a, b, c, d wiedergegeben.



(a) **[(*t*BuO)$_3$WCPh]** ∢ MCR 176° (b) **[(CO)$_4$HalMCR]** 180°(Cl/Cr), 162°(I/W) (c) **[L$_2$(*t*BuCH$_2$)(*t*BuCH)WC*t*Bu]** 175° (L_2 = diphos) (d) **[(PPh$_3$)$_2$(NO)ClOsCTol]** 165°

Abb. 32.65 Strukturen einiger Alkylidinkomplexe.

Struktur- und Bindungsverhältnisse. In den Alkylidinkomplexen $L_mM{\equiv}CX$ ist das Zentralmetall wie in den Alkylidenkomplexen $L_nM{=}CXY$ vielfach tetraedrisch von vier oder oktaedrisch von sechs Liganden koordiniert (vgl. z. B. Abb. 32.65a, b, aber auch $[Cp(Me_3P)ClTa{\equiv}C\mathit{t}Bu]$, $[Cp(CO)_2Mn{\equiv}CR]^+$, $[(R_3P)_4ClMo{\equiv}CPh]$ mit R = OMe, $[(Me_3P)_4ClW{\equiv}CH]$), ferner quadratisch-pyramidal oder trigonal-bipyramidal von fünf Liganden (vgl. Abb. 32.65c, d, aber auch $[Cp^*(Me_3P)_2ClTa{\equiv}CPh]$, $[R'_3ClRe{\equiv}CSiMe_3]$ mit $R' = CH_2SiMe_3$, $[(Ph_3P)(CO)_3Fe{\equiv}CN\mathit{i}Pr_2]$). Das Carbinkohlenstoffatom ist vielfach näherungsweise sp-hybridisiert, die MCX-Achse also linear bis näherungsweise linear; man beobachtet aber auch deutliche Abweichungen von der Linearität (vgl. Abb. 32.65, untere Zeile). Die MC-Abstände sind in den Alkylidinkomplexen erwartungsgemäß kürzer als in den Alkylidenkomplexen. Einen direkten Vergleich erlaubt die Verbindung (Abb. 32.65c), in welcher die W–C/W=C/W≡C-Abstände 2.25/1.94/1.78 Å betragen.

Darstellung, Eigenschaften. Alkylidinkomplexe können – wie bereits besprochen wurde (S. 2129) – ausgehend von Carbenkomplexen $(CO)_5M{=}CR(OMe)$ durch OMe^--Entzug mit $BHal_3$ gemäß (32.20) gewonnen werden, darüber hinaus u. a. durch Eliminierung (32.21) oder durch Metathese mit Alkinen (32.22).

$$[(CO)_5M{=}CR(OMe)] + BHal_3 \xrightarrow[(Cr,Mo,W)]{} [(CO)_5HalM{\equiv}CR] + BHal_2(OMe), \quad (32.20)$$

$$[CpCl_2Ta{=}CHR] + Ph_3PCH_2 \xrightarrow[+\,PMe_3]{} [Cp(Me_3P)ClTa{\equiv}CR] + [Ph_3PCH_3]Cl, \quad (32.21)$$

$$[(\mathit{t}BuO)_3W{\equiv}W(O\mathit{t}Bu)_3] + RC{\equiv}CR \longrightarrow 2\,[(\mathit{t}BuO)_3W{\equiv}CR]. \quad (32.22)$$

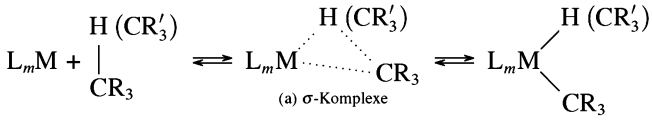
Durch Addition geeigneter Metallkomplexfragmente ML_m an Alkylidinkomplexe lassen sich u. a. Metallcluster gewinnen, in welchen ein Ring aus drei Metallatomen von einer μ_3-gebundenen CR-Gruppe überspannt wird (Tetraeder mit drei M-Atomen und einem C-Atom an den

Ecken) (vgl. Abb. 32.61c). Die Deprotonierung von Carbinkomplexen $L_mM{\equiv}CH$ führt zu Anionen $L_mM{\equiv}C^-$ (isoelektronisch mit $L_mM{\equiv}N$, $L_mM{\equiv}P$, vgl. S. 757, 857), die sich wie etwa $(R_3N)_3MoC^-$ (NR_2 = N*t*Bu(3,5-$Me_2C_6H_3$)) alkylieren, silylieren, phosphanylieren usw. lassen (z. B. + $PhCl_2$ ⟶ $(R_2N)_3Mo{\equiv}C{-}PClPh$).

Verwendung. Einige Übergangsmetall-Carbinkomplexe katalysieren die »Alkin-Metathese«: $R'C{\equiv}CR' + R''C{\equiv}CR'' \rightleftharpoons 2\,R'C{\equiv}CR''$ (Katalysatoren z. B. $(t\text{BuO})_3W{\equiv}CMe$, $(t\text{BuO})_3W{\equiv}W(O t\text{Bu})_3$ oder in situ aus $Mo(CO)_6$/ArOH/$R'C{\equiv}CR'$ gebildetes $(ArO)_3Mo{\equiv}CR'$; ArOH z. B. *p*-Chlorphenol; vgl. hierzu auch S. 1895).

3.2 Organische σ-Komplexe der Übergangsmetalle

Analog dem molekularen Wasserstoff H–H (vgl. S. 2071) vermögen sich Moleküle $H{-}CR_3$ über ihre H–C-Bindung an geeignete elektronenungesättigte Zentren von Metallkomplexen ML_m unter Bildung von σ-Komplexen (a) mit »agostischen« CH-Wechselwirkungen (S. 1554) zu addieren, wobei die CH-Gruppen zugleich eine »chemische Aktivierung« erfahren:



(32.23)

In analoger Weise können sich offensichtlich auch Moleküle $X_mE{-}EFY_p$ über E–E-Bindungen an Fragmente ML_m zu σ-Komplexen anlagern (EX_m/$E'Y_p$ anstelle CR_3/H in (32.23)). Die Komplexe (a) sind in einer Reihe von Fällen als solche isolierbar; vielfach spielen sie aber nur die Rolle von reaktiven Zwischenprodukten oder von Übergangsstufen im Zuge der oxidativen Addition von $H{-}CR_3$ bzw. $R_3C{-}CR'_3$ an ML_m oder der reduktiven Eliminierung von $H{-}CR_3$ bzw. $R_3C{-}CR'_3$ aus $L_mMH(CR_3)$ bzw. $L_mM(CR_3)(CR'_3)$ gemäß (32.23). Letzteres trifft in der Regel auch für die σ-Komplexe von $H{-}EX_m$ und $X_mE{-}E'Y_p$ (E z. B. Elemente der III.–VI. Hauptgruppe) zu.

Nachfolgend sei kurz auf die η^2-Koordination von C–H-, C–C- und verwandten Gruppierungen eingegangen.

3.2.1 σ-Metallkomplexe der Alkane

σ-CH-Metallkomplexe

Allgemeines. Im Zuge der Bildung eines σ-CH-Komplexes (a) aus L_mM und Alkanen (E = C in (32.23)) nähert sich eine CH-Bindung des Alkans end-on dem Metallzentrum unter Ausbildung einer MH-Bindungsbeziehung (Abb. 32.66b). Danach bewegt sich das Kohlenstoffatom im Sinne von Abb. 32.66c und d auf das Metallzentrum hin zu, wodurch die CH-Bindung hinsichtlich M eine side-on Stellung einnimmt. Schließlich geht der »nichtklassische« Alkankomplex – falls er nur Zwischenprodukt einer oxidativen Alkanaddition ist – in einen »klassischen« Hydridoorganylkomplex (Abb. 32.66e) über.

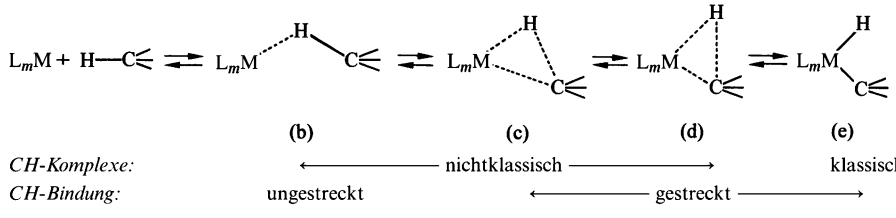
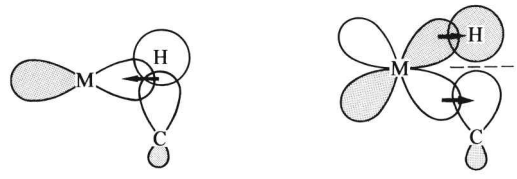


Abb. 32.66



(a) **σ-Hinbindung** (b) **π-Rückbindung**

Abb. 32.67 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in nichtklassischen Alkankomplexen: (a) σ-Donorbindung. (b) π-Akzeptorbindung (jeweils hinsichtlich des Alkanliganden gesehen; dunkle und helle Orbitalbereiche symbolisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

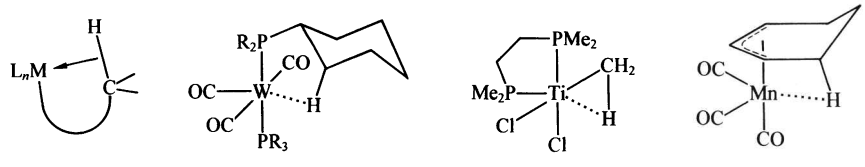
In den σ-Komplexen fungiert das – die CH-Bindung repräsentierende – elektronenbesetzte σ-Molekülorbital im Sinne der Abb. 32.67 a als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Orbitals des als Elektronenakzeptor wirkenden Metallatoms (Bildung einer »σ-Hinbindung«; »Dreizentren-Zweielektronen-Bindung«). Im Falle side-on koordinierter CH-Gruppen kann die Bindung zwischen CH und M gemäß Abb. 32.67b durch »π-Rückbindung« eines Metallelektronenpaars in das σ*-Molekülorbital der CH-Bindung noch verstärkt werden. Allerdings führt die π-Rückbindung, deren Gewicht in Richtung (Abb. 32.66b, c, d) anwächst, unter Verlängerung (d. h. Schwächung) der CH-Bindung von Komplexen mit »ungestreckten« zu solchen mit »gestreckten« CH-Bindungen und letztendlich zu Komplexen Abb. 32.66(e) ohne H/C-Wechselbeziehungen (vgl. H_2-Komplexe, S. 2071).

Spezielles. Das Zentrum eines bestimmten Metallkomplexes bindet Alkane über eine seiner CH-Bindungen schwächer (Bindungsenergien im Bereich 30–45 kJ mol^{-1}) als molekularen Wasserstoff über seine HH-Bindung. Dies beruht möglicherweise auf dem geringeren Donorcharakter und der stärkeren sterischen Abschirmung der CH-Bindung. Demgemäß ließen sich bisher noch keine σ-CH-Komplexe freier Alkane unter Normalbedingungen isolieren, doch bilden sich offensichtlich CH_4-Komplexe nach photochemischer Freisetzung von $M(CO)_5$ aus $M(CO)_6$ (M = Cr, Mo, W) in einer Methan/Edelgas-Tieftemperaturmatrix. Ferner ließen sich Alkankomplexe als Reaktionszwischenstufen nachweisen (z. B.: $[Cp(CO)Rh] + CMe_4 \rightleftharpoons [Cp(CO)Rh(H{-}CH_2tBu)] \rightleftharpoons [Cp(CO)RhH(CH_2tBu)]$; Enthalpie der σ-Komplexbildung ≈ 20 kJ mol^{-1}; Aktivierungsenergie des σ-Komplexzerfalls in das Produkt ≈ 19 kJ mol^{-1}). Auch verlaufen viele der beobachteten »oxidativen Additionen« von Kohlenwasserstoffen wohl über σ-CH-Alkankomplex-Zwischenstufen des Typs (Abb. 32.66b–d), so die Addition schwacher CH-Säuren wie HC≡CR, H_3CCN, $HC(CN)_3$, H_3CNO_2, HCp an einige Übergangsmetallkomplexe (z. B. $L_4ClIr + H_3CCN \longrightarrow L_4ClIrH(CH_2CN)$ mit $L_2 = R_2PCH_2CH_2PR_2$), die Addition von Benzol an photochemisch aus Cp_2WH_2 generiertes Cp_2W ($Cp_2W + HPh \longrightarrow Cp_2WH(Ph)$) sowie die Addition von Methan und anderen Alkanen an photochemisch aus $Cp^*Re(PMe_3)_3$ generiertes $Cp^*Re(PMe_3)_2$ ($Cp^*Re(PMe_3)_2 + CH_4 \longrightarrow Cp^*ReH(CH_3)(PMe_3)_2$). Analoges gilt für »reduktive Eliminierungen« von Kohlenwasserstoffen, wie sie etwa im Zuge der Thermolyse von Metallorganylen (S. 2163) oder im Zuge der Hydrogenolyse von MC-Bindungen ($L_mMR + H_2 \rightleftharpoons L_mM(H_2)R \rightleftharpoons L_mMH(HR) \rightleftharpoons L_mMH + HR$) beobachtet werden.

Auch der durch bestimmte Metallkomplexe katalysierbare Austausch von Wasserstoff bzw. von Organylresten in Alkanen H−R kann auf dem Wege über σ-CH-Komplexe verlaufen. Ein Beispiel stellt der rasche Austausch von H gegen D in Alkanen in Anwesenheit von $PtCl_4^{2-}$ und DCl dar ($R{-}H + D^+ \rightleftharpoons R{-}D + H^+$). Der katalytische Effekt beruht hier auf der mit der CH-Komplexierung verknüpften starken Aciditätserhöhung der CH-Gruppe (pK_S-Erniedrigung um viele Einheiten; vgl. H_2-Komplexe). Da diese CH-Aktivierung aus sterischen Gründen in der Reihe primäres > sekundäres > tertiäres C-Atom abnimmt, ist der H/D-Austausch insbesondere am tertiären C-Atom nicht begünstigt (die Selektivität nimmt bei unkatalysierten Alkanreaktio-

nen umgekehrt in der Reihe tertiäres > sekundäres > primäres C-Atom ab). Ein weiteres Beispiel für einen Wasserstoff- bzw. Organylaustausch ist die durch Komplexe wie $Cp^*_2MCH_3$ (M etwa Lu) katalysierte Reaktion $Cp^*_2MCH_3 + {}^{14}CH_4 \rightleftharpoons Cp^*_2M{}^{14}CH_3 + CH_4$. Im Sinne einer CH-Alkanmetathese wandelt sich diesmal der primär gebildete σ-Komplex $[M]CH_3(H-{}^{14}CH_3)$ reversibel in den σ-Komplex $[M](H-CH_3)({}^{14}CH_3)$ um, der CH_4 eliminiert.

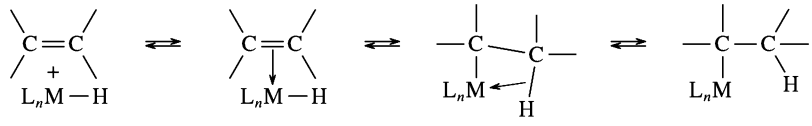
Eine Möglichkeit zur Isolierung von CH-Alkankomplexen besteht in der Nutzung des Chelateffekts (s. Abb. 32.68): σ-CH-Komplexe komplexgebundener Alkylliganden des Typus (Abb. 32.68f) mit agostischen MH-Wechselwirkungen, wie sie etwa dem aus $(Cy_3P)_2(CO)_2W(H_2)$ (S. 2071) nach H_2-Eliminierung vorliegenden Komplex (Abb. 32.68g) oder den Komplexen (Abb. 32.68h) und (Abb. 32.68i) zugrundeliegen, enthalten – laut Röntgenstrukturanalyse – »nichtgestreckte« CH-Bindungen (1.13–1.19 Å; CH-Abstand in ungebundenem CH_4: 1.08 Å).



(f) (g) $[(PR_3)(CO)_3WPR_2Cy]$ (h) $[(diphos)Cl_2TiCH_3]$ (i) $[(CO)_3MnC_6H_9]$

Abb. 32.68

Komplexe des Typus (Abb. 32.68f) werden auch als Zwischenprodukte vieler metallorganischer Reaktionen durchlaufen. Von besonderer Bedeutung (z. B. für die Bildung von Metallorganylen oder für katalytische Prozesse, S. 2216) ist hier die »β-Alkeneliminierung« unter Bildung von MH-Bindungen bzw. – als Umkehrung dieser Reaktion – die »β-Alkeninsertion« in MH-Bindungen, die im Sinne der Reaktionsgleichung (32.24) über die Zwischenprodukte (k) und (l) abläuft (gelegentlich schließt sich der Alkeninsertion in die MH-Bindung eine solche in die MC-Bindung des nach (32.24) gebildeten Produkts (m) an; vgl. Alkenpolymerisation). Die Zwischenprodukte (k) und (l) lassen sich nur in Ausnahmefällen als solche isolieren, z. B. *trans*-$[(PiPr_3)_2RhH(C_2H_4)]$ (die C_2H_4-Insertion erfolgt hier erst nach thermischer oder photochemischer Isomerisierung des Komplexes in *cis*-$[(PiPr_3)_2RhH(C_2H_4)]$) und $[Cp^*(R_3P)Co(H-CH_2CH_3)]$ (Grundzustand des Reaktionssystems (32.24)). Die Insertion von 1-Alkenen $CH_2{=}CHR$ verläuft gemäß (32.24) aus sterischen Gründen ca. 50-mal rascher als die von 2-Alkenen $CH_3-CH{=}CHR$. Die 1-Alkene können sich hierbei im Sinne einer Markownikow- oder Antimarkownikow-Reaktion in MH-Bindungen unter Bildung von $[M]-CH_2-CH_2R$ oder $[M]-CHR-CH_3$ einschieben. Die Umkehrung ersterer Insertion führt stets zum eingesetzten 1-Alken zurück (bei Verwendung von L_nM-D entsteht naturgemäß auch $CH_2{=}CDR$), die Umkehrung letzterer Insertion zudem auch zu $R'CH = CH-CH_3$ ($R{=}CH_2R'$ in obiger Formel). Somit vermögen Hydridokomplexe L_nM-H (z. B. $HCo(CO)_4$, $HRh(CO)(PPh_3)_2$) gegebenenfalls die Verschiebung von Doppelbindungen in Alkenen zu katalysieren (vgl. S. 2005).

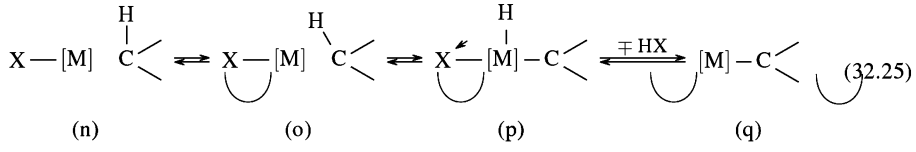


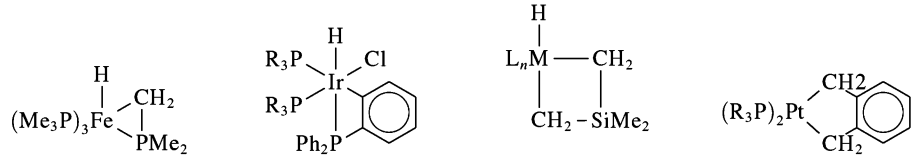
(k) (l) (m) (32.24)

Neben der β-H-Umlagerung (m) $\rightleftharpoons$ (l) $\rightleftharpoons$ (k) spielt für Metallorganyle auch die »α-H-Umlagerung« eine Rolle, die häufig über σ-CH-Komplexe abläuft. So kann sich etwa im Zuge

der Thermolyse von Methylverbindungen $CH_3-[M]-CH_3$ durch α-H-Umlagerung der Komplex $CH_3-[MH]=CH_2$ bilden (vgl. Abb. 32.68h), der dann unter CH_3-H-Eliminierung (s. oben) in $[M]=CH_2$ zerfällt.

Wichtige, über die Zwischenbildung von σ-Alkan-Komplexen führende Reaktionen stellen weiterhin die »Cyclometallierungen« dar, bei denen im Sinne der Reaktionsgleichung (32.25) Komplexe des Typs (n) auf dem Wege über (o) unter Insertion des Metallzentrums in β-, γ-, δ- oder ε-ständige CH-Bindungen in Komplexe des Typs (p) mit 3-, 4-, 5- oder 6-gliederigen Ringen übergehen (der Komplex (p) kann gegebenenfalls noch HX unter Bildung des Komplexes (q) eliminieren. Beispiele bieten die Übergänge (m) ⟶ (k), $(Me_3P)_5Fe$ ⟶ (r) + PMe_3, $(Ph_3P)_3IrCl$ ⟶ (s) (= »Orthometallierung«; (s) spaltet HCl ab), $L_nMCH_2SiMe_3$ ⟶ (t), $(R_3P)_2Pt(o\text{-Xylyl})_2$ ⟶ (u) (das im Vorprodukt von (u) an Pt gebundene H und o-Xylyl wird als Xylol abgespalten).

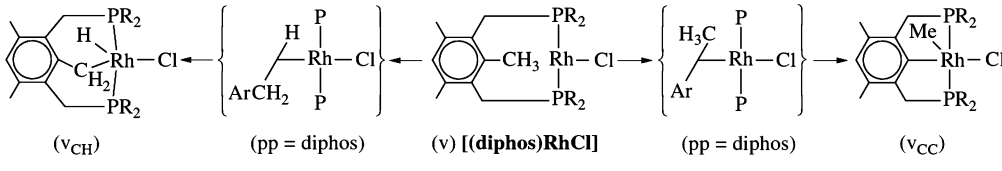




[$(Me_3P)_3HFe(CH_2PMe_2)$] (r) [$(R_3P)_2HClIr(C_6H_4PPh_2)$] (s) [$L_nHM(CH_2SiMe_2CH_2)$] (t) [$(R_3P)_2Pt(CH_2C_6H_4CH_2)$] (u)

σ-CC-Metallkomplexe

Die CC-Bindungen der Alkane bilden aus sterischen Gründen meist nur schwache σ-Wechselbeziehungen mit Metallkomplexzentren aus. Demgemäß ließen sich bisher noch keine σ-CC-Alkankomplexe isolieren. Doch treten letztere wohl als Zwischenstufen bei einigen Reaktionen der Metallorganyle auf, so z. B. der thermischen Alkaneliminierung und -insertion $R-[M]-R \rightleftharpoons [M]\cdot\cdot R-R \rightleftharpoons [M] + R-R$ (S. 2163) oder der Alkylumlagerung $(1,1\text{-}[C_5H_4Me_2](PR_3)_2Ir]^+ \rightleftharpoons [(PR_3)_2Ir\cdot\cdot C_5H_4Me-Me]^+ \rightleftharpoons [(C_5H_4Me)(PR_3)_2IrMe^+]$. Die Isolierung von CC-Alkankomplexen dürfte bei Nutzung des Chelateffekts möglich werden (s. oben). Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die CC-Aktivierung (nämlich einer Aryl-Methyl-Bindung) des Diphosphans $1,3,5,2,6\text{-}C_6HMe_3(CH_2PR_2)_2$ in Gegenwart geeigneter Rh(I)-, Ir(I))- oder Pt(II)-Komplexe. So insertiert Rh(I) des aus $[RhL_2Cl]$ (L = Cycloocten) mit dem betreffenden Diphosphan (R = *t*Bu) hervorgehenden Komplexes (Abb. 32.69v) bei Raumtemperatur sowohl in eine CH-Bindung unter Bildung des Komplexes (Abb. 32.69ν_{CH}) als auch in eine CC-Bindung unter Bildung des Komplexes (Abb. 32.69ν_{CC}).



(ν_{CH}) (pp = diphos) (v) **[(diphos)RhCl]** (pp = diphos) (ν_{CC})

Abb. 32.69

3.2.2 σ-Metallkomplexe der Silane und anderer Hydride

σ-SiH-Komplexe. Die Stärke der EH-Wechselwirkung eines Elementwasserstoffs X_mEH wird durch den Energieinhalt der σ- und σ*-Molekülorbitale von EH mitbestimmt: Ein energiereiches σ-MO entspricht einer Lewis-basischen EH-Bindung, die zu starken M(EH)-Hinbindungen führt, ein energiearmes σ*-MO eine Lewis-saure EH-Bindung, die ihrerseits starke M(EH)-Rückbindungen und verlängerte EH-Bindungen bedingt (Abb. 32.67). Da Silane – verglichen mit Alkanen – energiereichere σ- und energieärmere σ*-MOs aufweisen, nimmt es nicht Wunder, dass σ-SiH-Silankomplexe – anders als σ-CH-Alkankomplexe – in der Regel gestreckte EH-Bindungen aufweisen (Abstände gebundener SiH-Gruppen 1.70–1.85 Å, freier SiH-Gruppen: 1.48 Å; Summe der van-der-Waals-Radien von Si und H: 3.1 Å; die EH-Bindungsstreckung beträgt in vergleichbaren σ-CH- sowie SiH-Komplexen ca 10 % sowie ca. 20 %). Auch verkürzt sich die MSi-Bindung bzw. verlängert sich die SiH-Bindung in Silankomplexen $L_mM(HSiR_3)$ mit wachsendem Elektronenakzeptorcharakter der siliciumgebundenen Reste R und wachsendem Elektronendonorcharakter der metallgebundenen Liganden L (z. B. d_{SiH} in $(C_5H_4Me)(CO)_2LMn(HSiR_3)$ für $L/HSiR_3$ gleich $CO/HSiPh_3$ 2.364 Å, $CO/HSiCl_3$ 2.254 Å, CO/H_2SiPh_2 2.05 Å, PPh_3/H_2SiPh_2 1.91 Å, PMe_3/H_2SiPh_2 1.88 Å). In gleicher Richtung erschwert sich die thermische Abspaltung der Silane aus den Komplexen. Als Folge hiervon ließen sich eine Reihe von σ-SiH-Silankomplexen unter Normalbedingungen isolieren, unter denen die Komplexe (Abb. 32.70a, b und c) hervorgehoben seien, in welchen die Zentralmetalle mit einer SiH-Bindung des Monosilans SiH_4 oder zwei SiH-Bindungen des Anions $Ph_3SiH_2^-$ bzw. des Moleküls SiH_4 wechselwirken (in $(PPh_3)_3Ru(H_3SiPyr_3)$ bindet Ruthenium alle drei H-Atome von $Pyr_3SiH_3^{2-}$ agostisch; Pyr = Pyrolyl). Die mit der σ-Komplexbildung einhergehende SiH-Aktivierung der Silane nutzt man etwa bei der Hydrosilylierung (Katalysatoren z. B. Pt-Komplexe) oder bei der Silanalkoholyse (wirksame Katalysatoren $[(R_3P)_2H_2Ir(HOMe)_2]^+$).

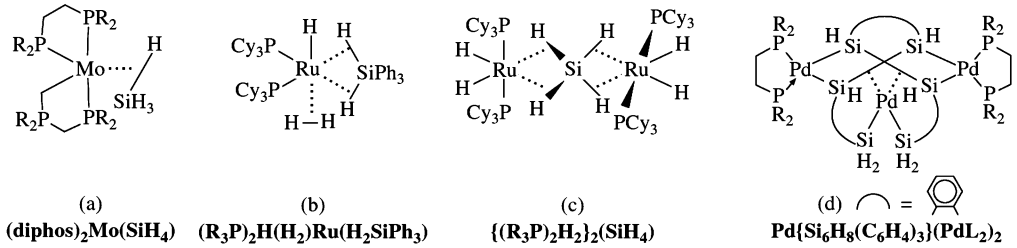


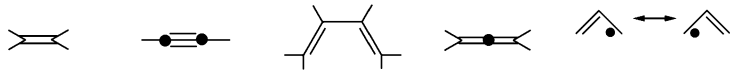
Abb. 32.70

Ähnliches wie für Silankomplexe, nur in verstärktem Maße, gilt für Stannankomplexe (z. B. d_{SnH} in $(C_5H_4Me)(CO)_2Mn(HSnPh_3)$ = 2.16 Å; in ungebundenem Ph_3SnH: 1.6 Å). Als starke Elektronendonatoren wirken des Weiteren auch die BH-Bindungen in Borankomplexen, die somit sehr stabil sind. So bildet etwa das Boranat BH_4^- – anders als isoelektronisches Methan CH_4 – viele stabile Komplexe mit Übergangsmetallen, in welchen BH_4^- über ein, zwei oder drei seiner H-Atome an ein Metallzentrum unter Ausbildung gewinkelter MHB-Brücken gebunden sein kann (Näheres S. 1248). Entsprechendes trifft für Alanat AlH_4^- in Alankomplexen zu. Darüber hinaus kennt man auch einige Amin-, Phosphan- und Sulfankomplexe mit agostischen MH-Bindungen. Allerdings bilden Amine, Phosphane und Sulfane über ihre freien Elektronenpaare mit Übergangsmetallen in der Regel nur starke MN-, MP- und MS-Koordinationsbindungen aus.

σ-SiSi-Komplexe. Stärker als die σ-CC-Alkankomplexe sind auch die σ-SiSi-Silankomplexe. So eliminieren die silylhaltigen Verbindungen $[(PMe_3)_3HIr(CH_3)(SiEt_3)]$ und *mer*-$[(CO)_4Fe(CH_3)(SiR_3)]$ in ersterem Falle CH_4 und CH_3SiEt_3, in letzterem Falle CH_3SiR_3. Auch fungieren im isolierbaren Komplex (Abb. 32.70d) sogar zwei Si–Si-Bindungen als σ-Donoren hinsichtlich des zentralen Pd(II)-Ions.

3.3 Organische π-Komplexe der Übergangsmetalle

Wie auf S. 1554 bereits angedeutet wurde, vermögen Metallkomplexzentren ungesättigte organische Moleküle »side-on« unter Bildung von π-Komplexen zu koordinieren, ein Vorgang, der eine zentrale Rolle bei einer Reihe von Katalysen mit Übergangsmetallkomplexen spielt (vgl. S. 2216). Als π-Liganden kommen hierbei nichtradikalische oder radikalische Kohlenwasserstoffe (einschließlich ihrer Derivate) mit isolierten, konjugierten und kumulierten Mehrfachbindungen in Frage (s. Abb. 32.71).



Ethene **Ethine** **Butadiene** **Allene** **Allyle**

Abb. 32.71

Ähnlich wie mit den aufgeführten Spezies bilden ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe, die man wegen ihrer magischen Zahl von $(4n+2)$ konjugierten (delokalisierten) π-Elektronen zu den »Aromaten« (»Arenen«, S. 1025) zählt, sowie deren Derivate π-Komplexe mit Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetallfragmenten. Sie zeichnen sich häufig durch besondere Stabilität aus. Wichtige derartige – teils neutrale, teils geladene – Aromaten C_mH_m mit 2, 6 und 10 π-Elektronen ($n = 0, 1, 2$ in obiger Gleichung) sind nachfolgend wiedergegeben (in Klammern Zahl der π-Elektronen) (s. Abb. 32.72).



Cyclopropenylium $C_3H_3^+$ (2π) **Cyclobutadiendiid** $C_4H_4^{2-}$ (6π) **Cyclopentadienid** $C_5H_5^-$ (6π) **Benzol** C_6H_6 (6π) **Tropylium** $C_7H_7^+$ (6π) **Cyclooctatetraendiid** $C_8H_8^{2-}$ (10π)

Abb. 32.72

Von ihnen leiten sich durch Ersatz von Wasserstoffatomen gegen andere Gruppen (»Substituenten«), durch Angliederung (»Anellierung«) von Arenen sowie durch Ersatz von Kohlenstoffatomen gegen Nichtkohlenstoffatome (»Heteroatome«) weitere Aromaten (»Arenderivate«) ab.

Zur Ermittlung der effektiven Elektronenzahl des Zentrums eines Komplexes ML_m (L = ausschließlich oder teilweise – neben anderen Liganden – ein π-Donor) geht man meist von neutralen Metallatomen und neutralen π-Komponenten aus. Man berücksichtigt also anstelle der oben wiedergegebenen Aromaten den 3e-/4e-/5e-/6e-/7e-/8e-Donator Cyclopropenyl/Cyclobutadien/Cyclopentadienyl/Benzol/Cycloheptatrienyl/Cyclooctatetraen (Cycloheptatrienyl bzw. -enylium = Tropyl bzw. Tropylium). Für das Fe-Atom in $[Fe(C_5H_5)_2]$ errechnet sich hiernach die effektive Elektronenzahl zu $8(Fe) + 2 \times 5(C_5H_5) = 18$, für $[Ti(C_7H_7)_2]$ zu $4(Ti) + 2 \times 7(C_7H_7) = 18$ und für $[Ni(C_3H_3)_2]^{2-}$ zu $10(Ni) + 2 \times 3(C_3H_3) + 2(e^-) = 18$. Zur Ermittlung der Oxidationsstufe des Zentrums eines Komplexe ML_m spaltet man andererseits die M : L-Bindungen in der Weise, dass das Elektronenpaar beim elektronegativen Liganden verbleibt. Die Metalle in $[Fe(C_5H_5)_2]$, $[Ti(C_7H_7)_2]$, $[Ni(C_3H_3)_2]^{2-}$ haben dann die Oxidationsstufe Fe^{II}, Ti^{-II}, Ni^0. Zur Bezeichnung der π-Komplexe nennt man in der Regel zunächst den neutralen π-Liganden, dem man das »Hapto-Symbol« η^n vorsetzt (n = Anzahl der mit M verknüpften C-Atome, vgl. S. 2041), dann das Metallatom; zu seiner Formulierung verfährt man aber in umgekehrter Weise, z. B. Bis(η^5-cyclopentadienyl)eisen $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$. Doch findet man in der Literatur auch die Bezeichnung Eisen-bis(cyclopentadienid) und die Formel $[(C_5H_5)_2Fe]$.

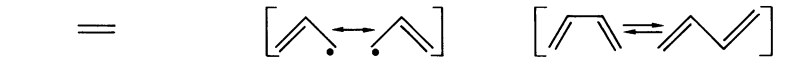
Nachfolgend sollen zunächst Alkenkomplexe (einschließlich der Komplexe mit acyclisch konjugierten Alkaoligoenen), dann Alkinkomplexe und schließlich Cyclopentadienyl-, Benzol-

und sonstige Aromatenkomplexe (einschließlich der Komplexe mit cyclischen aromatenähnlichen Systemen) besprochen werden.

3.3.1 Alkenmetallkomplexe (Olefinkomplexe)

i **Geschichtliches.** Der erste Alkenkomplex, das Zeise'sche Salz $K[PtCl_2(C_2H_4)] \cdot H_2O$ wurde 1827 von dem dänischen Apotheker W. C. Zeise durch Reaktion von K_2PtCl_4 mit Ethanol C_2H_5OH ($\longrightarrow C_2H_4 + H_2O$) synthetisiert. Als ersten Butadienkomplex erhielten H. Reilein et al. 1930 $Fe(CO)_3(C_2H_4)$ durch Einwirkung von C_4H_6 auf $Fe(CO)_5$ bei 135 °C.

Wichtige Alkenliganden für Übergangsmetalle sind folgende π-Elektronendonatoren und deren Derivate (s. Abb. 32.73).

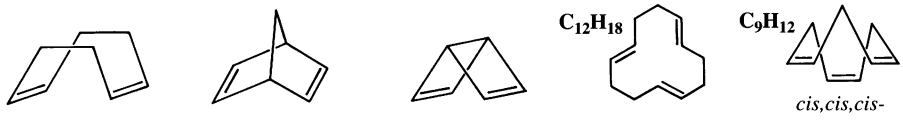


Ethylen $CH_2=CH_2$ (2e-Donator) **Allyl $CH_2=CH-CH_2^{\bullet}$** (3e-Donator) **Butadien $CH_2=CH-CH=CH_2$** (4e-Donator)

Abb. 32.73

Metallkomplexe mit Ethylen und seinen Derivaten

Überblick. Von fast jedem Übergangsmetall kennt man eine große Anzahl von π-Komplexen mit Alkenen des Typus $\rangle C=C\langle$. Zu derartigen »Enen« zählen etwa das Monoolefin »Ethylen« und dessen Derivate $C_2H_{4-n}X_n$ ($n = 0-4$), ferner die in Abb. 32.74 wiedergegebenen »nichtkonjugierten Di- und Triolefine« »1,5-Cyclooctadien«, »Norbornadien«, »Dewar-Benzol«, »*trans-trans-trans-*« und »*cis-cis-cis-*1,5,9-Cyclododecatrien« (auch konjugierte Oligoolefine sind gelegentlich nur über eine, meist jedoch über mehrere π-Bindungen an ein Komplexzentrum geknüpft; S. 2179, 2182).



C_8H_{12} 1,5-Cyclooctadien **C_7H_8 Norbornadien** **C_6H_6 Dewar-Benzol** **$C_{12}H_{18}$** *trans,trans,trans-* **1,5,9-Cyclododecatrien** **C_9H_{12}** *cis,cis,cis-* **1,4,7-Cyclononatrien**

Abb. 32.74

Außer mit den erwähnten Olefinen bilden Übergangsmetalle auch mit »Heteroethylenen« wie $\rangle C=O$, $\rangle C=S$, »Allen« $H_2C=C=CH_2$, »Keten« $\rangle C=C=O$ und »Heterokumulenen« wie $O=C=O$, $S=C=S$ π-Komplexe.

Olefine können einem Komplexzentrum je Doppelbindung zwei Elektronen zur Verfügung stellen. Demgemäß leitet sich die Verbindung $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ durch Austausch eines Cl^--Ions im planaren $[PtCl_4]^{2-}$ gegen ein Molekül Ethylen ab (vgl. Abb. 32.75a, b) [20]. In entsprechender Weise lassen sich im planaren dimeren Komplex $[PtCl_3^-]_2 \mathrel{\widehat{=}} [Cl_2Pt(\mu\text{-}Cl)_2PtCl_2]^{2-}$ zwei Cl^--Liganden und im planaren dimeren Komplex $[PtCl(CO)_2]_2 \mathrel{\widehat{=}} [(CO)_2Pt(\mu\text{-}Cl_2)_2Pt(CO)_2]$ sogar vier CO-Liganden durch Ethylen unter Bildung der in Abb. 32.75c, d wiedergegebenen Komplexe austauschen.

Beispiele für homoleptische Alkenmetallkomplexe bieten die Ethylenkomplexe $[Ni(C_2H_4)_3]$ (Abb. 32.75e; analog $[Pt(C_2H_4)_3]$) sowie die Kationen $[Ag(C_2H_4)_2]^+$ und $[Ag(C_2H_4)_3]^+$ (Gegenion

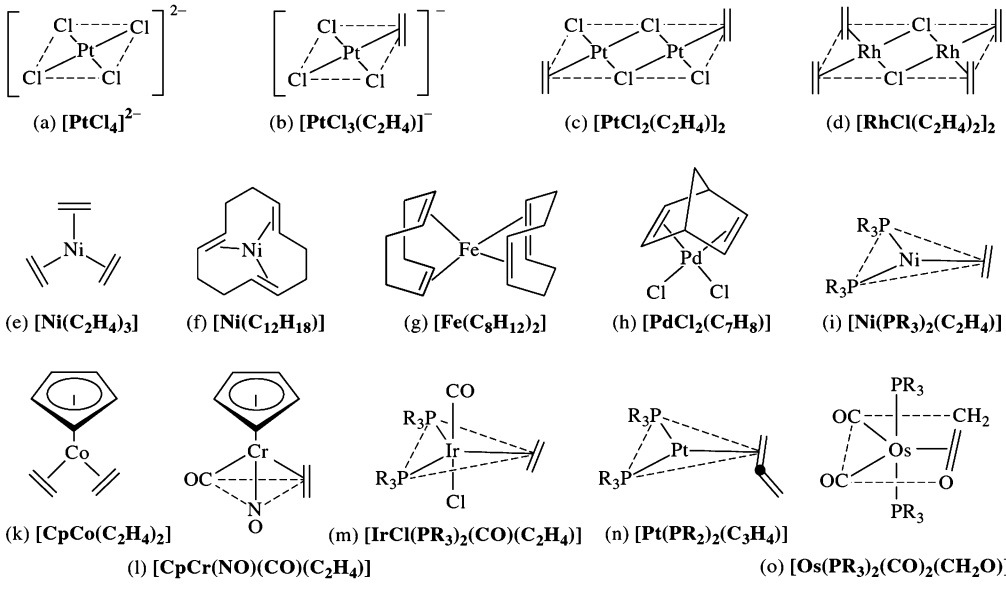


Abb. 32.75 Strukturen einiger Ethylenkomplexe sowie eines Allen- und Aldehydkomplexes.

im ersten Falle NO_3^-, im zweiten Falle $Al\{OC(CF_3)_3\}_4^-$), ferner die Komplexe $[Ni(C_{12}H_{18})]$ bzw. $[Fe(C_8H_{12})_2]$ (Abb. 32.75f, g; analog $[Ni(C_8H_{12})_2]$) mit den Liganden *trans,trans,trans*-Cyclododecatrien bzw. Cyclooctadien. Ethylenkomplexe wie $[Co(C_2H_4)_2]$, $[Pd(C_2H_4)_3]$, $[Cu(C_2H_4)_3]$ oder $[Au(C_2H_4)]$ bilden sich nur in der Tieftemperaturmatrix aus Metallatomen und Ethylen (Zersetzung beim Aufwärmen der Matrix). Beispiele aus der mächtigen Verbindungsklasse der heteroleptischen Alkenmetallkomplexe bieten die in Abb. 32.75b, c, d, h, i, k, l, m wiedergegebenen Verbindungen mit Ethylenliganden. Dewar-Benzol und *cis,cis,cis*-Cyclononatrien liegen den Komplexen $[Cr(CO)_4(C_6H_6)]$ und $[Mo(CO)_3(C_9H_{12})]$ zugrunde. Die Formelbilder in Abb. 32.75n, o veranschaulichen Komplexe mit Allen und Formaldehyd. Die Ketene $\rangle C{=}C{=}O$ bilden sowohl mit ihrer CC- als auch CO-Doppelbindung π-Komplexe; es konnten sogar isomere Ketenkomplexe isoliert werden, z. B.: $[(Indenyl)(P\mathit{i}Pr_3)Rh(Ph_2C{=}CO)]$ und $[(Indenyl)(P\mathit{i}Pr_3)Rh(Ph_2CC{=}O)]$.

Die Metallzentren der Alken-Komplexe erhalten durch die Ligandenkoordination in einigen Fällen wie den in Abb. 32.75 g (Ni anstelle Fe) sowie Abb. 32.75 k, l, m wiedergegebenen Verbindungen, eine 18-Elektronenaußenschale, während das Oktadezett in anderen Fällen wie den in Abb. 32.75b, i wiedergegebenen Komplexen sowie $Ag(C_2H_4)_n$ ($n = 2,3$) nicht ganz erreicht wird.

Strukturverhältnisse. In den Komplexen mit Alkenen ist die Koordinationsgeometrie der Liganden teils digonal wie im $Ag(C_2H_4)_2^+$ oder trigonal-planar wie in Abb. 32.75e, f, i, k oder $Ag(C_2H_4)_3^+$, teils tetraedrisch wie in Abb. 32.75g, h, l, quadratisch-planar wie in Abb. 32.75b, c, d oder trigonal-bipyramidal wie in Abb. 32.75m (es zählt jeweils der Mittelpunkt der Alken- bzw. Cyclopentadienyl-Gruppierung). Die CC-Achse von $\rangle C-C\langle$ verläuft teils in der Ligandenebene wie in Abb. 32.75e, f, teils senkrecht hierzu wie in Abb. 32.75b, c, d.

Mit der Koordination eines Alkens $X_2C{=}CX_2$ verlängert sich dessen CC-Abstand geringfügig (z. B. von 1.35 Å in freiem C_2H_4 auf 1.37 Å in $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$). Auch geht bei der Koordination die Planarität des Alkens verloren: Die Doppelbindungssubstituenten bewegen sich gemäß (1) aus der Alkenebene in Richtung der metallabgewandten Seite, d. h. der Winkel zwischen den X_2C-Ebenen (Interplanarwinkel) wird $< 180°$ (s. Abb. 32.76), der Winkel α zwi-

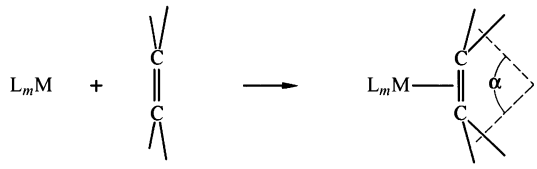


Abb. 32.76

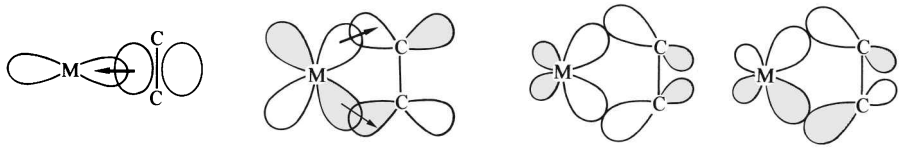


Abb. 32.77 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Alken-Komplexen mit σ-Donator-Bindung (a) und π-Akzeptorbindung (b) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen) sowie in Metallacyclopropan-Komplexen mit den beiden elektronenbesetzten σ-Molekülorbitalen (c) und (d) der MC-Bindungen (dunkle und helle Orbitalbereiche deuten unterschiedliche Orbitalphasen an).

schen den X_2C-Flächennormalen $> 0°$. So beträgt etwa der Interplanarwinkel im Komplex $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ 146° ($\alpha = 34°$). In analoger Weise erfolgt in Komplexen mit Kumulenen wie $CH_2{=}C{=}CH_2$, $H_2C{=}C{=}O$, $O{=}C{=}O$, $S{=}C{=}S$ eine Abwinkelung des doppelt gebundenen Substituenten am zentralen Kohlenstoff (CCC-Winkel in $[(R_3P)_2Pt(C_3H_4)] = 142°$; CC-Abstand der komplexierten/unkomplexierten Bindung gleich 1.48/1.31 Å). Während die Alkengruppe in der Regel eine zentrische oder nahezu zentrische Stellung über dem Metall einnimmt, gilt Analoges nicht für Heteroalkene wie $>C{=}E$ (E = O, S, Se, Te). Beispielsweise ist Formaldehyd in $[Cp_2V(O{=}CH_2)]$ side-on mit kürzerer VO- und längerer VC-Bindung an Vanadium(II), Aceton in $[Cp_2V(O{=}CMe_2)]^+$ end-on an das – weniger zu π-Rückbindungen befähigte – Vanadium(III) gebunden.

Bindungsverhältnisse. In den Alkenkomplexen fungiert im Sinne der Abb. 32.77 a das elektronenbesetzte π-Molekülorbital der side-on gebundenen $>C{=}C<$-Gruppe als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Metallorbitals geeigneter Symmetrie (Hybridorbital mit d_{z^2}-, $d_{x^2-y^2}$-, s-, p_z-Komponente; z-Achse = M-Alken-Bindungsachse). Die resultierende σ-Hinbindung (»Dreizentren-Zweielektronen-Bindung«) erfährt nach diesem Bindungsmodell (M. J. S. Dewar , J. Chatt; 1953) im Sinne der Abb. 32.77b durch π-Rückbindung von Elektronen aus einem elektronenbesetzen Metallorbital geeigneter Symmetrie (d_{xz}- bzw. d_{yz} und p_x- bzw. p_y-AO) in das elektronenleere π*-MO des Alkens zusätzliche Verstärkung. Die Beiträge der σ-Hin- und π-Rückbindung sind – als Folge der Wahrung des Elektroneutralitätsprinzips – nicht unabhängig voneinander (Synergismus): mit dem »Anwachsen« einer Bindungskomponente wächst »synergetisch« auch die andere Bindungskomponente an. Insbesondere die π-Rückbindung führt zu einer Schwächung und damit Verlängerung der CC-Bindung. Mit wachsendem Elektronenfluss geht der Alkenkomplex unter sukzessiver Verlängerung der CC-Bindung und Verkleinerung des Interplanarwinkels (Vergrößerung von α) in einen Metallacyclopropan-Komplex mit verzerrt tetraedrischen C-Atomen über (bezüglich der Bindungsverhältnisse vgl. Abb. 32.77c und d; ersichtlicherweise korrelieren Abb. 32.77a mit c und Abb. 32.77b mit d).

Die π-Rückbindung ist in den Alkenkomplexen für die behinderte Alkenrotation um die Metall-Alkenachse verantwortlich. Haben etwa die Metallorbitale d_{xz} und d_{yz} wie in den Komplexen Abb. 32.75b, c, d, e, i unterschiedlichen Energieinhalt, so wechselwirken sie unterschiedlich stark mit dem π*-MO des Alkens. Das Alken nimmt dann hinsichtlich der anderen Komplex-

liganden eine bevorzugte Konformation ein, und die Rotationsbarrieren sind vergleichsweise hoch (50 kJ mol^{-1} und mehr). Sind andererseits die Orbitale d_{xz} und d_{yz} energieentartet wie etwa in $[(CO)_4Fe(C_2H_4)]$, so besteht keine elektronische, sondern nur noch eine sterische Rotationshinderung. Die Rotationsbarrieren sind dann vergleichsweise klein (< 40 kJ mol^{-1}).

Das Ausmaß der σ-Hin- und π-Rückbindung hängt in $[L_nM(X_2C{=}CX_2)]$ von der Art des Metallzentrums M, der metallgebundenen Liganden L und der ethylengebundenen Substituenten X ab: (i) Eine hohe Elektronenaffinität der »Metallzentren« M fördert die σ-Hinbindungen, eine niedrige Elektronenanregungsenergie die π-Rückbindungen. Gemäß der nachfolgend wiedergegebenen Reihen:

Elektronenaffinität	Hg^{II}, Cd^{II}, Zn^{II}, Pt^{II}, $Pd^{II} > Au^{I}$, Ag^{I}, Cu^{I}, Ir^{I}, $Rh^{I} > Pt^{0} > Pd^{0}$, Ni^{0}
Anregungsenergien	Ni^{0}, $Rh^{I} < Pt^{0}$, Pt^{II}, $Pd^{II} < Pd^{0} < Cu^{I}$, $Au^{I} < Ag^{I} < Hg^{II} < Cd^{II}$, Zn^{II}

ist etwa Hg^{II} ein starker σ-Elektronenakzeptor und schwacher π-Elektronendonator, Ni^0 ein schwacher σ-Elektronenakzeptor und starker π-Elektronendonator, während Pd^{II} sowohl als guter σ-Akzeptor als auch π-Donator wirkt (tatsächlich bildet Hg^{II}, da die π-Rückbindung wesentlich für die Stabilität von Alkenkomplexen ist, keine isolierbaren Olefin-π-Komplexe)[22]. – (ii) Elektronenabziehende »Metallliganden L« wie CO oder Cl^- stärken die σ-Alkenhin- und schwächen die π-Alkenrückbindungen hinsichtlich elektronenliefernder Liganden wie Cp^- oder CN^-[22]. – (iii) Alkene mit elektronenabziehenden »Alkensubstituenten« X wie F, CN, COOH wirken als schlechte σ-Donatoren sowie gute π-Akzeptoren, solche mit elektronenliefernden Substituenten wie SiR_3 umgekehrt als gute σ-Donatoren und schlechte π-Akzeptoren. Da der CC-Abstand insbesondere auf π-Rückbindungen anspricht, weist demgemäß das komplexgebundene C_2H_4 in $[CpRh(C_2H_4)(C_2F_4)]$ eine kürzere Doppelbindung auf als das komplexgebundene C_2F_4 (1.35 gegenüber 1.40 Å); auch ist die Rotationsbarriere in ersterem Falle (Interplanarwinkel 138°; $\alpha = 42°$) niedriger als im letzteren (Interplanarwinkel 106°; $\alpha = 74°$). Komplexe mit C_2F_4 und $C_2(CN)_4$ zählt man aufgrund ihrer Geometrie besser zu den Metallacyclopropan-Komplexen.

Darstellung. Metallkomplexe mit Mono- und nichtkonjugierten Oligoolefinen werden vielfach durch Ligandensubstitution gewonnen. So kann etwa der Halogenid/Olefin-Austausch im Zuge der Einwirkung von Olefinen auf Metallhalogenide bei Druck und Temperatur (32.26) oder in Anwesenheit von Lewis-Säuren wie $AlHal_3$ oder Ag^+ (32.27) erzwungen werden. Der Kohlenoxid/Olefin-Austausch lässt sich thermisch oder photochemisch bewerkstelligen (32.28), während für den Olefin/Olefin-Austausch häufig die Einwirkung eines Überschusses des einzuführenden Olefins auf einen Alkenkomplex genügt (32.29). Ein weiteres Darstellungsverfahren besteht in der Olefinaddition an elektronenungesättigte Komplexe, die unter Normalbedingungen existieren (vgl. (32.30) und $AgNO_3 + 2\,\text{Olefin} \longrightarrow [Ag(\text{Olefin})_2]NO_3$) oder durch Reduktion geeigneter Vorstufen wie Metallhalogenide (32.31) oder Cyclopentadienylkomplexe (32.32) intermediär erzeugt werden. Bei Verwendung von konjugierten Dienen kann es hierbei zu einer Oligomerisation am Metallzentrum kommen, wie die Umsetzung von $NiCl_2$ in Anwesenheit von Butadien C_4H_6 und AlR_3 als Reduktionsmittel zu $C_{12}H_{18}$ (f; S. 2175) lehrt. Auch die direkte Vereinigung von Metallatomen und Olefinen führt vielfach zum Ziel (s. oben). Schließlich sei noch die Hydridabstraktion (32.33) erwähnt. Sie spielt auch bei der über σ-Alkankomplexe führenden Umwandlung von Metallalkylen mit β-Alkylwasserstoff in Alkenkomplexe eine Rolle (vgl.

[22] Wachsende M-Alken-Bindungsstärke bedingt – insbesondere als Folge starker π-Rückbindungen – zunehmende CC-Bindungsabstände und damit abnehmende Wellenzahlen der C=C-Valenzschwingung: z. B. freies C_2H_4: $\tilde{\nu} = 1623\,cm^{-1}$; $[Ag(C_2H_4)_2]^+$: $\tilde{\nu} = 1584\,cm^{-1}$; $[Fe(CO)_4(C_2H_4)]$: $\tilde{\nu} = 1551\,cm^{-1}$; $[PdCl_2(C_2H_4)]_2$: $\tilde{\nu} = 1525\,cm^{-1}$; $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$: $\tilde{\nu} = 1516\,cm^{-1}$; $[CpRh(C_2H_4)_2]$: $\tilde{\nu} = 1493\,cm^{-1}$. Die Wellenzahlen der C=C-Valenzschwingung von Alkinkomplexen liegen im Bereich zwischen $\tilde{\nu}$ für freies Acetylen (2100 cm^{-1}) und freies Ethylen (1623 cm^{-1}).

S. 2172)[23].

$$[PtCl_4]^{2-} + C_2H_4 \xrightarrow{60\,bar} [PtCl_3(C_2H_4)]^- + Cl^- \quad (32.26)$$

$$[CpFeCl(CO)_2] + Ag^+ + C_2H_4 \longrightarrow [CpFe(CO)_2(C_2H_4)]^+ + AgCl \quad (32.27)$$

$$[Fe(CO)_5] + C_8H_{12} \xrightarrow[\text{vgl. (c)}]{h\nu} [Fe(CO)_3(C_8H_{12})] + 2\,CO \quad (32.28)$$

$$[Ni(C_{12}H_{18})] + 3\,C_2H_4 \xrightarrow[\text{vgl. (b)}]{} [Ni(C_2H_4)_3] + C_{12}H_{18} \quad (32.29)$$

$$[IrCl(CO)(PR_3)_2] + C_2H_4 \rightleftharpoons [IrCl(CO)(PR_3)_2(C_2H_4)] \quad (32.30)$$

$$NiCl_2 + Mn + 2\,C_8H_{12} \xrightarrow[\text{vgl. (c)}]{} [Ni(C_8H_{12})_2] + MnCl_2 \quad (32.31)$$

$$[Cp_2Co] + K + 2\,C_2H_4 \longrightarrow [CpCo(C_2H_4)_2] + KCp \quad (32.32)$$

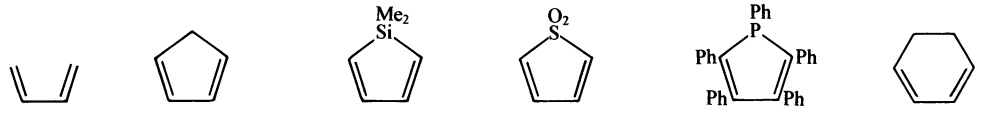
$$[CpFe(CO)_2(CHMe_2)] + CPh_3^+ \longrightarrow [CpFe(CO)_2(CH_2CHMe)]^+ + HCPh_3 \quad (32.33)$$

Eigenschaften. Insbesondere die Monoolefinkomplexe sind thermisch vergleichsweise labil. So zersetzen sich etwa $[Ni(C_2H_4)_3]$, $[Fe(CO)_4(C_2H_4)]$ oder $[CpCo(C_2H_4)_2]$ bereits langsam bei Raumtemperatur unter Olefinabgabe und stellen demgemäß bewährte Überträger für Ni^0, $Fe^0(CO)_4$ bzw. CpCoI dar. Etwas stabiler sind meist Komplexe mit zweizähnigen, nichtkonjugierten Diolefinen wie 1,5-Cyclooctadien oder Norbornadien, doch fungieren selbst die Alkenkomplexe (Abb. 32.75g und h) noch als gute Quellen für Fe^0 oder Pd^{II}. Andererseits ist der Komplex (Abb. 32.75f) mit dem mehrzähnigen Ligand *trans-trans-trans*-1,5,9-Cyclododecatrien wegen der gespannten Koordinationsbindungen extrem reaktiv. Er wird demgemäß auch als »nacktes Nickel« bezeichnet und reagiert leicht unter Ligandenaustausch zum Beispiel mit Ethylen zu (Abb. 32.75e) bzw. mit 1,5-Cyclooctadien zu (Abb. 32.75g) (Ni anstelle von Fe). In analoger Weise lassen sich die Olefine vieler Alkenkomplexe durch andere Liganden ersetzen (zum Beispiel $[(R_3P)_2Ni(C_2H_4)] + O_2 \longrightarrow [(R_3P)_2Ni(O_2)] + C_2H_4$). Eine weitere wichtige Reaktion der Alkenkomplexe stellt die Basenaddition am ungesättigten Komplexliganden dar, z. B. $[PdCl_3(C_2H_4)]^- + OR^- \longrightarrow \{[PdCl_3C_2H_4OR]^{2-}\} \longrightarrow Pd + 2\,Cl^- + HCl + CH_2{=}CHOR$ (R = H, Alkyl, Acyl); $[CpFe(CO)_2(C_2H_4)]^+ + R^- \longrightarrow [CpFe(CO)_2(C_2H_4R)]$. Man vgl. hierzu auch die über Alkenkomplexe führende Einschiebung von Olefinen in MH-Bindungen (S. 2172). Die Komplexierung von Ethylenen an Metallzentren kann zur teilweisen oder vollständigen Spaltung der CC-Bindung führen. In ersteren Fällen (π-Bindungsspaltung) entstehen Metallacyclopropane. Ein Beispiel für eine ($\sigma + \pi$-Bindungsspaltung bietet das Gleichgewicht $[(diphos)XIr(Ph_2C{=}CO)] \rightleftharpoons [(diphos)Ir(CPh_2)(CO)]^+X^-$ (diphos = $t Bu_2PCH_2PtBu_2$), das für $X^- = Cl^-$ auf der linken, für $X^- = PF_6^-$ auf der rechten Seite liegt.

Metallkomplexe mit Butadien und seinen Derivaten

Überblick. Ähnlich wie die Alkene $\rangle C{=}C\langle$ bilden auch die 1,3-Alkadiene des Typus $\rangle C{=}\overset{|}{C}{-}\overset{|}{C}{=}C\langle$ mit fast jedem Übergangsmetall π-Komplexe. Typische derartige »Diene« stellen neben Butadien C_4H_6 und seinen Derivaten etwa »Cyclopentadien«, »Heterocyclopentadiene« und »Cyclohexadien« dar. Auch Kohlenwasserstoffe mit mehr als zwei konjugierten Doppelbindungen wie Benzol, Naphthalin, Anthracen (S. 1025) sind in einigen Fällen nur über ein 1,3-Diensystem an Komplexzentren geknüpft (s. Abb. 32.78).

[23] Die Bildung von Heteroalken-Komplexen erfolgt in der Regel durch Aufbau des Heteroalkens am Komplexzentrum, z. B. $[Cp_2ZrH_2] + CO$ (150 bar) $\longrightarrow [Cp_2Zr(CH_2{=}O)]$ sowie $[(R_3P)_3OsHCl(CS)] + 2\,CO \longrightarrow [(R_3P)_2(CO)_2OsCl(HCS)] + PR_3$; $[(R_3P)_2(CO)_2OsCl(HCS)] + H^- \longrightarrow [(R_3P)_2(CO)_2Os(H_2CS)] + Cl^-$. Die homologe, aus $[(R_3P)_3Os(CO)_2]$ und CH_2O erhältliche Verbindung $[(R_3P)_2(CO)_2Os(H_2CO)]$ zerfällt thermisch über $[(R_3P)_2(CO)_2OsH(HCO)]$ in $[(R_3P)_2Os(CO)_3]$ und H_2.



Butadien	Cyclopentadien	Silacyclopentadien	Thiophendioxid	Pentaphenylphosphol	Cyclohexadien
C_4H_6	C_5H_6	$C_4H_4SiMe_2$	$C_4H_4SO_2$	C_4PPh_5	C_6H_8

Abb. 32.78

1,3-Diene können 4 Elektronen (zwei π-Elektronenpaare) pro Molekül einem Komplexzentrum zur Verfügung stellen. Dementsprechend leitet sich die Verbindung $[Fe(CO)_3(C_4H_6)]$ (Abb. 32.79a) durch Austausch zweier CO-Gruppen in $Fe(CO)_5$ gegen ein Molekül Butadien ab[22]. In analoger Weise lassen sich 4 CO-Gruppen in $Fe(CO)_5$ gegen 2 C_4H_6-Moleküle substituieren, wobei der verbleibende CO-Ligand im resultierenden Komplex $[Fe(CO)(C_4H_6)_2]$ (Abb. 32.79b) durch viele andere Liganden ersetzt werden kann, u. a. durch Butadien, das allerdings im Sinne der Abb. 32.79c nur η^2-gebunden vorliegt. Weitere derartige homoleptische Dienkomplexe stellen die in Abb. 32.79d wiedergegebenen Verbindungen $[M(C_4H_6)_3]$ mit M = Mo, W dar (von $M(CO)_6$ mit M = Cr, No, W leiten sich auch Komplexe des Typs $[M(CO)_4(C_4H_6)]$ und $[M(CO)_2(C_4H_6)_2]$ ab). Beispiele für heteroleptische Dienkomplexe sind die in Abb. 32.79a, b, c, e, f, g, h wiedergegebenen Komplexe. Cyclopentadien und Cyclohexadien liegen etwa den Komplexen $Fe(CO)_3L$ (L = betreffender Ligand) zugrunde. Beispiele für η^4-Komplexe mit Aromaten (Naphthalin) bieten die Anionen $[Zr(C_{10}H_8)_3]^{2-}$ und $[Co(C_{10}H_8)_2]$ (Abb. 32.79i, k); es existiert ein analog gebauter – thermostabilerer – Co-Komplex mit η^4-gebundenem Anthracen $C_{14}H_{10}$). Auch Benzol C_6H_6 kann wie etwa in den Komplexen $[M(\eta^4\text{-}C_6H_6)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ (M = Fe, Ru, Os) als η^4-Ligand (vgl. S. 2400; 4π-Elektronenlieferant) wirken.

Wie im Falle der Alken-Komplexe (S. 2175) erreichen die Metallzentren auch im Falle der Alkadien-Komplexe teils vollständig eine 18 Elektronenaußenschale (vgl. Abb. 32.79a, b, c, d, f, g, h, i, k), teils wird das Oktadezett nicht ganz erreicht (vgl. Abb. 32.79e). Die $C_{10}H_8$-Liganden in Abb. 32.79i, k bzw. $C_{14}H_{10}$-Liganden (Anthracen anstelle Naphthalin) wirken hierbei formal als benz- bzw. naphthanellierte 1,3-Cyclohexadiene, d. h. die 4π-Untereinheiten der Aromaten sind in den vorliegenden Fällen fast vollständig von den verbleibenden 6π- bzw. 10π-Untereinheiten getrennt. Entsprechendes gilt für eine Doppelbindung des η^4-gebundenen Benzols in $[M(\eta^4\text{-}C_6H_6)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]$ (der Fe-/Ru-/Os-Komplex ist bis –50/0/100 °C thermostabil). Analog gebaut sind die Hexamethylbenzol-Komplexe des Rutheniums und Osmiums, während der Eisen-Komplex im Sinne der Formulierung $Fe(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2$ nur η^6-gebundenes Aren aufweist, wodurch Fe eine 20-Außenelektronenschale erhält (2 ungepaarte Elektronen).

Strukturverhältnisse. In den Komplexen mit Alkadienen findet man gemäß Abb. 32.79 u. a. trigonale (Abb. 32.79f), tetraedrische (Abb. 32.79g, h, k) quadratisch-bipyramidale (Abb. 32.79a, b, c, e) und trigonal-prismatische (Abb. 32.79d, i) Koordinationsgeometrie (es zählt die En- bzw. Cyclopentadienylgruppierung). Allerdings sind Komplexe wie (Abb. 32.79i, k) fluktuierend, d. h. »konformationslabil«. In der Regel werden Butadien und seine Derivate in ihrer *cis*-Konformation in der Weise gebunden, dass die vier zentralen C-Atome des Diens in einer Ebene liegen, deren Normale der Bindungsachse Metall-Dien entspricht (vgl. Abb. 32.79a, b, c, d, e, f, g). Nur in Ausnahmefällen beobachtet man bei frühen Nebengruppenelementen auch die Koordination von Dienen in ihrer – thermodynamisch günstigeren – *trans*-Form, wobei allerdings dann die C-Atome nicht mehr exakt in einer Ebene angeordnet sind (vgl. Abb. 32.79h). Man kennt ferner Komplexe, in welchen das Dien in seiner *cis*- oder *trans*-Form Dimetall-Cluster überspannen. Mit der Koordination von *cis*-konformierten Dienen verlängern sich die terminalen CC-Abstände und verkürzt sich die mittlere CC-Einfachbindung geringfügig (z. B. von 1.36/1.45 Å in C_4H_6 nach 1.46/1.46 Å in Abb. 32.79a bzw. 1.45/1.40 Å in Abb. 32.79g),

sodass also die resultierenden CC-Bindungslängen in Dienkomplexen mehr oder weniger ausgeglichen sind. Auch bewegen sich die terminalen Doppelbindungssubstituenten im Zuge der Komplexbildung aus der Dien-Ebene in Richtung der metallabgewandten Seite, die zentralen Doppelbindungsubstituenten in Richtung des Metalls. Die Abstände der Metallzentren zu den endständigen C-Atomen der *cis*-konformierten Diene sind länger als jene zu den mittelständigen C-Atomen, während für Komplexe mit *trans*-konformierten Dienen das Umgekehrte gilt (bei Raumtemperatur liegen die in Abb. 32.79g und h wiedergegebenen Isomeren mit fast gleichen Mengen im thermischen Gleichgewicht vor; 1,4-Substitution der C_4H_6-Liganden fördert die Gleichgewichtsform Abb. 32.79h, 2,5-Substitution die Form Abb. 32.79g).

Bindungsverhältnisse. In den Komplexen mit *cis*-Alkadienen bilden von den vier durch Wechselwirkung der vier p_z-Orbitalen der C_4-Kette erzeugten π-Molekülorbitalen (zwei elektronenbesetzte bindende und zwei elektronenleere antibindende) eines eine σ- und eines eine π-Hinbindung mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbitale mit d_{z^2}-, p_z- und s-Komponente in ersterem, mit d_{yz}- und p_y-Komponente in letzterem Falle; z-Achse = M-Dien-Bindungsachse; vgl. Abb. 32.80a und b), während die verbleibenden elektronenleeren π^*-Molekülorbitale eine π- bzw. δ-Rückbindung mit dem elektronenbesetzten d_{xz}- oder p_x-Orbital bzw. d_{xy}-Orbital eingehen (vgl. Abb. 32.80c und d sowie synergetisches Bindungsmodell von Dewar und Chatt, S. 2177).

Insbesondere die π-Rückbindung führt zu einer Schwächung, d. h. Verlängerung, der terminalen und Stärkung, d. h. Verkürzung, der zentralen CC-Bindung des Diens. Mit wachsendem Elektronenfluss gehen die Dienkomplexe (Abb. 32.81a) unter Verlängerung der terminalen und Verkürzung der mittleren CC-Bindung letztendlich in Metallacyclopenten-Komplexe (Abb. 32.81b) über, in welchen die terminalen CC-Bindungen der C_4-Einheit länger als die mittlere CC-Bindung sind und die terminalen C-Atome über σ-Bindungen, die mittleren C-Atome über eine π-Bindung mit dem Metallzentrum koordinieren (vgl. Ethylenkomplexe, Abb. 32.77). Hierbei weisen die Strukturmerkmale der Dienkomplexe früher (später) Übergangsmetalle auf den Butadien- (den Metallacyclopenten-) Beschreibungstypus. Die π-Hin-, π-Rück- und δ-Rückbindung ist in den Dienkomplexen für die starke Rotationsbehinderung um die M-Dien-Bindungsachse verantwortlich. Dementsprechend sind chirale Metallkomplexe aus prochiralen Dienen wie $CH_2{=}CR{-}CR{=}CH_2$ und chiralen Metallkomplexfragmenten »konfigurationsstabil« und lassen sich in Enantiomere trennen, falls sie nicht vom Metallacyclopenten-Komplextypus

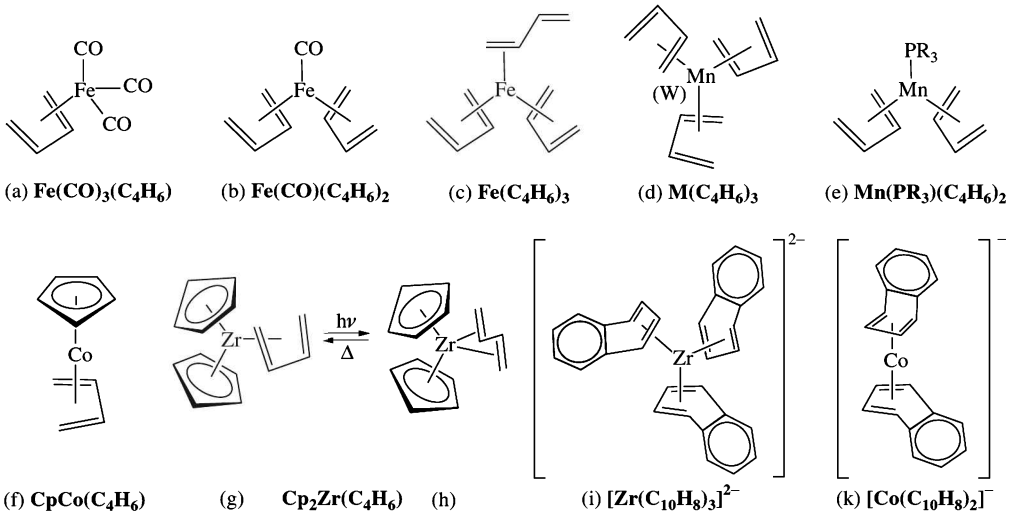


Abb. 32.79 Strukturen einiger Butadienmetallkomplexe.

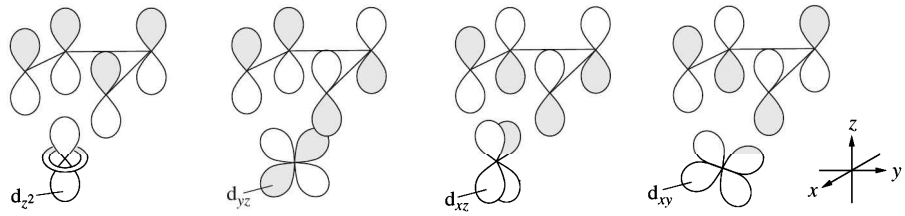


Abb. 32.80 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Butadienkomplexen mit σ-Donator- (a), π-Donator- (b), π-Akzeptor- (c) und δ-Akzeptor-Bindung (d) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche deuten unterschiedliche Orbitalphasen an).

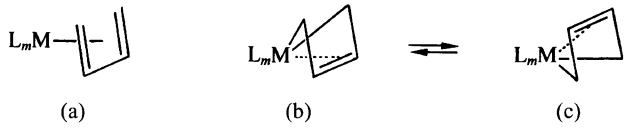


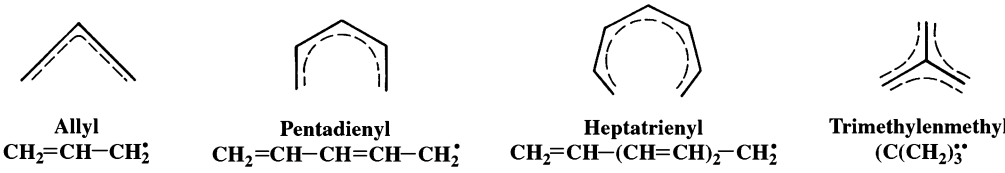
Abb. 32.81

sind. In letzteren Fällen erfolgt zwar ebenfalls keine Dien-Rotation, aber eine Dien-Inversion an beiden metallgebundenen C-Atomen des komplexgebundenen Diens gemäß (Abb. 32.81b) ⇌ (Abb. 32.81c).

Darstellung, Eigenschaften. Butadien-Komplexe lassen sich wie Ethylen-Komplexe u. a. durch Ligandenaustausch oder durch Olefinaddition an elektronenungesättigte Komplexe gewinnen, die durch Reduktion geeigneter Vorstufen als reaktive Intermediate erhalten werden (z. B. M-Atome + 3 Butadien-Moleküle ⟶ $M(C_4H_6)_3$ mit M = Mo, W; $MnCl_2 + 2\,C_4H_6 + PMe_3 + Mg$ ⟶ (Abb. 32.77e) + $MgCl_2$). Metallkoordinierte Butadiene verhalten sich vergleichsweise reaktionsträge und unterliegen weder katalytischen Hydrierungen noch Diels-Alder-Reaktionen. Sie vermögen aber vielfach Elektrophile E^+ an ein terminales C-Atom unter Bildung metallkoordinierter Allyle zu addieren (vgl. weiter unten), wobei das mit der Addition entstehende elektronenungesättigte Metallatom durch Donoren im Komplex selbst (z. B. Bildung agostischer MH-Beziehungen; vgl. S. 2171) oder durch zugefügte Liganden stabilisiert wird (z. B. $[Fe(CO)_3(C_4H_6)] + H^+ + CO$ ⟶ $[Fe(CO)_4(C_4H_7)]^+$). Auch eine Addition von Nucleophilen Nu^- an einem C-Atom des komplexierten Diens ist im Falle einiger Dien-Komplexe möglich (Näheres s. unten). Besonders reaktiv sind die η^4-Arenkomplexe, da sie leicht die Arenliganden (z. B. Benzol, Naphthalin, Anthracen) unter Vergrößerung ihres aromatischen Elektronensystems abspalten und dadurch als Metallatomspender zu wirken vermögen. So reagiert etwa $[Co(C_{14}H_{10})_2]^-$ bereits bei −30 °C mit CO, CNR, PR_3, $\frac{1}{2}\,R_2PCH_2CH_2PR_2$, $\frac{1}{2}$ Cyclooctatetraen C_8H_8 zu Komplexen $[CoL_4]^-$ ab (L = betreffender Ligand).

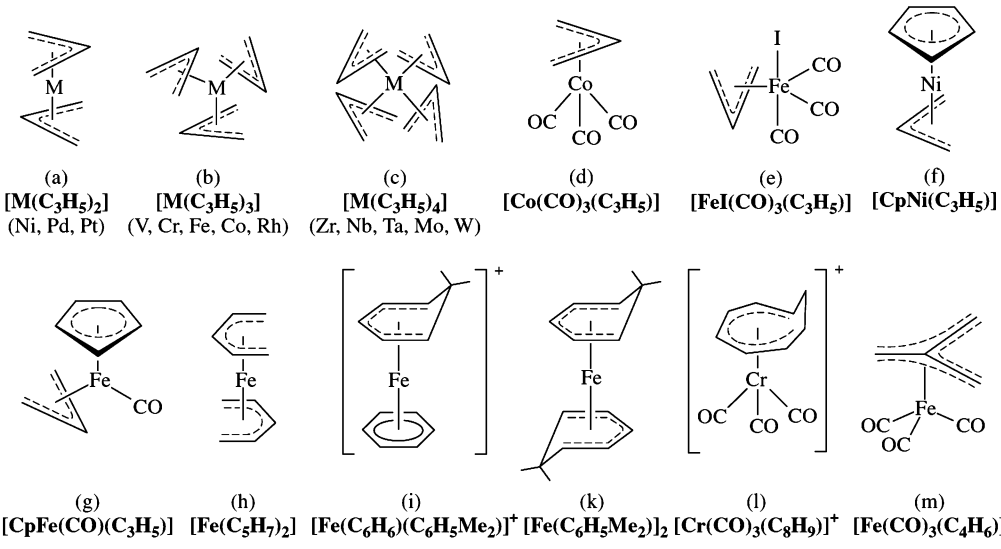
Metallkomplexe mit Allyl und seinen Derivaten

Überblick. Das »Allylradikal« $CH_2{=}CH{-}CH^{\bullet}_2$ leitet sich vom Ethylen $CH_2{=}CH_2$ durch Ersatz eines Wasserstoffs gegen eine Methylengruppe CH_2 ab. Anders als Ethylen oder auch Butadien, welche als Donoren an Metallzentren eine gerade Zahl von Elektronen (2 bzw. 4; vgl. S. 2175, 2179) abgeben, sind die Radikale »Allyl« C_3H_5 (3 Elektronendonator) und dessen Vinylogen »Pentadienyl« C_5H_7 (5 Elektronendonator) sowie »Heptatrienyl« C_7H_9 (7 Elektronendonator) Lieferanten einer ungeraden Zahl von Elektronen. Ein Spezialfall stellt schließlich das Diradikal »Trimethylenmethyl« C_4H_6 (4 Elektronendonator; Isomer von Butadien) dar, das sich vom



Allyl $CH_2{=}CH{-}CH_2^{\bullet}$ | **Pentadienyl** $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_2^{\bullet}$ | **Heptatrienyl** $CH_2{=}CH{-}(CH{=}CH)_2{-}CH_2^{\bullet}$ | **Trimethylenmethyl** $(C(CH_2)_3^{\bullet\bullet}$

Abb. 32.82



(a) $[M(C_3H_5)_2]$ (Ni, Pd, Pt) | (b) $[M(C_3H_5)_3]$ (V, Cr, Fe, Co, Rh) | (c) $[M(C_3H_5)_4]$ (Zr, Nb, Ta, Mo, W) | (d) $[Co(CO)_3(C_3H_5)]$ | (e) $[FeI(CO)_3(C_3H_5)]$ | (f) $[CpNi(C_3H_5)]$

(g) $[CpFe(CO)(C_3H_5)]$ | (h) $[Fe(C_5H_7)_2]$ | (i) $[Fe(C_6H_6)(C_6H_5Me_2)]^+$ | (k) $[Fe(C_6H_5Me_2)]_2$ | (l) $[Cr(CO)_3(C_8H_9)]^+$ | (m) $[Fe(CO)_3(C_4H_6)]$

Abb. 32.83 Strukturen einiger Allyl- und verwandter Komplexe.

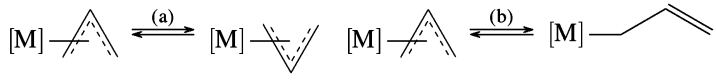
Ethylen durch Ersatz zweier an ein C-Atom gebundener H-Atome gegen CH_2-Gruppen ableitet [20] (s. Abb. 32.82).

»Allyl« und seine Vinylogen bilden mit fast allen Übergangsmetallen Komplexe. So kennt man etwa vom Grundkörper folgende homoleptischen Allylmetallkomplexe: $[M(C_3H_5)_2]$ mit M = Ni, Pd, Pt (Abb. 32.83a), ferner $[M(C_3H_5)_3]$ mit M = V, Cr, Fe, Ge, Rh (Abb. 32.83b) und $[M(C_3H_4)_4]$ mit M = Zr, Nb, Ta, Mo, W (Abb. 32.83c). Beispiele für heteroleptische Allylmetallkomplexe bieten die in Abb. 32.83d, e, f, g wiedergegebenen Verbindungen, Beispiele für Komplexe mit »Pentadienyl«, »Heptatrienyl« und »Trimethylenmethyl« die in Abb. 32.83h, i, k, l, m veranschaulichten Verbindungen. Als weitere Allylderivate treten u. a. Cyclopentenyl und -hexenyl, Cycloheptadienyl und -trienyl, Benzyl und sogar Cyclopentadienyl, aber auch Heteroallyle wie $O{=}CR{-}CR'_2$, $RN{=}CR{-}CR'_2$ oder $RP{=}CR{-}PR'$ in Komplexen auf. Auch kennt man Komplexe, in welchen der Allylligand Dimetallcluster überspannt.

Strukturverhältnisse. Die Zentren mit komplexgebundenem Allyl sind u. a. digonal (Abb. 32.83a, f), trigonal-planar (Abb. 32.83b, g), tetraedrisch (Abb. 32.83c, d) oder trigonal-bipyramidal (Abb. 32.83e) mit Liganden umgeben (es zählt jeweils der Mittelpunkt der Allyl- und Cyclopentadienylgruppierung). Die beiden CC-Abstände sind in Allylkomplexen gleich lang (um 1.35 Å), die Abstände zwischen M und dem terminalen/zentralen C-Atom ungleich lang (z. B. 2.06/2.10 Å in $[PdCl(C_3H_5)]_2$). Die Allylsubstituenten liegen außerhalb der C_3-Ebene und weisen vom Metallzentrum weg (terminale Substituenten) bzw. zum Metallzentrum hin (zentraler Substituent). Komplexgebundene Pentadienyle zeichnen sich durch Planarität und ausgeglichene CC-Abstände aus. Da die beiden Dienylreste in Bis(pentadienyl)-Metallkomplexen (z. B.

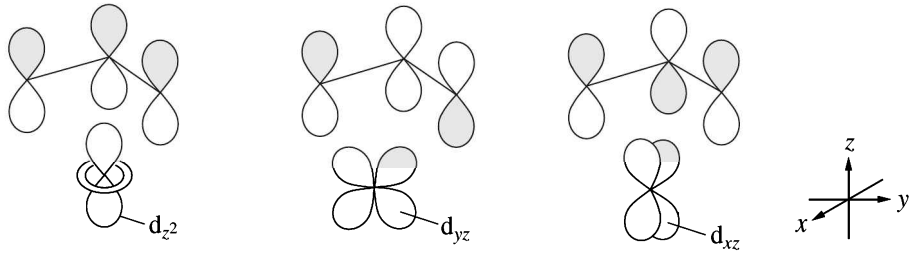
Abb. 32.83h) zudem wie in den Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexen, d. h. den Metallocenen, näherungsweise parallel zueinander angeordnet sind (»Sandwich-Struktur«), bezeichnet man erstere Komplexe gelegentlich auch als »offene Metallocene« (ein Beispiel für einen »Halbsandwich« ist etwa $[Mn(CO)_3(C_5H_7)]$; Beispiele für Komplexe mit »überbrückten« Pentadienylen geben die Abb. 32.83i, k, l wieder). Auch in den komplexgebundenen Heptatrienylen liegen die durch sechs vergleichbar lange Bindungen verknüpften C-Atome des Trienylsystems in einer Ebene (ein Beispiel für einen Komplex mit »überbrücktem« Heptatrienyl gibt Abb. 32.83l wieder). Analoges gilt für das System Trimethylenmethyl in Komplexen. Dementsprechend ist z. B. in Abb. 32.83k der Metallabstand zum zentralen C-Atom (1.93 Å) kürzer als zu den terminalen C-Atomen (2.12 Å).

Bindungsverhältnisse. In den Allylkomplexen bilden von den drei (aus einer Interferenz der p_z-Orbitale der Allyl-C-Atome hervorgehenden) π-Molekülorbitalen des Allyl-Liganden das mit 2 Elektronen besetzte bindende π-MO eine σ-Hinbindung mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbitale mit d_{z^2}-, p_z- und s-Komponente; z-Achse in Richtung der C_3-Flächennormalen; vgl. Abb. 32.84a), das mit 1 Elektron besetzte nichtbindende π_n-MO eine π-Hin-/Rückbindung mit einem halbbesetzten d_{yz}- bzw. p_y-Metallorbital (Abb. 32.84b) und das elektronenleere antibindende π^*-MO eine π-Rückbindung mit einem elektronenbesetzten d_{xz}- bzw. p_x-Metallorbital (Abb. 32.84 c; vgl. hierzu synergetisches Bindungsmodell, S. 2177). Die π-Hin/Rückbindung hat ersichtlicherweise eine Verstärkung der M-Bindungen mit den terminalen C-Atomen des Allylliganden zur Folge. Auch sorgt sie für eine Behinderung der Allyl-Rotation um die Allylflächennormale. Diese Rotation führt durch zwei Energieminima, bei welchen der Ligand die in Abb. 32.84 wiedergegebene Konformation einnimmt oder um 180° verdreht vorliegt (32.34a). Demgemäß bildet etwa der Komplex (Abb. 32.83e) zwei Konformere, die sich zwar bei Raumtemperatur nicht getrennt isolieren, aber immerhin NMR-spektroskopisch nebeneinander beobachten lassen. Außer durch Rotation fluktuieren Allyliganden bei erhöhter Temperatur – insbesondere in Anwesenheit von Basen – zudem im Sinne des Vorgangs (32.34b) (gemäß (32.34b) verläuft etwa die thermische Isomerisierung des Komplexes $[Co(CO)_3(\eta^3\text{-}CH_2{=}CH{=}CHCH_3)]$ mit *cis*-konformierter in einen solchen mit *trans*-konformierter C_4-Kette).



(32.34)

Die Bindungsverhältnisse in Pentadienyl-, Heptatrienyl- und Trimethylenmethyl-Komplexen lassen sich ähnlich wie die der Allylkomplexe über Hin- und Rückbindungen beschreiben (vgl. bzgl. der Pentadienylkomplexe die Bindungsverhältnisse in Metallocenen, S. 2194).



σ-Hinbindung (a) **π-Hin-/Rückbindung** (b) **π-Rückbindung** (c)

Abb. 32.84 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Allylkomplexen mit σ-Donator (a), π-Donatorakzeptor- (b) und π-Akzeptor-Bindung (c).

Darstellung. Da die Radikale Allyl, Pentadienyl, Heptatrienyl und Trimethylenmethyl als solche unter Normalbedingungen nicht existieren, entfällt als Darstellungsmethode von Komplexen der erwähnten Radikale der zur Gewinnung von Ethylen- und Butadienkomplexen genutzte Weg des Ligandenaustauschs sowie der Ligandenaddition. Andererseits hat man mit Metallsalzen wie C_3H_5MgBr, $C_5H_7SnMe_3$ oder Halogeniden wie C_3H_5Hal, $CH_2{=}C(CH_2Cl)_2$ Quellen anionischer bzw. kationischer Formen der betreffenden Radikale in Händen, die sich etwa gemäß

$$[M]{-}Hal + C_3H_5MgBr \xrightarrow[-\,MgBrHal]{(a)} [M](\eta^3\text{-}C_3H_5) \xleftarrow[-\,Hal^-]{(b)} [\dot{\dot{M}}]^- + C_3H_5Hal. \quad (32.35)$$

durch eine Reaktion der Quellen mit Übergangsmetallhalogeniden oder nucleophilen Übergangsmetallkomplexen auf dem Wege einer Metathese an Metallzentren freisetzen lassen (vielfach bildet sich zunächst der η^1-Komplex $[M]{-}CH_2{-}CH{=}CH_3$, der sich – gegebenenfalls unter Änderung der Ligandensphäre des Komplexfragments [M] – in den erwünschten η^3-Komplex umlagert). Beispiele für (32.35a): $MHal_n + n\,C_3H_5MgBr \longrightarrow$ (Abb. 32.83a, b, c) + MgBrHal; $FeCl_2 + 2\,C_5H_5Me_2Li \longrightarrow$ (Abb. 32.83h) + 2 LiCl. – Beispiele für (32.35b): $Mn(CO)_5^- + C_3H_5Cl \longrightarrow [Mn(CO)_5(\eta^1\text{-}C_3H_5)] + Cl^- \longrightarrow [Mn(CO)_4(\eta^3\text{-}C_3H_5) + Cl^-] + CO$; $[CpCo(CO)_2] + C_3H_5I \longrightarrow [CpCoI(C_3H_5)] + 2\,CO$; $Fe_2(CO)_9 + C_4H_6Cl_2 \longrightarrow Fe(CO)_3(C_4H_6)$ (Abb. 32.83m) + $FeCl_2$ + 6 CO.

Die Allyl-, Pentadienyl- und Heptatrienylkationen und -anionen lassen sich auch am Komplexzentrum aus geeigneten Alken- bzw. Alkadien-Komplexvorstufen durch Hydrid- oder Protonen-Abstraktion bzw. -Addition erzeugen, z. B. R in (32.36a, b) bzw. (32.36c,d) gleich H bzw. CH_3):

$$[M](\eta^2\text{-}CH_2{=}CH{-}CH_3) \underset{(b)\,-\,H^+}{\overset{(a)\,-\,H^-}{\rightleftarrows}} [M](\eta^3\text{-}C_3H_5R^{\pm}) \underset{(d)\,+\,H^-}{\overset{(c)\,+\,H^+}{\rightleftarrows}} [M](\eta^4\text{-}CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2). \quad (32.36)$$

In analoger Weise funktioniert die Abspaltung oder Addition von Nucleophilen oder Elektrophilen. Zur Hydridabstraktion nutzt man mit Vorteil Ph_3C^+ (z. B. als BF_4^--Salz: $Ph_3C^+ + H^- \longrightarrow Ph_3CH$), gelegentlich auch das Metallzentrum selbst, zur X^--Abspaltung bzw. zur Protonierung starke Säuren wie HBF_4, zur Deprotonierung Basen wie CO_3^{2-} und zur Hydridaddition Hydridokomplexe wie BH_4^-. Beispiele für (32.36a): $[CpMn(CO)_2(CH_2{=}CMe{-}CH_2OH)] \longrightarrow [CpMn(CO)_2(C_3H_4Me)]^+ + OH^-$; $[Cr(CO)_3L] \longrightarrow$ (i) + H^- mit L = 1,3,5-Cyclooctatrien. – Beispiele für (32.36b): $[PdCl_3(CH_2{=}CH{-}CH_3)]^- \longrightarrow \frac{1}{2}\,[PdCl(C_3H_5)]_2 + H^+ + 2\,Cl^-$; $[L_2RuH_4] + 2\,CH_2{=}CHMe \longrightarrow [L_2Ru(CH_2CHMe)_2] + 2\,H_2 \longrightarrow [L_2RuH_2(C_3H_5)_2] + 2\,H_2 \longrightarrow [L_2Ru(C_3H_5)_2] + 3\,H_2$. – Beispiele für (32.36c): $[Fe(CO)_3(CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2) + H^+Cl^- \longrightarrow [Fe(CO)_3Cl(C_3H_4Me)]$; $[CpIr(CH_2{=}CMe{-}CMe{=}CH_2)] + H^+ + CO \longrightarrow [CpIr(CO)(C_3H_2Me_3)]^+$; $[CpCoL] + H^+ \longrightarrow [CpCo(LH)]^+$ mit L = 1,3,5-Cyclooctatrien. – Beispiele für (32.36d): $[Mn(CO)_3(C_6H_6)]^+ + H^- \longrightarrow [Mn(CO)_3(C_6H_7)]$; $[Fe(CO)_3(CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2)] + Me^- \longrightarrow [Fe(CO)_3(C_3H_4Et)]^-$.

Eine weitere Methode zur Darstellung von Allylkomplexen stellt schließlich die Hydrometallierung von Butadienen dar, z. B. $[HCo(CO)_4] + CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow [Co(CO)_4(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_3)] \longrightarrow [Co(CO)_3(C_3H_4Me)] + CO$. Auch lassen sich Pentadienylkomplexe gelegentlich durch Umwandlung in Allylkomplexe überführen, z. B. $[Mn(CO)_3(\eta^5\text{-}C_5H_7)] + PMe_3 \longrightarrow [Mn(CO)_3(PMe_3)(\eta^3\text{-}C_3H_4Vi)]$.

Eigenschaften. Mit der Komplexierung von Alkenen wie Ethylen, Butadien, Allyl nimmt deren Bereitschaft zur Addition von Nucleophilen – insbesondere bei Vorliegen kationischer Metallzentren – wegen der Ladungsübertragung von den Alkenen auf das Komplexzentrum deutlich zu, sodass man Allyl- oder Pentadienyl-Komplexe in der organischen Synthese zu elektrophilen Allylierungen oder Pentadienylierungen nutzen kann, wie etwa folgende durch PdL_4 (L = PPh_3) katalysierte, stereospezifisch unter Konfigurationserhalt erfolgende Substitution:

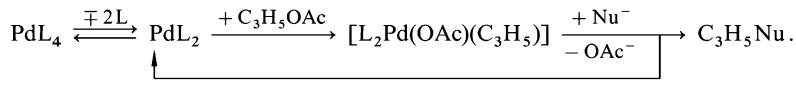


Abb. 32.85

$CH_2{=}CH{-}CH_2OAc + Nu^- \longrightarrow CH_2{=}CH{-}CH_2Nu + OAc^-$ lehrt (Analoges gilt für Derivate von $CH_2{=}CH{-}CH_2OAc$) (s. Abb. 32.85).

Sind zwei Alkene mit unterschiedlicher π-Elektronenzahl an ein Metallzentrum koordiniert, so reagieren offene Oligoolefinliganden mit Nucleophilen rascher als geschlossene und Liganden mit einer geraden π-Elektronenanzahl (Nu^--Angriff immer am terminalen Ende eines offenen π-Systems) rascher als solche mit einer ungeraden π-Elektronenanzahl (Nu^--Angriff meist in der Mitte eines offenen π-Systems). Demgemäß führt die H^--Addition an $[Cp_2W(C_3H_5)]^+$ zu $[Cp_2W(C_3H_6)]$ mit Metallacyclobutanring $W(CH_2)_3$ und die an $[(C_6H_6)Mo(C_3H_5)(C_4H_6)]^+$ zu $[(C_6H_6)Mo(C_3H_5)(C_3H_4Me)]$. Allylkomplexe können auch Zwischenprodukte der durch einige Übergangsmetallkomplexe des Eisens, Rutheniums und Palladiums katalysierten Olefinisomerisierung sein. So kann sich das thermisch aus $Fe_3(CO)_{12}$ bildende $Fe(CO)_4$ mit Alkenen $CH_2{=}CH{-}CH_2R$ zu Ethylenkomplexen $[Fe(CO)_4(CH_2{=}CH{-}CH_2R)]$ vereinigen, welche unter H^--Verschiebung vom Alken zum Eisen und wieder zurück zum Alken bei gleichzeitiger CO-Eliminierung und -Addition auf dem Wege über Allylkomplexe $[HFe(CO)_3(CH_2{\cdots}CH{\cdots}CHR)]$ in isomere Ethylenkomplexe $[Fe(CO)_4(CH_3{-}CH{=}CHR)]$ übergehen, die ihrerseits unter CO-Aufnahme und Rückbildung des Katalysators $Fe(CO)_4$ Alkene $CH_3{-}CH{=}CHR$ abspalten (letztere Olefinisomerisierungen haben etwa Bedeutung für die Synthese des Vitamins A oder der terpenoiden Duftstoffe; bezüglich eines weiteren Isomerisierungsmechanismus vgl. S. 2006). Auch bei katalysierten Olefindimerisierungen können Allylkomplexe als Zwischenstufen auftreten, s. Abb. 32.86. (Vgl. hierzu auch S. 2182.)

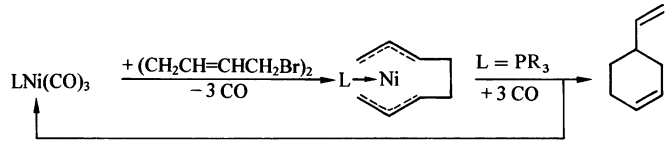


Abb. 32.86

3.3.2 Alkinmetallkomplexe (Acetylen-Komplexe)

Überblick. Alkine des Typus $-C{\equiv}C-$ bilden mit den Metallen der 4.–10. Gruppe (IV.–VIII. Nebengruppe) π-Komplexe. Zu derartigen »Inen« zählen das »Acetylen« und dessen Derivate $C_2H_{2-n}X_n$ ($n = 1, 2$), ferner auch Alkine, die sich wie »Cyclohexin«, »Benz-in« oder »Benz-diin« in freiem Zustande nur als reaktive Zwischenstufen nachweisen lassen sowie schließlich meta- und instabile »Heteroalkine« wie etwa »Phosphaalkine« (die homologen »Nitrile« $R{-}C{\equiv}N{:}$ bilden meist nur n-Komplexe $L_nM \leftarrow N{\equiv}CR$, während die Phosphaalkine $R{-}C{\equiv}P{:}$ in der Regel π-Komplexe liefern; vgl. Abb. 32.87).

Acetylene vermögen einem Komplexzentrum zwei oder vier Elektronen zur Verfügung zu stellen. So leitet sich der Komplex $[Fe(CO)_4(C_2tBu_2)]$ (Abb. 32.88i) von $Fe(CO)_5$ durch Austausch einer CO-Gruppe (2 Elektronendonator) gegen das Alkin $tBuC{\equiv}CtBu$, der Komplex $[CpMoCl(CO)(C_2Ph_2)]$ von $[CpMoCl(CO)_3]$ durch Austausch zweier CO-Gruppen gegen das Alkin $PhC{\equiv}CPh$ ab. Da andererseits im Komplex $[W(CO)(C_2Et_2)_3]$ (Abb. 32.88g) 5 CO-Gruppen des Hexacarbonyls $W(CO)_6$ gegen 3 Alkinliganden $EtC{\equiv}CEt$ ersetzt sind, wirken zur

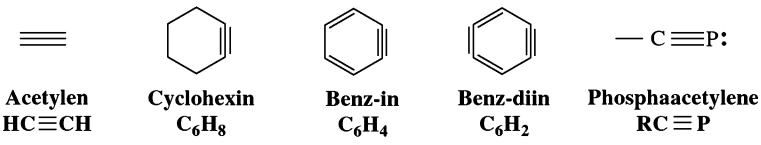


Abb. 32.87

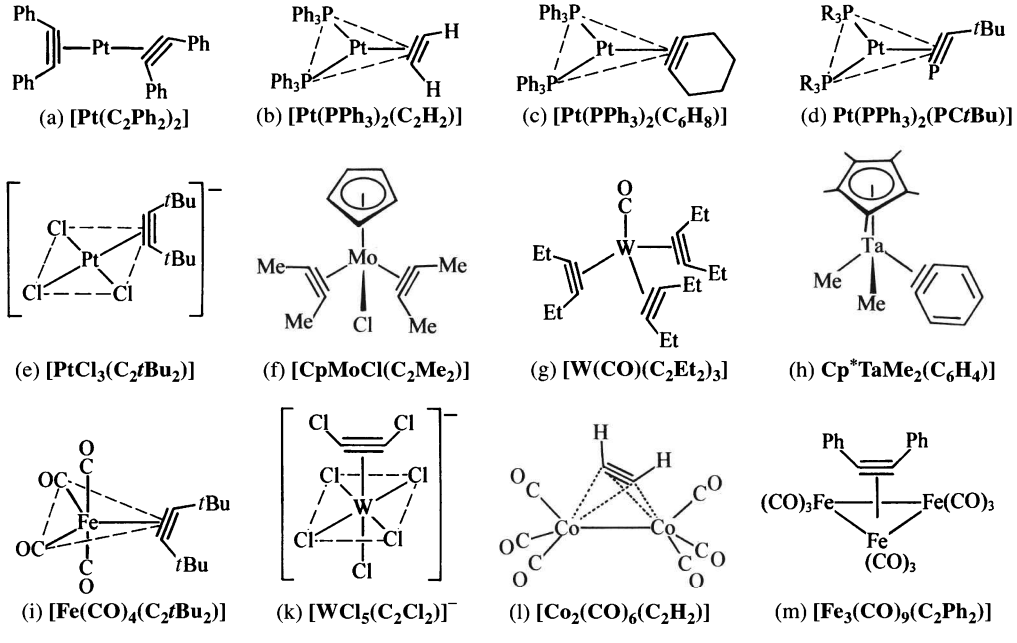


Abb. 32.88 Strukturen einiger Alkinkomplexe (d_{CC} in a/k/c/h/l = 1.28/1.28/1.30/1.36/1.46 Å; ∢ CCX in a/k = 153/144°).

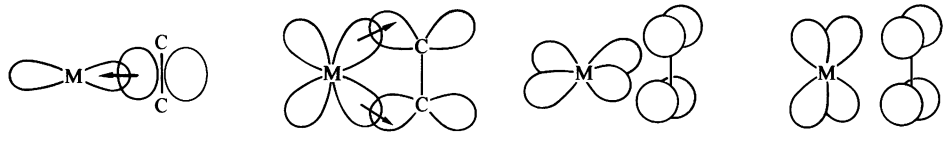
Erreichung einer effektiven Elektronenzahl von 18 für das Zentralmetall formal ein Alkinmolekül als 2-, zwei Alkin-Moleküle als 4-Elektronendonatoren (da die drei Liganden C_2Et_2 in $CpMoCl(C_2Me_2)_2$ (Abb. 32.88f) gleichartig gebunden sind, muss der Bindungszustand des Komplexes durch Mesomerie von drei Grenzstrukturen beschrieben werden, in welcher jeweils ein anderes Alken als 2-Elektronendonator wirkt).

Nur in Ausnahmefällen lassen sich Komplexe wie die in Abb. 32.88b, l mit dem Grundkörper der Alkine, dem Acetylen, gewinnen (stabiler sind insbesondere Komplexe mit sperrig substituierten Alkinen, s. unten). Auch stellen homoleptische Alkinkomplexe die Ausnahme dar (Abb. 32.88a). Einige Beispiele aus der großen Verbindungsklasse der heteroleptischen Alkinkomplexe mit »einfachem« Metallzentrum bieten die in Abb. 32.88b, c, d, e, f, g, h, i, k wiedergegebenen Substanzen. Sie enthalten meist niedriger-valente und nur selten (Abb. 32.88k) höher-valente Metalle. Die Komplexzentren können hierbei mit ein, zwei oder gar drei Alkinliganden koordiniert sein (Abb. 32.88e, f, g). Als Beispiele für Komplexe mit den instabilen Alkinen Benz-in und Cyclohexin seien die Verbindungen (Abb. 32.88c, h), als Beispiel für einen Komplex mit dem Heteroalkin tert-Butylphosphaacetylen die Verbindung Abb. 32.88d und als Beispiel für einen Komplex mit Benz-diin der Zweikernkomplex [(dipos)Ni(μ-η^2:η^2-C_6H_2)Ni(dipos)] (dipos = $Cy_2PCH_2CH_2PCy_2$) genannt. Außer Komplexen mit einfachen Metallzentren kennt man ferner solche mit Metallclusterzentrum (Abb. 32.88l, m). Analogen Bau wie $[Co_2(CO)_6(C_2H_2)]$ (Abb. 32.88l) haben andere Co-Kom-

plexe $[Co_2(CO)_6(C_2R_2)]$, aber auch Ni- und Pd-Komplexe $[Cp_2M_2(C_2R_2)]$ sowie Fe-Komplexe $[Fe_2(CO)_6(C_2R_2)]$ und $[Fe_2(CO)_4(C_2R_2)_2]$ (C_2R_2 ober- und unterhalb der FeFe-Bindung; jeweils FeFe-Doppelbindung), analogen Bau wie $[Fe_3(CO)_9(C_2Ph_2)]$ (Abb. 32.88m) die Ru- und Os-Komplexe $[M_3(CO)_{12}(C_2R_2)]$, $[M_3(CO)_9(C_2R_2)_2]$ (Alkinliganden auf beiden M_3-Flächenseiten) und $[Ru_4(CO)_{12}(C_2Ph_2)]$ (C_2Ph_2 über einer Ru_4-Tetraederfläche).

Strukturverhältnisse. Die Metallzentren der Alkinkomplexe sind teils digonal, trigonal-planar oder quadratisch-planar (Abb. 32.88a, b, c, d, e), teils tetraedrisch, trigonal-bipyramidal oder oktaedrisch (Abb. 32.88f, g, h, k) strukturiert (es zählt jeweils der Mittelpunkt der Alkin- bzw. Cyclopentadienylgruppierung). Die CC-Achse von −C≡C− verläuft teils in der Ligandenebene (vgl. Abb. 32.88b, c, i), teils senkrecht hierzu (vgl. Abb. 32.88e, f, g, h). In Komplexen mit Dimetallclustern sind die MM- und CC-Achsen, in Trimetallclustern die M_3-Fächennormalen und die CC-Achse senkrecht zueinander ausgerichtet (vgl. Abb. 32.88l, m). Mit der Koordination eines Alkins X−C≡C−X verlängert sich dessen CC-Abstand von 1.20 Å in HC≡CH teilsweise bis auf über 1.35 Å (vgl. Abb. 32.88). Auch geht bei der Koordination die Linearität des Alkins verloren: die Substituenten X bewegen sich in Richtung der metallabgewandten Seite, d. h. der Winkel CCX wird < 180° (vgl. Abb. 32.88). Hierbei entspricht eine CC-Abstandsverlängerung in der Regel einer CCX-Winkelverkleinerung.

Bindungsverhältnisse. In den Alkinkomplexen fungiert das elektronenbesetzte π_z-Molekülorbital der side-on gebundenen Gruppe −C≡C− als Zweielektronen-Donator hinsichtlich eines elektronenleeren Metallorbitals geeigneter Symmetrie (Hybridorbital mit d_{z^2}-, $d_{x^2-y^2}$, s-, p_z-Komponente; z-Achse = M-Alkin-Bindungsachse; vgl. Abb. 32.89a). Die resultierende σ-Hinbindung (»Dreizentren-Zweielektronen-Bindung«) erfährt wie im Falle der Alkenkomplexe (S. 2177) durch π-Rückbindung von Elektronen aus einem elektronenbesetzten Metallorbital geeigneter Symmetrie (d_{yz}, p_y) in das elektronenleere π_z*-MO des Alkins zusätzlich Verstärkung (Abb. 32.89b). Darüber hinaus kann das elektronenbesetzte π_x-MO des Alkins eine π-Hinbindung mit elektronenleeren AOs des Metalls geeigneter Symmetrie (z. B. d_{xz}, p_x; x-Achse senkrecht zur Papierebene; vgl. Abb. 32.89c), das elektronenleere π_x*-MO des Alkins eine – meist weniger wichtige – δ-Rückbindung mit dem elektronenbesetzten d_{xy}-AO des Metalls ausbilden (Abb. 32.89d). Insbesondere die π-Rückbindung führt zu einer Schwächung und damit Verlängerung der CC-Bindung. Mit wachsendem Elektronenfluss geht der Alkin-Komplex unter sukzessiver Verlängerung der CC-Bindung und Verkleinerung des CCX-Winkels in einen Metallacyclopropen-Komplex über (CC-Abstände in HC≡CH 1.20 Å, in $H_2C{=}CH_2$ 1.35 Å)[22]. Analoges gilt in besonderem Maße für Alkin-Metallcluster-Komplexe, sodass etwa die Formulierung der Verbindung (Abb. 32.88l) als Alkin-Komplex etwas willkürlich ist; man könnte sie ebenso als Dimetalltetrahedran-Komplex bezeichnen.



σ-Hinbindung mit π_z (a) **π-Rückbindung** mit π_z^* (b) **π-Hinbindung** mit π_x (c) **δ-Rückbindung** mit π_x^* (d)

Abb. 32.89 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Acetylenkomplexen mit σ-Donator- (a), π-Akzeptor- (b), π-Donator- (c) und δ-Akzeptor-Bindung (d) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche symbolisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

Darstellung. Die Alkinkomplexe gewinnt man wie die Alkenkomplexe durch Ligandensubstitution (z. B. Austausch von Halogenid, Kohlenstoffmonoxid, Alkenen gegen Alkine) (Gl. (32.37), (32.38)) sowie durch Alkinaddition an elektronenungesättigte Komplexe, die unter Normalbedingungen existieren (32.39) oder durch Reduktion geeigneter Vorstufen erzeugt werden (32.40). Der Komplex (Abb. 32.88c) wird andererseits durch Abfangen des Intermediats der Enthalogenierung von Dibromcyclohexen mit Natrium (32.41), der Komplex (Abb. 32.88h) durch thermische Methaneliminierung (32.42) hergestellt.

$$[(Ph_3P)_2Pt(C_2H_4)] + 2\,C_2H_2 \text{ bzw. } t\text{BuCP} \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(C_6H_8)] \text{ bzw. } [Pt(PPh_3)_2(PCt\text{Bu})] + C_2H_4 \quad (32.37)$$

$$[CpMoCl(CO)_3] + 2\,C_2Me_2 \longrightarrow [CpMoCl(C_2Me_2)_2] + 3\,CO \quad (32.38)$$

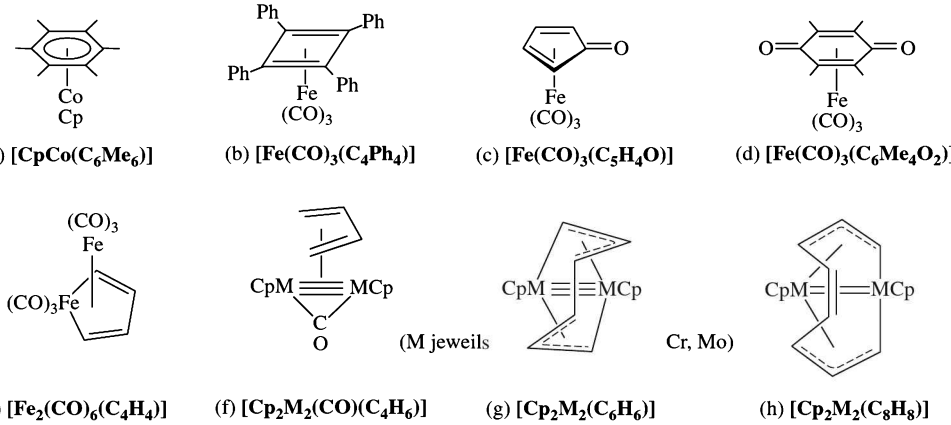
$$[Co_2(CO)_8] + C_2H_2 \longrightarrow [Co_2(CO)_6(C_2H_2)] + 2\,CO \quad (32.39)$$

$$2\,WCl_6 + 6\,C_2Cl_4 \longrightarrow [WCl_4(C_2Cl_2)_2]_2 + 4\,C_2Cl_6 \quad (32.40)$$

$$[(Ph_3P)_3Pt] + C_6H_8Br_2 + 2\,Na \longrightarrow [Pt(PPh_3)_2(C_6H_8)] + PPh_3 + 2\,NaBr \quad (32.41)$$

$$[Cp^*TaMe_3Ph] \xrightarrow{\Delta} [Cp^*TaMe_2(C_6H_4)] + CH_4 \quad (32.42)$$

Eigenschaften. Alkinkomplexe spielen eine wesentliche Rolle als Zwischenprodukte der – auch technisch durchgeführten (vgl. S. 2036) – Oligomerisierung von Alkinen zu Cyclobutadienen, Benzolderivaten, Cyclooctatetraenen bzw. – unter Beteiligung von Kohlenoxid oder Nitrilen – zu Cyclopentadienonen, Chinonen, Pyridinen usw. Tatsächlich lassen sich vielfach nur Alkinkomplexe $[L_mM(C_2X_2)]$ mit sperrigen Substituenten X isolieren, da anderenfalls rasche Folgereaktionen zu Komplexen der betreffenden Oligomeren führen. So erhält man etwa bei der Reaktion von $[CpCo(C_2H_4)_2]$ mit C_2Me_2 den in Abb. 32.90a wiedergegebenen Benzolkomplex und bei der Reaktion von $Fe(CO)_5$ mit C_2Ph_2, C_2H_2 bzw. C_2Me_2 die in Abb. 32.90b, c, d wiedergegebenen Cyclobutadien-, Cyclopentadienon- bzw. Chinonkomplexe. Als Reaktionszwischenprodukt mit C_2H_2 entsteht hierbei der in Abb. 32.90e wiedergegebene Komplex mit einem Ferrolyl-Ringlanden $C_4H_5Fe(CO)_3$ (»Ferracyclopentadien«). Als Folge der Reaktion von $[Cp(CO)_2M{\equiv}M(CO)_2Cp]$ (M = Cr, Mo) mit $RC{\equiv}CR$ lassen sich sogar der Reihe nach Komplexe mit zwei, drei sowie vier miteinander verknüpften Alkinliganden (Abb. 32.90f, g, h) isolieren.



(a) **[CpCo(C$_6$Me$_6$)]** (b) **[Fe(CO)$_3$(C$_4$Ph$_4$)]** (c) **[Fe(CO)$_3$(C$_5$H$_4$O)]** (d) **[Fe(CO)$_3$(C$_6$Me$_4$O$_2$)]**

(e) **[Fe$_2$(CO)$_6$(C$_4$H$_4$)]** (f) **[Cp$_2$M$_2$(CO)(C$_4$H$_6$)]** (g) **[Cp$_2$M$_2$(C$_6$H$_6$)]** (h) **[Cp$_2$M$_2$(C$_8$H$_8$)]**

Abb. 32.90 Strukturen einiger Produkte von Alkinen mit Metallkomplexen.

3.3.3 Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate

Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate

Geschichtliches. Nach erstmaliger Gewinnung einer Cyclopentadienyl-Metallverbindung, Cyclopentadienylkalium KC_5H_5, aus C_5H_6 und K durch J. Thiele (1901) konnten H. Miller, J. A. Tebboth et al. sowie – unabhängig – T. J. Kealy, P. L. Pauson mit Biscyclopentadienyleisen $Fe(C_5H_5)_2$ (aus C_5H_6 + Fe bei 300 °C in der Gasphase bzw. C_5H_5MgBr + $FeCl_3$ bei 25 °C in der Lösung) im Jahre 1951 erstmals einen »Aromatenkomplex« eines Übergangsmetalls synthetisieren, dessen »Doppelkegel-« bzw. »Sandwich-Struktur« im Jahre 1952 von E. O. Fischer (Nobelpreis 1973), basierend auf röntgenstrukturanalytischen Studien, und – unabhängig – von G. Wilkinson (Nobelpreis 1973), basierend auf spektroskopischen Studien, erkannt wurde. Der Name »Ferrocen« für $Fe(C_5H_5)_2 = FeCp_2$, der sich von ferrum (lat.) = Eisen und benzene (engl.) = Benzol ableitet, deutet auf den aromatischen Charakter der Cyclopentadienid-Liganden in dieser Eisen(II)-(Ferro-)Verbindung hin. Wie Fe bilden andere Übergangsmetalle solche »Metallocene« MCp_2 (z. B. »Chromocen«, »Manganocen«, »Nickelocen«, »Ruthenocen«, »Osmocen«).

Überblick. »Cyclopentadienid« $C_5H_5^-$ (Cp^-) bildet mit jedem Übergangsmetall Komplexe (Entsprechendes trifft auch für fast alle anderen Elemente zu; s. dort). Die hier zu behandelnden homoleptischen Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe weisen, wie aus Tab. 32.22 hervorgeht, meist die Formel MCp_2 auf und werden bei Vorliegen dieser Zusammensetzung allgemein als Metallocene, speziell als »Ferrocen« (M = Fe). »Cobaltocen« (M = Co) usw. bezeichnet (s. Geschichtliches). In einigen Fällen existieren aber auch – zusätzlich oder ausschließlich – Komplexe der Zusammensetzung MCp (M = Ni, Cu, Ag, Au), MCp_3 (M = Sc, Y, La, Ac, Ti) und MCp_4 (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta). Wie der Tab. 32.22 ferner zu entnehmen ist, liegen die Metallocene teils monomer, teils di-, oligo- und polymer vor. In letzteren Fällen enthalten sie in der Regel einen strukturveränderten Cp-Liganden (s. unten) und stellen also – in strengem Sinne – keine Metallocene mehr dar. Es konnten aber viele dieser »aggregierten« Komplexe bei tiefen Temperaturen in Lösung, in der Tieftemperaturmatrix oder in der Gasphase in Form »echter« monomerer Metallocene isoliert bzw. nachgewiesen werden.

Tab. 32.22 Homoleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe (dritte/vierte Reihe: Smp./μ_{mag}) [a].

Sc, Y, Lab[b]	Ti, Zr, Hf[c]	V, Nb, Ta[d]	Cr, Mo, W[e]	Mn, Tc, Re	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir[f]	Ni, Pd, Pt[g]	Cu, Ag, Au[h]	Zn, Cd, Hg
$(ScCp_3)_x$	$(TiCp_2)_2$	VCp_2	$CrCp_2$	$(MnCp_2)_x$	$FeCp_2$	$CoCp_2$	$NiCp_2$	$(CuCp)_x$	$(ZnCp_2)_x$
farblos	grün	purpurf.	rot	braun	orangef.	schwarz	grün	–	farblos
240 °C	200 °C (Z)	167 °C	173 °C	173 °C	173 °C	173 °C	173 °C	–	Zers.
diamag.	0.84 BM	2.84 BM	3.20 BM	5.81 BM	diamag.	1.76 BM	2.86 BM	–	diamag.
$(YCp_3)_x$	$(ZrCp_2)_x$	$(NbCp_2)_2$	$(MoCp_2)_2$	$(TcCp_2)_2$	$RuCp_2$	$RhCp_2$	$(PdCp_2)_2$	$(AgCp)_x$	$(CdCp_2)_x$
farblos	d'rot	gelb	schwarz	–	cremef.	schwarz	rot	–	farblos
295 °C	Zers.	–	–	–	201 °C	–	–	–	Zers.
diamag.	diamag.	diamag.	–	–	diamag.	paramag.	diamag.	–	diamag.
$(LaCP_3)_x$	$(HfCp_2)_x$	$(TaCp_2)_2$	$(WCp_2)_2$	$(ReCp_2)_2$	$OsCp_2$	$IrCp_2$	$(PtCp_2)_2$	$(AuCp)_x$	$HgCp_2$
farblos	d'rot	–	grüngelb	–	farblos	dunkel	grün	gelb	farblos
320 °C	Zers.	–	–	–	230 °C	–	–	explosiv	–
diamag.	diamag.	–	–	–	diamag.	paramag.	diamag.	diamag.	diamag.

a Die Thermostabilität der Bis(cyclopentadienyl)-Metallkomplexe wächst mit der Raumerfüllung der Cyclopentadienyl-Liganden; demgemäß existieren anstelle der aufgeführten oder noch unbekannten Metallocene MCp_2 jeweils (stabilere) Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Metallkomplexe.

b Alle Lanthanoide bilden Cp-Komplexe der Zusammensetzung $LnCp_3$, viele Actinoide solche der Form $AnCp_3$ und $AnCp_4$.

c Jeweils mehrere isomere Formen (vgl. Text); man kennt auch $TiCp_3$ (grün; μ_{mag} ca. 2 BM), $TiCp_4$ (blauschwarz, Smp. 128 °C, diamag.), $ZrCp_4$ (diamag.), $HfCp_4$ (diamag.).

d Man kennt auch $NbCp_4$ und $TaCp_4$.

e Jeweils mehrere isomere Formen (vgl. Text).

f $RhCp_2$ und $IrCp_2$ sind nur bei tiefen Temperaturen metastabil. Unter Normalbedingungen dimer.

g Man kennt auch $(NiCp)_6$.

h Monomere Formen CuCp und AgCp ind nur in Form von Addukten isolierbar. $(AuCp)_x$ lässt sich mit PPh_3 in stabiles $CpAu(PPh_3)$ (Zers. 100 °C) verwandeln.

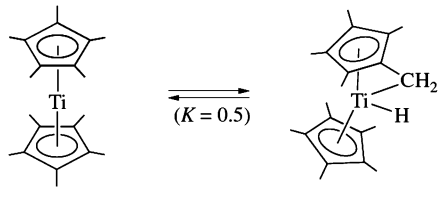
Außer Cyclopentadienid bilden auch sehr viele H-Substitutionsprodukte von $C_5H_5^-$ metallocenanaloge Komplexe. Substituenten in derartigen Derivaten (Derivate »im engeren Sinne«) sind u. a. Me, Ph, Cp, Hal, OR, SR, NR_2, PR_2, COOR, CRO, SiR_3, $B(OR)_2$, Li, HgHal (R jeweils H, Organyl, Silyl). Besonderes Interesse beanspruchen hierbei die »Decamethylmetallocene« MCp^*_2 mit metallgebundenem »Pentamethylcyclopentadienid-Liganden« $C_5Me_5^-(Cp^{*-})$, weil diese wegen der Sperrigkeit von Cp* meist auch in jenen Fällen, in welchen unter Normalbedingungen keine monomeren Metallocene MCp_2 existieren, monomeren Bau aufweisen. Ferner ist das – formal gemäß $2\,C_5H_5^- \longrightarrow C_5H_4{-}C_5H_4^{2-} + H_2$ gebildete »Fulvalen-Dianion« $C_{10}H_8^{2-}$ als π-Ligand, der gleichzeitig zwei Metallatome metallocenartig zu koordinieren vermag (vgl. unten, Abb. 32.92o) von Interesse. Schließlich seien »Metallocenophane« erwähnt. In ihnen sind die beiden Cp-Liganden eines Metallzentrums durch eine intramolekulare Brücke bzw. die Cp-Liganden von zwei oder mehreren Metallocenen durch intermolekulare Brücken verknüpft (die Brücken können aus Kohlenwasserstoffketten oder aus Gruppen mit Heteroatomen bestehen). Der Name bezieht sich auf Cyclophane, also Verbindungen, in welchen Aromaten von einer Elementkette wie von einem Henkel überbrückt vorliegen (früher als »Ansa-Verbindungen« bezeichnet; von lat. ansa = Henkel).

Da der Cp-Ligand ein Komplexzentrum von 5 Elektronen zur Verfügung stellen kann, kommen in homoleptischen Cyclopentadienyl-Metallkomplexen MCp_2 nur den Zentralmetallen Fe, Ru und Os mit η^5-gebundenen Cp Außenschalen $8(Fe,Ru,Os) + 2 \times 5(Cp) = 18$ Elektronen zu, während die Zentren der Komplexe MCp_2 mit Metallen vor (nach) der Eisengruppe Außenschalen mit weniger (mehr) als 18 Elektronen aufweisen. Als Folge hiervon tritt vielfach die oben erwähnte Aggregation der MCp_2-Moleküle ein. In heteroleptischen Cyclopentadienyl-Metallkomplexen $CpML_m$, die Gegenstand des nächsten Unterkapitels sind, weisen die Metallzentren andererseits praktisch immer eine Edelgaskonfiguration auf.

Strukturverhältnisse. Monomere Metallocene. Im »Ferrocen« $FeCp_2$ ist das Metallatom zwischen den beiden parallel angeordneten, η^5-gebundenen C_5H_5-Ringmolekülen eingebettet (»Sandwich-Struktur«), wobei die zwei fünfgliederigen Ringe so angeordnet sind, dass sie, gemäß Abb. 32.92a, linke Seite, auf »Deckung« liegen (ekliptischer Molekülbau, D_{5h}-Molekülsymmetrie; stabil im Kristall oberhalb −109 °C und in der Gasphase) bzw. um 9° von dieser ekliptischen Form abweichen (D_5-Molekülsymmetrie; stabil im Kristall unterhalb −109 °C). Demgegenüber stehen die fünfgliederigen Ringe in »Decamethylferrocen« $FeCp^*_2$ im Sinne von Abb. 32.92a, rechte Seite, sowohl im Kristall als auch in der Gasphase auf »Lücke« (gestaffelter Molekülbau, D_{5d}-Molekülsymmetrie). Analog Ferrocen sind »Ruthenocen« $RuCp_2$ und »Osmocen« $OsCp_2$ strukturiert, während »Cobaltocen« $CoCp_2$ und »Nickelocen« $NiCp_2$ die $FeCp^*_2$-Struktur einnehmen. Sandwich-Strukturen bilden des Weiteren auch »Vanadocen« VCp_2, »Chromocen« $CrCp_2$ sowie gasförmiges bzw. gelöstes »Manganocen« $MnCp_2$ (in fester Phase polymer) und – möglicherweise – bei tiefen Temperaturen erzeugtes »Rhodocen« $RhCp_2$ sowie »Iridocen« $IrCp_2$ (beim Erwärmen Dimerisierung). Für MC-Abstände in den Metallocenen vgl. nachfolgende Zusammenstellung.

Einen Sandwich-Komplexbau findet man meist auch bei »Decamethylmetallocenen« MCp^*_2, die wegen der sperrigen Liganden – anders als die Metallocene – nicht zur Dimerisierung neigen (s. oben). So besteht etwa $TiCp^*_2$ im Unterschied zum dimeren $TiCp_2$ bei Raumtemperatur aus einem Gleichgewichtsgemisch einer paramagnetischen gelben, gestaffelt konformierten Sandwich-Form (Abb. 32.91a) sowie einer paramagnetischen grünen Form (Abb. 32.91b), welche aus ersterer durch Einschiebung von Ti in die CH-Bindung einer Methylgruppe entsteht (vgl. hierzu organische σ-Komplexe, S. 2169). Einen stabilen Sandwich-Komplex bildet $Ti\{C_5Me_3(SiMe_2tBu)_2\}_2$.

Anders als die erwähnten monomeren Metallocene MCp_2 enthalten die ebenfalls monomeren Komplexe $HgCp_2$ (Abb. 32.92i), $TiCp_2$ (Abb. 32.92l) und MCp_4 (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta; Abb. 32.92m und n) ausschließlich oder teilweise η^1-gebundene Cp-Reste; auch liegen die η^5-

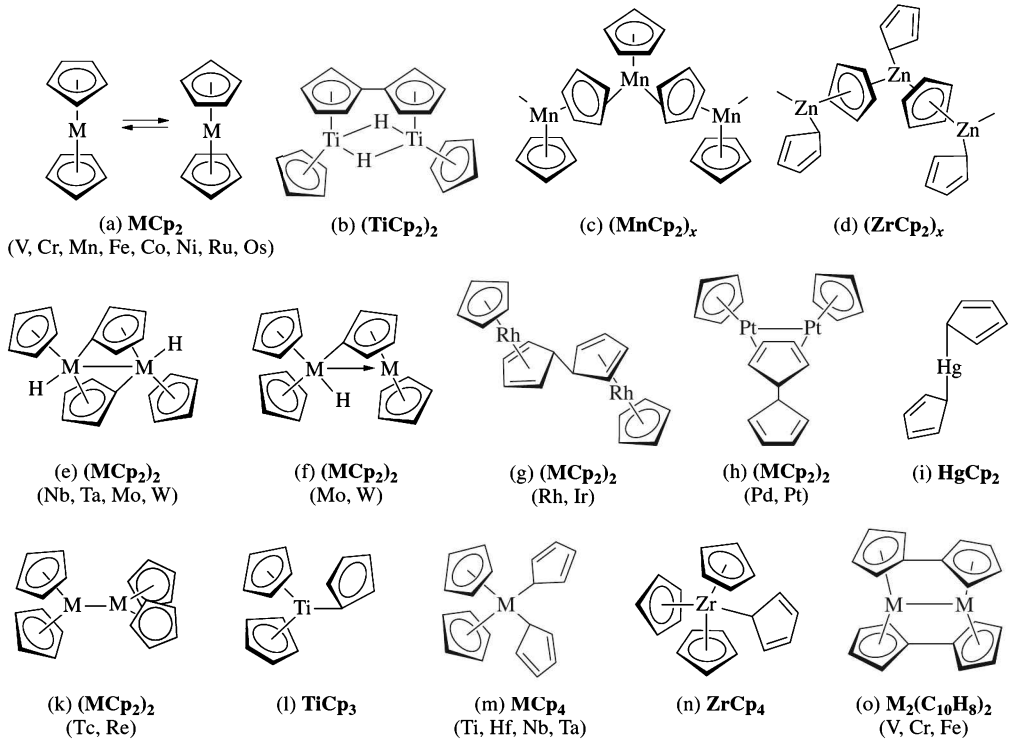


(a) **[TiCp*$_2$]** (b) **[Cp*TiH(CH$_2$C$_5$Me$_4$)]**

MC-Abstände in Metallocenen [Å]

VCp_2	2.25 (fest)	2.28 (gasf.)
$CrCp_2$	2.13 (fest)	2.17 (gasf.)
$MnCp_2$		2.43 (high-spin)
		2.14 (low-spin)
$FeCp_2$	2.04 (fest)	2.06 (gasf.)
$CoCp_2$	2.10 (fest)	2.12. (gasf.)
$NiCp_2$	2.18 (fest)	2.20 (gasf.)

Abb. 32.91



(a) **MCp$_2$** (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Os)
(b) **(TiCp$_2$)$_2$**
(c) **(MnCp$_2$)$_x$**
(d) **(ZrCp$_2$)$_x$**
(e) **(MCp$_2$)$_2$** (Nb, Ta, Mo, W)
(f) **(MCp$_2$)$_2$** (Mo, W)
(g) **(MCp$_2$)$_2$** (Rh, Ir)
(h) **(MCp$_2$)$_2$** (Pd, Pt)
(i) **HgCp$_2$**
(k) **(MCp$_2$)$_2$** (Tc, Re)
(l) **TiCp$_3$**
(m) **MCp$_4$** (Ti, Hf, Nb, Ta)
(n) **ZrCp$_4$**
(o) **M$_2$(C$_{10}$H$_8$)$_2$** (V, Cr, Fe)

Abb. 32.92 Strukturen homoleptischer Cyclopentadienyl-Komplexe der Übergangsmetalle (a–n) sowie von Komplexen des Fulvalens (o).

koordinierten Cp-Reste hier nicht mehr parallel, sondern schräg zueinander. Ausschließlich η^5-Koordination von vier Cp-Liganden an ein Zentralmetall liegt z. B. in UCp_4 vor. Als Beispiele für Sandwich-Komplexe mit dem »Fulvalendiid-Liganden« $C_5H_4{-}C_5H_4^{2-}$ seien $[M_2(C_{10}H_8)_2]$ (M = V, Cr, Fe; Abb. 32.92o) genannt.

Dimere Metallocene. Die Verknüpfung zweier Moleküle MCp_2 zu $(MCp_2)_2$ erfolgt auf unterschiedliche Weise:

(i) Die Verknüpfung von »Niobocen« zu $(NbCp_2)_2$ resultiert aus einem gegenseitigen Einschieben der Metallzentren eines Moleküls $NbCp_2$ in eine CH-Bindung des anderen $NbCp_2$-Mo-

leküls bei gleichzeitiger Ausbildung einer NbNb-Einfachbindung (vgl. Abb. 32.92e)[24]. Somit koordinieren die Nb-Atome in $(NbCp_2)_2$ jeweils ein Nb-Atom und ein H-Atom sowie zwei η^5- und einen η^1-Cp-Liganden. Die Nb-Atome, die in monomerem $NbCp_2$ nur $5(Nb)+2\times5(Cp)=15$ Außenelektronen hätten, erlangen auf diese Weise $5(Nb)+1(Nb')+1(H)+2\times5(\eta^5\text{-Cp})+1(\eta^1\text{-Cp})=18$ Außenelektronen. Analog $(NbCp_2)_2$ ist wohl $TaCp_2$ strukturiert. Auch zwei der vier Formen von $(MoCp_2)_2$ sowie $(WCp_2)_2$ weisen den $(NbCp_2)_2$- sowie den $(TaCp_2)_2$-Bau auf (erste/zweite Form: *cis-/trans*-konfigurierte H-Atome). Eine dritte Form kommt der in Abb. 32.92f wiedergegebenen Struktur zu[24]. Beide M-Atome erlangen in ihr – wie sich leicht errechnen lässt – ein Elektronenoktadezett. Die Struktur der vierten Form leitet sich von der $(TiCp_2)_2$-Struktur (Abb. 32.92b; s. unten) dadurch ab, dass die H-Atome keine Brücken-, sondern terminale Stellungen einnehmen und dass eine MM-Bindung vorliegt[24].

(ii) In einer von mehreren Formen des dimeren »Titanocens« $TiCp_2$ sind die beiden Ti-Atome durch zwei H-Brücken sowie einen doppelt η^5-gebundenen Fulvalendiyl-Brückenliganden verknüpft (Abb. 32.92b; vgl. hierzu Abb. 32.92o)[24]. Die Ti-Atome, die in monomerem $TiCp_2$ nur eine effektive Zahl von $4(Ti)+2\times5(Cp)=14$ Außenelektronen besäßen, erlangen auf diese Weise 4 (Ti) +5(Fulvalendiyl) +5(Cp) +3(H) = 17 Außenelektronen (zusätzlich sehr schwache TiTi-Bindung). Einer anderen Form von $(TiCp_2)_2$ kommt möglicherweise die Struktur f in Abb. 32.92 zu[24].

(iii) Die Verknüpfung von »Rhodocen« $RhCp_2$ zu Dimeren erfolgt durch Ausbildung einer CC-Einfachbindung zwischen Cp-Ringen unterschiedlicher Metallocenmoleküle (vgl. Abb. 32.92g). Die Rh-Atome, die in monomerem $RhCp_2$ eine effektive Zahl von $9(Rh)+2\times5(Cp)=19$ Außenelektronen aufweisen würden, erlangen auf dem Wege dieser Dimerisierung[24] eine Außenschale mit 18 Elektronen. Entsprechend $(RhCp_2)_2$ ist auch dimeres »Iridocen« $IrCp_2$ strukturiert.

(iv) Dem dimeren »Platinocen« $PtCp_2$ kommt eine in Abb. 32.92h wiedergegebene Struktur zu, die sich von der $(RhCp_2)_2$-Struktur (Abb. 32.92g) durch Umlagerung der Cp-haltigen Liganden sowie Knüpfung einer PtPt-Bindung ableitet. In ihr hat Pt eine Außenschale mit $10(Pt)+5(Cp)+2(CpCp)+1(Pt')=18$ Elektronen. Entsprechend $(PtCp_2)_2$ ist möglicherweise dimeres »Palladocen« $PdCp_2$ strukturiert.

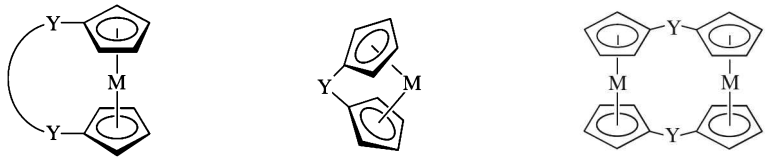
(v) Metall-Metall-Bindungen, wie sie den in Abb. 32.92e, f, h wiedergegebenen Spezies zukommen, liegen auch dem dimeren »Rhenocen« $ReCp_2$ zugrunde (Abb. 32.92k; Cp-Gruppen gestaffelt) (vgl. Geschichtliches). Analog $(ReCp_2)_2$ ist möglicherweise dimeres »Technetocen« $TcCp_2$ gebaut. Einen verzerrt oktaedrischen Ni_6-Metallcluster weist schließlich der Komplex $(NiCp)_6$ mit η^5-koordinierten Cp-Resten auf (der Cp-Ligand neigt weniger als der CO-Ligand zur Stabilisierung großer Metallcluster).

Polymere Metallocene. In polymerem »Manganocen« $MnCp_2$ sind CpMn-Einheiten über C_5H_5-Brückenliganden zu Ketten verknüpft (Abb. 32.92c), wobei die Bindungen der Cp-Brückenliganden (η^2-Koordination) und der terminalen Cp-Liganden (η^5-Koordination) offensichtlich deutliche Ionenanteile aufweisen (in $Cp-Mn^{2+}Cp^-$ kommt Mn^{2+} eine mit 5 Elektronen halbbesetzte Unterschale zu). Analoges gilt wohl auch für polymeres »Zinkocen« $ZnCp_2$, in welchem CpZn-Einheiten (η^1-Koordination) über beidseitig η^5 mit Zn verknüpften Brückenliganden zu Ketten verbunden sind (Abb. 32.92d). Entsprechend ist möglicherweise $CdCp_2$ gebaut. Auch $ScCp_3$ weist eine Kettenstruktur auf, worin Cp_2Sc-Einheiten (η^5-Koordination von Cp) über zwei C_5H_5-Brücken mit benachbarten $ScCp_2$-Einheiten verknüpft sind (die brückenständigen

[24] Die experimentell gefundenen Strukturen für Metallocene mit Elektronenmangel lassen sich durch folgenden hypothetischen Reaktionsweg veranschaulichen: MCp_2 dimerisiert unter Ausbildung einer MM-Bindung zu Produkten Cp_2M-MCp_2 vom Typus der Abb. 32.92k, die durch Insertion erst eines, dann des anderen M-Atoms in CH-Bindungen in Produkte vom Typus der Abb. 32.92f und e übergehen, wobei sich die doppelten Insertionsprodukte unter MC-Spaltung und CC-Knüpfung gegebenenfalls noch in Produkte vom Typus der Abb. 32.92b umwandeln (nach Eliminierung von H_2 resultieren dann Komplexe vom Typus der Abb. 32.92o). Metallocene mit Elektronenüberschuss dimerisieren andererseits durch CC-Verknüpfung zweier Cp-Reste, die sich hierdurch von 5- in 4-Elektronendonatoren verwandeln.

Cp-Liganden sind η^1 an die Sc-Atome koordiniert). Auch die Homologen der Scandiumverbindung, YCp_3 und $LaCp_3$ weisen polymeren Bau auf, ebenso »Zirconocen« $ZrCp_2$ und »Hafnocen« $HfCp_2$.

Metallocenophane. Während bei intramolekularer Verknüpfung der Cp-Ringe eines Metallocenmmoleküls durch eine »lange« Brücke die Sandwichstruktur erhalten bleibt (Abb. 32.93c), führen »kurze« Brücken zu einer Abwinkelung des Sandwichgerüsts (Abb. 32.93d). Letzteres trifft naturgemäß nicht bei intermolekularer Verknüpfung der Metallocenringe zu (Abb. 32.93e).



(c) **[M(C_5H_4Y⌒YC_5H_4)]** (Y⌒Y z.B. $CH_2CH_2CH_2$)

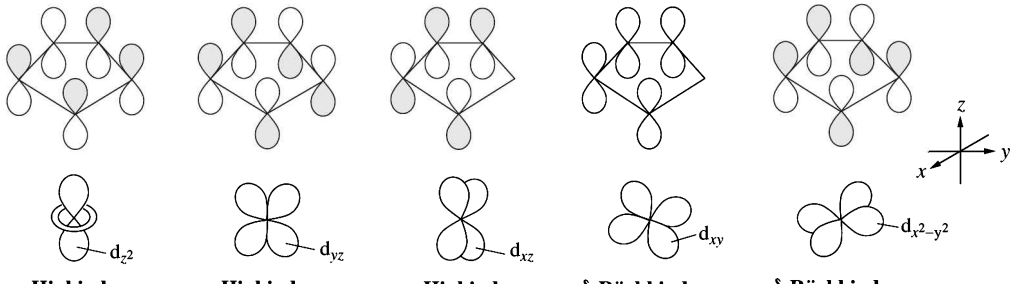
(d) **[M($C_5H_4YC_5H_4$)]** (Y z.B. CH_2, $SiMe_2$, PR, S)

(e) **[M_2($C_5H_4YC_5H_4$)$_2$]** (Y z.B. CH_2)

Abb. 32.93

Bindungsverhältnisse.

MO-Beschreibung. In Komplexen mit dem Cyclopentadienid-Liganden bilden von den fünf aus der Interferenz der fünf p_z-Orbitale des C_5-Rings hervorgehenden π-Molekülorbitalen (drei elektronenbesetzt, zwei elektronenleer) eines eine σ- und zwei eine π-Hinbindung mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbital mit d_{z^2}, p_z- und s-Komponente im ersten, mit d_{yz}- und p_y-Komponente im zweiten und mit d_{xz}- und p_x-Komponente im dritten Falle; z-Achse = M−Cp-Bindungsachse; vgl. Abb. 32.94a, b und c), während die verbleibenden elektronenleeren π^*-MOs zwei δ-Rückbindungen mit den elektronenbesetzten d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen von M eingehen (vgl. Abb. 32.94 d und e sowie synergetisches Bindungsmodell von Dewar und Chatt, S. 2177).



σ-Hinbindung (a) **π-Hinbindung** (b) **π-Hinbindung** (c) **δ-Rückbindung** (d) **δ-Rückbindung** (e)

Abb. 32.94 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Cyclopentadienyl-Komplexen mit σ-Donator- (a), π-Donator- (b, c) und δ-Akzeptor-Bindung (d, e) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche charakterisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

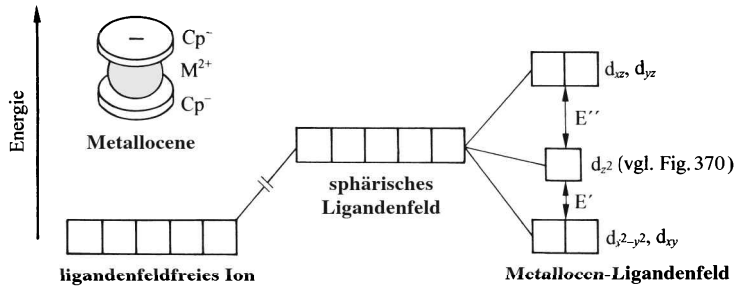


Abb. 32.95 Aufspaltung der energiegleichen d-Zustände eines Zentralatoms oder -ions in drei energieverschiedene Gruppen von d-Orbitalen im Ligandenfeld zweier negativ geladener Cp-Ringe.

Rotationsbarrieren. Wie sich aus dem MO-Bindungsschema ableiten lässt, ist die Bindungsenergie nahezu rotationsinvariant, denn die σ-Hinbindung (Abb. 32.94a) ist als solche rotationssymmetrisch, und Entsprechendes gilt für die Kombination der beiden energieentarteten π-Hinbindungen Abb. 32.94b, c): ein Energieverlust einer π-Hinbindung beim Drehen des Cp-Rests um die Flächennormale führt zu einem entsprechend großen Energiegewinn der anderen π-Hinbindung und umgekehrt. Demgemäß ist die Bevorzugung der ekliptischen oder gestaffelten Konformation der Cp-Ringe in Metallocenen im wesentlichen nur durch Gitterkräfte oder elektronische bzw. sterische Abstoßungskräfte der Cyclopentadienid-Substituenten geprägt (die Rotationsbarrieren sind sehr klein, z. B. 4 kJ mol^{-1} im Falle von Ferrocen Cp_2Fe).

LF-Beschreibung. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkung aller zehn π-MOs der beiden Cp-Liganden in MCp_2 mit den fünf d-, einem s- und drei p-AOs des Zentralmetalls resultiert ein (wenig durchsichtiges) Energieniveau-Schema mit insgesamt 18 Metallocen-Molekülorbitalen. Häufig genügt jedoch für die Lösung einfacher Bindungsprobleme eine Ligandenfeld-Betrachtung: Im elektrostatischen Feld zweier parallel angeordneter negativer Ladungsschleifen spalten die fünf Metall-d-Orbitale gemäß Abb. 32.95 in drei Orbitalgruppen unterschiedlicher Energie auf ($d_{x^2-y^2}$-, d_{xy}-AOs mit Elektronenausdehnung parallel zu den Cp-Ringen, d_{z^2}-AO mit Elektronenausdehnung in Richtung der Cp-Ringe, d_{xz}-, d_{yz}-AOs mit Elektronenausdehnung parallel zu und in Richtung der Cp-Ringe). Die Besetzung der d-Orbitale der Abb. 32.95 mit den vorhandenen Außenelektronen der Metallzentren M^{2+} der Metallocene MCp_2 (3, 4, 5, 6 Elektronen im Falle M = V, Cr, Mn, Fe) kann in Abhängigkeit von der Größe der Energieaufspaltung E′ und E″ zu high- oder low-spin-Komplexen führen (vgl. S. 1598). Gemäß der aus den magnetischen Momenten (Tab. 19.3) ableitbaren Zahl ungepaarter Elektronen von MCp_2 (3, 2, 5, 0 für M = V, Cr, Mn, Fe) werden die d-Orbitale im Falle von VCp_2 und $MnCp_2$ einzeln mit ungepaartem Spin besetzt (high-spin-Komplexe), während im Falle von $CrCp_2$ und $FeCp_2$ die energiereichen Orbitale d_{xz} und d_{yz} unbesetzt bleiben (low-spin-Komplexe). Im Falle von $TiCp^*_2$, $CoCp_2$ und $NiCp_2$ mit 2, 7 oder 8 d-Elektronen ist nur eine Besetzungsart der Orbitale möglich. Der high-spin-Zustand mit halbbesetzter d-Schale liegt für $MnCp_2$ nur wenige kJ/mol unterhalb, für $MnCp^*_2$ energetisch bereits oberhalb des low-spin-Zustandes. Demgemäß besteht gasförmiges $MnCp_2$ aus einem Gemisch von high- und low-spin-Molekülen, während $MnCp^*_2$ auch bei niedrigen Temperaturen im Festkörper einen low-spin-Zustand (1 ungepaartes Elektron) einnimmt (der Spinzustand von $Mn(C_5H_4Me)_2$ hängt von der Temperatur sowie dem Druck ab: »Spin-Crossover-Gleichgewicht«). Das 5 ungepaarten Elektronen entsprechende magnetische Moment von kristallinem $MnCp_2$ nimmt mit sinkender Temperatur aufgrund wachsender kooperativer Wechselwirkungen im Festkörper ab (antiferromagnetisches Verhalten).

Darstellung. Die Gewinnung von Komplexen MCp_n auf direktem Wege durch Umsetzung von Cyclopentadien C_5H_6 (aus $(C_5H_6)_2$ durch Retro-Diels-Alder-Reaktion bei 180 °C vor Gebrauch erzeugt) mit Übergangsmetallen gelingt nur bei hohen Temperaturen oder mit Metallen hoher

Reduktionskraft und ist demgemäß höchstens zur Herstellung des besonders thermostabilen Ferrocens oder von salzartigen Metallcyclopentadieniden möglich, z. B.:

$$Fe + 2\,C_5H_6 \xrightarrow{500\,^\circ C} [Fe(C_5H_5)_2] + H_2; \quad Na + C_5H_6 \xrightarrow{25\,^\circ C} NaC_5H_5 + \tfrac{1}{2}\,H_2.$$

Leichter als durch »Reduktionsmittel« ($C_5H_6 + e^- \longrightarrow C_5H_5^- + \frac{1}{2}\,H_2$) lässt sich Cyclopentadien C_5H_6 durch »Basen« in $C_5H_5^-$ überführen ($C_5H_6 + B^- \longrightarrow C_5H_5^- + HB$). Demgemäß stellt man die Komplexe MCp_n in der Regel durch Metathese aus Metallverbindungen MX_x (X = Hal, OAc usw.) und C_5H_6 in Anwesenheit von Hilfsbasen wie Aminen oder – vorteilhafter – mit salzartigen Cyclopentadienylmetallen wie NaCp, KCp, CpMgBr, $MgCp_2$ in organischen Lösungsmitteln her, z. B.:

$$FeCl_2 + C_5H_6 + 2\,Et_2NH \longrightarrow [Fe(C_5H_5)_2] + 2\,Et_2NH_2Cl;$$

$$MCl_2 + 2\,NaC_5H_5 \xrightarrow[(V,\,Cr,\,Mn,\,Fe,\,Co)]{} [M(C_5H_5)_2] + 2\,NaCl;$$

$$MCl_5 + 5\,NaC_5H_5 \xrightarrow[(Nb,\,Ta)]{} [M(C_5H_5)_4] + C_{10}H_{10} + 5\,NaCl.$$

Schließlich gelingt es in vielen Fällen, Metallocene durch chemische oder thermische Eliminierung von Liganden X und/oder Y aus heteroleptischen Komplexen des Typus Cp_2MXY zu erzeugen, z. B.:

$$[Cp_2MCl_2] + 2\,Na \xrightarrow[(Ti,\,Zr,\,Hf,\,V)]{} MCp_2 + 2\,NaCl;$$

$$[Cp_2MCl] + Na \xrightarrow[(Rh,\,Ir)]{} MCp_2 + NaCl;$$

$$[Cp_2ZrH(Tol)] \xrightarrow[\Delta]{} ZrCp_2 + HTol.$$

Gelegentlich führen unterschiedliche Methoden zu unterschiedlich strukturierten MCp_2-Dimeren bzw. -Polymeren. So bildet sich aus $TiCl_2$ + NaCp bzw. Cp_2TiCl_2 + Na grünes $(TiCp_2)_2$ mit der in Abb. 32.92b wiedergegebenen Struktur, während die thermische H_2-Eliminierung aus Cp_2TiH_2 bzw. Cp_2TiH ein dunkelfarbiges Produkt anderer Struktur (möglicherweise Abb. 32.92f) liefert. Auch lassen sich Eliminierungen vielfach zur Darstellung monomerer Metallocene – falls diese Aggregationsneigung besitzen – nutzen, indem man die Na-Reduktion bei sehr tiefen Temperaturen in geeigneten Medien durchführt (z. B. Bildung von monomerem Rhodocen bzw. Iridocen) oder Metallocene aus thermischen Eliminierungen zusammen mit Inertgas abschreckt bzw. photochemisch in der Tieftemperaturmatrix erzeugt.

Eigenschaften. Die Metallocene zeichnen sich durch charakteristische Farben (vgl. Tab. 32.22) sowie vergleichsweise hohe, in großen MCp-Dissoziationsenergien zum Ausdruck kommenden Thermostabilitäten aus und weisen hinsichtlich Luftsauerstoff und Feuchtigkeit recht unterschiedliche Reaktivitäten auf (bzgl. magnetischer Momente vgl. Tab. 32.22), vgl. Tab. 32.23.

Redoxreaktionen. Der Cp-Ligand neigt weniger als der CO-Ligand zur Stabilisierung negativer Ladungen, sondern vielmehr wie der CNR-Ligand zur Stabilisierung positiver Ladungen. Demgemäß lassen sich die Metallzentren von Ferrocen, Ruthenocen und Osmocen MCp_2 (M = Fe, Ru, Os), obwohl diese edelgaskonfiguriert sind, elektrochemisch bzw. chemisch (z. B. mit I_2,

Tab. 32.23

	VCp_2	$CrCp_2$	$MnCp_2$	$FeCp_2$	$CoCp_2$	$NiCp_2$
DE_{MCp} [kJ mol^{-1}]	145	178	201	260	237	285
Reaktivität: O_2	mittel	groß	sehr groß	sehr klein	groß	mittel
Reaktivität: H_2O	klein	groß	sehr groß	sehr klein	sehr klein	sehr klein

Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ag^{+}) leicht zu »Monokationen« MCp_2^+ (Ferricinium, Ruthenicinium, Osmicinium) und – für M = Ru, Os – darüber hinaus zu Dikationen oxidieren, wogegen nur sehr starke Reduktionsmittel Ferrocen (nicht jedoch $RuCp_2$, $OsCp_2$) zu $FeCp_2^-$ zu reduzieren vermögen (E° für $FeCp_2/FeCp_2^+ = +0.33$ V, für $FeCp_2^-/FeCp_2 = -2.95$ V):

$$MCp_2^- \underset{(Fe)}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2 \underset{(Fe, Ru, Os)}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2^+ \underset{(Fe, Os)}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2^{2+}.$$

Die mit $TcCp_2$ und $ReCp_2$ isoelektronischen Ionen $RuCp_2^+$ und $OsCp_2^+$ liegen wie erstere Metallocene als Dimere $[Cp_2M{-}MCp_2]^{2+}$ vor, während blaurotes $FeCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron, low-spin; vgl. Abb. 32.92) oder auch $RuCp_2{}^{*+}$ und $OsCp_2{}^{*+}$ aus sterischen Gründen nicht dimerisieren.

Entsprechend der leicht erfolgenden Oxidation von $FeCp_2$ (18 Valenzelektronen) zu $FeCp_2^+$ (17 Valenzelektronen) nimmt es nicht wunder, dass unter den Metallocenen MCp_2 mit M = Mn, Tc, Re Manganocen $MnCp_2$ (17 Valenzelektronen) schwer reduzierbar ist. Demgegenüber konnten Decamethylmanganocen und -rhenocen MCp^*_2 (M = Mn, Re) mit Alkalimetallen in Monoanionen MCp_2^{*-} überführt werden.

Die Neigung von Ti, V und Cr, hohe Oxidationsstufen auszubilden, zeigt sich darin, dass Titanocen, Vanadocen und Chromocen MCp_2 zu $TiCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron), VCp_2^+ bzw. VCp_2^{2+} (2 bzw. 1 ungepaartes Elektron) sowie $CrCp_2^+$ (3 ungepaarte Elektronen; high-spin; vgl. Abb. 32.92) oxidiert werden können. Sie reagieren demgemäß auch heftig mit Halogenen unter Bildung von Cp_2TiHal_2, Cp_2VHal_2, Cp_2CrI.

Cobaltocen, Rhodocen und Iridocen MCp_2 (M = Co, Rh, Ir; 19 Valenzelektronen) lassen sich leicht zu sehr stabilen Monokationen MCp_2^+ (Cobalticinium, Rhodicinium, Iridicinium mit 18 Valenzelektronen) oxidieren. So lässt sich $[Co(C_5H_4Me)_2]^+$ – ohne Zerstörung des Sandwichbaus – mit HNO_3 zu $[Co(C_5H_4COOH)_2]^+$ oxidieren; auch führen sogar Organylhalogenide $CoCp_2$ in $CoCp_2^+$ (diamagnetisch; low-spin; vgl. Abb. 32.92) über: $CoCp_2 + RHal \longrightarrow CoCp_2^+Hal^- + R^\bullet$; $CoCp_2 + R^\bullet \longrightarrow Co(Cp)(CpR)$ (vgl. Abb. 32.97k). Cobaltocen lässt sich darüber hinaus durch starke Reduktionsmittel zu stark basisch wirkenden Monoanionen $CoCp_2^-$ (20 Valenzelektronen) reduzieren:

$$MCp_2^- \underset{(Co)}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2 \underset{(Co, Rh, Ir)}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2^+.$$

In analoger Weise kann unter den Metallocenen MCp_2 mit M = Ni, Pd, Pt Nickelocen $NiCp_2$ (20 Valenzelektronen) zu $NiCp_2^+$ (1 ungepaartes Elektron; 19 Valenzelektronen) und $NiCp_2^{2+}$ (diamagnetisch; 18 Valenzelektronen) oxidiert und zu $NiCp_2^-$ (21 Valenzelektronen) reduziert werden (Analoges gilt für $NiCp^*_2$):

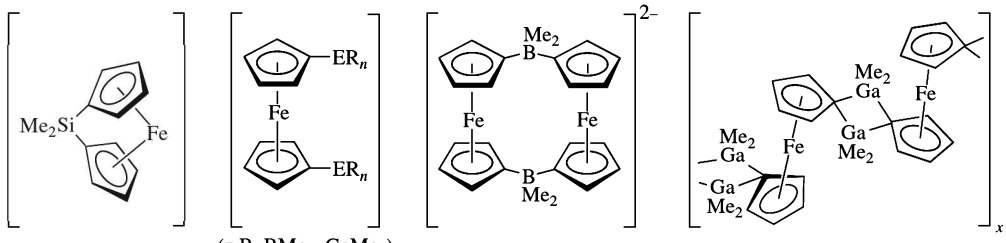
$$NiCp_2^- \underset{-1.6\,V}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} NiCp_2 \underset{-0.1\,V}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} MCp_2^+ \underset{-0.74\,V}{\overset{\mp e^-}{\rightleftharpoons}} NiCp_2^{2+}.$$

Säure-Base-Reaktionen. Im Unterschied zu freiem Benzol C_6H_6 tragen die C_5H_5-Ringe im Ferrocen $FeCp_2$ negative Partialladungen, weshalb etwa Fe-gebundenes η^5-$C_5H_4NH_2$ eine stärkere Base als Anilin $C_6H_5NH_2$ und Fe-gebundenes η^5-C_5H_4COOH eine schwächere Säure als Benzoesäure C_6H_5COOH ist. Auch erfolgt die elektrophile Substitution von Wasserstoff in η^5-metallgebundenem C_5H_5 ca. 1 Million mal rascher als die des Wasserstoffs in freiem C_6H_6. Demgemäß lassen sich ein oder beide Cp-Ringe des Ferrocens leicht acylieren (»Friedel-Crafts-Reaktion«; z. B. Bildung von $[Fe(C_5H_4OMe)_2]$ mit $MeCOCl/AlCl_3$) oder aminomethylieren (»Mannich-Reaktion«; z. B. Bildung von $[Fe(C_5H_4CH_2NMe)_2]$ mit $HCHO/Me_2NH$). Die Elektrophile greifen hierbei von außen, also in exo-Richtung die Cp-Ringe an. Als Folge der Lewis-basischen Wirkung der Ringe vermögen Metallocene (z. B. $FeCp_2$, $NiCp_2$) den Lewis-sauer wirkenden, planaren $(o\text{-}C_6F_4Hg)_3$-Ring unter Bildung eines »Supersandwich-Komplexes« anzulagern, in welchen die betreffenden Ringe R′ oberhalb und unterhalb der Cp-Ringe von MCp_2 lokalisiert sind: R′ ··CpMCp ··R′.

Trotz der negativen Cp-Partialladungen wirken die Cp-Reste des Ferrocens als Brönsted-Säuren und lassen sich leicht wie folgt lithiieren

$$Fe(C_5H_5)_2 \xrightarrow{+\ LiBu;\ -\ BuH} Fe(C_5H_5)(C_5H_4Li) \xrightarrow{+\ LiBu;\ -\ BuH} Fe(C_5H_4Li)_2,$$

wobei das als Addukt $Fe(C_5H_4Li)_2 \cdot \frac{2}{3}$ tmeda isolierbare 1,1′-Dilithioferrocen mit Vorteil zur Gewinnung von Derivaten des Ferrocens genutzt wird. So reagiert die Lithiumverbindung etwa mit Me_2SiCl_2, Me_2BCl, Me_2GaCl unter Bildung von (Abb. 32.96f und g), wobei sich das Silylenderivat (Abb. 32.96f) thermisch in ein thermoplastisches Polymer umwandeln lässt (Verknüpfung von über 10 000 Ferrocenmolekülen über $SiMe_2$-Brücken), das Borylderivat (Abb. 32.96g) mit $Fe(C_5H_4Li)_2$ zum Metallocenophan (Abb. 32.96h) abreagiert, welches als sehr starker Li^+-Fänger Li^+ im Inneren des Rings einschließen kann, und das Gallylderivat (Abb. 32.96g), das in Abwesenheit von Donoren für die Ga-Atome in das Polymere (Abb. 32.96i) übergeht.



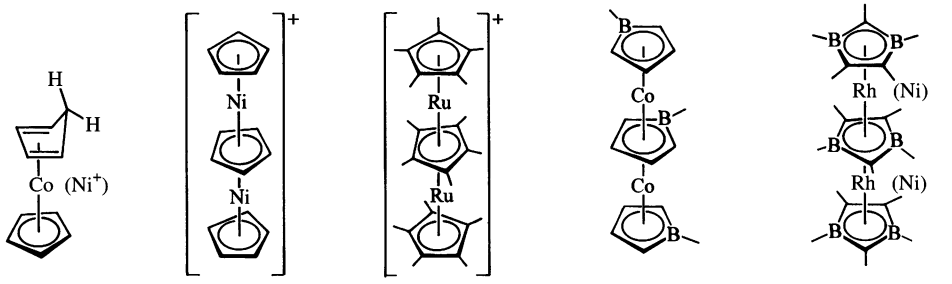
(z.B. BMe_2, $GeMe_3$)

(f) **$[Fe\{Me_2Si(C_5H_4)_2\}]$** (g) **$[Fe(C_5H_4EMe_n)_3]$** (h) **$[Fe_2\{Me_2B(C_5H_4)_2\}_2]$** (i) **$[Fe(C_5H_4GaMe_2)_2]_x$**

Abb. 32.96

Metallocene können schließlich als Brönsted-Basen wirken. Während Ferrocen $FeCp_2$ Protonen sehr starker Säuren wie HBF_4 am Eisen anlagert ($FeCp_2 + H^+ \longrightarrow HFeCp_2^+$), addiert Nickelocen $NiCp_2$ Protonen umgekehrt am C_5H_5-Liganden. Das sich bildende Addukt (Abb. 32.97k), welches mit dem H-Atomaddukt von $CoCp_2$ (Abb. 32.97k) isoelektronisch ist, lässt sich allerdings nicht isolieren (stabil ist nur das Decamethylderivat); es geht unter C_5H_6-Eliminierung in das Kation $[Ni_2Cp_3]^+$ (Abb. 32.97l), eine Verbindung aus der Klasse der Mehrfachdecker-Sandwichkomplexe über ($2\,NiCp_2 + H^+ \longrightarrow NiCp + CpH + NiCp_2 \longrightarrow$ (Abb. 32.97l) $+ CpH$). Weitere Beispiele für derartige »Tripeldecker« sind etwa das aus $RuCp^*_2$ und $[Cp^*Ru(NCMe)_3]^+$ resultierende Kation (Abb. 32.97m) oder die durch Thermolyse von $[Co(CO)_2L]_2$ erhältliche ungeladene Verbindung (Abb. 32.97n) mit $C_4H_4BMe^{2-}$-Liganden (Ersatz von CH in $C_5H_5^-$ gegen BMe^-). Beispiele für »Oligo«- und »Polydecker« bieten die Verbindungen $M_{n-1}(C_3B_2Me_5)_n$ (M = Ni, Rh; $n = 2,3,4,5,6,x$) mit pentamethyliertem 2,3-Dihydro-1,3-diborolyl als 3 Elektronendonator (vgl. z. B. Abb. 32.97o).

Verwendung. Auf die besondere Bedeutung von Zirconocenderivaten als Katalysatoren für die homogenkatalysierte Olefinpolymerisation wurde bereits auf S. 1817 hingewiesen. Geeignet substituierte chirale Ferrocene dienen als Katalysatoren für stereoselektive Hydrierungen (z. B. zur technischen Gewinnung des Vitamins Biotin oder des Herbizids S-Metolachlor), Ferrocenhaltige Kronenether (oder Cryptanden) werden zum elektrochemisch geschalteten Kationentransport durch Membrane genutzt (Aufnahme/Abgabe des Kations bei Vorliegen von Fe^{2+}/Fe^{3+}). Ferrocene sind des Weiteren als Redoxvermittler im Zusammenhang mit der Glucosebestimmung sowohl zur Überwachung industrieller Gärungsprozesse als auch zur Bestimmung des Blutzuckers von Diabetespatienten in Gebrauch (das an der Elektrode erzeugte $FeCp_2^+$ oxidiert die reduzierte Form der Glucoseoxidase, dessen oxidierte Form Glucose zu Glucoselacton



(k) $[CpM(C_5H_6)]^{0/+}$ (l) $[Ni_2Cp_3]^+$ (m) $[Ru_2Cp^*_3]^+$ (n) $[Co_2(C_4H_4BMe)_3]$ (o) $[M_2(C_3B_2Me_5)_3]$

Abb. 32.97

oxidiert). Intensive Forschungsaktivitäten löste die Entdeckung der cytostatischen Eigenschaften von Cp_2TiCl_2 aus (Cp_2TiCl_2 hemmt auch das Wachstum Cisplatin-resistenter Tumore). Das Ferrocenderivat $[Fe(C_5H_5)(C_5H_4R)]$ (R = $-CH{=}CH-C_7H_6Cr(CO)_3$ mit η^7-gebundenem Tropylium) weist eine besonders hohe nicht lineare optische (NLO-) Aktivität auf und ermöglicht wie etwa auch $LiNbO_2$ eine Frequenzverdoppelung des Lichts (weitere Anwendungsbereiche für Stoffe mit NLO-Eigenschaften: optische Signalverarbeitung und -schaltung, optische Datenspeicherung). Die aus $FeCp^*_2$ bzw. $MnCp^*_2$ mit Tetracyanethylen $(NC)_2C{=}C(CN)_2$ (TCNE) erhältlichen Produkte, die Stapel $\cdot\cdot MCp^{*+}{}_2TCNE^-MCp^{*+}{}_2TCNE^- \cdot\cdot$ enthalten, zeigen unterhalb 4.8 bzw. 8.8 K ferromagnetische Kopplungen und wirken somit als aus Einzelmolekülen (hier Ionen) aufgebaute Magnete (»molekulare Magnete«).

Heteroleptische Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate

Man kennt eine große Anzahl heteroleptischer Komplexe Cp_nML_m, welche neben Cyclopentadienid noch andere Liganden L wie H^-, Hal^-, CO, NO enthalten. Nachfolgend sei auf derartige Verbindungen mit Halbsandwich-Struktur eingegangen, nämlich auf Cyclopentadienylmetallhydride, -halogenide, -carbonyle und -nitrosyle.

Cyclopentadienylmetallhydride. Zusammensetzung, Strukturen. Während den Zentren der Metallocene der Eisengruppe Edelgaskonfiguration zukommt, fehlen den Zentren von Metallocenen der Mangan-, Chrom- und Vanadiumgruppe ein, zwei bzw. drei Elektronen zum Oktadezett (s. oben). Durch Addition von einem, zwei bzw. drei Wasserstoffatomen erlangen aber auch letztere Metallocene 18-Elektronen-Außenschalen. Tatsächlich bilden die betreffenden 4d- und 5d-Metalle isolierbare Verbindungen dieses Typs Cp_2MH_m: $Cp_2Tc^{III}H/Cp_2Re^{III}H$, $Cp_2Mo^{II}H_2/Cp_2W^{II}H_2$ und Cp_2NbH_3/Cp_2TaH_3 mit trigonal-planarem, tetraedrischem und verzerrt-trigonal-bipyramidalem Bau (es zählt die Cp-Ringmitte; vgl. Abb. 32.98d, c, b). Entsprechende Komplexe der 3 d-Metalle Mn, Cr, V neigen demgegenüber zur Wasserstoffeliminierung (Bildung der zugrundeliegenden Metallocene), da sie weniger leicht die Oxidationsstufen III, IV bzw. V verwirklichen als ihre schwereren Homologen. Wegen der Maximalwertigkeit von IV in der vierten Nebengruppe können die Metallocene der Titangruppe höchstens zwei H-Atome unter Bildung von Verbindungen Cp_2MH_2 (tetraedrisch, Struktur analog Abb. 32.98c) aufnehmen, in welchen den Komplexzentren 16-Elektronenaußenschalen zukommen. Wiederum ist das leichte Homologe Cp_2TiH_2 vergleichsweise instabil und zerfällt auf dem Wege über Cp_2TiH (dimere violette Form (Abb. 32.98a) mit tetraedrisch koordiniertem Ti und polymere graugrüne Form) in dimeres Cp_2Ti (s. oben), während die schwereren Homologen Cp_2ZrH_2 und Cp_2HfH_2 thermostabiler sind und – zum Ausgleich ihres Elektronendefizits – über H-Brücken polymerisieren.

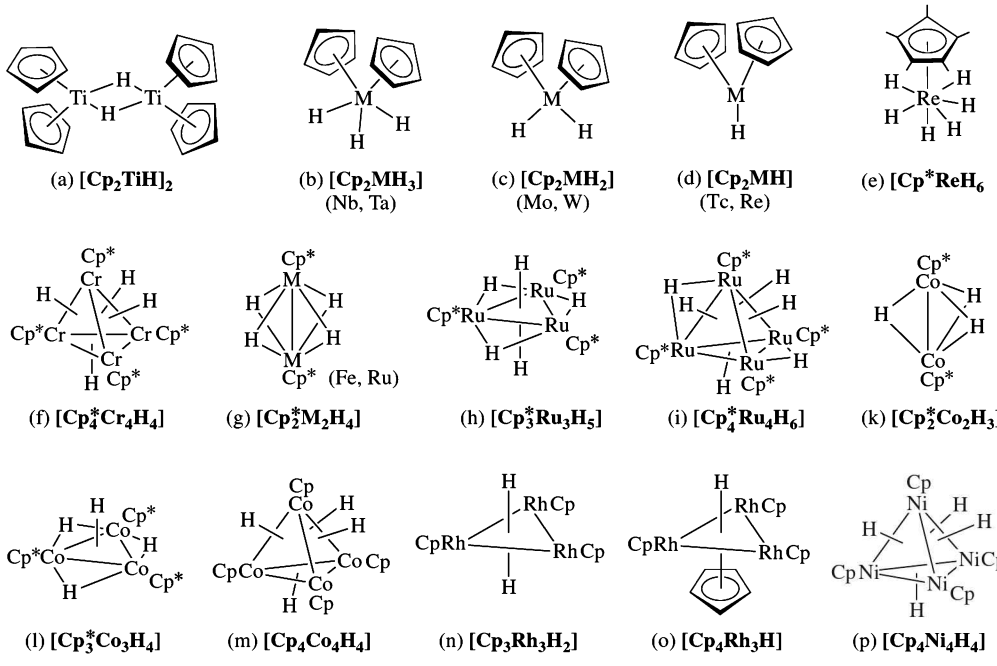


Abb. 32.98 Strukturen einiger Cyclopentadienylmetallhydride.

Da die Zentren von Metallocenen der Cobalt- und Nickelgruppenelemente mit 19 bzw. 20 Außenelektronen bereits einen Überschuss von einem bzw. zwei Elektronen über das Oktadezett hinaus aufweisen, zeigen sie natürlich keine Tendenz zur Aufnahme von Wasserstoff (tatsächlich erfolgt hier die H-Addition zur Minderung des Elektronenüberschusses nur am Cp-Ring; s. oben). Demgemäß liegen den Hydridokomplexen dieser Metalle weniger als 2 Cp-Reste pro M-Atom zugrunde (häufig ein Cp-Rest; vgl. aber Abb. 32.98o), und ihre Formeln lauten u. a. $CpMH_m$ (vgl. Abb. 32.98e) oder – da sie meist Metallatomcluster enthalten – $Cp_pM_nH_m$ (p meist gleich n). Beispiele sind die in Abb. 32.98k, l, m, n, o, p wiedergegebenen Verbindungen mit M_2-Hanteln, M_3-Dreiecken, M_4-Tetraedern (Cp* = C_5Me_5). Auch die frühen Übergangsmetalle bilden derartige Cyclopentadienylmetallhydride, wie aus der Existenz der in Abb. 32.98f, g, h, i wiedergegebenen Komplexe hervorgeht (es existiert auch ein $Cp^*_5Ru_5H_6$).

Darstellung. Zur Gewinnung der Cyclopentsdienylmetallhydride hydriert man in der Regel Cyclopentadienylmetallhalogenide (bzw. Gemische aus $MHal_m$ und NaCp bzw. NaCp*) mit Hydridkomplexen wie $NaBH_4$ sowie $LiAlH_4$ oder – seltener – Cyclopentadienylmetallalkyle mit molekularem Wasserstoff z. B.:

$$[Cp_2MCl_3] + 3\,H^- \longrightarrow [Cp_2MH_3] + 3\,Cl^- \qquad (M = Nb, Ta)$$
$$MCl_5 + 2\,Cp^- + 3\,H^- \longrightarrow [Cp_2MH_2] + 5\,Cl^- + \tfrac{1}{2}\,H_2 \qquad (M = Mo, W)$$
$$2\,[Cp_2TiMe_2] + 3\,H_2 \longrightarrow [Cp_2TiH]_2 + 4\,MeH.$$

Entsprechendes gilt für die Cp- und Cp*-haltigen Metallclusterhydride. So bildet sich etwa $[Cp^*_2Fe_2H_4]$ und $[Cp^*_4Ru_4H_6]$ durch Hydrierung von Cp*FeCl(tmeda) und $Cp^*(C_3H_5)RuCl_2$ mit $LiAlH_4$ in THF.

Eigenschaften. Die – bei mehr oder minder hohen Temperaturen unter H_2-Abgabe thermolysierenden – Cyclopentadienylmetallhydride verhalten sich im Falle von $(Cp_2TiH)_2$, Cp_2ZrH_2, Cp_2HfH_2 sauer (z. B. Bildung von $Cp_2TiH(PR_3)$, Cp_2TiBH_4; Bau letzter Verbindung analog Abb. 32.98a mit BH_2 anstelle von $TiCp_2$), im Falle von Cp_2MoH_2, Cp_2WH_2,

Cp_2TcH, Cp_2ReH, $Cp^*_3Ru_3H_5$ basisch (z. B. Bildung von $Cp_2MoH_3^+$, $Cp_2WH_3^+$, $Cp_2TcH_2^+$, $Cp_2ReH_2^+$, $Cp_2WH_2(BF_3)$, $Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_6^+$; Cp_2ReH ist eine Base von NH_3-Stärke), im Falle von Cp_2NbH_3, Cp_2TaH_3 neutral. Die H-Atome insbesondere der Metallclusterhydride lassen sich leicht substituieren, z. B. $Cp^*_2Fe_2H_4/Ph_2SiH_2 \longrightarrow Cp^*_2Fe_2H_2(\mu\text{-}SiPh_2) + 2\,H_2$; $Cp^*_3Ru_3H_5/NH_3 \rightleftharpoons Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_4(\mu\text{-}NH_2) + H_2 \rightleftharpoons Cp^*_3Ru_3(\mu\text{-}H)_3(\mu_3\text{-}NH) + 2\,H_2$; $Cp^*_4Ru_4H_6/MR_n \longrightarrow Cp^*_4Ru_4H_5(\mu_3\text{-}MR_{n-1}) + HR$ (MR_n = LiMe, $ZnEt_2$, $Mg\mathit{i}Pr_2$, $AlEt_3$, $GaMe_3$; es lässt sich auch $Cp^*_2Ru_4H_4(\mu_3\text{-}ZnEt)_2$ gewinnen).

Cyclopentadienylmetallhalogenide und Derivate. Zusammensetzung, Strukturen. Den Cyclopentadienylmetallhalogeniden, die sich formal von den Cyclopentadienylmetallhydriden durch Ersatz von Hydrid gegen Halogenid ableiten, und – abgesehen von η^1-CpHgX – η^5-gebundene Cp-Ringe enthalten, kommen die Formeln Cp_2MX_n ($n = 1-3$) sowie $CpMX_n$ ($n = 1-4$) zu. Unter den »Monohalogeniden« Cp_2MX (M = Ti, V, Cr, Fe, Co) und CpMX (X = Pd, Hg) sind die Ti- und Pd-Verbindungen dimer (vgl. Struktur (Abb. 32.98a) für Cp_2TiCl), die V- und Cr-Verbindungen monomer, die Fe- und Co-Verbindungen im Sinne von $Cp_2M^+X_1^-$ salzartig, die Verbindung CpHgX im Sinne von C_5H_5-Hg-X kovalent (digonal) gebaut. Den »Dihalogeniden« (Cp_2MX_2 (M = Sc, Y, La, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W) kommt die monomere, tetraedrische Struktur (Abb. 32.98c) mit X anstelle von H, den Dihalogeniden $CpMX_2$ dimerer (Cr) bzw. polymerer (Rh) Bau zu. Sowohl die »Trihalogenide« Cp_2MX_3 (M = Nb, Ta; vgl. Abb. 32.98b) sowie $CpMX_3$ (M = Ti, V; tetraedrisch) als auch die »Tetrahalogenide« $CpMX_4$ (M = Mo; quadratisch-pyramidal) sind monomer strukturiert.

Darstellung, Eigenschaften Die Gewinnung der Cyclopentadienylmetallhalogenide erfolgt durch »Metathese« aus Metallhalogeniden und CpNa bzw. durch »Halogenierung« von Metallocenen oder Metallocenhydriden z. B.:

$$TiCl_4 + 2\,Cp^- \longrightarrow Cp_2TiCl_2 + 2\,Cl^-;$$
$$Cp_2V + Cp_2VCl_2 \longrightarrow 2\,Cp_2VCl;$$
$$Cp_2MoH_2 + CCl_4 \longrightarrow Cp_2MoCl_2 + CH_2Cl_2.$$

Die betreffenden Verbindungen stellen wertvolle Edukte zur Synthese anderer Cyclopentadienyl-Verbindungen (z. B. Cyclopentadienylorganylmetallen) dar. Praktische Bedeutung hat insbesondere das durch Hydrierung von Cp_2ZrCl_2 und $LiAlH_4$ zugängliche Hydridchlorid Cp_2ZrHCl (»Schwartz-Reagens«) in der organischen Synthese für Olefinhydrierungen sowie das durch Reaktion von Cp_2ZrCl_2 mit $(MeAlO)_n$ gebildete Kation Cp_2ZrMe^+ als Katalysator für Olefinpolymerisationen erlangt (vgl. S. 1817).

Derivate. Ersetzt man in den Cyclopentadienylmetallhalogeniden das Halogen gegen andere Nichtmetalle wie Chalkogene, Pentele oder Kohlenstoff, so gelangt man zu Cyclopentadienylmetall-chalkogeniden, -penteliden, -carbiden, wobei die Nichtmetalle – anders als Halogene – als Folge ihrer Bindigkeiten > 1 ihrerseits »Nichtmetallcluster« bilden können. Beispiele sind etwa Bis(cyclopentadienyl)metallchalkogenide Cp_2MY_n wie Cp_2TiS_5 oder Cp_2WS_4 (vgl. Abb. 13.24) mit MY_n-Ringen (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Mo, W; Y = S, Se) und die auf S. 2182 behandelten Bis(cyclopentadienylmetall)carbide wie etwa $Cp(CO)_2Mn{=}C{=}C{=}C{=}Mn(CO)_2Cp$. Beispiele für »Cyclopentadienylmetallpentelide« $CpMZ_n$ (M z. B. Fe, Mo; Z = P, As, Sb; $n = 2$ und größer; anstelle von Cp auch substituierte Cp-Liganden) bieten etwa die Verbindungen in Abb. 32.99a–d sowie Cp^*FeP_5 und $(Cp^*Mo)_2P_6$ (vgl. Abb. 14.39).

Cyclopentadienylmetallcarbonyle. Zusammensetzung, Strukturen. Gemäß Tab. 32.24 mit Formeln bisher bekannter Cyclopentadienylmetallcarbonyle existieren nur von der Titangruppe »Metallocencarbonyle« $Cp_2M(CO)_n$, in welchen den Zentralmetallen M = Ti, Zr, Hf für $n = 2$ insgesamt 4(M) +10(Cp) +4(CO) = 18 Außenelektronen zukommen. Zwar besäßen auch die



(a) **[{Cp*(CO)$_2$Fe}$_2$P$_4$]** (b) **[{C$_5$H$_2$*t*Bu$_3$Fe]$_2$(P$_2$)(CO)]** (c) **[{Cp(CO)$_2$Mo}Sb$_2$]** (d) **[Cp(CO)$_2$MoSb$_3$]**

Abb. 32.99

Tab. 32.24 Cyclopentadienylmetallcarbonyle [a]

Ti, Zr, Hf	V, Nb, Ta [b]	Cr, Mo, W	Mn, Tc, Re[c]	Fe, Ru, Os	Co, Rh, Ir[d]	Ni, Pd, Pt	Cu, Ag, Au
[Cp$_2$M(CO)$_2$]	[CpM(CO)$_4$]	–	[CpM(CO)$_3$]	–	[CpM(CO)$_2$]	–	[CpCu(CO)]
–	–	[CpM(CO)$_3$]$_2$	–	[CpM(CO)$_2$]$_2$	–	[CpMCO]$_2$	–
–	[CpV(CO)$_3$]$_3$	[CpM(CO)$_2$]$_2$	–	[CpFe(CO)]$_4$	[CpMCO]$_3$	–	–
–	[Cp$_2$V$_2$(CO)$_5$]	–	[Cp$_2$Re$_2$(CO)$_5$]	–	[Cp$_2$M$_2$(CO)$_3$]	[Cp$_3$Ni$_3$(CO)$_2$]	–

a Es existieren entsprechende Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Derivaten.
b Es existieren auch: [CpV(CO)]$_4$ (?), [Cp$_3$Nb$_3$(CO)$_3$] und [Cp$_3$Nb$_3$(CO)$_7$].
c Man kennt auch [Cp*$_2$Re$_2$(CO)$_3$].
d Man kennt auch [CpCo(CO)]$_2$ sowie [Cp$_3$Ir$_3$(CO)$_2$].

Zentren M = Cr, Mo, W für $n = 1$ Edelgaskonfiguration, doch kennt man bisher keine Verbindungen dieser Zusammensetzung. Möglicherweise erbringt hier die CO-Koordination nicht genügend Energie für die bei CO-Addition notwendige Abwinkelung der beiden Cp-Liganden aus ihrer parallelen Lage in den Metallocenen. Bezüglich der Struktur von Cp$_2$M(CO)$_2$ mit M = Ti, Zr, Hf vgl. Abb. 32.100a.

Alle anderen Cyclopentadienylmetallcarbonyle weisen laut Tab. 32.24 nur einen Cp-Rest pro Metallatom auf und haben demgemäß die Summenformel CpM(CO)$_n$ (n = ganze und gebrochene Zahlen). Nur die Vanadium-, Mangan-, Cobalt- und Kupfergruppe, d. h. Metalle mit einer ungeraden Zahl (5, 7, 9, 11) von Außenelektronen bilden auch »einkernige Komplexe« (sogenannte »Halbsandwich«-Verbindungen) mit Edelgaskonfiguration der betreffenden Metalle (vgl. Tab. 32.24, erste Reihe, sowie Abb. 32.100b, c, d, e). Die Außenschalen von Metallen mit einer geraden Zahl (6, 8, 10) von Außenelektronen erlangen nach Koordination von 1 Cp-Rest (5 Elektronendonator) sowie von 3, 2, 1 CO-Liganden (2 Elektronendonator) nur 17 Elektronen und bilden demgemäß »zweikernige Komplexe« mit einer MM-Einfachbindung (vgl. 32.24, zweite Reihe, sowie die Formeln Abb. 32.100f, i, m; denkbare Komplexe der Zusammensetzung [CpM(CO)$_5$]$_2$ mit M = Ti, Zr, Hf existieren – u. a. wohl aus sterischen Gründen – nicht). Wie im Falle der dimeren Metallcarbonyle sind die CO-Moleküle jeweils terminal und/oder brückenständig mit den beiden Metallzentren verknüpft; auch beobachtet man Gleichgewichte zwischen Isomeren mit end- und brückenständigem Kohlenstoffmonoxid.

Entfernt man aus den erwähnten ein- oder zweikernigen Komplexen eine CO-Gruppe pro Metallatom, so muss das M-Atom zur Erhaltung seiner 18-Elektronenaußenschale zwei zusätzliche MM-Bindungen eingehen. Dies wird im Falle des Übergangs [CpM(CO)$_3$]$_2$ ⟶ [CpM(CO)$_2$]$_2$ (M = Cr, Mo, W) bzw. [CpCo(CO)$_2$] ⟶ [CpCoCO]$_2$ durch Ausbildung einer M≡M-Dreifach- bzw. Co=Co-Doppelbindung erreicht (Abb. 32.100g, l), während der Übergang [CpV(CO)$_4$] ⟶ [CpV(CO)$_3$]$_3$, [CpFe(CO)$_2$] ⟶ [CpFeCO]$_4$ bzw. [CpM(CO)$_2$] ⟶ [CpMCO]$_3$ (M = Co, Rh) mit der Bildung »mehrkerniger Komplexe« verbunden ist (Abb. 32.100 m, p; vgl. hierzu auch Tab. 32.24, dritte Reihe). Weniger einsichtig lassen sich die Strukturen jener Komplexe erklären, in welchen die Zahl der CO-Moleküle kein ganzes Vielfaches der M-Atome ist (vgl. Tab. 32.24, vierte Reihe, sowie Abb. 32.100h, k, n, o, r).

Darstellung. Die Gewinnung von Cyclopentadienylmetallcarbonylen erfolgt entweder »aus Metallcarbonylen« durch Einführung des Cyclopentadienylrestes (vgl. Gl. (32.43), (32.44), (32.45)) oder »aus Metallocenen« durch Einführung von Kohlenstoffmonoxid (vgl. (32.46), (32.47),

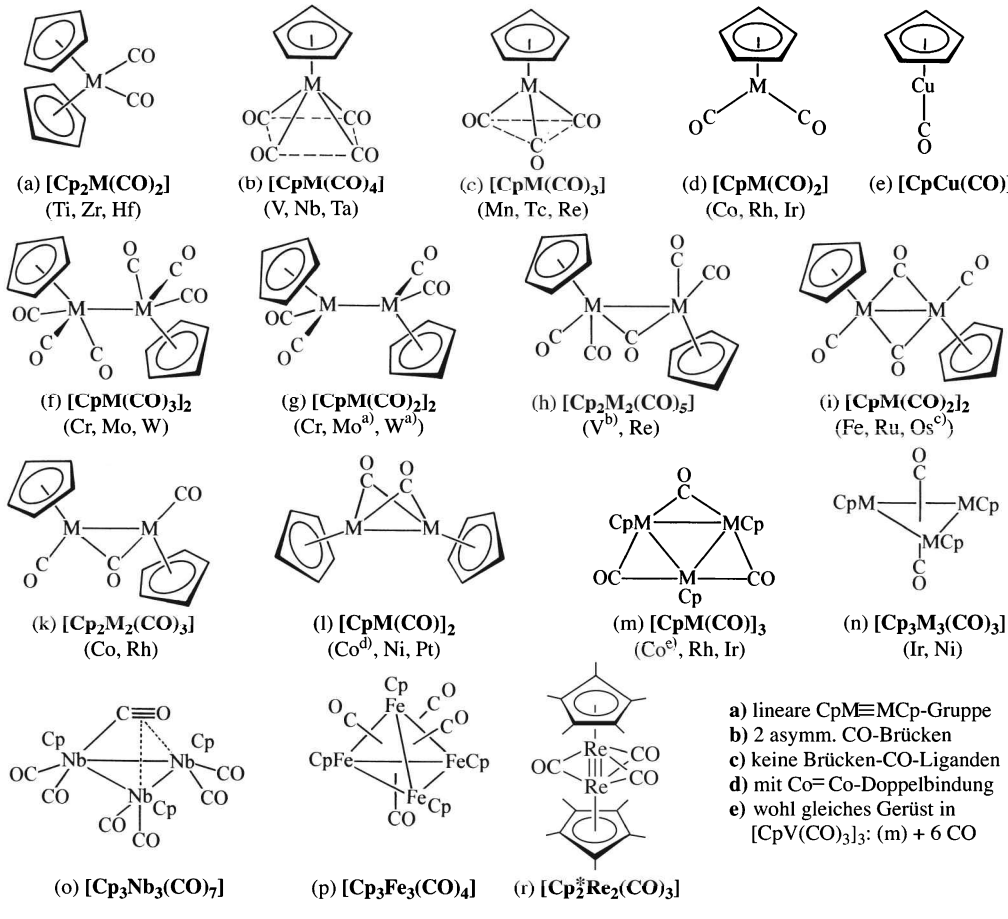


Abb. 32.100 Strukturen einiger Cyclopentadienylmetallcarbonyle.

(32.48)).

$$2\,Fe(CO)_5 + 2\,CpH \longrightarrow [CpFe(CO)_2]_2 + 6\,CO + H_2 \quad (32.43)$$

$$Na[V(CO)_6] + CpHgCl \longrightarrow [CpV(CO)_4] + 2\,CO + Hg + NaCl \quad (32.44)$$

$$[RhCl(CO)_2]_2 + 2\,CpTl \longrightarrow 2\,[CpRh(CO)_2] + 2\,TlCl \quad (32.45)$$

$$Cp_2Mn + 3\,CO \xrightarrow{\text{Druck, T}} [CpMn(CO)_3] + \tfrac{1}{2}\,Cp_2 \quad (32.46)$$

$$Cp_2Ni + Ni(CO)_4 \longrightarrow [CpNiCO]_2 + 2\,CO \quad (32.47)$$

$$Cp_2TiCl_2 + Zn + 2\,CO \longrightarrow [Cp_2Ti(CO)_2] + ZnCl_2 \quad (32.48)$$

$$Cp^*ReO_3 + 6\,CO \longrightarrow [Cp^*Re(CO)_3] \quad (32.49)$$

Ferner lassen sich Cyclopentadienylmetallcarbonyle vielfach auf thermischem oder photochemischem Wege in andere Cyclopentadienylmetallcarbonyle »umwandeln«. So geht etwa $[CpCo(CO)_2]$ bei Bestrahlung unter CO-Eliminierung in instabiles [CpCoCO] über, das zu $[CpCoCO]_2$ dimerisiert (thermisch in $[CpCoCO]_3$ umwandelbar) oder mit unzersetztem $[CpCo(CO)_2]$ zu $[Cp_2Co_2(CO)_3]$ abreagiert. Auch kann $[CpV(CO)_4]$ photochemisch leicht in den Komplex $[Cp_2V_2(CO)_5]$ übergeführt werden, der sich beim Rückflusskochen in THF in $[CpV(CO)_4]$, $[CpVCO]_4$ und $[CpV(CO)_3]_3$ umwandelt. Schließlich verwandelt sich der ge-

mäß (32.49) aus Cp^*ReO_3 zugängliche Komplex $[Cp^*Re(CO)_3]$ (Struktur analog $CpRe(CO)_3$, Abb. 32.100c) bei der Photolyse in $[Cp^*_2Re_2(CO)_3]$ (durch H_2O_2-Einwirkung in Cp^*ReO_3 zurückverwandelbar).

Eigenschaften. Auf die »Thermolyse« und »Photolyse« der Cyclopentadienylmetallcarbonyle wurde im Zusammenhang mit der Darstellung bereits eingegangen. Ähnlich wie im Falle der Metallcarbonyle lassen sich auch bei Cyclopentadienylmetallcarbonylen CO-Gruppen durch nucleophile Substitution austauschen, z. B.: $[CpMn(CO)_3] + L \longrightarrow [CpMn(CO)_2L] + CO$; $[CpCo(CO)_2] + 2\,L \longrightarrow [CpCoL_2] + 2\,CO$; L z. B. PR_3, Alkene. Anders als bei den Metallcarbonylen ist bei den Cyclopentadienylmetallcarbonylen aber zudem eine elektrophile Substitution von Ringwasserstoffatomen wie in den zugrundeliegenden Metallocenen möglich (s. dort). Unter den Redoxreaktionen sind insbesondere die Umwandlungen der Cyclopentadienylmetallcarbonyle sowohl in Kationen $Cp_mM(CO)_n^+$ wie $[Cp_2V(CO)_2]^+$ (isoelektronisch mit $[Cp_2Ti(CO)_2]$), $[CpM(CO)_4]^+$ (M = Cr, Mo, W; isoelektronisch mit $[CpM(CO)_4]$, M = V, Nb, Ta) und $[CpFe(CO)_3]^+$ (isoelektronisch mit $[CpMn(CO)_3]$) als auch in Anionen $CpM(CO)_n^-$ wie $[CpV(CO)_3]^{2-}$ (isoelektronisch mit $[CpMn(CO)_3]$), $[CpM(CO)_3]^-$ (M = Cr, Mo, W; isoelektronisch mit $[CpM(CO)_3]$, M = Mn, Tc, Re), $[CpFe(CO)_2]^-$ (isoelektronisch mit $[CpCo(CO)_2]$) und $[CpNiCO]^-$ (isoelektronisch mit [CpCuCO]) zu erwähnen, z. B.:

$$[CpFe(CO)_2Cl] + AlCl_3 \longrightarrow [CpFe(CO)_2]^+AlCl_4^-;\quad [CpCr(CO)_3]_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,[CpCr(CO)_3]^-;$$

$$\tfrac{1}{2}\,[CpFe(CO)_2]_2 + Ag^+ + CO \longrightarrow [CpFe(CO)_3]^+ + Ag;\quad [CpFe(CO)_2]_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,[CpFe(CO)_2]^-.$$

Die Anionen lassen sich ihrerseits zu »Cyclopentadienylmetallcarbonylhydriden« wie z. B. $[CpWH(CO)_3]$ protonieren. Letztere sind gegebenenfalls auch durch Einwirkung von Wasserstoff auf Cyclopentadienylmetallcarbonyle zugänglich. Die Einwirkung von Halogenen kann andererseits zu »Cyclopentadienylmetallcarbonylhalogeniden« führen, z. B.: $[CpFe(CO)_2]_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,[CpFe(CO)_2Cl]$; $[CpCo(CO)_2] + Br_2 \longrightarrow [CpCo(CO)Br_2] + CO$.

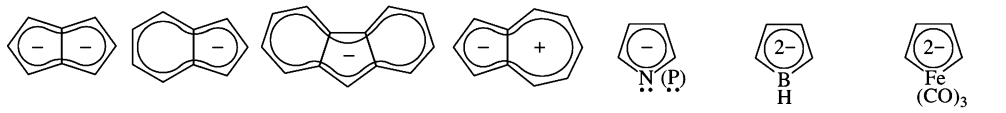
Cyclopentadienylmetallnitrosyle.

Zusammensetzung, Strukturen. Wie auf S. 2150 bereits näher ausgeführt wurde, leiten sich Nitrosylvon Carbonyl-Komplexen sowohl durch Ersatz von 3 CO-gegen 2 NO-Moleküle wie durch Ersatz einer CO-Gruppe + ein Metallelektron gegen einen NO-Liganden ab. Somit entsprechen sich etwa die Verbindungspaare $CpV(CO)(NO)_2/CpV(CO)_4$, $CpCr(CO)_2NO/CpMn(CO)_3$ und $CpMn(CO)_2(NO)^+/CpMn(CO)_3$. Die Cyclopentadienylmetallnitrosyle enthalten hierbei wie die Metallnitrosyle end- und brückenständige NO-Gruppen (vgl. z. B. die in Abb. 32.54 auf Seite 2153 wiedergegebenen Verbindungen [CpNiNO], $[CpCr(NO)_2]_2$ und $[Cp_3Mn_3(NO)_4]$), wobei endständige NO-Gruppen linear oder gewinkelt mit den Metallzentren verknüpft sein können.

Darstellung, Eigenschaften Die Gewinnung der Cyclopentadienylmetallnitrosyle erfolgt vielfach durch Einwirkung von NO oder NO^+-haltigen Verbindungen auf Metallocene oder Cyclopentadienylmetallcarbonyle, z. B.: $2\,Cp_2Ni + 2\,NO \longrightarrow 2\,[CpNiNO] + C_{10}H_{10}$; $2\,[CpCo(CO)_2] + 2\,NO \longrightarrow [CpCoNO)]_2 + 4\,CO$; $[CpMn(CO)_3] + NO^+ \longrightarrow [CpMn(CO)_2NO]^+ + CO$. In letzterer Verbindung lässt sich durch Einwirkung von Phosphanen PR_3 ein CO-Molekül (nicht aber das stärker koordinierte NO-Molekül) substituieren: $[CpMn(CO)_2(NO)]^+ + PR_3 \longrightarrow [CpMn^*(CO)(NO)(PR_3)]^+$. Man erhält ein Kation mit chiralem pseudotetraedrischem Metallzentrum, das sich durch Addition von optisch aktivem Alkoholat OR* in ein Gemisch neutraler Diastereomerer $[CpMn^*(COOR^*)(NO)(PR_3)]$ überführen und als solches in die – für mechanistische Untersuchungen bedeutungsvollen – Komponenten auftrennen lässt (S. 1582).

Arenanellierte und heteroatomsubstituierte Cyclopentadienyl-Metallkomplexe

Es existieren eine Reihe homo- und heteroleptischer Metallocen-Derivate MCp'_2 und $Cp'ML_m$, in welchen Cyclopentadienid $C_5H_5^-$ mit Arenen anelliert vorliegt (in nachfolgenden Beispielen



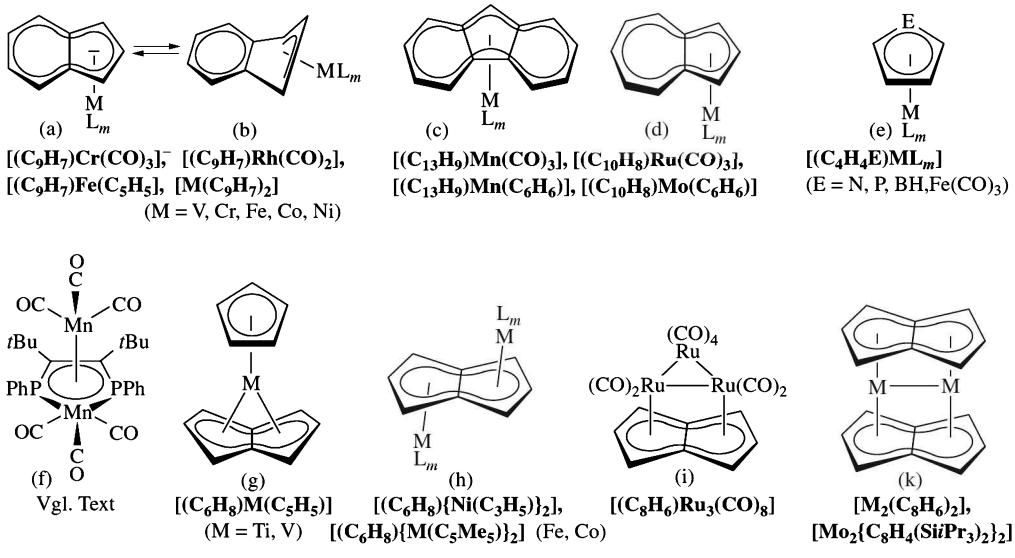
[Pentalen]$^{2-}$ $C_8H_6^{2-}$(10π) **[Indenyl]$^-$** $C_6H_7^-$(10π) **[Fluorenyl]$^-$** $C_{13}H_9^-$(14π) **[Azulen]** $C_{10}H_8$(10π) **[*Pyrrolyl*]$^-$ [Phospholyl]$^-$** **[Borolyl]$^{2-}$** $C_4H_4BH^{2-}$(6π) **[Ferrolyl]$^{2-}$** $[C_4H_4Fe(CO)_3]^{2-}$

Abb. 32.101

z. B. Cyclopentadienid, Benzol, Tropylium) oder in welchen eine bzw. mehrere CH-Gruppen der Cp-Metallkomplexe durch isoelektronische (isolobale) Fragmente ersetzt sind (in nachfolgenden Beispielen z. B. N, P, BH^-, $Fe(CO)_3^-$). Man kann beide Verbindungsklassen zu den Metallocenderivaten »in weiterem Sinne« zählen (s. Abb. 32.101).

Beispiele für Indenyl-Metallkomplexe, in welchen jeweils der C_5-Ring des Anions $C_9H_7^-$ an das Metallzentrum gebunden vorliegt, geben die Abb. 32.102a, b wieder. Den Zentralmetallen in $Co(C_9H_7)_2$ und $Ni(C_9H_7)_2$ kommen hierbei – anders als in $Fe(C_9H_7)_2$ – bei η^5-Koordination von C_9H_7 kein Oktadezett, sondern eine 19- bzw. 20-Außenelektronenschale zu (vgl. MCp_2 mit M = Fe, Co, Ni; S. 2191). Um in den vorliegenden Verbindungsfällen ein Oktadezett zu erreichen, nehmen Co und Ni eine azentrische Position zur C_5-Mitte ein; sie sind im Sinne von Abb. 32.102a–b »unterwegs« in Richtung auf eine allylische η^3-Koordination mit der Folge eines Abbaus des Elektronenüberschusses und einer Faltung des planaren $C_9H_7^-$-Ringgerüsts (gleit-falt bzw. slip-fold-Verzerrung; Faltungswinkel für $Ni(C_9H_7)_2$ gleich 167°). Der leicht erfolgende Übergang Abb. 32.102a–b erleichtert auch die assoziativ-aktivierte Ligandensubstitution (»Indenyl-Effekt«). So erfolgt die Substitution von CO gegen PPh_3 in $(C_9H_7)Rh(CO)_2$ (Abb. 32.102a) auf dem Wege über $(C_9H_7)Rh(CO)_2(PPh_3)$ (Abb. 32.102b) 10^8mal schneller als der entsprechende CO/PPh_3-Ersatz in $(C_5H_5)Rh(CO)_2$.

Die Abb. 32.102c bietet Beispiele für Fluorenyl-Komplexe mit η^5-gebundenen $C_{10}H_8^-$-Liganden sowie zusätzlich drei CO- bzw. einem η^6-gebundenen C_6H_6-Liganden.



(a) **$[(C_9H_7)Cr(CO)_3]^-$, $[(C_9H_7)Rh(CO)_2]$, $[(C_9H_7)Fe(C_5H_5)]$, $[M(C_9H_7)_2]$** (M = V, Cr, Fe, Co, Ni)

(b)

(c) **$[(C_{13}H_9)Mn(CO)_3]$, $[(C_{10}H_8)Ru(CO)_3]$, $[(C_{13}H_9)Mn(C_6H_6)]$, $[(C_{10}H_8)Mo(C_6H_6)]$**

(d)

(e) **$[(C_4H_4E)ML_m]$** (E = N, P, BH, $Fe(CO)_3$)

(f) Vgl. Text

(g) **$[(C_6H_8)M(C_5H_5)]$** (M = Ti, V) **$[(C_6H_8)\{M(C_5Me_5)\}_2]$**

(h) **$[(C_6H_8)\{Ni(C_3H_5)\}_2]$,** (Fe, Co)

(i) **$[(C_8H_6)Ru_3(CO)_8]$**

(k) **$[M_2(C_8H_6)_2]$, $[Mo_2\{C_8H_4(SiiPr_3)_2\}_2]$**

Abb. 32.102 Strukturen einiger arenanellierter und heteroatomsubstituierter Cyclopentadienyl-Metallkomplexe.

Beispiele für Pyrrolyl-, Phospholyl-, Boryl- und Ferrolyl-Komplexe $(C_4H_4E)ML$ (Abb. 32.102e) mit den η^5-gebundenen heteroatomsubstituierten Cyclopentadienid-6π-Liganden $C_4H_4N^-$, $C_4H_4P^-$, $C_4H_4BMe^{2-}$ und $C_4H_4Fe(CO)_3^{2-}$ sind etwa $[(C_4NH_4)Mn(CO)_3]$, $[(C_4H_4N)Fe(C_5H_5)]$, $[(C_4H_4P)Fe(C_4H_4P)]$, $[(C_4H_4BMe)Co(CO)_2]$ und $[\{C_4H_4Fe(CO)_3\}Fe(CO)_3]$. Letzterer Komplex ist – wie die in Abb. 32.102f aufgeführte Verbindung – ein Beispiel aus der Klasse der Metallkomplexe mit Metallacyclopentadienyl-Liganden (der Ringligand in Abb. 32.102f resultiert aus $C_5H_5^-$ durch Ersatz dreier CH-Gruppen gegen zwei isoelektronische PH^+-Gruppen (Ph-Derivate) und ein isolobales $Mn(CO)_3^{2-}$-Komplexfragment). Ferner kennt man Komplexe wie $[Cp^*Fe(P_5)]$ sowie $[Ti(P_5)_2^{2-}]$ mit einem oder zwei Pentaphosphacyclopentadienid-Ringen P_5^- (vgl. S. 857), Komplexe mit Carboran-Anionen (vgl. S. 1271) sowie Mehrfachdecker-Komplexe mit boratomsubstituierten Cyclopentadienid-Liganden (S. 2198).

Der Ligand $C_8H_6^{2-}$ wirkt in Pentalen-Komplexen vielfach als nicht-planarer η^8-Donor, wie die Beispiele Abb. 32.102g lehren (weitere Beispiele $[\{C_8H_4(SiMe_3)_2\}TaCl_3]$, $[Cp(C_8H_6)TiCl]$, $[Cp(C_8H_6)ZrCl]$, $[(C_8H_6)ZnCl_2(THF)_2]$; Faltungswinkel 156–137°). Als planarer η^5-Donor tritt Pentalen andererseits als Brücke zwischen zwei *trans*- bzw. *cis*-gebundenen Komplexfragmenten auf (Abb. 32.102h, i). In letzterem Fall sind die Metallatomzentren in der Regel miteinander verknüpft. Entsprechendes gilt auch für Pentalen-Sandwich-Verbindungen mit M_2-Zentren (Abb. 32.102k). Der diamagnetische Komplex $[Mo_2\{C_8H_4(SiiPr_3)_2\}_2]$ weist eine vergleichsweise kurze MoMo-Bindung von 2.340 Å auf, die kürzer als eine typische MoMo-Doppelbindung (d_{MoMo} im Bereich 2.49–2.89 Å) und länger als eine typische MoMo-Vierfachbindung ist (d_{MoMo} im Bereich 2.01–2.24 Å). Im ersteren Falle bestünde eine η^5-, in letzterem Falle eine η^3-Koordination der beiden C_8H_6-Aromaten an die Mo-Atome.

3.3.4 Benzol-Metallkomplexe und Derivate

i **Geschichtliches.** Der erste η^6-Aren-Sandwichkomplex, das Dibenzolchrom $Cr(C_6H_6)_2$, wurde im Jahre 1955 von E. O. Fischer (Nobelpreis 1973) und W. Hafner synthetisiert, nachdem F. Hein bereits 1919 durch Umsetzung von $CrCl_3$ mit PhMgBr derartige Verbindungen erhielt, aber nicht als Sandwichkomplexe erkannt hatte.

Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate

Überblick. Im Chromhexacarbonyl $[Cr(CO)_6]$ wird die Elektronenzahl des Chroms (= 24) durch die $6 \times 2 = 12$ Elektronen der sechs Moleküle Kohlenmonoxid zur Elektronenzahl des Kryptons ergänzt (S. 2108). Wie nun der deutsche Chemiker E. O. Fischer (Nobelpreis 1973) zeigte, kann die Auffüllung der Chrom- und Kryptonschale auch durch die sechs π-Elektronenpaare von zwei Molekülen Benzol erfolgen. Demgemäß lässt sich ein Dibenzolchrom $[Cr(C_6H_6)_2]$ gewinnen. Auch existieren, wie aus Tab. 32.25 hervorgeht, Dibenzolmolybdän $[Mo(C_6H_6)]$ und Dibenzolwolfram $[W(C_6H_6)_2]$ (jeweils 18 Außenelektronen des Komplexzentrums), während bei den Elementen der auf die Chromgruppe folgenden, höheren Nebengruppen die Dibenzolmetallkomplexe wegen der höheren Elektronenzahl des Zentralatoms naturgemäß als Kation auftreten: $[M(C_6H_6)_2]^+$ mit M = Mn, Tc, Re und $[M(C_6H_6)_2]^{2+}$ mit M = Fe, Ru, Os. Allerdings wird die Edelgasregel von den homoleptischen Benzolmetallkomplexen nicht sehr streng befolgt, wie schon aus der hohen Luftempfindlichkeit von $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Cr, Mo, W hervorgeht. Tatsächlich bilden letztere π-Komplexe stabile Monokationen $[M(C_6H_6)_2]^+$ (17 Valenzelektronen). Auch lassen sich von den Elementen vor und nach der Chromgruppe Neutralkomplexe $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = V, Nb, Ta (17 Valenzelektronen), Ti, Zr, Hf (16 Valenzelektronen) und Fe, Ru, Os (20 Valenzelektronen) synthetisieren (vgl. Tab. 32.25). In letzten Komplexen ist allerdings ein C_6H_6-Ring nicht η^6-, sondern nur η^4-gebunden, was die Außenelektronenzahl der Metallzentren auf 18 erniedrigt.

Tab. 32.25 Homoleptische Benzolkomplexe der Übergangsmetalle (von den Metallen Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt existieren keine neutralen Bis(benzol)-Komplexe)[a]

Ti, Zr, Hf [b]	V, Nb, Ta [c]	Cr, Mo, W [d]	Mn, Tc, Re [e]	Fe, Ru, Os [f]	Co, Rh, Ir [g]	Ni, Pd, Pt[h]
$[Ti(C_6H_6)_2]$	$[V(C_6H_6)_2]$	$[Cr(C_6H_6)_2]$	$[Mn(C_6H_6)_2]^+$	$[Fe(C_6H_6)_2]$	$[Co(C_6Me_6)_2]$	$[Ni(C_6H_6)_2]^{2+}$
tiefrot	schwarz	braun	blassrosa	schwarz	dunkelbraun	–
Zers. 80°	Smp. 227 °C	Smp. 284 °C	–	Zers. −50 °C	–	–
diamag.	$\mu_{mag.}$ 1.68 BM	diamag.	diamag.	diamag.	$\mu_{mag.}$ 1.86 BM	paramag.
$[Zr(C_6H_6)_2]$	$[Nb(C_6H_6)_2]$	$[Mo(C_6H_6)_2]$	$[Ta(C_6H_6)_2]^+$	$[Ru(C_6H_6)_2]$	$[Rh(C_6Me_6)_2]^{n+}$	$[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$
tiefrot	purpurrot	grün	–	orangefarben	($n = 1.2$)	–
Zers. −100 °C	Zers. 90 °C	Smp. 115 °C	–	Zers. 0 °C	–	–
diamag.	paramag.	diamag.	diamag.	diamag.	paramag.	–
$[Hf(C_6H_6)_2]$	$[Ta(C_6H_6)_2]$	$[W(C_6H_6)_2]$	$[Re(C_6H_6)_2]^+$	$[Os(C_6H_6)_2]$	–	–
tiefrot	d'braunrot	grüngelb	–	orangefarben	–	–
Zers. −100 °C	Zers. 30 °C	Smp. 160 °C	–	Zers. 100 °C	–	–
diamag.	paramag.	diamag.	diamag.	diamag.	–	–

a Die Thermostabilität der Bis(aren)-Metallkomplexe wächst mit der Raumerfüllung der Arenliganden. Demgemäß existieren anstelle der aufgeführten oder noch unbekannten Bis(benzol)-Metallkomplexe (stabilere) Mesitylen- und Hexamethylbenzolderivate.

b Die Komplexe $[M(C_6H_6)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf; 16 Außenelektronen) lassen sich durch Reduktion (⟶ $[Ti(C_6H_6)_2]^-$; blau) oder Donoraddition (⟶ $[M(C_6H_6)_2(PMe_3)]$ mit M = Zr, Hf; schwarzgrün) stabilisieren.

c $[V(C_6H_6)_2]$ lässt sich zu $[V(C_6H_6)_2]^-$ (schwarz; 18 Außenelektronen; isoelektronisch mit $[Cr(C_6H_6)_2]$) reduzieren und zu $[V(C_6H_6)_2]^+$ (braun; 16 Außenelektronen; isoelektronisch mit $[Ti(C_6H_6)_2]$) oxidieren (Analoges gilt für $[V(C_6H_3Me_3)_2]$ und $[V(C_6Me_6)_2]$). Die Methylderivate von $[M(C_6H_6)_2]^+$ (M = Nb, Ta) lassen sich durch Donoraddition (⟶ z. B. $[Nb(C_6H_5Me)_2)_2(PMe_3)]^+$; isoelektronisch mit $[Zr(C_6H_6)_2(PMe_3)]$) stabilisieren.

d In der Reihe $[Cr(C_6H_6)_2] < [Mo(C_6H_6)_2] < [W(C_6H_6)_2]$ bilden sich unter Elektronenabgabe zunehmend leichter paramagnetische Monokationen $[M(C_6H_6)_2]^+$ (19 Außenelektronen; μ_{mag}(Cr) 1.77 BM), unter Protonenaufnahme diamagnetische Kationen $[MH(C_6H_6)_2]^+$ (bisher nur $[WH(C_6H_6)_2]^+$).

e Unter den Kationen $[M(C_6Me_6)_2]^+$ lässt sich der Re-Komplex zum monomeren, bereits bei tiefen Temperaturen dimerisierenden Neutralkomplex $[Re(C_6Me_6)_2]$ (19 Außenelektronen) reduzieren.

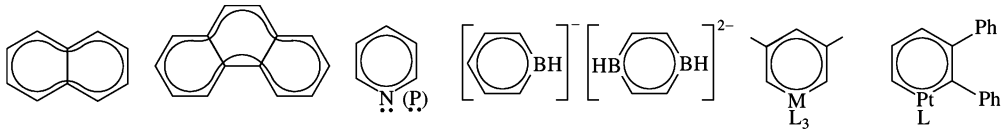
f Tatsächlich handelt es sich um Komplexe $[M(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^4\text{-}C_6H_6)]$ (18 Außenelektronen). Analog gebaut sind $[Ru(C_6Me_6)_2]$ und $[Os(C_6Me_6)_2]$, während $[Fe(C_6Me_6)_2]$ nur η^6-gebundenes C_6Me_6 enthält (20 Außenelektronen). Stabiler als $[Fe(C_6H_6)_2]$ ist das Monokation $[Fe(C_6H_6)_2]^+$ (19 Außenelektronen: $\mu_{mag} = 1.84$ BM); auch existieren stabile Dikationen $[Fe(C_6H_6)_2]_2^{+}$, $[Ru(C_6H_6)_2]_2^{+}$ und $[Os(C_6H_6)_2]_2^{+}$).

g $[Co(C_6Me_6)_2]$ (21 Außenelektronen: nicht beide Ringe η^6-gebunden) lässt sich zu $[Co(C_6Me_6)_2]^+$ und $[Co(C_6Me_6)_2]^{2+}$ oxidieren (20 bzw. 19 Außenelektronen; beide Ringe η^6-gebunden; im Zuge der Disproportionierung des Dikations in Wasser soll $[Co(C_6Me_6)_2]^{3+}$ (18 Außenelektronen) als Zwischenprodukt entstehen). Der Neutralkomplex $[Rh(C_6Me_6)_2]$ ist unbekannt; das Mono- und Dikation haben den Bau $[Rh(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_6Me_6)_2]^+$ (18 Außenelektronen) und $[Rh(\eta^6\text{-}C_6Me_6)_2]^{2+}$ (19 Außenelektronen). Dikationen $[Ir(C_6Me_6)_2]^{1+/2+}$ sind unbekannt; es existieren $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^6\text{-}C_6Me_6)]^{2+}$, $[Rh(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^6\text{-}C_6H_6)]^{2+}$ und $[M(\eta^5\text{-}C_5Me_5)(\eta^4\text{-}C_6H_6)]$ (M = Rh; Ir; 18 Außenelektronen).

h Man kennt auch $[Ni(C_6Me_6)_2]^{2+}$ ($\mu_{mag} = 3.00$ BM), $[Ni(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^4\text{-}C_4Me_4)]^{2+}$ (18 Außenelektronen) und $[Pt(\eta^6\text{-}C_6H_6)(\eta^4\text{-}C_4Me_4)]^{2+}$ (18 Außenelektronen). Bezüglich $[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$ (Gegenion z. B. $AlCl_4^-$, $GeBr_4^-$) vgl. Text. Man kennt auch $[Pd(\eta^6\text{-}C_6Me_6)(\eta^3\text{-}C_3H_4Me)]^+$ (18 Außenelektronen).

Man kennt ferner eine große Anzahl von Derivaten $[M(Aren)_2]$ der Bis(benzol)metallkomplexe. So existieren viele Komplexe $[M(C_6H_{6-n})_2]$ (Derivate »im engeren Sinne«), welche aus $[M(C_6H_6)_2]$ durch Substitution von Wasserstoffatomen gegen Substituenten X wie Hal, OR, SR, NR_2, Me, Ph, COOR, SiR_3, $B(OR)_2$, Li (R jeweils H, Organyl) hervorgehen. Mesitylen 1,3,5-$C_6H_3Me_3$ und insbesondere Hexamethylbenzol C_6Me_6 führen zu vergleichsweise stabilen Diarenmetallkomplexen, weshalb in einigen Fällen zwar keine neutralen oder kationischen Bis(benzol)metallkomplexe, aber deren Dodecamethylderivate $[M(C_6Me_6)_2]$ (M = Re, Co) sowie $[Rh(C_6Me_6)_2]^{n+}$ ($n = 1, 2$) existieren. Ferner bilden arenanellierte Benzole sowie Nichtmetalla- und Metallabenzole homoleptische Metallkomplexe von $M(C_6H_6)_2$, »im weiteren Sinne«: vgl. hierzu auch »Borazol-Komplexe«, S. 1301, 2212, s. Abb. 32.103).

Strukturverhältnisse. In $[Cr(C_6H_6)_2]$ ist das Metallatom wie in $[Fe(C_5H_5)_2]$ zwischen den beiden parallel angeordneten Ringmolekülen eingelagert (»Sandwich-Struktur«), wobei



Naphthalin $C_{10}H_8$ (10π) **Anthracen** $C_{14}H_{10}$ (14π) **Pyridin Phosphabenzol** **Mono- Boratabenzol** **Di-** **Ruthena-, Irida-,** (L = CO) (L = PEt_3) **Platinabenzol** (L = η^5-$C_5H_3Ph_2$)

Abb. 32.103

die zwei C_6H_6-Ringe im Sinne der Abb. 32.104a exakt auf »Deckung« liegen (»ekliptischer« Komplexbau, D_{6h}-Molekülsymmetrie: CrC-Abstand 2.13 Å, Abstand der C_6H_6-Ringe 3.22 Å). Analog gebaut sind alle in Tab. 32.25 wiedergegebenen neutralen und geladenen Bis(benzol)metallkomplexe bis auf die Komplexe $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Fe, Ru, Os, welche zum Erreichen einer 18-Elektronenaußenschale einen Ring η^6-, den anderen aber η^4-gebunden enthalten (vgl. Abb. 32.104b), ferner der Komplex $[Pd_2(C_6H_6)_2]^{2+}$, in welchem gemäß Abb. 32.104k eine – mit Gegenionen verknüpfte – Pd_2^{2+}-Hantel senkrecht zur Verbindungsachse der Benzolringe lokalisiert ist. Unter den Bis(hexamethylbenzol)metallkomplexen haben $[Ru(C_6Me_6)_2]$, $[Os(C_6Me_6)_2]$, $[Rh(C_6Me_6)_2]^+$ ebenfalls den η^6-/η^4-Bau, während $[Re(C_6Me_6)_2]$ durch Dimerisierung ein Oktadezett der Zentralatome erreicht (gemäß Abb. 32.104m ist ein Ring η^6- der andere η^5-gebunden). Auch in $[Co(C_6Me_6)_2]^+$ weisen die Ringliganden unterschiedliche Haptizität auf. Beispiele für arenanellierte Bis(benzol)metallkomplexe sind »Bis(diphenyl)dichrom« (Abb. 32.104c; bildet paramagnetische Mono- und Dikationen, vgl. »Bis(fulvalendiyl)eisen«, S. 2192), »Bis(anthracen)chrom« (Abb. 32.104d; im Falle höher anellierter Arene werden immer die äußeren C_6-Ringe von M komplexiert) und »Paracyclophanchrom« (Abb. 32.104e; der Ringabstand des komprimierten Sandwich-Komplexes beträgt nur 2.90 Å). Aus der Klasse der heterosubstituierten Bis(benzol)-metallkomplexe seien genannt: »Bis(pyridin)chrom« (Abb. 32.104f; thermisch labiler als $Cr(C_6H_6)_2$), »Bis(phosphabenzol)chrom« und »Bis(arsabenzol)chrom« Abb. 32.104g, h; stabiler als $Cr(C_5H_5N)_2$, »Bis(methylborata)chrom« (Abb. 32.104i; anstelle Cr auch V, Fe, Mn, Os, Co; die Metalle sind aus der Ringmitte etwas von B weggerückt) sowie »Bis(ruthenabenzoltricarbonyl)ruthenium« (Abb. 32.104l). Schließlich seien Tripeldeckerkomplexe mit Benzolderivaten erwähnt (Abb. 32.104n, o, p, r; Hexaphosphabenzol ist nur komplexgebunden zugänglich).

Bindungsverhältnisse. Die Beschreibung von Bindungen in π-Komplexen mit Benzol als Liganden gleicht der der Bindungsverhältnisse in Cyclopentadienyl-Komplexen (S. 2194): von den sechs aus der Interferenz der sechs p_z-Orbitale der C_6-Ringe hervorgehenden π-Orbitalen (drei elektronenbesetzt, drei elektronenleer) bildet eins eine σ- und zwei eine π-Hinbindung mit elektronenleeren Metallorbitalen geeigneter Symmetrie (Hybridorbitale mit d_z^2, p_z- und s-Komponente im erstem, mit d_{yz}-/p_y- im zweiten und mit d_{xz}-/p_x-Komponente im dritten Falle; z-Achse = M−C_6H_6-Bindungsachse; vgl. Abb. 32.105a, b, c), während die verbleibenden zwei elektronenleeren π*-MOs zwei δ-Rückbindungen mit den elektronenbesetzten d_{xy}- bzw. $d_{x^2-y^2}$-Orbitalen von M eingehen (Abb. 32.105d, e) und das σ*-MO in keine Wechselwirkung mit M tritt. Den δ-Rückbindungen kommt hierbei im Falle der Benzolmetallkomplexe stärkeres Gewicht zu als im Falle der Cyclopentadienylmetallkomplexe (vernachlässigbar klein), da ja die negative Ringladung in Richtung $C_5H_5^- \longrightarrow C_6H_6$ abnimmt. Für Cycloheptatrienylmetallkomplexe mit dem positiven 6π-Liganden $C_7H_7^+$ stellt die δ-Rückbindung naturgemäß den wesentlichen Beitrag zur Bindung. Umgekehrt nimmt die Bedeutung der π-Hinbindung in den Komplexen mit den Liganden C_5H_5, C_6H_6, $C_7H_7^+$ in gleicher Richtung ab. In neutralen Bis(benzol)metallkomplexen tragen allerdings die Benzolliganden noch negative, die Metallatome positive Partialladungen (z. B. −0.35 und +0.70 in $[Cr(C_6H_6)_2]$). Die Metall-Aren-Bindungen

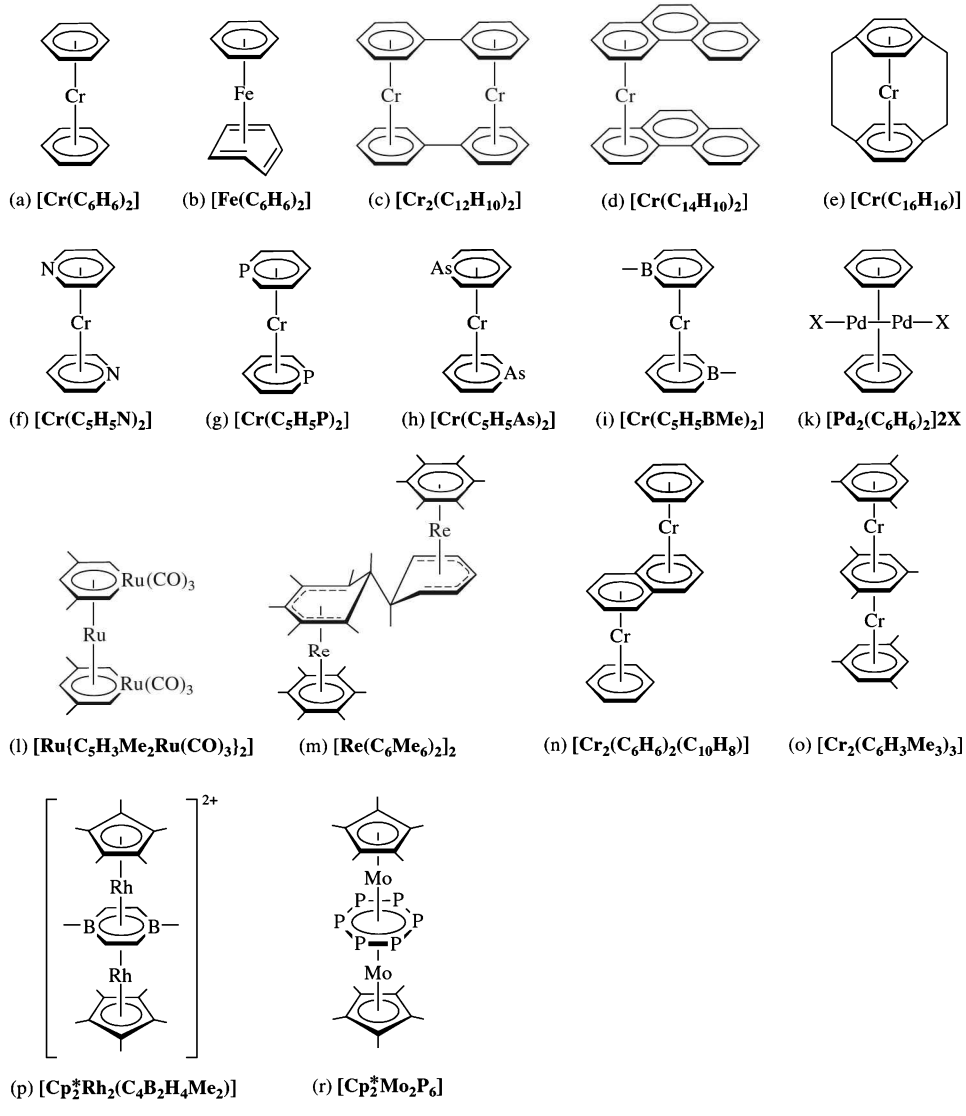


Abb. 32.104 Strukturen einiger Sandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate.

sind in den Arenmetallkomplexen insgesamt etwas schwächer als die Metall-Cyclopentadienyl-Bindungen in vergleichbaren Cp-Metallkomplexen (mittlere Metall-Ring-Dissoziationsenergie in $[Cr(C_6H_6)_2]$ und $[Fe(C_5H_5)_2]$ gleich 170 und 260 kJ mol^{-1}).

Darstellung. Die Gewinnung von Arenmetallkomplexen auf direktem Wege gelingt durch »Abschrecken« von Gasgemischen aus Metallatomen (erzeugt bei hoher Temperatur) und den betreffenden Arenen auf tiefe Temperaturen (»Co-Kondensationsmethode«):

$$M + 2\,\text{Aren} \longrightarrow [M(\text{Aren})_2].$$

Auf diese Weise konnten etwa Verbindungen wie $[M(C_6H_6)_2]/[M(C_6H_3Me_3)_2]$ (M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Re, Os, U) sowie $[M(C_6H_5Cl)_2]$ und $[M(C_6H_5NMe_2)_2]$ (M jeweils Cr, Mo) oder $[Cr(C_5H_5E)_2]$ (E = N, P, As) synthetisiert werden, ferner Sandwich-Komplexe mit anellierten Arenen. Eine besonders wichtige und vielseitig anwendbare Methode zur Synthese von

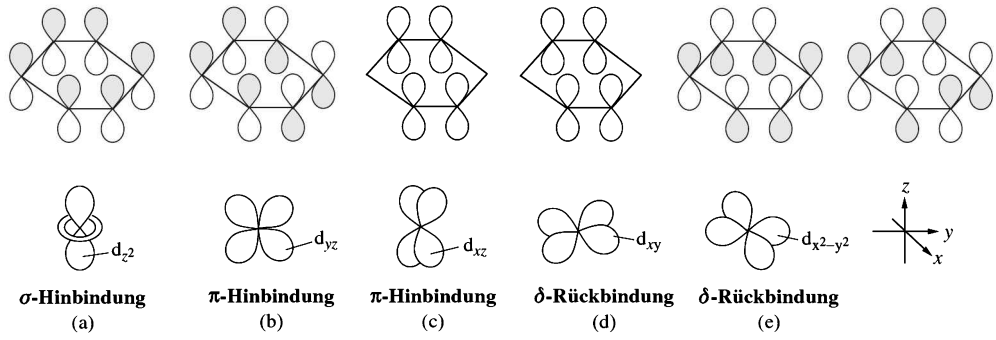


Abb. 32.105 Veranschaulichung der Bindungsverhältnisse in Benzolkomplexen mit σ-Donator- (a), π-Donator- (b, c) und δ-Akzeptorbindung (d, e) (jeweils hinsichtlich des Liganden gesehen; dunkle und helle Bereiche charakterisieren unterschiedliche Orbitalphasen).

»Bis(aren)metallkationen« besteht in der Reduktion von Metallhalogeniden mit Aluminium in Anwesenheit von $AlCl_3$ im betreffenden Aren als Reaktionsmedium (»Fischer-Hafner-Synthese«), z. B.:

$$3\,CrCl_3 + 2\,Al + AlCl_3 + 6\,C_6H_6 \longrightarrow 3\,[Cr(C_6H_6)_2]^+AlCl_4^-.$$

Das Metall lässt sich hierbei in weiten Grenzen variieren (M = V, Cr, Mo, W, Ta, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni), ebenso der Arenligand (letzterer muss allerdings gegen $AlCl_3$ inert sein, darf also keine basischen Substituenten aufweisen). Die Kationen lassen sich gegebenenfalls zu neutralen Bis(aren)metallkomplexen reduzieren (z. B. $2\,[Cr(C_6H_6)_2]^+ + S_2O_4^{2-} + 2\,OH^- \longrightarrow [Cr(C_6H_6)_2] + 2\,HSO_3$).

Eine Methode zur Umwandlung von Bis(aren)metallkomplexen besteht in der Ringderivatisierung. So lässt sich etwa die aus $[Cr(C_6H_6)_2]$ und LiBu erhältliche Verbindung $[Cr(C_6H_5Li)_2]$ mit $Me_2S_2/Ph_2PCl/Me_2GeCl_2$ in $[Cr(C_6H_5SMe)_2]/[Cr(C_6H_5PPh_2)_2]/[Cr\{Me_2Ge(C_6H_5)_2\}]$ (dachförmig angeordnete Benzolringe in letzterem Falle) überführen. Auch kann $[Cr(C_5H_5N)_2]$ aus $[Cr(2,6\text{-}C_5H_3R_2N)_2]$ durch Substitution von R = $SiMe_3$ gegen H gewonnen werden. Spezialfälle stellen die Synthesen von Bis(boratabenzol)- und Bis(ruthenabenzol)-Metallkomplexen dar; hier führt einerseits die Metathese (z. B. $MCl_2 + 2\,NaC_5H_5BR \longrightarrow [M(C_5H_5BR)_2] + 2\,NaCl$; M = V, Cr, Fe, Ru, Os, Co; R z. B. Me, Ph) andererseits der Ringaufbau zum Ziel: z. B. $Ru(C_5H_5Me_2)_2$ + (»offenes Ruthenocen«; vgl. Abb. 32.83) + $\frac{2}{3}\,Ru_3(CO)_{12} \longrightarrow Ru\{(C_5H_3Me_2Ru(CO)_3\}_2 + 2\,H_2 + 2\,CO$; vgl. Abb. 32.104l).

Eigenschaften. Die neutralen Bis(aren)metallkomplexe weisen wie die Metallocene charakteristische Farben und magnetische Momente auf (vgl. Tab. 32.25). Ihre Thermostabilität ist teils sehr klein (z. B. $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Zr, Hf), teils beachtlich (z. B. $[M(C_6H_6)_2]$ mit M = Cr, Mo, W). In der Regel verhalten sie sich sauerstoffempfindlich (O_2-stabil ist etwa $[Cr(C_6H_5Cl)_2]$ mit dem elektronenanziehenden Substituenten Cl; auch können Kationen wie $[Cr(C_6H_6)_2]^+$ oder $[Ru(C_6Me_6)_2]^{2+}$ inert gegen O_2 sein). Wegen der Oxidationsempfindlichkeit verbieten sich elektrophile Substitutionen an den Arenringen. Starke Basen wie Organylanionen vermögen Arene zu metallieren (η^6-gebundenes C_6H_6 wird rascher metalliert als freies Benzol). Z. B. lässt sich $[Cr(C_6H_6)_2]$ mit LiBu in Anwesenheit von $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (tmeda) in $[Cr(C_6H_6)(C_6H_5Li)]$ und $[Cr(C_6H_5Li)_2]$ überführen. Letztere Verbindungen ermöglichen die Synthese substituierter Bis(benzol)metallkomplexe (s. oben). Austausch der Ringe in Bis(benzol)metallkomplexen durch andere Liganden gelingt nur in Gegenwart von $AlCl_3$ als Katalysator. Austauschlabil sind demgegenüber Metallkomplexe mit arenanellierten Benzolliganden, z. B. Naphthalin: $[Cr(C_{10}H_8)_2] + 3$ bipy $\longrightarrow [Cr(bipy)_3] + 3\,C_{10}H_8$ oder $3\,Cr(C_{10}H_8) + 3\,C_6H_6 \longrightarrow [Cr(C_6H_6)(C_{10}H_8)] + [Cr_2(C_6H_6)_2(C_{10}H_8)]$ (vgl. Abb. 14.26n). Dieser »Naphthalin-

Effekt« beruht wie der »Indenyl-Effekte« (S. 2205) auf der Bildung einer Koordinationslücke am Metall durch Übergang des η^6-$C_{10}H_8$- in einen η^4-gebundenen $C_{10}H_8$-Liganden.

Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate

Überblick, Strukturen. Man kennt eine große Anzahl heteroleptischer Komplexe $[(Aren)ML_m]$, welche neben nacktem, ringsubstituiertem, arenanelliertem oder heteroatomsubstituiertem Benzol als Aren (vgl. oben , Sandwichkomplexe) noch andere Liganden L enthalten und vielfach Zentren mit Edelgaskonfiguration aufweisen. Als Beispiele für derartige Komplexe mit »Halbsandwich-Struktur« seien genannt: »Arenmetallorganyle« (Abb. 32.106a), »Arenmetallhalogenide« (Abb. 32.106b, c, d), »Aren- und Heteroarenmetallkomplexe« (Abb. 32.106e, f, g, h, i). Ferner vermögen »Fullerene« wie C_{60} (S. 1004) als Arenliganden zu wirken (Abb. 32.106k, m); auch können Metallcluster aus zwei oder drei Metallatomen Arenliganden überspannen (Abb. 32.106l, m).

Darstellung, Eigenschaften. Arenmetallhalogenide lassen sich u. a. durch Reaktion geeigneter Metallhalogenide mit nicht- oder teilhydrierten Arenen gewinnen, z. B. $RuCl_3$ + Cyclohexadien $\longrightarrow$ $[(C_6H_6)RuCl_2]_2$ (Abb. 32.106b); $TiCl_4$ + Mesitylen in Anwesenheit von Et_2AlCl $\longrightarrow$ $[(C_6H_3Me_3)Ti(AlCl_4)_2]$ (Abb. 32.104d). Die Verbindungen $[(C_6H_6)MCl_2]$ (M = Ru, Os) können dann durch Cl^--Abstraktion z. B. mit $AlCl_3$ in Kationen wie $[C_6H_5)_2Ru_2Cl_3]^+$ (Abb. 32.106c) verwandelt werden, wobei letztere als Überträger für die Halbsandwicheinheiten $(C_6H_6)M^{2+}$ wirken, z. B. Bildung von $[(C_6H_6)M(PR_3)_2]$ (Abb. 32.105i) durch Reaktion mit PR_3. – Aren- und Heteroarenmetallcarbonyle lassen sich durch Austausch von Kohlenstoffmonoxid (32.50), (32.51), von schwach koordinierten Donoren (32.52), (32.53) oder von Arenen (32.54) gegen Arene gewinnen.

$$M(CO)_6 + C_6H_6 \xrightarrow[(Cr,\ Mo,\ W)]{} [(C_6H_6)M(CO)_3]\ (\text{Abb. } 32.106e) + 3\,CO \qquad (32.50)$$

$$[MCl(CO)_5] + C_6H_6 + AlCl_3 \xrightarrow[(Mn,\ Te,\ Re)]{} [(C_6H_6)M(CO)_3]^+AlCl_4^- + 2\,CO \qquad (32.51)$$

$$[Mo(CO)_5(THF)] + 2,6\text{-}R_2C_5H_3E \xrightarrow[(N,\ P,\ As,\ Sb)]{} [(C_5H_3R_2E)Mo(CO)_3]\ (\text{Abb. } 32.106f) + 2\,CO + THF \qquad (32.52)$$

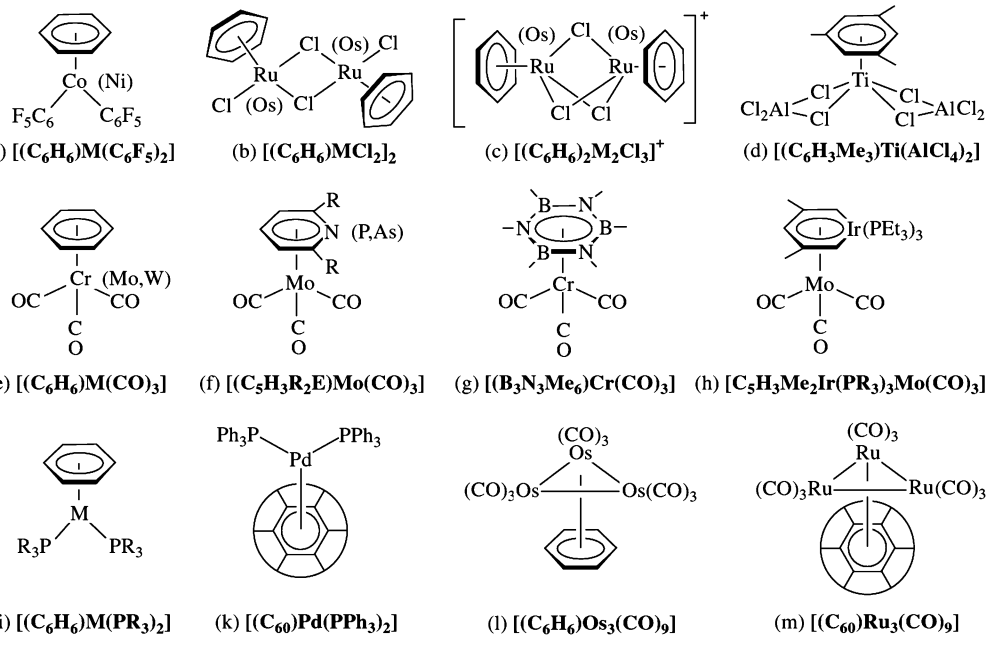
$$[Cr(CO)_3(NCMe)_3] + B_3N_3Me_6 \longrightarrow [(B_3N_3Me_6)Cr(CO)_3]\ (\text{Abb. } 32.106\,g) + 3\,MeCN \qquad (32.53)$$

$$[(Aren)Cr(CO)_3] + Aren^* \longrightarrow [(Aren^*)Cr(CO)_3] + Aren \qquad (32.54)$$

Die Basizität der Heteroatome in C_5H_5E (R = H in Gl. (32.52)) nimmt in Richtung $C_5H_5N > C_5H_5P > C_5H_5As > C_5H_5Sb$ ab. Als Folge hiervon liefern nur letztere beiden Liganden η^6-Komplexe, während erstere beide zu Komplexen $C_5H_5E \longrightarrow Mo(CO)_5$ mit η^1-gebundenen Heteroarenen führen. Erst bei sterischer Abschirmung von E durch Substituenten R wie Me, Et, Ph in 2- und 6-Stellung erhält man mit Pyridinen und Phosphabenzolen η^6-Komplexe. Wegen der negativen Partialladungen der Benzolliganden in Arencarbonylkomplexen verhalten sich Komplexe des Typus $[(C_6H_6)M(CO)_3]$ (M = Cr, Mo, W; Abb. 32.106e) bezüglich elektrophiler (nucleophiler) Ringsubstitutionen träger (reaktiver) als die freien Ringliganden. Z. B. lässt sich Chlorid in $[(C_6H_5Cl)Cr(CO)_3]$ leicht durch Alkoholat OR^- substituieren. Reaktionszwischenstufen (gegebenenfalls isolierbar) sind hierbei Addukte der Nucleophile an die Benzolliganden.

3.3.5 Cyclopropenyl- , Cyclobutadien- , Cycloheptatrienyl- und Cyclooctatetraen-Metallkomplexe und Derivate

i **Geschichtliches.** Erster Cyclopropenyl-Komplex: $[(C_3Ph_3)NiBr(CO)]_2$ (S. F. A. Kettle, 1965); erster Cyclobutadien-Komplex $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$ (R. Criegee, 1959); erster homoleptischer Cyclobutadien-Komplex $[Ni(C_4Ph_4)_2]$ (H. Hoberg, 1978).



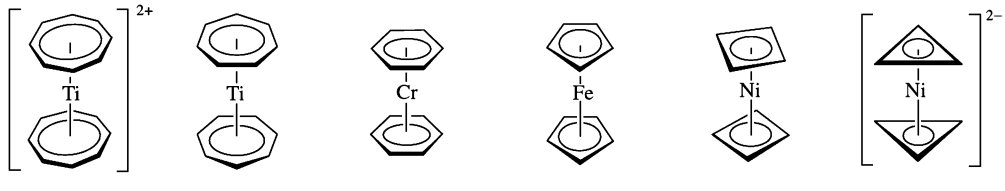
(a) **[(C6H6)M(C6F5)2]** (b) **[(C6H6)MCl2]2** (c) **[(C6H6)2M2Cl3]+** (d) **[(C6H3Me3)Ti(AlCl4)2]**

(e) **[(C6H6)M(CO)3]** (f) **[(C5H3R2E)Mo(CO)3]** (g) **[(B3N3Me6)Cr(CO)3]** (h) **[C5H3Me2Ir(PR3)3Mo(CO)3]**

(i) **[(C6H6)M(PR3)2]** (k) **[(C60)Pd(PPh3)2]** (l) **[(C6H6)Os3(CO)9]** (m) **[(C60)Ru3(CO)9]**

Abb. 32.106 Strukturen einiger Halbsandwichkomplexe des Benzols und seiner Derivate.

Überblick. Ähnlich wie die 6π-Aromaten »Cyclopentadienid« $C_5H_5^-$ sowie »Benzol« C_6H_6 sollten auch der 2π-Aromat »Cyclopropenylium« $C_3H_3^+$, die 6π-Aromaten »Cyclobutadiendiid« $C_4H_4^{2-}$ sowie »Cycloheptatrienylium« (»Tropylium«) $C_7H_7^+$ und der 10π-Aromat »Cyclooctatetraendiid« $C_8H_8^+$ (vgl. hierzu S. 2174) zur Ausbildung homoleptischer Sandwichkomplexe $[M(Aren)_2]$ befähigt sein. Ihnen müssten (einschließlich der auf S. 2189 und S. 2208 behandelten $C_5H_5^-$ und C_6H_6-Komplexe) – bei Berücksichtigung der 18-Elektronenregel – u. a. folgende Formeln (Abb. 32.107a–f) zukommen.



(a) **[Ti(C8H8)2]2+** (unbekannt) (b) **[Ti(C7H7)2]** (unbekannt) (c) **[Cr(C6H6)2]** (bekannt) (d) **[Fe(C5H5)2]** (bekannt) (e) **[Ni(C4H4)2]** (Derivate) (f) **[Ni(C3H3)2]2−** (unbekannt)

Abb. 32.107

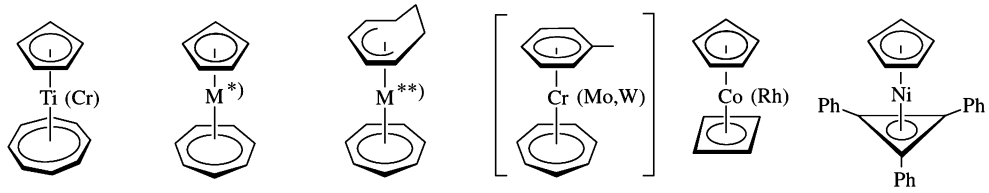
Tatsächlich wird die Edelgasregel von derartigen Komplexliganden nicht streng befolgt, worauf schon bei den Bis(cyclopentadienyl)- und Bis(benzol)metallkomplexen hingewiesen wurde. Demgemäß existiert statt des Dikations $[Ti(C_8H_8)_2]^{2+}$ die Neutralverbindung $[Ti(C_8H_8)_2]$, in welcher zudem nur ein C_8H_8-Ring η^8-, der andere aber η^4-gebunden vorliegt, wodurch Ti eine 16-Außenelektronenschale erlangt.

Man kennt eine Reihe von Bis(cyclooctatetraen)-Metallkomplexen:

$[M(C_8H_8)_2]$: M = Sc^-, Y^-, La^-, Ac^-; Ti, Zr, Hf; V; Fe, Ru. – $[M_2(C_8H_8)_3]$: M = Ti, V, Cr, Mo, W. – $[Ni(C_8H_8)_2]$.

Abgesehen von den anionischen C_8H_8-Komplexen der Scandiumgruppenmetalle (oder von denen der Lanthanoide bzw. Actinoide (S. 2344) liegen aber in keinem anderen Falle echte Sandwichkomplexe vor, sondern Komplexe, in welchen zumindest ein Ligand keine η^8-Koordination aufweist. Unter den Bis(cycloheptatrienyl)metallkomplexen existiert der Vanadiumkomplex $[V(C_7H_7)_2]^{2+}$ (17 Außenelektronen) mit Sandwich-Struktur. Unbekannt sind bisher Bis(cyclobutadien)- und Bis(cyclopropenyl)metallkomplexe, doch kennt man mit $[Ni(C_4Ph_4)_2]$ ein $[M(C_4H_4)_2]$-Derivat mit Sandwich-Struktur.

Für die heteroleptischen Sandwichkomplexe [M(Aren)(Aren*)] gilt Analoges wie für die homoleptischen. In Abb. 32.108 sind Beispiele dieser Bindungssysteme mit einem planaren, zentrisch gebundenen C_8H_8-, C_7H_7-, C_4H_4- sowie C_3H_3-Arenen und einem weiteren Aromat (Aren*; meist C_5H_5, C_6H_6 und dessen Derivate) aufgeführt (in Klammern Außenelektronenzahl von M).



(g) **[CpM(C_8H_8)]** (17, 19e) (h) **[CpM(C_7H_7)]** (16 – 18e) (i) **[(C_7H_9)M(C_7H_7)]** (16 – 18e) (k) **[TolM(C_7H_7)]** (17e) (l) **[CpM(C_4H_4)]** (18e) (m) **[CpNi(C_3Ph_3)]** (18e)

*) Ti, V-Ta, Cr-W, V^+, Cr^+, Mn^+, Ti^-, V^-, Cr^-. **) Ti, Zr, Hf, V.

Abb. 32.108

In großer Zahl sind des Weiteren Halbsandwichkomplexe $[M(Aren)L_m]$ mit C_8H_8-, C_7H_7-, C_4H_4- und C_3H_3-Arenliganden und Nichtarenliganden L wie Hal^-, PR_3, CO bekannt (s. unten). Andererseits kennt man nur wenige Komplexe mit heteroatomsubstituierten C_8H_8-, C_7H_7-, C_4H_4-, C_3H_3-Arenliganden. Beispiele sind etwa $[Cp^*Co(C_2P_2tBu_2)]$ und $[(C_6BH_7)Mo(CO)_3]$.

Strukturverhältnisse. Der Cyclopropenyl-Ligand C_3H_3 (vgl. Geschichtliches) ist an das Zentralmetall in Komplexen teils symmetrisch wie in $[CpNi(C_3Ph_3)]$ (Abb. 32.108m), $[(C_3Ph_3)Co_3]$ (Abb. 32.109a), $[(C_3Ph_3)NiBr(CO)]_2$ oder $[(C_3Ph_3)Ni(py)_2(CO)]$, teils asymmetrisch mit einer kurzen und zwei längeren Bindungen wie in $[(C_3Ph_3)Ni(PPh_3)_2]^+$ bzw. einer langen und zwei kurzen Bindungen wie in $[(C_3Ph_3)Pt(PPh_3)_2]^+$ koordiniert (im Komplex $[(C_3Ph_3)IrCl(CO)(PMe_3)_2]$ liegt Ir in der C_3-Ebene; er enthält somit Iridacyclobutadien).

Der Cyclobutadien-Ligand C_4H_4 (vgl. Geschichtliches) nimmt demgegenüber in Metallkomplexen immer eine zentrische Lage bezüglich der Metalle ein und ist zudem immer quadratisch-planar konformiert (freies C_4H_4 weist rechteckigen Bau auf). Beispiele bieten $[Ni(C_4Ph_4)_2]$ (Abb. 32.107e; Ph-Derivat), $[CpM(C_4H_4)]$ (Abb. 32.108l), $[(C_4H_4)Fe(CO)_3$ (Abb. 32.109b), $[(C_4Me_4)NiCl_2]_2$. Ebenso wie C_4H_4 vermag Fetraselacyclobutadien Se_4H_4 in Metallkomplexen als Ligand zu wirken, wie die Isolierung von $[(Se_4R_4)Fe(CO)_3]$ (R = SeMe*t*Bu_2) lehrt.

Auch der Cycloheptatrienyl-Ligand C_7H_7 ist am Komplexzentrum immer planar koordiniert, bildet aber nur mit den frühen Übergangsmetallen (4.–6. Gruppe) Komplexe mit zentrisch gebundenem C_7H_7-Ring, während die späten Übergangsmetalle dazu neigen, den Liganden C_7H_7 lediglich über einen Teil seines π-Systems zu koordinieren. Beispiele für ersteren Bindungstypus sind etwa $[CpM(C_7H_7)]$ (Abb. 32.108h), $[M(C_7H_9)(C_7H_7)]$ (Abb. 32.108i), $[M(C_6H_5Me)(C_7H_7)]^+$ (Abb. 32.108k), $[(C_7H_7)M(CO)_3]$ (Abb. 32.109c), Beispiele für letzteren Bindungstypus $[(\eta^5\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]$ (Abb. 32.109 d) und $[(\eta^3\text{-}C_7H_7)M(CO)_{3/4}]$ (Abb. 32.109e). Partiell mit ML_m koordinierte C_7H_7-Liganden können zusätzlich ein zweites, mit ML_m meist durch eine MM-Bindung verknüpftes Metallfragment $M'L_n$ koordinieren. So ist Fe–Rh in $(CO)_3Fe{-}Rh(CO)_2$ an ein planares (sich drehendes, fluktuierendes) Cycloheptatrienyl η^5-/η^4-gebunden (vgl. hierzu $Ni_2(C_8H_8)_2$, Abb. 32.109 s).

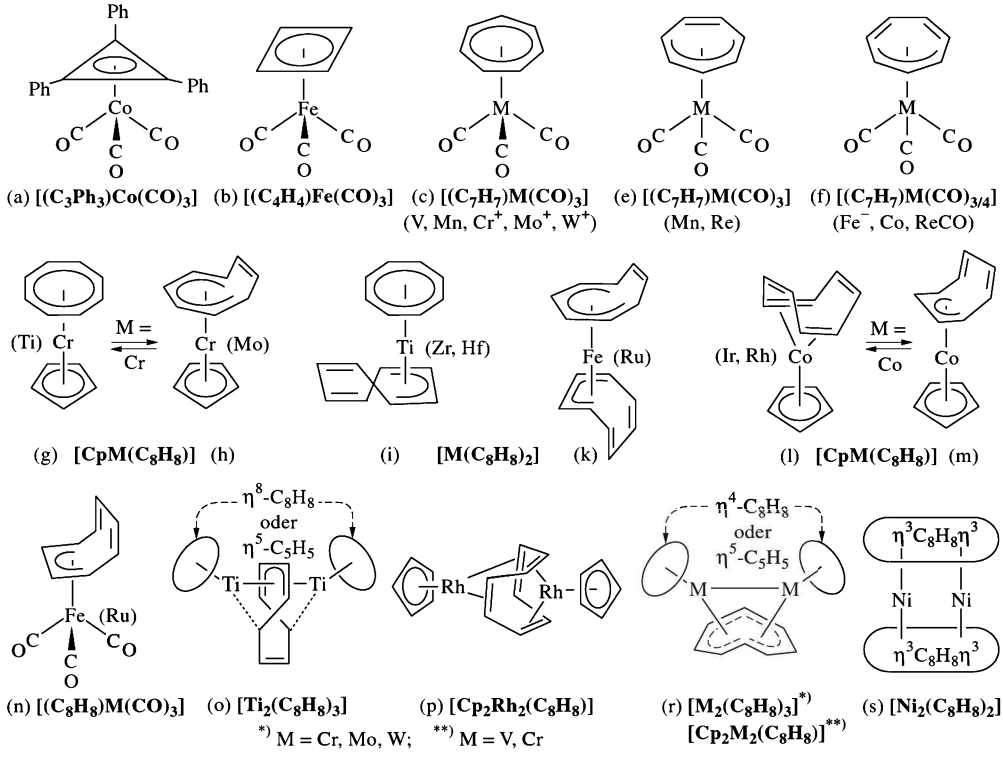


Abb. 32.109 Strukturen einiger C_nH_n-Komplexe ($n = 3,4,7,8$).

Der Cyclooctatetraen-Ligand C_8H_8 kann – als besonders vielseitiger Donator – Metallzentren terminal bzw. brückenständig η^8, η^6, η^4 und η^2 (in Zweikernkomplexen auch η^3 und η^5) koordinieren, wobei er im Falle η^8 planar und zentrisch, in den Fällen $\eta^2 - \eta^6$ nichtplanar (häufig wannenförmig) und azentrisch an das Komplexzentrum gebunden vorliegt.

(i) Terminale zentrische C_8H_8-Liganden: $[CpM(\eta^8\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109a; M = Ti, Cr; analog ist Cp*M(C_8H_8) mit M = Ti, Zr, Hf gebaut), $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109i; M = Ti, Zr, Hf), $[(\eta^8\text{-}C_8H_8)TiCl]_4$, $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2]$ (Sandwichkomplexe; M = Sc^-, Y^-, La^-, Ce^- – Tb^-, Th bis Pu, Np^- bis Am^-).

(ii) Terminale azentrische C_8H_8-Liganden: $[CpM(\eta^6\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109h; M = Cr, Mo; der Cr-Komplex steht mit $CpCr[\eta^8\text{-}C_8H_8]$ (Abb. 32.109g) im Gleichgewicht und lässt sich leicht zum Monokation $CpCr(C_8H_8)^+$ oxidieren), $[M(\eta^8\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109i; M = Ti, Zr, Hf), $[M(\eta^6\text{-}C_8H_8)(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109k; M = Fe, Ru), $[CpM(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109l; M = Co, Rh, Ir; im Falle M = Co liegt der starre Komplex mit dem fluktuierenden Komplex Abb. 32.109m im Gleichgewicht), $[(\eta^4\text{-}C_8H_8)Fe(CO)_3]$ (Abb. 32.109n, fluktuierend), $[Cp_2Nb(\eta^2\text{-}C_8H_8)]$. Der in Abb. 32.109 l wiedergegebene Bindungstypus wird von späten Übergangsmetallen in positiven Oxidationsstufen verwirklicht $[CpM(\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ mit $M = Co^I$, Rh^I, Ir^I und $[(\eta^4\text{-}C_8H_8)MCl_2]$ mit $M = Pd^{II}, Pt^{II}$), während der in Abb. 32.109m veranschaulichte Bindungstypus bei frühen nullwertigen Übergangsmetallen zu finden ist (vgl. z. B. Abb. 32.109n).

(iii) Brückenständige C_8H_8-Liganden: Man beobachtet *trans*-Stellung (*anti*-Stellung) der verbrückten M-Atome bzgl. C_8H_8 in $[Ti_2(\eta^8\text{-}C_8H_8)_3]^{2-}$ (Tripeldecker mit planaren C_8H_8-Liganden), $[Ti_2(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109o), $[Cp_2Rh_2(\mu\text{-}\eta^4\text{:}\eta^4\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109p). Der Ligand C_8H_8 kann ähnlich wie C_7H_7 (s. oben) oder C_6H_6 (vgl. Abb. 32.104) auch zwei in *cis*-Stellung (*syn*-Stellung) zu C_8H_8 angeordnete M-Zentren verbrücken: $[M_2(\eta^4\text{-}C_8H_8)_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109r; M = Cr, Mo, W; bei Vorliegen einer MM-Dreifachbindung erreichen die M-

Atome 18-Außenelektronen), $[Cp_2M_2(\mu\text{-}\eta^5\text{:}\eta^5\text{-}C_8H_8)]$ (Abb. 32.109r, M = V, Cr; bei Vorliegen einer MM-Dreifachbindung (V), bzw. -Doppelbindung (Cr) erreichen die M-Atome 18 Außenelektronen), $[Ni_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-}C_8H_8)_2]$ (Abb. 32.109s).

Bindungsverhältnisse. Die Beschreibung der Bindungen in π-Komplexen mit den cyclischen Verbindungen C_3H_3, C_4H_4, C_7H_7 und C_8H_8 als Liganden gleicht der der Bindungsverhältnisse in den acyclischen Verbindungen C_3H_5 (S. 2184) und C_4H_6 (S. 2181) bzw. ähnelt der der Bindungsverhältnisse in den cyclischen Verbindungen C_5H_5 (S. 2194) und C_6H_6 (S. 2208).

Darstellung und Eigenschaften. Die Gewinnung von Cyclopropenylkomplexen erfolgt durch Substitution von Liganden gegen $C_3R_3^+$ (32.55), (32.56) oder durch Einführung von Liganden in C_3R_3-haltige Komplexe (32.57):

$$2\,Ni(CO)_4 + 2\,Ph_3C_3Br \longrightarrow [(C_3Ph_3)NiBr(CO)]_2 + 6\,CO \quad (32.55)$$

$$[(C_2H_4)M(PPh_3)_2] + C_3Ph_3^+ \longrightarrow [(C_3Ph_3)M(PPh_3)_2]^+ + C_2H_4(Ni,Pt) \quad (32.56)$$

$$[(C_3Ph_3)NiBr(py)_2] + TlCp \longrightarrow [CpNi(C_3Ph_3)] + 2\,py + CO + LiBr \quad (32.57)$$

In entsprechender Weise erhält man Cyclobutadienkomplexe durch Ligandensubstitution (32.58), ferner durch Ligandenübertragung (32.59) im Zuge der Einwirkung der betreffenden freien oder koordinativ gebundenen C_4R_4-Liganden auf Komplexzentren (im Falle des unter Normalbedingungen instabilen Cyclobutadiens C_4H_4 und seiner Derivate geht man von halogenierten Vorstufen $C_4H_4X_2$ aus). Zu Cyclobutadienkomplexen kann man zudem durch Metathese (32.60), (32.61) oder Alkindimerisierungen an Komplexzentren (32.62) gelangen:

$$Fe_2(CO)_9 + C_4H_4Cl_2 \longrightarrow [(C_4H_4)Fe(CO)_3] + FeCl_2 + 6\,CO \quad (32.58)$$

$$Fe(CO)_5 + \tfrac{1}{2}\,[(C_4Ph_4)PdBr_2]_2 \longrightarrow [(C_4Ph_4)Fe(CO)_3] + PdBr_2 + 2\,CO \quad (32.59)$$

$$NiBr_2 + 2\,C_4Ph_4AlPh \longrightarrow [Ni(C_4Ph_4)_2] + PhAlBr_2 \quad (32.60)$$

$$+\,C_4Ph_4SnMe_2 \longrightarrow [(C_4Ph_4)NiBr_2]_2 + \tfrac{1}{n}\,(SnMe_2)_n \quad (32.61)$$

$$[CpCo(CO)_2] + 2\,C_2R_2 \longrightarrow [CpCo(C_4R_4)](u.\,a.) + 2\,CO \quad (32.62)$$

Diamagnetisches »Cyclobutadieneisentricarbonyl« $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$ (Smp. 26 °C) gibt in Anwesenheit von Ce(IV) C_4H_4 ab und dient so als Quelle für freies Cyclobutadien, das sich als reaktives »Intermediat« durch geeignete Reaktionspartner »abfangen« lässt (z. B. $C_4H_4 + HC{\equiv}CR \longrightarrow C_6H_5R$ mit Dewar-Benzol-Struktur). Der aromatische Charakter von gebundenem Cyclobutadien zeigt sich in der Möglichkeit zur elektrophilen Substitution des Wasserstoffs von komplexgebundenem C_4H_4 in $[(C_4H_4)Fe(CO)_3]$ (z. B. $+ RCl/AlCl_3 \longrightarrow (C_4H_3R)Fe(CO)_3$ mit RCl = MeCOCl, PhCOCl, CHO, CH_2Cl).

Die Cycloheptatrienylkomplexe werden vielfach auf dem Wege über Komplexe mit dem Cycloheptatrien-Liganden C_7H_8 synthetisiert: Hierbei erfolgt deren Bildung durch Ligandensubstitution (32.63), (32.64), (32.65), (32.66), durch reduktive Ligandensubstitution (32.67), (32.68); Reduktionsmittel sind etwa Mg, *i*PrMgBr) oder auf direktem Wege aus – bei hohen Temperaturen erzeugten – Metallatomen und C_7H_8 (32.69) und deren Umwandlung in den C_7H_7-Komplex durch thermische Dehydrogenierung ((32.63), (32.64), (32.68); $C_7H_8 \longrightarrow C_7H_7 + \tfrac{1}{2}\,H_2$), durch Dehydridierung (32.65), (32.67); $C_7H_8 + Ph_3C^+ \longrightarrow C_7H_7^+ + Ph_3CH$), durch Deprotonierung (32.66); $C_7H_8 + Bu^- \longrightarrow C_7H_7^- + BuH$) bzw. durch Umlagerung (32.69). Zu Cycloheptatrienylkomplexen kann man ferner durch photolytisch ausgelöste Haptizitätsänderung eines η^1-gebundenen C_7H_7-Liganden (32.70) oder durch Ligandenaustausch in C_7H_7-Metallkomplexen (32.71) kommen.

$$V(CO)_6 + C_7H_8 \xrightarrow{-\,3\,CO} \{(\eta^6\text{-}C_7H_8)V(CO)_3\} \xrightarrow{-\,\frac{1}{2}\,H_2} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)V(CO)_3] \quad (32.63)$$

$$CpV(CO)_4 + C_7H_8 \xrightarrow{-\,3\,CO} \{CpV(\eta^6\text{-}C_6H_7)\} \xrightarrow{-\,\frac{1}{2}\,H_2} [CpV(\eta^7\text{-}C_7H_7)] \quad (32.64)$$

$$M(CO)_6 + C_7H_8 \xrightarrow{-\,3\,CO} [(\eta^6\text{-}C_7H_8)M(CO)_3] \xrightarrow{-\,H^-} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]^+ \text{ (Cr,Mo,W)} \quad (32.65)$$

$$Fe(CO)_5 + C_7H_8 \xrightarrow{-\,2\,CO} [(\eta^6\text{-}C_7H_8)Fe(CO)_3] \xrightarrow{-\,H^-} [(\eta^3\text{-}C_7H_7)Fe(CO)_3]^- \quad (32.66)$$

$$VCl_4 + 2\,C_7H_8 \xrightarrow{\text{Red.}} [V(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2] \xrightarrow{-\,2\,H^-} [V(\eta^7\text{-}C_7H_7)_2]^{2+} \quad (32.67)$$

$$CpMCl_4 + C_7H_8 \xrightarrow{\text{Red.}} \{CpM(\eta^6\text{-}C_7H_8)\} \xrightarrow{-\,\frac{1}{2}\,H_2} [CpM(\eta^7\text{-}C_7H_7)] \quad (32.68)$$

$$M + 2\,C_7H_8 \longrightarrow [M(\eta^6\text{-}C_7H_8)_2] \rightarrow [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(\eta^5\text{-}C_7H_9)] \text{ (Ti, Zr, Hf, V, Cr, Mo, W)} \quad (32.69)$$

$$(\eta^1\text{-}C_7H_7)M(CO)_5 \xrightarrow[-\,CO]{h\nu;\,-\,CO} [(\eta^3\text{-}C_7H_7)M(CO)_4] \xrightarrow{-\,CO} [(\eta^5\text{-}C_7H_7)M(CO)_3] \text{ (Mn, Re)} \quad (32.70)$$

$$[(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(CO)_3]^+ + C_6H_5R \xrightarrow{\text{Red.}} [(\eta^7\text{-}C_7H_7)M(C_6H_5R)] + 3\,CO \text{ (Cr, Mo, W)} \quad (32.71)$$

Die Verbindungen $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ (Handhabung an Luft möglich) sind oxidationsstabiler als die Isomeren $[M(C_6H_6)_2]$, die Verbindungen $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ (M = Ti, Nb, Cr) lassen sich zu Monoanionen reduzieren. Des Weiteren wirken Komplexe $[M(C_5H_5)(C_7H_7)]$ als Säuren und können mit Lithiumorganylen in Monoanionen überführt werden. Hierbei werden teils der C_7H_7-Ring (M = Ti), teils der C_5H_5-Ring (M = V) und teils beide Ringe (M = Cr) deprotoniert.

Zu Cyclooctatetraenkomplexen kommt man durch Ligandensubstitution (32.72), (32.73), (32.74), (32.75), ferner durch Metathese von Metallhalogeniden und $K_2C_8H_8$ (32.76), (32.77), (32.78) oder auf direktem Wege aus C_8H_8 und Metallatomen – erzeugt bei hohen Temperaturen – (32.79) bzw. durch Reduktion von Metallverbindungen (32.80), (32.81):

$$Fe(CO)_5 + C_8H_8 \longrightarrow [(C_8H_8)Fe(CO)_3] + 2\,CO \quad (32.72)$$

$$CpCo(CO)_2 + C_8H_8 \longrightarrow [CpCo(C_8H_8)] + 2\,CO \quad (32.73)$$

$$[Zr(C_3H_5)_4] + 2\,C_8H_8 \longrightarrow [Zr(C_8H_8)_2] + 2\,C_6H_{10} \quad (32.74)$$

$$2\,[Ni(C_{12}H_{18})] + 2\,C_8H_8 \longrightarrow [Ni_2(C_8H_8)_2] + C_{12}H_{18} \quad (32.75)$$

$$2\,Cp^*TiCl_3 + 3\,K_2C_8H_8 \longrightarrow 2\,[Cp^*Ti(C_8H_8)] + C_8H_8 + 6\,KCl \quad (32.76)$$

$$2\,MHal_m + m\,K_2C_8H_8 \longrightarrow 2\,[M(C_8H_8)_2] + (m-2)\,C_8H_8 + 2\,m\,KCl \text{ (Abb. 32.109i, k)} \quad (32.77)$$

$$\longrightarrow [M_2(C_8H_8)_3] + (m-3)\,C_8H_8 + 2\,m\,KCl \text{ (Abb. 32.109o, p, r)} \quad (32.78)$$

$$2\,Cr(gasf.) + 3\,C_8H_8 \longrightarrow [Cr_2(C_8H_8)_2] \quad (32.79)$$

$$HfCl_4 + 2\,Mg + 2\,C_8H_8 \longrightarrow [Hf(C_8H_8)_2] + MgCl_2 \quad (32.80)$$

$$FeCl_2 + 2\,i\,PrMgCl + 2\,C_8H_8 \longrightarrow [Fe(C_8H_8)_2] + 2\,MgCl_2 + 2\,CH_2CHMe + H_2 \quad (32.81)$$

3.4 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen

Viele Übergangsmetallkomplexe mit freien Koordinationsstellen vermögen kinetisch gehemmte, aber thermodynamisch mögliche Reaktionen zu katalysieren, indem sie die betreffenden Reaktionspartner durch Koordination an ein Komplexzentrum einerseits in räumliche Nähe bringen und andererseits in einen aktivierten Zustand versetzen. Man führt die Katalyse vielfach in homogener Phase durch; doch wird die Katalysatorrückgewinnung dadurch sehr vereinfacht, dass man den betreffenden Katalysator auf einen polymeren Träger, der in der Reaktionsmischung unlöslich ist, fixiert oder dass man im Zweiphasensystem aus Wasser und einem wasserunlöslichen Medium arbeitet, wobei der Katalysator durch geeignete Liganden wie sulfoniertes PPh_3 wasserlöslich gemacht wird (der Katalysator lässt sich dann leicht durch Extraktion der organischen Phase, welche die Reaktionsprodukte enthält, mit Wasser abtrennen).

Die technisch durchgeführten katalytischen Prozesse betreffen im Wesentlichen Umwandlungen, Hydrierungen, Carbonylierungen und Organylierungen von Alkanen, Alkenen, Alkinen, Aromaten bzw. von deren Derivaten, wie der Tab. 32.26 entnommen werden kann, welche

Tab. 32.26 Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen.

Prozess	Prozesskatalysatoren	Näheres
Alken-, Alkinumwandlungen		
Alkenpolymerisation	$TiCl_4/Et_3Al$, $Cp_2ZrCl_2/(MeAlO)_n$	S. 1807, 1817
Butadienoligomerisation	$(Allyl)_2Ni$, $TiCl_4/R_3Al_2Cl_3$	S. 2037
Alkinoligomerisation	Ni(II)	S. 2037
Alkenmetathese	$Mo(CO)_6/Al_2O_3$, WCl_6/R_2AlCl, $MeReO_3$	S. 1895, 1931
Alken-(Olefin-)Isomerisierung	$HCo(CO)_4$, $HNi(PR_3)_2$, $Fe_3(CO)_{12}$	S. 2006
Aldehydolefinierung	$MeReO_3/PR_3$	S. 1930
Hydrierungen		
Alkenhydrierung	u. a. $RhCl(PPh_3)_3$, $HRh(CO)(PPh_3)_3$	S. 2019
CO-Konvertierung	$HCo(CO)_4$, $HFe(CO)_4^-$, $HRu(CO)_4^-$	Erprobung
Oxidation		
Alkenepoxidation	$MeReO_3$	S. 1931
Olefindiolation	OsO_4	S. 1978
Alkenoxidation	$PdCl_2/CuCl_2$	S. 2062
Carbonylierungen		
Hydroformylierung	$Co_2(CO)_8$, $HRh(CO)(PPh_3)_2$	S. 2005, 2005
Alken-, Alkincarbonylierung	$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $HCo(CO)_4$	S. 2038
Methanolcarbonylierung	*cis*-$[RhI_2(CO)_2]^-$	S. 2005
Organylierungen		
Alkenorganylierung	$Pd(OAc)_2/PR_3$	S. 2063
Organylorganylierung	$Pd(OAc)_2PR_3$	S. 2064
Aminorganylierung	$Pd(OAc)_2/PR_3$	S. 2064
Gruppenadditionen		
Hydrocyanierung	$Ni(PR_3)_4$	S. 2038
Hydrosilylierung	H_2PtCl_6	S. 1143

wichtige katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen sowie die eingesetzten Prozesskatalysatoren zusammenfasst. Auch verweist sie auf Stellen im Lehrbuch, wo nähere Einzelheiten hinsichtlich der betreffenden Katalyseprozesse zu finden sind.

Literatur zu Kapitel XXXII

Einige Klassen anorganischer Übergangsmetallverbindungen

[1] **Wasserstoffverbindungen**

J. C. Green, M. L. H. Green: »Transition Metal Hydrogen Compounds«, Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 355–452; E. L. Muetterties: »Transition Metal Hydrides«, Dekker, New York 1974; Compr. Coord. Chem. I/II: »Hydrides« (vgl. Vorwort); Ullmann: »Hydrides«, **A13** (1989) 199–226; R. H. Crabtree: »An Übergangsmetalle koordinierte σ-Bindungen«, Angew. Chem. **105** (1993) 828–845; Int. Ed. **32** (1993) 789; R. G. Jessop, R. H. Morris: »Reactions of Transition Metal Dihydrogens Complexes«, Coord. Chem. Rev. **121** (1992) 155–284; R. G. Jessop, D. M. Heinekey; W. J. Oldham, jr.: »Coordination Chemistry of Dihydrogen«, Chem. Rev. **93** (1993) 913–926; W. Bronger: »Komplexe Übergangsmetallhydride«, Angew. Chem. **103** (1991) 776–784; Int. Ed. **30** (1991) 759; M. Y. Darensbourg, C. E. Ash: »Anionic Transition Metal Hydrides«, Adv. Organomet. Chem. **27** (1987) 1–50;

R. G. Pearson: »The Transition-Metal-Hydrogen-Bond«, Chem. Rev. **85** (1985) 41–49; M. A. Esternelas, L. A. Ovo: »Dihydrogen Complexes as Homogeneous Reduction Catalysts«, Chem. Rev. **98** (1998) 577–588; F. Maseras, A. Lledés, E. Clot, O. Eisenstein: »Transition Metal Polyhydrides; From Qualitative Ideas to Reliable Computional Systems«, Chem. Rev. **99** (1999) 601–636; R. B. King: »Structure and bonding in homoleptic transition metal hydride anions«, Coord. Chem. Rev. **202** (2000) 813–829; G. S. McGrady, G. Guileva: »The multifarious world of transition metal hydrides«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 283–392; D. M. Heinekey, A. Lledés, J. M. Lluchi: »Elongated dihydrogen complexes: what remains of the H—H bond?«, Chem. Soc. Rev. **33** (2004) 175–182; V. I. Bakhamutov: »Proton Transfer to Hydride Ligands with Formation of Dihydrogen Complexes: A Physicochemical View«, Eur. J, Inorg. Chem. (2005) 245–255.

[2] **Übergangsmetallhalogenide**

R. Colton, J. H. Canterford: »Halides of the First Row Transition Metals«, »Halides of the Second and Third Row Transition Metals«, Wiley, London 1969, 1968; A. F. Wells: »Halides of Metals« und »Complex Halides« in »Structural Inorganic Chemistry«, Clavendon Press, Fifth Ed. 1984, 408–444; K. J. Edwards: »Halogens as Ligands«, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 675–688.

[3] **Übergangsmetallcyanide**

A. G. Sharpe: »The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals«, Acad. Press, London 1976; B. M. Chadwick, A. G. Sharpe: »Transition Metal Ligands and their Complexes«, Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 83–176; J. G. Leipoldt, S. S. Basson, A. Roodt: »Octacyano and Oxo- and Nitridotetracyano Complexes of Second and Third Series Early Transition Metals«, Adv. Inorg. Chem. **40** (1993) 241–322; K. R. Dunbar, R. A. Heintz: »Chemistry of Transition Metal Cyanides Complexes: Modern Perspectives«, Progr. Inorg. Chem. **45** (1997) 283–392; J. Èernàk et al.: »Cyanocomplexes with one-dimensional structures: preparations, crystal structures and magnetic properties«. Coord. Chem. Rev. **224** (2002) 51–66.

[4] **Übergangsmetallazide**

Vgl. hierzu [8].

[5] **Übergangsmetalloxide, Nichtstöchiometrie**

A. F. Wells: »Binary Metal Oxides«, »Complex Oxides«, »Metal Hydroxides, Oxyhydroxides and Hydroxy-Salts«, »Water and Hydrates« in »Structural Inorganic Chemistry«, Clavedon Press, Fifth Ed. 1984, 531–574, 575–625, 626–652, 653–698; N. N. Greenwood: Ionic Crystals, Lattice Defects, and Nonstoichiometry", Butterworth, London 1968; D. J. M. Beran: »Non-stoichiometric Compounds: An Introductory Essay«, Comprehensive Inorg. Chem. **4**, (1973) 453–540; T. Sørensen: »Nonstoichiometric Oxides«, Acad. Press, New York 1981; P. Hagenmuller: »Tungsten Bronzes, Vanadium Bronzes and Related Compounds«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 541–605; G. Parkin: »Terminal Chalcogenido Complexes of Transition Metals«, Progr. Inorg. Chem. **47** (1998) 1–166; H. Roesky, I. Haiduc, N. S. Hosmane: »Organometalic Oxides of Main Group and Transition Elements Downsizing Inorganic Solids to Small Molecular Fragments«, Chem. Rev. **103** (2003) 2579–2632.

[6] **Disauerstoffkomplexe der Übergangsmetalle**

J. S. Valentine: »The Dioxygen Ligand in Mononuclear Group VIII Transition Metal Complexes«, Chem. Rev. **73** (1973) 235–245; G. Henrici-Olivié, S. Olivié: »Die Aktivierung molekularen Sauerstoffs«, Angew. Chem. **86** (1974) 1–12; Int. Ed. **13** (1974) 29; L. Vaska: »Dioxygen-Metal Complexes. Toward a Unified View«, Acc. Chem. Res. **9** (1976) 175–183; R. W. Erskine, B. O. Field: »Reversible Oxygenation«, Struct. Bond **28** (1976) 1–50; G. M. McLendon, A. E. Martell: »Inorganic Oxygen Carriers as Models for Biological Systems«, Coord. Chem. Rev. **19** (1976) 1–39; R. D. Jones, D. A. Summerville, F. Basolo: »Synthetic Oxygen Carriers Related to Biological Systems«, Chem. Rev. **79** (1979) 139–179; H. Taube: »Interaction of Dioxygen Species and Metal Ions – Equilibrium Aspects«, Progr. Inorg. Chem. **34** (1986) 607–625; K. D. Karlin, Y. Gultneh: »Binding and Activation of Molecular Oxygen by Copper Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **35** (1987) 219–327; H. A. O. Hill: »Dioxygen, Superoxide and Peroxide«, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 315–333; H. Mimoun: »Metal Complexes in Oxidation«, M. N. Hughes: »Dioxygen in Biology«, Comprehensive Coord. Chem. **6** (1987) 317–410, 681–711.

[7] **Übergangsmetallnitride**

R. Juza: »Nitrides of Metals of the First Transition Series«, Adv. Inorg. Radiochem. **9** (1966) 81–131; N. E. Brese, M. O: »Crystal Chemistry of Inorganic Nitrides«, Struct. Bond. **79** (1992) 307–378;

R. Niewa, H. Jakobs: »Group V and VI Alkali Nitridometallates: A Growing Class of Compounds with Structures Related to Silicate Chemistry«, Chem. Rev. **96** (1996) 2053–2062; R. Kniep: »Ternary and quaternary metal nitrides: A new challenge for solid state chemistry«, Pure Appl. Chem. **69** (1997) 185–191; R. Niewa, F. J. DiSalvo: »Recent Developments in Nitride Chemistry«, Chem. Mater. **10** (1998) 2733–2752; J. K. Brask, T. Chivers: »Imido-Analoga einfacher Oxoanionen. Ein neuer Abschnitt in der Chemie der Clusterverbindungen«, Angew. Chem. **113** (2001) 4082–4098; Int. Ed. **40** (2001) 3960; K. Dehnicke, J. Strähle: »Nitridokomplexe von Übergangsmetallen«, Angew. Chem. **104** (1992) 978–1000; Int. Ed. **31** (1992) 955; »Die Übergangsmetall-Stickstoff-Mehrfachbindung«, Angew. Chem. **93** (1981) 451–564; Int. Ed. **20** (1981) 413; R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar: »Nitrido and imido transition metal complexes of groups 6–8«, Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 83–124; Y. Li, W.-T. Wong: »Low valent transition metal clusters containing nitrene/imido Ligands«, Coord. Chem. Rev. **243** (2003) 191–212.

[8] Distickstoffkomplexe der Übergangsmetalle

A. D. Allen, R. O. Harris, B. R. Loescher, J. R. Stevens, R. N. Whiteley: »Dinitrogen Complexes of the Transition Metals«, Chem. Rev. **73** (1973) 11–20; D. Sellmann: »Distickstoff-Übergangsmetall-Komplexe: Synthese, Eigenschaften und Bedeutung«, Angew. Chem. **86** (1974) 692–702; Int. Ed. **13** (1974) 639; W.-G. Zumft: »The Molecular Basis of Biological Dinitrogen Fixation«, Struct. Bond **29** (1976) 1–65; J. Chatt, L. M. da Camâra Pina, R. L. Richards: »New Trends in the Chemistry of Nitrogen Fixation«, Acad. Press, London 1980; P. Pelikán, R. Boèa: »Geometric and Electronic Factors of Dinitrogen Activation of Transition Metal Complexes«, Coord. Chem. Rev. **55** (1984) 55–112; R. A. Henderson, G. J. Leigh, C. J. Pickett: »The Chemistry of Nitrogen Fixation and Models for the Reactions of Nitrogenase«, Adv. Inorg. Radiochem. **27** (1983) 197–292; M. Hidai, Y. Mizobe: »Reactions of Coordinated Dinitrogen and Related Species« in P. S. Braterman (Hrsg.): »Reactions of Coordinated Ligands« **2** (1989) 53–114; G. J. Leigh: »Protonation of Coordinated Dinitrogen«, Acc. Chem. Res. **25** (1992) 177–181; M. Hidai, Y. Mizobe: »Recent Advances in the Chemistry of Dinitrogen Complexes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1115–1133; S. Gambarotta, J. Scott: »Kooperative Distickstoff-Aktivierung durch mehrere Metallzentren«, Angew. Chem. **116** (2004) 5412–5422; Int. Ed. **43** (2004) 5298; siehe auch: Compr. Coord. Chem. I/II sowie Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort).

Metallcarbonyle und verwandte Komplexe

[9] Die Metallcarbonyle

Übersichten. E. W. Abel: »The Metal Carbonyls«, Quart. Rev. **17** (1963) 133–159; W. Hieber: »Metal Carbonyls, Fourty Years of Research«, Adv. Organomet. Chem. **8** (1970) 1–28; J. Grobe: »Metallcarbonyle«, Chemie in unserer Zeit **5** (1971) 50–56; W. P. Griffith: »Carbonyls, Cyanides, Isocyanides and Nitrosyls«, Comprehensive Inorg. Chem. **4** (1973) 105–195; H. Behrens: »Four Decades of Metal Chemistry in Liquid Ammonia: Aspects and Prospects«, Adv. Organomet. Chem. **18** (1980) 1–53; W. A. Herrmann: »100 Jahre Metallcarbonyle«, Chemie in unserer Zeit **22** (1988) 113–122; H. Werner: »Komplexe von CO und seinen Verwandten: Eine Klasse metallorganischer Verbindungen feiert Geburtstag«, Angew. Chem. **102** (1990) 1109–1121; Int. Ed. **29** (1990) 1077; P. J. Dyson, J. S. McIndoe: »Transition Metal Carbonyl Cluster Chemistry«, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam 2000. Spezielle Aspekte. T. A. Manuel: »Lewis-Base Metal-Carbonyl-Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **3** (1965) 181–261; G. R. Dobson, I. W. Stolz, R. K. Sheline: »Substitution Products of the Group VI B Metal Carbonyls«, Adv. Inorg. Radiochem. **8** (1966) 1–82; W. Strohmeier: »Kinetik und Mechanismus von Austausch- und Substitutionsreaktionen an Metallcarbonylen«, Fortschr. Chem. Forsch. **10** (1968) 306–346; E. W. Abel, F. G. A. Stone: »The Chemistry of Transition-Metal Carbonyls – Synthesis and Reactivity«, Quart. Rev. **24** (1970) 498–552; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano: »High Nuclearity Metal Carbonyl Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 285–344; F. A. Cotton: »Metal Carbonyls: Some New Observations in an Old Field«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 1–28; I. Wender, P. Pino: »Organic Synthesis via Metal Carbonyls«, Interscience, New York 1977; R. D. Adam, I. T. Horváth: »Novel Reactions of Metal Carbonyl Cluster Compounds«, Prog. Inorg. Chem. **33** (1985) 127–181; M. D. Vargas, J. N. Nicholls: »High-Nuclearity Carbonyl Clusters: Their Synthesis and Reactivity«, Adv. Inorg. Radiochem. **30** (1986) 123–222; D. J. Sikova, D. W. Macomber, M. D. Rausch: »Carbonyl Derivates of Titanium, Zirconium and Hafnium«, Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 318–379; A. J. Lupinetti, S. H. Strauss, G. Frenking: »Nonclassical Metal Carbonyls«, Progr. Inorg. Chem. **49** (2001) 1–112; J. E. Ellis, W. Beck: »Neue Überraschungen aus der Chemie der Metallcarbonyle«, Angew. Chem. **107** (1995) 2695–2697; Int. Ed. **34** (1995) 2489; B. F. G. Johnson, R. E. Benfield: »Stereochemistry of Transition Metal Carbonyl Clusters«, Topics in Stereochem. **12** (1981) 253–335; vgl. auch J. Chem. Soc., Dalton Trans. (1978)

1554–1568, (1980) 1743–1767; Th. Kruck: »Trifluorphosphin-Komplexe von Übergangsmetallen«, Angew. Chem. **79** (1967) 27–43; Int. Ed. **6** (1967) 53; J. F. Nixon: »Recent Progress in the Chemistry of Fluorophosphines«, Adv. Inorg. Radiochem. **13** (1970) 364–469; »Trifluorphosphine Complexes of Transition Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **29** (1985) 41–141; R. J. Clark, M. A. Bush: »Stereochemical Studies of Metal Phosphorus Trifluoride Complexes«, Acc. Chem. Res. **6** (1973) 246–252. Vgl. auch [10–14].

[10] **Eigenschaften. Die Metalltrifluorphosphane und -carbonylhalogenide**

D. F. Shriver, H. D. Kaesz (Hrsg.): »The Chemistry of Metall Cluster Complexes«, VCH, Weinheim 1990. – Carbidokomplexe. M. Tachikawa, E. L. Muetterties: »Metal Carbide Clusters«, Progr. Inorg. Chem. **28** (1981) 203–238. – Substitutionsreaktionen. A. E. Stiegmann, D. R. Tyler: »Reactivity of Seventeen- and Nineteen-Valence Electron Complexes in Organometallic Chemistry«, Comments Inorg. Chem. **5** (1986) 215–245. – Oxidationsreaktionen. F. Calderazzo: »Halogeno Metal Carbonyls and Related Compounds« in V. Gutmann: »Halogen Chemistry«, Band **3** (1967) 383–483. – Reduktionsreaktionen. Vgl. [11]. – Additionsreaktionen. W. Beck: »Addition des Azid-Ions und anderer N-Nucleophile an koordinierte Kohlenmonoxid- und CO-ähnliche Liganden und verwandte Reaktionen der Azido- und Isocyanato-Carbonyl-Metallkomplexe«, J. Organomet. Chem. **383** (1990) 143–160.

[11] **Die Metallcarbonyl-Anionen, -Hydride und -Kationen**

Carbonylmetallate. W. Hieber, W. Beck, G. Braun: »Anionische Kohlenoxid-Komplexe«, Angew. Chem. **72** (1960) 795–802; R. B. King: »Reactions of Alkali Metal Carbonyls and Related Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **2** (1964) 157–256; M. I. Bruce, F. G. A. Stone: »Nucleophile Reaktionen von Carbonylmetall-Anionen mit Fluorkohlenstoffverbindungen«, Angew. Chem. **80** (1968) 835–841; Int. Ed. **7** (1968) 747; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano: »High Nuclearity Metal Carbonyl Clusters«, Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 285–344; M. Y. Darensbourg: »Ion Pairing Effects on Transition Metal Carbonyl Anions«, Progr. Inorg. Chem. **33** (1985) 221–274; J. E. Ellis: »Highly Reduced Metal Carbonyl Anions: Synthesis, Characterisation and Chemical Properties«, Adv. Organomet. Chem. **31** (1990) 1–51; »Adventures with Substances Containing Metals in Negative Oxidation States«, Inorg. Chem. **45** (2006) 3167–3186. –Metallcarbonylhydride. R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle: »Structures of Transition-Metal-Hydride Complexes«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 176–183; R. G. Pearson: »The Transition-Metal Hydrogen Bond«, Chem. Rev. **85** (1985) 41; A. P. Humphries, H. D. Kaesz: »The Hydrido-Transition Metal Cluster Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **25** (1979) 145–222. –Metallcarbonylkationen. E. W. Abel, S. P. Tyfield: »Metal Carbonyl Cations«, Adv. Organomet. Chem. **8** (1970) 117–165; W. Beck, K. Sünkel: »Metal Complexes of Weakly Coordinating Anions. Precursors of Strong Cationic Organometallic Lewis Acids«, Chem. Rev. **88** (1988) 1405–1421; H. Willner, F. Aubke: »Homoleptische Carbonylkomplex-Kationen der elektronenreichen Metalle: Bindung in supersauren Medien sowie spektroskopische und strukturelle Charakterisierung«, Angew. Chem. **109** (1997) 2506–2530; Int. Ed. **36** (1997) 2402; Q. Xu: »Metal carbonyl cations: generation, characterization, and catalytic application«, Coord. Chem. Rev. **231** (2002) 83–108.

[12] **Thio- , Seleno- und Tellurocarbonyl-Komplexe**

I. S. Butler: »Transition Metal Thiocarbonyls and Selenocarbonyls«, Acc. Chem. Res. **10** (1977) 359–365; P. V. Yaneff: »Thiocarbonyl and Related Complexes of the Transition Metals«, Coord. Chem. Rev. **23** (1977) 183–220; P. V. Broadhurst: »Transitionmetal Thiocarbonyl Complexes«, Polyhedron **4** (1985) 1801–1846; H. Werner: »Novel Coordination Compounds Formed from CS_2 and Heteroallenes«, Coord. Chem. Rev. **43** (1982) 165–185.

[13] **Isocyanido-(Isonitril-)Komplexe**

L. Malatesta, F. Bonati: »Isocyanide Complexes of Metals«, Wiley, New York 1969; P. M. Treichel: »Transition Metal-Isocyanide Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **11** (1973) 21–86; Y. Yamamoto: »Zerovalent Transition Metal Complexes of Organic Isocyanides«, Coord. Chem. Rev. **32** (1980) 193–233; S. J. Lippard: »Seven and Eight Coordinate Molybdenum Complexes, and Related Molybdenum (IV) Oxo Complexes, with Cyanide and Isocyanide Ligands«, Progr. Inorg. Chem. **21** (1976) 91–103; E. Singleton, H. E. Oosthuizen: »Metall Isocyanide Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **22** (1983) 209–310; F. E. Hahn: »Koordinationschemie mehrzähniger Isocyanid-Liganden«, Angew. Chem. **105** (1993) 681–696; Int. Ed. **32** (1993) 650; L. Weber: »Homoleptische Isocyanidmetallate«, Angew. Chem. **110** (1998) 1597–1599; Int. Ed. **37** (1998) 1515.

[14] **Nitrosyl-Komplexe**

B. F. G. Johnson, J. A. McCleverty: »Nitric Oxide Compounds of Transition Metals«, Progr. Inorg. Chem. **7** (1966) 277–359; W. P. Griffith: »Organometallic Nitrosyls«, Adv. Organometal. Chem. **7** (1968) 211–239; N. G. Conelly: »Recent Developments in Transition Metal Nitrosyl Chemistry«, Inorg. Chim. Acta Rev. **6** (1972) 47–89; J. H. Enmark, R. D. Feltham: »Principles of Structure, Bonding and Reactivity for Metal Nitrosyl Complexes«, Coord. Chem. Rev. **13** (1974) 339–406; K. G. Caulton: »Synthetic Methods in Transition Metal Nitrosyl Chemistry«, Coord. Chem. Rev. **14** (1975) 317–355; R. Eisenberg, C. D. Meyer: »The Coordination Chemistry of Nitric Oxide«, Acc. Chem. Res. **8** (1975) 26–34; F. Bottomley: »Electrophilic Behavior of Coordinated Nitric Oxide«, Acc. Chem. Res. **17** (1978) 158–163; J. A. McCleverty: »Reactions of Nitric Oxide Coordinated to Transition Metals«, Chem. Rev. **79** (1979) 53–76; W. L. Gladfelter: »Organometallic Metal Clusters Containing Nitrosyl and Nitrido Ligands«, Adv. Organometal. Chem. **24** (1985) 41–86; B. F. G. Johnson, B. L. Haymore, J. R. Dilworth: »Nitrosyl Complexes«, Comprehensive Coord. Chem. **2** (1987) 100–118; G. B. Richter-Addo, P. Legzdins: »Recent Organometallic Nitrosyl Chemistry«, Chem. Rev. **88** (1988) 991–1010; D. M. P. Mingos, D. J. Sherman: »Transition Metal Nitrosyl Complexes«, Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 293–377; F. Bottomley: »Reactions of Nitrosyls« in P. S. Braterman: »Reactions of Coordinated Ligands« **2** (1989) 115–222; G. B. Richter-Addo, P. Legzdins: »Metal Nitrosyls«, Oxford University Press, New York 1992; P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevsky: »Photoinduced Linkage Isomers of Transition-Metal Nitrosyl Compounds and Related Complexes«, Chem. Rev. **102** (2002) 861–884; M. Wolak, R. van Eldik: »To be or not to be, NO in coordination chemistry? A mechanistic approach«, Coord. Chem. Rev. **230** (2002) 263–282.

Einige Klassen organischer Übergangsmetallverbindungen

[15] **Organische n-Komplexe der Übergangsmetalle**

Bücher. Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade: »Organometallic Compounds«, 2 Bände, Methuen, London 1967/1968; »Einführung in die metallorganische Chemie«, Enke Verlag, Stuttgart 1972; I. Haiduc, J. J. Zuckerman: »Basic Organometallic Chemistry«, Walter de Gruyter, Berlin 1985; P. Powell: »Principles of Organometallic Chemistry«, Chapman and Hall, London 1988; A. W. Parkins, R. C. Poller: »An Introduction to Organometallic Chemistry«, Macmillan, London 1986; A. Yamamoto: »Organotransition Metal Chemistry«, Wiley, New York 1986; A. J. Pearson: »Metallo-Organic Chemistry«, Wiley, New York 1985; P. L. Pauson: »Organometallic Chemistry«, Arnold, London 1968; F. R. Hartley, S. Patai: »The Chemistry of Metal-Carbon Bond«, 4 Bände, 1982–1986; S. G. Davies: »Organotransition Metal Chemistry: Applications to Organic Synthesis«, Pergamon Press, Oxford 1982; H. Alper: »Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis«, Acad. Press, New York 1976/1978; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, Teubner, 5. Aufl., Stuttgart 2005. – Zusammenfassende Überblicke. M. R. Churchill, R. Mason: »The Structural Chemistry of Organo-Transition Metal Complexes: Some Recent Developments«, Adv. Organomet. Chem. **5** (1967) 93–135; F. G. A. Stone, R. West: »Advances in Organometallic Chemistry«, Acad. Press, New York 1964–1994; H. Werner: »Metallorganische Komplexchemie – ein zentrales Gebiet chemischer Forschung«, Chemie in unserer Zeit **3** (1969) 152–158; P. L. Timms, T. W. Turney: »Metal Atom Synthesis of Organometallic Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **15** (1977) 53–112; M. Herberhold: »Komplexchemie mit nackten Metallatomen«, Chemie in unserer Zeit **10** (1976) 120–129; U. Zenneck: »Die Chemie freier Metallatome«, Chemie in unserer Zeit **27** (1993) 208–219; B. L. Shaw, N. I. Tucker: »Organo-Transition Metal Compounds and Related Aspects of Homogeneous Catalysis«, Compr. Inorg. Chem. **4** (1973) 781–994; M. I. Bruce, P. J. Low: »Transition Metal Complexes Containing All-Carbon Ligands«, Adv. Organmet. Chem. **50** (2004) 180–444.–Vgl. auch [16–21,23–25].

[16] **Metallorganyle**

P. J. Davidson, M. F. Lappert, R. Pearce: »Metal σ-Hydrocarbyls, MR_n. Stochiometry, Structures, Stabilities and Thermal Decomposition Pathways«, Chem. Rev. **76** (1976) 219–242; R. R. Schrock, G. W. Parshall: »σ-Alkyl and σ-Aryl Complexes of Group 4–7 Transition Metals«, Chem. Rev. **76** (1976) 243–368; W. Beck, B. Niemer, M. Wieser: »Methoden zur Synthese von (μ-Kohlenwasserstoff)-Übergangsmetall-Komplexen ohne Metall-Metall-Bindung«, Angew. Chem. **105** (1993) 969–996; Int. Ed. 32 (1993) 923; J. Y. Corey, J. Braddock-Wilking: »Reactions of Hydrosilanes with Transition Metal Complexes: Formation of Stable Transition – Metal Silyl Compounds«, Chem. Rev. **99** (1999) 175–242. Vgl. auch Literaturangaben bei den einzelnen Elementen (Unterkapitel: Organische Verbindungen der Elemente).

[17] **Alkylidenmetallkomplexe (Carben-Komplexe)**

D. J. Cardin, B. Cetinkaya, M. J. Doyle, M. F. Lappert: »The Chemistry of Transition Metal Carbene Complexes and their Role as Reaction Intermediate«, Chem. Soc. Rev. **2** (1973) 99–144; F. Cotton, C. M. Lukehart: »Transition Metal Complexes Containing Carbenoid Ligands«, Prog. Inorg. Chem. **16** (1974) 487–613; E. O. Fischer: »On the Way to Carbene and Carbyne Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **14** (1976) 1–32; F. J. Brown: »Stoichiometric Reactions of Transition Metal Carbene Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **27** (1980) 1–122; R. R. Schrock: »Alkylidene Complexes of Niobium and Tantalum«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 98–104; H. Fischer, F. R. Kreissl, U. Schubert, P. Hofmann, K. H. Dötz, K. Weiss: »Transition Metal Carbene Complexes«, Verlag Chemie, Weinheim 1984; M. Brookhart, W. B. Studebaker: »Cyclopropanes from Reactions of Transition-Metal-Carbene Complexes with Olefins«, Chem. Rev. **87** (1987) 411–432; W. A. Nugent, J. M. Mayer: »Metal Ligand Multiple Bonds«, Wiley, New York 1988; M. A. Gallop, W. R. Roper: »Carbene and Carbyne Complexes of Ruthenium, Osmium and Iridium«, Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 129–198; J. Feldman: »Recent Advances in the Chemistry of d yogree Alkylidene and Metallacyclobutane Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **39** (1991) 1–74; J. R. Bleeke: »Metallabenzene Chemistry«, Acc. Chem. Res. **24** (1991) 271–277; W. A. Herrmann, T. Weskamp, V. P. W. Böhm: »Metal Complexes of Stable Carbenes«, Adv. Organomet. Chem. **48** (2000) 1–71; R. R. Schrock: »High Oxidation State Multiple Metal-Carbon Bonds«, Chem. Rev. **102** (2002) 145–179; J. C. Garrison, W. J. Youngs: »Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesies, Structure, and Applications«, Chem. Rev. **105** (2005) 3978–4008; R. B. King (Hrsg.): »Vinylidene, allenylidene, and metallacumulene complexes«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 1531–1716; F. E. Hahn: »Heterocyclische Carbene«, Angew. Chem. **118** (2006) 1374–1375; Int. Ed. **45** (2006) 1348.

[18] **Alkylidinmetallkomplexe (Carbinkomplexe)**

R. R. Schrock: »High-Oxidation-State Molybdenum and Tungsten Alkylidyne Complexes«, Acc. Chem. Res. **19** (1986) 342–348; W. A. Nugent, J. A. Mayer: »Metal Ligand Multiple Bonds«, Wiley, New York 1988; M. A. Gallop, W. R. Roper: »Carbene and Carbyne Complexes of Ruthenium, Osmium and Iridium«, Adv. Organomet. Chem. **25** (1986) 129–198; H. P. Kim, R. J. Angelici: »Transition Metal Complexes with Terminal Carbyne Ligands«, Adv. Organomet. Chem. **2** (1987) 51–111; U. F. Bunz, L. Kloppenburg: »Alkinmetathese als neues Synthesewerkzeug: ringschließend, ringöffnend und acyclisch«, Angew. Chem. **111** (1999) 503–505; Int. Ed. **38** (1999) 478; Ch. C. Cummins: »Anionische Übergangsmetallkomplexe mit terminalen Carbid-, Nitrid- und Phosphidliganden als Synthesebausteine für niederkoordinierte Phosphorverbindungen«, Angew. Chem. **118** (2006) 876–884; Int. Ed. **45** (2006) 862.

[19] **σ-Metallkomplexe der Alkane**

R. H. Crabtree: »An Übergangsmetalle koordinierte σ-Bindungen«, Angew. Chem. **105** (1993) 828–845; Int. Ed. **32** (1993) 789; M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong: »Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds«, Progr. Inorg. Chem. **36** (1988) 1–124; U. Schubert: »η^2-Coordination of Si–H σ-Bonds in Transition Metals«, Adv. Organomet. Chem. **30** (1990) 151–187; »Bildung und Bruch von Si–E-Bindungen (E = C, Si) durch reduktive Eliminierung bzw. oxidative Addition«, Angew. Chem. **106** (1994) 435–437; Int. Ed. **33** (1994) 419; J. J. Schneider: »Si–C und C–H-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe – gibt es bald auch isolierbare Alkankomplexe«, Angew. Chem. **108** (1996) 1132–1139; Int. Ed. **35** (1996) 1068; Ch. Hall, N. R. Perutz: »Transition Metal Alkane Complexes«, Chem. Rev. **95** (1995) 3125–3146; K. A. Horn: »Regio- and Stereochemical Aspects of the Palladium-Catalyzed Reactions of Silanes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1317–1350; H. K. Sharma, K. H. Paunell: »Activation of the SiSi-Bond by Transition Metal Complexes«, Chem. Rev. **95** (1995) 1351–1374; B. Rybtchinski, D. Milstein: »Metallinsertion in C–C-Bindungen in Lösung«, Angew. Chem. **111** (1999) 918–932; Int. Ed. **38** (1999) 870; G. I. Nikonov: »Die Welt jenseits der σ-Komplexierung: nichtklassische Interligand-Wechselwirkungen von Silylgruppen mit zwei und mehr Hydriden«, Angew. Chem. **113** (2001) 3457–3459; Int. Ed. **40** (2001) 3353; Z. Lin: »Structural and bonding characteristics in transition-silane complexes«, Chem. Soc. Rev. **31** (2002) 239–245.

[20] **Alkenmetallkomplexe (Olefinkomplexe)**

M. A. Bennett: »Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals«, Chem. Rev. **62** (1962) 611–652; R. G. Guy, B. L. Shaw: »Olefin, Acetylene, π-Allylic Complexes of Transition Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **4** (1962) 77–131; G. Wilke: »Cyclooligomerisation von Butadien und Übergangsmetall-π-Komplexen«, Angew. Chem. **75** (1963) 10–20; M. L. H. Green, P. L. I. Nagy: »Allyl Metal Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **2** (1965) 325–363; G. Wilke et. al.: »Allyl-Übergangsmetall-Systeme«, Angew. Chem. **78** (1966) 157–172; Int. Ed. **5** (1966) 151; E. O. Fischer,

H. Werner, M. Herberhold: »Metal-π-Complexes«, Band **1** (1966): »Complexes with Di- and Oligo-Olefinic Ligands«, Band **2** (1972/74): »Complexes with Mono-Olefinic Ligands«, Elsevier, Amsterdam; J. Jones: »Metal π-Complexes with Substituted Olefins«, Chem. Rev. **68** (1968) 785–806; H. W. Quinn, J. H. Tsai: »Olefin Complexes of the Transition Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **12** (1969) 217–373; F. R. Hartley: »Olefin and Acetylene Complexes of Platinum and Palladium«, Chem. Rev. **69** (1969) 799–844; L. D. Pettit, D. S. Barnes: »The Stability and Structures of Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals«, Fortschr. Chem. Forsch. **28** (1972) 85–139; P. Powell: »Acyclic Pentadienyl Metal Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **26** (1986) 125–164; T. A. Albright: »Rotational Barriers and Conformations in Transition-Metal Complexes«, Acc. Chem. Res. **15** (1982) 149–155; R. D. Ernst: »Metal Pentadienyl Chemistry«, Acc. Chem. Res. **18** (1985) 56–62; G. Deganello: »Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins«, Acad. Press, New York 1979; H. Werner, E. Bleuel: »Metallassistierte Spaltung einer C=C-Doppelbindung: einfach und reversibel«, Angew. Chem. **113** (2001) 149–150; Int. Ed. **40** (2001) 145.

[21] **Alkinmetallkomplexe (Acetylen-Komplexe)**

M. A. Bennett: »Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals«, Chem. Rev. **62** (1962) 611–652; R. G. Guy, B. L. Shaw: »Olefin, Acetylene, π-Allylic Complexes of Transition Metals«, Adv. Inorg. Radiochem. **4** (1962) 77–131; F. R. Hartley: »Olefin and Acetylene Complexes of Platinium and Palladium« Chem. Rev. **69** (1969) 799–844; L. Pettit, D. S. Barnes: »The Stability and Structures of Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals«, Fortschr. Chem. Forsch. **28** (1972) 85–139; U. Rosenthal et al.: »Zirconocenes: Their Recent Chemistry and Reactions with Lewis Acids«, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 4739–4749.

[22] **Cyclopentadienyl-Metallkomplexe und Derivate**

G. Wilkinson, F. A. Cotton: »Cyclopentadienyl and Arene Metal Complexes«, Progr. Inorg. Chem. **1** (1959) 1–124; E. O. Fischer, H.-P. Fritz: »π-Komplexe benzoider Systeme mit Übergangsmetallen«, Angew. Chem. **73** (1961) 353–364; K. Plesske: »Ringsubstitutionen und Folgereaktionen an Aromaten-Metall-π-Komplexen«, Angew. Chem. **74** (1962) 301–316, 347–352; P. L. Pauson; »Aromatic Transition-Metal Complexes – The First 25 Years«, Pure Appl. Chem. **49** (1977) 839–855; H. Werner: »Elektronenreiche Halbsandwich-Komplexe – Metall-Basen par excellance«, Angew. Chem. **95** (1983) 932–954; Int. Ed. **22** (1983) 927; W. F. Little: »Metallocenes«, Survey Progr. Chem. **1** (1963) 133–210; J. M. Birmingham: »Synthesis of Cyclopentadienyl-Metal Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **2** (1964) 365–413; M. Rosenblum: »Chemistry of the Iron Group Metallocenes: Ferrocene, Ruthenocene, Osmocene«, Wiley, New York 1965; K. Schlögl: »Stereochemie von Metallocenen«, Fortschr. Chem. Forsch. **6** (1966) 479–514; A. Haaland: »Molecular Structures and Bonding in the 3d Metallocenes«, Acc. Chem. Res. **12** (1979) 415–422; M. J. Winter: »Unsaturated Dimetal Cyclopentadienyl Carbonyl Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **29** (1989) 102–162; C. B. Hunt: »Metallocenes – The First 25 Years«, Educ. Chem. **14** (1977) 110–113; K. Jonas: »Reactive Organometallic Compounds from Metallocenes«, Angew. Chem. **97** (1985) 292–307; Int. Ed. **24** (1985) 295; A. Togni, R. L. Haltermann (Hrsg.): »Metallocenes«, Blackwell Science, Oxford 1998; A. J. Ashe III, S. Ahmd: »Diheteroferrocenes and Related Derivatives of the Group 15 Elements Arsenic, Antimony, Bismuth«, Adv. Organomet. Chem. **39** (1996) 325–354; N. Grimes: »Metal Sandwich Complexes of Cyclic Planar and Pyramidal Ligands Containig Boron«, Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 47–96; G. Herberich, H. Ohst: »Borabenzene Metal Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 199–236; W. Siebert: »2,3-Dihydro-1,3-diborol-Metallkomplexe mit aktivierten CH-Bindungen, Bausteine für viellagige Sandwichverbindungen«, Angew. Chem. **97** (1985) 924–936; Int. Ed. **24** (1985) 924; W. Siebert: »Di- and Trinuclear Metal Complexes of Diboraheterocycles«, Adv. Organomet. Chem. **35** (1993) 187–210; A. J. Hoskin, D. W. Stephan: »Early transitron metal hydride complexes: synthesis and reactivity«, Coord. Chem. Rev. **233/234** (2002) 107–129.

[23] **Benzol-Metallkomplexe und Derivate**

E. L. Muetterties, J. R. Bleeke, E. J. Wucherer, T. A. Albright: »Structural, Stereochemical and Electronic Features of Aren-Metal-Complexes«, Chem. Rev. **82** (1982) 499–525; M. J. Glinchey: »Slowed Tripodal Rotation in Arene Chromium Complexes: Steric and Electronic Barrieres«, Adv. Organomet. Chem. **34** (1992) 285–325; H. Wadepohl: »Benzol und seine Derivate als Brückenliganden in Übergangsmetallkomplexen«, Angew. Chem. **104** (1992) 253–268; Int. Ed. **31** (1992) 247; W. E. Silverthorn: »Arene Transition Metal Chemistry«, Adv. Organomet. Chem. **13** (1975) 47–137; J. R. Bleke: »Metallabenzenes«, Chem. Rev. **101** (2001) 1205–1228; G. Jia: »Progress in the Chemistry of Metallobenzynes« Acc. Chem. Res. **37** (2004) 479–486.

[24] **Cyclopropenyl- , Cyclobutadien- , Cycloheptatrienyl- und Cyclooctatetraen-Metallkomplexe und Derivate**

P. M. Matilis: »Cyclobutadiene-Metal-Complexes«, Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 95–143; M. A. Bennet: »Metal π-Complexes Formed by Seven-Membered and Eight-Membered Carbonylic Compounds«, Adv. Organomet. Chem. **4** (1966) 353–387; H. Werner: »Neue Varietäten von Sandwichkomplexen«, Angew. Chem. **89** (1977) 1–10; Int. Ed. **16** (1977) I; A. Efraty: »Cyclobutadiene Metal Complexes«, Chem. Rev. **77** (1977) 691–744.

[25] **Katalytische Prozesse unter Beteiligung von Metallorganylen**

Compr. Organomet. Chem. I/II/III (vgl. Vorwort); G. Süss-Fink, G. Meister: »Transition Metal Clusters in Homogeneous Catalysis«, Adv. Organomet. Chem. **35** (1993) 41–134; W. A. Herrmann, B. Cornils: »Metallorganische Homogenkatalyse – Quo vadis?«, Angew. Chem. **109** (1997) 1074–1095; Int. Ed. **36** (1997) 1048; B. Comils, W. A. Herrmann: »Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds«, Wiley-VCH, Weinheim 2000; W. Parschall, S. Ittel: »Homogeneous Catalysis«, 2^{nd} ed., Wiley-Interscience 1942; U. H. F. Bunz, L. Kloppenburg: »Alkinmetathese als neues Synthesewerkzeug: ringschließend, ringöffnend und acyclisch«, Angew. Chem. **111** (1999) 503–505; Int. Ed. **38** (1999) 478; W. A. Herrmann: »N-Heterocyclische Carbene: ein neues Konzept in der metallorganischen Katalyse«, Angew. Chem. **114** (2002) 1342–1363; Int. Ed. **41** (2002) 1290; Ch. Copéret, M. Chabanas, R. P. Saint-Arroman, J.-M. Basset: »Homogene und heterogene Katalyse – Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie«, Angew. Chem. **115** (2003) 164–191; Int. Ed. **42** (2003) 156; K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah: »Palladliumkatalysierte Kreuzkupplungen in der Totalsynthese«, »Metathesereaktionen in der Totalsynthese«, Angew. Chem. **117** (2005) 4516–4563; 4564–4601; Int. Ed. **44** (2005) 4442, 4490. Vgl. auch die in Tab. 32.26 wiedergegebenen Seitenhinweise.

Teil D

Lanthanoide, Actinoide, Transactinoide

Innere Übergangsmetalle

Lanthanoide

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	**Pr**	**Nd**	**Pm**	**Sm**	**Eu**	**Gd**	**Tb**	**Dy**	**Ho**	**Er**	**Tm**	**Yb**	**Lu**

Actinoide

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	**Pa**	**U**	**Np**	**Pu**	**Am**	**Cm**	**Bk**	**Cf**	**Es**	**Fm**	**Nd**	**No**	**Lr**

Transactinoide

Nebengruppen

104	105	106	107	108	109	110	111	112
Rf	**Db**	**Sg**	**Bh**	**Hs**	**Mt**	**Ds**	**Rg**	**Cn**

Hauptgruppen

113	114	115	116	117	118
Nh	**Fl**	**Mc**	**Lv**	**Ts**	**Og**

»R. Rutherford beobachtete im Jahre 1919 beim Beschuss von Stickstoff N_2 mit Heliumkernen He^{2+} auf einem dahinter gestellten Leuchtschirm neben hellen, von He^{2+} stammenden Szintillationen schwächere Blitze und gab diesem Befund die kühne Deutung, dass im Zuge der Vereinigung der Stickstoff- mit den Heliumkernen jeweils ein Proton aus ersteren herausgeschossen worden sei, wodurch diese in Sauerstoffkerne übergingen. Heute müssen wir den Scharfsinn menschlichen Geistes bewundern, aus dem Aufblitzen einiger weniger Lichtpunkte die Lösung eines so uralten Rätsels und Wunschtraums der Menschheit, die künstliche Elementumwandlung, abzuleiten.«

EGON WIBERG

Kapitel XXXIII

Lanthanoide und Actinoide (Innere Übergangsmetalle)

1 Periodensystem (Teil IV) der Lanthanoide und Actinoide

Teil I: 78, Teil II: S. 327, Teil III: S. 1537

In der auf Seite 1538 wiedergegebenen Tab. 19.1 für die Elektronenanordnungen der Übergangselemente und in dem daraus abgeleiteten Periodensystem (S. 1538) wurden nach dem Lanthan (Ordnungszahl 57) und dem Actinium (Ordnungszahl 89) je 14 Elemente mit den Ordnungszahlen 58–71 (Lanthanoide Ln)[1] bzw. 90–103 (Actinoide An)[1] ausgelassen. Wie damals schon angedeutet, erfolgt bei diesen Elementen der 6. bzw. 7. Periode ein Ausbau der noch nicht gesättigten drittäußersten (4. bzw. 5.) Schale durch vierzehn f-Elektronen von 18 auf 32 Elektronen (»f-Block-Elemente«). Im Folgenden wollen wir uns etwas näher mit Elektronenkonfigurationen dieser »inneren« Übergangselemente, sowie mit ihrer Einordnung in das Periodensystem, zusammen mit Trends einiger ihrer Eigenschaften befassen.

1.1 Elektronenkonfigurationen der Lanthanoide und Actinoide

Die Elektronenanordnungen der Lanthanoide (»4f-Metalle«) und Actinoide (»5f-Metalle«), die alle der III. Nebengruppe (3. Gruppe) des Periodensystems angehören, sind in der Tab. 33.1 wiedergegeben. Ersichtlicherweise besitzen alle Elemente zwei s-Elektronen in der äußersten (6. bzw. 7.) Schale. Die zweitäußerste (5. bzw. 6.) Schale enthält neben jeweils zwei s- und sechs p-Elektronen kein d-Elektron (Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb bei den Lanthanoiden bzw. Pu, Am, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No bei den Actinoiden), ein d-Elektron (La, Ce, Gd, Lu bei den Lanthanoiden bzw. Ac, Pa, U, Np, Cm, Lr bei den Actinoiden) oder zwei d-Elektronen (Th bei den Actinoiden). Die mit steigender Ordnungszahl der Lanthanoide und Actinoide neu hinzukommenden Elektronen werden in der drittäußersten (4. bzw. 5.) Schale – gegebenenfalls zusammen mit einem d-Elektron aus der zweitäußersten (5. bzw. 6.) Schale – als f-Elektronen eingebaut. Eine Ausnahme bildet nur das Thorium, dessen neu eingebautes Elektron ein d-Elektron ist. Die neu hinzukommenden Elektronen sind in der Spalte »Elektronenkonfiguration« der Tab. 33.1 durch fetteren Druck hervorgehoben (bezüglich einer Erläuterung der Spalte »Elektronenkonfiguration« vgl. S. 98 und S. 102).

Ähnlich wie bei den äußeren Übergangsmetallen, bei welchen vielfach ein s-Außenelektron (im Falle von Pd sogar zwei s-Elektronen) in die nächstinnere d-Unterschale übergeht, wechselt somit bei einem inneren Übergangsmetalle das d-Elektron der zweitäußersten Schale häufig

[1] Zu den Lanthanoiden/Actinoiden (Lanthan-/Actinium-ähnliche Elemente) werden vielfach Lanthan und Actinium hinzugezählt.

Tab. 33.1 Aufbau der Elektronenhülle der Lanthanoide und Actinoide im Grundzustand

	Elemente E			Elektronenkonfiguration		Schalenaufbau				
	Nr.	E	Name	Symbol	Term	1s + 2sp + 3spd	4spdf	5spdf	6spd	7sp
(Ac + Actinoide)	57	La	Lanthan	[Xe] $5d^1 6s^2$	$^2D_{3/2}$	2 + 8 + 18	18 + 0	8 + 1	2	
	58	Ce	Cer	[Xe] $4f^1 5d^1 6s^2$	$^3H_4$	2 + 8 + 18	18 + 1	8 + 1	2	
	59	Pr	Praseodym	[Xe] $4f^3 6s^2$	$^4I_{9/2}$	2 + 8 + 18	18 + 3	8	2	
	60	Nd	Neodym	[Xe] $4f^4 6s^2$	$^5I_4$	2 + 8 + 18	18 + 4	8	2	
	61	Pm	Promethium	[Xe] $4f^5 6s^2$	$^6H_{5/2}$	2 + 8 + 18	18 + 5	8	2	
	62	Sm	Samarium	[Xe] $4f^6 6s^2$	$^7F_0$	2 + 8 + 18	18 + 6	8	2	
	63	Eu	Europium	[Xe] $4f^7 6s^2$	$^8S_{7/2}$	2 + 8 + 18	18 + 7	8	2	
	64	Gd	Gadolinium	[Xe] $4f^7 5d^1 6s^2$	$^9D_2$	2 + 8 + 18	18 + 7	8 + 1	2	
	65	Tb	Terbium	[Xe] $4f^9 6s^2$	$^6H_{15/2}$	2 + 8 + 18	18 + 9	8	2	
	66	Dy	Dysprosium	[Xe] $4f^{10} 6s^2$	$^5I_8$	2 + 8 + 18	18 + 10	8	2	
	67	Ho	Holmium	[Xe] $4f^{11} 6s^2$	$^4I_{15/2}$	2 + 8 + 18	18 + 11	8	2	
	68	Er	Erbium	[Xe] $4f^{12} 6s^2$	$^3H_6$	2 + 8 + 18	18 + 12	8	2	
	69	Tm	Thulium	[Xe] $4f^{13} 6s^2$	$^2F_{7/2}$	2 + 8 + 18	18 + 13	8	2	
	70	Yb	Ytterbium	[Xe] $4f^{14} 6s^2$	$^1S_0$	2 + 8 + 18	18 + 14	8	2	
	71	Lu	Lutetium	[Xe] $4f^{14} 5d^1 6s^2$	$^2D_{5/2}$	2 + 8 + 18	18 + 14	8 + 1	2	
(La + Lanthanoide)	89	Ac	Actinium	[Rn] $6d^1 7s^2$	$^2D_{3/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 0	8 + 1	2
	90	Th	Thorium	[Rn] $6d^2 7s^2$	$^3F_2$	2 + 8 + 18	32	18 + 0	8 + 2	2
	91	Pa	Protactinium	[Rn] $5f^2 6d^1 7s^2$	$^4K_{11/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 2	8 + 1	2
	92	U	Uran	[Rn] $5f^3 6d^1 7s^2$	$^5L_6$	2 + 8 + 18	32	18 + 3	8 + 1	2
	93	Np	Neptunium	[Rn] $5f^4 6d^1 7s^2$	$^6L_{11/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 4	8 + 1	2
	94	Pu	Plutonium	[Rn] $5f^6 7s^2$	$^7F_0$	2 + 8 + 18	32	18 + 6	8	2
	95	Am	Americium	[Rn] $5f^7 7s^2$	$^8S_{7/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 7	8	2
	96	Cm	Curium	[Rn] $5f^7 6d^1 7s^2$	$^9D_2$	2 + 8 + 18	32	18 + 7	8 + 1	2
	97	Bk	Berkelium	[Rn] $5f^9 7s^2$	$^6H_{15/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 9	8	2
	98	Cf	Californium	[Rn] $5f^{10} 7s^2$	$^5I_8$	2 + 8 + 18	32	18 + 10	8	2
	99	Es	Einsteinium	[Rn] $5f^{11} 7s^2$	$4I_{15/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 11	8	2
	100	Fm	Fermium	[Rn] $5f^{12} 7s^2$	$^3H_6$	2 + 8 + 18	32	18 + 12	8	2
	101	Md	Mendelevium	[Rn] $5f^{13} 7s^2$	$^2F_{7/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 13	8	2
	102	No	Nobelium	[Rn] $5f^{14} 7s^2$	$^1S_0$	2 + 8 + 18	32	18 + 14	8	2
	103	Lr	Lawrencium	[Rn] $5f^{14} 6d^1 7s^2$	$^2D_{5/2}$	2 + 8 + 18	32	18 + 14	8	2 + 1

in die nächstinnere f-Unterschale über (bei Thorium wechselt umgekehrt ein f-Elektronin die nächstäußere d-Unterschale). Ein Faktor, der u. a. diesen Elektronenwechsel bedingt, ist wieder die Tendenz zur bevorzugten Ausbildung nicht-, halb- bzw. vollbesetzter Unterschalen. So führt etwa die Übernahme des d-Elektrons als f-Elektron in der drittäußersten Schale bei »Europium« (Ordnungszahl 63) und »Americium« (Ordnungszahl 95) zu einer halb-, bei »Ytterbium« (Ordnungszahl 71) und »Nobelium« (Ordnungszahl 102) zu einer vollbesetzten Schale, während die Übernahme des f-Elektrons als d-Elektron in der zweitäußersten Schale im Falle des »Thoriums« (Ordnungszahl 90) eine nicht besetzte f-Unterschale bedingt. Andererseits führt die Aufnahme des d-Elektrons in die nächstinnere f-Unterschale jeweils zu einer nicht besetzten d-Unterschale. Ausnahmen bilden die Elemente »Cer«, »Protactinium«, »Uran«, »Neptunium«, »Berkelium«, für welche weder die f-, noch die d-Unterschale nicht-, halb- bzw. vollbesetzt ist. Die Ursache des Übergangs eines 6d-Elektrons des »Lawrenciums« in die 7p-Unterschale ist relativistischer Art (vgl. S. 372).

1.2 Einordnung der Lanthanoide und Actinoide in das Periodensystem

Da sich, wie aus Tab. 33.1 hervorgeht, die Lanthanoide Ln (Ordnungszahlen 58–71) und Actinoide An (Ordnungszahlen 90–103) voneinander im Wesentlichen nur im Bau der drittäußersten (4. bzw. 5.) Elektronenschale unterscheiden, welche nur von sehr geringem Einfluss auf die chemischen Eigenschaften ist, sind sich die »inneren Übergangselemente« untereinander chemisch viel ähnlicher als die »äußeren Übergangselemente« (Ausbau der zweitäußersten Elektronenschale; vgl. S. 328) oder als die »Hauptgruppenelemente« (Ausbau der äußersten Elektronen-

schale; vgl. S. 329). Man beobachtet aber auch hier beim Fortschreiten von einem zum nächsten Element noch eine gewisse, für die Lanthanoide und Actinoide in der Regel analoge und im Falle der Actinoide stärker als im Falle der Lanthanoide ausgeprägte Änderung der Eigenschaften. Dieser Gang im Verhalten der beiden Elementgruppen lässt sich durch folgende Anordnung der inneren Übergangselemente zum Ausdruck bringen:

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	Ln
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	An

Im Langperiodensystem (Tafel I) sind die auf das Lanthan und Actinium folgenden und mit diesen beiden Elementen chemisch verwandten Lanthanoide und Actinoide durch einen gestrichelten Pfeil ersetzt und unterhalb des Systems getrennt aufgeführt.

Hinsichtlich einiger ihrer Eigenschaften weisen Lanthan und die Lanthanoide (Ordnungszahl 59–71) sowie Actinium und die Actinoide (Ordnungszahlen 89–103) darüber hinaus eine – allerdings nur schwach ausgeprägte – doppelte Periodizität auf, die es rechtfertigt, die beiden Gruppen innerer Übergangselemente gleich den äußeren Übergangselementen oder den Hauptgruppenelementen in ein eigenes Periodensystem einzuordnen, dem zweckmäßigerweise die dreiwertigen Ionen zugrunde gelegt werden (vgl. das kombinierte Periodensystem, Tafel VI):

Lanthanoide Ln^{3+} ($4f^x5d^06s^0$)

La^{3+} (f^0)	Ce^{3+} (f^1)	Pr^{3+} (f^2)	Nd^{3+} (f^3)	Pm^{3+} (f^4)	Sm^{3+} (f^5)	Eu^{3+} (f^6)	Gd^{3+} (f^7)
Gd^{3+} (f^7)	Tb^{3+} (f^8)	Dy^{3+} (f^9)	Ho^{3+} (f^{10})	Er^{3+} (f^{11})	Tm^{3+} (f^{12})	Yb^{3+} (f^{13})	Lu^{3+} (f^{14})

Actinoide An^{3+} ($5f^x6d^07s^0$)

Ac^{3+} (f^0)	Th^{3+} (f^1)	Pa^{3+} (f^2)	U^{3+} (f^3)	Np^{3+} (f^4)	Pu^{3+} (f^5)	Am^{3+} (f^6)	Cm^{3+} (f^7)
Cm^{3+} (f^7)	Bk^{3+} (f^8)	Cf^{3+} (f^9)	Es^{3+} (f^{10})	Fm^{3+} (f^{11})	Md^{3+} (f^{12})	No^{3+} (f^{13})	Lr^{3+} (f^{14})

Entsprechend dieser Einordnung in ein Periodensystem, in welchem die Ionen La^{3+}, Gd^{3+} und Lu^{3+} bzw. Ac^{3+}, Cm^{3+} und Lr^{3+} als »Edelionen« die Stelle der Edelgase oder Edelmetalle des Haupt- oder Nebensystems einnehmen, vermögen die nach La^{3+} und Gd^{3+} bzw. Ac^{3+} und Cm^{3+} stehenden Ionen unter Elektronenabgabe, die vor Gd^{3+} und Lu^{3+} bzw. Cm^{3+} und Lr^{3+} stehenden Ionen unter Elektronenaufnahme in den La^{3+}-, Gd^{3+}-, Lu^{3+}- bzw. Ac^{3+}-, Cm^{3+}-, Lr^{3+}-analogen Zustand überzugehen. Die besondere Stabilität von La^{3+} (»Xenon-Struktur«), Ac^{3+} (»Radon-Struktur«), Lu^{3+} und Lr^{3+} erklärt sich hierbei aus der Vollbesetzung aller vorhandenen Elektronenunterschalen (Tab. 33.1); die Stabilität des Gd^{3+}- und Cm^{3+}-Ions rührt – wie schon erwähnt – daher, dass der in diesem Falle vorhandenen 4f- bzw. 5f-Unterschale von 7 Elektronen (Tab. 33.1) als einer »halbbesetzten« Unterschale eine bevorzugte Beständigkeit zukommt.

Bezüglich der bis zum Jahre 1941 üblichen Einordnung der Elemente Th, Pa und U als schwerste Endglieder der IV.-, V.- und VI. Nebengruppe (Eka-Hf, -Ta, -W) vgl. S. 2331.

2 Trends einiger Eigenschaften der Lanthanoide und Actinoide (Tafel V)

Die Eigenschaften von Lanthan und den Lanthanoiden bzw. von Actinium und den Actinoiden sind vielfach aperiodischer Natur, d. h. sie ändern sich stetig und gleichlaufend beim Fortschreiten von einem zum nächsten Glied. Doch lässt sich in manchen Eigenschaften – wie oben bereits erwähnt – auch ein schwach ausgeprägter periodischer Verlauf erkennen.

Aperiodische Eigenschaften. Unter den aperiodischen Eigenschaften ist die sogenannte »Lanthanoid-Kontraktion«, d. h. die Abnahme der Ln^{3+}-Ionenradien der Lanthanoide Ln mit steigender Atommasse von 1.172 (La^{3+}) bis 1.001 Å (Lu^{3+}), eine der wichtigsten (Koordinationszahl jeweils 6; vgl. S. 2295). Ihr entspricht die »Actinoid-Kontraktion«, also die Abnahme der – bis jetzt ermittelten – An^{3+}-Ionenradien der Actinoide An in gleicher Richtung von 1.26 (Ac^{3+}) bis 1.09 (Cf^{3+}) (vgl. S. 2320). Sie erklärt sich durch die Zunahme der positiven Kernladung von 57 (La^{3+}) bzw. 89 (Ac^{3+}) bis 71 (Lu^{3+}) bzw. 103 (Lr^{3+}) und die dadurch bedingte festere Bindung der Elektronenunterschalen an den Kern (vgl. hierzu auch relativistische Effekte, S. 372; die Außenelektronenkonfiguration der Ionen Ln^{3+} ändert sich kontinuierlich von $4f^0$ für La^{3+} bis $4f^{14}$ für Lu^{3+}; Entsprechendes gilt im Falle der Ionen An^{3+}).

Die Lanthanoid- und Actinoid-Kontraktion ist für einen großen Teil der mit dem Vorkommen und der Gewinnung der inneren Übergangselemente zusammenhängenden Fragen bedeutungsvoll (S. 2289, 2291, 2313). Auch bestimmt sie jene Eigenschaften, die wie die Hydratations-Enthalpien der dreiwertigen Ionen von den Ln^{3+}- bzw. An^{3+}-Radien abhängen ($-\Delta H_{Hydr.}$ wächst etwa gemäß Tafel V mit abnehmendem Ionenradius). Schließlich ist sie dafür verantwortlich, dass die auf die Lanthanoide in der sechsten Periode folgenden Elemente »Hafnium«, »Tantal«, »Wolfram« usw. nahezu die gleichen Radien für M^{3+} aufweisen wie ihre leichten Homologen »Zirconium«, »Niobium«, »Molybdän« usw. in der vorhergehenden (fünften) Periode (vgl. S. 1793, 1819, 1844), während sonst die Ionenradien innerhalb einer senkrechten Gruppe des Periodensystems mit steigender Atommasse wachsen.

Periodische Eigenschaften. Unter den periodischen Eigenschaften von Lanthan und den Lanthanoiden bzw. Actinium und den Actinoiden ist vor allem die Wertigkeit zu nennen. So gehen die eine Stelle nach den »Edelionen« La^{3+} und Gd^{3+} im Periodensystem der Lanthanoide stehenden Ionen Ce^{3+} und Tb^{3+} unter Abgabe je eines Elektrons leicht in den La^{3+}- und Gd^{3+}-analogen vierwertigen, die eine Stelle vor den »Edelionen« Gd^{3+} und Lu^{3+} stehenden Ionen Eu^{3+} und Yb^{3+} unter Aufnahme je eines Elektrons leicht in den Gd^{3+}- und Lu^{3+}-analogen zweiwertigen Zustand über. Mit zunehmender Entfernung von den Randgliedern La^{3+}, Gd^{3+} und Lu^{3+} schwindet allerdings bei den Lanthanoiden diese Neigung zum Übergang in die La^{3+}-, Gd^{3+}- und Lu^{3+}-analoge Elektronenkonfiguration mehr und mehr. So kommen außer »Cer« und »Terbium« nur noch »Praseodym«, »Neodym« und »Dysprosium« in vierwertiger, »Samarium« und »Thulium« in zweiwertiger Form vor. Die beständigste Oxidationsstufe ist in jedem Falle die dreiwertige:

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
3	3–4	3–4	3–4	3	2–3	2–3	3	3–4	3–4	3	3	2–3	2–3	3

Die Actinoide unterscheiden sich von den Lanthanoiden hinsichtlich ihres Wertigkeitsverhaltens hauptsächlich dadurch, dass ihre 5f-Elektronen weniger fest gebunden sind als die entsprechenden (weiter innen als bei den Actinoiden lokalisierten und deshalb gegen ihre Umgebung besser abgeschirmten) 4f-Elektronen der Lanthanoide, sodass sie valenzmäßig ganz (bis »Neptunium«) oder teilweise (ab »Plutonium«) beansprucht werden können. Die Actinoide betätigen somit außer den beiden äußersten 7s-Elektronen, die die Zweiwertigkeit der Elemente als niedrigste Wertigkeit bedingen (»Americium« und »Nobelium« erzielen hierdurch die Konfiguration der »Edelionen« Cm^{3+} und Lr^{3+}), und dem dritten Valenzelektron in der 6d-Schale (Dreiwertigkeit) teilweise auch noch die über die beständige $5s^2p^6d^{10}$-Achtzehnerschale hinausgehenden f-Elektronen der 5. Schale, sodass »Thorium« maximal vierwertig, »Protactinium« maximal fünfwertig, »Uran« maximal sechswertig und »Neptunium« maximal siebenwertig ist (die dadurch in allen Fällen erreichte Ac^{3+}-Konfiguration entspricht der des Radons). Bei den darauffolgenden Elementen werden die 5f-Elektronen wegen der wachsenden positiven Kernladung zunehmend fester gebunden, sodass beispielsweise »Plutonium« die Achtwertigkeit praktisch nicht mehr erreicht und auch »Americium«, »Plutonium« nicht über die Siebenwertigkeit, »Curium« wohl nicht über die Sechswertigkeit als maximale Oxidationsstufe hinauskommt (Cm(V) und Cm(VI)

sind noch fraglich). Die dann folgenden Elemente »Berkelium« und »Californium« sind maximal vierwertig (Bk erreicht hierdurch die Konfiguration des »Edelions« Cm^{3+}), die Elemente »Einsteinium« bis »Lawrencium« maximal dreiwertig. In ihren beständigsten Oxidationsstufen sind Th 4-, Pa 5-, U 6-, Np 5-, Pu 4-, Am–Md 3-, No 2-, Lr 3-wertig:

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
3	3–4	3–5	3–6	3–7	3–7	2–7	3–6?	3–4	2–4	2–3	2–3	2–3	2–3	3

Der periodische Verlauf der Wertigkeiten ist ebenso wie der aperiodische Verlauf der Radienkontraktion (s. oben) für das Vorkommen und die Gewinnung der Lanthanoide und Actinoide von Bedeutung. Auch bestimmt er jene Eigenschaften, die wie die Atomvolumina, Schmelzpunkte, Dichten, Verdampfungsenthalpien, Ionisierungspotentiale, magnetischen Momente, Farben in einer Beziehung mit der Wertigkeit der inneren Übergangselemente stehen (vgl. hierzu S. 2295, 2320 sowie Tafel V).

Unabhängig vom aperiodischen oder periodischen Eigenschaftsverlauf innerhalb der Lanthanoide bzw. Actinoide beobachtet man hinsichtlich aller inneren Übergangselemente eine Periodizität vieler Eigenschaften. Unter den Fakten, die diese Analogie zwischen Lanthanoiden und Actinoiden zum Ausdruck bringen, seien nur einige herausgegriffen: (i) die sowohl für die Lanthanoide wie für die Actinoide charakteristische Dreiwertigkeit, (ii) die der besprochenen Lanthanoid-Kontraktion entsprechende Actinoid-Kontraktion, (iii) die Isomorphie der Trichloride, Dioxide sowie vieler Salze und Komplexsalze der Lanthanoide mit den entsprechenden Verbindungen der Actinoide, (iv) der parallele Kurvenverlauf der magnetischen Momente der Lanthanoid- und Actinoid-Ionen M^{3+} (vgl. Abb. 35.9), (v) die bemerkenswerten Ähnlichkeiten der Absorptionsspektren entsprechender Lanthanoid- und Actinoid-Ionen (z. B. Nd^{3+}/U^{3+}; Sm^{3+}/Pu^{3+}; Eu^{3+}/Am^{3+}), (vi) das analoge Verhalten der Lanthanoide bei der Trennung durch das Ionenaustauschverfahren, bei dem in beiden Fällen die Elemente mit zunehmender Atommasse schwerer adsorbiert und leichter eluiert werden (vgl. Abb. 35.3). Die angesprochene Analogie zwischen Lanthanoiden und Actinoiden besteht allerdings nicht in allen Eigenschaften. So weisen etwa einige Actinoide zum Teil andere Konfigurationen der Außenelektronen auf als entsprechende Lanthanoide (vgl. Tab. 33.1). Auch unterscheiden sich die Höchstwertigkeiten einer Reihe von Actinoiden von denen der homologen Lanthanoide (s. oben).

Die 28 Lanthanoide +Actinoide machen allein etwa 25 % der knapp 120 bisher bekannten Elemente (Transactinoide eingeschlossen) aus und gehören zusammen mit den schon besprochenen vier Stammelementen Sc, Y, La, Ac alle der III. Nebengruppe (3. Gruppe des Langperiodensystems) an, die damit als umfangreichste Gruppe des Periodensystems insgesamt 32 Elemente, d. h. etwa 30 % des gesamten Periodensystems umfasst. Bevor wir uns nun der Besprechung der Lanthanoide (S. 2288), Actinoide (S. 2312) sowie der jenseits der Actinoide angesiedelten Transactinoide (S. 2349) zuwenden, sei noch ein Kapitel über die Grundlagen der Kernchemie vorausgeschickt, da das Lanthanoid Promethium und alle Actinoide sowie Transactinoide radioaktiv sind und abgesehen von den Anfangsgliedern der Actinoide (Th, Pa, U) in der Natur nicht oder nur in Spuren (Np, Pu) vorkommen, sodass sie synthetisch gewonnen werden müssen.

Kapitel XXXIV

Grundlagen der Kernchemie

i **Geschichtliches.** Der französische Forscher Henri Becquerel (1852–1908) beobachtete 1896, dass von Uranverbindungen eine unsichtbare Strahlung ausgeht, die photographische Platten schwärzte (nach Entwickeln einer photographischen, der Strahlung von Uran ausgesetzten Platte, auf der zufällig ein Schlüssel liegengeblieben war, ergab sich ein Abbild des Schlüssels); ferner macht sie die umgebende Luft leitend und bringt gewisse Stoffe wie $BaPt(CN)_4$ oder ZnS zum Leuchten. Ähnliches fand der deutsche Physiker Gerhard Carl Schmidt (1865–1949) an Thoriumpräparaten. Das in Becquerels Labor arbeitende Forscherpaar Pierre (1859–1906) und Marie (1867–1934) Curie entdeckte dann 1898 das in der Pechblende U_3O_8 enthaltene stark radioaktive Polonium und Radium (1902 berichtet M. Curie über die Isolierung von 0.1 g $RaCl_2$ aus 2 t U_3O_8). Kurz darauf (1899/1900) entdeckten der englische Forscher Ernest Rutherford (1871–1937) und andere Physiker (P. und M. Curie, H. Becquerel, P. Villard), dass die von radioaktiven Stoffen ausgehende Strahlung nicht einheitlich ist, sondern entsprechend ihrer Ablenkung in entgegengesetzte Richtungen bzw. Nichtablenkung im magnetischen Feld (vgl. hierzu Massenspektrometrie, S. 66) aus positiv geladenen Heliumkernen (»α-Strahlen«), negativ geladenen Elektronen (»β^--Strahlen«) und ungeladenen Photonen (»γ-Strahlen«) besteht. Die genauere Untersuchung der Erscheinungen führten dann Rutherford und Soddy 1903 zur kühnen Hypothese, dass die drei Strahlungspartner ihren Ursprung dem freiwilligen Zerfall radioaktiver Elemente verdanken. Erst viel später (1939) entdeckten A. Petrzhak und G. N. Flerov (Dubna), dass Nuklide wie ^{235}U nicht nur induziert, sondern auch spontan unter Neutronenemission in Bruchstückpaare zerfallen können. Den ersten überzeugenden Hinweis auf einen Cluster-Zerfall (Spaltung von $^{232}_{88}Ra$) fanden 1984 H. J. Rose und G. A. Jones (Oxford).

Wie aus den Ausführungen über den Bau der Atomkerne (S. 92) hervorgeht, ist jedes Element durch eine bestimmte Anzahl von Protonen im Kern seiner Atome charakterisiert. Soll sich daher ein Element in ein anderes verwandeln, so muss die Zahl der Kernprotonen verändert werden. Dies geschieht in der Natur bei einer Reihe von Elementnukliden freiwillig (»natürliche Elementumwandlung«, vgl. nachfolgendes Unterkapitel 1) und lässt sich bei praktisch allen Nukliden durch »Hineinschießen« von Protonen in den Atomkern oder »Herausbombardieren« von Kernprotonen mit »Geschossen« (Elementarteilchen oder Atomkerne) erzwingen (»künstliche Elementumwandlung«; vgl. Unterkapitel 2).

1 Die natürliche Elementumwandlung

Alle Nuklide mit höheren Kernladungszahlen als der des Bismuts sind »radioaktiv«. Selbst das bisher als stabil angesehene Bismut $^{209}_{83}Bi$ zerfällt noch, wie erst im Jahre 2003 von einem französischen Forscherteam gefunden wurde, sehr langsam ($\tau_{½} = 1.9 \cdot 10^{19}$ Jahre), sodass Blei nach heutiger Kenntnis das schwerste Element mit stabilen Nukliden ($^{206,207,208}_{92}Pb$) darstellt (das als stabil deklarierte Nuklid ^{204}Pb zerfällt ebenfalls extrem langsam; $\tau_{½} = 1.4 \cdot 10^{17}$ Jahre). Die Zerfallshalbwertszeit von $^{209}_{83}Bi$ beträgt das Millionenfache der Zeit, die seit dem Urknall vergangen ist. Der natürliche radioaktive Zerfall geht hierbei vom Atomkern, nicht von der Elektronenhülle des Atoms aus und führt demzufolge zu einer Elementumwandlung. Er verläuft nach dem Schema A $\longrightarrow$ B bzw. A $\longrightarrow$ B + C (s. unten) und entspricht damit einer monomolekularen Reaktion (S. 408). Die »Zerfalls-Halbwertszeiten«, d. h. die Zeiten, nach denen die betreffenden

radioaktiven Elemente noch zur Hälfte vorliegen, sind infolgedessen – wie im Falle monomolekularer Reaktionen (S. 409) – unabhängig von der Menge bzw. Konzentration der betrachteten »Radionuklide« (vgl. S. 2246).

Wir wollen uns im Folgenden zunächst mit dem natürlichen radioaktiven Zerfall selbst beschäftigen (Abschnitt 1.1) und Kenntnisse über spontane Kernreaktionen und natürliche Radionuklide erwerben, um dann näher auf die Energie (Abschnitt 1.2), die Geschwindigkeit (Abschnitt 1.3) sowie den Mechanismus (Abschnitt 1.4) des radioaktiven Zerfalls einzugehen.

1.1 Natürlicher radioaktiver Zerfall

Die Erscheinung des natürlichen radioaktiven Kernzerfalls findet sich insbesondere bei den Elementen mit hoher Kernladungszahl (> 82), da offenbar die Anhäufung von sehr vielen positiven Ladungen den Atomkern instabil macht. Der Zerfall äußert sich in der Regel so, dass aus den Atomkernen des betreffenden Elementnuklids einzelne Bausteine herausgeschleudert werden. Da der Nuklidkern aus Protonen und Neutronen besteht (S. 65, 69) und durch wechselseitige Umwandlung der letzteren auch Negatronen und Positronen entstehen können (S. 95), wäre beim radioaktiven Elementzerfall prinzipiell eine Emission von Protonen und Neutronen (bzw. irgendwelcher Kombinationen beider Bausteine) sowie von negativen und positiven Elektronen möglich. Die Erfahrung zeigt aber in Übereinstimmung mit energetischen Betrachtungen (S. 2244), dass die »spontanen Kernreaktionen« hauptsächlich nur zwei dieser verschiedenen Wege wählen: Aus dem Atomkern wird entweder ein aus 2 Protonen und 2 Neutronen bestehender positiver Heliumkern He^{2+} (»α-Teilchen«, »Helion«) oder ein negatives Elektron e^- (»β^--Teilchen«, »Negatron«) herausgeschleudert. Im ersteren Falle einer »spontanen Kernspaltung« spricht man von einem »α-Zerfall« (»α-Radioaktivität«), im letzteren Falle einer »spontanen Kernumwandlung« von einem »β-Zerfall« (»β^--Radioaktivität«).

Die freiwillige Abspaltung anderer Kombinationen aus Protonen und Neutronen (z. B. ^{14}C-, ^{24}Ne- oder massenreichere Kerne) ist ebenfalls möglich, aber meist weit weniger wahrscheinlich. Man bezeichnet derartige – vielfach unter gleichzeitiger Emission von Neutronen ablaufende – Fragmentierungsprozesse als »spontane asymmetrische« sowie als »spontane superasymmetrische Spaltungen« (Näheres s. S. 2237).

Zum Unterschied von Elektronen (β^--Zerfall) und Neutronen werden Positronen (»β^+-Zerfall«) und Protonen (»p-Zerfall«) als weitere mögliche Elementarteilchen im Zuge der natürlichen Elementumwandlung nicht abgegeben (Ausnahme: $^{40}_{19}$K geht unter β^+-Zerfall in $^{40}_{18}$Ar über). Wohl aber treten derartige Kerntrümmer bei der durch hohe Energiezufuhr erzwungenen künstlichen Elementumwandlung (S. 2253) und der hierbei beobachtbaren Begleiterscheinung des »künstlichen« radioaktiven Zerfalls (S. 2268) auf. Auch lässt sich die Spaltung von Kernen durch Beschuss mit Neutronen künstlich herbeiführen (S. 2272).

Einen besonderen Typus einer spontanen Kernumwandlung stellt der »K-Einfang« dar. Er besteht nicht im Herausschleudern, sondern umgekehrt im Einfangen eines Teilchens, nämlich eines Elektrons (»Elektroneneinfang«) aus einer inneren Elektronenschale (meist K-Schale) im Kern des betreffenden Nuklids. Der K-Einfang ist bei den natürlichen Radionukliden ein äußerst selten anzutreffender Prozess (gefunden bei $^{40}_{19}$K, $^{50}_{23}$V, $^{123}_{52}$Te, $^{138}_{57}$La, $^{180}_{114}$Ta) und soll im Zusammenhang mit den induzierten Kernreaktionen näher besprochen werden (vgl. S. 2268).

Nachfolgend sei zunächst auf den α- sowie β-Zerfall, dann auf die spontane und superasymmetrische Spaltung eingegangen.

1.1.1 Der α- sowie β-Zerfall

Verschiebungssatz

Bei der Emission eines Heliumkerns $^4_2He^{2+}$ (»α-Zerfall«) nimmt naturgemäß die positive Ladung des ursprünglichen Atomkerns um zwei, seine Masse um vier Einheiten ab. Es entsteht dabei also

der Kern eines Elements, das im Periodensystem 2 Stellen vor dem Ausgangselement steht und das gegenüber letzterem eine um 4 Einheiten verringerte Massenzahl besitzt, z. B.:

$$^{226}_{88}\mathrm{Ra} \xrightarrow{\alpha\text{-Zerfall}} {}^{222}_{86}\mathrm{Rn}^{2-} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}^{2+} + \text{Energie. (vgl. S. 2244)} \qquad (34.1)$$

Die Aussendung eines Elektrons e^- (»β-Zerfall«; Übergang eines Kern-Neutrons in ein Kern-Proton; vgl. S. 93) führt zur Vermehrung der positiven Ladung des ursprünglichen Atoms um eine Einheit, sodass das neu entstehende Element im Periodensystem 1 Stelle nach dem Ausgangselement steht und die gleiche Massenzahl wie dieses hat (Bildung eines Isobaren des Ausgangselements, vgl. S. 94). Da das Elektron eine verschwindend geringe Masse besitzt und zudem vom zurückbleibenden, positiv geladenen Elemention in der Außenhülle wieder aufgenommen wird (s. unten), ändert sich bei dieser Art der radioaktiven Umwandlung die Masse praktisch nicht, z. B.:

$$^{227}_{89}\mathrm{Ac} \xrightarrow{\beta^-\text{-Zerfall}} {}^{227}_{90}\mathrm{Th}^{+} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^{-} + \text{Energie. (vgl. S. 2244)} \qquad (34.2)$$

Die Aussendung eines Positrons (»β^+-Zerfall«); Übergang eines Kernprotons in ein Kernneutron, vgl. S. 95) führt ähnlich wie der – 1927 von L. W. Alvarez entdeckte – Einfang eines Elektrons (»K-Einfang«, da meist ein Elektron der K-Schale aufgenommen wird, sonst »L-Einfang«; Übergang eines Kernprotons in ein Kernneutron, vgl. S. 95) zur Erniedrigung der positiven Ladung des ursprünglichen Atomkerns um eine Einheit, sodass das neuentstehende Tochterelement im Periodensystem 1 Stelle vor dem Ausgangselement steht und – wie beim β^--Zerfall – die gleiche Massenzahl wie das Mutter-Element hat (Bildung eines Isobaren, vgl. S. 94), z. B.:

$$^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\beta^+\text{-Zerfall}} {}^{40}_{19}\mathrm{Ar}^{-} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^{+} + \text{Energie}; \quad {}^{40}_{19}\mathrm{K} \xrightarrow{\text{K-Einfang}} {}^{40}_{18}\mathrm{Ar} + \text{Energie}. \qquad (34.3)$$

Bei der Formulierung der kernchemischen Gleichungen wie (34.1), (34.2) oder (34.3) kann auf die Kennzeichnung der Ladungen verzichtet werden, da sich die gebildeten positiven und negativen Ionen schon bald nach ihrer Entstehung durch Aufnahme bzw. Abgabe von Außenelektronen wieder neutralisieren.

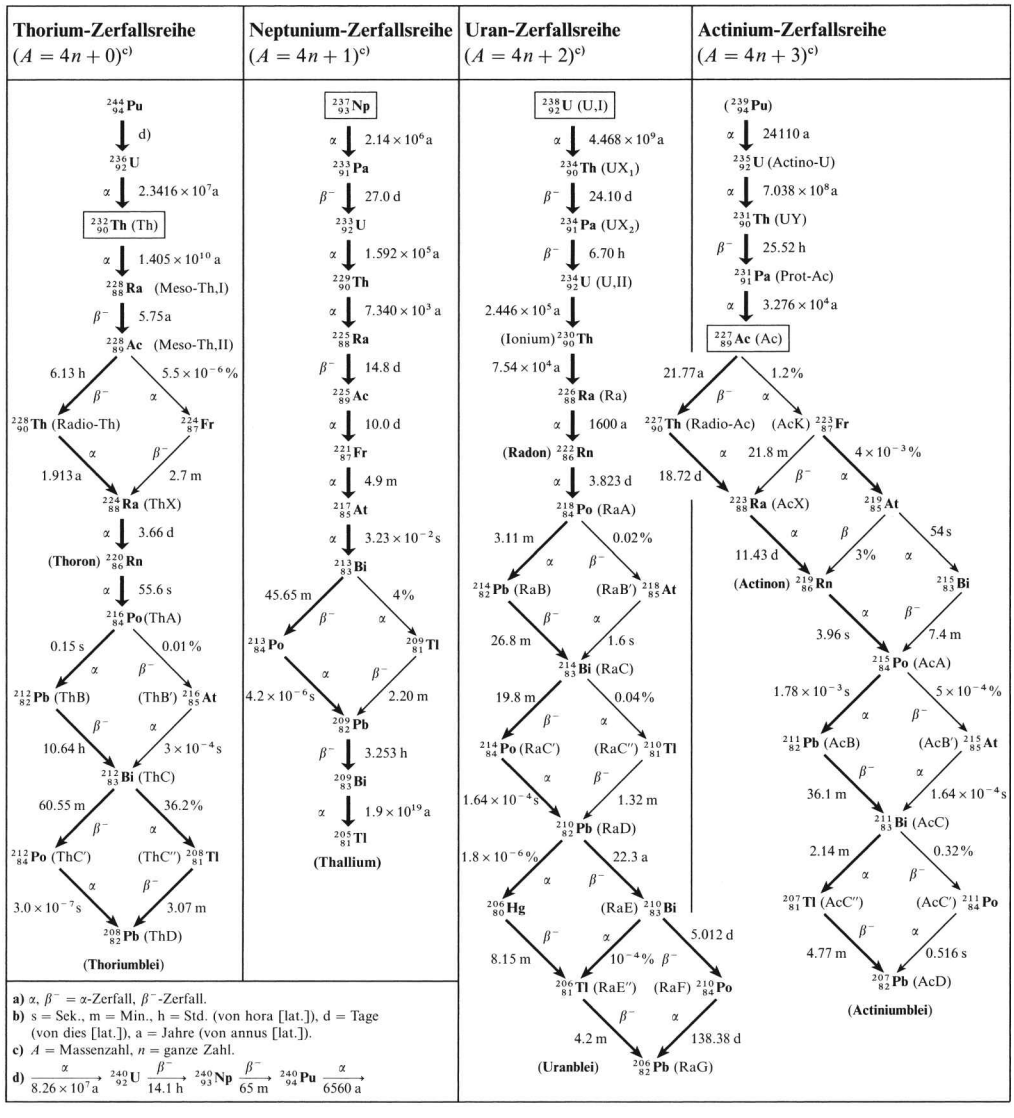
Die vorstehenden Grundgesetze der radioaktiven Umwandlung, gemäß denen je nach der Art der aus dem Atomkern emittierten Teilchen eine gesetzmäßige »Verschiebung« der Elemente innerhalb des Periodensystems erfolgt, bilden den Inhalt des im Jahre 1913 von K. Fajans, A. S. Russell und F. Soddy aufgestellten »radioaktiven Verschiebungssatzes«.

Zerfallsreihen

Das bei der radioaktiven Umwandlung neu entstehende Element ist meist seinerseits wieder radioaktiv, sodass der Zerfall weitergeht und zu einer ganzen »Zerfallsreihe« Veranlassung gibt. Man fand in der Natur zunächst drei derartige Zerfallsreihen. Sie verlaufen über das Thoriumisotop $^{232}_{90}\mathrm{Th}$ (Halbwertszeit $1.405 \cdot 10^{10}$ Jahre; »Thorium-Zerfallsreihe«), das Uranisotop $^{238}_{92}\mathrm{U}$ (Halbwertszeit $4.468 \cdot 10^{9}$ Jahre; »Uran-Zerfallsreihe«) und das Actiniumisotop $^{227}_{89}\mathrm{Ac}$ (Halbwertszeit 21.77 Jahre; »Actinium-Zerfallsreihe«) (vgl. Tab. 34.1). Die Massenzahlen der Einzelglieder dieser drei Zerfallsreihen entsprechen den Werten $4n+0$ (Thorium-Zerfallsreihe), $4n+2$ (Uran-Zerfallsreihe) und $4n+3$ (Actinium-Zerfallsreihe), wobei n jeweils eine ganze Zahl darstellt. Die fehlende Zerfallsreihe mit den Massenzahlen $4n+1$ wurde später als »künstliche« radioaktive Zerfallsreihe (»Neptunium-Zerfallsreihe«, Tab. 34.1) aufgefunden. Da das Neptuniumisotop $^{237}_{93}\mathrm{Np}$ (Halbwertszeit $2.14 \cdot 10^{6}$ Jahre), wie später entdeckt wurde, auch in der Natur – allerdings nur in sehr geringen Mengen (vgl. S. 2313) – vorkommt, ist die Neptunium-Zerfallsreihe auch zu den natürlichen Zerfallsreihen zu zählen. (Bezüglich der Zerfallsreihe künstlich synthetisierter Actinoide vgl. S. 2331).

Als Anfangsglieder der Thorium- und Actinium-Zerfallsreihe fungieren die Plutoniumisotope $^{244}_{94}\mathrm{Pu}$ (Halbwertszeit $8.26 \cdot 10^{7}$ Jahre) bzw. $^{239}_{94}\mathrm{Pu}$ (Halbwertszeit $2.411 \cdot 10^{4}$ Jahre), die auf

Abb. 34.1 Thorium-, Neptunium-, Uran- und Actiniumzerfallsreihe: Zerfallsschritte[a)], Halbwertszeiten[b)], alte Namen der Nuklide in Klammern (Th = Thorium, U = Uran, Ac = Actinium)



der Erde die Nuklide mit der höchsten Ordnungszahl darstellen, welche – allerdings nur in verschwindender Menge (vgl. S. 2313) – natürlich vorkommen. Sie gehen in mehreren Schritten unter α- sowie β^--Zerfall auf dem Wege über längerlebige Uranisotope $^{236}_{92}$U (Halbwertszeit $2.342 \cdot 10^7$ Jahre) und $^{235}_{92}$U (Halbwertszeit $7.038 \cdot 10^8$ Jahre) in $^{232}_{90}$Th und $^{227}_{89}$Ac über (Tab. 34.1). Die Neptunium- und Uran-Zerfallsreihe, die u. a. die längerlebigen Uranisotope $^{233}_{92}$U (Halbwertszeit $1.592 \cdot 10^5$ Jahre) und $^{234}_{92}$U (Halbwertszeit $2.446 \cdot 10^5$ Jahre) enthalten, beginnen mit den in Tab. 34.1 wiedergegebenen Nukliden $^{237}_{93}$Np bzw. $^{238}_{92}$U; denn die Vorstufen beider Nuklide, Americium $^{241}_{95}$Am (Halbwertszeit 432.6 a) und Plutonium $^{242}_{94}$Pu (Halbwertszeit $3.763 \cdot 10^5$ Jahre) kommen im Unterschied zu $^{244}_{94}$Pu und $^{239}_{94}$Pu nicht mehr natürlich vor (s. unten).

Besonders bemerkenswert als Zwischenglieder der Zerfallsreihen sind neben den erwähnten langlebigen Isotopen des auf der Erde noch in großen Mengen vorkommenden Urans die drei

gasförmigen Zerfallsprodukte (»Emanationen«, lat. = emanatio = Ausfluss), »Actinon«, »Thoron« und »Radon«, welche die Kernladungszahl 86 besitzen und Isotope des Edelgases Radon sind ($^{219}_{86}$Rn, $^{220}_{86}$Rn, $^{222}_{86}$Rn). Sie sind die Ursache dafür, dass jeder in die Nähe eines »emanierenden« radioaktiven Stoffs gebrachte Körper selber radioaktiv wird (»induzierte Radioaktivität«), indem sich die aus dem Stoff entweichende Emanation überallhin verbreitet und sich auf allen Körpern der Umgebung unter Abgabe von α-Teilchen als festes Polonium niederschlägt, das seinerseits wieder radioaktiv zerfällt.

Als Endglieder des radioaktiven Zerfalls entsteht bei der U-, Ac- und Th-Zerfallsreihe inaktives Blei, bei der Np-Zerfallsreihe inaktives Thallium (Tab. 34.1). Das $_{82}$Blei muss entsprechend dem Verschiebungssatz die relative Atommasse 206 (»Uranblei«), 207 (»Actiniumblei«) bzw. 208 (»Thoriumblei«) besitzen, während die rel. Atommasse des gewöhnlichen Bleis 207.2 beträgt. In der Tat ergeben die Atommassenbestimmungen für das in reinen (thoriumfreien) Uranerzen enthaltene Blei den Wert 206 und für das in reinen Thoriumerzen gefundene Blei den Wert 208. Dem $_{81}$Thallium muss als Folge des Verschiebungssatzes die relative Atommasse 205 zukommen.

Natürliche Radionuklide

Überblick. Wie aus Tab. 34.1 hervorgeht, gibt es unter den natürlich vorkommenden Elementen mit den Kernladungszahlen 82–94 (Blei bis Plutonium) – abgesehen von dem extrem langlebigen $^{209}_{83}$Bi – nur 4 Nuklide, die genügend lange Halbwertszeiten besitzen, um das Alter der Erde ($4.6 \cdot 10^9$ Jahre) zu überdauern: $^{232}_{90}$Th, $^{235}_{92}$U, $^{238}_{92}$U und $^{244}_{94}$Pu. Diese drei langlebigen Isotope sind dafür verantwortlich, dass auf der Erde die Reihe der natürlich vorkommenden Elemente nicht schon beim Bismut abbricht. Dass die Elemente zwischen $_{83}$Bi und $_{90}$Th sowie das Protactinium $_{91}$Pa trotz ihrer relativ kleinen Halbwertszeiten auf der Erde noch existieren, ist dem Umstand zuzuschreiben, dass sie aus ihren Muttersubstanzen ständig nachgebildet werden und sich mit diesen in einem »radioaktiven Gleichgewicht« (»Säkulargleichgewicht«; S. 2249) befinden. Der langen Halbwertszeit des spaltbaren Urans $^{235}_{92}$U (0.7 Milliarden Jahre) verdanken wir es, dass noch ein geringer Teil der ursprünglich gegebenen $^{235}_{92}$U-Menge vorhanden ist und uns in Zukunft mit Kernenergie und mit spaltbarem Plutonium $^{239}_{94}$Pu versorgen kann (S. 2316).

Außer den natürlichen Radionukliden der vier Zerfallsreihen (Tab. 34.1) im besprochenen Ordnungszahlenbereich 82–94 kennt man auch solche mit Kernladungszahlen < 82. So stellen gemäß Tab. 34.1 Bleinuklide (Ordnungszahl 82) nicht die Zerfallsglieder mit der kleinsten Ordnungszahl dar, sondern Thallium (Ordnungszahl 81) in der Th-, Np- und Ac-Zerfallsreihe und Quecksilber (Ordnungszahl 80) in der U-Zerfallsreihe. Unter den zudem aufgefundenen »leichteren« Radionukliden weisen die folgenden nur schwächere natürliche Radioaktivität auf und sind demzufolge langlebiger (in Klammern jeweils Zerfallsart und Halbwertszeit $\tau_{1/2}$):

$^{40}_{19}$K	($\beta^{\pm}$, K;	$1.28 \cdot 10^9$	a)	$^{123}_{52}$Te	(K;	$1.24 \cdot 10^{13}$	a)	$^{147}_{62}$Sm	(α;	$1.06 \cdot 10^{11}$	a)	$^{180}_{73}$Ta	(β^-;K;	$> 10^{13}$	a)
$^{87}_{37}$Rb	(β^-;	$4.8 \cdot 10^{10}$	a)	$^{128}_{52}$Te	(β^-;	$1.5 \cdot 10^{24}$	a)	$^{148}_{62}$Sm	(α;	$7 \cdot 10^{15}$	a)	$^{187}_{75}$Re	(β^-;	$5 \cdot 10^{10}$	a)
$^{113}_{48}$Cd	(β^-,	$9 \cdot 10^{15}$	a)	$^{130}_{52}$Te	(β^-;	$1.0 \cdot 10^{21}$	a)	$^{152}_{64}$Gd	(α;	$1.1 \cdot 10^{14}$	a)	$^{186}_{76}$Os	(α;	$2 \cdot 10^{15}$	a)
$^{115}_{49}$In	(β^-;	$4 \cdot 10^{14}$	a)	$^{138}_{57}$La	(β^-, K;	$1.35 \cdot 10^{11}$	a)	$^{176}_{71}$Lu	(β^-;	$3.6 \cdot 10^{10}$	a)	$^{190}_{78}$Pt	(α;	$6.1 \cdot 10^{11}$	a)
				$^{144}_{60}$Nd	(α; | $2.1 \cdot 10^{15}$ | a)	$^{174}_{72}$Hf	(α; | $2.0 \cdot 10^{15}$ | a)	$^{204}_{82}$Pb	(α; | $> 1.4 \cdot 10^{17}$ | a)

Die Bildung von schwerem Argon $^{40}_{18}$Ar aus dem schweren Kaliumisotop $^{40}_{19}$K durch β^+-Strahlung oder K-Einfang (S. 2234) im Laufe geologischer Zeitepochen ist möglicherweise dafür verantwortlich, dass Argon im Sinne der auf S. 116 erwähnten »Inversion« isotopen-gemittelt schwerer als das im Periodensystem folgende Kalium ist.

Während früher die Reihe der natürlich vorkommenden Elemente mit den Radionukliden der Ordnungszahl 94 endete (s. oben), finden sich heute in der Natur als Folge der künstlichen Erzeugung von Transuranen in Kernreaktoren und bei Atombombenexplosionen (S. 2278) auch solche mit Kernladungszahlen > 94 wie $^{241/243}_{95}$Am ($\tau_{1/2} = 432.6/7370$ Jahre) oder $^{245/246/247/248}_{96}$Cm ($\tau_{1/2} = 8500/4730/1.56 \cdot 10^7/3.397 \cdot 10^5$ Jahre).

Anwendungen. Die Radionuklide ermöglichen in besonders einfacher Weise eine Markierung (»radioaktive Markierung«) bestimmter nicht radioaktiver Elemente, da sich die von ihnen ausgehende Strahlung auch von Nuklidspuren stets mit großer Empfindlichkeit (vgl. S. 2260) nachweisen lässt. Sie gestatten damit, den Weg und das Schicksal der betreffenden Elemente im Verlaufe chemischer, biochemischer und medizinischer Reaktionen zu verfolgen und sind in dieser Hinsicht den zu gleichen Zwecken genutzten, aber weniger leicht analytisch nachweisbaren nichtradioaktiven Nukliden (vgl. »Isotopenmarkierung«, S. 71) überlegen. Da für die Organismen die wichtigen Elemente hauptsächlich am Anfang des Periodensystems stehen (C, H, O, N, S, P) und ihre natürlich vorkommenden Nuklide daher nicht radioaktiv sind, muss man hier künstlich-radioaktive Nuklide als Reaktions-Indikatoren verwenden (S. 2268). Beispiele einiger anorganisch-chemischer, durch radioaktive Markierung gelöster Probleme sind etwa (i) Nachweis von Bleiwasserstoff : leitet man das durch Protolyse von Mg_2Pb – radiomarkiert mit $^{212}_{82}Pb$ – entwickelte Gas ($Mg_2Pb + 4\,H^+ \longrightarrow$ viel $Pb + 2\,H_2 + 2\,Mg^{2+}$/wenig $PbH_4 + 2\,Mg^{2+}$) durch ein erhitztes Glasrohr, so lässt sich nach F. A. Paneth (1920) der infolge Zersetzung von PbH_4 entstehende – unsichtbare – Bleispiegel wegen seiner Radioaktivität eindeutig nachweisen. – (ii) Bestimmung der Löslichkeit von Bleichromat: Fällt man gemäß $Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons PbCrO_4$ in Wasser gelöstes Chromat mit einem Pb^{2+}-Salz – radioaktiviert mit $^{212}_{82}Pb$ – aus, so kann man durch Vergleich der Radioaktivität des Verdampfungrückstandes der filtrierten Lösung mit der Radioaktivität des ursprünglichen Gemischs die Menge des gelösten $PbCrO_4$ errechnen. – (iii) Bestimmung von Oberflächen und Oberflächenänderungen: Mischt man einer Substanz durch Mischkristallbildung einen Emanations-abgebenden radioaktiven Stoff bei, so kann man aus der Menge des von der Oberfläche aus abgegebenen Gases Rückschlüsse auf die Oberfläche der untersuchten Substanz ziehen (Hahn »Emaniermethode«). Ebenso lässt sich etwa die Wirksamkeit eines Schmieröls dadurch testen, dass man die Menge des Abriebs eines ölgeschmierten Motors, dessen Metallteile ein Radionuklid enthalten, durch Messung der Aktivität des Öls nach bestimmter Betriebsdauer ermittelt.

1.1.2 Asymmetrische und superasymmetrische Kernspaltung

Wie oben bereits angedeutet wurde, können Radionuklide außer He^{2+} -Kernen vielfach zusätzlich (mit geringer Wahrscheinlichkeit) andere Kerne im Zuge von Spontan- und Cluster-Spaltungen ausschleudern. Die spontane Kernspaltung (spontaneous fission; sf-Zerfall; »asymmetrische Kernspaltung« wird nur bei schweren Elementen – nämlich fast allen Nukliden mit Massenzahlen ab 230, jedoch keinem Nuklid mit Massenzahlen unter 230 – beobachtet. Er gewinnt mit wachsender Ordnungszahl des Nuklids, falls dessen Verhältnis von Neutronen zu Protonen hoch ist, an Bedeutung. Die Spaltung führt meist unter Neutronen-Strahlung bei Erhalt der Summe der Kernladungen und Nukleonen zu Paaren massenähnlicher Bruchstücke, ferner zusätzlich zu Neutronen, z. B.:

$$^{252}_{98}Cf \longrightarrow {}^{142}_{56}Ba + {}^{106}_{42}Mo + 4\,{}^{1}_{0}n$$

Man beobachtet die Spontan-Spaltung – in der Regel als langsamen Prozess – neben dem α- oder gelegentlich β^--Zerfall oder – bei den Transplutoniumelementen – auch ausschließlich. Nuklide mit gerader Protonen- und/oder Neutronenzahl unterliegen diesem Zerfall bevorzugt. Einige diesbezügliche Zerfallshalbwertzeiten seien nachfolgend wiedergegeben (für weitere Zerfälle vgl. Tab. 36.2):

$^{230}_{90}$Th	$7.54 \cdot 10^4$ a	$^{237}_{93}$Np	$> 10^{18}$ a	$^{243}_{95}$Am	$3.3 \cdot 10^{13}$ a	$^{249}_{98}$Cf	$6.5 \cdot 10^{10}$ a	$^{246}_{100}$Fm	$2.0 \cdot 10^1$ s
$^{232}_{90}$Th	$> 10^{21}$ a	$^{236}_{94}$Pu	$3.5 \cdot 10^9$ a	$^{242}_{96}$Cm	$6.5 \cdot 10^6$ a	$^{250}_{98}$Cf	$1.7 \cdot 10^4$ a	$^{248}_{100}$Fm	10^1 h
$^{232}_{92}$U	$8 \cdot 10^{13}$ a	$^{238}_{94}$Pu	$5 \cdot 10^{10}$ a	$^{244}_{96}$Cm	$1.3 \cdot 10^7$ a	$^{251}_{98}$Cf	10^8 a	$^{254}_{100}$Fm	$2.46 \cdot 10^2$ d
$^{233}_{92}$U	$1.2 \cdot 10^{17}$ a	$^{239}_{94}$Pu	$5.5 \cdot 10^{15}$ a	$^{246}_{96}$Cm	$1.8 \cdot 10^7$ a	$^{252}_{98}$Cf	$8.5 \cdot 10^1$ a	$^{255}_{100}$Fm	$9.6 \cdot 10^3$ a
$^{234}_{92}$U	$1.6 \cdot 10^{16}$ a	$^{240}_{94}$Pu	$1.4 \cdot 10^{11}$ a	$^{248}_{96}$Cm	$4.2 \cdot 10^6$ a	$^{254}_{98}$Cf	$6.1 \cdot 10^1$ d	$^{256}_{100}$Fm	6.63 h
$^{235}_{92}$U	$3.5 \cdot 10^{17}$ a	$^{242}_{94}$Pu	$7 \cdot 10^{10}$ a	$^{249}_{97}$Bk	$1.7 \cdot 10^9$ a	$^{253}_{99}$Es	$6.4 \cdot 10^5$ a	$^{252}_{102}$No	8.5 s
$^{236}_{92}$U	$2 \cdot 10^{16}$ a	$^{244}_{94}$Pu	$6.6 \cdot 10^{10}$ a	$^{246}_{98}$Cf	$2.0 \cdot 10^3$ a	$^{254}_{99}$Es	$2.5 \cdot 10^7$ a	$^{256}_{102}$No	$1.1 \cdot 10^3$ s
$^{238}_{92}$U	$9 \cdot 10^{15}$ a	$^{241}_{95}$Am	$2.3 \cdot 10^{14}$ a	$^{248}_{98}$Cf	$3.2 \cdot 10^4$ a	$^{255}_{99}$Es	$2.44 \cdot 10^3$ a		

Der Cluster-Spaltung (»superasymmetrische Kernspaltung«) können mittelschwere bis schwere Teilchen mit mehr als 40 Kernprotonen unterliegen. Die Spaltung führt unter Erhalt der Summe der Kernladungen und Nukleonen ausschließlich zu Paaren massenähnlicher Bruchstücke und gegebenenfalls zu Neutronen. Stark bevorzugt ist in jedem Falle die Emission von Heliumkernen, während die Emission von protonen- und neutronenreichen Kernen (Cluster-Spaltung im engeren Sinne) mit weit geringerer Wahrscheinlichkeit eintritt (bevorzugte Cluster-Kerne sind etwa $^{14}_{6}$C, $^{24}_{10}$Ne, $^{25}_{10}$Ne, $^{28}_{12}$Mg). Wegen der Schwierigkeit des experimentellen Nachweises der extrem schwachen Cluster-Emissionen (Halbwertszeiten 10^{11}–10^{26} Jahre) neben der starken α-Emission ist die Zahl bisher ermittelter Cluster-Zerfälle noch klein. U. a. wurden folgende Cluster-Spaltungen beobachtet (in Klammern relative Häufigkeit, bezogen auf die Häufigkeit 1 des entsprechenden α-Zerfalls des Nuklids):

$$^{222}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}\ (10^{-11}), \qquad ^{223}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{209}_{82}\mathrm{Pb}\ (10^{-10}), \qquad ^{226}_{88}\mathrm{Ra} \longrightarrow {}^{14}_{6}\mathrm{C} + {}^{212}_{82}\mathrm{Pb}\ (10^{-11}),$$

$$^{230}_{90}\mathrm{Th} \longrightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{206}_{80}\mathrm{Hg}\ (10^{-12}), \qquad ^{231}_{91}\mathrm{Pa} \longrightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{207}_{81}\mathrm{Tl}\ (10^{-12}), \qquad ^{232}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{208}_{82}\mathrm{Pb}\ (10^{-12}),$$

$$^{234}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{80\,\%} {}^{24}_{10}\mathrm{Ne} + {}^{210}_{82}\mathrm{Pb}, \qquad \xrightarrow{20\,\%} {}^{28}_{12}\mathrm{Mg} + {}^{206}_{80}\mathrm{Hg}, \qquad ^{252}_{102}\mathrm{No} \longrightarrow {}^{38}_{16}\mathrm{S} + {}^{214}_{86}\mathrm{Rn}$$

Der Nuklidkern $^{234}_{92}$U ist der erste Kern, der nachweislich unter Emissionen dreier verschiedener Fragmente – nämlich Helium, Neon und Magnesium – zerfallen kann.

1.2 Energie des radioaktiven Zerfalls

1.2.1 Energieinhalt und -art der radioaktiven Strahlung

Der im vorausgegangenen Unterkapitel behandelte natürliche radioaktive Zerfall der Atomkerne erfolgt freiwillig unter Abgabe großer Energiemengen, denen im Sinne des Einstein'schen Gesetzes $E = m \cdot c^2$ (S. 18) ein Massenverlust beim Übergang der Zerfallsausgangs- in die Zerfallsendprodukte entspricht (Näheres S. 2244). Die betreffende Energie wird in Form kinetischer Energie der ausgeschleuderten »Korpuskular-Strahlen« und Schwingungsenergie der zugleich ausgesandten »elektromagnetischen Strahlen« freigesetzt. Beide Strahlenarten fasst man in etwas unglücklicher Weise unter dem »pleonastischen« Begriff »radioaktive Strahlung« zusammen (radius (lat.) = Strahl). Hierbei muss man zudem beachten, dass eine strenge Unterscheidung zwischen Korpuskular- und elektromagnetischer Strahlung nach heutiger Auffassung gar nicht möglich ist, da auch eine scheinbar so typische Korpuskularstrahlung wie die der α-Teilchen – welche aufgefangen das Gas Helium ergibt – in anderer Beziehung als interferenzfähige Wellenstrahlung aufgefasst werden kann (vgl. S. 108 und Lehrbücher der physikalischen Chemie).

Energieverhältnisse des α-Zerfalls

Den von radioaktiven Substanzen emittierten »α-Teilchen« kommen Energien von durchschnittlich 6 Millionen eV zu (Grenze: 4–9 MeV; zum Vergleich: die Reaktion $H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \longrightarrow H_2O$ liefert weniger als 3 eV je Molekül H_2O). Diese Energien verleihen ihnen – gemäß der Beziehung $e \cdot U = m \cdot v^2/2$ (vgl. Massenspektrometrie, S. 67) – eine Anfangsgeschwindigkeit

von rund 6 % der Lichtgeschwindigkeit. Allerdings besitzen die bei einem bestimmten Zerfallsvorgang von Atomkernen ausgesandten »α-Strahlen« nicht alle die gleiche Energie. Z. B. sendet das Radium $^{226}_{88}$Ra beim Übergang in Radon $^{222}_{86}$Rn (vgl. Gl. (34.1)) zwei Gruppen von α-Strahlen aus, deren Energie 4.78 und 4.59 MeV beträgt. Die Energiedifferenz von 0.19 MeV entspricht nun genau der Energie von 0.187 MeV, welche die den α-Zerfall des Radiums begleitenden »γ-Strahlen« aufweisen. Man muss also annehmen, dass der zwischen Ra und Rn bestehende Energieunterschied entweder in Form eines energiereichen α-Teilchens oder verteilt in Form eines energieärmeren α-Teilchens und eines γ-Strahls ausgesandt werden kann. Dies bedeutet aber, dass auch der Kern wie die Atomhülle in verschiedenen Energiezuständen (»Kernisomere«; z. B. Grundzustand Rn, Angeregter Zustand Rn*) auftreten kann (Ra $\longrightarrow$ Rn + α + 4.78 MeV; Ra $\longrightarrow$ Rn* + α + 4.59 MeV), bei deren Übergang in den unangeregten Normalzustand (Rn* $\longrightarrow$ Rn + 0.19 MeV) die γ-Strahlung frei wird. Das Bismutnuklid $^{212}_{83}$Bi ergibt bei seinem α-Zerfall zu $^{208}_{81}$Tl sogar 5 Arten von α-Strahlen (6.084/6.044/5.762/5.620/5.601 MeV), indem das entstehende Thallium entweder im Grundzustand oder in einem seiner vier angeregten Zustände auftritt, die ihrerseits unter Abgabe von γ-Energie in den Grundzustand übergehen (erfolgt der Übergang in den Grundzustand vergleichsweise langsam, so klassifiziert man die angeregten Kerne als »metastabile Nuklide«). Die Energie der γ-Strahlen von rund 1 Million eV (Majoritätsbereich 0.1–2 MeV), die als elektromagnetische Strahlen Lichtgeschwindigkeit besitzen, entspricht gemäß der Beziehung $e \cdot U = h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$ eine durchschnittliche Wellenlänge von 10^{-10} cm = 1 pm) (vgl. S. 108).

Anstelle der γ-Quanten treten in manchen Fällen auch »Konversionselektronen« e^- auf, indem der Atomkern seine Anregungsenergie durch direkte Wechselwirkung auf ein Elektron der Atomhülle (meist K-Schale) überträgt, welches dann herausgeschleudert wird (»e^--Zerfall«; gefunden u. a. bei $^{176}_{71}$Lu, $^{219}_{86}$Rn, $^{228}_{88}$Ra, $^{227}_{89}$Ac, $^{232}_{90}$Th, $^{234}_{91}$Pa, $^{228}_{92}$U, $^{237}_{93}$Np, $^{244}_{94}$Pu). Der e^--Zerfall kann hierbei an der bei der Auffüllung durch ein äußeres Elektron der Atomhülle auftretenden Röntgen- (X-) Strahlung (S. 115) erkannt werden (die γ-Strahlung stellt eine Folge von Prozessen der Atomkerne, die X-Strahlung eine Folge von Prozessen der Atomhülle dar).

Energieverhältnisse des β-Zerfalls

Die Energie der »β^--Teilchen« beträgt im Durchschnitt 1 Million eV (Grenze 0.02–4; Majorität 0.5–2 Millionen eV), welche ihm eine Anfangsgeschwindigkeit von über 99 % der Lichtgeschwindigkeit verleiht[1]. Zum Unterschied von der α-Strahlung weist die »β-Strahlung« kontinuierliche Spektren auf. Man sollte daher erwarten, dass sich die dadurch nahegelegten Energiestufen der Atomkerne durch die Aussendung eines ebenfalls kontinuierlichen Spektrums der »γ-Strahlung« zu erkennen gäbe. Dies ist aber nicht der Fall, was dem Gesetz von der Erhaltung der Energie widerspricht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit ist man nach W. Pauli (1931; weiterentwickelt von E. Fermi 1934) gezwungen, anzunehmen, dass der Kern neben den negativ geladenen Elektronen (»Negatronen«) noch eine andere, ladungsfreie Teilchenart, die »Antineutrinos« $\bar{\nu}$ (exakt: Elektronen-Antineutrinos $\bar{\nu}_e$; von E. Fermi, dem Namensgeber, anfangs als Neutrino bezeichnet) ausstrahlt, deren kinetische Energie die Energie der β^--Strahlen zum jeweils beobachteten Höchstwert E_{max} ergänzt. Letzterer hängt wie im Falle der α-Strahlen davon ab, ob der entstehende Tochterkern im Grund- oder angeregten Zuständen auftritt: so sendet $^{198}_{79}$Au beim β^--Zerfall zu $^{198}_{80}$Hg β-Strahlen von 1.37, 0.96 sowie 0.29 MeV aus, die Differenzen von 1.08

[1] Bei der Berechnung der Geschwindigkeit der Elektronen aus ihrer Energie gemäß $e \cdot U = m \cdot v^2/2$ muss man für m statt der gewöhnlichen »ruhenden Masse« (»Ruhemasse«) die – infolge der außerordentlich hohen Geschwindigkeit v wesentlich größere – »bewegte Masse« $m' = m/\sqrt{1 - v^2/c^2}$ (c = Lichtgeschwindigkeit) und für die Zahl 2 den Ausdruck $1 + \sqrt{1 - v^2/c^2}$ einsetzen (für den Grenzfall $v = 0$ ist damit $e \cdot U = m \cdot v^2/2$). Der Massenzuwachs $\Delta m = m' - m$ steigt mit zunehmender Geschwindigkeit v rasch an und beträgt beispielsweise bei Elektronen von 0.1 MeV ($v = 0.548\,c$) 20 %, von 0.5 MeV (0.863 c) 98 %, von 1 MeV (0.94 c) 196 % und von 5 MeV (0.996 c) 1080 %.

(Hg** $\longrightarrow$ Hg), 0.67 (Hg** $\longrightarrow$ Hg*) sowie 0.41 MeV (Hg* $\longrightarrow$ Hg) als γ-Strahlung. Andererseits wird z. B. beim β^--Zerfall von ^{14}C zu ^{14}N als Energieäquivalent des dabei auftretenden Massenverlusts von $14.003\,242(C) - 14.003\,074(N) = 0.000\,168\,g\,mol^{-1}$ gemäß dem Einstein'schen Gesetz $E = m \cdot c^2$ (S. 18) ein Energiebetrag von $0.000\,168 \cdot 931 = 0.155$ MeV/Atom frei, der sich als kinetische Energie auf das β^--Teilchen e^- und das – fast masselose – Antineutrino $\bar{\nu}_e$ verteilt. In analoger Weise nimmt man bei der Emission von positiv geladenen Elektronen (»Positronen«), d. h. beim β^+-Zerfall, die gleichzeitige Aussendung von Neutrinos ν (exakt: Elektronen-Neutrinos ν_e; früher Antineutrinos) an.

Ein direkter experimenteller Nachweis des Elektronen-Antineutrinos gelang erst 1956 (Umsetzung mit Protonen des Wassers in einem großen Tank gemäß $\bar{\nu}_e + p^+ \longrightarrow e^+ + n$ zu Positronen und Neutronen). Der analoge Nachweis des Neutrinos (Reaktion mit Neutronen nach $\nu_e + n \longrightarrow p^+ + e^-$ zu Protonen und Negatronen) erfolgte drei Jahre später (1959). Durch Wechselwirkung mit Chlor und Gallium wurden des weiteren in neuerer Zeit Neutrinos und Antineutrinos »sichtbar« gemacht ($\nu_e + {}^{37}_{17}Cl \longrightarrow {}^{37}_{18}Ar + e^-$; $\nu_e + {}^{71}_{31}Ga \longrightarrow {}^{71}_{32}Ge + e^-$). Bezüglich Neutrinos und Antineutrinos vgl. auch das auf S. 95 sowie S. 2257 Besprochene.

1.2.2 Strahlungswechselwirkung mit Materie

Strahlungsenergieabgabe an Materie

Allgemeines. Ihrer hohen Energie entsprechend vermögen die α-, β- und γ-Strahlen Materie zu durchqueren, wobei sie durch Zusammenstöße mit den Materieteilchen stufenweise ihre kinetische Energie verlieren. Die Energieabgabe pro Wegstrecke (»linear energy transfer«, »LET«) verhält sich hierbei für α- und β^--Teilchen wie 3000 : 1.

Demgemäß sind die verhältnismäßig großen »α-Teilchen« am wenigsten durchdringend. Die α-Strahlen des Radiums werden z. B. bereits durch ein Aluminiumblatt von $^1/_{200}$ mm Dicke zur Hälfte zurückgehalten und durch eine Luftschicht von 3 cm Dicke absorbiert. Die »β^--Strahlen« des Radiumzerfalls werden erst durch eine hundertmal dickere Aluminiumschicht von $^1/_2$ mm und die noch durchdringenderen »γ-Strahlen« sogar erst durch eine Aluminiumplatte von 8 cm Dicke zur Hälfte absorbiert. Man kann demgemäß die radioaktiven Strahlen statt durch ihren Energieinhalt auch durch ihre Reichweite R in einem definierten Medium charakterisieren, das die Strahlung zur Hälfte zurückhält (»Halbwertsdicke«). Die Reichweite der α-Strahlen hat etwa in Luft (0 °C, 1 atm) gemäß der Beziehung $E = 2.12 \cdot R^{2/3}$ einen Wert von 2.5–9 cm (E = 4–9 MeV), in Aluminium einen Wert von 0.02–0.06 mm. Die der β^--Strahlen in Luft ist bei vergleichbarer Energie etwa 500-mal größer: 150–850 cm (0.5–2 MeV).

Die Endform, in der alle von den radioaktiven Strahlen mitgeführte Energie nach mannigfacher Umwandlung (s. unten) schließlich erscheint, ist die Wärme (1 g Ra entwickelt ca. 400 kJ h^{-1}). Daher besitzen radioaktive Substanzen (z. B. Radiumsalze) immer eine höhere Temperatur als ihre Umgebung.

Anwendungen. Entsprechend der außerordentlich hohen kinetischen Energie der α-, β-, und γ-Strahlen sind die beim radioaktiven Zerfall freiwerdenden Wärmemengen naturgemäß gewaltig (z. B. werden beim Übergang von 1 mol Ra in Pb 3400 Millionen kJ frei, was der Wärmemenge entspricht, die bei der vollständigen Verbrennung von rund 100 000 kg Kohle oder bei der Bildung von rund 250 000 kg Wasser aus Knallgas entwickelt wird.). Daraus ergeben sich wichtige geologische Folgerungen: Bekanntlich reicht die Erwärmung der Erde durch die Sonnenstrahlung nicht aus, um die Konstanz der Erdtemperatur zu erklären. Der radioaktive Zerfall (hauptsächlich von $^{40}_{19}K$, $^{232}_{90}Th$, $^{235,238}_{92}U$) stellt nun zusammen mit der aus der Ursprungszeit der Erde ererbten Wärmemenge eine Wärmequelle dar, welche den Überschuss der Wärmeausstrahlung der Erde gegenüber der Einstrahlung von der Sonne her zu kompensieren vermag. Eine Gesteinsschicht von 16 km Tiefe würde – falls ihr Gehalt an radioaktiven Substanzen im Durchschnitt der gleiche wie an der untersuchten Oberfläche ist – bereits genügen, um den Wärmeverlust

der Erde zu decken (im Erdmantel und erst recht im Erdkern ist der Gehalt um Größenordnungen kleiner). Ebenso lassen sich viele rätselhafte Tatsachen der Erdgeschichte (geologische Zyklen, Gebirgsbildungen, Verschiebungen von Kontinenten) sowie die Erscheinungen des Vulkanismus auf Grund der Annahme verstehen, dass auch die tieferen Schichten der Erdkruste radioaktive Substanzen enthalten, die infolge der gewaltigen Wärmeentwicklung während geologischer Zeiträume zum Schmelzen von Tiefenschichten und damit zu gewaltigen Bewegungen im Erdinnern Veranlassung geben.

Die Wärmeentwicklung radioaktiver Stoffe wird z. B. in der Raumfahrttechnik zur Herstellung von Energiequellen, die keiner Wartung bedürfen, ausgenutzt. So werden in den sogenannten SNAP-Generatoren durch die Wärmeerzeugung radioaktiver Nuklide wie ^{90}Sr, ^{147}Pm, ^{210}Po, ^{238}Pu, ^{242}Cm Thermoelemente erwärmt, deren Thermostrom zum Betrieb elektrischer oder elektronischer Geräte dient (SNAP = System for Nuclear Auxiliary Power).

Strahlungsenergieaufnahme von Materie

Allgemeines. Wenn radioaktive Strahlen beim Durchgang durch Materie mit Atomen zusammenstoßen, so treffen sie fast ausschließlich auf deren Elektronenhülle, während der im Vergleich zum Gesamtatom winzige Atomkern nur äußerst selten direkt getroffen wird. Im letzteren Falle kommt es – bei Einwirkung hochenergetischer Strahlung – zu einer Atomumwandlung, von der erst später (S. 2253) die Rede sein soll. Im ersteren Falle wird das Atom »angeregt« oder »ionisiert«. Ist hierbei das Atom Bestandteil eines Moleküls, so kann dieses als Folge des Zusammenstoßes zudem chemisch verändert werden. Studien derartiger strahlenbedingter Molekülreaktionen sind Gegenstand der »Strahlenchemie« bzw. »Strahlenbiologie« (vgl. einschlägige Lehrbücher).

Entlang der Bahnen radioaktiver Strahlen (auch als »ionisierende Strahlung« bezeichnet) entstehen in »Primärprozessen« Zigtausende von angeregten und ionisierten Teilchen, welche durch »Sekundärprozesse« wie Fragmentierungen, Rekombinationen, Lumineszenzen wieder verschwinden (die angeregten Teilchen bilden sich teilweise auch durch Ion-Elektron-Rekombination). Als Folge der Wechselwirkung elektromagnetischer γ-Strahlung (Entsprechendes gilt für harte Röntgenstrahlung) bilden sich einerseits Kationen- und Elektronenstrahlen (»Photoeffekt«; vollständige Übertragung der Photonenenergie) oder Kationen-, Elektronen- und Photonenstrahlen (»Comptoneffekt«; teilweise Übertragung der Photonenenergie), andererseits – im Falle hochenergetischer γ-Strahlung ($> 1.02\,MeV$) Elektronen- und Positronenstrahlen (»Paarbildung«; vollständige Umwandlung der Photonenenergie, vgl. S. 2362). α- und $\beta^{\pm}$-Strahlen führen zu angeregten und ionisierten Teilchen im Verhältnis von ca. 1.5:1, wobei e^+ nach Energieverlust schließlich mit e^- aus einer Atomhülle unter Bildung zweier γ-Quanten abreagiert (»Zerstrahlung«, vgl. S. 2362).

Anwendungen. Das blaue Leuchten von Radiumverbindungen an der Luft beruht z. B. auf der Anregung von »Stickstoffmolekülen« (vgl. S. 744) und deren Übergang in den Grundzustand: $N_2^* \longrightarrow N_2 + h \cdot \nu$. Bei sehr schwach radioaktiven Präparaten findet man solche »Lumineszenz«-Erscheinungen nur dann, wenn man Substanzen in ihre Nähe bringt, die sich besonders leicht anregen lassen. Ein solcher Stoff ist z. B. »Zinksulfid«. Zinksulfidpräparate, denen geringe Mengen radioaktiver Substanzen (z. B. $^{228}_{90}Th$; heute durch billigere Spaltprodukte aus Kernreaktoren ersetzt) beigemischt sind, zeigen daher ein beständiges, von äußeren Energiequellen unabhängiges Leuchten. Sie dienten früher als »radioaktive Leuchtfarben« zum Bestreichen der Zeiger und Ziffern von Uhren und dergleichen.

Auch die wissenschaftliche Forschung macht von der leichten Anregbarbeit des Zinksulfids Gebrauch für die Sichtbarmachung von α-Strahlen: jedes auf einen als Spinthariskop[2] bezeichneten Zinksulfid-Leuchtschirm auftreffende α-Teilchen ruft einen im Dunkeln sichtbaren Lichtblitz (»Szintillation«) hervor, sodass man hier die Möglichkeit hat, einzelne Atome zu »sehen«

[2] spinther (griech.) = Funke; skopein (griech.) = beobachten; scintilla (lat.) = Funke; dosis (griech.) = Gabe.

und zu »zählen« (»Szintillationszähler«). So kann man z. B. die »Reichweite von α-Strahlen« bestimmen, indem man die Entfernung misst, in welcher ein Zinksulfidschirm durch ein radioaktives Präparat eben noch zum Aufblitzen angeregt wird. In gleicher Weise lässt sich die »Dicke von Werkstücken« dadurch feststellen, dass man die Abschwächung (»Absorption«) der Strahlung beim Stoffdurchgang misst. Auch kann mithilfe des Spinthariskops recht genau die »Avogadrosche Konstante« (S. 45) ermittelt werden, indem man z. B. die von einer bestimmten Radiummenge in einer bestimmten Zeit ausgestrahlte Zahl von α-Teilchen ($4.53 \cdot 10^{18}$ Heliumatome je Jahr und g Radium) zählt und das von der gleichen Radiummenge in der gleichen Zeit entwickelte Heliumgasvolumen (167 mm^3 je Jahr und g Radium) erfasst.

Anwendungen. Zur experimentellen Messung der Aktivität von radioaktiven Präparaten (vgl. S. 2247) lässt man die Strahlen in eine »Ionisationskammer« (Abb. 34.2) eintreten und misst den durch die Ionisierung der Luft hervorgerufenen, zwischen zwei geladenen Elektroden übergehenden Ionisationsstrom. Meist ermittelt man dabei nur die durch die γ-Strahlen bewirkte Luftionisation, indem man die übrigen radioaktiven Strahlen ausfiltert; zur Kennzeichnung der Stärke gibt man u. a. die Anzahl mg »Radium« an, welche die gleiche γ-Strahlen-Intensität wie das untersuchte Präparat ergeben. Auf dem Prinzip der Ionisationskammer beruhen u. a. der »Geiger-Zähler« und eine Reihe moderner Zählgeräte zur Bestimmung von α-, β^-- und γ-Strahlen.

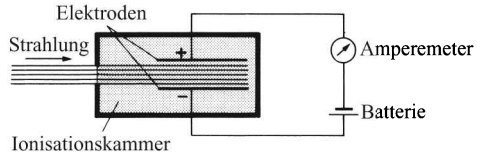


Abb. 34.2 Ionisationskammer.

Als Beispiel für eine durch radioaktive Strahlen hervorgerufene chemische Reaktion sei die Bildung von Ozon angeführt: in der Nähe jedes stark strahlenden Präparats ist der charakteristische Geruch von Ozon wahrnehmbar (S. 561). Träger des durch die Strahlung hervorgerufenen Anregungszustandes ist in diesem Falle der »Sauerstoff« der Luft, welcher den Energieüberschuss nicht wie der Stickstoff (s. oben) zur Emission von Licht, sondern zur Reaktion mit weiterem Sauerstoff verwendet: $O_2^* + 2\,O_2 \longrightarrow 2\,O_3$. »Wasser« wird durch radioaktive Strahlen in Wasserstoff und Sauerstoff gespalten (eine wässrige Radiumsalzlösung entwickelt täglich mehr als 30 cm^3 Knallgas je g Radium); Primärprodukte der – insbesondere für biologische Systeme folgenreichen – Wasser-Zersetzung sind über angeregtes Wasser H_2O^* gebildete Radikale ($H\cdot$, $HO\cdot$) und hydratisierte Wasserkationen H_2O^+ sowie Elektronen. »Wasserstoff« wird so stark aktiviert, dass er sich bereits bei Zimmertemperatur mit Schwefel, Arsen und Phosphor zu Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff und Phosphorwasserstoff vereinigt.

Treffen radioaktive Strahlen auf »Silberbromid« (Ag^+Br^-) auf, so wird das aus dem Bromid-Ion abgelöste Elektron ($Br^- \longrightarrow Br + e^-$) vom benachbarten Silber-Ion aufgenommen ($Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$), sodass in summa die dem photographischen Prozess bei der Belichtung (S. 1722) zugrunde liegende Spaltung des Silberbromids in Brom und Silber stattfindet ($AgBr \longrightarrow Ag + Br$). Dementsprechend wirken radioaktive Strahlen auf photographische Platten ein (vgl. Geschichtliches auf Seite 2232). Das bisweilen in der Natur vorkommende »blaue Steinsalz« verdankt seine blaue Farbe »gelöstem« freien Natrium, welches in ganz analoger Weise durch Zersetzung von Natriumchlorid ($NaCl \longrightarrow Na + Cl$) unter dem Einfluss radioaktiver Strahlen entsteht. In analoger Weise kommt z. B. der »violette Flussspat« CaF_2 durch radiolytische Bildung von freiem Calcium oder der »Rauchquarz« SiO_2 durch radiolytische Ausscheidung von freiem Silicium zustande (für Einzelheiten vgl. »Farbzentren«, S. 193).

Die Einwirkung radioaktiver Substanzen auf den lebenden Organismus erfolgt von außen hauptsächlich über die stark durchdringenden »γ-Strahlen« und findet mannigfaltige Anwendung in der Medizin (von den inkorporierten Radionukliden sind »α-Strahler« am gefährlichsten). Zwar wirkt radioaktive Strahlung auch auf gesundes Gewebe ein und vermag dort gefährliche Schädigungen hervorzurufen. Da aber das normale Gewebe in den meisten Fällen widerstandsfähiger gegen die Strahlen als das erkrankte ist, gelingt es doch, durch entsprechende Dosierung Hautkrankheiten und auch innere Erkrankungen günstig zu beeinflussen. Namentlich bei Krebserkrankung wird die heilende oder wenigstens bessernde Wirkung der γ-Strahlen vielfach angewandt. Als γ-Strahler dienten früher in der Medizin natürliche radioaktive Stoffe wie das Radium $^{226}_{88}$Ra oder $^{228}_{88}$Ra. Heute sind an deren Stelle künstliche radioaktive Elemente getreten, z. B. $^{60}_{27}$Co oder $^{137}_{55}$Cs in der Strahlentherapie, $^{170}_{69}$Tm zu Durchleuchtungszwecken (vgl. auch S. 2270).

Dosimetrie. Die Messung der Stärke einer Veränderung in einem chemischen System durch Strahleneinwirkung (z. B. α-, β^--, γ-, Neutronen-Strahlen) (»Dosimetrie«) erfolgt mithilfe geeigneter Instrumente (»Dosimeter«), welche u. a. das Ausmaß der Ionisierung (»Ionisierungsdosimeter«), einer chemischen Reaktion (»chemische Dosimeter«; z. B. Reaktion mit Ammoniumeisen(II)-sulfat), der Schwärzung einer Photoplatte (»photographische Dosimeter«), der Leitfähigkeit und andere Festkörpereigenschaften (»Festkörper-Dosimeter«) messen. Die Überwachung der persönlichen Strahlungsbelastung geschieht etwa mit füllfederhalterartigen »Ionisationsdosimetern« (Messung des Abfalls einer vorgegebenen Kondensatorladung) bzw. mit sogenannten »Filmplaketten« (Messung der Schwärzung einer photographischen Schicht).

Das Maß für die Menge der einem Bestrahlungsgut zugeführten Strahlungsenergie pro Gewichtseinheit ist die »Dosis«, wobei man zwischen Energie-, Ionen- und Äquivalentdosis unterscheidet. Die Einheit der in $\mathrm{J\,kg^{-1}}$ gemessenen »Energiedosis« (vor 1986 »Rad« (rd) von radiation absorbed dose) ist zu Ehren des englischen Physikers und Radiologen H. Gray (1905–1965) das »Gray« (Gy) : $1\,\mathrm{Gy} = 100\,\mathrm{rd} = 1\,\mathrm{J\,kg^{-1}}$. Die »Ionendosis« wird in Coulomb $\mathrm{kg^{-1}}$ angegeben (vor 1986: »Röntgen« (R) : $1\,\mathrm{R} = 2.082 \cdot 10^9$ erzeugte Ionenpaare pro $\mathrm{cm^3}$ Luft; veraltet: »Rep« von Röntgen equivalent physical: 1 Rep = Absorption ionisierender Strahlung der Energie $0.0093\,\mathrm{Gy} = 0.0093\,\mathrm{J\,kg^{-1}}$).

Die für die Beurteilung der Strahlenbelastung des Menschen genutzte »Äquivalentdosis« H stellt das Produkt von Energiedosis $D = E/m$ und einem von der Strahlungsart (α-, β^--, γ-, Röntgen-, Neutronen-Strahlung) abhängigen Qualitätsfaktor Q dar.

$$H = D \cdot Q = \frac{E \cdot Q}{m}$$

Strahlen	α	β^-	γ	X	n
Q	20	1	1	1	3–10

Ihre Einheit (vor 1986 »Rem« von »Röntgen equivalent man«) ist zu Ehren des schwedischen Radiologen R. M. Sievert (1896–1966) das »Sievert« (Sv): $1\,\mathrm{Sv} = 100\,\mathrm{rem} = 1\,\mathrm{J\,kg^{-1}}$. Der erwähnte Qualitätsfaktor Q (»Bewertungsfaktor«, »relative biologische Wirksamkeit«, »RBW«) stellt das Verhältnis der Energiedosis einer Referenzstrahlung (meist 200 keV-Röntgenstrahlung oder $^{60}_{77}$Co-γ-Strahlung), die in lebenden Organismen oder Teilen von Organismen eine bestimmte biologische Wirkung erzeugt, zur Energiedosis der untersuchten Strahlung mit gleicher biologischer Wirkung dar. Die an Zellschädigungen und -tötungen sowie Mutationen erkennbare Wirkung von α-, β^--, γ- und Neutronenstrahlen (Folgeerscheinungen: Haarausfall, Blutkrankheiten, Magenblutungen, Verdauungsstörungen, Störungen des zentralen Nervensystems, Unfruchtbarkeit, Krebs) verhält sich etwa wie 20 : 1 : 1 : 3–10. Die unvermeidliche jährliche Strahlungsbelastung des Menschen (im Mittel $10^{-3}\,\mathrm{Sv/a} = 1\,\mathrm{mSv/a}$) geht auf die kosmische Strahlung (0.3–0.5 mSv/a), terrestrische (Gesteins-, Baustoff-) Strahlung (0.2–0.5 mSv/a) sowie auf die Strahlung inkorporierter natürlicher Radionuklide wie $^{40}_{19}$K, $^{87}_{37}$Rb (bis zu 1.6 mSv/a) zurück. Hinzu kommen Belastungen wie z. B. durch den Fallout, die Höhenstrahlung bei Flugreisen, medizinische Untersuchungen, Tabakrauch (^{210}Po; Belastung des Körpers mit 0.07 mSv pro Zi-

garette). Ganzkörperbestrahlungen mit 1–2 Sv lösen die »akute Strahlen-Krankheit« aus, Äquivalentdosen > 6 Sv wirken in der Regel tödlich. Nach Schätzungen der Internationalen Strahlenschutzkommission ist bei 10 000 mit 1 Sv/a belasteten Personen mit 125 strahlenbedingten Krebsfällen zu rechnen (Entsprechendes gilt für 10 000 000 mit je 1 mSv/a belasteten Personen). Genutzt werden kann die schädigende Strahlenwirkung etwa zum Konservieren von Nahrungsmitteln (Abtötung von Bakterien).

1.2.3 Radioaktiver Energieumsatz

Massenverlust durch Strahlung

Wie auf S. 2235 erwähnt, ergibt sich aus den rel. Atommassen des Urans und des Heliums für das Endprodukt der Uranzerfallsreihe, das Uranblei, ein rel. Atommassenwert 206, der auch experimentell bestätigt wurde (gefunden z. B. an einem in Dakota gefundenen Uranit: 206.01 statt normal 207.19). Verwendet man nun zur Berechnung die genauen rel. Atommassen von Uran und Helium, so resultiert eine kleine Diskrepanz. Entsprechend der Abgabe von 8 Heliumatomen $^{4}_{2}\mathrm{He}$ (rel. Atommasse 4.0026) aus dem Uranatom $^{238}_{92}\mathrm{U}$ (rel. Atommasse 238.0508) sollte man nämlich für das Uranblei $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ eine rel. Atommasse von $238.0508 - 8 \cdot 4.0026 = 206.0300$ erwarten, während der wirkliche Wert für $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ 205.9745 beträgt. Das entspricht einem Massenverlust von $206.0300 - 205.9745 = 0.0555$ Atommasseneinheiten. Die β^--Strahlung, die beim Uranzerfall noch auftritt, kann für diesen Massenverlust nicht verantwortlich gemacht werden, da – wie früher erwähnt – die ausgestrahlten Elektronen als Außenelektronen wieder in die Atomhülle aufgenommen werden. Somit scheinen je Mol Uran 55.5 mg spurlos zu verschwinden.

Eine genauere Betrachtung zeigt nun, dass diese Masse in Form der gewaltigen Zerfallsenergie von insgesamt über 50 Millionen Elektronenvolt je Uranatom (entsprechend mehr als 50 Millionen Faradayvolt je Mol Uran) wieder erscheint, welche beim Übergang von Uran in Blei frei wird. Denn nach der früher (S. 18) schon erwähnten Einstein'schen Masse-Energie-Gleichung

$$E = m \cdot c^2 \tag{34.4}$$

entspricht einer Masse m von 1 g eine Energiemenge E von 931.5 Millionen Faradayvolt. Demnach sind die 55.5 mg Massenverlust einer Energiemenge von $0.0555 \cdot 931.5 = 51.7$ Millionen Faradayvolt äquivalent, was mit dem experimentell festgestellten Wert übereinstimmt. Somit erleidet das Uranatom $^{238}_{92}\mathrm{U}$ bei seinem Übergang in ein Bleiatom $^{206}_{82}\mathrm{Pb}$ außer einem materiellen Massenverlust von 32.0208 Atommasseneinheiten (Abgabe von 8 Heliumatomen) noch einen energetischen Massenverlust von 0.0555 Atommasseneinheiten (Abgabe von 51.7 MeV je Uranatom).

Der Übergang von Radium in Blei ist mit einer Energieentwicklung von insgesamt 35 Millionen eV je Radiumatom – in Form kinetischer Energie der α-, β^-- und γ-Strahlung – verknüpft. Diese 35 Millionen eV/Atom bzw. 35 Millionen Faradayvolt/Mol entsprechen einer Wärmemenge von ca. $3 \cdot 10^9$ kJ pro Mol Radium, was sich in Übereinstimmung mit der experimentell gemessenen Wärmeentwicklung (S. 2240) befindet. Das Massen-Äquivalent dieser Energiemenge beträgt nach (34.4) 38 mg, welche somit beim Übergang von 1 mol Radium in Blei »verschwinden«.

Kernbindungsenergie

Die Masse eines jeden aus Protonen und Neutronen zusammengesetzten Atomkerns ist kleiner als die Summe der Massen seiner Bestandteile. Die Differenz Δm (»Massendefekt«) entspricht gemäß der Beziehung (34.4) der Bindungsenergie E, welche beim Aufbau des Atomkerns aus den beiden Bausteinen frei wird, und stellt ein Maß für die Beständigkeit des Atomkerns dar.

So beträgt z. B. die genaue rel. Atommasse des Heliumkerns $^{4}_{2}He^{2+}$ 4.002 60, während sich als Summe der rel. Atommassen von 2 Protonen $^{1}_{1}H^{+}$ und 2 Neutronen $^{1}_{0}n$ der Wert $(2 \cdot 1.007\,276) + (2 \cdot 1.008\,665) = 4.031\,88$ ergibt. Der Massendefekt $\Delta m = 4.031\,88 - 4.002\,60 = 0.029\,28$ entspricht einer bei der Bildung von Heliumkernen aus Protonen und Neutronen freiwerdenden Bindungsenergie von $0.029\,28 \cdot 931.5 = 27.3$ Millionen Faradayvolt je Mol Helium, was einer Wärmeentwicklung von 2634 Millionen kJ je Mol oder von 662 Milliarden kJ je kg Helium äquivalent ist:

$$2\,H^{+} + 2\,n \longrightarrow He^{2+} + 2\,634\,000\,000\,kJ. \qquad (34.5)$$

Wollte man demnach Heliumkerne in Protonen und Neutronen aufspalten, so müsste man dazu den ungeheuren Energiebetrag von 2634 Millionen Kilojoule je Mol (4.002 60 g) aufwenden. Dies lässt uns verstehen, warum beim radioaktiven Zerfall Heliumkerne und nicht deren Bausteine ausgeschleudert werden (vgl. S. 2233). Ein »Zusammenschmelzen« von je 4 Wasserstoffkernen zu Heliumkernen (»Kernfusion«) gelingt beim Erhitzen auf viele Millionen Grad, also bei der Wasserstoffbombe (S. 2285) z. B. im Explosionszentrum einer Uran- oder Plutoniumbombe, und spielt sich – über Zwischenstufen hinweg – u. a. in der Sonne ab (S. 2273), deren Energieausstrahlung dadurch gedeckt wird.

Zur Charakterisierung der relativen Beständigkeit von Atomkernen pflegt man meist nicht den oben definierten Massendefekt Δm, sondern die daraus gemäß (34.4) (s. oben) errechenbare »Kernbindungsenergie« E (in MeV) anzugeben, wobei man diese Bindungsenergie des besseren Vergleichs halber jeweils auf 1 Nukleon (Proton oder Neutron) bezieht, die Gesamtbindungsenergie des Kerns also durch die Zahl seiner Nukleonen dividiert (»Nukleonenbindungsenergie«). Ganz allgemein liegt die Bindungsenergie pro Nukleon, wie Abb. 34.3 zeigt, bei allen Kernen, abgesehen von einigen sehr leichten Kernen (s. unten), zwischen 7 und 9 (Durchschnitt: 8) MeV. Je höher ein Element in der Kurve von Abb. 34.3 steht, um so beständiger sind seine Atomkerne. Das Maximum der Stabilität liegt in der Mittelsektion (Fe, Co, Ni; der Erdkern besteht zu 86 % aus Fe neben 7 % Ni, 1 % Co, 6 % S) und ist der Grund dafür, dass sowohl die Spaltung von schweren zu leichteren Kernen (S. 2271) wie die Verschmelzung von leichten zu schwereren Kernen (S. 2273) nukleare Energie liefert, da in beiden Fällen die zunehmend festere Bindung (höhere Bindungsenergie) der Nukleonen zum Freiwerden großer Mengen von Kernbindungsenergie führt.

Da bei der Spaltung von schweren Kernen wesentlich mehr Nukleonen betroffen werden (im Falle von $^{236}_{92}U$ z. B. 236 Nukleonen) als bei der Verschmelzung von leichten Kernen (bei der

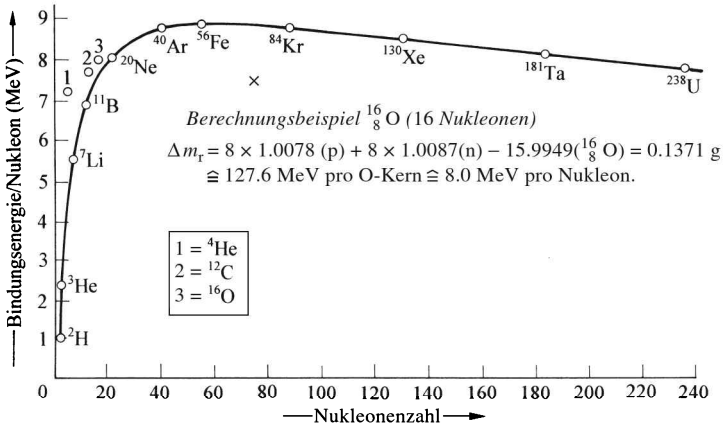


Abb. 34.3 Abhängigkeit der Kernbindungsenergie pro Nukleon von der Nukleonenzahl der Elementatome.

Bildung von $^{4}_{2}$He z. B. 4 Nukleonen), ist die je »Mol« entwickelte nukleare Energie im ersteren Falle wesentlich größer als im letzteren; bezogen auf die »Masseneinheit« ist aber wegen der kleineren Atommasse der leichten Elemente die Energieentwicklung bei der Verschmelzung leichter Elemente wesentlich größer als bei der Spaltung schwerer Elemente (vgl. S. 2273).

Hervorzuheben ist die vergleichsweise geringe Stabilität einiger leichter Kerne. So beträgt die Kernbindungsenergie im Falle des Lithiums $^{7}_{3}$Li 5.6, des Tritiums $^{3}_{1}$H 2.8 und des Deuteriums $^{2}_{1}$H gar nur 1.1 MeV/Nukleon. Andererseits fällt die im Vergleich zu den Nachbarkernen große Stabilität des Heliumkerns $^{4}_{2}$He (und seiner Vielfachen $^{12}_{6}$C und $^{16}_{8}$O) auf, die sich durch ihre Lage oberhalb der sonst recht stetigen Kurve zu erkennen gibt (der ebenfalls oberhalb der Kurve, aber noch unter $^{4}_{2}$He liegende Kern $^{8}_{4}$Be zerfällt mit einer Halbwertszeit von $3 \cdot 10^{-16}$ Sekunden spontan in zwei $^{4}_{2}$He-Kerne). Der geringe Energieinhalt von Heliumkernen lässt das Auftreten von α-Teilchen beim radioaktiven Zerfall einleuchtend verstehen und bildete die Grundlage zur Entwicklung der »Wasserstoffbombe« (S. 2285), welche die bei der Umwandlung von Wasserstoff in Helium gemäß (34.5) freiwerdende ungeheure Energie (die auch die Quelle der Sonnenenergie ist; S. 2273) »auszunutzen« sucht. Bezüglich einiger Gründe der unterschiedlichen Stabilität der Nuklidkerne vgl. den Abschnitt 1.4.

1.3 Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls

1.3.1 Zerfallskonstante, Halbwertszeit, Aktivität

Allgemeines. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls entspricht, wie erwähnt (S. 2232), der einer monomolekularen Reaktion, d. h. die je Zeiteinheit zerfallende Menge dN/dt eines radioaktiven Stoffs ist gemäß (34.6a) in jedem Augenblick der noch vorhandenen Mol-Menge proportional:

$$\text{(a)} \; -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot n, \quad \text{(b)} \; \ln \frac{N_0}{N_t} = \lambda \cdot t, \quad \text{(c)} \; \tau_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda} \tag{34.6}$$

Dementsprechend nimmt die Geschwindigkeit einer radioaktiven Zerfallsreaktion mit der Zeit immer mehr ab und nähert sich asymptotisch dem Wert Null. Der Proportionalitätsfaktor λ, den wir früher allgemein als Geschwindigkeitskonstante $k_{\rightarrow}$ bezeichneten (S. 208), hat hier den speziellen Namen »Zerfallskonstante«. Sie gibt die Menge eines radioaktiven Stoffs an, die je Sekunde zerfällt, wenn die Mengeneinheit des Stoffs vorliegt (für $N = 1$ wird $-dN/dt = \lambda$)[3]. Die Größe λ ist bei jedem radioaktiven Element wegen der außerordentlich großen Energieentwicklung bei radioaktiven Prozessen von allen äußeren Bedingungen unabhängig (eine Ausnahme hiervon bildet der K-Einfang, S. 2234). Die Zerfallsgeschwindigkeit bleibt also stets die gleiche, gleichgültig ob man den radioaktiven Stoff bei −273 °C, bei +3000 °C, in elementarer Form oder in Form chemischer Verbindungen untersucht.

Zwischen den Grenzen N_0 (ursprünglich vorhandene Menge) und N_t (nach t Sekunden noch vorhandene Menge) integriert (vgl. S. 408), ergibt die Differentialgleichung (34.6a) die Beziehung (34.6b), aus der sich bei experimenteller Bestimmung von N_0 und N_t (anstelle der Stoffmengen N können auch die ihnen gemäß (34.6a) proportionalen Strahlungsintensitäten eingesetzt werden) die Zerfallskonstante λ eines radioaktiven Stoffs ergibt. Ist λ auf diese Weise einmal ermittelt, so kann man (34.6b) dazu benutzen, um für gegebenes N_0 und N_t die Größe t zu berechnen. So ergibt sich z. B. die Zeit $t = \tau_{1/2}$, in der gerade die Hälfte einer radioaktiven

[3] Zerfall von Radium. λ hat z. B. für $^{226}_{88}$Ra den Wert $1.373 \cdot 10^{-11}\ s^{-1}$; d. h. von 1 g Radium zerfallen je Sekunde $1.373 \cdot 10^{-11}$ g und je Jahr also 0.433 mg. Dass man letztere Menge so berechnen kann, als ob eine lineare Mengenabnahme erfolgt (obwohl sie ja gemäß (34.6) durch eine Differentialgleichung zu berechnen ist, rührt daher, dass im Laufe eines Jahres die Ausgangsmenge von 1000 mg Ra nur unwesentlich abnimmt, also praktisch konstant bleibt. Da bis zur Stufe von langlebigem $^{210}_{82}$Pb vier He-Kerne je Ra-Kern emittiert werden, entspricht dies einer jährlichen He-Menge von $0.17\ cm^3\ g^{-1}$ Ra. Die experimentell gefundene He-Menge befindet sich damit in Übereinstimmung.

Tab. 34.1

p	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\left(\frac{1}{2}\right)^p$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	$\frac{1}{1024}$

Substanz umgewandelt wird ($N_t = N_0/2$; vgl. S. 408) gemäß (34.6c). In Form dieser »Halbwertszeit« $\tau_{1/2}$ wird die Zerfallskonstante λ meist angegeben, weil $\tau_{1/2}$ anschaulicher als λ ist. Für »Radium« $^{226}_{88}$Ra beträgt nach (34.6c) $\tau_{1/2} = 0.693/1.373 \cdot 10^{-11} = 5.047 \cdot 10^{10}$ Sekunden, was 1600 Jahren entspricht. Jede zu irgendeiner Zeit betrachtete beliebige Menge Radium ist demnach 1600 Jahre später zur Hälfte zerfallen. Ganz allgemein erfordert die Abnahme der Menge einer radioaktiven Substanz von 100 auf 50, von 50 auf 25 und von 25 auf 12.5 % (erkennbar an der analogen Abnahme der zugehörigen Radioaktivität) jeweils die gleiche Zeit (Halbwertszeit). Die Halbwertszeiten der radioaktiven Elemente können die extremsten Werte besitzen und variieren bei den in der Natur vorkommenden Nukliden zwischen einer zehnmillionstel Sekunde ($^{212}_{84}$Po) und mehr als 10 Trillionen Jahren $\approx 10^{26}$ Sekunden ($^{209}_{83}$Bi). Die Zeit $\tau_{1/1000}$, nach der nur noch ein Tausendstel der ursprünglichen Substanz vorhanden, letztere also zu 99.9 %, zerfallen ist, ergibt sich nach (34.6) zu $\tau_{1/1000} = 6.908/\lambda = 9.9 \cdot \tau_{1/2}$, entsprechend dem rund Zehnfachen der Halbwertszeit (34.6). Nach $1600 \cdot 10 = 16000$ Jahren ist demnach eine gegebene Radiummenge praktisch völlig zerfallen. Ganz allgemein ist nach n Halbwertszeiten von der ursprünglich vorliegenden Menge eines radioaktiven Elements noch $(\frac{1}{2})^n$ vorhanden (s. Tab. 34.1).

Bei Halbwertszeiten, die $^1/_8$, $^1/_9$ oder $^1/_{10}$ des Maximal-Alters der Erde ($4.6 \cdot 10^9$ Jahre) betragen, war also die anfangs vorhandene Menge des betreffenden Elements rund 250, 500 bzw. 1000 mal größer als heute, und von radioaktiven Elementen mit Halbwertszeiten z. B. von $3 \cdot 10^8$ ($n = 20$), $2 \cdot 10^8$ ($n = 30$) bzw. $1.5 \cdot 10^8$ Jahren ($n = 40$) ist heute nur noch 1 Millionstel bzw. 1 Milliardstel bzw. 1 Billionstel der ursprünglichen Menge übrig, sodass solche Elemente (etwa die Transurane) heute praktisch von der Erde verschwunden sind, sofern sie nicht aus langlebigen Elementen immer wieder nachgebildet werden (vgl. Zerfallsreihen), während z. B. Elemente wie $^{187}_{75}$Re mit Halbwertszeiten von mehr als dem 10 fachen Wert des Erdalters (für $p = \frac{1}{10}$ ist $(\frac{1}{2})^p = \frac{1}{1.07}$) heute noch zu mehr als 93 % ihrer Anfangsmenge vorliegen.

Die Aktivität A eines radioaktiven Zerfalls, d. h. die je Zeiteinheit zerfallende Menge (Zahl der Atome) dN/dt eines radioaktiven Stoffs ist wie die Geschwindigkeit des betreffenden Zerfalls gemäß (34.6) in jedem Augenblick der noch vorhandenen Menge (Atomzahl) m proportional. Somit gilt unter Berücksichtigung der Gleichung (34.6c):

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda \cdot N = \frac{0.693}{\tau_{1/2}} \cdot N$$

D. h., die Aktivität einer bestimmten Menge eines radioaktiven Stoffs ist umso kleiner je größer die Zerfallshalbwertszeit und je kleiner die Menge dieses Stoffs ist.

Unter der »Aktivität« »1 Curie« (Ci) versteht man ab 1950 zu Ehren von M. und P. Curie diejenige Menge einer radioaktiven Substanz, die je Sekunde genau $3.7 \cdot 10^{10}$ Teilchen emittiert (tausendster, millionster, millionenfacher, milliardenfacher, billionenfacher Wert: mCi, μCi, MCi, GCi, TCi). Die Aktivität von Radium beträgt z. B. ca. 1 Ci pro Gramm. Ab 1970 bezeichnet man die Anzahl n der Zerfälle (Umwandlungen) pro Sekunde zu Ehren von A. H. Becquerel als »n Becquerel« (Bq) (millionen-, milliarden-, billionenfacher Wert: MBq, GBq, TBq). Es gilt der Zusammenhang: $1\,\text{Bq} = 1\,\text{s}^{-1} \approx 2.7 \cdot 10^{-11}\,\text{Ci}$ bzw. $1\,\text{Ci} = 3.7 \cdot 10^{10}\,\text{Bq}$. (Die Einheit Becquerel in s^{-1} wird für statistische, die Einheit Hertz ebenfalls in s^{-1} für zeitlich periodische Vorgänge verwendet.)

Radionuklide mit Halbwertszeiten $> 10^9$ Jahre haben selbst in größeren Mengen auf den Menschen keinen Einfluss mehr. Sind andererseits die Zerfallshalbwertszeiten wie die der Radonisotope kurz, so erzeugen selbst die winzigen, als Emanation des allgegenwärtigen Thoriums $^{232}_{90}$Th

und Urans $^{238}_{92}U$ sowie $^{235}_{92}U$ an die Umgebung abgegebenen Mengen $^{219}_{86}Rn$ ($\tau_{½} = 3.96$ Sekunden), $^{220}_{86}Rn$ ($\tau_{½} = 55.6$ Sekunden) und $^{222}_{86}Rn$ ($\tau_{½} = 3.8$ Tage) deutliche Aktivitäten (im Freien ca. 15 Bq m^{-3}, in Häusern ca. 40 Bq m^{-3}.

Anwendungen. Unter den praktischen Nutzanwendungen der Beziehung (34.8) zwischen umgewandelter Stoffmenge N und Zeit t sei die Altersbestimmungen von Mineralien angeführt, die uns Auskunft über das Mindestalter der Erde gibt (unter »Alter« von Mineralien versteht man die Zeit, die seit Aufnahme der Radionuklide wie Uran im erstarrenden Gestein verstrichen ist). Wie aus der Uranzerfallsreihe (Tab. 34.1, S. 2235) folgt, geht jedes Uranatom beim radioaktiven Zerfall schließlich in ein inaktives Bleiatom über. Ermittelt man daher in einem Uranmineral analytisch den Gehalt an Uranblei, so lässt sich natürlich mithilfe von (2 b) die Anzahl Jahre t berechnen, die zum Zerfall der dieser Bleimenge entsprechenden Uranmenge erforderlich war (Bleimethode; der Gehalt an natürlichem Pb-Isotopengemisch wird an $^{204}_{82}Pb$ erkannt und gemäß dem bekannten Isotopenverhältnis 204/206/207/208 als Blei nichtradiogenen Ursprungs abgezogen). So ergab z. B. die Analyse des in Afrika vorkommenden »Monogero-Erzes« ein Atomverhältnis $^{205}_{82}Pb : {}^{238}_{92}U = 0.107$. Auf 1 mol Uran sind demnach 0.107 mol Uranblei (entstanden aus 0.107 ursprünglich noch zusätzlich vorhandenen Molen Uran) enthalten, sodass $N_0 : N_t = (1+0.107) : 1 = 1.107$ ist. Hieraus berechnet sich, dass λ für Uran den Wert $1.54 \cdot 10^{10}$ Jahre besitzt, der etwas zu klein ist, da bei der Rechnung die Zwischenprodukte des U-Zerfalls und das im Uran immer vorliegende Thorium unberücksichtigt blieben (das Alter der Erde wird wie das der Sonne auf rund $4.6 \cdot 10^9$ Jahre, das Alter des Universums auf rund $(15 \pm 3) \cdot 10^9$ Jahre, wahrscheinlich $(13–14) \cdot 10^9$ Jahre geschätzt. In analoger Weise lassen sich die Verhältnisse $^{207}_{82}Pb : {}^{235}_{92}U$ bzw. $^{208}_{82}Pb : {}^{232}_{90}Th$ bzw. $^{206}_{82}Pb : {}^{207}_{82}Pb : {}^{208}_{82}Pb$ zur Altersbestimmung von Mineralien heranziehen. Durch Messung der Zerfallsmenge von $^{238}_{92}U$ in einem Stern ließ sich dessen Alter auf 12.5 Milliarden Jahre abschätzen.

Von den bisher nach der »Bleimethode« untersuchten Mineralien erwies sich als eines der jüngsten (60 Millionen Jahre) ein in der oberen Kreideformation vorkommender Uraninit, als eines der ältesten (3500 Millionen Jahre) ein im unteren Präkambrium enthaltener Uraninit. Das Alter der oberen Kreideformation beträgt somit 60 Millionen Jahre, das des unteren Präkambriums 3.5 Milliarden Jahre.

Nimmt man an, dass bei der Entstehung des Urans die beiden Isotope $^{238}_{92}U$ und $^{235}_{92}U$ in praktisch gleichen Mengen gebildet wurden, dann errechnet sich aus ihren Halbwertszeiten ($4.47 \cdot 10^9$ bzw. $7.04 \cdot 10^8$ Jahre) und ihrer heutigen – auch in Meteoriten aufgefundenen – relativen Häufigkeit (99.2739 bzw. 0.7205 %), dass der Zeitpunkt x, zu dem dies der Fall war, um $5.85 \cdot 10^9$ Jahre zurückliegt. Hiernach betrüge das Alter des Erdurans rund 6 Milliarden Jahre. Entstand andererseits die Erde vor rund $4.6 \cdot 10^9$ Jahren, wie heute allgemein angenommen wird, so ist zu folgern, dass das Verhältnis von $^{235}_{92}U$ zu $^{238}_{92}U$ damals um 1 : 3 betragen haben muss.

Statt des Bleis kann man zur Altersbestimmung von Uranmineralien und Meteoriten auch das entwickelte Heliumgas (1 g Uran erzeugt zusammen mit seinen Zerfallsprodukten jährlich $1.1 \cdot 10^{-7}$ cm^3 Heliumgas) ermitteln, das in vielen Fällen zum überwiegenden Teil innerhalb des Minerals eingeschlossen bleibt und erst beim Auflösen, Schmelzen oder Erhitzen der gepulverten Erzprobe entweicht und dann aufgefangen und genau gemessen werden kann (Heliummethode). Die auf diese Weise gefundenen Alterswerte stimmen mit den nach der »Bleimethode« erhaltenen in allen den Fällen überein, in denen während des Zerfalls noch kein Helium nach außen entwichen ist; andernfalls sind sie naturgemäß etwas kleiner. Der Heliummethode beim Uran entspricht die Argonmethode beim Kalium, da das Kaliumisotop $^{40}_{19}K$ mit einer Halbwertszeit von $1.28 \cdot 10^9$ Jahren durch β^+-Strahlung wie durch K-Einfang (S. 2234, 2268) in $^{40}_{18}Ar$ übergeht, sodass man aus dem Verhältnis $^{40}_{18}Ar : {}^{40}_{19}K$ das Alter des betreffenden Kaliumminerals ermitteln kann (da $^{40}_{19}K$ auch durch β^--Strahlung in $^{40}_{20}Ca$ übergeht, hängt die Genauigkeit der Altersbestimmung von der genauen Kenntnis des Zerfallsverzweigungsverhältnisses ab).

Eine andere geologische Zeitmessung gründet sich auf dem Vorgang $^{87}_{37}\mathrm{Rb}$ (β^--Strahlung; $\tau_{½} = 4.7 \cdot 10^{10}$ Jahre) $\longrightarrow$ $^{87}_{38}\mathrm{Sr}$ (Ermittlung des Verhältnisses $^{87}_{37}\mathrm{Sr} : {}^{87}_{38}\mathrm{Rb}$). Der höchste nach dieser Strontiummethode an einem Steinmeteoriten erhaltene Wert entspricht fast dem Erdalter. Des Weiteren kann der Vorgang $^{176}_{71}\mathrm{Lu}$ (β^--Strahlung; $\tau_{1/2} = 4.7 \cdot 10^{10}$ Jahre) $\longrightarrow$ $^{176}_{72}\mathrm{Hf}$ (Ermittlung des Verhältnisses $^{176}_{72}\mathrm{Hf} : {}^{176}_{71}\mathrm{Lu}$) zur Altersbestimmung herangezogen werden. Da Zirkon-Kristalle immer $^{176}_{71}\mathrm{Lu}$ enthalten, dabei sehr widerstandsfähig sind und erhalten bleiben, auch wenn ihr Muttergestein längst erodiert ist, sind derartige Bestimmungen an Zirkon sehr aussagekräftig. Der Befund, dass die Zirkone hierbei zum Teil 4.4 Milliarden Jahre alt sind, bedeutet, dass die 4.6 Milliarden alte Erde bereits 200 Millionen Jahre nach ihrer Entstehung eine feste Oberfläche besaß. Bei rheniumhaltigen Mineralien kann man die Umwandlung von $^{187}_{75}\mathrm{Re}$ ($\tau_{1/2} = 4.3 \cdot 10^{10}$ Jahre) in $^{186}_{76}\mathrm{Os}$ zur Altersbestimmung heranziehen (Osmiummethode). Bezüglich der Kohlenstoffmethode zur Altersbestimmung organischer Stoffe mittels des Gehalts an radioaktivem Kohlenstoff vgl. S. 2270.

1.3.2 Radioaktives Gleichgewicht

Wenn reines »Radium« $^{226}_{88}\mathrm{Ra}$ unter Emission von α-Strahlen in »Radon« $^{222}_{86}\mathrm{Rn}$ und dieses unter α-Strahlung in »Polonium« $^{218}_{84}\mathrm{Po}$ übergeht, so entspricht die je Zeiteinheit zerfallende Ra- bzw. Rn-Menge $-dN_{\mathrm{Ra}}/dt$ bzw. $-dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ der je Zeiteinheit gebildeten Rn- bzw. Po-Menge $+dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ bzw. $+dN_{\mathrm{Po}}/dt$ und es gelten unter Berücksichtigung von (34.6a) die Bezeichnungen (34.7):

$$\text{(a)} \; -\frac{dN_{\mathrm{Ra}}}{dt} = \lambda_{\mathrm{Ra}} \cdot N_{\mathrm{Ra}} = +\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} \quad \text{(b)} \; -\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} = \lambda_{\mathrm{Rn}} \cdot N_{\mathrm{Rn}} = +\frac{dN_{\mathrm{Po}}}{dt} \tag{34.7}$$

Zunächst wird die Menge N_{Rn} des unzersetzt vorliegenden Radons mit der Zeit zunehmen, da anfangs $+dN_{\mathrm{Rn}}/dt > -dN_{\mathrm{Rn}}/dt$ ist, d. h. mehr Radon gebildet wird als zerfällt. Nach und nach steigt aber infolge dieser Zunahme von N_{Rn} die je Zeiteinheit zerfallende Radonmenge gemäß (34.7b) so an, dass schließlich die Beziehung (34.8a) gilt. Von jetzt ab ändert sich die Radonmenge nicht mehr, da in der Zeiteinheit ebensoviele Radonatome gebildet werden, wie wieder zerfallen. Das damit eingestellte Gleichgewicht heißt »radioaktives Gleichgewicht«. Die Gleichgewichtsbedingung hierfür lautet nach Einsetzen von (34.7a) sowie (34.7b): $\lambda_{\mathrm{Ra}} \cdot N_{\mathrm{Ra}} = \lambda_{\mathrm{Rn}} \cdot N_{\mathrm{Rn}}$ und geht – nach gleichzeitiger Berücksichtigung von (34.8c) in die Beziehung (34.8b) über:

$$\text{(a)} \; +\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} = -\frac{dN_{\mathrm{Rn}}}{dt} \quad \text{(b)} \; \frac{N_{\mathrm{Ra}}}{N_{\mathrm{Rn}}} = tfrac\lambda_{\mathrm{Rn}}\lambda_{\mathrm{Ra}} = tfrac\tau_{1/2,\mathrm{Ra}}\tau_{1/2,\mathrm{Rn}} \tag{34.8}$$

In Worten: Die im radioaktiven Gleichgewicht befindlichen Atommengen radioaktiver Elemente verhalten sich wie die Halbwertszeiten bzw. umgekehrt wie die Zerfallskonstanten. Im obigen Fall z. B. hat λ_{Rn} den Wert $2.10 \cdot 10^{-6}\ \mathrm{s}^{-1}$ und λ_{Ra} den Wert $1.37 \cdot 10^{-11}\ \mathrm{s}^{-1}$. Dementsprechend stehen Radium und Radon dann im radioaktiven Gleichgewicht, wenn $(2.10 \cdot 10^{-6}) : (1.37 \cdot 10^{-11}) =$ 153 000-mal mehr Radium- als Radonatome vorhanden sind.

Im radioaktiven Gleichgewicht sind im Sinne von (34.8b) die Aktivitäten von Mutter- und Tochterelement, gemessen in Becquerel- (bzw. Curie-)Einheiten, gleich groß, da ja in der Zeiteinheit ebensoviele Atome des Tochterelements durch Zerfall einer gleich großen Zahl von Atomen des Mutterelements gebildet werden, wie ihrerseits wieder zerfallen. Bevor das radioaktive Gleichgewicht erreicht ist, nimmt die Aktivität naturgemäß zu oder ab, je nachdem ob das Tochterelement eine kürzere oder längere Halbwertszeit besitzt als das Ausgangselement. In diesem Sinne beobachteten Rutherford und Soddy 1902, dass eine frischpräparierte Thoriumprobe zum Unterschied von einer alten Probe ihre Aktivität über eine längere Zeitperiode hinweg spontan vermehrte (Bildung der kürzerlebigen Zerfallsprodukte).

Die Gesetzmäßigkeit (34.8b) kann naturgemäß auf sämtliche – benachbarte oder nicht benachbarte – Glieder einer Zerfallsreihe ausgedehnt werden. Daher kann man z. B. aus der Tatsache, dass das Atomverhältnis vom Radium zu Uran in den Uranerzen konstant ist ($N_{\mathrm{Ra}} : N_{\rightarrow} =$

$3.60 \cdot 10^{-7}$ bzw. $N_{\rightarrow} : N_{Ra} = 2.78 \cdot 10^6$, den Schluss ziehen, dass diese beiden Elemente im radioaktiven Gleichgewicht miteinander sind, d. h., dass das Uran die – allerdings nicht unmittelbare – »Muttersubstanz« des Radiums ist.

Anwendung. Bei Kenntnis des Gleichgewichtsverhältnisses $N_A : N_B$ und der Zerfallskonstante λ (bzw. Halbwertszeit $\tau_{1/2}$) einer Substanz A kann man die Beziehung (34.8b) zur Bestimmung der Zerfallskonstanten (Halbwertszeit) einer anderen Substanz B nutzen. Auf diese Weise ermittelt man z. B. die Halbwertszeit besonderes langlebiger Elemente, deren Zerfallskonstante auf direktem Wege nicht bestimmbar ist. So folgt z. B. aus dem obigen Atomverhältnis $N_{Ra} : N_U = 3.60 \cdot 10^{-7}$, dass die Halbwertszeit des Urans $1600 : (3.60 \cdot 10^{-7}) = 4.44 \cdot 10^9$ Jahre beträgt. In analoger Weise ergibt sich aus den Halbwertszeiten von $^{238}_{92}U$ ($4.47 \cdot 10^9$ Jahre) und $^{230}_{90}Th$ ($7.52 \cdot 10^4$ Jahre) gemäß (34.7), dass auf 1 mol $^{238}_{92}U$ im radioaktiven Gleichgewicht $(7.52 \cdot 10^4) : (4.47 \cdot 10^9) = 1.68 \cdot 10^{-5}$ mol $^{230}_{90}Th$ bzw. auf 1 g $^{238}_{92}U$ $(1.68 \cdot 10^{-5}) \cdot 230/238 = 1.62 \cdot 10^{-5}$ g $^{230}_{90}Th$ entfallen, sodass in Uranerzen 16 mg $^{230}_{90}Th$ pro kg $^{238}_{92}U$ enthalten sind.

Bei besonders kurzlebigen Elementen lässt sich die Zerfallskonstante (Halbwertszeit) aus einer von H. Geiger und J. M. Nuttall empirisch aufgefundenen logarithmischen Beziehung zwischen Zerfallskonstante λ und Reichweite R der α-Strahlen in Luft (»Geiger-Nuttall'sche Regel«, 1911) errechnen. So folgt z. B. aus der für die Uran-Zerfallsreihe geltenden Gleichung: $\log \lambda = -37.7 + 53.9 \cdot \log R$, dass die Zerfallskonstante λ von Polonium $^{214}_{84}Po$ ($R = 6.60$ cm) in der Größenordnung von 10^6 liegen muss.

1.4 Mechanismus des radioaktiven Zerfalls

Das im vorstehenden Abschnitt über die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls Gesagte regt zu Fragen wie folgende an: Was bestimmt die Zerfallsgeschwindigkeit der Atomkerne? Warum unterliegen bestimmte Nuklide einer Kernspaltung, andere aber nicht? Wieso haben zerfallende Kerne derart unterschiedliche Spaltungsstabilitäten? Nach welchem Mechanismus erfolgen die spontanen (wie induzierten) Kernreaktionen? Eine Beantwortung dieser Fragen ist mit dem »Zweizentren-Schalenmodell« möglich geworden. Es stellt eine logische Weiterentwicklung der zuvor von anderen Atomphysikern erarbeiteten Vorstellungen über die Struktur der Atomkerne dar, auf die nachfolgend zunächst eingegangen werden soll (bezüglich des Baus der Atomkerne vgl. S. 92).

Struktur der Atomkerne

Tröpfchenmodell. Wie auf S. 95 angedeutet wurde, ist mit dem schrittweisen Einbau von Nukleonen in den Atomkern ein etwa gleichbleibender Raumzuwachs verbunden. Dieses Ergebnis führte neben anderen Befunden zu der Vorstellung, dass sich die Nukleonen eines Atomkerns ähnlich wie die Moleküle eines Flüssigkeitstropfens verhalten (»Tröpfchenmodell der Kerne«; N. Bohr, 1935). Den Zusammenhalt der – wie in einer Flüssigkeit frei beweglichen – Nukleonen im Kern (Durchmesser um einige Femtometer = Fermi = 10^{-15} m) bedingt hierbei die für Protonen und Neutronen etwa gleich große Nukleonen-Anziehungskraft (starke Bindungskraft), die ihrerseits eine Folgeerscheinung der starken Wechselwirkung zwischen den Konstituenten (»Quarks«) der Nukleonen ist (vgl. S. 90). Sie ist bei kleinen Nukleonenabständen sehr stark und übertrifft hier die Protonen-Abstoßungskraft (Coulomb'sche Abstoßung), welche eine Folgeerscheinung der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen den positiv geladenen Nukleonen ist: bei 1 fm Distanz ist erstere Kraft 100 mal größer als letztere. Mit der Entfernung nimmt aber die starke Bindungskraft außerordentlich rasch ab, sodass sie bereits bei Abständen um 10 fm nur noch $1/10$ der Coulomb'schen Abstoßungskraft beträgt. Mit dem Tröpfchenmodell ließ sich der Verlauf der Kernbindungsenergie, bezogen auf ein Nukleon, d. h. die Abnahme der effektiven Kernbindungsenergie sowohl bei den leichten wie den schweren Kernen (vgl. Abb. 34.3) erstmals in großen Zügen richtig deuten.

Während nämlich in einem Kern nur benachbarte Nukleonen über die starke, aber nicht weitreichende Anziehung in Wechselwirkung stehen (auch in Flüssigkeiten wechselwirken praktisch nur nächste Partner), ist die Coulomb'sche Abstoßung auch zwischen entfernten Protonen in großen Kernen bedeutungsvoll und trägt zur Minderung der Kernstabilität bei. Dies erklärt die Abnahme der effektiven Kernbindungsenergie bei den großen Kernen mit zunehmender Protonenzahl und der damit verbundenen wachsenden Coulomb'schen Abstoßungsenergie. Bei den leichten Kernen (kleine Massenzahlen), bei denen das Verhältnis von Oberfläche zur Masse hoch ist, setzt umgekehrt die Oberflächenenergie die Nukleonenbindungsenergie unter den Durchschnitt herab; denn ähnlich wie in einem Flüssigkeitstropfen sind die an der Kernoberfläche liegenden Teilchen weniger fest gebunden als im Kerninneren, wobei der energiemindernde Einfluss mit wachsender Nukleonenzahl ständig abnimmt, weil prozentual mehr Nukleonen im Kerninneren fest gebunden werden.

Schalenmodell. Feinheiten des Verlaufs der Kernbindungsenergie – z. B. die im Vergleich zu Nachbarnukliden mit ungerader Protonen- und/oder Neutronenzahl höhere Stabilität der Nuklide mit gerader Protonen- und Neutronenzahl ($^{4}_{2}$He sowie Vielfache hiervon, S. 2244; vgl. auch die Mattauch'sche Isobarenregelung S. 93) – vermag das Tröpfchenmodell nicht zu erklären. Auch wäre im Rahmen des Tröpfchenmodells entgegen der Erfahrung bei Atomkernen bis zu hundert Protonen eine beliebige Beteiligung von Neutronen am Kernaufbau denkbar. Kerne mit einer über 100 steigenden Kernladungszahl müssten wegen der wachsenden Protonen/Protonen-Abstoßung zunehmend instabiler werden und sollten – wiederum entgegen der Erfahrung – bei 107, 108 oder gar 109 Kernprotonen nicht mehr existenzfähig sein. Es lag nahe, die besondere Stabilität bestimmter Nukleonenkonfigurationen der Atomkerne ähnlich wie die erhöhte Stabilität bestimmter Elektronenkonfigurationen der Atomhüllen (»Edelgas-Konfigurationen« mit 2, 10, 18, 36, 54, 86 Elektronen) durch ein »Schalenmodell der Elementarteilchen« zu erklären. Quantenmechanische Berechnungen erhärteten ein derartiges Modell und führten zum Ergebnis, dass Kernen mit den »magischen Zahlen« von 2, 8, 20, 28, 40, 50, 82, 126 oder 184 Protonen bzw. Neutronen besondere Stabilität zukommt (»Schalenmodell des Kerns«; M. Goeppert-Mayer sowie unabhängig J. H. D. Jensen, O. Haxel, H. E. Suess; 1948).

Die Protonen bzw. Neutronen des Kerns besetzen hiernach wie die Elektronen der Hülle diskrete, durch Energielücken getrennte Zustände, charakterisiert durch bestimmte räumliche Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Elementarteilchen (kein Teilchen kann als Folge des Pauli-Prinzips einen Zustand besetzen, den bereits ein entsprechendes Teilchen innehat). Einige größere Energielücken teilen die einzelnen Zustände für Protonen bzw. Neutronen in Gruppen von Zuständen auf, wobei eine vollständige Besetzung dieser als »Schalen« interpretierbaren Gruppen eine besondere Stabilität des Atomkerns bedingt (Entsprechendes gilt für die Elektronen der Hülle, vgl. S. 98f). Die innerste Protonen- bzw. Neutronenschale kann hierbei maximal zwei Elementarteilchen entgegengesetzten Spins aufnehmen, die zweite (»Haupt«-)Schale maximal sechs Protonen bzw. Neutronen usw. (1. bzw. 2. Elektronenschale: 2 bzw. 8 Elektronen; vgl. S. 98). Im Kerngrundzustand besetzen die Protonen wie Neutronen die Energiezustände – beginnend mit dem energieärmsten Zustand – der energetischen Reihe nach. Angeregte Kernzustände (»Kernisomere«, S. 2239), die sich durch Energieaufnahme (γ-Quanten) aus dem Grundzustand bilden können und unter Energieabgabe wieder in diesen übergehen, sind dadurch charakterisiert, dass gewisse Nukleonen nicht die energieärmsten, sondern energiereichere Schalen besetzen.

Die magischen Zahlen dokumentieren sich u. a. durch folgende Tatsachen: (i) Nuklidkerne mit einer magischen Zahl von Protonen und Neutronen (»doppelt-magische Kerne«) wie etwa $^{4}_{2}$He, $^{16}_{8}$O, $^{208}_{82}$Pb zählen zu den besonders stabilen Kernen. (ii) Nuklidkerne mit einer magischen Zahl von Protonen oder Neutronen (»einfach-magische Kerne«) zeichnen sich, verglichen mit Nachbarnukliden, durch eine besonders große Zahl stabiler Isotope bzw. Isotone aus ($_{20}$Ca: 6 Isotope, $_{50}$Sn: 10 Isotope; $^{k+50}_{k}$E: 6 Isotone, $^{k+82}_{k}$E: 7 Isotone). (iii) Nuklide eines Elements mit doppelt-

oder einfach-magischem Kern weisen, verglichen mit anderen Isotopen des betreffenden Elements, eine besonders große Häufigkeit auf: $^{4}_{2}$He: 99.9999 %, $^{16}_{8}$O: 99.759 %, $^{40}_{20}$Ca: 96.97 %; $^{51}_{23}$V: 99.76 %, $^{88}_{38}$Sr: 82.56 %, $^{140}_{58}$Ce: 88.48 %. (iv) Drei der vier natürlichen radioaktiven Zerfallsreihen (S. 2235) enden bei einem Nuklid mit einer magischen Zahl von 82 Protonen ($^{206}_{82}$Pb, $^{207}_{82}$Pb, $^{208}_{82}$Pb), eine bei einem extrem langlebigen Nuklid mit der magischen Zahl von 126 Neutronen ($^{209}_{83}$Bi). (v) Nuklide wie $^{136}_{54}$Xe oder $^{208}_{82}$Pb, die eine magische Zahl von 82 bzw. 126 Neutronen enthalten, nehmen bei der Beschießung mit Neutronen nicht leicht Neutronen auf (kleiner »Neutroneneinfangsquerschnitt«), während dies bei den um 1 Masseneinheit leichteren Nukliden $^{135}_{54}$Xe und $^{207}_{82}$Pb, denen ein Neutron zur magischen Zahl 82 bzw. 126 fehlt, nicht der Fall ist (großer Neutroneneinfangsquerschnitt).

Kollektivmodell. Sowohl für das Tröpfchen- wie für das Schalenmodell besteht eine grundsätzliche Schwierigkeit: die nicht-kugelförmige (»deformierte«), meist zigarren-, aber auch diskusförmige Gestalt vieler Kerne, die aus dem Bestehen von Kernquadrupol-Momenten der betreffenden Nuklidkerne gefolgert werden muss, lässt sich schwer erklären. Erst die Kombination einiger Aspekte des Tröpfchenmodells (freie Bewegungsmöglichkeit der Nukleonen, Verformbarkeit des Kerns) mit Aspekten des Schalenmodells (bestimmte Aufenthalts-Wahrscheinlichkeitsräume der Nukleonen, feste sphärische Struktur der Kerne) ermöglicht eine Deutung der Gestalten sowie auch Deformierbarkeiten der Kerne (»Kollektivmodell der Kerne«; A. N. Bohr, B. R. Mottelson, 1952).

Aus dem Kollektivmodell folgt u. a.: Kerne mit magischen Nukleonenzahlen sind sphärisch und nur schwer deformierbar. Man bezeichnet sie als hart. Mit wachsender Entfernung der Kernnukleonenzahl von einer magischen Zahl weicht die Kerngestalt zunehmend von der einer Kugel ab: die Deformation der Kerne erhöht sich (wie deren Kernquadrupol-Momente; vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie); auch werden die Kerne deformierbarer (weicher). Die effektive – experimentell messbare – Kernbindungsenergie ergibt sich im Rahmen des Kollektivmodells aus der nach dem Tröpfchenmodell (Zugrundelegen eines strukturlosen, homogenen, geladenen Tröpfchens aus Kernmaterie) errechenbaren Kernbindungsenergie, zu der man die Energie addiert, die aus der Einordnung der – vordem ungeordneten – Nukleonen in Schalen resultiert (vollständige Besetzung aller inneren Schalen und gegebenenfalls auch der äußeren Schale). Die »Schalenkorrektur«, d. h. die Differenz der effektiven von der nach dem Tröpfchenmodell berechneten Energie gewinnt mit wachsender Zahl von Kernprotonen an Bedeutung. Sie liegt bei kleiner bis mittlerer Protonenzahl unter 1 % der effektiven Kernbindungsenergie und bedingt bei Kernen mit mehr als 106 Protonen deren Stabilität (derartige Kerne wären als Tröpfchen ohne Schalenstruktur nicht erzeugbar, s. oben).

Spaltung und Aufbau der Atomkerne

Nähert man zwei positiv geladene Atomkerne einander, so nimmt der Energiegehalt des Systems beider Kerne aufgrund der wachsenden elektrostatischen Abstoßung zunächst zu, um dann bei jenen kleinen Kernabständen, bei welchen die nicht sehr weit reichenden, aber starken Nukleonenbindungskräfte wirksam werden, sehr rasch abzunehmen. Umgekehrt muss im Zuge der Spaltung eines Mutterkerns in zwei Tochterkerne zunächst zur Überwindung der Kernbindungskräfte solange Energie in das System hineingesteckt werden, bis ein Abstand der Tochterkerne voneinander erreicht ist, bei welchem die elektrostatische Abstoßung der Fragmente die Anziehung der Nukleonen übertrifft. Somit führt die Reaktionskoordinate der Spaltung und des Aufbaus von Atomkernen über ein Energiemaximum (»Aktivierungsenergie«, »Potential-« oder »Spaltbarriere«). Entsprechend der relativen energetischen Stabilitäten von Mutter- und Tochterkernen erfolgt dabei die Kernspaltung entweder unter Energieabgabe oder Energiezufuhr, d. h. freiwillig oder erzwungenermaßen (z. B. durch Kernzusammenschluss).

Die hier interessierende kinetische Stabilität von Kernen, welche freiwillig zerfallen können, wird allerdings nicht durch den Energiegehalt von Mutter- und Tochternukliden, sondern

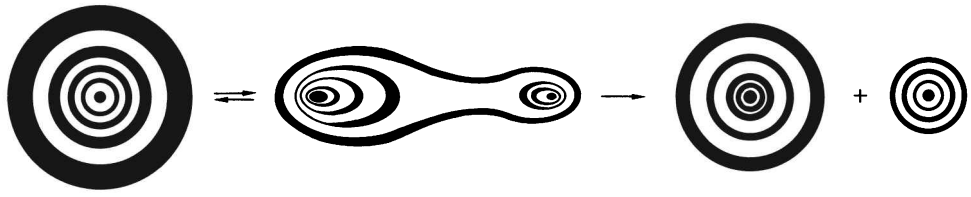


Abb. 34.4 Kernspaltung nach dem Zweizentren-Schalenmodell (weiße Bereiche: Protonenschalen; schwarze Bereiche: Neutronenschalen).

durch die Höhe der Spaltbarriere bestimmt. Zur freiwilligen Spaltung von Atomkernen muss diese Barriere im Zuge einer – durch das Kollektivmodell nicht erklärbaren – großen Kerndeformation überwunden werden. Tatsächlich ist die den Kernen innewohnende (Schwingungs-, Nullpunkts-)Energie aber viel kleiner als die zur Kernspaltung aufzubringende Aktivierungsenergie, sodass eine spontane Kernspaltung nur dann erfolgen kann, wenn eine bestimmte – durch quantenmechanische Berechnungen erfassbare – Wahrscheinlichkeit für Kernfragmente besteht, die Spaltbarriere zu »durchtunneln« (bezüglich des »Tunneleffekts« und der empfindlich von der Höhe und Breite des Aktivierungsberges abhängenden »Tunnelwahrscheinlichkeit«, vgl. Anm. 5 auf Seite 765 sowie Lehrbücher der physikalischen Chemie). Eine Aussage darüber, welche Nuklide bevorzugt, d. h. mit höherer Wahrscheinlichkeit aus einem Mutternuklid hervorgehen bzw. zu einem Nuklid verschmelzen ist mithilfe des »Zweizentren-Schalenmodells der Kerne« (W. Greiner, U. Mosel, J. A. Maruhn und andere, ab 1969) möglich geworden. Es führte inzwischen zur Vorhersage einer Reihe von neuen und später experimentell erwiesenen Kernfissionen (z. B. Cluster-Zerfälle, s. dort) und Kernfusionen (z. B. Bildung superschwerer Elemente mit über 103 Kernprotonen, s. dort). Auch ließen sich viele Eigenschaften von Kernen mit dem Modell sehr genau beschreiben.

Das Zweizentren-Schalenmodell stellt eine Erweiterung des Kollektivmodells dar und behandelt den Übergangszustand der Kernspaltung (bzw. der Kernverschmelzung) wie einen »aktivierten Komplex« (vgl. S. 209), in welchem die beiden durch Spaltung zu erzeugenden Kernbruchstücke als »Protokerne« mit bereits vorgebildeter Schalenstruktur der Nukleonen vorliegen (vgl. Abb. 34.4). Die aus dem Mutterkern durch Deformation hervorgehenden Protokern-Strukturen verwandeln sich entweder zurück in den Mutterkern oder weiter in die Tochterkerne. Das Modell ermöglicht eine Berechnung des Verlaufs der Kernenergie in Abhängigkeit vom gegenseitigen Abstand der Protokerne und von deren Nukleonenzahl. Nur besonders niederenergetische Protokern-Konfigurationen haben eine gewissse Bildungswahrscheinlichkeit. Bevorzugt entstehen vielfach Tochterkerne mit einer magischen Nukleonenzahl. Z. B. ist die Bildung von »doppelt-magischem« $^{4}_{2}$He als Folge des α-Zerfalls besonders häufig anzutreffen; auch entsteht aus $^{232}_{92}$U unter $^{24}_{10}$Ne-Emission doppelt-magisches $^{208}_{82}$Pb (vgl. S. 2238; die Abspaltung von $^{4}_{2}$He aus $^{232}_{92}$U erfolgt allerdings ca. 10^{12} mal häufiger als die von $^{24}_{10}$Ne). Dass neben der Nukleonenzahl noch andere Effekte eine Rolle für den Weg des Zerfalls spielen, zeigt sich etwa darin, dass sich $^{252}_{102}$No nach Berechnung und experimenteller Bestätigung nicht in einfach-magisches $^{44}_{20}$Ca und doppelt-magisches $^{208}_{82}$Pb, sondern in nicht-magischen Schwefel $^{38}_{16}$S und nicht-magisches Radon $^{214}_{86}$Rn aufspaltet.

2 Die künstliche Elementumwandlung

Vergrößert man die Kernprotonenzahl von Elementnukliden durch »Hineinschießen« von Protonen in den Kern, so entsteht ein im Periodensystem auf das Ausgangselement folgendes Element;

verkleinert man sie durch »Herausbombardieren« von Protonen aus dem Kern, so gelangt man zu einem im Periodensystem vorstehenden Grundstoff mit kleinerer Kernladung. Als »Geschosse« dienen zweckmäßig die Atomkerne mit den kleinsten Kernladungen 0 (Neutronen), 1 (Wasserstoffkerne) und 2 (Heliumkerne), da Teilchen mit geringer positiver Ladung besonders leicht in andere, ebenfalls positiv geladene Atomkerne einzudringen vermögen. Doch sind in neuerer Zeit auch z. B. mit fünffach positiv geladenen »Bor-«, sechsfach positiv geladenen »Kohlenstoff«-, siebenfach positiv geladenen »Stickstoff«-, achtfach positiv geladenen »Sauerstoff-«, neunfach positiv geladenen »Fluor-«, zehnfach positiv geladenen »Neon-« und noch höher positiv geladenen Atom-Kernen erfolgreiche Elementumwandlungen vorgenommen worden (S. 2267, 2318, 2349). Man hat bis heute bereits Tausende derartiger »induzierter Kernreaktionen« untersucht. Dabei wurden bis jetzt über die schon vorhandenen (ca. 260 stabilen und über 70 radioaktiven) natürlichen Nuklide hinaus noch fast 2000 künstliche (radioaktive) Nuklide gewonnen, sodass man zur Zeit schon fast 2500 verschiedene Atomarten der knapp 120 Elemente kennt.

Im Folgenden seien im Zusammenhang mit den induzierten Kernreaktionen zunächst die Kern-Einzelreaktionen, bei denen jeder »Treffer« nur einen einzigen Elementarakt auslöst, behandelt. Anschließend werden dann die Kern-Kettenreaktionen besprochen, bei denen nach Art der Chlorknallgas-Reaktion (S. 426) jeder ausgelöste Elementarakt weitere exotherme Elementarakte zur Folge hat, sodass bei gesteuertem Ablauf eine ständige Entnahme von Energie und Reaktionsprodukten möglich ist (»Atomkraftwerk«), während bei ungesteuertem Ablauf eine Explosion von verheerender Wirkung erfolgt (»Atombombe«).

2.1 Die Kern-Einzelreaktion

Um positiv geladene Helium- oder Wasserstoffkerne mit anderen, mehrfach positiv geladenen Atomkernen in Wechselwirkung zu bringen, muss man ersteren zur Überwindung der bei der Annäherung wachsenden gegenseitigen Abstoßung eine hohe kinetische Energie mit auf den Weg geben, was in »Zirkularbeschleunigern« oder »Linearbeschleunigern« (z. B. »Zyklotron«, »Synchroton«) erfolgen kann.

Das unter den Zirkularbeschleunigern von den amerikanischen Physikern E. Lawrence und M. S. Livingstone im Jahre 1930 erstmals entwickelte »Zyklotron« besteht gemäß Abb. 34.5 aus zwei halbkreisförmigen, flachen Hohlräumen (»D-Elektroden«), die in einer evakuierten, zwischen den Polen eines starken Magneten (Magnetpole oberhalb und unterhalb der Papierebene) befindlichen Entladungskammer untergebracht und mit einer hochfrequenten Wechselspannung verbunden sind. Die im Spalt zwischen den beiden Elektroden bei A erzeugten Teilchen werden von dem dort herrschenden elektrischen Feld erfasst und in das Innere eines der beiden Hohlräume gerissen, wo sie – wie in einem Faraday-Käfig dem elektrischen Feld entzogen – unter dem

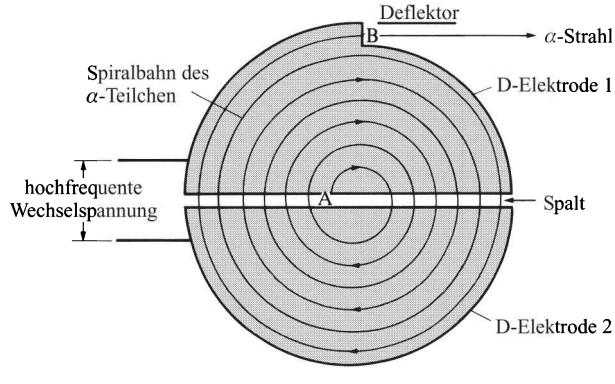


Abb. 34.5 Wirkungsweise des Zyklotrons (schematisch).

Einfluss des senkrecht zur Papierebene gerichteten homogenen Magnetfeldes einen Halbkreis beschreiben (vgl. S. 67). Bei Wiedereintritt in den Spalt zwischen den beiden Hohlräumen werden die Teilchen durch das synchron mit der Umlaufzeit sein Vorzeichen wechselnde elektrische Feld nachbeschleunigt und so fort, wobei sich der Krümmungsradius des Halbkreises infolge der wachsenden Geschwindigkeit ständig vergrößert, sodass sich die Teilchen auf einer aus Halbkreisen zusammengesetzten Spiralbahn vom Zentrum wegbewegen, bis sie schließlich nach Erreichen der gewünschten Geschwindigkeit bei B durch eine Ablenkplatte (»Deflektor«; von lat. deflectere = ablenken) aus ihrer Spiralbahn abgelenkt und dem Bestimmungsort, d. h. der Probe (»Target«) zugeführt werden. Das erste Versuchszyklotron hatte einen Durchmesser von nur 10 cm. Inzwischen sind cyclische Beschleunigungsstrecken mit mehreren Kilometern Durchmesser gebaut worden. Weiterentwicklungen stellen frequenzmodulierte Zirkularbeschleuniger (»Synchrozyklotrone«) und Zirkularbeschleuniger mit variablen magnetischen Feldern (»Synchrotrone«) dar.

Der auf Entwicklungen von R. Wideroe (1928) und T. S. Walton (1932) zurückgehende »Linearbeschleuniger« arbeitet im Prinzip ähnlich wie ein Zirkularbeschleuniger, aber ohne Magnetfeld. Bei ihm werden Teilchen beim Durchfliegen eines langen, aus Abschnitten zunehmender Länge bestehenden Rohres durch eine fortlaufende elektrische Welle, die eine rasche Umpolung der abwechselnd negativ und positiv geladenen Rohrabschnitte bewirkt, beschleunigt. Demgemäß wird ein in den ersten, negativ geladenen Abschnitt gezogenes positives Teilchen nach der rasch erfolgenden Abschnittsumpolung in den längeren, zu diesem Zeitpunkt negativ gepolten zweiten Abschnitt zugleich gestoßen und gezogen usf. Der am Ende aus dem Rohr tretende, linear beschleunigte Teilchenstrahl trifft auf das dort lokalisierte Target. Typische Linearbeschleuniger haben eine Länge von mehreren Kilometern.

Heliumkerne. In den α-Strahlen radioaktiver Substanzen liegen Teilchen vor, deren Energie mehrere Millionen eV – entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit von einigen zehntausend Kilometern je Sekunde – beträgt (S. 2238). In den Anfangszeiten der Kernzertrümmerung bediente man sich daher dieser natürlichen α-Teilchen zur Beschießung von Atomkernen. Heutzutage ist man nicht mehr auf natürliche radioaktive Strahlenquellen angewiesen, welche α-Teilchen nur in kleiner Menge und mit begrenztem Energieinhalt liefern, sondern man erzeugt »künstliche« α-Strahlen beliebigen Energieinhalts in Beschleunigungskammern (s. oben).

Wasserstoffkerne benötigen zum Eindringen in andere positiv geladene Atomkerne keine so große kinetische Energie wie Heliumkerne, da sie im Vergleich zu letzteren eine nur halb so große positive Ladung tragen. Daher genügt hier zur Kernumwandlung schon eine Energie von mehreren hunderttausend eV, entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit der Wasserstoffteilchen von einigen tausend Kilometern je Sekunde. Ja selbst mit Wasserstoffkernen von nur einigen zehntausend eV konnten, wenn auch mit relativ schlechter Ausbeute, Atomumwandlungen beobachtet werden. Als Wasserstoffkerne können sowohl Kerne der Masse 1 (Protonen) wie Kerne der Masse 2 (Deuteronen) oder 3 (Tritonen) dienen. Die Deuteronen und Tritonen sind dabei wegen ihrer größeren Masse wirksamer als die Protonen. Die Erzeugung energiereicher Wasserstoffkerne erfolgt zweckmäßig im Zyklotron (Abb. 34.5).

Der Durchmesser eines im Europäischen Kernforschungsinstitut in Genf (»CERN« = Conseil Europeen pour la Recherche Nucleaire) errichteten »Protonen-Synchrotrons« (Beschleunigung von Protonen bis auf 28 Milliarden eV = 28 GeV) beträgt über 200 m. Als Ausgangs-Ionen dienen bei diesem Zyklotron Wasserstoffkerne, die in einem »Linearbeschleuniger« auf 50 Millionen eV vorbeschleunigt werden. Darüber hinaus unterhält CERN ein 450 GeV »Super Protonensynchrotron«, das auch als 900 GeV »Protonen-Antiprotonen-Kollider« genutzt werden kann. Weitere wichtige, zurzeit in Betrieb befindliche Protonenbeschleuniger sind u. a.: das Synchrotron im Fermi National Accelerator Laboratory (»FNAL«) in den USA in der Nähe von Chicago, das amerikanische Protonensynchrotron in Brookhaven und das russische Protonensynchrotron in Serpuchow. Für das Lawrence-Radiation-Laboratory in Berkeley (USA) ist ein Vielzweck-

beschleuniger (»Omnitron«) in Planung, der Ionen aller Elemente von Wasserstoff bis Uran in einem weiten Geschwindigkeitsbereich erzeugen soll (schwerere Ionen mit Maximalwerten von 300–500 MeV).

Neutronen. Wegen der positiven Ladung von Helium- und Wasserstoffkernen gelingt die Umwandlung eines Atomkerns durch Beschießung mit diesen Geschossen um so schwieriger, je höher die positive Kernladung des umzuwandelnden Atoms ist. Keine solche Einschränkung gilt für die Beschießung von Atomkernen mit Neutronen. Diese vermögen auch in die schwersten Atomkerne leicht einzudringen, da sie als ungeladene Teilchen keine Abstoßung durch die positiven Ladungen des Kerns erfahren. Und selbst ganz »langsame« Neutronen mit Energien von 1 eV (entsprechend einer Geschwindigkeit von immerhin einigen 10 Kilometern je Sekunde) können noch Kernreaktionen auslösen. Als Neutronenquelle dienen dabei im einfachsten Fall (Neutronenausstoß $\sim 10^4$–10^7 Neutronen pro Sekunde und cm^2) Gemische von α-Strahlern (wie $^{210}_{82}Pb$, $^{210}_{84}Po$, $^{226}_{88}Ra$, $^{228}_{90}Th$, $^{239}_{94}Pu$, $^{241}_{95}Am$) oder γ-Strahlern (wie $^{124}_{51}Sb$) mit »Berylliumpulver« (S. 2261, 2263), während die Erzeugung höherer Neutronenintensitäten ($\sim 10^8$–10^{10} Neutronen je s und cm^2 zweckmäßig durch Einwirkung Zyklotron-beschleunigter »Deuteronen« auf Deuterium ^2_1H, Tritium ^3_1H oder Beryllium ^9_4Be (S. 2263) oder noch vorteilhafter (10^8–10^{16} Neutronen je s und cm^2) im »Uran-Reaktor« (S. 2279f) sowie durch Einsatz von »Californium« $^{252}_{98}Cf$ vorgenommen wird.

Elektronen. Ähnliche Vorrichtungen wie für die Beschleunigung von α-Teilchen, Deuteronen und Protonen wurden auch für die Beschleunigung von Elektronen entwickelt (»Betatron«, »Elektronen-Synchrotron«). Mit ihrer Hilfe ist die Möglichkeit gegeben, auch mittels β^--Strahlen Kernumwandlungen vorzunehmen. Zudem sind die wichtigsten Entdeckungen auf dem Gebiet der Elementarteilchen (Mesonen, Protonen, Neutronen) aus der Anwendung von Elektronenbeschleunigern hervorgegangen.

Im Europäischen Kernforschungsinstitut in Genf (vgl. oben) befindet sich ein solcher Elektronenbeschleuniger großen Ausmaßes (»Synchrozyklotron«; 0.6 GeV). Das »Deutsche Elektronen-Synchrotron« (»DESY«) in Hamburg vermag Elektronen bis zu 7.5 GeV zu beschleunigen. Noch größer ist die Leistung des seit 1970 in Betrieb befindlichen Elektronenbeschleunigers »SLAC« (Stanford Linear Accelerator) in Palo Alto (USA) (Linearbeschleuniger von rund 3 km Länge, Endenergie von 34 GeV).

Schwere Elementkationen. Die Synthese superschwerer Elemente (S. 2349) kann nur durch Beschuss geeigneter Targets mit hochbeschleunigten schweren Elementkationen erfolgen. Der der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt zur Verfügung stehende universal linear accelerator (UNILAC) kann derartige energiereiche Ionen bis hinauf zu Urankationenstrahlen erzeugen.

Kosmische Strahlung. Auf einer außerordentlich starken Beschleunigung der von der Sonne ausgesandten bzw. im Universum herumfliegenden Elementarteilchen durch magnetische Wirbelfelder der Sonne und anderer Fixsterne beruht offenbar die erstaunlich hohe Energie (bis 10^{10} und mehr GeV/Teilchen; Teilchen von nahezu Lichtgeschwindigkeit) der aus dem Weltall zu uns dringenden, von V. F. Hess entdeckten »Höhenstrahlung« (»Ultrastrahlung«, »kosmische Strahlung«). Sie besteht in 30–40 km Höhe – also vor Eintritt in die Erdatmosphäre – aus Kernen von ungeladenen Teilchen (z. B. Neutronen, Neutrinos), elektromagnetischer Strahlung (Photonen) und geladenen Teilchen (ca. 75 % Protonen, 20 % α-Teilchen, 1 % schwere Kerne u. a. von B, C, N, O, Ne, Na, Si, P, Ca, V, Fe). Beim Auftreffen dieser Primärstrahlung auf die Atmosphäre werden die »Luftmoleküle« zu Protonen, Neutronen, α-Teilchen, Mesonen (π-, K-Mesonen; vgl. Tab. 34.2), positiven und negativen Elektronen oder großen Kerntrümmern zersplittert und darüber hinaus zu Photonen zerstrahlt. Die so entstehende Sekundärstrahlung stößt innerhalb der Lufthülle auf weitere Kerne und löst zusätzliche, zur Tertiärstrahlung führende Reaktionen aus,

Tab. 34.2 Einige wichtige Elementarteilchen und ihr Bau aus Quarks[a,b,c,d,e,f]

	Leptonen (Spin 1/2)					**Quarks** (Spin 1/2) (nicht in freiem Zustande existent)			
Substruktur fraglich	Name	Symbol[c]	Masse[d] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Ladung[c] q $\bar{q}$	Name	Symbol[c] q $\bar{q}$	Masse[d] (MeV)	Ladung q $\bar{q}$
	e-Neutrinos	ν_e $\bar{\nu}_e$	kleiner	stabil	0 0	up	u $\bar{u}$	300	+2/3 −2/3
	μ-Neutrinos	ν_μ $\bar{\nu}_\mu$	als	stabil	0 0	down	d $\bar{d}$	300	−1/3 +1/3
	τ-Neutrinos	ν_τ $\bar{\nu}_\tau$	0.000 008	stabil	0 0	strange	s $\bar{s}$	450	−1/3 +1/3
	Elektron	e^- e^+	0.5	stabil	−1 +1	charmed	c $\bar{c}$	1500	+2/3 −2/3
	Myon	μ^- μ^+	106	$\approx 10^{-6}$	−1 +1	bottom[e]	b $\bar{b}$	4900	−1/3 +1/3
	Tauon	τ^- τ^+	1800		−1 +1	top[f]	t $\bar{t}$	> 18000	+2/3 −2/3

	Hadronen									
	Mesonen (Spin 0)[b]					**Baryonen** (Spin 1/2)[b]				
Substruktur	Name	Symbol[c]	Masse[d] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Quark-struktur	Name	Symbol[c]	Masse[d] (MeV)	$\tau_{1/2}$ (s)	Quark-struktur
	Pionen	π^0	135	$< 10^{-16}$	$\bar{u}u/\bar{d}d$	Nukleonen				
		π^+ π^-	140	$\approx 10^{-8}$	$\bar{d}u$	Proton	p^+ p^-	938	stab.	uud
	Kaonen	k^+ k^-	494	$\approx 10^{-8}$	$\bar{s}u$	Neutron	n $\bar{n}$	940	$\approx 10^3$	udd
		k^0 $\bar{k}^0$	498	$\approx 10^{-10}$	$\bar{s}d$	Hyperonen				
	η-Meson	η^0	549	$\approx 10^{-19}$	$\bar{u}u/\bar{d}d/\bar{s}s$		Λ^0 $\bar{\Lambda}^0$	1116	$\approx 10^{-10}$	uds
	char-	D^0 $\bar{D}^0$	1863		$\bar{u}c$		Σ^+ $\bar{\Sigma}^+$	1189	$\approx 10^{-10}$	uus
	mante	D^+ $\bar{D}^-$	1868		$\bar{d}c$		Σ^0 $\bar{\Sigma}^0$	1192	$\approx 10^{-19}$	uds
	Mesonen	η_c^0	2980		$\bar{c}c$		Σ^- $\bar{\Sigma}^-$	1197	$\approx 10^{-10}$	dds
		B^- $\bar{B}^+$	5260		$\bar{u}b$		Ξ^0 $\bar{\Xi}^0$	1315	$\approx 10^{-10}$	uss
		B^0 $\bar{B}^0$	5260		$\bar{d}b$		Ξ^- $\bar{\Xi}^-$	1321	$\approx 10^{-10}$	dss
		y^0	9460		$\bar{b}b$		Λ_c^+ $\bar{\Lambda}_c^+$	2273		udc

a Als Träger der in der Natur zu beobachtenden Wechselwirkungen sind zusätzlich folgende Teilchen zu nennen: »Gluonen« für die starke Wechselwirkung (S. 91), »Photonen« für den Elektromagnetismus (S. 107), »W- u. Z-Bosonen« für die schwache Wechselwirkung (S. 91) und »Gravitonen« für die Gravitation.

b Man kennt außer den aufgeführten Mesonen (Spin 0; Spinausrichtung ↑↓ der 2 Mesonenquarks) und Baryonen (Spin ½; Spinausrichtung ↑↓↑ der 3 Baryonenquarks) auch energiereiche – also schwerere – Mesonen und Baryonen mit paralleler Ausrichtung der Quarkspins (↑↑ bzw. ↑↑↑). Der Gesamtspin beträgt bei ihnen somit 1 bzw. ½ (Namen: ρ-, K^*-, φ-Mesonen; Δ-, Σ^*-, Ξ^*-, Ω-Baryonen). Teilchen mit Spin 0 oder 1 sind »Bosonen«, solche mit Spin ½ oder ⅔ »Fermionen«.

c Links: Teilchen; rechts: Antiteilchen; Mitte: Teilchen, die zugleich ihr Antiteilchen sind; am Symbol rechts oben: Ladung des Teilchens bzw. Antiteilchens.

d Es handelt sich jeweils um Ruhemassen (abgerundet) pro Teilchen. $1\,\text{eV} \mathrel{\widehat{=}} 1.0735 \cdot 10^{-12}\,\text{kg}$.

e Auch »beauty«.

f Auch »truth«.

wobei man die Sekundär-und Tertiärstrahlung sogar noch in Bergwerken oder in 1300 m Tiefe des Ozeans nachweisen kann.

Bei der Erforschung der kosmischen Strahlung wurde 1937 von dem amerikanischen Forscher Charles David Anderson, der bereits 1932 das Positron (S. 90) als Bestandteil der Höhenstrahlung entdeckt hatte, eine neue Art von Elementarteilchen, das »Myon«, gefunden, das wie das Elektron eine negative oder positive Ladung (μ^-, μ^+), aber eine 206.8 mal größere Masse als dieses besitzt (rel. Atommasse ≈ 0.1) und unter Abgabe des Massenunterschieds in Form von kinetischer Energie und von 2 Neutrinos (S. 95) rasch in ein negatives bzw. positives Elektron übergeht (Zerfallshalbwertszeit $\tau_{½} = 2.1994 \cdot 10^{-6}$ s). 1947 wurde dann von C. F. Powell in der Höhenstrahlung das »Pion« (»π-Meson«) aufgefunden, das schon 12 Jahre vorher (1935) von dem Japaner H. Yukawa vorausgesagt worden war und als positiv oder negativ geladenes Teilchen (π^+, π^-) eine 272.2-fache, als ungeladenes Teilchen (π^0) eine 264.2 fache Elektronenmasse besitzt (rel. Atommasse ≈ 0.15). Die geladenen π^+- bzw. π^--Mesonen zerfallen unter

Abgabe des Massenunterschieds in Form kinetischer Energie letztendlich in Elektronen e^+ bzw. e^- und Neutrinos ($\tau_{1/2} = 2.6024 \cdot 10^{-8}$ s), das ungeladene π^0-Meson ($\tau_{1/2} = 0.84 \cdot 10^{-16}$ s) ergibt zwei γ-Quanten oder ein e^-/e^+-Paar neben einem γ-Quant. Die geladenen π-Mesonen wandeln sich allerdings zunächst in Myonen gleicher Ladung, letztere in Elektronen gleicher Ladung um, z. B. (über den Pfeilen Halbwertszeiten):

$$\pi^- \xrightarrow{2.6024 \cdot 10^{-8}\,\text{s}} \mu^- + \bar{\nu}_\mu + \text{Energie}; \quad \mu^- \xrightarrow{2.1994 \cdot 10^{-6}\,\text{s}} e^- + \nu_\mu + \bar{\nu}_e + \text{Energie}.$$

Auf die Erdoberfläche gelangen die Myonen und Pionen teils unzersetzt als »harte kosmische Strahlung«, teils in Form ihrer Zerfallsprodukte als »weiche kosmische Strahlung«. Im Zuge des Myonen- und Pionenzerfalls bilden sich die – an verschiedenen Stellen des Buches (z. B. S. 95, S. 2240) erwähnten – ungeladenen, fast masselosen Neutrinos ν, welche mit Materie praktisch nicht wechselwirken und deshalb Materie (Sterne, Planeten, Organismen) ungehindert durchqueren, sodass sie – einmal erzeugt – Jahrmillionen im Weltall herumgeistern (bzgl. der sehr seltenen Wechselwirkungen von Elektronen-Neutrinos mit Chlor und Gallium vgl. S. 2240). Die μ-Neutrinos und μ-Antineutrinos ν_μ und $\bar{\nu}_\mu$ unterscheiden sich hierbei von den e-Neutrinos und e-Antineutrinos ν_e und $\bar{\nu}_e$ (Bildung z. B. nach: $n \longrightarrow p^+ + e^- + \bar{\nu}_e$; $\bar{n} \longrightarrow \bar{p}^- + e^+ + \nu_e$) dadurch, dass sie bei der – praktisch nicht erfolgenden – Vereinigung mit Neutronen bzw. Protonen keine Elektronen sondern Myonen liefern: in analoger Weise ergeben die beim Zerfall von positiv oder negativ geladenen Tauonen τ^+ oder τ^- gebildeten τ-Neutrinos oder τ-Antineutrinos ν_τ oder $\bar{\nu}_\tau$ bei der – unwahrscheinlichen – Wechselwirkung mit Materie Tauonen. Ein Problem stellte hierbei lange Zeit (seit 1968) der Befund dar, dass der experimentell ermittelte Fluss der Elektronen-Neutrinos von der Sonne (gemessen anhand der Wechselwirkung mit Chlor (in C_2Cl_4) bzw. Gallium Ga, untergebracht in riesigen tiefunterirdischen Tanks) nur etwa ein Viertel der – aufgrund des Sonnenmodells – erwarteten Intensität aufwies. Inzwischen gilt als sicher, dass die Elektronen-Neutrinos auf ihrem Weg vom Zentrum an die Sonnenoberfläche und von dort zur Erde durch Neutrino-Oszillationen teilweise in Myon- sowie Tau-Neutrinos umgewandelt werden, die nicht in gleicher Weise wie die Elektronen-Neutrinos mit Materie wechselwirken. Grundbedingung für eine solche Umwandlung ist, dass Neutrinos eine von null verschiedene Ruhemasse haben, was hierdurch bewiesen wurde. Die drei bekannten Neutrinoarten (e, μ, τ) sind demzufolge nur Überlagerungen von verschiedenen Masse-Eigenzuständen, welche zwischen den Neutrinoarten umso schneller wechseln können, je »schwerer« d. h. energiereicher sie sind (tatsächlich konnte im Falle der durch Höhenstrahlung gebildeten Antineutrinos, deren Energie (10 Milliarden eV) viel größer als die der Sonnen-Antineutrinos (20 Millionen eV) ist, die Umwandlung von Myon- in Tau-Antineutrinos nachgewiesen werden.

Neben den hier und früher erwähnten leichteren Leptonen (Elektronen, Myonen) und den zu den Hadronen (S. 89) zu zählenden Mesonen (π^+, π^-, π^0) sowie Baryonen (Protonen, Neutronen) gibt es noch geladene schwerere Leptonen sowie geladene und ungeladene schwerere Hadronen, die meist künstlich durch Beschuss von Materie mit hochbeschleunigten Elektronen oder Protonen erzeugt wurden (man kennt bis heute einige Hundert solcher »Elementarteilchen«). Tab. 34.2 informiert über einige wichtige Leptonen (Substruktur noch fraglich; möglicherweise Bau aus Präonen) und Hadronen (Bau aus 2 Quarks (Mesonen) bzw. 3 Quarks (Baryonen), vgl. S. 89; Substruktur der Quarks noch fraglich).

Je nach der Energie der zur Bombardierung von Atomkernen benutzten Elementarteilchen sind die Ergebnisse der Umsetzung verschieden. Benutzt man Teilchen verhältnismäßig »geringer« Energie (bis zu einigen 10 Millionen eV), so findet eine einfache Kernreaktion statt, bei welcher das auftreffende Teilchen absorbiert wird oder ein oder zwei Elementarteilchen aus dem getroffenen Kern herausschießt. Sind dagegen die Projektile sehr energiereich (einige 100 Millionen eV), so erfolgt eine ausgesprochene Kernzersplitterung (engl. »spallation«), bei welcher der beschossene Kern bis zu 40 und mehr Masseneinheiten verlieren kann. Besonders interessant ist eine dritte Art der Kernreaktion, die Kernspaltung (engl. »fission«), bei welcher der Atomkern in zwei Bruchstücke zerfällt. Sie erfolgt bei den instabilen schwereren Kernen häufig

schon bei der Bestrahlung mit ganz langsamen Neutronen, bei den stabileren leichten Kernen nur unter der Einwirkung sehr energiereicher Geschosse. Bei einer vierten Art der Kernreaktion, der Kernverschmelzung (engl. »fusion«) werden in Umkehrung der Kernspaltung leichte Kerne zu schwereren »zusammengeschweißt«. Im Folgenden werden diese verschiedenen Arten der Kernumwandlung näher besprochen.

2.1.1 Die einfache Kernreaktion

Methoden der Kernumwandlung

Zur einfachen Kernumwandlung werden Heliumkerne, Wasserstoffkerne, Neutronen und schwerere Kerne mit einer kinetischen Energie bis zu einigen 10 MeV oder kurzwellige γ-Strahlen verwendet. Die Einwirkung von α-Teilchen, Protonen, Deuteronen, Neutronen und γ-Strahlen führt hierbei in der Regel zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung der Kernladungszahl des beschossenen Elements um maximal 2 Einheiten. Beispielsweise lässt sich Beryllium ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ durch Beschuß mit α-Teilchen unter Herausschleuderung eines Deuterons ${}^{2}_{1}\mathrm{H}$, Protons ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ bzw. Neutrons ${}^{1}_{0}\mathrm{n}$ in das im Periodensystem rechts stehende nächste Element Bor bzw. übernächste Element Kohlenstoff umwandeln:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{11}_{5}\mathrm{B}; \quad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{12}_{5}\mathrm{B}; \quad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{12}_{6}\mathrm{C}. $$

In analoger Weise verwandelt sich ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ bei der Einwirkung von Protonen in den rechten oder linken Periodennachbarn Bor oder Lithium, bei der Einwirkung von Deuteronen in Lithium, bei der Einwirkung von Neutronen in Lithium oder ein massenreicheres Berylliumisotop und bei der Einwirkung von γ-Strahlen in Lithium oder ein massenärmeres Berylliumisotop.

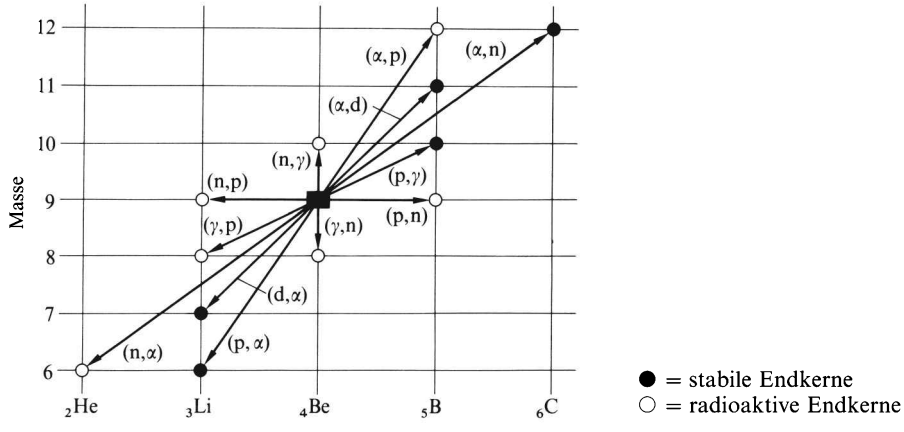


Abb. 34.6 »Umwandlungsspinne« des Berylliumkerns ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$.

In übersichtlicher Form lassen sich die besprochenen Prozesse durch eine »Umwandlungsspinne« des Berylliumkerns ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ darstellen (vgl. Abb. 34.6). Die möglichen Elementumwandlungen sind hierbei durch Klammerausdrücke symbolisiert, wobei in der Klammer zuerst das eingeschossene Teilchen, dann das abgestrahlte Teilchen genannt wird. Demgemäß vereinfachen sich etwa die oben wiedergegebenen drei Prozesse zu:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha,\mathrm{d})\,{}^{11}_{5}\mathrm{B}; \quad {}^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha,\mathrm{p})\,{}^{12}_{5}\mathrm{B}; \quad {}^{9}_{4}\mathrm{Be}(\alpha,\mathrm{n})\,{}^{12}_{6}\mathrm{C}. $$

Besondere Bedeutung besitzt die Methode der einfachen Kernumwandlung mit leichten und schweren Kernen sowie Neutronen bei der Gewinnung der nicht oder nur in Spuren natürlich vorkommenden Elemente der Ordnungszahl 43 (Technetium; vgl. S. 1916), 61 (Promethium; S. 2294) 85 (Astat; S. 490), 87 (Francium; S. 1500), > 92 (Transurane; S. 2315) und

> 103 (Transactinoide; S. 2351). Nachfolgend sei auf Einzelheiten einfacher Kernreaktionen näher eingegangen.

Kernumwandlung mit Heliumkernen

Trifft ein Heliumkern (α-Teilchen) auf einen Atomkern auf, so wird er von diesem im Allgemeinen nicht einfach nur »eingefangen« (Beispiel: ${}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{11}_{5}\mathrm{B}$), sondern schleudert beim Aufprall meist zugleich einen Kernbaustein – ein Proton oder ein Neutron – heraus.

Emission von Protonen. Wird ein Proton aus dem Atomkern herausgeschleudert, so entsteht aus einem Element E der Kernladung k und der Masse m ein Element der Kernladung $k+1$ und Masse $m+3$:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+3}_{k+1}\mathrm{E}', \tag{34.9} $$

weil das herausgeschleuderte Proton von den in Form des Heliumkerns zugeführten 2 Ladungs- und 4 Masseneinheiten 1 Ladungs- und 1 Masseneinheit mit sich führt.

Der älteste – schon historisch gewordene – Versuch dieser Art wurde im Jahre 1919 von dem englischen Physiker Lord Rutherford durchgeführt (erste geglückte Elementumwandlung). Er ließ die beim Zerfall von ${}^{212}_{83}\mathrm{Bi}$ freiwerdenden, sehr energiereichen α-Strahlen (6 MeV) auf Stickstoffgas einwirken und beobachtete auf einem dahinter gestellten Leuchtschirm neben den hellen Lichtblitzen der auftreffenden Heliumkerne (Reichweite bis 7 cm) auch schwächere Szintillationen (Reichweite bis 40 cm). Durch exakte mathematische Analyse des Phänomens konnte er zeigen, dass diese schwächeren Lichtblitze von Wasserstoffkernen herrührten.

Entsprechend der allgemeinen Gleichung (34.9) besitzt der bei der Beschießung von Stickstoff mit Heliumkernen neben Wasserstoff gebildete Sauerstoff die rel. Atommasse 17:

$$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{17}_{8}\mathrm{O}. \tag{34.10} $$

Da die Reaktion (34.10) mit einem Massenzuwachs von 16.999 130 (${}^{17}_{8}$O) +1.007 825 (${}^{1}_{1}$H) −14.003 074 (${}^{14}_{7}$N) −4.002 603 (${}^{4}_{2}$He) = 0.001 278 g verknüpft ist, der einer Energiemenge von $0.001\,278 \cdot 931.5 = 1.19$ MeV entspricht, benötigt man für diese Umsetzung α-Teilchen von ausreichend hoher Energie. Man nimmt an, dass sich beim Beschuss von Elementkernen ${}^{m}_{k}\mathrm{E}$ energiereiche »Zwischenkerne« (»Compound-Kerne«) ${}^{m+4}_{k+2}\mathrm{E}$ bilden (hier ${}^{19}_{9}\mathrm{F}^*$), die dann Protonen oder Neutronen (s. unten) abgeben (hier ${}^{19}_{8}\mathrm{F}^* \longrightarrow {}^{17}_{8}\mathrm{O}$ bzw. ${}^{17}_{9}\mathrm{F}$; das Verzweigungsverhältnis hängt von der Energie der α-Teilchen ab).

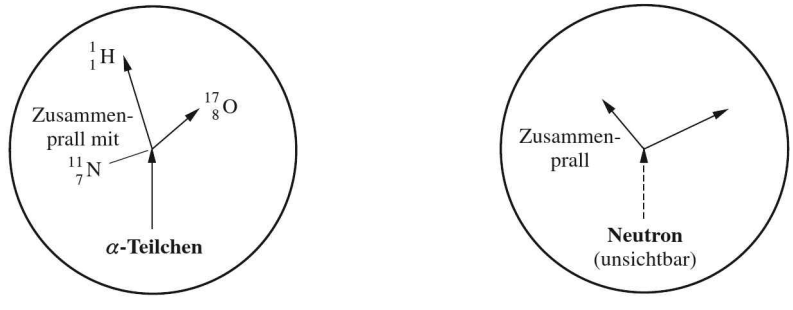


Abb. 34.7 Schematische Darstellung der Wilson-Aufnahme einer Kernumwandlung durch α-Teilchen bzw. Neutron.

Das Einfangen des α-Teilchens und die Entstehung zweier neuer Kerne bei der Kernreaktion (34.10) können dem Auge direkt sichtbar gemacht werden: Lässt man den Vorgang sich in einer mit gesättigtem Wasser- oder Alkoholdampf gefüllten Kammer (»Wilson-Kammer«,

»Nebelkammer«) abspielen, in der man durch plötzliche Expansion (Abkühlung) einen vorübergehenden Zustand der Übersättigung erzeugt, so wirken die längs der Bahn der Atomtrümmer durch Zusammenstoß mit Gasmolekülen erzeugten Ionen (vgl. S. 2242) als Kondensationskeime für Wasser- bzw. Alkoholtröpfchen (die Ionisationen durch α-, β- und γ-Strahlen verhalten sich etwa wie 100000 : 100 : 1; daher sind Bahnspuren von α-Teilchen in der Nebelkammer besonders stark ausgeprägt). Bei geeigneter Beleuchtung kann man daher die Bahnen als weiße »Kondensstreifen« auf dunklem Hintergrund sehen oder photographieren. Auf solchen »Nebelaufnahmen« finden sich nun (Abb. 34.7) gelegentlich Bahnen von Heliumkernen, die an einer Stelle plötzlich abbrechen (Einfangen des Teilchens durch einen Stickstoffkern), während gleichzeitig zwei neue Bahnspuren von dieser Stelle ausgehen: eine dünne Spur des ausgeschleuderten Wasserstoffkerns und eine kräftige Spur des Sauerstoffkerns. Eine Analyse der Impulsbedingungen bei der Gabelung ergibt dabei in Übereinstimmung mit der obigen Reaktionsgleichung (34.10) die Massen 1 und 17. Eine solche Atomumwandlung findet allerdings bei Verwendung von α-Strahlen aus natürlichen radioaktiven Quellen nur äußerst selten statt.

In derselben Weise, in der man Stickstoff durch Bombardieren mit α-Strahlen in Sauerstoff überführen kann, kann man gemäß der allgemeinen Reaktionsgleichung (34.9) z. B. auch »Lithium« in Beryllium, »Bor« in Kohlenstoff, »Fluor« in Neon, »Natrium« in Magnesium, »Magnesium« in Aluminium, »Aluminium« in Silicium, »Silicium« in Phosphor, »Phosphor« in Schwefel oder »Calcium« in Scandium umwandeln. Die Gesamtzahl bisher festgestellter derartiger (α, p)-Prozesse beträgt über 40.

Emission von Neutronen. Bei der Bombardierung von Atomkernen mit Heliumkernen können statt Protonen auch Neutronen herausgeschossen werden. In diesem Falle entsteht aus dem Element E von der Kernladung k und der Masse m ein Element von der Kernladung $k+2$ und der Masse $m+3$:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+3}_{k+2}\mathrm{E}' . \tag{34.11} $$

Eine besonders wichtige Reaktion dieser Art ist die Umsetzung zwischen »Helium«- und »Beryllium«kernen, die zur Bildung von Neutronen und Kohlenstoff führt:

$$ {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{12}_{6}\mathrm{C} . \tag{34.12} $$

Sie diente und dient noch als besonders einfache und ergiebige Neutronenquelle (»Neutronenkanone«) zur Laboratoriumsdarstellung von Neutronen für weitere Atomumwandlungen (S. 2261). Und zwar benutzt man zu diesem Zwecke ein in ein Glasröhrchen eingeschmolzenes Gemisch von z. B. α-strahlendem Radium- ($^{226}_{88}$Ra) bzw. Americiumsalz ($^{241}_{95}$Am) mit metallischem Berylliumpulver oder eine in einen Edelstahlbehälter eingeschweißte Polonium-Beryllium-, Plutonium-Beryllium bzw. Americium-Beryllium-Legierung. Die durch α-Beschuss in geringer Ausbeute gebildeten Neutronen (ca. 30 Neutronen pro 1 000 000 α-Teilchen), die im Falle der Verwendung von Radium eine maximale kinetische Energie von 7.8 Millionen eV (entsprechend einer Anfangsgeschwindigkeit von 39 000 km s^{-1}) besitzen, durchdringen als ungeladene Teilchen leicht die Gefäßwand und können so zur Einwirkung auf außerhalb des Glasröhrchens befindliche Materie gebracht werden. Höhere Neutronenintensitäten und -energien erreicht man durch Verwendung Cyclotron-beschleunigter α-Teilchen. Über weitere Neutronenquellen s. S. 2263, 2267, 2283, 2335.

Bei der Durchführung der Reaktion (34.12) wurden die Neutronen im Jahre 1930 von den deutschen Physikern W. Bothe und H. Becker erstmals entdeckt. Allerdings hielten die beiden Forscher die Neutronenstrahlung wegen ihres großen Durchdringungsvermögens zunächst für eine energiereiche γ-Strahlung. Das Ehepaar Joliot-Curie zeigte 1931, dass diese Strahlung aus Paraffinwachs Protonen hoher Energie herauszuschießen in der Lage ist, und der englische Physiker J. Chadwick bewies dann 1932 im Laboratorium von E. Rutherford, dass es sich in Wirklichkeit nicht um γ-Strahlen, sondern um ungeladene Teilchen von der Masse 1 (rel. Atommasse:

1.008 665 012) handelt, die 12 Jahre vorher (1920) schon von Rutherford postuliert worden waren und für die W. D. Harkins 1921 den Namen »Neutronen« vorgeschlagen hatte (Symbol: n). Die Neutronen sind im freien Zustande radioaktiv und zerfallen mit einer Halbwertszeit von 10.6 Minuten unter β-Strahlung in Protonen: ${}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{p}^{+} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^{-} + \bar{\nu}_e$ (S. 95). Entsprechend der Kernladung 0 ist das Neutron im Periodensystem vor dem Wasserstoff einzureihen. Da es keine Außenelektronen besitzt und daher auch keine chemischen Verbindungen einzugehen in der Lage ist, ist es chemisch inaktiv.

Gemäß der durch Gleichung (34.11) wiedergegebenen Atomumwandlungsmethode kann man z. B. »Lithium« in Bor, »Bor« in Stickstoff, »Kohlenstoff« in Sauerstoff, »Stickstoff« in Fluor, »Fluor« in Natrium, »Natrium« in Aluminium, »Magnesium« in Silicium, »Aluminium« in Phosphor, »Silicium« in Schwefel, »Phosphor« in Chlor oder »Kalium« in Scandium überführen. Insgesamt kennt man bereits weit über 100 solcher (α,n)-Prozesse. Bei genügend großem Energiegehalt der Heliumkerne können auch mehrere (z. B. bis zu 9) Neutronen aus dem getroffenen Atomkern ausgeschleudert werden. So sind über 60 (α,2n)- und über 60 (α,3n)-Prozesse bekannt. Obwohl die schweren Kerne die α-Partikel wesentlich stärker als die leichten abstoßen, sind auch einige von ihnen durch Heliumkerne hoher Energie (bis 300 MeV) umgewandelt worden, z. B.: ${}^{75}_{33}\mathrm{As} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{78}_{35}\mathrm{Br}$.

Kernumwandlung mit Wasserstoffkernen

Wegen der geringeren erforderlichen kinetischen Energie (vgl. S. 2255) werden die Wasserstoffkerne zum Unterschied von den Heliumkernen durch fremde Kerne häufig nur eingefangen, ohne dass es zur Emission irgendwelcher Kernbestandteile kommt. Andererseits können aber auch wie bei der Beschießung mit Heliumkernen Kernbausteine des bombardierten Atomkerns – Heliumkerne, Wasserstoffkerne, Neutronen – herausgeschossen und bei genügend hoher Energie sogar gespalten werden.

Einfangen von Wasserstoffkernen. Bei der einfachen Aufnahme von Wasserstoffkernen entsteht entsprechend der Vermehrung der positiven Kernladung um 1 Einheit unter gleichzeitiger Abgabe eines γ-Quants das im Periodensystem auf das Ausgangselement folgende Element:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}_{0}h\nu + {}_{k+1}\mathrm{E}' . \tag{34.13}$$

Die Masse dieses Elements ${}_{k+1}\mathrm{E}$ ist je nachdem, ob Protonen oder Deuteronen zur Anwendung gelangen, um 1 oder 2 Einheiten größer als die des ursprünglichen Grundstoffs (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{m+1}_{k+1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{m+2}_{k+1}\mathrm{E}'$).

So kann man auf diese Weise z. B. »Lithium« in Beryllium, »Beryllium« in Bor, »Kohlenstoff« in Stickstoff, »Fluor« in Neon oder »Silicium« in Phosphor umwandeln. Über 25 derartige (p, γ)-Prozesse sind bekannt.

Emission von α-Teilchen. Werden bei der Beschießung von Atomkernen mit Wasserstoffkernen Heliumkerne aus den Atomkernen herausgeschossen, so haben wir eine Umkehrung der Kernreaktion (34.9) vor uns:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}_{2}\mathrm{He} + {}_{k-1}\mathrm{E}' . \tag{34.14}$$

Die Masse des entstehenden, im Periodensystem links vom Ausgangselement stehenden Grundstoffs ist je nach der Art der verwendeten Wasserstoffkerne (${}^{1}\mathrm{H}$ oder ${}^{2}\mathrm{H}$) um 3 oder 2 Einheiten kleiner als die des ursprünglichen Elements (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{m-3}_{k-1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{m-2}_{k-1}\mathrm{E}'$). Ein Beispiel für diesen Reaktionstypus ist die Umwandlung von »Lithium« ${}^{7}_{3}\mathrm{Li}$ durch Protonen in Helium ${}^{4}_{2}\mathrm{He}$:

$$ {}^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} . \tag{34.15}$$

Eine der Reaktion (34.15) ganz entsprechende Reaktion gibt das leichtere Lithiumisotop ${}^{6}_{3}\mathrm{Li}$ mit Deuteronen:

$$ {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}\,. \tag{34.16} $$

Die dabei gebildeten α-Teilchen besitzen eine höhere kinetische Energie (11 MeV je Teilchen) als alle aus natürlichen radioaktiven Prozessen stammenden α-Strahlen; doch lassen sich im Cyclotron heute um 3–4 Zehnerpotenzen höhere Energien von Heliumkernen erzeugen. Auch das Berylliumnuklid ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ geht bei der Beschießung mit Deuteronen in zwei Heliumkerne über: ${}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (bezüglich des entstehenden Tritiums ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ vgl. auch Gl. (34.18) und (34.24)).

Sonstige Beispiele für den Reaktionstypus (34.14) sind die Umwandlungen von »Beryllium« in Lithium, »Bor« in Beryllium, »Kohlenstoff« in Bor, »Stickstoff« in Kohlenstoff, »Fluor« in Sauerstoff, »Natrium« in Neon, »Magnesium« in Natrium, »Aluminium« in Magnesium, »Silicium« in Aluminium oder »Eisen« in Mangan. Die Gesamtzahl der bisher untersuchten (p, α)- und (d, α)-Prozesse beträgt über 50.

Emission von Protonen. Werden bei der Beschießung mit Wasserstoffkernen Wasserstoffkerne aus anderen Atomkernen herausgeschossen, so kommt es naturgemäß nicht zu einer Elementumwandlung, da bei der Kernreaktion die Zahl der Kernprotonen in den Atomen des bombardierten Elements unverändert bleibt:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}_{1}\mathrm{H} + {}_{k}\mathrm{E}\,. \tag{34.17} $$

Wohl aber geben solche Kernprozesse zur Bildung isotoper Kerne Veranlassung, wenn die aufgenom- menen und abgegebenen Wasserstoffkerne verschiedene Masse haben. Bombardiert man beispielsweise Elemente mit Deuteronen oder Tritonen und werden dabei Protonen emittiert, so gelangt man zu Isotopen mit einer um 1 bzw. 2 Einheiten größeren Masse (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+1}_{k}\mathrm{E}$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m+2}_{k}\mathrm{E}$).

Ein besonders interessanter Fall dieser Art liegt bei der Kernreaktion

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{3}_{1}\mathrm{H}\,. \tag{34.18} $$

(Energieentwicklung 4 MeV) vor, bei der M. L. E. Oliphant, P. Harteck und E. Rutherford 1934 erstmals ein Wasserstoffisotop der rel. Masse 3 (»Tritium« T; vgl. S. 299) entdeckten, das mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren unter β-Strahlung in ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ (s. auch unten) übergeht: ${}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{3}_{2}\mathrm{He} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}$. In analoger Weise lassen sich »Lithium«, »Beryllium«, »Bor«, »Kohlenstoff«, »Stickstoff«, »Natrium« oder »Aluminium« in schwerere Isotope verwandeln. Insgesamt kennt man bereits über 160 solcher (d, p)-Prozesse. Weiterhin sind rund 15 (t, p)-Prozesse bekannt.

Emission von Neutronen. Die Bombardierung von Atomkernen mit Wasserstoffkernen unter Emission von Neutronen führt zur Bildung von Elementen, die im Periodensystem rechts vom Ausgangselement stehen:

$$ {}_{k}\mathrm{E} + {}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}_{0}\mathrm{n} + {}_{k+1}\mathrm{E}'\,. \tag{34.19} $$

Je nach der Anwendung von Protonen, Deuteronen oder Tritonen ist die Masse dieses Elements ${}_{k+1}\mathrm{E}$ gleich der Masse des Ausgangselements (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m}_{k+1}\mathrm{E}'$) oder um 1 bzw. 2 Einheiten größer (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+2}_{k+1}\mathrm{E}'$; ${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m+2}_{k+1}\mathrm{E}'$). Vielfach werden auch 2 oder mehr (bis zu 14) Neutronen ausgeschleudert (rund 120 bisher bekannte (p, 2n)- und (d, 2n)-Prozesse, über 70 (p, 3n)- und (d, 3n)-Fälle).

Eine besonders interessante Reaktion der Art (34.19) ist die Umsetzung von Deuteronen mit Deuterium – vgl. (34.18):

$$ {}^{2}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{3}_{2}\mathrm{He} \tag{34.20} $$

(Energieentwicklung 3.2 MeV), welche zur Bildung von Helium mit der rel. Atommasse 3 führt (S. 461). Ein solches Helium wäre ein idealer Füllstoff für Gasballons und Luftschiffe, da es als Helium-Isotop ebenso unentflammbar und reaktionsträge wie das gewöhnliche Helium und dabei um 25 % leichter als dieses ist. Wegen der kleinen Ausbeuten bei künstlichen Elementumwandlungen[4,5] ist aber an eine präparative Auswertung von Gleichung (34.20) vorerst noch nicht zu denken. Dagegen lässt sich die Reaktion (34.20) als ergiebige künstliche – d. h. von radioaktiven Stoffen (wie im Falle (34.12)) unabhängige – Neutronenquelle (vgl. S. 2256) benutzen. So kann man auf diesem Wege mit dem Zyklotron unter günstigen Bedingungen Neutronenintensitäten schaffen, die sonst nur ein Gemisch von 100 kg Emanation und Beryllium ergeben würde. Die Energie der Neutronen kann bei Verwendung entsprechend energiereicher Deuteronen bis auf 20 MeV gesteigert werden. Auch die Einwirkung Zyklotron-beschleunigter Deuteronen auf Tritium ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (absorbiert an Titan oder Zirconium) oder auf Beryllium ${}^{9}_{4}\mathrm{Be}$ wird zur Erzeugung von Neutronen hoher Energie herangezogen:

$$ {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{4}_{2}\mathrm{He}; \quad {}^{9}_{4}\mathrm{Be} + {}^{2}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{10}_{5}\mathrm{B}. $$

Als weitere Beispiele für den Reaktionstypus (34.19) seien erwähnt: die Umwandlungen von »Lithium« in Beryllium, »Bor« in Kohlenstoff, »Kohlenstoff« in Stickstoff, »Stickstoff« in Sauerstoff, »Sauerstoff« in Fluor, »Fluor« in Neon, »Natrium« in Magnesium oder »Aluminium« in Silicium. Die Gesamtzahl der bisher bekannten (p, n)- und (d, n)-Prozesse beträgt mehrere hundert.

Emissionen von β^+-Teilchen (Positronen). Die erwähnten Isotone (verschiedene Protonen-, gleiche Neutronenzahl) sind infolge des Protonenüberschusses häufig β^+-Strahler (vgl. S. 2233; für Beispiele vgl. S. 2268). Bedienungsleichte kompakte Zyklotrone ermöglichen in Kliniken die Herstellung kurzlebiger, positronenliefernder Nuklide (z. B. ${}^{11}_{6}\mathrm{C}$, ${}^{13}_{7}\mathrm{N}$, ${}^{15}_{8}\mathrm{O}$, ${}^{18}_{9}\mathrm{F}$) durch Beschuss geeigneter Targetkerne mit Zyklotron-beschleunigten Protonen oder Deuteronen am Ort ihrer Anwendung (essentiell in Zentren für die Positronen-Emissions-Tomographie = PET).

---

[4] Trefferhäufigkeit von α-Teilchen. Von 100 000 α-Teilchen stößt durchschnittlich nur ein einziges in geeigneter Weise mit einem Stickstoffkern zusammen. Daher ist auch eine chemische Isolierung und Charakterisierung der bei der Kernreaktion (34.10) entstehenden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff sehr erschwert, wie folgende Überschlagsrechnung zeigt: 1 g Radium entwickelt pro Jahr in Form von α-Strahlung 167 mm^3 Helium (S. 2241). Erzeugte jedes Heliumatom ein Wasserstoff- und ein Sauerstoffatom, so entstünden – da dann auf 2 Heliumatome 1 Wasserstoff- und 1 Sauerstoffmolekül entfielen – in 1 Jahr je rund 80 mm^3 Wasserstoff und Sauerstoff. Da aber von 100 000 Heliumkernen nur einer wirksam ist, entwickeln sich bei einer einjährigen Bestrahlung von Stickstoff mit 1 g Radium nur je 80 : 100 000 = 0.0008 mm^3 (d. h. rund 1/1000 Kubikmillimeter) Wasserstoff und Sauerstoff (ermittelbar mit Methoden von A. Paneth, der diese für Altersbestimmungen nach der Heliummethode (S. 2248) entwickelte). Demgegenüber ist bei Verwendung Zyklotron-beschleunigter α-Teilchen infolge der höheren α-Strahlen-Intensität und der vermehrten Trefferausbeute die Gewinnung wägbarer Mengen von Kernreaktionsprodukten in erträglichen Reaktionszeiten durchaus möglich.

[5] Trefferhäufigkeit von Protonen. Dass die 1932 von J. D. Cockroft und E. T. S. Walton als erste mit künstlich beschleunigten Geschossen erzwungene Transmutation (34.15) nicht dazu dienen kann, um Helium in messbaren Mengen aus Lithium und Wasserstoff zu erzeugen, sei wieder an Hand eines Zahlenbeispiels erläutert: Wendet man bei der Reaktion (34.15) Protonen mit einer Energie von 0.2 MeV an, so dringt unter rund 100 Millionen Wasserstoffkernen nur ein einziger in einen Lithiumkern ein. Dies ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, dass es sich – um einen früher (S. 95) gebrauchten Vergleich heranzuziehen – darum handelt, in einem Raum von 1000 Kubikmetern einen bestimmten Kubikmilimeter zu treffen, ohne zu zielen! Würde man einen Protonenstrom von 1 Milliampere Stärke (das ist die obere zur Zeit in Atomumwandlungs-Apparaturen erreichbare Grenze) ein ganzes Jahr lang auf Lithium richten, so entstünde in diesem Zeitraum nicht viel mehr als $^1/_{10}$ Kubikmillimeter Helium! An eine Umwälzung unserer »Stoffwirtschaft« durch das Verfahren der Beschießung von Atomkernen mit Protonen oder Deuteronen ist also wie im Falle der Beschießung von Atomkernen mit Heliumkernen (S. 2259) nicht zu denken. Gleiches gilt für die Frage einer etwaigen Umgestaltung unserer »Energiewirtschaft« durch die obigen Arten der Kernumwandlung. Zwar liefert der einzelne Kernvorgang (34.15) für je 0.2 MeV aufgewandter Energie als Äquivalent für den dabei auftretenden Massenverlust von 0.001 863 g mol^{-1} nach Abzug der 0.2 MeV einen Betrag von 17.3 MeV in Form kinetischer Energie der beiden entstehenden Heliumatome. Da aber 100 Millionen Wasserstoffkerne von 0.2 MeV Energie notwendig sind, um diese 17.3 Millionen eV zu erzeugen, muss in summa zur Gewinnung einer bestimmten Energiemenge doch ein milllionenmal größerer Energiebetrag aufgewendet werden. Im Gegensatz dazu haben die durch Neutronen bei den schwersten Atomkernen (ab Th) ausgelösten Kern-Kettenreaktionen (S. 2278) eine Umwälzung der Stoff- und Energieerzeugung eingeleitet.

Kernumwandlung mit Neutronen

Einfangen von Neutronen. Erfolgt bei der Beschießung eine einfache Aufnahme des Neutrons durch den bombardierten Kern, so entsteht unter gleichzeitiger Ausstrahlung eines γ-Quants ${}^{0}_{0}h\nu$ ein Isotop des ursprünglichen Elements E:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{0}_{0}h\nu + {}^{m+1}_{k}\mathrm{E}. \qquad (34.21) $$

Diese Art der Atomumwandlung ist heute bei fast jedem Element bekannt (festgestellt wurden bisher mehrere hundert derartige (n, γ)-Prozesse) und gelingt naturgemäß besonders leicht mit langsamen Neutronen (Energie um 1 eV). Solche Neutronen geringer Energie entstehen, wenn man schnelle Neutronen durch Wasser H_2O oder festes Paraffin C_mH_n hindurchtreten lässt, wobei sie infolge elastischer Zusammenstöße mit Wasserstoffkernen ihre Energie vermindern. Die Einfangreaktion (34.21) ist besonders wichtig bei den schweren Elementen (S. 2272), dient aber ebenso bei leichteren Kernen zur Gewinnung von Isotopen (z. B. ${}^{23}_{11}\mathrm{Na} \longrightarrow {}^{24}_{11}\mathrm{Na}$; ${}^{27}_{13}\mathrm{Al} \longrightarrow {}^{28}_{13}\mathrm{Al}$; ${}^{63}_{29}\mathrm{Cu} \longrightarrow {}^{64}_{29}\mathrm{Cu}$).

Emission von β-Teilchen (Negatronen). Die erwähnten Isotope (gleiche Protonen-, verschiedene Neutronenzahl), die sich naturgemäß von den Mutterisotopen chemisch nicht abtrennen lassen, sind infolge des Neutronenüberschusses im Allgemeinen β^--Strahler (vgl. S. 93, 2268). Hiervon macht man bei der von G. v. Hevesy (Nobelpreis 1943) eingeführten »Aktivierungsanalyse« Gebrauch, bei der ein – z. B. nur in Spuren vorhandenes – Element (in Gesteinen, Legierungen oder anderen Stoffen) durch Neutronenbeschuss zu einem radioaktiven Isotop aktiviert und mittels der so erzeugten Strahlung (meist γ-Strahlung) identifiziert wird (aus Halbwertszeit und γ-Strahlenintensität lässt sich die Art und Menge der Spurenelemente ableiten). So kann man etwa ${}^{55}_{25}\mathrm{Mn}$, ${}^{75}_{33}\mathrm{As}$ oder ${}^{197}_{79}\mathrm{Au}$ mit Neutronen zu radioaktiven Isotopen ${}^{56}_{25}\mathrm{Mn}$, ${}^{76}_{33}\mathrm{As}$ bzw. ${}^{198}_{79}\mathrm{Au}$ aktivieren, die mit Halbwertszeiten von 2.58 Stunden bzw. 26.4 Stunden bzw. 2.695 Tagen unter Aussendung von β^-- und γ-Strahlen zerfallen, wobei die Empfindlichkeit der Analysenmethode so groß ist, dass sich noch Mengen bis herab zu 10^{-10} g nachweisen lassen.

1936 zeigte E. Fermi als erster, dass eine Reihe von Elementen bei der Bestrahlung mit Neutronen radioaktiv wurden. Im gleichen Jahr wies G. v. Hevesy die Anwesenheit von 0.01 % Dy in einem Y-Präparat sowie von Spuren Eu in Gd-Präparaten nach, indem er die Proben mit Neutronen aus einer Ra-Be-Quelle bestrahlte. Eine eindrucksvolle Aktivierungsanalyse wurde 1961 mit einer Milligramm-Menge einer Haarsträhne von Napoleon I. durchgeführt, die seinerzeit einen Tag nach seinem Tod auf der Insel St. Helena (5. Mai 1821) abgeschnitten und seitdem aufbewahrt worden war. Sie führte zu dem Schluss, dass Napoleon offensichtlich keines natürlichen Todes starb, sondern das Opfer einer Arsenvergiftung wurde. Man konnte nicht nur die Anwesenheit und Menge von Arsen sicherstellen, sondern durch schrittweise Ermittlung des Arsengehalts in einigen 13 cm langen, dem Wachstum eines Jahres entsprechenden Haaren sogar zeigen, dass das Arsen während dieser einjährigen Zeitperiode mit Unterbrechungen gegeben wurde und zu welchen Zeitpunkten dies geschah.

Des Weiteren kann der Neutronenbeschuss in Verbinung mit der Elektronenemission auch zur Dotierung von Halbleitern (vgl. [5]) wie etwa Silicium genutzt werden: ${}^{30}_{14}\mathrm{Si} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{31}_{14}\mathrm{Si} \longrightarrow {}^{31}_{15}\mathrm{P} + {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + \gamma$.

Emission von Neutronen. In gleicher Weise wie bei (34.21) entsteht ein Isotop (Masse $m-1$ statt $m+1$) des beschossenen Elements (z. B. ${}^{99}_{42}\mathrm{Mo}$ aus ${}^{100}_{42}\mathrm{Mo}$), wenn beim Aufprall des Neutrons 2 Neutronen aus dem Kern geschleudert werden (${}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n} + {}^{m-1}_{k}\mathrm{E}$; Dutzende bisher bekannter (n, 2n)-Prozesse). Das Neutron muss dabei mindestens eine Energie von 8 MeV besitzen, da die Bindungsenergie des Neutrons in den meisten Kernen rund 8 MeV beträgt (S. 2245). Für das Herausschießen von 3 Neutronen – (n, 3n)-Prozesse – ist dementsprechend eine Mindestenergie des Neutrons von 16 (= 24–8) MeV erforderlich.

Emission von Protonen. Werden bei der »Bombardierung« mit (energiereichen) Neutronen Protonen aus dem Atomkern herausgeschossen, so entsteht in Umkehrung des Reaktionstypus (34.19) der im Periodensystem vor dem Ausgangselement stehende Grundstoff:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{m}_{k-1}\mathrm{E}' . \tag{34.22} $$

Ein besonders wichtiges Beispiel hierfür ist die – auch in der Natur sich abspielende (S. 2267) – Umwandlung von ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$ in ein β^--strahlendes und dadurch in ${}^{14}_{7}\mathrm{N}$ zurückverwandeltes Kohlenstoffisotop der Masse 14:

$$ {}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{1}_{1}\mathrm{H} + {}^{14}_{6}\mathrm{C}; \qquad {}^{14}_{6}\mathrm{C} \longrightarrow {}^{0}_{-1}\mathrm{e}^- + {}^{14}_{7}\mathrm{N} + \bar{\nu}_\mathrm{e} . $$

Man benutzt dieses Isotop als radioaktiven Indikator zur Aufklärung von Mechanismen organischer Reaktionen und zur geschichtlichen Altersbestimmung pflanzlicher und tierischer Organismen (vgl. »Kohlenstoffuhr«, S. 2270).

Auf analoge Weise kann man z. B. »Fluor« in Sauerstoff, »Natrium« in Neon, »Magnesium« in Natrium, »Aluminium« in Magnesium, »Schwefel« in Phosphor, »Chrom« in Vanadium, »Eisen« in Mangan, »Nickel« in Cobalt, »Zink« in Kupfer, »Palladium« in Rhodium umwandeln usw. Rund 100 derartige (n, p)-Prozesse sind bis heute bekannt.

Anstelle des Protons ${}^{1}_{1}\mathrm{H}$ (p) kann bei Einwirkung schneller Neutronen, z. B. auch ein Triton ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (t) aus einem Atomkern herausgeschossen werden. So können energiereiche, aus kosmischen Prozessen stammende Neutronen gemäß ${}^{14}_{7}\mathrm{N} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{3}_{1}\mathrm{H} + {}^{12}_{6}\mathrm{C}$ aus Luftstickstoff Tritium bilden, woher in der Hauptsache der geringe Gehalt der Atmosphäre an ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ (vgl. S. 2270) und an ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ (${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ geht als β-Strahler in ${}^{3}_{2}\mathrm{He}$ über) stammt.

Emission von α-Teilchen. Das Herausschießen von Heliumkernen durch energiereiche Neutronen führt in Umkehrung von Reaktionstypus (34.11) zur Bildung eines im Periodensystem zwei Stellen vor dem Ausgangsstoff stehenden Elements:

$$ {}^{m}_{k}\mathrm{E} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{m-3}_{k-2}\mathrm{E}' . \tag{34.23} $$

Man verwendet diesen Reaktionstyp z. B. zur Umwandlung von Lithium ${}^{6}_{3}\mathrm{Li}$ in Tritium ${}^{3}_{1}\mathrm{H}$ im Kernreaktor:

$$ {}^{6}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{3}_{1}\mathrm{H} . \tag{34.24} $$

Das Tritium (S. 298) wird hierbei vom Uran als UT_3 absorbiert und beim Erhitzen auf 500 °C wieder abgegeben. Es kann zur Trennung vom Helium auch in T_2O umgewandelt werden, das sich leicht von He abtrennen lässt.

In analoger Weise entsteht z. B. aus »Bor« Lithium, aus »Aluminium« Natrium, aus »Phosphor« Aluminium, aus »Chlor« Phosphor, aus »Scandium« Kalium, aus »Mangan« Vanadium, aus »Cobalt« Mangan, aus »Germanium« Zink, aus »Thorium« Radium usw. Gesamtzahl der bisher festgestellten (n, α)-Prozesse über 50.

Da die Neutronen als ungeladene Teilchen die Atome eines Gases frei durchfliegen, ohne sie zu ionisieren, offenbaren sie in einer Wilson-Kammer ihre Anwesenheit nur bei der Kollision mit einem anderen Atomkern. Die bei diesem Zusammenstoß gebildeten zwei Atomtrümmer machen sich durch das plötzliche Erscheinen zweier von einem Punkte ausgehender Nebelspuren bemerkbar (vgl. Abb. 34.7), während die Bahn des auftreffenden Neutrons unsichtbar bleibt.

Im Allgemeinen begünstigen langsame Neutronen (kinetische Energie $< 1\,\mathrm{eV}$) den Vorgang (34.21), mittelschnelle ($1–10^5\,\mathrm{eV}$) den Vorgang (34.22) und schnelle ($1–10^5\,\mathrm{eV}$) den Vorgang (34.23). Zur Spaltung von Atomkernen mit Neutronen vgl. S. 2272.

Tab. 34.3

$^{58}_{28}Ni + {}^{6}_{3}Li \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{63}_{31}Ga$	$^{115}_{49}In + {}^{14}_{7}N \longrightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{125}_{56}Ba$	$^{142}_{60}Nd + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$	
$^{12}_{16}C + {}^{11}_{5}B \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{20}_{11}Na$	$^{141}_{59}Pr + {}^{14}_{7}N \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{149}_{66}Dy$	$^{144}_{62}Sm + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{154}_{70}Yb$	
$^{65}_{29}Cu + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{74}_{35}Br$	$^{165}_{67}Ho + {}^{14}_{7}N \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{174}_{74}W$	$^{181}_{73}Ta + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{192}_{81}Tl$	
$^{75}_{33}As + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{82}_{39}Y$	$^{182}_{74}W + {}^{14}_{7}N \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{191}_{81}Tl$	$^{197}_{79}Au + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 9\,{}^{1}_{0}n + {}^{204}_{87}Fr$	
$^{79}_{35}Br + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{88}_{41}Nb$	$^{197}_{79}Au + {}^{14}_{7}N \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{205}_{86}Rn$	$^{141}_{59}Pr + {}^{19}_{9}F \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$	
$^{115}_{49}In + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{123}_{55}Cs$	$^{65}_{29}Cu + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 2\,{}^{1}_{0}n + {}^{79}_{37}Rb$	$^{142}_{60}Nd + {}^{19}_{9}F \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{153}_{69}Tm$	
$^{121}_{51}Sb + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{126}_{57}La$	$^{96}_{44}Ru + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{107}_{52}Te$	$^{144}_{62}Sm + {}^{19}_{9}F \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{155}_{71}Lu$	
$^{181}_{73}Ta + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{188}_{79}Au$	$^{115}_{49}In + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{126}_{57}La$	$^{140}_{58}Ce + {}^{20}_{10}Ne \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{152}_{68}Er$	
$^{197}_{79}Au + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 9\,{}^{1}_{0}n + {}^{200}_{85}At$	$^{139}_{57}La + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{149}_{65}Tb$	$^{141}_{59}Pr + {}^{20}_{10}Ne \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{153}_{69}Tm$	
$^{203}_{81}Tl + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{210}_{87}Fr$	$^{140}_{58}Ce + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 6\,{}^{1}_{0}n + {}^{150}_{66}Dy$	$^{142}_{60}Nd + {}^{20}_{10}Ne \longrightarrow 8\,{}^{1}_{0}n + {}^{154}_{70}Yb$	
$^{206}_{82}Pb + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{213}_{88}Ra$	$^{141}_{59}Pr + {}^{16}_{8}O \longrightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{150}_{67}Ho$	$^{144}_{62}Sm + {}^{20}_{10}Ne \longrightarrow 7\,{}^{1}_{0}n + {}^{157}_{72}Hf$	

Kernumwandlung mit schweren Atomkernen

Erheblich größere Änderungen der Kernladungszahl treten ein, wenn man Kerne mit schwereren Atomkernen als ${}_{1}H$ oder ${}_{2}He$ beschießt, z. B. mit ${}^{6}_{3}Li$, ${}^{9}_{4}Be$, ${}^{11}_{5}B$, ${}^{12}_{6}C$, ${}^{14}_{7}N$, ${}^{16}_{8}O$, ${}^{19}_{9}F$ oder ${}^{20}_{10}Ne$. Da hierbei normalerweise nur Neutronen aus dem getroffenen Kern ausgeschleudert werden, vergrößert sich dabei die Kernladungszahl des Elements um 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 bzw. 10 Einheiten. Beispiele für solche Elementumwandlungen, die zu mittelschweren bis schweren Elementen führen, bringt Tabelle 34.3.

Man kennt heute u. a. schon rund 100 Fälle von Umwandlungen mit Kohlenstoffkernen, über 40 Umwandlungen mit Stickstoffkernen und über 70 Umwandlungen mit Sauerstoffkernen.

Besondere Bedeutung besitzt diese Methode der Kernumwandlung bei der Gewinnung der schweren Actinoide ab ${}_{98}Cf$ (vgl. S. 2315) und der leichten Transactinoide bis ${}_{106}Sg$ (vgl. S. 2350), während man zur Bildung der schweren Transactinoide ab ${}_{107}Bh$ Elemente wie ${}^{208}Pb$ oder ${}^{209}Bi$ mit – auf ca. 10 % der Lichtgeschwindigkeit beschleunigten – sehr schweren Atomkernen wie ${}^{54}Cr$, ${}^{58}Fe$, ${}^{62}Ni$, ${}^{64}Ni$, ${}^{70}Zn$ und noch schwereren Kernen beschießt (vgl. S. 2350).

Kernumwandlung mit γ-Strahlen

Auch sehr kurzwellige γ-Strahlen – wie die des Thalliums ${}^{208}_{81}Tl$ mit einer Energie von 2.6 MeV – können Atomumwandlungen bewirken (»Kernphotoeffekt«). Es handelt sich hier um die Umkehrung der Reaktionstypen (34.13) und (34.21), die ja wie alle exothermen Kernreaktionen stets mit der gleichzeitigen Emission von γ-Strahlung verknüpft sind. Erwähnt sei hier etwa die Aufspaltung von »Deuteronen« in Neutronen und Protonen:

$$^{2}_{1}H + {}^{0}_{0}h\nu \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{1}_{1}H.$$

Eine der bekanntesten Reaktionen dieser Art ist die γ-Bestrahlung von ${}^{9}_{4}Be$ gemäß

$$^{9}_{4}Be + {}^{0}_{0}h\nu \longrightarrow {}^{1}_{0}n + 2\,{}^{4}_{2}He,$$

die eine leicht zugängliche Neutronenquelle darstellt. Als γ-Strahler verwendet man hierbei z. B. ${}^{124}_{51}Sb$ (Halbwertszeit 60.3 Tage), das γ-Strahlen mit Energien bis zu 2.09 MeV emittiert und zum Zwecke der Neutronenerzeugung mit Berylliumpulver innig gemischt wird. Andere verwendete γ-Strahler sind ${}^{24}_{11}Na$, ${}^{88}_{39}Y$, ${}^{116}_{49}In$ und ${}^{140}_{57}La$.

Mit γ-Strahlen hoher und höchster Energie (20–250 MeV) gelingt auch die Umwandlung besonders stabiler Atomkerne wie etwa des Silbers oder Bors:

$$^{107}_{47}Ag + {}^{0}_{0}h\nu \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{106}_{47}Ag; \qquad {}^{11}_{5}B + {}^{0}_{0}h\nu \longrightarrow 3\,{}^{1}_{1}H + {}^{8}_{2}He.$$

Das in letzterem Fall gebildete Heliumisotop der Masse 8 geht mit einer Halbwertszeit von 122 Millisekunden unter β^--Strahlung in $^{8}_{3}Li$ über ($^{8}_{2}He \longrightarrow {}^{0}_{-1}e^- + {}^{8}_{3}Li$), welches seinerseits unter weiterer β^--Strahlung spontan in zwei Heliumkerne $^{4}_{2}He$ zerfällt ($^{8}_{3}Li \longrightarrow {}^{0}_{-1}e^- + 2\,{}^{4}_{2}He$; analog z. B. $^{9}_{3}Li \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}He + {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{-1}e^-$, $^{8}_{4}Be \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}He$, $^{8}_{5}B \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}He + {}^{0}_{+1}e^+$, $^{12}_{7}N \longrightarrow 3\,{}^{4}_{2}He + {}^{0}_{+1}e^+$). Rund 50 ($\gamma$, n)- und ($\gamma$, p)-Prozesse sind bis heute bekannt.

Künstliche Radionuklide

Überblick. Die bei der vorstehend beschriebenen Beschießung von Elementen mit Heliumkernen, Wasserstoffkernen, Neutronen, höheren Kernen oder γ-Strahlen entstehenden neuen Elemente sind in der Mehrzahl der Fälle nicht beständig, sondern radioaktiv (»künstliche« bzw. – sinnvoller – »induzierte Radioaktivität«). Der erste Fall einer derartigen künstlichen Radioaktivität mit β^+-Strahlung wurde im Jahre 1934 von dem Forscherehepaar Iréne Curie (1897–1956) und Frédéric Joliot (1900–1958) beobachtet. Sie fanden, dass die bei der Beschießung von »Aluminium« mit α-Strahlen des Poloniums neben stabilen Siliciumatomen $^{30}_{14}Si$ (95 %; $^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{30}_{14}Si$) entstehenden »Phosphoratome« $^{30}_{15}P$ (5 %) unter Abgabe von »Positronen« mit einer Halbwertszeit von 2.50 min radioaktiv zerfallen:

$$^{27}_{13}Al + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{30}_{15}P; \quad {}^{30}_{15}P \longrightarrow {}^{30}_{14}Si^- + {}^{0}_{1}e^+.$$

Dass die Positronenstrahlung in der Tat von radioaktiven Phosphoratomen ausging, konnte chemisch dadurch bewiesen werden, dass die Strahlung beim Auflösen des verwendeten Aluminiumblechs in Salzsäure ($Al + 3\,H^+ \longrightarrow Al^{3+} + 3\,H$) nicht in die Lösung, sondern in das entstehende PH_3-Gas ($P + 3\,H \longrightarrow PH_3$) überging, und dass beim Lösen des aktivierten Aluminiums in Königswasser ($2\,P + 2\tfrac{1}{2}\,O_2 + 3\,H_2O \longrightarrow 2\,H_3PO_4$) und Zusatz von etwas Phosphat und Zirconiumsalz die Radioaktivität quantitativ mit dem ausfallenden Zirconiumphosphat aus der Lösung entfernt wurde.

Die Energie der Positronen im Augenblick der Aussendung lässt sich leicht aus dem Massenverlust bei der Elementumwandlung und dem Energie/Masse-Äquivalent des Positrons (0.51 MeV) errechnen. Für die Umwandlung

$$^{64}_{29}Cu \longrightarrow {}^{64}_{28}Ni^- + {}^{0}_{1}e^+,$$

die mit einem Massenverlust von 63.929 22 ($^{64}_{29}Cu$) – 63.927 97($^{64}_{28}Ni^-$) = 0.001 25 g je mol, entsprechend 1.17 MeV Energie je Atom verknüpft ist, folgt so z. B. für die kinetische Energie der von Kupfer ausgesandten Positronen ein Wert von 1.17 – 0.51 = 0.66 MeV, der auch in der Tat experimentell beobachtet wird.

Seitdem sind zahllose weitere Fälle von künstlicher Radioaktivität aufgefunden worden, sodass man heute von jedem der knapp 120 bekannten Elemente mindestens ein, gewöhnlich jedoch mehrere radioaktive Isotope kennt. Die meisten künstlich gewonnenen radioaktiven Elemente zerfallen dabei entweder unter Ausstrahlung von positiven oder unter Ausstrahlung von negativen Elektronen (»β^-, β^+-Zerfall«). Der Ausstrahlung von Positronen aus dem Atomkern ist die Aufnahme von Negatronen (»Elektroneneinfang«) im Kern aus einer inneren Elektronenschale des Atoms, gewöhnlich der K-Schale (»K-Einfang«; vgl. S. 2234), äquivalent.

In beiden Fällen wandelt sich das radioaktive Element in das im Periodensystem davorstehende Element um. So geht z. B. radioaktives $^{40}_{19}K$ (S. 2234) zu 11 % durch K-Einfang in das beständige $^{40}_{18}Ar$ über (89 % verwandeln sich unter β^--Strahlung in $^{40}_{20}Ca$). Der Elektroneneinfang (erkennbar an der ausgesandten Röntgenstrahlung, S. 115) ist naturgemäß die einzige Art des radioaktiven Zerfalls, die durch die chemische Zusammensetzung beeinflusst wird (z. B. $\tau_{1/2}$ von $^{7}_{4}Be$ im Salz BeF_2 um 0.08 % größer als im elementaren Be). Bei diesem Prozess wächst die Kernmasse um die Masse eines Negatrons e^- (0.511 MeV) und das Massenäquivalent, das der zur Bildung von Neutronen aus Protonen und Negatronen notwendige Energie von 0.738 MeV entspricht (0.511 + 0.783 = 1.294 MeV), bei der Positronenausstrahlung nimmt die Kernmasse um

die Masse des Positrons e^+ (0.511 MeV) ab und um das Massenäquivalent, das der zur Bildung von Positronen und Neutronen aus Protonen notwendigen Energie von 1.805 MeV entspricht, zu (Summe: $-0.511 + 1.805 = 1.294$ MeV):

$$p^+ + e^- + 0.783\,\text{MeV} \longrightarrow n; \quad p^+ + 1.805\,\text{MeV} \longrightarrow n + e^+.$$

Daher ist in beiden Fällen der Massenzuwachs gleich groß (1.294 MeV), sodass das gebildete Nuklid in beiden Fällen die exakt gleiche Masse besitzt.

Eine Emission von Heliumkernen (»α-Zerfall«) wie bei den »natürlichen« radioaktiven Elementen wird bei den »künstlichen« radioaktiven Elementen fast ausschließlich bei den schweren Elementen, dagegen nur ganz vereinzelt bei den leichten Elementen (z. B. $^{8}_{4}Be \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{4}_{2}He$) beobachtet; umgekehrt ist der Zerfall unter Bildung von Protonen (»Protonenzerfall«) nur bei den künstlichen Nukliden bekannt. Darüber hinaus vermögen sich die künstlichen wie die natürlichen Nuklide unter Spontan- sowie Cluster-Zerfall (S. 2238) in Tochternuklide zu spalten.

Ob ein positives oder ein negatives Elektron ausgestrahlt wird, hängt davon ab, ob in dem durch Beschießen gewonnenen neuen Atomkern das Verhältnis von Protonen zu Neutronen gegenüber dem optimalen Zahlenverhältnis zu groß oder zu klein ist (vgl. S. 93). So sind z. B. die durch Einfangen von Neutronen gebildeten radioaktiven Elemente stets »negatronenaktiv«, indem die vermehrte Neutronenzahl durch Übergang von Neutronen in Protonen ($n \longrightarrow p^+ + e^-$) wieder verringert wird. Umgekehrt sind die durch Protonenaufnahme entstehenden radioaktiven Kerne »positronenaktiv«, indem sie sich durch Übergang von Protonen in Neutronen ($p^+ \longrightarrow n + e^+$) stabilisieren. Die Geschwindigkeit des radioaktiven Zerfalls folgt in beiden Fällen den beim natürlichen radioaktiven Zerfall besprochenen Zerfallsgesetzen (S. 2246).

Anwendungen. Die künstlichen Radionuklide erweitern in willkommener Weise die Zahl der für radioaktive Bestrahlungs-, Energiegewinnungs- und Indikatorzwecke in Analytik, Forschung, Technik, Medizin und Biochemie brauchbaren Grundstoffe. Erleichtert wird deren Verwendung durch die Tatsache, dass die künstlichen Radionuklide heutzutage im Kernreaktor auch in größeren Mengen gewonnen werden können (vgl. S. 2283) und vielfach sogar leichter erhältlich und billiger sind als die natürlichen Radionuklide (S. 2236). Man nutzt hierbei sowohl »umschlossene Strahler«, d. h. Radionuklide in einer Umhüllung, welche für die betreffenden Radionuklide nicht, für deren Strahlung aber sehr wohl durchlässig ist, als auch »offene Strahler«. Erstere werden etwa zur Steuerung technischer Prozesse, Materialprüfung, Therapie von Tumoren, letztere in der analytischen, medizinischen und biochemischen Forschung sowie für reaktionsmechanistische Studien und in der medizinischen Diagnostik verwendet.

Als besonders wertvoll für Indikatorzwecke haben sich β^--strahlende sowie (insbesondere in der medizinischen regionalen Funktionsdiagnostik) β^+-strahlende Nuklide wie folgende erwiesen (s. Tab. 34.4, in Klammern: Zerfallshalbwertszeiten in Jahren, Tagen, Stunden bzw. Minuten). Die Nutzung der Radionuklide für radioaktive Markierungen sowie als Erzeuger radioaktiver Strahlung wurde bereits im Zusammenhang mit der natürlichen Radioaktivität erwähnt (vgl. S. 2237 und S. 2240). Ihre Verwendung in der Technik und zur Materialprüfung betrifft u. a. Messungen von Beschichtungs-, Folien- und Blechdicken (vgl. S. 2241), von Füllständen,

Tab. 34.4

β^--Strahler				β^+-Strahler			
$^{3}_{1}H$	(12.323 a)	$^{45}_{20}Ca$	(163 d)	$^{11}_{6}C$	(20.38 min)	$^{73}_{34}Se$	(7.1 h)
$^{14}_{6}C$	(5730 a)	$^{59}_{26}Fe$	(45.1 d)	$^{13}_{7}N$	(9.96 min)	$^{75}_{35}Br$	(1.6 h)
$^{24}_{11}Na$	(14.96 h)	$^{65}_{30}Zn$	(244 d)	$^{15}_{8}O$	(2.03 min)	$^{77}_{35}Br$	(57.0 h)
$^{32}_{15}P$	(14.3 d)	$^{89}_{38}Sr$	(50.5 d)	$^{18}_{9}F$	(109.7 min)	$^{122}_{53}I$	(3.6 min)
$^{35}_{16}S$	(87.5 d)	$^{131}_{53}I$	(8.02 d)	$^{30}_{15}P$	(2.50 min)		

von Verschleißvorgängen (S. 2237), von Strömungsgeschwindigkeiten und Volumina. Von Bedeutung ist in diesem Zusammenhang auch die radioaktive Markierung des Beginns einer neuen Ölcharge, die beim Transport durch Ölleitungen üblicherweise direkt auf die zuvor transportierte Charge gepumpt wird. In Analytik und Forschung nutzt man die Radionuklide u. a. zur Bestimmung kleinster Stoffmengen (vgl. S. 2237), von Dampfdrücken, Löslichkeiten und anderen physikalischen Größen (S. 2241), zur Überprüfung analytischer Verfahren, für Reinheits- und Gehaltsbestimmungen, für Studien von Reaktionsmechanismen und Katalysatorwirkungen, für Rückstandsuntersuchungen an Nahrungsmitteln, für Studien der Resorption, Verteilung, Speicherung, Ausscheidung und Metabolisierung von Pharmaka, Kosmetika, Umweltchemikalien (Pflanzenschutz, Futter- sowie Lebensmittelzusatz, Tensid).

Erwähnenswert ist ferner die Verwendung des β-strahlenden Kohlenstoffisotops $^{14}_{6}C$ zur Altersbestimmung kohlenstoffhaltiger historischer und prähistorischer Organismen (»Kohlenstoff-Uhr«). Unter der Einwirkung der kosmischen Strahlung (S. 2256), die Stickstoff in Kohlenstoff umzuwandeln vermag (vgl. S. 2266), hat sich in der Atmosphäre im Laufe der Jahrmillionen eine Gleichgewichtskonzentration von $^{14}CO_2$ eingestellt. Sie entspricht 16 ^{14}C-Atom-Zerfällen je g Kohlenstoff pro Minute, ist also außerordentlich gering. Analoges gilt für die Pflanzen, die bei der Assimilation, und für die Tiere, die über die Pflanzen die Gleichgewichtskonzentration von ^{14}C in sich aufnehmen und sie während ihrer Lebenszeit infolge des dauernden Ausgleichs mit der Umwelt konstant erhalten. Sobald aber ein lebender Organismus stirbt, vermag er keinen neuen radioaktiven Kohlenstoff mehr zu inkorporieren. Damit sinkt die ^{14}C-Aktivität nach Ablauf von 5730 Jahren auf die Hälfte (Zerfall von 8 ^{14}C-Atomen je g C pro Min.), nach Ablauf von 11 460 Jahren auf ein Viertel (Zerfall von 4 ^{14}C-Atomen je g C pro Min.) usw. Umgekehrt kann man somit aus dem Maß der in einem abgestorbenen Organismus (z. B. der Holzplanke eines alten Schiffes, den Knochenresten eines prähistorischen Tieres) je Gramm C noch vorhandenen ^{14}C-Aktivität mithilfe der Halbwertszeit von ^{14}C zurückrechnen, zu welchem Zeitpunkt er noch volle Aktivität besaß, d. h. wann er gestorben ist. Auf diese Weise ist nach W. F. Libby (ab 1947) eine experimentelle Überprüfung geschichtlicher und vorgeschichtlicher Zeitangaben (Altersbestimmungen zwischen 400 und 30 000 Jahren mit einer Fehlergrenze von durchschnittlich 5 %) möglich. So ließ sich etwa durch die Untersuchung eines Plankenstücks des großen Leichenschiffs des Königs Sesostris III. von Ägypten (1887–1849 v. Chr.) das von den Archäologen angegebene Alter von 3800 Jahren experimentell bestätigen.

In ähnlicher Weise wie bei dem in der Atmosphäre gemäß $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{14}_{6}C$ gebildeten Kohlenstoffisotop $^{14}_{6}C$ hat sich auch bei dem in der Atmosphäre durch eine Nebenreaktion von $^{14}_{7}N$ gemäß $^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{12}_{6}C$ gebildeten Wasserstoffisotop Tritium $^{3}_{1}H$ (β^--Strahler) eine Gleichgewichtskonzentration an Tritium im Wasser eingestellt (1 Teil $^{3}_{1}H$ auf 10^{17} Teile $^{1}_{1}H$; die ganze Atmosphäre enthält etwa 6 g T), die sich bei Abtrennung des Wassers von der äußeren Atmosphäre infolge des Zerfalls von $^{3}_{1}H$ mit einer Halbwertszeit von 12.346 Jahren verringert. Man kann daher den Tritiumgehalt eines Wassers z. B. zur Altersnachprüfung von – bis 50 Jahre alten – Weinen oder zur Lösung der Frage heranziehen, ob Untergrund-Wasser aus neueren Regenfällen oder aus großen unterirdischen, von der Atmosphäre abgeschlossenen Reservoiren stammen (»Tritium-Uhr«).

Über die vorgenannten Anwendungen hinaus gewinnen die künstlichen radioaktiven Nuklide zunehmende medizinische und biochemische Bedeutung, da sie leichter dosierbar sind als die natürlichen radioaktiven Stoffe und zudem im Organismus verbleiben können, weil sie bei ihrem Abklingen vielfach in harmlose Stoffe übergehen. Unter diesen »Radionukliden« seien hier erwähnt das aus gewöhnlichem Natrium ($^{23}_{11}Na$) durch Neutronenbeschuss gewinnbare »Radio-Natrium« $^{24}_{11}Na$, das mit einer Halbwertszeit von 15.03 Stunden in Magnesium übergeht ($^{24}_{11}Na \longrightarrow {}^{24}_{12}Mg + {}^{0}_{-1}e + \gamma$), der aus normalem Phosphor ($^{31}_{15}P$) durch Neutronenbeschuss erhältliche »Radio-Phosphor« $^{32}_{15}P$, welcher mit 14.22 Tagen Halbwertszeit in normalen Schwefel zerfällt ($^{32}_{15}P \longrightarrow {}^{32}_{16}S + {}^{0}_{-1}e + \gamma$), das aus natürlichem $^{130}_{52}Te$ durch Neutronenbeschuss erhältliche »Radio-Iod« $^{131}_{53}I$, das mit einer Halbwertszeit von 8.02 Tagen in normales Xenon zerfällt

($^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{131}_{54}Xe + {}^{0}_{-1}e + \gamma$) oder das aus natürlichem $^{98}_{42}Mo$ durch Neutronenbeschuss erhältliche »metastabile Radio-Technetium« $^{99m}_{43}Tc$, das mit einer Halbwertszeit von 6.03 Stunden in Technetium $^{99}_{43}Tc$ übergeht, welches seinerseits mit einer Halbwertszeit von $2.12 \cdot 10^5$ Jahren in nicht radioaktives Ruthenium zerfällt ($^{99m}_{43}Tc \longrightarrow {}^{99}_{43}Tc + \gamma \longrightarrow {}^{99}_{44}Ru + {}^{0}_{-1}e + \gamma$). Man injiziert etwa eine $^{24}_{11}$NaCl-Lösung zur Verfolgung des Blutkreislaufs, zur Aufspürung von Blutgerinnseln, zur Bestimmung des Blutvolumens ins Blut oder verabreicht einem Patienten zur Diagnose der Schilddrüsenfunktion, Lokalisierung von Gehirntumoren Na $^{131}_{53}I$ oder bringt zur Darstellung des Herzens komplexierte $^{99m}_{43}Tc$-Kationen ins Blut. Wichtige Anwendungen in Medizin und Biochemie betreffen ferner Studien der Protein- und Rezeptorbindung von Fremdstoffen, Bestimmung von Hormonspiegeln im Serum oder von tumorassoziierten Antigenen, Untersuchungen in der Histologie, Osteologie, Neurophysiologie, Gastroenterologie, Kardiologie. Zur Therapie von Tumoren, Blut- und Schilddrüsenerkrankungen wird u. a. umschlossenes Cobalt $^{60}_{27}Co$ eingesetzt (vgl. S. 2243).

Bezüglich der Verwendung von Radionukliden als Energiequellen vgl. S. 2241.

2.1.2 Die Kernzersplitterung

Wesentlich eingreifender als die besprochenen einfachen Kernreaktionen sind die Umwandlungen, die sich bei der Einwirkung von Geschossen sehr hoher Energie (einige 100 MeV) abspielen. Die Beschießung irgendwelcher Elemente des Periodensystems führt in diesem Falle durchweg zu einer überaus großen Anzahl radioaktiver Reaktionsprodukte, deren Ordnungszahl sich häufig über einen Bereich von 10–20 Einheiten erstreckt und deren Massenzahl oft um 20–50 Einheiten von der des Ausgangselements abweicht.

So befindet sich unter den zahlreichen Reaktionsprodukten der Beschießung von »Arsen« $^{75}_{33}As$ mit α-Teilchen von 400 MeV beispielsweise das 37.18-Minuten-Chlorisotop $^{38}_{17}Cl$, dessen Kernladungszahl um 16 und dessen Massenzahl um 37 Einheiten kleiner als die des Ausgangskerns ist. Die Bestrahlung von »Kupfer« $^{63,65}_{29}Cu$ mit Deuteronen von 200 und Heliumkernen von 400 MeV ergab allein in der »Manganfraktion« Manganisotope der Massenzahl 51 bis 56. Bei der Bestrahlung von »Eisen« ($_{26}Fe$) mit Protonen von 340 MeV wurden bisher schon zahlreiche radioaktive Isotope der Elemente Natrium (z. B. $^{22}_{11}Na$ und $^{24}_{11}Na$) bis Cobalt (z. B. $^{55}_{27}Co$ und $^{56}_{27}Co$) aufgefunden. »Aluminium« wird beim Beschuss mit Protonen von 1–3 GeV gemäß $^{27}_{13}Al + {}^{1}_{1}H \longrightarrow 10\,{}^{1}_{1}H + 11\,{}^{1}_{0}n + {}^{7}_{4}Be$ zu Protonen, Neutronen und Beryllium zersplittert. Daraus geht hervor, dass die Einwirkung von Partikeln sehr hoher Energie Kernzertrümmerung zur Folge hat, bei denen Dutzende von Protonen und Neutronen – als solche oder als leichte Atomkerne – emittiert werden.

Besonders leicht finden solche weitgehenden Kernzertrümmerungen bei den instabileren schweren Elementen statt. So genügen bereits Deuteronen von 50 MeV, um aus »Uran« $^{235,238}_{92}U$ Nuklide (wie $^{211}_{85}At$) zu machen, die sich um nahezu 10 Protonen und 20–30 Masseneinheiten vom Ausgangselement unterscheiden. Geradezu unübersehbar wird in solchen Fällen die Schar der gebildeten Kerntrümmer bei Anwendung von Geschossen höchster Energien. Beispielsweise liefert das Uran bei der Beschießung mit α-Teilchen von 400 MeV Isotope aller Elemente zwischen den Ordnungszahlen ~ 25 und 92, wobei die Elemente oberhalb der Ordnungszahl ~ 70 (Massenzahl $> \sim 180$) offensichtlich durch Kernzersplitterungsreaktionen der eben beschriebenen Art entstehen, während die Elemente unterhalb dieser Ordnungszahl (Kernladungszahl $46 \pm \sim 20$; Massenzahlen $120 \pm \sim 60$) wahrscheinlich durch Spaltung des Urankerns (Ordnungszahl 92) in zwei Bruchstücke (s. folgenden Abschnitt 2.1.3) gebildet werden.

Analoges gilt für die Bestrahlung von Elementen mit γ-Strahlen höchster Energie aus dem Betatron. So wandelt sich beispielsweise »Silicium« ($^{28}_{14}Si$) unter der Einwirkung elektromagnetischer Strahlung der Energie 100 MeV (Wellenlänge $\approx {}^{1}/_{100}$ pm) in Natrium ($^{24}_{11}Na$) um, was besagt, dass 3 Protonen und 1 Neutron emittiert werden.

2.1.3 Die Kernspaltung

Geschichtliches. Als Folge des Beschusses von Atomkernen (^{235}U) mit langsamen Neutronen entdeckten Ende 1938 die deutschen Chemiker Otto Hahn und Fritz Strassmann die Kernspaltung, womit unser »Atomzeitalter« wissenschaftlich eingeleitet wurde. 1934 hatte schon E. Fermi solche Spaltprodukte in Händen gehabt, aber irrtümlich als Transurane gedeutet. Hätte er schon damals aus seinen Versuchen die richtigen Schlussfolgerungen gezogen, so hätte die Entwicklung des Kernreaktors und der Atombombe bereits 4 Jahre früher begonnen und angesichts der leicht vorauszusehenden militärischen Ausnutzbarkeit möglicherweise vom 2. Weltkrieg abgeschreckt, eine etwas nachdenklich stimmende Feststellung, die die beklemmende Abhängigkeit des Weltgeschehens vom Denkvermögen der Naturforscher erkennen lässt.

Neutroneninduzierte Kernspaltung. Bestrahlt man »Uran« mit langsamen, in ihrer Geschwindigkeit gewöhnlichen Gasmolekülen vergleichbaren Neutronen (»thermische Neutronen«), so spalten sich die Kerne des dabei aus dem Uranisotop $^{235}_{92}$U (Actino-Uran) durch Neutronenaufnahme primär gebildeten Zwischenkerns (»Compound-Kern«) $^{236}_{92}$U spontan unter ungeheurer Wärmeentwicklung (15 Milliarden kJ = 160 Millionen Faradayvolt je Mol Uran, entsprechend 65 Milliarden kJ je kg Uran) unter Freisetzen von 2 bis 3 Neutronen in je zwei unterschiedlich große Bruchstücke (Kernladungssummen jeweils 92; vgl. Abb. 34.8, [7]), z. B.:

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow \{^{236}_{92}\mathrm{U}\} \longrightarrow {}^{92}_{36}\mathrm{Kr} + {}^{142}_{56}\mathrm{Ba} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n};$$

$$^{235}_{92}\mathrm{U} + {}^{1}_{0}\mathrm{n} \longrightarrow \{^{236}_{92}\mathrm{U}\} \longrightarrow {}^{90}_{38}\mathrm{Sr} + {}^{143}_{54}\mathrm{Xe} + 3\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}.$$

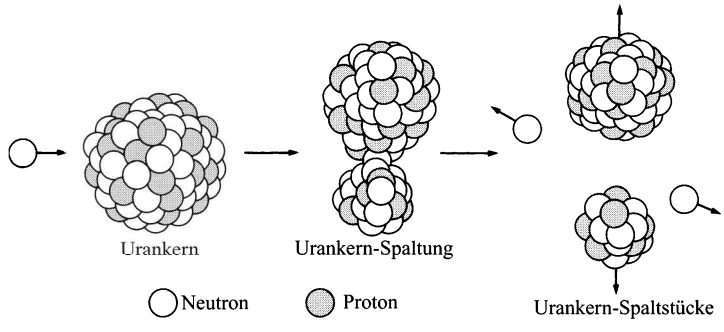


Abb. 34.8 Spaltung des Urankerns $^{235}_{92}$U in zwei Bruchstücke bei der Beschießung mit Neutronen.

Die entstehenden neuen Elemente sind wegen des in ihren Atomkernen vorhandenen großen Neutronenüberschusses radioaktiv und zerfallen unter β^--Strahlung (Umwandlung von Kern-Neutronen in Kern-Protonen) weiter (vgl. S. 95), sodass ganze Zerfallsreihen auftreten und bis heute bereits 37 verschiedene Elemente ($^{72}_{30}$Zn bis $^{161}_{66}$Dy) mit Massenzahlen von 72 bis 161 in Form von fast 300 Isotopen (darunter rund 80 stabile Endglieder von über 30 Elementen) als direkte und indirekte Kerntrümmer der Uranspaltung bekannt oder wahrscheinlich gemacht sind. Die Ausbeuten an Spaltprodukten sind bei den Massenzahlen um 95 und 138 besonders hoch (> 6 %) und nehmen mit zunehmender Entfernung von diesen Massenwerten ab (Abb. 34.9).

Die beobachtete Zerfallsenergie beträgt zusammengenommen 19 Milliarden kJ je Mol Uran (vgl. S. 2283), übertrifft also die aller anderen bisher bekannten Kernreaktionen um ein Vielfaches. Die Rückbildung genügend energiereicher Neutronen beim Zerfall ermöglicht unter geeigneten Bedingungen (im »Kernreaktor«; S. 2278) eine selbsttätige Weiterführung der Uranspaltung in Form einer Kettenreaktion und damit eine Nutzbarmachung der hohen Zerfallsenergie und eine präparative Gewinnung der entstehenden Nuklide wie $^{90}_{38}$Sr, $^{99}_{43}$Tc, $^{137}_{55}$Cs, $^{147}_{61}$Pm (S. 2283).

Das zweite, häufigere (99.3 %) Uranisotop $^{238}_{92}$U geht bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen (< 1 eV) bzw. mittelschnellen Neutronen (1–10^5 eV) über einen Zwischenkern $^{239}_{92}$U unter

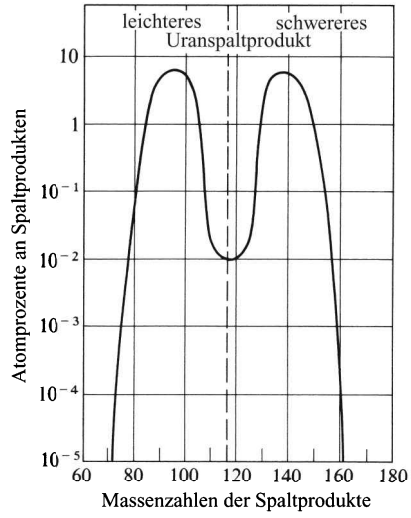


Abb. 34.9 Ausbeuten und Massenzahlen der Spaltprodukte des Urankernzerfalls, $^{235}_{92}U$.

Elektronenabgabe in Neptunium $^{239}_{93}Np$ über, das seinerseits β^--radioaktiv unter Bildung von »Plutonium« $^{239}_{94}Pu$ weiter zerfällt (S. 2283, 2316). Die Spaltung von $^{238}_{92}U$ erfolgt nur durch schnelle Neutronen ($> 10^5$ eV).

Wie das Uranisotop $^{235}_{92}U$ lassen sich auch zahlreiche andere schwere Nuklide durch Beschießen mit langsamen Neutronen leicht spalten, z. B. die Isotope $^{233}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$, $^{241}_{94}Pu$, $^{242}_{95}Am$. Praktische Anwendungen haben unter diesen Elementen bis jetzt nur $^{235}_{92}U$, $^{239}_{94}Pu$ und $^{233}_{92}U$ gefunden, die schon mit ganz langsamen Neutronen spaltbar sind (vgl. S. 2278). Die beiden letzteren werden durch Neutroneneinfang unter β^--Strahlung aus $^{238}_{92}U$ bzw. $^{232}_{90}Th$ in einem »Brutprozess« (S. 2283) gewonnen, wobei $^{239}_{94}Pu$ vom Ausgangs- $^{238}_{92}U$ bzw. $^{233}_{92}U$ vom Ausgangs-$^{232}_{90}Th$ durch einen Extraktionsprozess (»Purex«- bzw. »Thorex«-Prozess) abgetrennt wird (S. 2319). Zur Spaltung der weniger schweren, stabileren Nuklide sind wesentlich höhere Geschossenergien erforderlich. So gelingt die Spaltung von »Bismut« $_{83}Bi$ und »Blei« $_{82}Pb$ erst mit Neutronen von 100 MeV (untere Grenze: 50 MeV), die Spaltung von »Thallium« $_{81}Tl$ mit Deuteronen von 200 MeV und die Spaltung von »Platin« $_{78}Pt$ und »Tantal« $_{73}Ta$ mit α-Teilchen von 400 MeV. Die Spaltprodukte sind in diesen Fällen zum Unterschied von den Spaltprodukten des Urans und Plutoniums bevorzugt etwa gleichschwer. Zur Erzeugung von Energie (vgl. S. 2278) lassen sich die Spaltungen solcher Elemente nicht verwenden, da wegen der erforderlichen extrem hohen Geschwindigkeit der zur Spaltung notwendigen Partikel die Energie der bei der Spaltung freiwerdenden Teilchen für eine Fortsetzung der Reaktionskette nicht ausreicht.

2.1.4 Die Kernverschmelzung. Evolution des Universums

Die Spaltung von schwereren Kernen zu leichteren (»Fission«) ist die Verschmelzung von leichten Kernen zu schwereren (»Fusion«) gegenüberzustellen. Letztere gibt wie erstere zur Freisetzung nuklearer Energie Veranlassung, da in beiden Fällen die Bindungsenergie je Nukleon in den Kernen steigt und die größte Stabilität bei den mittleren Elementen um $_{26}Fe$ vorliegt (S. 2245). Die Kernverschmelzung ist für die Austrahlung der stellaren Energie ein wesentlicher Faktor und für die Bildung der stellaren Materie von ausschlaggebender Bedeutung (stellar von lat. stella = Stern). Auch hat sie – zusammen mit der Neutronenaufnahme seitens der Kerne und einigen anderen Prozessen – wesentlich zur Evolution des Universums und den heute vorzufindenden Elementhäufigkeiten im Kosmos beigetragen.

Stellare Energie. Ihren Ursprung verdankt die stellare Energie der Gravitation (S. 2256) sowie der Verbrennung (»Fusion«) des im Weltall als Urelement (s. unten) reichlich vorhandenen Wasserstoffs zu Helium unter β^+-Ausstrahlung:

$$4\,{}^{1}_{1}H^{+} \longrightarrow {}^{4}_{2}He^{2+} + 2\,{}^{0}_{1}e^{+} + 2\,\nu_e + 26.72\,MeV, \qquad (34.25)$$

wobei je Mol ${}^{4}_{2}He$ (4 g) 26.72 Milliarden eV = 2580 Millionen kJ entwickelt werden.

In »kühleren« Sternen ($\sim 10^7$ K) spielt sich die Wasserstofffusion (Wasserstoffverbrennung) (34.23) nach dem von Ch. Critchfield im Jahre 1938 aufgefundenen Deuterium-Zyklus (»Protonen-Protonen-Zyklus«; vgl. nachfolgende Zusammenstellung) ab, wobei ${}^{4}_{2}He$ aus Protonen in drei Schritten (34.26a) oder aber sechs Schritten (34.26c) gebildet wird, in »heißeren« Sternen ($\sim 5 \cdot 10^7$ K) und bei Vorhandensein geringer Mengen (»katalytisch wirkendem) Kohlenstoff und Stickstoff (wie etwa in der Sonne) zusätzlich gemäß (34.26b) nach dem im Jahre 1937 von H. Bethe und C. F. von Weizsäcker entdeckten CNO-Zyklus (Kohlenstoff-Stickstoff-Sauerstoff-Zyklus«). Im Inneren der Sonne ($\sim 1.6 \cdot 10^7$ K) wird die Energie zu etwa gleichen Teilen nach (34.26a) und (34.26c) und nur zu 4 % nach (34.26b) erzeugt. Die Zeiten, innerhalb derer sich die einzelnen Elementarschritte im Mittel abspielen, sind allerdings zum Teil außerordentlich lang. Gleichwohl führt die Reaktion in Anbetracht der riesigen Wasserstoffmengen zu enormen Umsätzen. Bei der Positronenbildung oder dem Negatroneneinfang werden zugleich Neutrinos ν_e in den Weltraum ausgestrahlt, die damit auch auf die Erde gelangen (jeder cm² Erdoberfläche wird von $6 \cdot 10^{10}$ Sonnenneutrinos pro Sekunde durchdrungen; bezüglich ihrer Messung vgl. S. 2240).

Wasserstofffusion (»Wasserstoffverbrennung«; $> 10^7$ K)

2 ×	${}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{2}_{1}H + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e$	+ 1.44 MeV	$14 \cdot 10^9$ Jahre	**Deuterium-Zyklus**	(34.26a)
2 ×	${}^{1}_{1}H + {}^{2}_{1}H \longrightarrow {}^{3}_{2}He + \gamma$	+ 5.49 MeV	0.6 Sekunden		
	${}^{3}_{2}He + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{1}_{1}H^{*})$	+ 12.86 MeV	10^6 Jahre		
	$4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{1}e^{+} + 2\,\nu_e$	+ 26.72 MeV			
	${}^{1}_{1}H + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{13}_{7}N + \gamma$	+ 1.95 MeV	$1.3 \cdot 10^7$ Jahre	**CNO-Zyklus**	(34.26b)
	${}^{13}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e$	+ 2.22 MeV	7 Minuten		
	${}^{1}_{1}H + {}^{13}_{6}C \longrightarrow {}^{14}_{7}N + \gamma$	+ 7.54 MeV	$3 \cdot 10^6$ Jahre		
	${}^{1}_{1}H + {}^{14}_{7}N \longrightarrow {}^{15}_{8}O + \gamma$	+ 7.35 MeV	$3 \cdot 10^5$ Jahre		
	${}^{15}_{8}O \longrightarrow {}^{15}_{7}N + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e$	+ 2.70 MeV	82 Sekunden		
	${}^{1}_{1}H + {}^{15}_{7}N \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{12}_{6}C$	+ 4.96 MeV	$1.1 \cdot 10^5$ Jahre		
	$+ 4\,{}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{4}_{2}He + 2\,{}^{0}_{1}e + + 2\,\nu_e$	+ 26.72 MeV			

*) Die gebildeten ${}^{3}_{2}He$-Kerne können auch wie folgt (34.26c) auf dem Wege über Be und Li in ${}^{4}_{2}He$ übergehen:

$${}^{4}_{2}He + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{7}_{4}Be$$
$${}^{7}_{4}Be + {}^{0}_{-1}e^{-} \longrightarrow {}^{7}_{3}Li + \nu_e$$
$${}^{7}_{3}Li + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{8}_{4}Be \longrightarrow 2\,{}^{4}_{2}He \qquad (34.26c)$$

Die ungeheuere Strahlungsleistung unserer Sonne ($3.72 \cdot 10^{23}$ kW = $37.2 \cdot 10^{22}$ kJ s^{-1}, entsprechend 61300 kW = 61300 kJ s^{-1} je m² der Sonnenoberfläche von $6.072 \cdot 10^{18}$ m² wird aus der Energieentwicklung des Verschmelzungsvorgangs (34.25) gedeckt. Es müssen zu diesem Zweck pro Sekunde (!) rund 600 Millionen Tonnen Wasserstoff zu 595.5 Millionen Tonnen Helium »verbrannt« werden. Da aber der Wasserstoffvorrat der Sonne außerordentlich hoch ist (10^{33} g), wurde seit Entstehung der Sonne (vor 4.6 Milliarden Jahren) pro Jahrmilliarde nur 1/50 ($0.02 \cdot 10^{33}$ g) des vorhandenen Wasserstoffs verbraucht, sodass sie noch eine viele Milliarden Jahre langes, unverändertes Leben vor sich hat. Der relativistische Massenschwund der Sonne (Massenäquivalent der ausgesandten Energie; vgl. S. 18) beträgt pro Jahrmilliarde (Entwicklung von $1.2 \cdot 10^{40}$ kJ) $1.3 \cdot 10^{29}$ g, entsprechend einem Zehntausendstel der Gesamtmasse. Trotz des beachtlichen Massenschwunds (4.1 Millionen Tonnen pro Sekunde (!)) bleibt also die Masse der Sonne im wesentlichen erhalten.

Zum Unterschied von der auf Kernspaltung (»Fission«) beruhenden nuklearen Reaktion ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch die auf Kernverschmelzung (»Fusion«) beruhende thermonukleare Wasserstoffverbrennung als gesteuerte Reaktion im Fusionsreaktor durchzuführen. Wenn es möglich wäre, auch hier eine Verschmelzung von Wasserstoff zu Helium in kontrollierter Weise durchzuführen, wäre die Menschheit nach Aufbrauchen der Kohle- und Uranvorräte für weitere lange Zeit von ihren Energiesorgen befreit, da dann die ungeheuren Vorräte an Wasserstoff in den Ozeanen als Ausgangsmaterial für die Kernfusion zur Verfügung stünden. Im Weltall spielt sich die Kernverschmelzung in den Sternen, wie etwa unserer Sonne, in gesteuerter Weise ab und spendet seit Jahrmilliarden ohne Gleichgewichtsstörung thermonukleare Energie. Bei Störung des geregelten Energiehaushalts geht allerdings sowohl bei der Kernspaltung wie bei der Kernverschmelzung die gesteuerte in eine ungesteuerte Kern-Kettenreaktion über und führt dabei sowohl auf der Erde (»Uranbombe«, »Wasserstoffbombe«; S. 2284, 2285) wie im Weltall (»Nova«, »Supernova«, s. unten) zu Explosionen gewaltigen bis kosmischen Ausmaßes.

Stellare Materie. Die Bildung weiterer Elemente – nach der um 10^7 K einsetzenden und während des größten Teils der Lebenszeit eines Sternes stattfindenden Wasserstofffusion – hat man sich am Ende des Lebens eines Sterns bei Temperaturen von ca. 10^8 bis über 10^9 K im Inneren der Sterne durch Verschmelzen der nach (34.25) gebildeten Heliumkerne $^4_2\mathrm{He}$ (Heliumfusion, Heliumverbrennung) sowie der hierbei erzeugten Kohlenstoffkerne $^{12}_6\mathrm{C}$ (»Kohlenstofffusion«, »Kohlenstoffverbrennung«) vorzustellen (vgl. nachfolgende Zusammenstellungen). In ersterem Falle entstehen die sogenannten »α-Kerne« $(^4_2\mathrm{He})_n$ wie $^8_4\mathrm{Be}$, $^{12}_6\mathrm{C}$, $^{16}_8\mathrm{O}$, $^{20}_{10}\mathrm{Ne}$ usw. Und zwar bilden sich durch derartige α-Prozesse unterhalb 10^9 K nur Kohlenstoff, Sauerstoff und Neon, oberhalb von 10^9 K auch höhere α-Kerne (bis $^{44}_{22}\mathrm{Ti}$; mit wachsender Kernladung der Elementkerne erfordert das Einfangen von α-Teilchen die Überwindung wachsender Aktivierungsbarrieren). Die Umwandlung von He- in Be-Kerne ist dabei nur reversibel schwach exotherm (vgl. Zusammenstellung), das Konzentrationsverhältnis $c_{\mathrm{Be}}/c_{\mathrm{He}}$ bei 10^8 K deshalb klein (10^{-9}). Die geringe Gleichgewichtsmenge an Be ermöglicht aber die weitere – stark exotherme – Umwandlung von Be in C. Die Bildung von Ne aus O- und He-Kernen kommt ab 10^9 K in das Stadium der Reversibilität, wobei die durch Spaltung von Ne in diesem Temperaturbereich gebildeten α-Teilchen durch exothermere α-Prozesse verbraucht werden. Die Kohlenstofffusion setzt ab $6 \cdot 10^8$ K ein, die Sauerstoff- und Siliciumfusion um 10^9 K.

Heliumfusion (»Heliumverbrennung« bis $^{20}_{10}\mathrm{Ne}$: $> 10^8$ K); α-Prozesse (ab $^{20}_{10}\mathrm{Ne}$: $> 10^9$ K):

$^4_2\mathrm{He} + {}^4_2\mathrm{He} \rightleftarrows {}^8_4\mathrm{Be} + 0.094\,\mathrm{MeV}$
$^8_4\mathrm{Be} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{12}_6\mathrm{C} + 7.187\,\mathrm{MeV}$
$^{12}_6\mathrm{C} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{16}_8\mathrm{O} + 7.148\,\mathrm{MeV}$

$^{16}_8\mathrm{O} + {}^4_2\mathrm{He} \rightleftarrows {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + 4.75\,\mathrm{MeV}$
$^{20}_{10}\mathrm{Ne} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{24}_{12}\mathrm{Mg} + 9.31\,\mathrm{MeV}$
$^{24}_{12}\mathrm{Mg} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{28}_{14}\mathrm{Si} + 10.00\,\mathrm{MeV}$

$^{28}_{14}\mathrm{Si} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{32}_{16}\mathrm{Sr} + 6.94\,\mathrm{MeV}$
$^{32}_{16}\mathrm{S} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{36}_{18}\mathrm{Ar} + 6.66\,\mathrm{MeV}$
$^{36}_{18}\mathrm{Ar} + {}^4_2\mathrm{He} \longrightarrow {}^{40}_{20}\mathrm{Ca} + 7.04\,\mathrm{MeV}$

Kohlenstofffusion (»Kohlenstoffverbrennung« (ab $6 \cdot 10^8$ K):

$^{12}_6\mathrm{C} + {}^{12}_6\mathrm{C} \longrightarrow {}^{24}_{12}\mathrm{Mg} + 13.85\,\mathrm{MeV}$

$^{12}_6\mathrm{C} + {}^{12}_6\mathrm{C} \xrightarrow[-\,{}^1_1\mathrm{H}]{} {}^{23}_{11}\mathrm{Na} + 2.23\,\mathrm{MeV}$

$^{12}_6\mathrm{C} + {}^{12}_6\mathrm{C} \xrightarrow[-\,{}^4_2\mathrm{He}]{} {}^{20}_{10}\mathrm{Ne} + 4.62\,\mathrm{MeV}$

Ab ca. $3 \cdot 10^9$ K, wie sie u. a. in einer Supernova vorherrschen (s. unten), stellt sich dann ein Gleichgewicht (engl. equilibrium) zwischen den verschiedenen Kernen, Protonen und Neutronen ein, wodurch insbesondere die sehr stabilen Elemente der Eisengruppe (Fe, Co, Ni) erzeugt werden (e-Prozess). Da $_{26}\mathrm{Fe}$ im Kurvenmaximum der Nukleonenbindungsenergie liegt (S. 2245), ist die Erzeugung der Elemente bis zum Eisen mit einer Energieabgabe, ab dem Eisen mit einer Energiezunahme verbunden.

Die Elemente oberhalb des Eisens bilden sich anders als die leichteren Elemente nicht mehr durch thermonukleare Prozesse, sondern durch Einfangen von langsamen bzw. raschen Neutronen (engl. slow bzw. rapid neutrons) im Zuge von s- bzw. r-Prozessen insbesondere durch die – sehr häufig auftretenden – Elemente in der Umgebung von $_{26}\mathrm{Fe}$ (vgl. S. 2245). Bei den – bis zu $_{83}\mathrm{Bi}$-Kernen führenden – s-Prozessen erfolgt die Elektronenaufnahme entsprechend dem schwachen Neutronenfluss langsam, wobei sich die um einige Neutronen (meist 1, aber auch 2, 3, 4) reicheren Isomeren nach n/p-Umwandlung ($\mathrm{n} \longrightarrow \mathrm{p} + \mathrm{e}^- + \bar{\nu}_e$; S. 95) in protonenärmere

Isobare umwandeln, sobald die Halbwertszeit des β^--Zerfalls die Halbwertszeit des Neutroneneinfangs unterschreitet (die betreffenden Neutronen gehen dabei aus Reaktionen wie $^{13}_{6}C$ (α,n) $^{16}_{8}O$ (2.20 MeV) oder $^{22}_{10}Ne(\alpha,n)\,^{25}_{12}Mg$ (2.58 MeV) während der Heliumverbrennung hervor). Je kleiner der Neutroneneinfangsquerschnitt eines Nuklids ist, desto mehr reichert es sich an. Hierdurch erklärt sich die vergleichsweise große Häufigkeit der Nuklide wie $^{89}_{39}Y$, $^{90}_{40}Zr$, $^{138}_{56}Ba$, $^{140}_{58}Ce$, $^{208}_{82}Pb$, $^{209}_{83}Bi$ mit einer magischen Zahl von 50, 82, bzw. 126 Neutronen (S. 2251).

Actinoide bilden sich durch den s-Prozess nicht, und zwar wegen des raschen β^--Zerfalls der vor den Actinoiden stehenden leichteren Elemente. Zu diesen Elementen führen jedoch die r-Prozesse. Die aus Reaktionen in explodierenden Sternen (s. unten Supernovae) hervorgehenden gewaltigen Neutronenmengen ermöglichen wegen ihres starken Neutronenflusses eine Aufnahme sehr vieler Neutronen durch einen Atomkern, der dann erst bei extremer Instabilität einem mehrfachen β^-- oder einem α-Zerfall unterliegt (z. B. kann $^{209}_{83}Bi$ 35 Neutronen absorbieren bevor der neutronenreiche Kern dem α-Zerfall unterliegt). Wiederum spielen Kerne mit magischer Neutronenzahl wegen ihrer besonderen Stabilität eine Rolle, nur besitzen derartige »magische« Kerne (z. B. $^{130}_{48}Cd$ mit 82 Neutronen) eine exotisch hohe Neutronenzahl (das schwerste stabile Cd-Isotop weist 58 Neutronen auf): Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Nuklide zerfallen bis sie weitere Neutronen aufgenommen haben, ist naturgemäß höher (z. B. $^{130}_{48}Cd \longrightarrow$ vergleichsweise stabiles $^{130}_{52}Te$).

Während s- und r-Prozesse neutronenreiche Kerne erzeugen, bilden sich im Zuge des ebenfalls möglichen p-Prozess in explodierenden Sternen durch (p,γ)-Reaktion protonenreiche Kerne wie z. B. $^{58}_{28}Ni$, $^{74}_{34}Se$, $^{78}_{36}Kr$ usw., doch entsteht bei letzteren Prozessen nur vergleichsweise wenig stellare Materie.

Evolution des Universums.

(i) Die ersten 3 Minuten. Man nimmt an, dass der Kosmos durch einen »Urknall« (»big bang«) vor 14–15 Milliarden Jahren entstand. Unsere heutigen Kenntnisse gestatten allerdings keine Beschreibung des Zustandes zum Zeitpunkt null der Geburt des Universums. Bereits 10^{-43} Sekunden später hat man sich das noch sehr kleine »Weltall« als Kosmos-Ursuppe enormer Dichte (10^{50} g cm^{-3}) und Temperatur (10^{30} K), bestehend aus miteinander im Gleichgewicht befindlichen, sich ineinander umwandelnden Photonen, Elektronen, Neutrinos und Quarks vorzustellen. In der Folgezeit dehnte sich das Universum – unter adiabatischer Abkühlung – schließlich bis auf die heute zutreffende Kosmostemperatur von 2.7 K aus. Etwa 0.000 01 Sekunden nach dem Urknall entstanden in der nunmehr 10^{19} K heißen Ursuppe aus je drei Quarks die – miteinander im Gleichgewicht stehenden und sich ineinander umwandelnden – Neutronen und Protonen, und zwar zunächst im Verhältnis 1 : 1, welches sich im Laufe der nächsten 10 Sekunden und der weiteren Abkühlung von 10^{19} auf 10^{10} K (10 Milliarden K) in das Verhältnis n : p = 1 : 6 umwandelte. Die Bildung der $^{4}_{2}He$-Kerne setzte dann 200 Sekunden in der nunmehr nur noch 1 Milliarde K heißen Ursuppe ein (u. a. gemäß: p + n $\longrightarrow$ d; d + n $\longrightarrow$ t; t + p $\longrightarrow$ α). Kurze Zeit darauf endete als Folge zu niedriger Temperatur die Synthese von Atomkernen. Praktisch alle vorhandenen Neutronen waren zu dieser Zeit in den He-Kernen gebunden, wobei letztere 6 % der Nuklidteilchen neben 94 % Protonen und Spuren von $^{2}_{1}H$-, $^{3}_{2}He$-, $^{7}_{3}Li$- und $^{9}_{4}Be$-Kernen ausmachte.

(ii) Die Zeit 3 Minuten bis 300 000 Jahre. Die erwähnten Kerne vereinigten sich in den nächsten 300 000 Jahren (Abkühlung des Universums auf 3000 K) mit Elektronen zu Atomen, die H-Atome miteinander zu H_2-Molekülen. Dieser Urkosmos enthielt ca. 75 Massen % Wasserstoff, 25 Massen % schweres Helium und nur sehr geringe Anteile Deuterium, leichtes Helium, Lithium, Berryllium.

(iii) Die Zeit danach. Durch Dichtefluktuationen ballte sich die kosmische Urmaterie an gewissen Stellen des Universums überdurchschnittlich stark zusammen und kontrahierte sich aufgrund ihrer Gravitation in Richtung auf ihren Schwerpunkt. Hierdurch bildeten sich zunächst

ungeheuer große, kalte Gasbälle noch sehr kleiner Dichte, die aber mehr und mehr schrumpften und sich dabei mangels eines Wärmeaustauschs mit ihrer Umgebung adiabatisch aufheizten. Schließlich wurden sie so heiß (10^7 K), dass die oben geschilderte exotherme »Wasserstofffusion« zu Helium (34.26a) einsetzte und sich die Gasbälle in leuchtende Kosmossterne (Sterne der ersten Generation) umwandelten. Die weitere Erwärmung der Sterne (auf 10^9 K und mehr) – eine Folge von Kontraktionen und Wasserstofffusionen – ermöglichte dann die oben beschriebene »Nukleosynthese« (He-, C-, O-, Si-Fusionen; α-, s-, r-, e- und p-Prozesse). Nach Verbrauch des »Brennstoffs« kühlte sich der Stern ab und verlor sein »strahlendes Aussehen«, falls er nicht zuvor noch explodierte (s. unten) und dadurch seine »modifizierte« Materie im Kosmos verstreute, die sich dann erneut zu Sternen zusammenballen konnte usw. (Bildung von Sternen der zweiten und höheren Generationen), in welchen – dank der Anwesenheit von Kohlenstoff – die Wasserstofffusion auch gemäß (34.26b) ablaufen konnte (unsere Sonne – zur Zeit im Stadium der Wasserstoffverbrennung – hat bis heute noch keinen eigenen Kohlenstoff erzeugt). Nach $(14–15)\cdot 10^9$ Jahren bietet sich uns nunmehr der heutige Zustand des Universums dar.

Die mit dem Leben eines Sterns verknüpften Vorgänge hängen wesentlich mit der Sternenmasse zusammen. So erscheinen Sterne nach Einsetzen der Wasserstofffusion rot bis orangefarben (Oberfläche 2000 bis 5000 K) bzw. gelb (5000 bis 6000 K) bzw. weiß bis blau (6000 bis über 25 000 K), falls ihre Massen kleiner als, vergleichbar mit bzw. größer als die Sonnenmasse sind. Gasballmassen kleiner 10 % der Sonnenmasse erwärmen sich durch Kontraktion nicht so stark, dass eine Wasserstoffverbrennung möglich würde. Sie bleiben – wie etwa die Erde (Entsprechendes gilt für andere Planeten und Monde) – dunkel (»Schwarze Zwerge«).

Wenn des weiteren eine mehr oder weniger große Menge des Wasserstoffs der Sterne zu Helium nach (34.26) verbrannt ist, findet erneut eine gravitationsbedingte, wärmeliefernde Kontraktion statt, wobei sich Helium in einem dichten, heißen Zentralkern ($d \sim 10^5\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$) anreichert und sich Wasserstoff unter Ausdehnung des Sterns zu einem »Roten Riesen« oder gar »Superriesen« um das He-Zentrum in Form einer voluminösen Atmosphäre geringer Dichte als Hülle legt (10–1000facher Sonnenradius, Oberflächentemperatur 200–5000 K). Sterne, deren Masse vergleichbar der Sonnenmasse (viel größer als die Sonnenmasse) ist, erreichen diesen Zustand nach rund 10 Billionen Jahren (nach 5 Billionen Jahren). Unsere Sonne ist also erst auf halbem Wege zum Roten Riesen. Ab $2\cdot 10^8$ K setzt die Heliumfusion im Inneren der Roten Riesen ein (Dauer ca. 10 Milliarden Jahre). Es folgen: wärmeliefernde Kontraktion unter Bildung eines dichten Zentralkerns aus Kohlenstoff, Sauerstoff sowie Neon; Einsetzen der etwa 1000 Jahre andauernden Kohlenstofffusion (ab $5\cdot 10^8$ K), der α-Prozesse (ab 10^9 K) und des e-Prozesses (ab $3\cdot 10^9$ K). Zugleich kontrahieren sich die Roten Riesen unter Abgabe von Materie in den interstellaren Raum im Laufe von 1 Milliarde Jahre zu kleinen, dichten »Weißen Zwergen«, die – falls sie die 1.2–1.5-fache Sonnenmasse aufweisen – Erdgröße annehmen ($d \sim 10^6$–$10^8\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, im Inneren bis 10^9 K heiß sind und sich nach 1 Milliarde Jahren in »Schwarze Zwerge« verwandeln (»ausgebrannte Sterne«). Wegen Überhitzung (Überwiegen der Energieerzeugung gegenüber der Energieausstrahlung) kann aber das stellare Temperaturgleichgewicht gestört sein (Erwärmung bis $5\cdot 10^9$ K), wodurch die weißen Zwerge instabil werden und unter Explosionen (bei welchen r- und p-Prozesse in Sekundenschnelle ablaufen) enorme Materiemengen in den interstellaren Raum schleudern, wodurch sich ihre Masse verkleinert und sich die stellare Gleichgewichtstemperatur schließlich wieder einstellt. Während einer derartigen »Nova« oder »Supernova« leuchtet ein bis dahin ganz unauffälliger oder überhaupt noch nicht beobachteter Stern plötzlich als »Neuer Stern« (lat. nova stella) zu außerordentlicher Helligkeit auf (Nova/Supernova: bis auf das $10^5/10^9$fache der durchschnittlichen Helligkeit). Man schätzt, dass in der Milchstraße jährlich 30–50 Novae auftreten und auf 10^9 Sterne eine Supernova entfällt.

Weil Wasserstoff der Sterne in der Regel noch »brennt«, wenn die Heliumverbrennung im Kern der Sterne beginnt, können im Zwischenbereich Fusionen der Produkte beider Zonen erfolgen, die etwa auf den Wegen

$$^{12}_{6}C + {}^{1}_{1}H \longrightarrow {}^{13}_{17}N + \gamma;\ {}^{13}_{7}N \longrightarrow {}^{13}_{6}C + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e;\ {}^{13}_{6}C + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{16}_{8}O + n \text{ oder}$$

$$^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{18}_{9}F + \gamma;\ {}^{18}_{9}F \longrightarrow {}^{18}_{8}O + {}^{0}_{1}e^{+} + \nu_e;\ {}^{18}_{8}O + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{22}_{10}Ne + \gamma;\ {}^{20}_{10}Ne + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{25}_{12}Mg + n$$

langsame Neutronen liefern, welche den »s-Prozess« ermöglichen. Das hierbei letztendlich entstehende $^{56}_{26}Fe$ kann sich im Inneren des Sterns ansammeln, wobei die Kontraktionen bei Sternen ab der 3.5-fachen Sonnenmasse infolge der dann wesentlich stärkeren Gravitationswirkung noch über den Zustand des weißen Zwergs hinausgehen kann, indem sich die Protonen des Eisens mit den Elektronen des Sternenplasmas unter dem unvorstellbaren großen Binnendruck zu schnellen Neutronen unter Bildung von »Neutronensternen« (»Pulsaren« elektromagnetischer Strahlung) verwandeln, welche den in Sekundenschnelle ablaufenden »r-Prozess« ermöglichen und sich gegebenenfalls in einem »Gravitationskollaps« zerstrahlen (»Schwarzes Loch«) verwandeln.

Elementhäufigkeiten im Kosmos, welche Abb. 34.10 für Elemente bis Bi (Ordnungszahl $Z = 83$) wiedergibt, lassen sich durch die weiter oben geschilderten Gesetzmäßigkeiten des Materieaufbaus interpretieren, sieht man von der Häufigkeit der Nuklide ^{2}H, ^{3}He, ^{6}Li, ^{7}Li, ^{5}Be, ^{10}B und ^{11}B ab. Die Kerne letzterer Elemente entstehen nämlich nicht (oder nur als kurzlebige Zwischenprodukte) durch thermonukleare Prozesse in Sternen, sodass sie viel kleinere Häufigkeiten als beobachtet haben sollten. Wahrscheinlich sind sie durch den sogenannten X-Prozess im interstellaren Raum auf dem Wege von Zusammenstößen der kosmischen Höhenstrahlung mit interstellarer Materie entstanden (z. B. $^{13}C\ (p, \alpha)^{10}B$; $^{14}N\ (p, \alpha)^{11}C \longrightarrow {}^{11}B + \beta^{+}$). Andererseits finden sich im Kosmos nur jene Radionuklide, deren Zerfallsreihen wie im Falle von $^{232}_{90}Th$ ($1.405 \cdot 10^{10}$ a), $^{235}_{92}U$ ($7.038 \cdot 10^{8}$ a) oder $^{238}_{92}U$ ($4.468 \cdot 10^{9}$ a) in der Größenordnung des Alters des Universums liegen, nicht jedoch kurzlebige Nuklide (z. B. Tc, Pm).

2.2 Die Kern-Kettenreaktion

Wir erwähnten schon auf S. 2272, dass der durch Neutronenbeschuss bewirkte hochexotherme Zerfall des Urankerns $^{235}_{92}U$ in zwei Bruchstücke zur gleichzeitigen Emission von 2 bis 3 Neutronen je Elementarakt Veranlassung gibt (Abb. 34.8). Diese Tatsache eröffnete die Möglichkeit zur Weiterführung der Kernspaltung und damit zur technischen Nutzbarmachung der bei der Uranspaltung freiwerdenden Energiemengen und entstehenden Zerfallsprodukte, wenn es gelang, die bei der Spaltung gebildeten Neutronen ihrerseits zur weiteren exothermen Spaltung neuer Urankerne zu veranlassen und auf diese Weise je nach der Steuerung des Prozesses eine gemäßigte oder eine lawinenartig sich steigernde »Kettenreaktion« zu erzielen. In beiden Fällen müssen eine Reihe von Vorbedingungen erfüllt werden, auf die wir im Folgenden näher eingehen wollen.

Auf dem Wege zum Endziel der Atomkraftgewinnung waren sehr große Schwierigkeiten zu überwinden, die aber in Amerika in einer erstaunlich kurzen Zeit von nur wenigen Jahren gemeistert wurden, da kurz nach der Entdeckung Otto Hahns der zweite Weltkrieg ausbrach und die militärische Bedeutung des Problems und die Furcht vor einer Überflügelung durch das Entdeckerland Deutschland in Amerika unbegrenzte Mengen an Mitteln und Menschen freimachte, die in atemberaubendem Tempo die Lösung eines Fragenkomplexes ermöglichten, dessen Realisierung in normalen Zeiten eine volle Generation erfordert hätte. Das Ergebnis dieser Bemühungen in dem mit Hunderttausenden von Mitarbeitern, darunter Zehntausenden von Wissenschaftlern und Ingenieuren, mit einem Aufwand von vielen Milliarden Dollar durchgeführten »Manhattan-Projekt« war 1942 das erfolgreiche Funktionieren des ersten »Kernreaktors« in Chicago sowie 1945 die Erprobung der ersten »Atombombe« in New Mexico und der anschließende Abwurf zweier Atombomben in Japan.

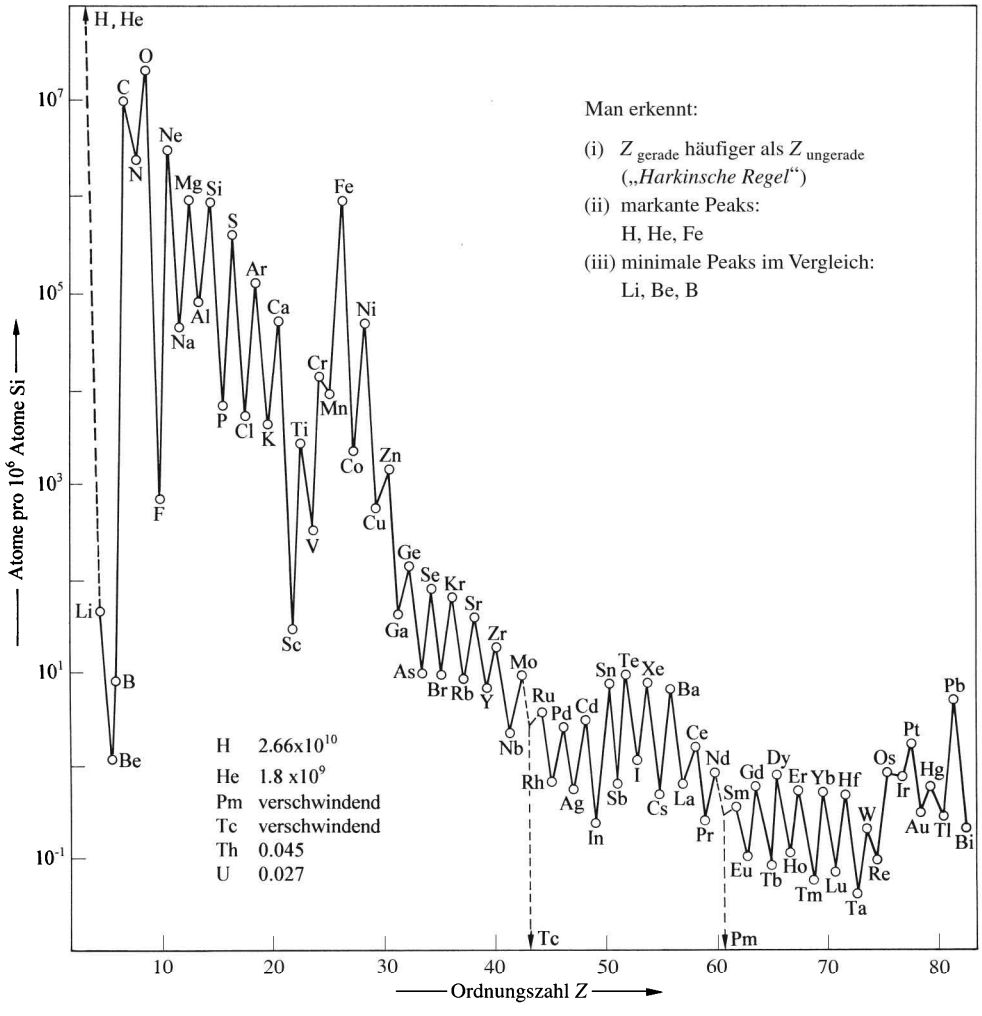


Abb. 34.10 Kosmische Häufigkeit der Elemente in Atomen pro 10^6 Atomen Silicium.

2.2.1 Die gesteuerte Kern-Kettenreaktion

Allgemeines. Lässt man auf reines natürliches Uran, das zu 99.3 % aus $^{238}_{92}$U, zu 0.7 % aus $^{235}_{92}$U und zu 0.006 % aus $^{234}_{92}$U besteht, langsame Neutronen einwirken, so findet keine Kettenreaktion statt. Denn die bei der Spaltung von $^{235}_{92}$U gebildeten 2 bis 3 Neutronen:

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow \text{X} + \text{Y} + 3\,{}^{1}_{0}\text{n} \tag{34.27}$$

(X und Y = Uranspaltstücke) werden vom Uranisotop $^{238}_{92}$U, das sich anders als das Uranisotop $^{235}_{92}$U verhält (s. unten), unter Bildung eines radioaktiven Uranisotops $^{239}_{92}$U absorbiert und dadurch der gewünschten Kettenreaktion entzogen:

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{239}_{92}\text{U}\,. \tag{34.28}$$

Dadurch bleibt es bei einem einzelnen Spaltungsakt (34.27) je Neutronentreffer. Dem Umstand (34.28) haben wir es in der Tat zu verdanken, dass sich das natürlich vorkommende Uran

trotz der aus kosmischen Quellen stammenden und auf das Uran auftreffenden Neutronen bis heute erhalten hat und nicht schon längst in einer Atomexplosion zerstört wurde[6].

Die Anlagerungsreaktion (34.28) erfolgt besonders leicht bei Einwirkung von Neutronen des Energieinhalts von 25 eV (Geschwindigkeit von über 70 km s^{-1}), während die Spaltungsreaktion (34.27) bevorzugt durch langsamere Neutronen von tausendmal kleinerer Energie (0.025 eV), also der Energie etwa der Gasmoleküle bei Zimmertemperatur (entsprechend einer Geschwindigkeit von immerhin noch über 2.2 km s^{-1}) ausgelöst wird. Es ist daher zur Effektivitätserhöhung der erwünschten Spaltungsreaktion (34.27) und zur Zurückdrängung der störenden Absorptionsreaktion (34.28) erforderlich, durch Einlagerung von »Bremssubstanzen« (»Moderatoren«) die hohe Geschwindigkeit der nach (34.27) gebildeten Neutronen ($\approx$ 2 Millionen eV, entsprechend einer Geschwindigkeit von 20 000 km s^{-1}) möglichst rasch unter den kritischen Wert der »Resonanzenergie« von 25 eV, bei dem die Absorption durch $^{238}_{92}U$ besonders leicht erfolgt, bis auf einen Wert von 0.025 eV, bei dem eine maximale Wechselwirkung mit $^{235}_{92}U$ gegeben ist, herabzudrücken. Als Bremssubstanzen haben sich Protonen und Deuteronen in Form von leichtem und schwerem Wasser sowie Kohlenstoffkerne in Form von reinem (d. h. von neutronenabsorbierenden Verunreinigungen freiem) Graphit bewährt, die in Auswirkung elastischer Zusammenstöße Neutronen rasch zu verlangsamen vermögen, ohne sie zu absorbieren (schweres Wasser wirkt als Moderator besser als billigeres leichtes Wasser oder billigerer Graphit). Dementsprechend umspült man $^{235}_{92}U$-haltige »Kernbrennstoffelemente« (»Brennelemente«, bestehend aus vielen »Brennstäben«, s. unten) mit Wasser oder man bettet sie in geeigneter Weise in eine Graphitmasse ein. Die Größe der ganzen Anordnung muss dabei einen bestimmten Schwellenwert (»kritische Größe«) übersteigen, damit durch die so bedingte Verkleinerung des Verhältnisses von Oberfläche zu Volumen die Möglichkeit eines Entweichens der im Reaktorvolumen gebildeten Neutronen durch die Oberfläche nach außen erschwert wird (verdoppelt man r einer Urankugel, so wächst die Neutronenproduktion auf das 8fache, der Neutronenverlust durch die Oberfläche nur auf das 4-fache, da der Inhalt/die Oberfläche einer Kugel mit r^3/r^2 wächst). Zudem verwendet man zur weiteren Erniedrigung des Neutronenverlustes noch einen »Reflektor« (z. B. aus Wasser, Graphit, Beryllium), der die aus der Oberfläche entweichenden Neutronen zurückstreut. In dieser Anordnung, die als Reaktor (vgl. Abb. 34.11 und unten) bezeichnet wird, gehen etwa gemäß dem Schema der Abb. 34.12 von je drei nach (34.27) gebildeten und durch den Moderator verlangsamten Neutronen zwei durch Absorption gemäß (34.28) bzw. durch Entweichen nach außen verloren, während das dritte den »Zündstoff« für die Fortführung der Kette (34.27) liefert. Durch Einschieben bzw. Herausziehen von »Kontrollstäben« (»Regelstäben«) aus borhaltigem Stahl, Borcarbid, Cadmium oder anderen Materialien (Gd, Sm, Eu, Y, Hf) kann die Kettenreaktion (34.27) nach Belieben verlangsamt bzw. beschleunigt werden, da diese Stoffe sehr wirksame Neutronenabsorber sind (aus diesem Grunde muss das genutzte Uran frei von solchen Elementen sein).

i **Geschichtliches.** Da Moderatoren in natürlichen Uranvorkommen in der Regel fehlen, beobachtet man auf der Erde praktisch keine natürlichen Reaktoren. Eine Ausnahme bildet Oklo in Gabun an der Westküste Afrikas, wo vor etwa 1.8 Milliarden Jahren mindestens sechs natürliche Uranreaktoren ca. 1 Million Jahre lang kritisch waren (Gesamturanvorkommen in Oklo ca. 400 000 t; Uranverbrauch

---

[6] Hinweis. Dass sich die Uranisotope $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ in ihrer Reaktion mit Neutronen so verschieden verhalten, hat seinen Grund darin, dass $^{235}_{92}U$, wie aus seiner ungeradzahligen Masse 235 hervorgeht, eine ungerade, $^{235}_{92}U$ dagegen eine gerade Zahl von Neutronen enthält. Da Neutronen – gleiches gilt von den Protonen – bestrebt sind, sich im Atomkern zu paaren, wird bei der Vereinigung von ungeradzahligem $^{235}_{92}U$ mit einem Neutron mehr Energie (6.8 MeV) frei als bei der Vereinigung von geradzahligem $^{238}_{92}U$ mit einem Neutron (5.5 MeV). Sie übersteigt im ersteren Fall die erforderliche Aktivierungsenergie der Spaltung (6.5 MeV), während sie im letzteren Fall (erforderlich: 7.0 MeV) bei Anwendung langsamer Neutronen dazu nicht ausreicht und nur mit schnellen Neutronen erreicht werden kann, deren Eigenenergie die Differenz von Spaltungs- und Bindungsenergie übersteigt. Analoges gilt für die leichte Spaltung von $^{233}_{92}U$ (Spaltungsenergie 6.0, Bindungsenergie 7.0 MeV) und $^{239}_{94}Pu$ (Spaltungsenergie 6.6 MeV) sowie die erschwerte Spaltung von $^{232}_{90}Th$ (Spaltungsenergie 7.5, Bindungsenergie 5.4 MeV).

während der kritischen Phase ca. 4–6 t; Energieausstoß 10–100 kW). Als Ursache für dieses »Oklo-Phänomen« betrachtet man Erznischen aus Urandioxid, die sich – durch besondere Bedingungen verursacht – in wasserhaltigem, aber Lithium- und Bor-armem Tongestein gebildet hatten (Li und B fungieren als neutronenabsorbierende »Gifte«). Hinsichtlich UO_2, das damals – vor $1.8 \cdot 10^9$ Jahren – noch 3 % $^{235}_{92}UO_2$ enthielt, wirkte das Wasser im Tongestein als Moderator (vgl. Leichtwasserreaktor, S. 2282), dessen Menge sich bei einer Reaktionsbeschleunigung (Reaktionsverlangsamung) wegen des hiermit verbundenen Temperaturanstiegs (Temperaturabfalls) der Reaktionszone durch Verdampfung verringerte (durch Kondensation erhöhte), was umgekehrt eine »regelnde« Verlangsamung (Beschleunigung) der Kernreaktion bewirkte. Als Folge der Reaktortätigkeit enthalten heute die »ausgebrannten« Minen bei Oklo Uran, das prozentual weniger $^{235}_{92}U$ enthält (zum Teil nur noch 0.296 %) als das normalerweise in Minen gefundene Uran (0.7202 ± 0.006 %). Der erste, von E. Fermi entwickelte künstliche Uranreaktor wurde am 2.12.1942, 15.25 Uhr Chicagoer Zeit, in Chicago »kritisch« (Geburtsstunde des technischen Atomzeitalters). Heute sind viele große Kernreaktoren von 100 bis 1000 MW Leistung in Betrieb, und erzeugen in einigen Ländern bereits einen Hauptanteil des Stroms.

Maßgeblich für das ordnungsgemäße Arbeiten eines Reaktors ist die Größe des sogenannten »Multiplikationsfaktors« (»Vermehrungsfaktors«) k, unter dem man das Verhältnis der – nach Abzug der Neutronenverluste (durch Absorption und Entweichen) – im Reaktor verbleibenden, kettenfortführenden, neugebildeten Neutronen (n_{gebildet}) zur Zahl der zur Bildung dieser wirksamen Neutronen bei den einzelnen Spaltungsakten verbrauchten Neutronen ($n_{\text{verbraucht}}$) versteht: $k = n_{\text{gebildet}}/n_{\text{verbraucht}}$. Ist $k < 1$, so bricht die Kette ab, der Reaktor kommt zum Stillstand; er ist unter- oder subkritisch. Ist $k > 1$, so geht die gesteuerte Kettenreaktion infolge der lawinenartig anwachsenden Neutronenzahl (vgl. Abb. 34.13, S. 2285) in eine unkontrollierbare Ketten-Explosion über: der Reaktor ist über- oder superkritisch und kommt gegebenenfalls zum Schmelzen (»Durchgehen« des Reaktors; vgl. Tschernobyl, April 1986). Durch die oben erwähnten – automatisch mittels einer Ionisationskammer nach Maßgabe der Neutronendichte regulierten – Neutronenabsorber muss dementsprechend bei einem Reaktor der Multiplikationsfaktor k dauernd auf dem Wert 1 gehalten werden (kritischer Reaktor). Dass dies möglich ist, wird mit dadurch bedingt, dass ein kleiner Teil der bei den Spaltungsvorgängen freiwerdenden Neutronen mit einer gewissen Verzögerung emittiert wird, sodass die Regelung durch die Neutronenabsorber nicht in Bruchteilen von Sekunden zu erfolgen braucht, sondern im Laufe von Minuten vorgenommen werden kann. Die »Zündung« eines Reaktors erfolgt durch Neutronenquellen (z. B. $^{252}_{98}Cf$; vgl. S. 2256), die man in die Nähe der Brennelemente bringt.

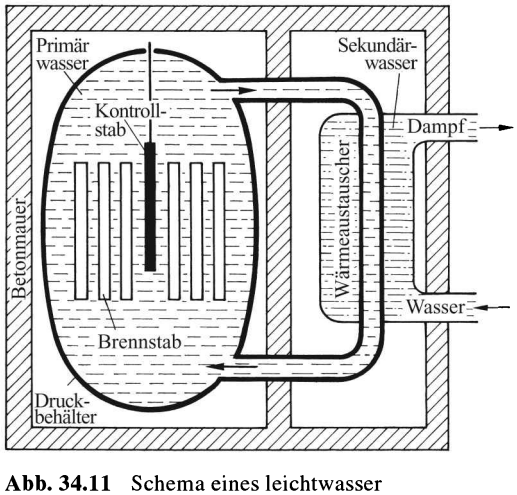


Abb. 34.11 Schema eines leichtwasser moderierten Druckwasserreaktors.

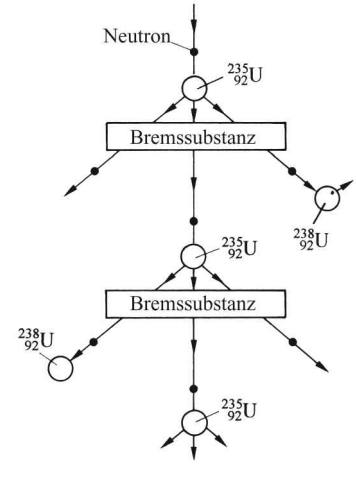


Abb. 34.12 Schema der gesteuerten Kern-Kettenreaktion ($k = 1$).

Nachfolgend sei näher auf heute gebräuchliche Reaktortypen, auf die in Reaktoren produzierten Stoffe sowie auf Nutzanwendungen der Reaktoren eingegangen.

Reaktortypen (Kern-, Atom-, Spaltreaktoren, Atommeiler). Am weitesten verbreitet ist heute der Leichtwasserreaktor (»LWR«) (vgl. Abb. 34.11), der sowohl als Druckwasser- wie als Siedewasserreaktor (»DWR«, »SWR«) betrieben wird und mit wasserumspülten, ca. 1 cm dicken und 4 m langen Brennstäben aus Edelstahl oder einer Zirconiumlegierung arbeitet, die mit UO_2-Tabletten (»pellets«) gefüllt sind.[7] Man verwendet als »Brennstoff« Urandioxid, in welchem $^{235}_{92}U$ auf 2–4 % angereichert vorliegt. Die Anreicherung ist bei Leichtwasserreaktoren (nicht dagegen Schwerwasserreaktoren) nötig, um die unvermeidliche Absorption von Neutronen durch die Protonen des Wassers (Bildung von Deuteronen) auszugleichen.

Neben Leichtwasserreaktoren sind eine Reihe anderer Reaktortypen in Gebrauch. Man klassifiziert die Reaktoren nach der Art des verwendeten Kernbrennstoffs (Uran-, Plutoniumreaktor), des genutzten Moderators (Leichtwasser-, Schwerwasser-, Graphitreaktor), der vorliegenden Kühlung (Gas-, Wasser-, Druck-, Hochtemperaturreaktor), der kinetischen Energie der kettenfortpflanzenden Neutronen (langsamer, schneller Reaktor), der gewonnenen Spaltstoffe (Normal-, Brutreaktor). Neben den Leichtwasserreaktoren sind insbesondere noch Brutreaktoren (s. unten) sowie Graphit-Reaktoren von größerer Bedeutung. Letztere werden sowohl gasgekühlt (Graphit-Gas-Reaktor, »GGR«; z. B. in England, Frankreich) als auch siedewassergekühlt (Graphit-Wasser-Reaktor, z. B. in Russland und u. a. in Tschernobyl-Ukraine) betrieben. Die Kernspaltungszone der Graphit-Gas-Reaktoren enthält Brennstäbe aus einer Magnesium-Aluminium-Legierung, die mit Uranmetall natürlicher Isotopenzusammensetzung gefüllt und in koaxiale Kanäle von Graphitblöcken eingelagert sind, welche zur Kühlung mit CO_2-Gas durchspült werden (man verwendet auch mit 2 % $^{235}_{92}UO_2$/98 % $^{238}_{92}UO_2$-pellets gefüllte Brennstäbe). Bedeutung haben ferner Reaktoren, die mit $^{233}_{92}U$ bzw. $^{239}_{94}Pu$ betrieben werden. Die Kerne beider Isotope spalten sich nämlich in exothermer Reaktion beim Beschuss mit langsamen Neutronen ähnlich wie $^{235}_{92}U$ unter Bildung von 2–3 schnellen Neutronen, wobei die Neutronen ihrerseits – nach Geschwindigkeitsverminderung – weitere Kernspaltungen auslösen können (bezüglich der Gewinnung von $^{233}_{92}U$ und $^{239}_{94}Pu$ s. unten).

Wegen der lebensgefährlichen radioaktiven Ausstrahlung des Reaktors und der Reaktionsprodukte müssen natürlich außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln für die Umgebung getroffen werden. So ist der Reaktor zum Schutz gegen die Strahlung von einer starken luftdichten Betonmauer umgeben, welche ihrerseits von einem kugelförmigen, stählernen Sicherheitsbehälter umschlossen wird (charakteristische Silhouette der Reaktoren). Zum Schutz vor mechanischen Einwirkungen (z. B. Flugzeugabsturz) ummantelt man den Sicherheitsbehälter zweckmäßigerweise nochmals mit einer starkwandigen Betonabschirmung (in Abb. 34.11 nicht wiedergegeben).

Reaktorprodukte. Die Betriebsdauer der Reaktorbrennelemente ist – da die spaltbaren Kerne verbraucht und neutronenabfangende Produkte gebildet werden – nicht unbegrenzt. Demgemäß wechselt man die Brennstäbe in der Regel nach 3 Betriebsjahren aus. Der »Abbrand« je Tonne Uran mit 3.2 % $^{235}_{92}U$ sowie 96.8 % $^{238}_{92}U$ besteht dann noch aus 0.76 % $^{235}_{92}U$ sowie 94.3 % $^{238}_{92}U$. Neu gebildet haben sich 0.44 % $^{236}_{92}U$, 0.9 % Plutonium (Isotopengemisch), 3.5 % Spaltprodukte (zu ca. ⅔ gebildet aus $^{235}_{92}U$, zu ⅓ aus zwischenzeitlich entstandenem $^{239}_{94}Pu$), 0.1 % weitere Transurane (Np, Am, Cm). Gleichzeitig wird Energie freigesetzt, welche zu 85 % auf die kinetische Energie der Spaltprodukte und Neutronen und zu 15 % auf die Strahlungsenergie zurückgeht.

[7] Hinweis. Die »Kernspaltungszone« (der »Reaktorkern«, »core«; vgl. linken Teil der Abb. 34.11) des leichtwassermoderierten Druckwasserreaktors in Biblis (Nähe Worms), Block B, enthält z. B. 193 Brennelemente aus jeweils 236 senkrecht angeordneten Brennstäben mit insgesamt ca. 100 Tonnen Uran. Diese werden von 470 m^3 Wasser bei 157 bar Betriebsdruck sowie 306.5 °C mittlerer Temperatur von unten nach oben umspült (die mittlere Aufwärmspanne des umgepumpten »Primärwassers« beträgt 32.8 °C). Das Wasser dient im Falle der Leichtwasserreaktoren zugleich als Moderator, Reflektor und Kühlmittel. Als zusätzliche Moderatoren werden Kontrollstäbe aus einer AgInCd-Legierung verwendet.

Erstere wird als thermische Energie auf das Kühlmittel direkt übertragen, letztere indirekt auf dem Wege über Ionisations- und Anregungsprozesse. Die Beseitigung (»Entsorgung«) der gebildeten radioaktiven Produkte, die insbesondere bei gasförmigen Radionukliden ($^{85}_{36}$Kr, $^{135}_{54}$Xe) sehr aufwendig ist, sowie die »Wiederaufbereitung« des Brennstoffs erfordert naturgemäß größte Vorsicht (vgl. S. 2332f).

Reaktornutzung. Der Reaktor ist sowohl als Energie- als auch Neutronen- und Stoffgenerator von überragender wissenschaftlicher und praktischer Bedeutung. Die Energie-Entwicklung (insgesamt 200 Millionen Faradayvolt = 19 Milliarden kJ je mol = 81 Milliarden kJ je kg gespaltenen Urans) eröffnet die Möglichkeit einer laufenden Entnahme von thermischer und damit – auf dem Wege über Dampferzeugung (Sekundärwasser, vgl. Abb. 34.11 rechter Teil), Dampfturbinen und Generatoren – auch von elektrischer Energie und macht den Reaktor damit zu einer Energiequelle (»Kernkraftwerk«). Die Bildung von Neutronen beträchtlicher kinetischer Energie macht den Reaktor darüber hinaus zu einer Neutronenquelle, die zur präparativen Gewinnung von radioaktiven Isotopen aller Elemente verwendet werden kann (die Produktion lässt sich bis auf 10^{15} Neutronen je cm^2 und Sekunde steigern). Zur Ausnutzung der Neutronen werden die umzuwandelnden Elemente entweder an die Oberfläche des Reaktors herangebracht oder mit Sonden in das Reaktorinnere eingeführt. In letzteren Fällen müssen natürlich zur Kompensation des auftretenden Neutronenverlustes die Moderatoren etwas aus dem Reaktor herausgezogen werden. Die Erzeugung von Stoffen in Form der Uranspaltprodukte (z. B. Ln, An (wie Pu), Kr, Sr, Zr, Mo, Tc, Ru, I, Cs) dient schon heute zur Gewinnung vieler wissenschaftlich oder technisch wichtiger Isotope (vgl. S. 2268). So wurde durch die Kernreaktion eine Entwicklung angebahnt, die – entgegen ihrer ursprünglich mehr militärischen Ausgangsrichtung – in Anbetracht der mehr und mehr schwindenden Weltvorräte an fossilen Brennstoffen, wie Kohle und Erdöl, und angesichts der zunehmenden Wichtigkeit radioaktiver Isotope in Wissenschaft und Technik von Jahr zu Jahr steigende Bedeutung gewinnt. Dies gilt insbesondere für die mithilfe des Brutreaktors (s. unten) erschlossene Möglichkeit zur industriellen Erzeugung synthetischer, als Kernbrennstoffe nutzbarer Elemente wie Plutonium.

Brutreaktoren (Brüter). Die Bildung von (spaltbarem) Plutonium $^{239}_{94}$Pu aus – mit $^{235}_{92}$U angereichertem – natürlichem Uran, die man in Analogie zum artfortpflanzenden Brutvorgang der Vögel als »Brutprozess« bezeichnet, erfolgt so, dass das bei der Einwirkung von Neutronen (gebildet durch Spaltung von $^{235}_{92}$U) aus dem Uranisotop $^{238}_{92}$U entstehende Uranisotop $^{239}_{92}$U (Halbwertszeit: 23.54 Minuten) wegen Überschreitung des optimalen Verhältnisses von Neutronen zu Protonen unter β^--Ausstrahlung (Umwandlung eines Kernneutrons in ein Kernproton) über ein Neptuniumisotop $^{239}_{93}$Np (Halbwertszeit: 2.355 Tage) in das Plutoniumisotop $^{239}_{94}$Pu (Halbwertszeit: 24 390 Jahre) übergeht:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{+\,n} {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}.$$

Ein anderer Brutprozess verwendet $^{232}_{90}$Th statt $^{238}_{92}$U als »Brutstoff« und führt das Nuklid durch Neutronenbeschuss (aus der Spaltung von $^{235}_{92}$U oder $^{239}_{94}$Pu) in $^{233}_{90}$Th (Halbwertszeit 22.3 Minuten) über, welches unter β^--Strahlung über $^{233}_{91}$Pa (Halbwertszeit 27.0 Tage) in $^{233}_{92}$U (Halbwertszeit 159 000 Jahre übergeht):

$$^{232}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{+\,n} {}^{233}_{90}\mathrm{Th} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{233}_{91}\mathrm{Pa} \xrightarrow{-\beta^-} {}^{233}_{92}\mathrm{U},$$

das wie $^{235}_{92}$U und $^{239}_{94}$Pu in einer Kettenreaktion spaltbar ist. Dieser Brutprozess ist deshalb bedeutungsvoll, weil Thorium auf der Erde viermal häufiger ist als Uran und deshalb als besonders wichtiger potentieller Kernbrennstoff angesehen werden kann.

Um $^{233}_{92}$U bzw. $^{239}_{94}$Pu kontinuierlich zu erbrüten, verfährt man z. B. im druckgasgekühlten Hochtemperaturreaktor (»HTR«) so, dass man tennisballgroße Graphitkugeln, die jeweils ca.

5–10 g Brenn-/Brutstoff in Form vieler, ca. 0.2 mm großer, mit pyrolytischem Kohlenstoff überzogener Kügelchen (»coated particles«) enthalten, durch den Reaktor hindurchbewegt, indem man oben neues Material einfüllt und unten $^{233}_{92}U$- bzw. $^{239}_{94}Pu$-haltiges Material entnehmen kann. Der Brenn-/Brutstoff besteht im Falle der Gewinnung von $^{233}_{92}U$ aus 1 Teil $^{235}_{92}UO_2$/9 Teilen $^{232}_{90}ThO_2$, im Falle der Gewinnung von $^{239}_{94}Pu$ aus 1 Teil $^{235}_{92}UO_2$/9 Teilen $^{238}_{92}UO_2$. Als Kühlmittel dient Helium, das den Reaktor von oben nach unten durchströmt und dabei Temperaturen von 790 °C bei 40 bar erreicht (die thermische Energie des Heliums wird auf dem Wege über Wasserdampferzeuger und Turbinen in elektrische Energie verwandelt). Die Abtrennung des gebildeten $^{233}_{92}U$ bzw. $^{239}_{94}Pu$ aus dem entstandenen Kernreaktions-Gemisch erfolgt durch einen Lösungsmittel-Extraktionsprozess (»Thorex-Prozess« in ersterem, »Purex-Prozess« in letzterem Falle; vgl. S. 2319).

Brutreaktoren erzeugen mehr spaltbares Material als sie zu deren Bildung verbrauchen. Das rührt daher, dass 1 gespaltenes Atom 2–3 Neutronen aussendet, von denen nur eines zur Fortsetzung der Reaktionskette dient, während die restlichen (soweit sie nicht entweichen) zur Bildung von $^{239}_{94}Pu$ aus $^{238}_{92}U$ bzw. von $^{233}_{92}U$ aus $^{232}_{90}Th$ führen und damit je gespaltenen Kern mehr als einen spaltbaren Kern erzeugen können. Man charakterisiert die Wirksamkeit solcher Brutreaktoren z. B. durch die sogenannte »Verdoppelungszeit«, unter der man die Zeit versteht, in der sich eine gegebene Menge spaltbaren Materials jeweils verdoppelt. Sie liegt bei durchschnittlich 10 Jahren.

Sehr große Leistungsdichten erreicht man mit den schnellen Brütern (»SBR«), die mit schnellen, ungebremsten Neutronen (also ohne Moderatoren) arbeiten, sodass hierbei auch das – mit langsamen Neutronen nicht spaltbare – Uranisotop $^{238}_{92}U$ spaltbar wird (S. 2272) und so als »Brennstoff« (Spaltneutronenlieferant) für die »Brutreaktion« (Umwandlung von $^{238}_{92}U$ in $^{239}_{94}Pu$) dienen kann. Natürlich bereiten in diesem Fall die Regel- und Kühlprobleme besondere Schwierigkeiten. Als Kühlmittel verwendet man bisher praktisch ausschließlich flüssiges Natrium (»schneller natriumgekühlter Reaktor«, »SNR«; z. B. Kalkar/Niederrhein), welches im Primärkühlkreis (615 °C, 10 bar) die zu Brennelementen zusammengefassten Brennstäbe, gefüllt mit Brenn-/Brutstofftabletten aus $^{239}_{94}PuO_2/^{238}_{92}UO_2$), umspült.

Fusionsreaktoren. Zum Unterschied von der auf Kernspaltung (»Fission«) beruhenden nuklearen Reaktion ist es bis jetzt noch nicht gelungen, auch die auf Kernverschmelzung (»Fusion«) beruhende thermonukleare Reaktion als Kern-Kettenreaktion durchzuführen. Wenn es möglich wäre, auch hier z. B. eine Verschmelzung von Wasserstoff zu Helium in kontrollierter Weise durchzuführen, wäre die Menschheit nach Aufbrauchen der Kohle- und Uranvorräte für weitere lange Zeit von ihren Energiesorgen befreit, da dann die ungeheuren Vorräte an Wasserstoff in den Ozeanen als Ausgangsmaterial für die Kernfusion zur Verfügung stünden. Im Weltall spielt sich die Kernverschmelzung in den Sternen, wie etwa unserer Sonne, in gesteuerter Weise ab und spendet seit Jahrmilliarden ohne Gleichgewichtsstörung thermonukleare Energie (S. 2273). Bei Überwiegen der Energieerzeugung gegenüber der Energieausstrahlung geht allerdings sowohl bei der Kernspaltung wie bei der Kernverschmelzung die gesteuerte in eine ungesteuerte Kern-Kettenreaktion über und führt dabei sowohl auf der Erde (»Uranbombe«, »Wasserstoffbombe«; S. 2284) wie im Weltall (»Nova«, »Supernova«; S. 2277) zu Explosionen gewaltigen bis kosmischen Ausmaßes.

2.2.2 Die ungesteuerte Kern-Kettenreaktion

Uran- und Plutoniumbombe. Will man die kontrollierte Kern-Kettenreaktion des Uran-Reaktors in eine ungesteuerte Ketten-Explosion übergehen lassen, so muss man aus dem natürlichen Uran das neben $^{235}_{92}U$ (0.7 %) im Überschuß (99.3 %) vorhandene, neutronenabsorbierende und damit kettenhemmende (S. 2272) Uranisotop $^{238}_{92}U$ entfernen, d. h. von dem reinen »Urannuklid« $^{235}_{92}U$ ausgehen. Die Trennung von $^{235}_{92}U$ und $^{238}_{92}U$ macht naturgemäß große Schwierigkeiten, da sich die beiden Atomarten als Isotope chemisch völlig gleichartig verhalten und daher nur

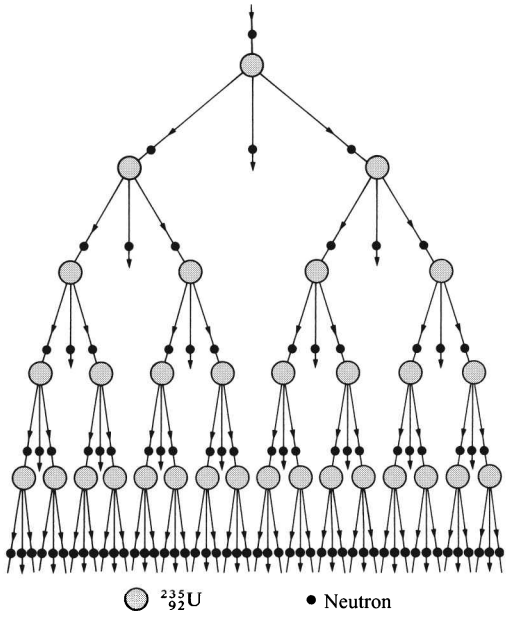


Abb. 34.13 Schema der ungesteuerten Kern-Kettenreaktion ($k = 2$). (Die Überschreitung der kritischen Größe einer Atombombe kann ganz allgemein mithilfe von Sprengstoffen durch Zusammenschießen zweier unterkritischer Stücke oder durch starkes Zusammenpressen eines unterkritischen Stückes (Verkleinerung der Oberfläche) erreicht werden.)

physikalisch aufgrund ihres sehr geringen Massenunterschieds trennbar sind. Zum Ziele führten (seit 1942) die fraktionierende Diffusion von gasförmigem Uranhexafluorid UF_6, die – noch wirksamere – Trennung in Massenseparatoren (»Calutron«; vgl. S. 67f) und andere Methoden (z. B. Gas-Ultrazentrifuge; vgl. Spezialliteratur).

Wie es nun eine »kritische Größe« gibt, bei der die Kern-Einzelreaktion eines mit natürlichem ^{235,238}U arbeitenden Uran-Reaktors in eine steuerbare Kern-Kettenreaktion übergeht (S. 2279), gibt es auch eine kritische Größe, oberhalb derer aus der Kern-Einzelreaktion eines Uran-Reaktors ($^{235}_{92}$U) eine gesteuerte bzw. ungesteuerte Ketten-Reaktion wird. Sie ist dann erreicht, wenn die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen des Reaktors und damit der Neutronenverlust nach außen hin so klein geworden ist, dass der Multiplikationsfaktor k (S. 2281) gleich bzw. größer als 1 wird ($\sim 50\,\text{kg}$ $^{235}_{92}$U, entsprechend einer Urankugel vom Radius 8.4 cm; durch Neutronen-Reflektoren kann die kritische Menge herabgesetzt werden). Unterhalb der kritischen Größe ($k < 1$) ist ein $^{235}_{92}$U-Block harmlos, oberhalb dieser Größe ($k > 1$) kann er wegen der im Bruchteil von Sekunden lawinenartig anwachsenden Zahl kettenfortführender Neutronen (Abb. 34.13) mit verheerender Wirkung explodieren (»Atombombe«). Die erste gegen Ende des letzten Weltkrieges (am 6. 8. 1945) auf Hiroshima in Japan abgeworfene Atombombe – deren Herstellung im letzten Weltkrieg den eigentlichen Antriebsmotor zur rasanten Entwicklung der Kernforschung bildete – war eine Uranbombe und bestand aus solchem $^{235}_{92}$U. Sie verursachte Hunderttausende von Toten und Verletzten.

Analog dem Nuklid $^{235}_{92}$U explodiert auch das »Plutoniumnuklid« $^{239}_{94}$Pu bei Überschreitung der kritischen Menge mit ungeheuerer Wucht und furchtbarer Wirkung (kritische Masse $\approx$ $10\,\text{kg} \mathrel{\widehat{=}}$ Plutoniumkugel vom Radius 5 cm; durch Neutronen-Reflektoren bis auf 0.5 kg herabsetzbar). Da $^{239}_{94}$Pu leichter gewinnbar als $^{235}_{92}$U ist (s. oben), stellt es einen noch »geeigneteren« Atom-Sprengstoff als dieses dar. So war schon die zweite während des letzten Weltkrieges (am 8.8.1945) auf Nagasaki in Japan abgeworfene Atombombe eine aus $^{239}_{94}$Pu bestehende »Plutoniumbombe«. Sie hatte die Kapitulation Japans und das Ende der Kampfhandlungen des Weltkrieges zur Folge.

Wasserstoffbombe. Eine noch stärkere Wirkung als die Uran- und Plutoniumbombe hat die »Wasserstoffbombe« (»thermonukleare Bombe«), die von den USA erstmals 1952 (am 1.11. 1952) auf der Insel Eniwetok (Marshall-Inseln) im Pazifik erprobt wurde (»Experiment Mike«). Ihr liegt nicht wie bei den beiden ersteren eine Kernspaltung (S. 2271), sondern eine Kernverschmelzung (S. 2273) zugrunde. Ihre Energie beruht wie die stellare Energie (S. 2273) auf der stark exothermen Bildung des stabilen Heliumkerns $^4_2\mathrm{He}$ aus Wasserstoff, die an sich auf verschiedene Weise erreicht werden kann, z. B. nach:

$$^1_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \longrightarrow {}^4_2\mathrm{He}; \qquad {}^2_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \longrightarrow {}^1_0\mathrm{n} + {}^4_2\mathrm{He};$$
$$^2_1\mathrm{H} + {}^2_1\mathrm{H} \longrightarrow {}^4_2\mathrm{He}; \qquad {}^3_1\mathrm{H} + {}^3_1\mathrm{H} \longrightarrow 2\,{}^1_0\mathrm{n} + {}^4_2\mathrm{He}.$$

Da das Tritium $^3_1\mathrm{H}$ u. a. gemäß $^6_3\mathrm{Li} + {}^1_0\mathrm{n} \longrightarrow {}^3_1\mathrm{H} + {}^4_2\mathrm{He}$ durch Neutronenbeschuss von $^6_3\mathrm{Li}$ gewonnen werden kann (S. 2266), kann man diese Gleichung mit der vorletzten der vier obigen Gleichungen zu der Gesamtgleichung

$$^6_3\mathrm{Li} + {}^2_1\mathrm{H} \longrightarrow 2\,{}^4_2\mathrm{He} + 22.4\,\mathrm{MeV}$$

kombinieren, die auf die nukleare Zersetzung von »Lithiumdeuterid« LiD hinausläuft, welche bei Temperaturen von 10^7–10^8 K (also stellaren Bedingungen) erreicht werden kann und 4-mal mehr Energie liefert als eine gleiche Masse $^{235}_{92}\mathrm{U}$. Zur Erzeugung einer so hohen Temperatur nutzt man die Energie der Explosion einer Uran- oder Plutoniumbombe aus. Auch im Weltall beobachtet man bei Störung des stellaren Temperaturgleichgewichts solche »thermonukleare Bomben« in Form der »Novae« und »Supernovae« (vgl. S. 2277).

Literatur zu Kapitel XXXIV

Die natürliche Elementumwandlung

[1] **Natürlicher radioaktiver Zerfall**

K. H. Liesen: »Einführung in die Kernchemie«, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1991; »Nuclear and Radiochemistry«, 2nd revised Ed., Wiley-VCH, Weinheim 2001; C. Keller: »Grundlagen der Radiochemie«, 3. Aufl., Salle, Frankfurt 1993; L. Herforth, H. Koch: »Praktikum der Radioaktivität und der Radiochemie«, 3. Aufl., Barth, Leipzig 1992. Vgl. auch Anm. [2–9].

[2] **Altersbestimmungen von Mineralien**

S. C. Curran: »The Determination of Geological Age by Means of Radioactivity«, Quart. Rev. **7** (1953), 1–18; H. Meier: »Neuere Beiträge zur Geochronologie und Geochemie«, Fortschr. Chem. Forsch. **7** (1966/67), 233–321; H. Wänke: »Meteoritenalter und verwandte Probleme der Kosmochemie«, Fortschr. Chem. Forsch. **7** (1966/67), 322–408; G. B. Dalrymple, M. A. Lanphere: »Potassium-Argon Dating: Principles, Techniques and Applications to Geochronology«, Freeman, San Francisco 1969; F. Gönnenwein: »Altersbestimmung mit Radionukliden«, Physik in unserer Zeit **3** (1972) 81–87.

[3] **Mechanismus des radioaktiven Zerfalls**

W. Greiner, A. Sandulescu: »Neue radioaktive Zerfallsarten«, Spektrum der Wissenschaft, Heft **5** (1990) 62–71; W. Greiner, M. Ivascu, D. N. Poenaru, A. Sandulescu in D. A. Bromley (Hrsg.): »Treatise on Heavy Ion Science«, Bd. 8, Plenum Press 1989.

Die künstliche Elementumwandlung

[4] **Die Kern-Einzelreaktion**

G. Th. Seaborg: »Nuclear Milestones«, Freeman, San Francisco 1972; Ullmann (5. Aufl.): »Nuclear Technology« **A17** (1991) 589–814; P. Armbruster, G. Münzenberg: »Die schalenstabilisierten

schwersten Elemente«, Spektrum der Wissenschaft, Heft **9** (1988) 42–52; G. Herrmann: »Vor fünf Jahrzehnten: Von den Transuranen zur Kernspaltung«, Angew. Chem. **102** (1990) 469–496; Int. Ed. **29** (1990) 439; A. Claxton: »Aspects of Mesonium Chemistry«, Chem. Soc. Rev. **24** (1995) 437–448.

[5] **Dotierung von Halbleitern**

J. W. Winchester: »Radioactivation Analysis in Inorganic Chemistry«, Progr. Inorg. Chem. **2** (1960) 1–32; d. h. F. Atkins, A. A. Smales: »Activation Analysis«, Adv. Inorg. Radiochem. **1** (1959) 315–345; V. Krivan: »Entwicklungsstand und Bedeutung der Aktivierungsanalyse«, Angew. Chem. **91** (1979) 132–155; Int. Ed. **18** (1979) 123; J. M. A. Lenihan, S. J. Thomson: »Advances in Activation Analysis«, Acad. Press, London 1969 (Bd. **1**), 1972 (Bd. **2**); S. S. Nargol- walla, E. P. Przybylowicz: »Activation Analysis with Neutron Generators«, Wiley, New York 1973; D. De Soete, R. Gijbels, J. Hoste: »Neutron Activation Analysis«, Wiley, New York 1972; P. Kruger: »Principles of Activation Analysis«, Wiley, New York 1971; F. Kuchar: »Halbleiterdotieren mit Neutronen«, Spektrum der Wissenschaft (Sept. 1999) 80–84.

[6] **Künstliche Radionuklide**

A. H. Soloway, W. Tjarks, B. H. Barnum, F.- Rong, R. T. Barth, I. M. Codoqui, J. G. Wilson: »The Chemistry of Neutron Capture Therapy«, Chem. Rev. **98** (1998) 1515–1562; Mehrere Artikel: »Medicinal Inorganic Chemistry«, Chem. Rev. **99** (1999) 2205–2842; N. Metzler-Nolte: »Markierung von Biomolekülen für medizinische Anwendungen – Sternstunden der Bioorganometallchemie«, Angew. Chem. **113** (2001) 1072–1076; Int. Ed. **40** (2001) 1040.

[7] **Die Kernspaltung**

O. Hahn: »Vom Radiothor zur Uranspaltung«, Vieweg, Braunschweig 1962; G. N. Walton: »Nuclear Fission«, Quart. Rev. **15** (1961), 71–98; D. C. Aumann: »Was wissen wir heute über die Kernspaltung?«, Angew. Chem. **87** (1975) 77–97; Int. Ed. **14** (1975) 117; G. Herrmann: »Vor fünf Jahrzehnten: Von den Transuranen zur Kernspaltung«, Angew. Chem. **102** (1990) 469–496; Int. Ed. **29** (1990) 439.

[8] **Die Kernverschmelzung. Evolution des Universums**

R. J. Taylor: »The Origin of the Chemical Elements«, Wykeham Publications, London 1972; L. H. Ahrens: »Origin and Distribution of the Elements«, Pergamon Press, Oxford 1979; J. D. Barrow, J. Silk: »The Left Hand of Creation: The Origin and Evolution of the Expanding Universe«, Heinemann, London 1984; C. K. Jørgensen: »Heavy Elements Synthesized in Supernovae and Detected in Peculiar A-Type Stars«, Struct. Bond. **73** (1990) 199–226; C. K. Jørgensen, G. B. Kauffmann: »Crookes and Marignac – A Centennial of an Intuitive and Pragmatic Apraisal of Chemical Elements and the Present Astrophysical Status of Nucleosynthesis and Dark Matter«, Struct. Bond. **73** (1990) 227–262; J. B. Jackson, H. F. Gove, R. F. Schwitters: »Nucleosyntheses«, Ann. Rev. Nucl. Part Sci. **34** (1984) 53–97; H. Beer, F. Käppeler, N. Klay, F. Voß, K. Wisshak: »Die Entstehung der chemischen Elemente in Roten Riesen – Laborexperimente zur Beschreibung stellarer Prozesse«, Nachr. des Kernforschungszentrums Karlsruhe, **20** (1988) 3–15; J. Müller, H. Lesch: »Die Entstehung der chemischen Elemente«, Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 100–105.

[9] **Die Kern-Kettenreaktion**

W. P. Allis: »Nuclear Fusion«, Van Nostrand, New York 1960; R. G. Palmer, A. Platt: »Schnelle Reaktoren«, Vieweg, Braunschweig 1963; S. Glasstone, R. C. Lorberg: »Kontrollierte thermonukleare Reaktionen«, Thiemig, München 1964; L. H. Artimovich: »Gesteuerte thermonukleare Reaktionen«, Gordon und Breach, New York 1965; H. Adam: »Einführung in die Kerntechnik«, Oldenbourg, München 1967; H. J. Ashe: »Chemische Aspekte der Fusionstechnologie«, Angew. Chem. **101** (1980) 1–21; Int. Ed. **28** (1989) 1.

Kapitel XXXV

Die Lanthanoide

Zur Gruppe der auf das Lanthan (Ordnungszahl 57) folgenden 14 »Lanthanoide« Ln (früher »Lanthanide«[1]) oder »Seltenen Erdmetalle« bzw. »Seltenerdmetalle«[2] (Ordnungszahl 58–71) gehören die Elemente Cer (Ce), Praseodym (Pr), Neodym (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb) und Lutetium (Lu). Bei ihnen erfolgt, wie früher (S. 2227) auseinandergesetzt, der Ausbau der drittäußersten (vierten) Elektronenschale von der Elektronenzahl 18 auf den Maximalwert $2 \times 4^2 = 32$. Dementsprechend sind sich die Lanthanoide chemisch außerordentlich ähnlich, sodass ihre Isolierung und Reindarstellung durch Fraktionierung früher die größten Schwierigkeiten bereitete und einen großen Aufwand an Arbeit und Zeit erfordert hat, während heute die reinen Lanthanoide durch neuentwickelte chemisch-physikalische Kombinationsmethoden rasch und elegant voneinander getrennt werden können (s. unten). Einige Eigenschaften der Lanthanoide, die in ihren Verbindungen in der Regel dreiwertig auftreten (Betätigung der äußeren s- und d-Elektronen), sind in Tafel V zusammengestellt.

i **Geschichtliches** (Tafel II). In einem im Jahre 1787 bei Ytterby auf einer schwedischen Insel in der Nähe von Stockholm aufgefundenen Mineral (»Ytterbit«) entdeckte im Jahre 1794 der finnische Forscher J. Gadolin ein – später »Yttererde« bezeichnetes – Oxid des neuen Elements »Yttrium« (vgl. S. 1784). Wenige Jahre darauf (1803) erkannten die schwedischen Chemiker J. J. Berzelius und W. Hisinger in einem anderen schwedischen Mineral (»Cerit«) und – unabhängig hiervon – der deutsche Chemiker M. H. Klaproth in einem schwedischen »Schwerspat« ein – später als »Ceriterde« benanntes – Oxid des neuen Elements »Cer« (benannt von Klaproth nach dem im Jahre 1801 entdeckten Planetoid Ceres). Ytter- sowie Ceriterde wurden bis zum Jahre 1839, also noch 35 Jahre lang, für einheitliche Stoffe gehalten. In den Folgejahren konnten (u. A. durch fraktionierende Fällung bzw. Kristallisation von Lanthanoidhydroxiden, -oxalaten, -nitraten; vgl. S. 2292) einzelne Lanthanoidoxide isoliert werden:

(i) In den Jahren 1839–1843 gelang es einem Schüler und Mitarbeiter von Berzelius, C. C. Mosander, die Ceriterde (»Leichterde«; Lanthan- bis Europiumoxid) in Oxide der Elemente Cer (s. oben), »Lanthan« (S. 1784) und »Didym« (von didymos (griech.) = Zwilling; s. unten), die Yttererde (»Schwererde«; Gadolinium- bis Lutetiumoxid sowie Yttriumoxid) in Oxide der Elemente »Yttrium« (S. 1784) sowie Terbium und Erbium (beide Elemente benannt nach dem Ort Ytterby) zu zerlegen.

(ii) Aus »Yttererde« wurde ein Oxid des Elements Ytterbium (J. C. G. de Marignac, 1878; benannt nach dem Ort Ytterby) isoliert, das sich jedoch später als Oxidgemisch erwies, und aus dem 1907 noch das Oxid von Lutetium abgetrennt werden konnte (C. Auer von Welsbach, und – unabhängig hiervon – G. Urbain; Lu benannt von ersterem Entdecker als »Cassiopeium« nach dem Sternbild Cassiopeia, von letzterem Entdecker als »Lutetium« nach Lutetia dem alten Namen von Paris).

---

[1] In Anlehnung an die gängige Bezeichnung »Metalloide« für metallähnliche Elemente wurde von der internationalen Nomenklaturkommission die Bezeichnung »Lanthanoide« (lanthanähnliche Elemente $\widehat{=}$ Ce bis Lu, ein- oder ausschließlich La) gewählt, da die einfache Endung -id (Hydrid, Chlorid, Sulfid usw.) für binäre Salze reserviert ist.

[2] Zu den »Seltenerdmetallen« wird normalerweise Scandium, Yttrium und Lanthan hinzugerechnet. Die Bezeichnung stammt noch aus der Zeit ihrer Entdeckung und rührt daher, dass diese Elemente zuerst in seltenen Mineralien aufgefunden und aus diesen in Form von Oxiden (frühere Bezeichnung: »Erden«) isoliert wurden. Wie wir heute wissen, sind die Seltenen Erdmetalle aber entgegen ihrem Namen gar nicht so selten (vgl. S. 2290).

(iii) Aus »Ytterbit« (»Gadolinit«) erhielt man das Oxid von »Scandium« (S. 1784) sowie Dysprosium (L. de Boisbaudran, 1886; benannt nach seiner schweren Zugänglichkeit: dyspros (griech.) = schwierig).

(iv) Aus Mosanders »Erbiumoxid« (s. oben) wurden als weitere Bestandteile die Oxide von Holmium und Thulium abgetrennt (P. T. Cleve und – unabhängig hiervon – J. L. Soret; benannt nach den Fundorten Seltener Erden: Stockholm bzw. Thule, dem alten Namen für Skandinavien).

(v) Mosanders »Didymoxid« (s. oben) konnte in die Oxide von Praseodym und Neodym aufgetrennt werden (C. Auer von Welsbach, 1885; benannt nach praseos (griech.) = lauchgrün und neos (griech.) = neu: lauchgrünes und neues Didym).

(vi) Aus »Samarskit«, einem in Norwegen aufgefundenen Mineral (Uranotantalit) wurden die Oxide von Samarium (L. de Boisbaudran, 1879; benannt nach Samarskit), Gadolinium (J. C. G. de Marignac, 1880; benannt nach Gadolin, dem Pionier der Lanthanoidforschung) und Europium (E. A. Demarcay, 1901; benannt nach dem Kontinent Europa) isoliert. In analoger Weise wurden die Homologen von Gadolinium und Europium, das Curium und Americium, nach dem Ehepaar Curie, den Pionieren der Actinoidforschung, und dem Kontinent Amerika benannt.

(vii) Das Promethium wurde erstmals 1945 von den amerikanischen Forschern J. A. Marinsky, L. E. Glendenin und C. D. Coryell identifiziert. Sie wiesen nach, dass ein bei der Uranspaltung auftretendes Bruchstück der Halbwertszeit 2.62 Jahre ($^{147}_{61}$Pm) ein Isotop des Lanthanoids 61 ist[3] und schlugen für das neue Element zwei Jahre später den Namen Promethium (von Prometheus) vor, um »die Kühnheit und den möglichen Missbrauch menschlichen Geistes« bei der Synthese neuer Elemente zu symbolisieren (vgl. S. 2294). 1965 wurden in Lanthanoidkonzentraten eines Apatits geringste Spuren von $^{147}_{61}$Pm nachgewiesen, deren Bildung sich durch Beschuss von $^{146}_{60}$Nd mit Höhenstrahlen deuten lässt.

1 Vorkommen

Bei der ersten Phasentrennung des schmelzflüssigen Erdmagmas in eine Eisenschmelze (»Siderosphäre«), Sulfidschmelze (»Chalkosphäre«), Silicatschmelze (»Lithosphäre«) und Dampfhülle (»Atmosphäre«) sammelten sich die Lanthanoide als lithophile Elemente in der Lithosphäre. Im zweiten Stadium, dem der magmatischen Erstarrung, reicherten sie sich mit anderen selteneren Elementen vorwiegend in den Restschmelzen der lithophilen Gruppe an, aus denen sie sich dann nach genügender Konzentrierung in eigenen kristallisierten Phasen ausschieden. Diese typische Sonderung der dreiwertigen Lanthanoide ist auf ihre geringe kristallchemische Verwandtschaft zu anderen dreiwertigen Elementen zurückzuführen, indem ihre verhältnismäßig großen Ionenradien r (1.15–1.00 Å) einen Einbau in die Kristallstrukturen der gewöhnlichen gesteinsbildenden Mineralien weitgehend verhindern (die Ionenradien beziehen sich hier wie nachfolgend auf die Koordinatenzahl 6):

Elemention	B^{3+}	Al^{3+}	Cr^{3+}	V^{3+}	Fe^{3+}	Mn^{3+}
r in Å	0.41	0.68	0.76	0.78	0.79	0.79

Die nahe kristallchemische Verwandtschaft der dreiwertigen Lanthanoide untereinander dagegen, die in dem relativ kleinen Ionenradien-Intervall von insgesamt 0.15 Å zum Ausdruck kommt, ermöglicht isomorphe Austauschbarkeit, wodurch sich das ständig gemeinsame Vorkommen der Elemente dieser Gruppe erklärt.

[3] Die vermeintliche Entdeckung des Elements 61 in natürlichen Mineralien durch die amerikanischen Forscher J. A. Harris, L. F. Yntema und B. S. Hopkins im USA-Staat Illinois (1926; »Illinium« Il) und durch die italienischen Forscher L. Rolla und L. Fernandes an der Universität Florenz (1926; »Florentinum« Fl) hat sich nicht bestätigen lassen. M. L. Pool, J. D. Kurbatov und L. L. Quill, die 1941/43 die Bildung radioaktiver Isotope des Elements 61 bei der Bestrahlung der Nachbarelemente Praseodym und Neodym mit Cyclotron-beschleunigten α-Teilchen, Deuteronen und Neutronen wahrscheinlich machten (»Cyclonium« Cy), führten keine chemischen Abtrennungen durch.

Die Ionenradien der schon besprochenen drei Seltenen Erdmetalle Scandium, Yttrium und Lanthan (S. 1784) nehmen – wie ganz allgemein innerhalb einer Gruppe des Periodensystems – mit steigender Atommasse zu:

Elemention	Sc^{3+}	Y^{3+}	La^{3+}
r in Å	0.89	1.04	1.17

So kommt es, dass sich die Ionenradien der Lanthanoide (1.15–1.00 Å) in diesen Radienbereich von Scandium bis Lanthan (0.89–1.17 Å) einfügen und auf diese Weise auch Scandium, Yttrium und Lanthan in der Natur mit den Lanthanoiden vergesellschaftet sind. Dabei stehen naturgemäß die frühen Lanthanoide (Ceriterden; größere Ionenradien) dem Lanthan, die späten (Yttererden, kleinere Ionenradien) dem Yttrium am nächsten, während das Scandium mit seinem verhältnismäßig kleinen Ionenradius von 0.89 Å eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Besonders hinzuweisen ist auf das Yttrium, das mit seinem Ionenradius von 1.04 Å mitten in den Bereich der Lanthanoide hineinfällt und dort neben dem Holmium mit dem Ionenradius 1.04 Å seinen Platz findet, was mit der praktischen Erfahrung in Einklang steht, dass Yttrium und Holmium außerordentlich schwer zu trennen sind.

Die Periodizität der Eigenschaften macht sich beim Vorkommen der Lanthanoide z. B. dadurch bemerkbar, dass das Europium, das gemäß dem Periodensystem der dreiwertigen Lanthanoide (S. 2229) auch zweiwertig auftreten kann ($r_{Eu^{2+}} = 1.31$ Å), sich häufig als Begleiter des Strontiums ($r_{Sr^{2+}} = 1.32$ Å), z. B. im Strontianit $SrCO_3$, findet.

Wichtige Mineralien. Größere Vorkommen an Lanthanoiden finden sich in Skandinavien, Südindien, Südafrika, Brasilien, Australien, Malaysia, GUS, Russland. Eines der wichtigsten Lanthanoidmineralien ist – neben dem in Zaire, in New Mexico und in der Sierra Nevada vorkommenden »Bastnäsit« (La,Ln) $[CO_3F]$ – der »Monazit« (La,Th,Ln) $[(P,Si)O_4]$, der sich vor allem in den südnorwegischen Granitpegmatiten findet. Die technische Gewinnung dieses Monazits ist allerdings wegen seiner unregelmäßigen Verteilung in dem harten Begleitgestein wenig lohnend. Von weit größerer Bedeutung für die Industrie der Lanthanoide sind daher die durch natürliche Verwitterungs- und Schlämmungsprozesse aus den primären Monazitlagerstätten entstandenen sekundären Ablagerungen (»Monazitsand«), in denen der Monazit wesentlich angereichert ist. Solche sekundären Lagerstätten finden sich vor allem in Brasilien, in Südindien, auf Sri Lanka und in den Vereinigten Staaten. Der Monazit enthält neben Lanthan (Ordnungszahl 57) und bis zu 20 % Thorium (Ordnungszahl 90) bevorzugt die leichteren Lanthanoide (»Ceriterden«; Ordnungszahlen 58–64; vgl. S. 2288). Gleiches gilt für die ebenfalls wichtigen Silicate vom sogenannten Orthit-Typus (z. B. »Cerit«, S. 1784), nur dass bei diesen Orthiten die Ceriterden gegenüber den schwereren Lanthanoiden noch etwas stärker am Gesamtbestand beteiligt sind als beim Monazit. Im Bastnäsit fehlen die schwereren Lanthanoide und auch Thorium praktisch vollständig. Umgekehrt finden sich die schwereren Lanthanoide (»Yttererden«; Ordnungszahlen 64–71; vgl. S. 2288) zusammen mit dem Yttrium (Ordnungszahl 39) bevorzugt in den Mineralien vom Typus des »Thalenits« $Y_2[Si_2O_7]$, »Thortveitits« $(Y,Sc)_2[Si_2O_7]$, »Gadolinits« $(Be^{II}, Fe^{III})_3(Ln^{III}, Y^{III})_2[Si_2O_{10}]$ und »Xenotims« YPO_4.

Häufigkeit. Betrachtet man die relative Häufigkeit der seltenen Erdmetalle in den Lanthanoid-Mineralien der Natur (Abb. 35.1), so macht man die interessante Beobachtung, dass die Elemente mit geraden Atomnummern häufiger sind (Anteile an der Erdrinde 10^{-3} bis 10^{-4} Gew.-%) als die ungeraden Elemente (Anteile an der Erdrinde 10^{-4} bis 10^{-5} Gew.-%; vgl. Tafel II). Ähnliches gilt auch bei den anderen Elementen (»Harkins'sche Regel«), sodass es sicher kein Zufall ist, dass alle in der Natur nicht oder nur spurenweise aufgefundenen Grundstoffe (Technetium, Promethium, Astat, Francium) ungerade Atomnummern aufweisen (43, 61, 85, 87). Das relativ seltenste Element unter den Lanthanoiden ist das Promethium ($< 10^{-9}$ %), das relativ häufigste das Cer ($4.3 \cdot 10^{-3}$ %). Es ist weit häufiger als z. B. Blei, Arsen, Antimon, Quecksilber, Cadmium und andere Elemente, welche im üblichen Sinne nicht als »seltene« Stoffe bezeichnet werden,

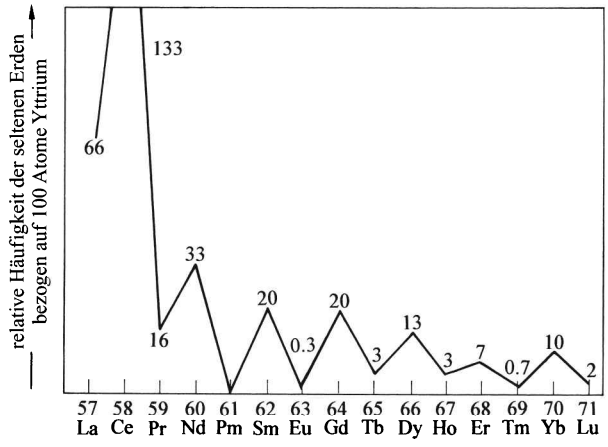


Abb. 35.1 Relative Häufigkeit der Lanthanoide.

und selbst das – nach Promethium – seltenste Lanthanoid, das Europium ($0.99 \cdot 10^{-5}$ %), ist noch fast so häufig wie Silber (10^{-5} %), und häufiger als etwa Gold oder Platin. Insgesamt beträgt der Gehalt der festen Erdrinde an Lanthanoiden etwa 0.01 Gew.-%.

Isotope (vgl. Anh. III). Die in der Natur vorkommenden Nuklide der Lanthanoide sind in Tab. 35.1 wiedergegeben.

2 Gewinnung

Um die Lanthanoide aus ihren Mineralien von den übrigen Elementen (z. B. Th, Fe, Ti, Zr, Si) abzutrennen, werden Bastnäsit oder Monazit (s. oben) einem sauren oder basischen Aufschluss unterworfen. Im Falle des häufiger angewandten sauren Aufschlusses werden die fein gepulverten Mineralien zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure bei 120–200 °C behandelt, wobei

Tab. 35.1 Natürliche Nuklide der Lanthanoide (Massen radioaktiver Elemente kursiv)

Ln	Massenzahl (% Häufigkeit)	Ln	Massenzahl (% Häufigkeit)
$_{57}$La	*138 (0.09)*, 139 (99.91)	$_{64}$Gd	*152 (0.20)*, 154 (2.1), 155 (14.8), 156 (20.6), 157 (15.7), 158 (24.8), 160 (21.8)
$_{58}$Ce	136 (0.19), 138 (0.25), 140 (88.48), 142 (11.08)	$_{65}$Tb	159 (100)
$_{59}$Pr	141 (100)	$_{66}$Dy	156 (0.06), 158 (0.10), 160 (2.34), 161 (19.0), 162 (25.5), 163 (24.9), 164 (28.1)
$_{60}$Nd	142 (27.16), 143 (12.18), *144 (23.80)*, 145 (8.29), 146 (17.19), 148 (5.75), 150 (5.63)	$_{67}$Ho	165 (100)
$_{61}$Pm	*147 (< 10^{-19})*[a]	$_{68}$Er	162 (0.14), 164 (1.56), 166 (33.4), 167 (22.9), 168 (27.1), 170 (14.9)
$_{62}$Sm	144 (3.1), *146 ($2 \cdot 10^{-7}$)*, *147 (15.1)*, *148 (11.3)*, 149 (13.9), 150 (7.4), 152 (26.6), 154 (22.6)	$_{69}$Tm	196 (100)
$_{63}$Eu	151 (47.8), 153 (52.2)	$_{70}$Yb	168 (0.14), 170 (3.06), 171 (14.3), 172 (21.9), 173 (16.1), 174 (31.8), 176 (12.7)
		$_{71}$Lu	175 (97.39), *176 (2.61)*

a Man kennt zusätzlich noch künstliche $_{61}$Pm-Isotope (^{132}Pm bis ^{154}Pm).

Lanthan, Thorium und die Lanthanoide[1] in lösliche Sulfate verwandelt werden (ungelöst bleiben u. a. SiO_2, TiO_2, $ZrSiO_4$, $FeTiO_3$, Sand). Dann löst man die Sulfate in Eiswasser auf (die Löslichkeit der Sulfate nimmt mit fallender Temperatur zu) und fällt nach partieller Neutralisation der Lösung mit Ammoniak zunächst basische Thorium-Salze, dann nach Zusatz von Oxalsäure HOOC–COOH die Lanthanoide in Form von $Ln_2(C_2O_4)_3$ aus. Beim Erhitzen gehen die Oxalate in Oxide über. Vor der Oxalatfällung können aus der Ln^{3+}-Lösung durch Zusatz von Natriumsulfat zunächst die Ceriterden in Form unlöslicher Doppelsulfate $Ln_2(SO_4)_3 \cdot Na_2SO_4 \cdot n\,H_2O$ von den Yttererden, deren Doppelsulfate leichter löslich sind, abgetrennt werden.

Die Trennung des erhaltenen Oxidgemischs der Lanthanoide erfolgte früher in mühseliger Operation durch – oft mehrtausendfach wiederholte – fraktionierende Kristallisation, Fällung bzw. Zersetzung geeigneter Verbindungen. Diese Verfahren haben nur mehr historisches Interesse. Heute gelingt die Isolierung der Einzelglieder wesentlich leichter und schneller durch Lösungsextraktion oder mit Ionenaustauschern. In einzelnen Fällen ist aufgrund des periodischen Verhaltens der dreiwertigen Lanthanoide auch eine Trennung durch Wertigkeitsänderung, d. h. Oxidation (Reduktion) zu einer höheren (niederen) Wertigkeitsstufe möglich.

Trennung der dreiwertigen Lanthanoide

Fraktionierende Kristallisation. Bei dem Verfahren der – auf geringen Löslichkeitsunterschieden basierenden – fraktionierenden Kristallisation von Doppelnitraten, -sulfaten, -carbonaten, -oxalaten geht man gemäß nachstehendem stark gekürztem Fraktionierungsschema (Abb. 35.2) von einer Lösung L_0 aus, die teilweise zur Kristallisation gebracht wird, wobei man Kristalle K_1 (schwerer löslicher Anteil) und eine Mutterlauge L_1 (leichter löslicher Anteil) erhält. Die Kristalle K_1 werden erneut gelöst und fraktionierend kristallisiert, wobei Kristalle K_2 und eine Lösung L_2 erhalten werden, in welcher man die durch Weiterauskristallisieren der Lösung L_1 neben der Mutterlauge L'_2 erhaltenen Kristalle K'_2 auflöst usw. Auf diese Weise kommt man bei genügend häufiger (bis zu 40 000-maliger) Wiederholung der Operation schließlich zu einer Trennung in schwerer, mittelschwer und leichter lösliche Anteile, die ihrerseits wieder zum Ausgangspunkt für neue Fraktionierungen gemacht werden können. Die fraktionierende Kristallisation hat heute nur noch historische Bedeutung. Sie wird jedoch noch zur Trennung von Radium und Barium genutzt (S. 1456).

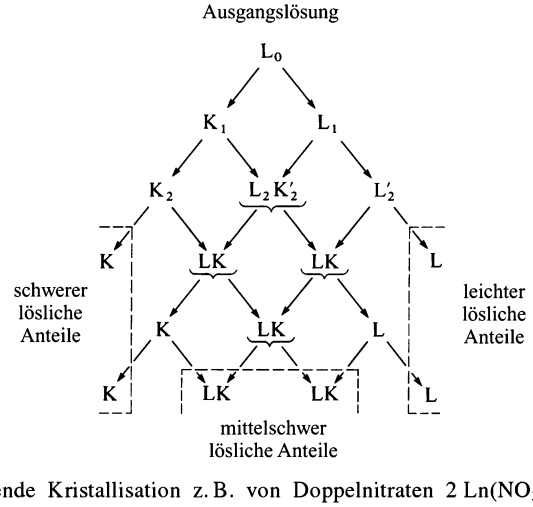


Abb. 35.2 Fraktionierende Kristallisation z. B. von Doppelnitraten $2\,Ln(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$, gebildet aus Ln^{3+} und $2\,Bi(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$ (Löslichkeitabnahme in Richtung Lu- ⟶ La-Salze).

Fraktionierende Lösungsextraktion. Bei der Lösungsextraktion werden die Lanthanoide z. B. aus 14M-Salpetersäure mit Tributylphosphat TBP gemäß der Stärke ihrer Adduktbildungstendenz fraktionierend als $Ln(NO_3)_3 \cdot 3\,TBP$ extrahiert. Nach diesem, erstmals 1952 entwickelten Verfahren wurden z. B. Kilogramm-Mengen von Nd, Sm, Gd und Dy gewonnen. Das Verfahren hat sich allerdings nicht allgemein durchsetzen können, da es eine sehr große Zahl von Extraktionsstufen und kompliziertere technische Einrichtungen voraussetzt.

Fraktionierende Fällung. Die Basizitäten und Löslichkeitsprodukte der Hydroxide der Lanthanoide nehmen mit steigender Atommasse von $1.0 \cdot 10^{-19}$ ($La(OH)_3$) bis auf $2.5 \cdot 10^{-24}$ ($Lu(OH)_3$) ab, da infolge des abnehmenden Ionenradius die Hydroxid-Gruppen in zunehmendem Maße fester an das Kation Ln^{3+} gebunden werden. Diese Abstufung kann man in der Weise zur Trennung der Lanthanoide benutzen, dass man die Lösung ihrer Salze fraktionierend mit Basen (z. B. Natronlauge, Ammoniak, Magnesia, Lanthanoidoxiden, siedendem Wasser) fällt, wobei zuerst die schwächer basischen (schwerer löslichen) Yttererden (schwerere Lanthanoide) und dann die stärker basischen (leichter löslichen) Ceriterden (leichtere Lanthanoide) ausfallen. Indem man die so erhaltenen Fraktionen ihrerseits wieder auftrennt und dabei jeweils die letzte Fraktion der ersten Fällung mit der ersten der zweiten Fällung vereinigt und diese Kombination erneut der Fraktionierung unterwirft, kommt man wie bei dem vorher erwähnten, ganz analog verlaufenden Verfahren der fraktionierenden Kristallisation nicht nur zu einzelnen Gruppen, sondern schließlich bis zu den Einzelgliedern.

Fraktionierende Zersetzung. Eine andere, ebenfalls auf den Basizitätsunterschieden beruhende Trennungsmethode ist die fraktionierende Zersetzung der Nitrate. Da die Nitrate schwacher Basen leichter zerlegbar sind als diejenigen starker Basen, zersetzen sich beim Erhitzen der Erdmetallnitrate auf steigende Temperaturen zuerst die Nitrate der Yttergruppe und dann die der Ceritgruppe. Durch Ausziehen mit Wasser kann man dabei jeweils die noch unzersetzten Nitrate von den zersetzten abtrennen.

Ionenaustausch und Komplexbildung. Die Tendenz der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen Ln^{3+} zum Ionenaustausch (vgl. S. 588) mit Kationenaustauschern HR (oder deren Salzen; R^- = Anion des organischen Austauscherharzes) gemäß

$$Ln^{3+}\,(\text{gelöst}) + 3\,HR\,(\text{fest}) \rightleftharpoons LnR_3\,(\text{fest}) + 3\,H^+\,(\text{gelöst})$$

wächst mit zunehmendem Ionenradius, also vom Lutetium zum Lanthan hin. Dieser Effekt allein ist aber nicht groß genug für eine ausreichende Trennung, sodass man ihn mit einem zweiten Effekt, der Tendenz zur Komplexbildung kombiniert. In umgekehrter Richtung wie die Ionenaustausch-Tendenz, d. h. vom Lanthan zum Lutetium hin, wächst nämlich die Tendenz der Lanthanoide zur Bildung anionischer Komplexe mit Komplexbildnern HA (oder deren Salzen: A^- = Anion des organischen Komplexbildners) gemäß LnR_3 (fest) + 4 HA (gelöst) $\rightleftharpoons$ $HLnA_4$ (gelöst) + 3 HR (fest).

Gießt man dementsprechend die wässrige Lösung eines Gemisches von Lanthanoid-Salzen auf eine Austauschersäule (z. B. Ammonium-polystyrol-sulfonat; vgl. S. 2319), so reichern sich oben die leichteren, unten die schwereren Lanthanoide an (also Lanthan zuerst, Lutetium zuletzt gebunden). Wäscht man anschließend die Säule mit der Lösung eines Komplexbildners (z. B. Pufferlösung von Citronensäure/Ammoniumcitrat vom pH-Wert ~ 5; vgl. S. 588) aus, so werden die unten befindlichen (schwereren) Lanthanoide leichter als die oberen (leichteren) in lösliche Komplexsalze übergeführt, sodass bei geeigneter Länge der Säule die verschiedenen Lanthanoid-Ionen Ln^{3+} in der abtropfenden Lösung (»Eluat«; von lat. eluere = auswaschen) in umgekehrter Reihenfolge ihrer Atommassen (also Lutetium zuerst, Lanthan zuletzt eluiert) erscheinen (vgl. Abb. 35.3a).

Bei einem anderen Trennverfahren durch Ionenaustausch wird auf die – zunächst mit Cu^{2+}-Ionen beladene – Austauschersäule eine salzsaure (0.1-molare) Lanthanoid-Lösung gegeben.

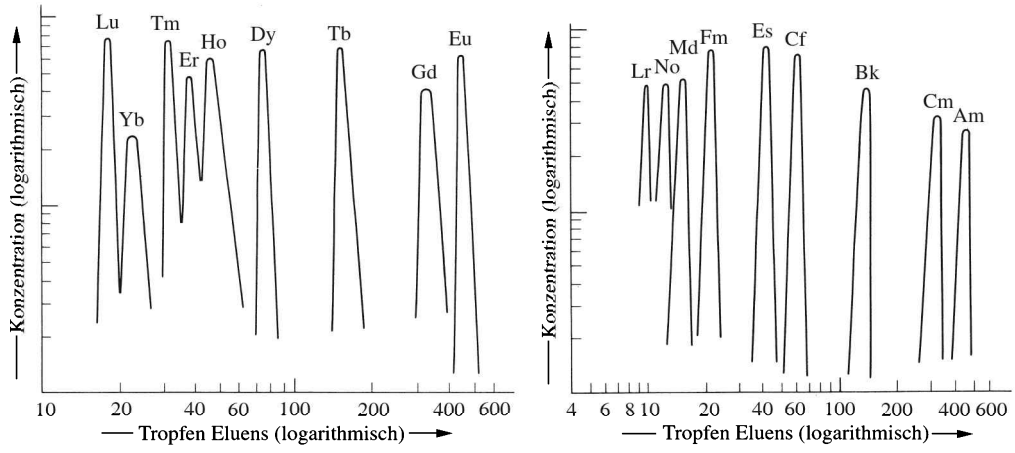


Abb. 35.3 Elution von Lanthanoid- (a) bzw. Actionoidionen (b) Ln^{3+} bzw. An^{3+} aus dem Ionenaustauscher-Harz Dowex-50 mit Ammonium-α-hydroxyisobutyrat.

Anschließend eluiert man mit einer Lösung von Ethylendiamintetraessigsäure (H_4EDTA, vgl. S. 1557, 1569) oder von Diethylentriaminpentaessigsäure bei pH = 8.5. Die so mögliche einfache Trennung von Lanthanoiden, die auf F. H. Spedding zurückgeht (1947), stellt heute die wirksamste Methode ihrer Fraktionierung dar und gestattet eine Gewinnung spektroskopisch reiner Lanthanoide in 100 kg-Mengen.

Trennung der Lanthanoide durch Wertigkeitsänderung

In einzelnen Fällen kann man sich zur Trennung von Lanthanoiden des Umstandes bedienen, dass einige zum Unterschied von den übrigen – durchweg dreiwertigen – Lanthanoiden zwei- bzw. vierwertig aufzutreten imstande sind. Entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem der Lanthanoide (S. 2229) lassen sich z. B. Europium und Ytterbium durch Reduktionsmittel wie Zinkstaub ($2\,Eu^{3+} + Zn \longrightarrow 2\,Eu^{2+} + Zn^{2+}$) leicht zur zweiwertigen Stufe reduzieren (S. 2300), während Cer und Terbium durch Oxidationsmittel wie Peroxodisulfat ($2\,Ce^{3+} + S_2O_8^{2-} \longrightarrow 2\,Ce^{4+} + 2\,SO_4^{2-}$) leicht zum vierwertigen Zustand oxidiert werden können (vgl. hierzu S. 2301). Da die Elemente in dieser niedrigeren bzw. höheren Wertigkeitsstufe natürlich ganz andere chemische Eigenschaften als im dreiwertigen Zustande haben, sind sie leicht von den bei der Oxidation (Reduktion) unverändert gebliebenen Lanthanoiden abzutrennen (z. B. Eu^{2+} durch Fällung als $EuSO_4$ in schwefelsaurer, Ce^{4+} durch Fällung als $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ in salpetersaurer Lösung).

Gewinnung der elementaren Lanthanoide

Die elementaren Lanthanoide werden mit Vorteil durch Reduktion der wasserfreien Chloride und insbesondere Fluoride mit Calcium bzw. der geschmolzenen Halogenide (z. B. $LnCl_3$/NaCl, $LnCl_3/CaCl_2$) mit elektrischem Strom bzw. der Oxide mit Lanthan (im Falle von Sm, Eu, Yb) gewonnen. Eine Reinigung der Lanthanoide kann durch Zonenschmelzen erfolgen. Die Gesamtweltproduktion an Lanthanoiden beträgt fast 20 000 Jahrestonnen (vgl. Verwendung, S. 2302).

Da Promethium in der Natur nur in verschwindenden Mengen ($< 10^{-19}$ %) vorkommt, muss es künstlich gewonnen werden. Man kennt bis heute 23 Promethiumisotope, deren Massenzahlen von 132 bis 154 und deren Halbwertszeiten von 4 Sekunden bis zu 17.7 Jahren variieren (je 2 Kernisomere der Massenzahlen 140, 148, 154; 3 Kernisomere der Masse 152). Sie entstehen bei der Beschießung des Nachbarelements Neodym ($_{60}Nd$) mit Protonen, Deuteronen oder

α-Teilchen sowie als (indirekte) Spaltungsprodukte des Urans (vgl. S. 2271) und gehen beim radioaktiven Zerfall unter β^+-Strahlung (bzw. K-Einfang; S. 2268) in Neodym ($_{60}$Nd) oder unter β^--Strahlung in Samarium ($_{62}$Sm) über.

$$^{141}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[20.9\,\mathrm{m}]{\beta^+} {}^{141}_{60}\mathrm{Nd} \qquad ^{146}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[5.53\,\mathrm{a}]{\beta^-} {}^{146}_{62}\mathrm{Sm} \qquad ^{148}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[5.37\,\mathrm{d}]{\beta^-} {}^{148}_{62}\mathrm{Sm}$$

$$^{145}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[17.7\,\mathrm{a}]{\mathrm{K}} {}^{145}_{60}\mathrm{Nd} \qquad ^{147}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[2.62\,\mathrm{a}]{\beta^-} {}^{147}_{62}\mathrm{Sm} \qquad ^{151}_{61}\mathrm{Pm} \xrightarrow[28\,\mathrm{h}]{\beta^-} {}^{151}_{62}\mathrm{Sm}$$

Von den aufgeführten Isotopen beansprucht das Isotop $^{147}_{61}$Pm das meiste Interesse, da es in Uran-Reaktoren mittlerer Leistung (100 MW) mit einer Spaltungsausbeute von 2.6 % in einer Menge von etwa $1\frac{1}{2}$ g täglich ($\sim \frac{1}{2}$ kg jährlich) produziert werden kann und sich wegen seiner Halbwertszeit von 2.62 Jahren noch bequem in substantiellen Mengen untersuchen lässt, zumal die ausgestrahlte β^--Strahlung verhältnismäßig weich ist (0.223 MeV). Es kann auch durch Bestrahlung von Neodym mit Reaktor-Neutronen gewonnen werden ($^{146}_{60}$Nd (n,γ) $^{147}_{60}$Nd ($\tau_{½} = 10.98$ d) $\longrightarrow$ $^{147}_{61}$Pm + β^-). Aus den Reaktorabbränden lässt sich $^{147}_{61}$Pm durch Überführen des bei der Aufarbeitung anfallenden Oxids in das Chlorid oder Fluorid und dessen Reduktion mit Calcium erhalten.

3 Physikalische Eigenschaften

Die freien Elemente stellen weiche, silberglänzende Metalle dar. Gd ist unterhalb 16 °C (Curie-Temperatur, S. 1666) ferromagnetisch. Auch Dy, Ho, Er werden beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff ferromagnetisch. In ihren Raumtemperatur-Modifikationen kristallisieren die Lanthanoide mit Ausnahme von Sm (rhomboedrisch) und Eu (kubisch raumzentriert) in dichtesten Kugelpackungen (teils hexagonal, teils kubisch). Bezüglich ihrer Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Sublimationsenthalpien, Atom- und Ionenradien, Hydratationsenthalpien, Redoxpotentiale, Ionisierungspotentiale und anderer Daten vgl. Tafel V. Diese physikalischen Eigenschaften sind teils aperiodischer, teils periodischer Natur.

Unter den aperiodischen physikalischen Eigenschaften wurde bereits auf die Lanthanoid-Kontraktion, d. h. die Abnahme des Ln^{3+}-Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl der Lanthanoide hingewiesen (vgl. S. 2229 und Abb. 35.4). In analoger Weise sind alle Eigenschaften, die wie das molare Ionenvolumen oder die Hydrationsenthalpien (Tafel V) von den Ln^{3+}-Radien abhängen, aperiodischer Natur.

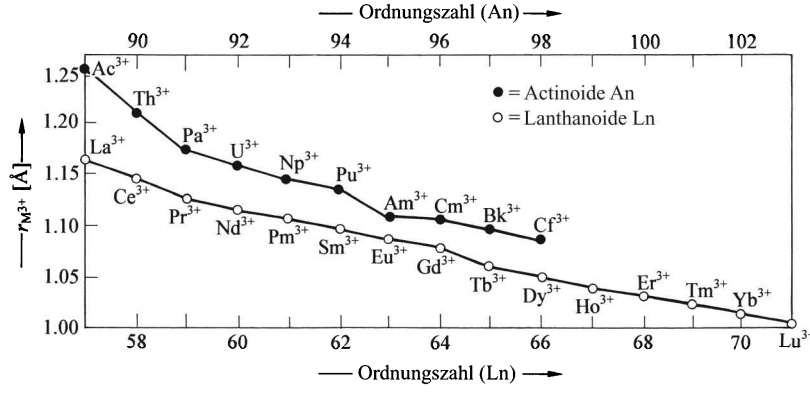


Abb. 35.4 Lanthanoid- und Actinoid-Kontraktion dreiwertiger Ionen $M^{3+} = Ln^{3+}$, An^{3+} (eine analoge Kontraktion beobachtet man bei den vierwertigen Ionen M^{4+}; vgl. Anhang IV).

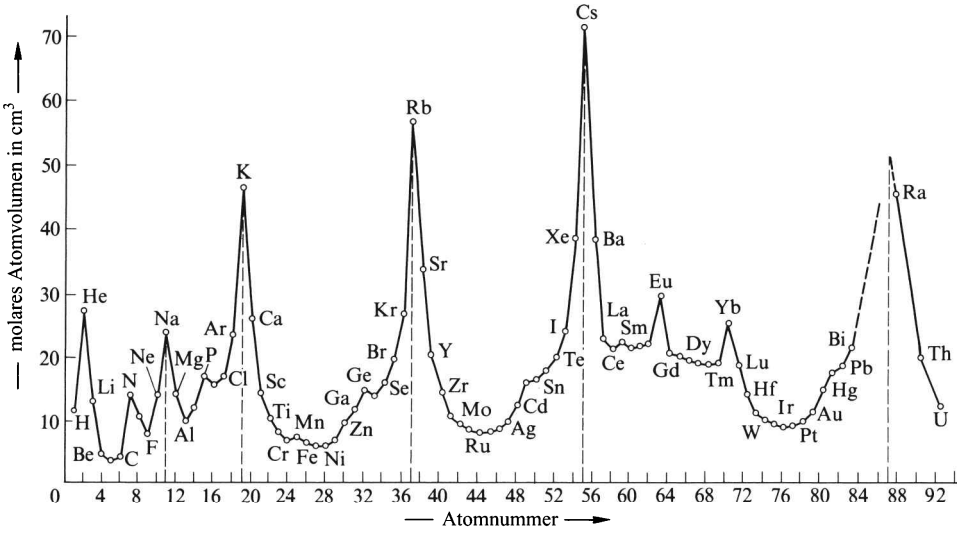


Abb. 35.5 Atomvolumenkurve der (festen) Elemente. Die »Atomvolumina« sind natürlich nur ein angenähertes Maß der aus den Atomradien hervorgehenden Volumina der Einzelatome, da die Atome ja nicht bei allen Stoffen in gleicher Weise angeordnet sind und dementsprechend auch nicht stets den gleichen Bruchteil des ihnen im Volumen eines Mols zur Verfügung stehenden Raums ausfüllen.

Unter den periodischen physikalischen Eigenschaften der freien Lanthanoide ist das molare Atomvolumen der Metalle zu nennen, unter dem man das je Mol Metall eingenommene Volumen versteht. Es nimmt zum Unterschied vom molaren Ionenvolumen nicht stetig ab, sondern weist, wie aus Abb. 35.5 hervorgeht, einen periodischen Verlauf auf. Die Maxima des Atomvolumens der Lanthanoide kommen den Elementen Europium und Ytterbium zu. Sie sind, wie magnetische Messungen zeigen (s. unten), darauf zurückzuführen, dass diese beiden Elemente im metallischen Zustande zum Unterschied von den übrigen dreiwertigen Lanthanoiden zweiwertig sind, also nur 2 Elektronen je Atom an das Elektronengas abgeben (Erreichung einer halb- bzw. vollbesetzten 4f-Schale). Die hierdurch bedingte geringere Anziehung zwischen Metallionen und Elektronengas, die auch Minima der Dichten (Abb. 35.6), der Schmelzpunkte (Tafel V), der Sublimationsenthalpien (Tafel V) und – korrespondierend – Maxima der Metallatomradien (Abb. 35.7) beim Europium und Ytterbium zur Folge hat, führt zu einer Ausweitung der Metallstrukturen und damit zu einer Volumenvergrößerung. In analoger Weise finden sich die vorhergehenden Maxima der Atomvolumenkurve bei den einwertigen Alkalimetallen Na, K, Rb, Cs und Fr (Abb. 35.5). Eine kleinere, bei metallischem »Cer« beobachtete entgegengesetzte Abweichung (Minimum der Atomvolumenkurve und – wenig augenfällig – des Atomradius, Maximum der Dichte; vgl. Abb. 35.5, Abb. 35.6, Abb. 35.7) geht auf die Anwesenheit von vierwertigen neben dreiwertigen Ce-Ionen zurück.

Einen periodischen Verlauf zeigen unter den Eigenschaften der Lanthanoid-Ionen neben ihren magnetischen Momenten (s. unten und Abb. 35.9) sowie ihren Farben (s. unten und Tab. 35.4) auch ihre dritten Ionisierungsenergien (Abb. 35.8). Maxima dieser Ionisierungsenergien kommen den zweiwertigen Elementen »Europium« und »Ytterbium«, Minima den zweiwertigen Elementen »Lanthan«, »Gadolinium« und »Lutetium« zu, was darauf zurückzuführen ist, dass Eu^{2+} bzw. Yb^{2+} eine halb- bzw. vollbesetzte 4f-Schale aufweisen, wogegen La^{2+}, Gd^{2+} bzw. Lu^{2+} zusätzlich zur nicht-, halb- bzw. vollbesetzten 4f-Schale ein überzähliges Elektron beherbergen.

Magnetisches Verhalten. Die magnetischen Momente der dreiwertigen inneren Übergangselemente hängen ähnlich wie deren Farben mit der Art und dem Energiegehalt der den betreffen-

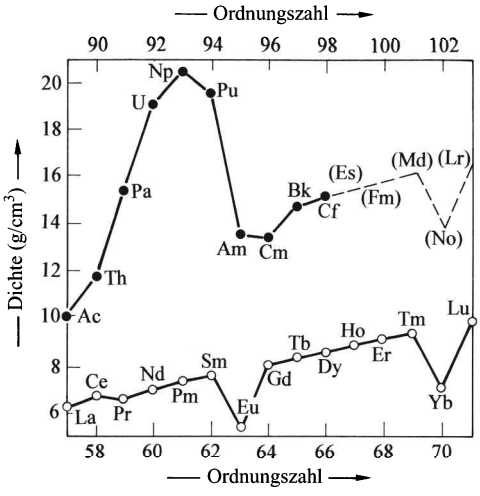


Abb. 35.6 Dichten der Lanthanoide und Actinoide.

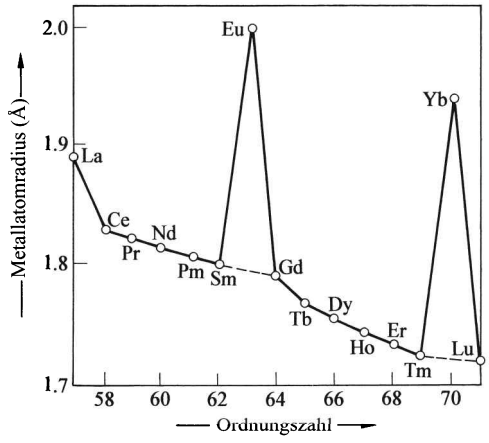


Abb. 35.7 Metallatomradien der Lanthanoide.

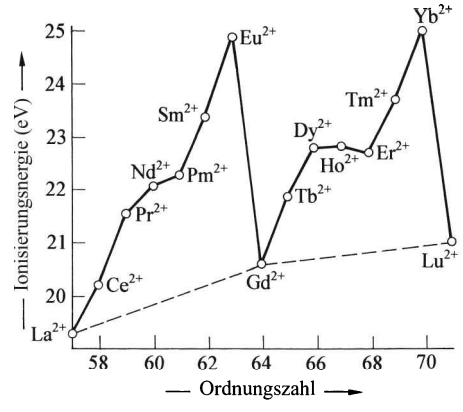


Abb. 35.8 Dritte Ionisierungsenergien der Lanthanoide.

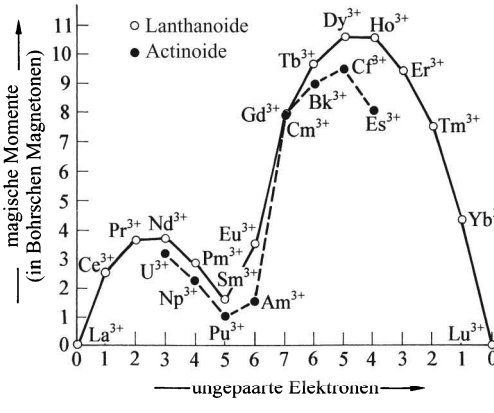


Abb. 35.9 Magnetische Momente der Lanthanoid- und Actinoid-Ionen M^{3+}.

den Ionen zukommenden Mehrelektronenzustände (Terme) $^{2S+1}L_J$ der f-Elektronen zusammen (in analoger Weise ergibt sich das magnetische und optische Verhalten der dreiwertigen äußeren Übergangselemente aus Mehrelektronenzuständen der d-Elektronen; vgl. S. 1594, 1609). Näherungsweise lassen sich die Terme für Ln^{3+}-Ionen nach dem auf S. 104 besprochenen Russel-Saunders-Kopplungsschema ableiten, wobei sich die nachfolgend wiedergegebenen Grundterme der dreiwertigen Ionen mittels der Hund'schen Regeln (S. 105) ergeben (s. Tab. 35.2).

Bei Kenntnis der – im Termsymbol zusammengefassten – Quantenzahlen S (Gesamtspin-Quantenzahl), L (Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahl) und J (Gesamtdrehimpuls-Quanten-

Tab. 35.2

La^{3+}	Ce^{3+}	Pr^{3+}	Nd^{3+}	Pm^{3+}	Sm^{3+}	Eu^{3+}	Gd^{3+}	Tb^{3+}	Dy^{3+}	Ho^{3+}	Er^{3+}	Tm^{3+}	Yb^{3+}	Lu^{3+}
$(4f^0)$	$(4f^1)$	$(4f^2)$	$(4f^3)$	$(4f^4)$	$(4f^5)$	$(4f^6)$	$(4f^7)$	$(4f^8)$	$(4f^9)$	$(4f^{10})$	$(4f^{11})$	$(4f^{12})$	$(4f^{13})$	$(4f^{14})$
$^1S_0$	$^2F_{5/2}$	$^3H_4$	$^4I_{9/2}$	$^5I_4$	$^6H_{5/2}$	$^7F_0$	$^8S_{7/2}$	$^7F_6$	$^6H_{15/2}$	$^5I_8$	$^4I_{15/2}$	$^3H_6$	$^2F_{7/2}$	$^1S_0$
$\mu_{mag}^{ber.} = 0$	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0 [BM]

Tab. 35.3

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
$\mu_{mag}^{gef.}$ =	0	2.3	3.5	3.7	?	2.1	8.3	7.8	9.0	10.9	10.6	9.5	7.6	0	0 [BM]

zahl) lässt sich das magnetische Moment der dreiwertigen Ionen der Lanthanoide verhältnismäßig leicht gemäß folgender Gleichung berechnen:

$$\mu_{mag} = g\sqrt{J(J+1)} \quad \text{mit} \quad g = \left[1.5 + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}\right].$$

Für Ce^{3+} (Grundterm $^2F_{5/2}$: $2S+1 = 2$, d. h. $S = \frac{1}{2}$; $L \mathrel{\widehat{=}} F = 3$; $J = \frac{5}{2}$) folgt dann in einfacher Weise $\mu_{mag.}^{ber.}$ zu 2.54 BM (für weitere Werte $\mu_{mag.}^{ber.}$ vgl. obige Zusammenstellung). Da der energetische Abstand zwischen Grund- und angeregtem Zustand bei Ionen Ln^{3+} mit Ausnahme von Sm^{3+} und Eu^{3+} derart groß ist, dass der erste angeregte Zustand thermisch unter Normalbedingungen unerreichbar ist, stehen die aus *S*-, *L*- und *J*-Werten der Grundterme berechneten magnetischen Momente der betreffenden Ionen in guter Übereinstimmung mit den gefundenen Momenten $\mu_{mag.}^{gef.}$ (vgl. Tafel V; bei Sm^{3+} und Eu^{3+} wird erst bei tiefen Temperaturen Übereinstimmung erzielt).

Aus der Übereinstimmung von berechneten und gefundenen magnetischen Momenten lassen sich umgekehrt Rückschlüsse auf Wertigkeiten von Metallionen ziehen. Vergleicht man etwa die effektiven magnetischen Momente der Lanthanoide im metallischen Zustand (s. Tab. 35.3). mit berechneten Momenten verschiedener Wertigkeitsstufen der Lanthanoide[4] und setzt den geringen Paramagnetismus des Elektronengases der Metalle in Rechnung, so stellt man fest, dass Europium und Ytterbium – in Übereinstimmung mit ihrer Stellung im Periodensystem der Lanthanoide (vgl. S. 2229) – aus zweiwertigen Metallionen aufgebaut sind und dass Samarium neben drei- auch zweiwertige Metallionen im Kristall aufweist. Beim Cer und Terbium dürfte nach dem Ergebnis der magnetischen Messung – in Übereinstimmung mit ihrer Stellung im Lanthanoidsystem – neben drei- auch vierwertige Ionen am Aufbau des Metalls beteiligt sein. Bei den übrigen Lanthanoiden liegen im Metall praktisch nur dreiwertige Ionen vor.

In analoger Weise folgt aus den magnetischen Momenten von 0 BM für CeO_2, 2.6 BM für CeS_2 und 7.9 BM für $EuCl_2$, dass die betreffenden Verbindungen im Sinne der Formulierung $Ce^{4+}(O^{2-})_2$, $Ce^{3+}(S^{2-})(S_2^{2-})_{1/2}$, $Eu^{2+}(Cl^-)_2$ vierwertiges sowie dreiwertiges Cer bzw. zweiwertiges Europium enthalten.[4] Somit ist das Disulfid CeS_2 nicht analog dem formelgleichen Dioxid CeO_2 aufgebaut, auch liegt im Dichlorid $EuCl_2$ – anders als im Diiodid CeI_2 ($\mathrel{\widehat{=}} Ce(I^-)_2(e^-)$) – kein dreiwertiges Lanthanoid vor.

Optisches Verhalten. Während die dreiwertigen Lanthanoid-Ionen mit nicht-, halb- und vollbesetzter 4f-Schale (La^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}) farblos sind und auch die unmittelbar benachbarten Ionen (Ce^{3+}, Tb^{3+} bzw. Eu^{3+}, Yb^{3+}) praktisch keine Farbe aufweisen, zeigen die übrigen dreiwertigen Ionen der Lanthanoide mit zunehmender Entfernung von diesen Randgruppen eine charakteristische Färbung (Tab. 35.4). So sind die rechts bzw. links zunächst angrenzenden Glieder (Pr^{3+}, Dy^{3+} bzw. Sm^{3+}, Tm^{3+}) gelb bis grün, während die restlichen Mittelglieder (Nd^{3+}, Ho^{3+}, Pm^{3+}, Er^{3+}) mit Ausnahme von Ho^{3+} eine rote bis violette Farbe aufweisen. Für die »anomalen« Wertigkeiten +2 und +4 der Lanthanoid-Ionen gelten die in Tab. 35.4 ebenfalls wiedergegebenen Farben.

Da die optischen Absorptionsspektren der farbigen Salze für die einzelnen Lanthanoide charakteristisch sind, nutzt man sie zur Unterscheidung der Elemente. Farblose Verbindungen, wie

[4] Gemäß dem »Kossel'schen Verschiebungssatz« (S. 1547) haben die Paare La^{3+}/Ce^{4+}; Ce^{3+}/Pr^{4+}; Sm^{2+}/Eu^{3+}; Eu^{2+}/Gd^{3+}; Gd^{3+}/Tb^{4+}; Tb^{3+}/Dy^{4+}; Tm^{2+}/Yb^{3+}; Yb^{2+}/Lu^{3+}; Lu^{3+}/Hf^{4+} gleiche magnetische Momente.

Tab. 35.4 Farben von Lanthanoid-Ionen in wässriger Lösung

–	–	–	–	–	Sm^{2+} blutrot	Eu^{2+} farblos	–
La^{3+} farblos	Ce^{3+} farblos	Pr^{3+} gelbgrün	Nd^{3+} violett	Pm^{3+} violettrosa	Sm^{3+} tiefgelb	Eu^{3+} farblos	Gd^{3+} farblos
–	Ce^{4+} orangegelb	Pr^{4+} gelb	Nd^{4+} blauviolett	–	–	–	–
–	–	–	–	–	Tm^{2+} violettrot	Yb^{2+} gelbgrün	
Gd^{3+} farblos	Tb^{3+} farblos	Dy^{3+} gelbgrün	Ho^{3+} gelb	Er^{3+} tiefrosa	Tm^{3+} blassgrün	Yb^{3+} farblos	Lu^{3+} farblos
–	Tb^{4+} rotbraun	Dy^{4+} orangegelb	–	–	–	–	–

sie etwa vom dreiwertigen Lanthan, Gadolinium oder Lutetium bekannt sind, geben im Sichtbaren kein Absorptionsspektrum, dagegen linienreiche Emissionsspektren. Ein weiteres wichtiges Hilfsmittel zur Erkennung und Reinheitsprüfung von Lanthanoiden sind Lumineszenzspektren, die diese seltenen Erdmetalle bei Gegenwart kleiner Verunreinigungen an anderen Erden (0.1–1 °C) im Vakuum unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen ausstrahlen.

Die durch Lichtabsorption hervorgerufenen Farben der Ln^{3+}-Ionen gehen in der Regel auf f→f-Übergänge, seltener auf f→d-Übergänge zurück (vgl. S. 190, 1609). Zur Deutung der f→f-Übergänge geht man wie im Falle der Deutung der d→d-Übergänge (Methode des schwachen Feldes; S. 1611) von den durch Spin- und Bahnwechselwirkung hervorgerufenen Mehrelektronenzuständen (Termen) der M^{3+}-Ionen aus (s. oben). Während aber die Terme der dreiwertigen d-Elemente durch Ligandeneinflüsse vielfach eine beachtliche Aufspaltung in Unterterme erfahren (Energieabstände bis über 40 000 cm^{-1}; vgl. S. 1612), führt das Ligandenfeld im Falle der dreiwertigen f-Elemente nur zu vernachlässigbar kleinen Termaufspaltungen,weil f-Elektronen der Ln^{3+}-Ionen durch die anderen Elektronen wirksam von ihrer chemischen Ligandenumgebung abgeschirmt werden (vgl. Lanthanoid-Kontraktion, oben). Die erwähnten charakteristischen Farben von Ln^{3+}-Ionen sind eine Folge dieses geringen Ligandeneinflusses. Die durch Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der Terme ^{2S+1}L (charakterisiert durch die Gesamtdrehimpuls-Quantenzahl J als Index am Termsymbol; vgl. S. 104) ist bei den Ln^{3+}-Ionen wesentlich größer (ca. 2000 cm^{-1}) als die durch Ligandenfeldeinflüsse bedingte (ca. 100 cm^{-1}). Sie reicht allerdings nicht für eine Elektronenanregung im sichtbaren, sondern nur im infraroten Bereich aus. Tatsächlich beruhen die f→f-Absorptionen sichtbaren Lichts auf Übergängen zwischen multiplizitätsgleichen Termen unterschiedlicher Gesamtbahndrehimpuls-Quantenzahlen L, hervorgerufen durch Bahn-Bahn-Kopplung. Fehlen derartige Terme in »richtigem« Energieabstand, so erscheinen die Ionen farblos (vgl. Tab. 35.4).

Wegen des geringen Ligandeneinflusses sind die f→f-Elektronen-Übergangsverbote der Ln^{3+}-Ionen weniger gelockert als die d→d-Übergangsverbote der dreiwertigen d-Elemente; aus gleichem Grunde werden die Absorptionsbanden nur wenig von bandenverbreiternden Ligandenschwingungen beeinflusst. Die f→f-Absorptionen von Ln^{3+}-Ionen sind demgemäß von geringer Intensität und kleiner Halbwertsbreite. Die Intensitäten einiger f→f-Absorptionen (»hypersensitive Banden«) von Ln^{3+}-Ionen hängen als Folge eines geringen Ligandeneinflusses immerhin etwas von der Art koordinierter Liganden ab (die durch das Ligandenfeld verursachten geringfügigen Termaufspaltungen können eine Feinstruktur der Absorptionsbanden verursachen). Liegt der Lichtabsorption andererseits ein f→d-Übergang wie im Falle von Ce^{3+} oder Tb^{3+} zugrunde,

der zum Unterschied von den verbotenen f→f-Übergängen erlaubt ist (vgl. S. 1611), so beobachtet man naturgemäß intensivere Absorptionsbanden.[5]

4 Chemische Eigenschaften

Entsprechend ihren stark negativen Normalpotentialen $E°$ (Ln/Ln^{3+}) (vgl. Anh. VI) sind die Lanthanoide wie die im Langperiodensystem links benachbarten Alkali- und Erdalkalimetalle kräftige Reduktionsmittel (von der Stärke etwa des Magnesiums), die Wasser und Säuren unter H_2-Entwicklung zersetzen (⟶ Ln^{3+}-Lösungen), an Luft matt werden und bei erhöhter Temperatur verbrennen (⟶ CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7, sonst Ln_2O_3). Beim Erhitzen reagieren sie zudem mit den meisten anderen Nichtmetallen (vgl. S. 2302). Am weitaus reaktivsten ist Europium.

Auch bei den chemischen Eigenschaften der Lanthanoide kann man zwischen aperiodischen und periodischen Eigenschaften unterscheiden. Von den aperiodischen chemischen Eigenschaften haben wir die mit der Lanthanoid-Kontraktion (S. 2230) zusammenhängende Abnahme der Basizität der Oxide Ln_2O_3 und Hydroxide $Ln(OH)_3$ mit steigender Atommasse des Lanthanoids Ln bereits erwähnt (S. 2293). So stehen die stärker basischen Hydroxide der (leichteren) Ceriterdengruppe in ihrer Basizität dem Calcium nahe, während die schwächer basischen Hydroxide der (schwereren) Yttererdengruppe mehr mit dem Aluminium zu vergleichen sind. Entsprechend der Abnahme der Basizität nimmt bei den Salzen in der Richtung vom Lanthan zum Lutetium der Grad der Hydrolyse in wässriger Lösung und die Leichtigkeit der thermischen Zersetzung zu. Die mit NaOH fällbaren Lanthanoid-hydroxide $Ln(OH)_3$ sind zum Unterschied von $Al(OH)_3$ im Überschuss von NaOH unlöslich, also nicht amphoter. Lediglich die schwächer basischen beiden letzten Glieder der Lanthanoidreihe, $Yb(OH)_3$ und $Lu(OH)_3$, zeigen insofern einen gewissen amphoteren Charakter, als sie beim Erhitzen mit konz. NaOH im Autoklaven in ein »Ytterbat« $Na_3Yb(OH)_6$ bzw. »Lutetat« $Na_3Lu(OH)_6$ übergehen.

Unter den periodischen chemischen Eigenschaften ist vor allem auf die im Einklang mit dem Periodensystem der dreiwertigen Lanthanoid-Ionen (S. 2230) zusätzlich zu beobachtende Zweiwertigkeit von Europium und Ytterbium (in schwächerem Ausmaß auch bei Samarium und Thulium) und Vierwertigkeit von Cer und Terbium (in schwächerem Ausmaß auch bei Praseodym, Neodym und Dysprosium) hinzuweisen, die zur einfachen Abtrennung dieser Elemente von den übrigen Lanthanoiden benutzt werden kann (S. 2294). La, Gd und Lu sind praktisch nur dreiwertig (f^0, f^7, f^{14}). Dieselben stabilen f-Konfigurationen werden erreicht in Ce^{IV}, Tb^{IV}, Eu^{II} und Yb^{II}. Die Oxidationsstufen Sm^{II}, Tm^{II}, Pr^{IV}, Nd^{IV} und Dy^{IV}, bei denen dies nicht der Fall ist, sind instabil. Die beobachteten Wertigkeiten der Lanthanoide sind in Tab. 35.5 zusammengestellt. Bezüglich ihrer Oxidationsstufen ist im Einzelnen folgendes zu bemerken:

Zweiwertigkeit. Eu^{2+} ist durch Reduktion von Eu^{3+} mit Zinkamalgam oder durch kathodische Reduktion auch in wässeriger Lösung erhältlich ($E°$ für $Eu^{2+}/Eu^{3+} = -0.35\,V$, vergleichbar mit $E°$ für $Cr^{2+}/Cr^{3+} = -0.408\,V$):

$$2\,Eu^{3+} + Zn \longrightarrow 2\,Eu^{2+} + Zn^{2+}, \qquad Eu^{3+} + e^- \rightleftharpoons Eu^{2+},$$

während Yb^{2+}, Sm^{2+} und Tm^{2+} gemäß ihren stärker negativen Normalpotentialen Ln^{2+}/Ln^{3+} (Yb: −1.05, Sm: −1.55, Tm: −2.3 V) als starke Reduktionsmittel Wasser unter H_2-Entwicklung zersetzen und daher in wässriger Lösung instabil sind. Man kann dementsprechend zwar die Di-

[5] f→d-Übergänge sind im Falle von Ln^{3+}-Ionen energiereich und meist nicht sichtbar. Dass sie bei Ce^{3+} und Tb^{3+} Absorptionen im sichtbaren Bereich veranlassen, erklärt sich damit, dass nach Übergang eines f-Elektrons in einen d-Zustand eine nicht- bzw. halbbesetzte f-Schale verbleibt. Kleinere f/d-Energieabstände weisen auch Ln^{2+}-Ionen auf. Sie liefern deshalb intensivere Absorptionen, die wegen des größeren Ligandenfeldeinflusses auf Ln^{2+}-Ionen zudem vergleichsweise breit und wegen der ebenfalls möglichen f→f-Übergänge von starken Banden überlagert sind.

Tab. 35.5 Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Lanthanoide in Verbindungen[a]

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	(2)	(2)	*2*	(2)	*2*	*2*		(2)	*2*	(2)	(2)	*2*	*2*	
[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]
	4	*4*	*4*					*4*	*4*					

a Die beständigsten Oxidationsstufen sind umrandet; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von LnX_2 in Erdalkalihalogeniden MX_2, *kursiv* gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur im Feststoff bzw. Komplexen auf.

halogenide LnX_2 von Eu, nicht aber die von Yb, Sm und Tm zur Umwandlung in andere Ln^{II}-Verbindungen im wässrigen System verwenden. Von zweiwertigen Nd, Sm, Eu, Dy, Tm, Yb konnten Komplexe isoliert werden. In flüssigem Ammoniak lösen sich Europium und Ytterbium wie die Erdalkali- und Alkalimetalle (S. 1505) mit blauer Farbe unter Bildung von Ln^{2+} und solvatisierten Elektronen.

Wichtige Koordinationszahlen zweiwertiger Lanthanoide sind 6 und 8 (z. B. LnO mit oktaedrisch koordiniertem Eu^{2+}, Yb^{2+} oder LnF_2 mit kubisch-koordiniertem Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+}; vgl. Tab. 36.5).

Dreiwertigkeit. Die Lanthanoide treten bevorzugt dreiwertig auf. Demgemäß bleibt ein Großteil der Lanthanoidchemie auf die Oxidationsstufe +III der Elemente beschränkt, die sich in jedem Falle in wässriger Lösung unter Wasserstoffentwicklung bildet ($H_2/H^+ = 0.00\,V$ bei pH = 0, $-0.414\,V$ bei pH = 7 und -0.828 bei pH = 14):

$$Ln \longrightarrow Ln^{3+} + 3\,e^- \qquad (\text{für } E^\circ \text{ vgl. Tafel V}).$$

Ln(III)-Verbindungen entstehen darüber hinaus in der Regel als Produkte der Umsetzung von Lanthanoiden mit Nichtmetallen, und selbst Verbindungen der Lanthanoide, die wie die Dihalogenide LnX_2 oder Monochalkogenide LnY nach ihrer Summenformel zweiwertige Lanthanoide enthalten sollten, sind in vielen (jedoch nicht allen) Fällen Ln^{3+}-Verbindungen (vgl. S. 2303, 2305). Sie wirken dann als metallische Leiter und sind dementsprechend als $Ln^{3+}(X^-)_2e^-$ bzw. $Ln^{3+}(Y^{2-})e^-$ zu formulieren. Dass andererseits vierwertige Lanthanoide nur in Ausnahmefällen gebildet werden, erklärt sich mit der wachsenden energetischen Stabilisierung der 4f-Elektronen mit zunehmender Oxidationsstufe (vgl. Lanthanoid-Kontraktion, oben). Tatsächlich sind die verbleibenden 4f-Elektronen dreiwertiger Lanthanoide bereits so stark gebunden, dass ein zusätzliches f-Elektron nur noch dann chemisch ablösbar ist, wenn (i) die Kernladung wie bei den leichteren Lanthanoiden noch vergleichsweise klein ist (Ce^{3+}, Pr^{3+}, Nd^{3+}), (ii) nach Elektronenabgabe eine nicht- oder halbbesetzte f-Schale verbleibt (Ce^{3+}, Tb^{3+}) und/oder (iii) die Vierwertigkeit durch Komplexbildung stabilisiert wird (Nd^{3+}, Dy^{3+}).

Wegen ihrer vergleichsweise großen Ionenradien (vgl. Anhang IV) bevorzugen Ln^{3+}-Ionen hohe Koordinationszahlen im Bereich 6–9 (vgl. Tab. 36.5). Nur sehr sperrige Liganden führen zu Koordinationszahlen < 6 (z. B. $Ln[N(SiMe_3)_2]_3$), nur chelatbildende Liganden zu Koordinationszahlen > 9 (z. B. $[Ce(NO_3)_5]^{2-}$ oder $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$; vgl. Tab. 36.5).

Vierwertigkeit. Von den im vierwertigen Zustand existierenden Lanthanoiden ist nur Ce^{4+} auch in wässriger Lösung erhältlich (E° für Ce^{3+}/Ce^{4+} in $HClO_4 = +1.72\,V$), während Tb^{4+}, Pr^{4+}, Dy^{4+} und Nd^{4+} gemäß ihren weit stärker positiven Normalpotentialen Ln^{3+}/Ln^{4+} (Tb: +3.1, Pr: +3.2 V) als starke Oxidationsmittel Wasser (E° in saurer Lösung +1.229 V) unter O_2-Entwicklung zersetzen (die Oxidation von H_2O durch Ce^{4+}, obwohl thermodynamisch möglich, erfolgt aus mechanistischen Gründen sehr langsam). Der leicht erfolgende Übergang zwischen drei- und vierwertigem Cer gemäß

$$\underset{\text{farblos}}{Ce^{3+}} \rightleftharpoons \underset{\text{gelb}}{Ce^{4+}} + e^-$$

ermöglicht die Benutzung von Cer(IV)-sulfat-Lösungen als Oxidationsmittel in der oxidimetrischen Maßanalyse (»Cerimetrie«). Die umgekehrte Oxidation von Ce^{3+} zu Ce^{4+} gelingt nur mit starken Oxidationsmitteln wie MnO_4^- oder $S_2O_8^{2-}$.

Ähnlich wie die dreiwertigen Lanthanoide bevorzugen auch die vierwertigen Koordinationszahlen ≥ 6 (z. B. $CeCl_6^{2-}$ mit oktaedrisch koordiniertem Ce^{4+}; LnO_2 mit kubisch koordiniertem Ce^{4+}, Pr^{4+}, Tb^{4+}; $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ mit ikosaedrisch koordiniertem Ce^{4+}; vgl. Tab. 36.5).

Verwendung der Lanthanoide. Die »Lanthanoide« finden u. a. zur Herstellung von Leuchtfarbstoffen für Fernsehbildröhren (z. B. Y_2O_2S + 6 % Eu für die Rotkomponente), in Feststofflasern (z. B. Nd-Laser), als Legierungsbestandteile in Permanentmagneten, als NMR-Shift-Reagens (Eu(III)- und Pr(III)-Komplexe) Verwendung. Das »Neodym«, dessen Verbindungen eine Absorptionsbande im Gelben besitzen und daher violett erscheinen, ist ein Bestandteil des als Sonnenschutzbrille im Handel befindlichen »Neophan«-Glases. Mit »Neodym-« und »Praseodymoxid« gefärbte Gläser sind wegen ihrer eigentümlich schönen Färbung als Kunstgläser geschätzt. Die hohe Bildungsenthalpie des sehr beständigen »Cerdioxids« CeO_2 ($\Delta H_f = -976\,kJ\,mol^{-1}$) bedingt die Verwendung des metallischen Cers als Legierungsbestandteil der »Zündsteine« (70 % Ce + 30 % Fe) von Taschenfeuerzeugen. Cerdioxid wird auch zum Polieren von Glas und zur Behandlung der Innenwände »selbstreinigender« Haushaltsöfen (Verhinderung der Ablagerung teerartiger Verbrennungsprodukte) genutzt. Eine der wichtigsten Anwendungen der Lanthanoide besteht weiterhin in deren Verwendung bei der Herstellung niedriglegierter Stähle zur Blech- und Rohrverarbeitung, da bereits ein Zusatz von 1 % Ln/La die Festigkeit des Stahls wesentlich erhöht und seine Verarbeitbarkeit verbessert. Darüber hinaus dienen einige Ln-Mischoxide als Katalysatoren beim Cracken von Erdöl.

5 Verbindungen der Lanthanoide

5.1 Anorganische Verbindungen der Lanthanoide

Wasserstoffverbindungen

Mit Wasserstoff reagieren die Lanthanoide je nach Druck und Temperatur unter Bildung schwarzer, an der Luft pyrophorer, wasserzersetzlicher, fester binärer Hydridphasen der nichtstöchiometrischen Zusammensetzung $LnH_{<2}$ und $LnH_{<3}$. In ihnen werden in kubisch-dichtesten Lanthanoid-Atompackungen zunächst die tetraedrischen (⟶ MH_2), dann die oktaedrischen Lücken (⟶ MH_3) besetzt (S. 309). Dabei lassen sich die Oktaederlücken bei den leichten Lanthanoiden (La–Nd) vollständig, bei Yttrium und den schweren Lanthanoiden (Gd - Lu) jedoch nur teilweise – ohne Änderung der Metallstruktur – mit H-Atomen auffüllen (z. B. bis zur Grenzstöchiometrie $SmH_{2.55}$, $HoH_{2.24}$, $ErH_{2.31}$, $YbH_{2.55}$; im Falle von YbH_2 nimmt nur die metastabile Phase mit CaF_2-Struktur, nicht dagegen die stabile Phase mit $PbCl_2$-Struktur weiteren Wasserstoff auf). Bei höheren Wasserstoffdrücken bilden sich bei Yttrium und in den zuletzt genannten Fällen neue Hydridphasen aus, in welchen die Metallatome nicht mehr kubisch-, sondern (verzerrt) hexagonal-dicht gepackt sind und der Wasserstoff alle tetraedrischen sowie zusätzlich oktaedrischen Lücken besetzt (Grenzstöchiometrie LnH_3).

Man kennt auch ternäre Hydridphasen der Lanthanoide wie z. B. $Eu(MgH_3)_2$ und $EuMgH_4$. In ersterer Phase bildet MgH_3 wie ReO_3 eine dreidimensionale Raumstruktur aus allseitig eckenverknüpften MgH_6-Oktaedern, in welcher die Hälfte aller kuboktaedrischen Lücken mit Eu^{2+}-Ionen besetzt sind (in Perowskiten ABX_3 besteht vollständige Besetzung dieser Lücken; vgl. S. 2042). Im Falle von $EuMgH_4$ bildet der Mg/H-Teil nur eine zweidimensionale Schichtstruktur aus eckenverknüpften MgH_6-Oktaedern; die zwischen den Schichten eingelagerten Eu^{2+}-Ionen

werden von neun H-Atomen an den Ecken eines verzerrten dreifach-überkappten trigonalen Prismas koodiniert.

Halogenverbindungen

Zusammensetzung, Farben und Schmelzpunkte bisher bekannter Lanthanoidhalogenide LnX_4, LnX_3, LnX_2 und $LnX_{<2}$ sind in Tab. 35.6 wiedergegeben. Ihre Darstellung erfolgt durch direkte Halogenierung der Elemente mit Halogenen (möglich im Falle aller Halogenide) oder mit 1,2-Diiodethan $ICH_2{-}CH_2I$ (Diiodide) bzw. durch Reduktion der Trihalogenide mit Wasserstoff oder Lanthanoiden (Di- und andere Subhalogenide, vgl. Tab. 35.6). PrF_4 wird auf dem Wege über den Hexafluorokomplex Na_2PrF_6 (erhältlich aus NaF, F_2, PrF_3) gewonnen, der durch Extraktion mit flüssigem Fluorwasserstoff von NaF befreit wird. Die beständigeren Diiodide (SmI_2, EuI_2, YbI_2) lassen sich auch durch thermischen Zerfall der Triiodide gewinnen (das Gleichgewicht $LnX_3(f) \rightleftharpoons LnX_2(f) + \frac{1}{2} X_2$ liegt im Falle X = I auf der rechten, im Falle X = F, Cl, Br auf der linken Seite). Zudem können Ln^{2+}-Lösungen in kristallinem Fluorit hergestellt werden, indem man Ln^{3+}-haltiges CaF_2 mit Ca-Dampf reduziert. Wasserhaltige Fluoride $LnF_3 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ erhält man beim Versetzen wässriger $Ln(NO_3)_3$-Lösungen mit Fluorwasserstoff HF als schwerlösliche Niederschläge, wasserhaltige Chloride, Bromide, Iodide in Lösung beim Behandeln von Ln_2O_3 oder $Ln_2(CO_3)_3$ mit wässrigen Halogenwasserstoffen HX. Sie lassen sich durch Entwässern in einer HX-Atmosphäre in die wasserfreien Trihalogenide überführen.

Strukturen. Die »Tetrafluoride« CeF_4, PrF_4 und TbF_4 sind isomorph mit UF_4 (antikubisch). Unter den »Trichloriden« hat $CeCl_3$ bis $GdCl_3$ hexagonale UCl_3-Raumstruktur (9-fache, dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination von Ln^{3+}, S. 2338), $TbCl_3$ eine hiervon abweichende Raumstruktur (8-fache, zweifach-überkappt-trigonal-prismatische Koordination von Ln^{3+}) und $DyCl_3$ bis $LuCl_3$ kubische $AlCl_3$-Schichtstruktur (6-fache, oktaedrische Koordination von Ln^{3+}, S. 1345). Die schwereren (kleineren) dreiwertigen Lanthanoide weisen also eine niedrigere Koordinationszahl auf als die leichteren (größeren). Die leichteren »Trifluoride« CeF_3 bis EuF_3 sind analog $CeCl_3{-}GdCl_3$, die schwereren Trifluoride GdF_3 bis LuF_3 analog $TbCl_3$ strukturiert, während die leichten, mittelschweren bzw. schweren »Tribromide« und »Triiodide« analog $CeCl_3{-}GdCl_3$, $TbCl_3$, $DyCl_3{-}LuCl_3$ gebaut sind. Die »Dihalogenide« entsprechen hinsichtlich der Struktur den Erdalkalihalogeniden. So ist etwa SmF_2 mit CaF_2, SrF_2, BaF_2 (Fluorit-Raumstruktur), TmI_2 mit MgI_2, CaI_2 (Brucit-Schichtstruktur), EuF_2 mit SrF_2 (Fluoritstruktur), YbI_2 mit CaI_2 (CdI_2-Schichtstruktur) isomorph. Die in Tab. 35.6 wiedergegebenen »Subhalogenide« $LnX_{<2}$ enthalten wie entsprechende Sc-, Y- und La-Halogenide (s. dort) Metallcluster (gegebenenfalls mit interstitiellen Atomen).

Eigenschaften. Die »Trihalogenide« stellen salzartige, hochschmelzende (Tab. 35.6) Substanzen dar. Die Fluoride sind wasserunlöslich, die übrigen Halogenide wasserlöslich und zerfließlich. Beim Erhitzen der wasserhaltigen Chloride, Bromide, Iodide entstehen »Halogenidoxide« LnOX. Die – ebenfalls salzartigen – Dihalogenide oxidieren sich mit Ausnahme von EuX_2 an Luft sehr leicht, reagieren mit Wasser unter H_2-Entwicklung und disproportionieren bei höheren Temperaturen gemäß: $3\,LnX_2 \longrightarrow 2\,LnX_3 + Ln$. Zum Unterschied von den übrigen Dihalogeniden zeigen die Iodide CeI_2, PrI_2 und GdI_2 im Sinne der Formulierung $Ln^{3+}(I^-)_2e^-$ metallischen Glanz und hohe elektrische Leitfähigkeit.

Während die zweiwertigen Lanthanoide ähnlich wie die schweren Erdalkalimetallionen keine größere Neigung zur Bildung von Halogenokomplexen aufweisen, kennt man von den dreiwertigen Lanthanoiden viele Koordinationsverbindungen mit Halogenid. U. a. existieren Komplexe des Typus $NaLnF_4$ (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination), $M^I{}_3LnF_6$ (M^I = K, Rb, Cs), $M^I{}_3LnX_6$ ((M^I = Alkalimetalle, NH_4, pyH usw., X = Cl, Br, I; meist oktaedrische Ln^{3+}-Koordination), $M^I{}_2LnX_5$ bzw. $M^I{}_3Ln_2X_9$ (eckenverknüpfte bzw. flächenverknüpfte LnX_6-Oktaeder). Unter den vierwertigen Lanthanoiden bilden die Tetrafluoride Fluorokomple-

Tab. 35.6 Farben und Schmelzpunkte (°C) binärer Lanthanoidhalogenide (Z = Zersetzung)[a]

	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd
LnX_4	CeF_4 farbl.	PrF_4 cremef., Z. 90°	NdF_4 als NdF_7^{3-}	–	–	–	–
LnX_3	CeF_3 farbl. 1460 °C $CeCl_3$ farbl. 848 °C $CeBr_3$ farbl. 722 °C CeI_3 gelb 761 °C	PrF_3 grün 1399 °C $PrCl_3$ grün 786 °C $PrBr_3$ grün 693 °C PrI_3 grün 737 °C	NdF_3 violett 1410 °C $NdCl_3$ pink 784 °C $NdBr_3$ grün 684 °C NdI_3 grün 775 °C	PmF_3 rosa 1338 °C $PmCl_3$ violett 655 °C $PmBr_3$ rot 660 °C PmI_3 rot 695 °C	SmF_3 farbl. 1300 °C $SmCl_3$ gelb 682 °C $SmBr_3$ gelb 664 °C SmI_3 orange 850 °C	EuF_3 farbl. 1390 °C $EuCl_3$ gelb 623 °C $EuBr_3$ grau 702 °C EuI_3 farbl. ~ 877 °C	GdF_3 farbl. 1232 °C $GdCl_3$ farbl. 609 °C $GdBr_3$ farbl. 785 °C GdI_3 gelb 931 °C
LnX_2[a]	– – – CeI_2 bronze 799 °C	– – – PrI_2 bronze 758 °C	– $NdCl_2$ grün 841 °C $NdBr_2$ grün 725 °C NdI_2 violett 562 °C	– – – –	SmF_2 purpur 1417 °C $SmCl_2$ braun 859 °C $SmBr_2$ braun 700 °C SmI_2 grün 527 °C	EuF_2 grüngelb 1416 °C $EuCl_2$ farbl. 757 °C $EuBr_2$ farbl. 683 °C EuI_2 grün 580 °C	– – – GdI_2 bronze 831 °C
Ln_2X_3	–	–	–	–	–	–	Gd_2X_3
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
LnX_4	TbF_4 farbl. Z. 300°	DyF_4 als DyF_7^{3-}	–	–	–	–	–
LnX_3	TbF_3 farbl. 1172 °C $TbCl_3$ farbl. 588 °C $TbBr_3$ farbl. 827 °C TbI_3 farbl. 955 °C	DyF_3 grün 1154 °C $DyCl_3$ farbl. 718 °C $DyBr_3$ farbl. 881 °C DyI_3 grün 955 °C	HoF_3 rosa 1143 °C $HoCl_3$ gelb 720 °C $HoBr_3$ gelb 914 °C HoI_3 gelb 1010 °C	ErF_3 rosa 1146 °C $ErCl_3$ violett 776 °C $ErBr_3$ violett 950 °C ErI_3 violett 1020 °C	TmF_3 farbl. 1158 °C $TmCl_3$ gelb 824 °C $TmBr_3$ farbl. 952 °C TmI_3 gelb 1021 °C	YbF_3 farbl. 1162 °C $YbCl_3$ farbl. 865 °C $YbBr_3$ farbl. Z. 956° YbI_3 gelb Z. 700 °C	LuF_3 farbl. 1184 °C $LuCl_3$ farbl. 892 °C $LuBr_3$ farbl. 1025 °C LuI_3 gelb 1050 °C
LnX_2[a]	– – – –	– $DyCl_2$ schwarz, 721 °C $DyBr_2$ schwarz DyI_2 purpur 695 °C	– – – –	– – – –	– $TmCl_2$ grün 697 °C $TmBr_2$ dunkelgrün TmI_2 schwarz 756°	YbF_2 grau, 1407 °C $YbCl_2$ grün 720 °C $YbBr_2$ gelb 677 °C YbI_2 gelb 780 °C	– – – –
Ln_2X_3	Tb_2Cl_3	–	–	Er_2Cl_3	–	–	Lu_2Cl_3

a Alle Halogenide LnX sind Clusterverbindungen mit interstitiellen C- oder H-Atomen (Ausnahme LaI), ebenso Ln_5X_{11}, $Ln_{11}X_{24}$, Ln_6Br_{13}, Ln_7X_{12} usw.

xe des Typus $M^I_3LnF_7$ (Ln = Ce, Pr, Nd, Tb, Dy; pentagonal-bipyramidale Ln^{4+}-Koordination), Na_2PrF_6, $(NH_4)_2CeF_6$, $(NH_4)_4CeF_8$ (in letzteren beiden Fällen quadratisch-antiprismatische Ce^{4+}-Koordination). Die Komplexe mit den Ionen NdF_7^{3-} und DyF_7^{3-} stellen die einzigen stabilen Verbindungen des vierwertigen Neodyms und Dysprosiums dar. Von Ce^{4+} sind auch Chlorokomplexe $M^I_2CeCl_6$ bekannt (M^I z. B. Cs, NH_4; oktaedrische Ce^{4+}-Koordination).

Sauerstoffverbindungen

Die Lanthanoide bilden Oxide LnO_2 (Ln = Ce, Pr, Tb), Ln_2O_3 (Ln = La bis Lu) und LnO (Ln = Nd, Sm, Eu, Yb). Darüber hinaus existieren von den Lanthanoiden nichtstöchiometrische Phasen $LnO_{1.5–2.0}$, ferner Hydroxide $Ln(OH)_3$, Hydrate $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ sowie Oxidhalogenide LnOX.

Darstellung. Durch Verbrennung gehen die Lanthanoide Ce, Pr, Tb in »Dioxide« LnO_2 (exakte Formeln: CeO_2, Pr_6O_{11}, Tb_4O_7), die übrigen Lanthanoide in »Sesquioxide« Ln_2O_3 über. Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 lassen sich mit Sauerstoff weiter zu Dioxiden PrO_2 und TbO_2 oxidieren (Pr_6O_{11}: O_2 bei 280 bar/400 °C; Tb_4O_7: atomarer Sauerstoff bei 450 °C). Kontrollierte Reduktion mit Wasserstoff führt CeO_2, Pr_6O_{11} und Tb_4O_7 in Sesquioxide Ln_2O_3 über. Durch Reduktion einiger Sesquioxide Ln_2O_3 mit Lanthanoiden bilden sich zudem die »Monoxide« LnO (Ln = Nd, Sm, Eu, Yb), durch Teilhydrolyse von Trihalogeniden LnX_3 »Oxidhalogenide« LnOX.

Strukturen. Unter den Oxiden besitzen die »Dioxide« LnO_2 »CaF_2-Struktur« (auch $LnO_{<2}$ weisen Fluoritstruktur – allerdings mit Anionenleerstellen – auf). Den »Monoxiden« kommt andererseits »NaCl-Struktur« zu, wobei NdO und SmO im Sinne von $Ln^{3+}(O^{2-})e^-$ elektrische Leiter darstellen, wogegen EuO und YbO zweiwertige Lanthanoide enthalten. Im Falle der »Sesquioxide« unterscheidet man drei Strukturtypen: (i) hexagonaler »A-Oxid-Typ« (erhältlich von Ce_2O_3 bis Pm_2O_3, also von den leichten Lanthanoiden; enthält überkappt-oktaedrische LnO_7-Einheiten); (ii) monokliner »B-Oxid-Typ« (erhältlich von Pm_2O_3 bis Lu_2O_3 also von den mittelschweren bis schweren Lanthanoiden; enthält überkappt-trigonal-prismatische und überkappt-oktaedrische LnO_7-Einheiten); (iii) kubischer »C-Oxid-Typ« (erhältlich von Eu_2O_3 bis Lu_2O_3, also von den schweren Lanthanoiden; defekte Fluoritstruktur mit verzerrt-oktaedrischen LnO_6- und tetraedrischen OLn_4-Einheiten).

Die Oxidhalogenide LnOX (X = Cl, Br, I) kristallisieren mit der »PbClF-Struktur«, einer »Schichtstruktur«, die man häufig bei Salzen MXZ mit großen M-Kationen und stark unterschiedlich großen Anionen, nämlich größeren X- und kleineren Z-Ionen auffindet (X etwa Cl, Br, I; Z = F, H, O; z. B.; PbXF, BaXF, CaHCl, MOX mit M = Bi, Lanthanoide, Actinoide). In ihr bilden sowohl die großen wie die kleinen Anionen quadratisch-gepackte Schichten (Abb. 35.10a). Da die Z-Anionen jeweils über den Kanten der Quadrate der X-Schicht liegen, ist der ZZ-Abstand um den Faktor $\frac{1}{2}\sqrt{2} = 0.707$ kleiner als der XX-Abstand in Abb. 35.10a. Tatsächlich enthält die Z-Schicht doppelt so viele Ionen wie die X-Schicht, wobei je vier Z- und X-Ionen ein quadratisches Antiprisma mit zwei verschieden großen quadratischen Deckflächen aufspannen, in welchem sich das M-Kation befindet (Abb. 35.10b). Je zwei X-Schichten bilden mit einer mittleren Z-Schicht ein Schichtpaket (Abb. 35.10c). Die Schichtpakete sind im Kristall so gestapelt, dass die X-Ionen auf Lücke liegen, wodurch die Koordinationssphäre von M durch ein fünftes X-Ion ergänzt wird (in Abb. 35.10b und c gestrichelt; Koordinationszahl von M: 4 + 4 + 1 = 9).

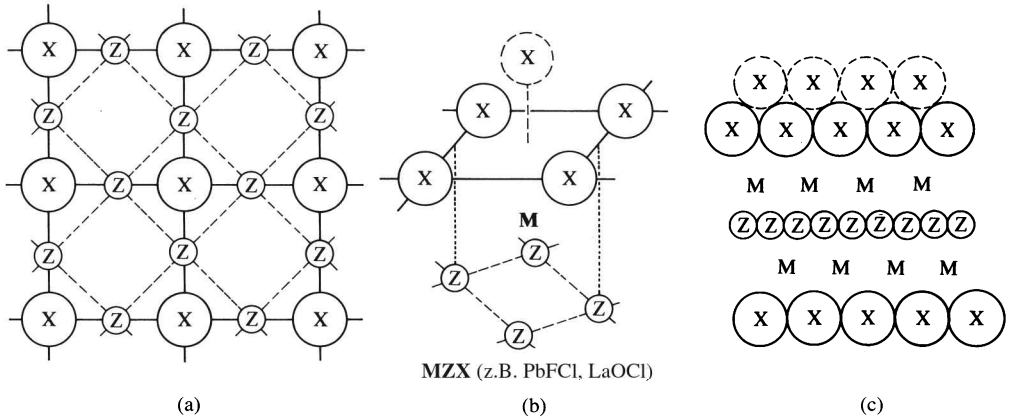


Abb. 35.10

Eigenschaften. Unter den »Dioxiden« und »Monoxiden« sind nur CeO_2 (blassgelb, wasserunlöslich) und EuO (dunkelviolett) wasserbeständig, während PrO_2 (dunkelbraun) und TbO_2 (dunkelrot) bzw. NdO (goldgelb), SmO (goldgelb) und YbO (hellgrün) mit Wasser unter Bildung der dreiwertigen Stufe reagieren. Alle »Sesquioxide« Ln_2O_3 (ΔH_f negativer als im Falle von Al_2O_3) lösen sich – auch nach langem Glühen – in Säuren. Sie sind in Wasser unlöslich, nehmen aber H_2O unter Bildung der stark basisch wirkenden, ebenfalls wasserunlöslichen, aber säurelöslichen Hydroxide $Ln(OH)_3$ auf (vgl. hierzu auch S. 2293). Kristalline Trihydroxide (9fache, dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination) erhält man durch längere Einwirkung von konzentrierter NaOH auf Ln_2O_3 bei höheren Temperaturen und Drücken (»hydrothermale Alterung«). In Säuren lösen sich die Lanthanoid(III)-oxide bzw. -hydroxide unter Bildung der farbigen Hydrate $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ (bezüglich der Farben vgl. Tab. 35.4). Die Hydratationszahl n beträgt – unabhängig davon, ob die hydratisierten Ionen im Kristall oder in wässeriger Lösung vorliegen – in der Regel neun (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). Die betreffenden Hydrate wirken als Kationsäuren und sind nur in saurem Milieu gegen Hydrolyse, d. h. Bildung hydratisierter Hydroxide wie $Ln(OH)^{2+}$, $Ln(OH)_2^+$ stabil (vgl. S. 2300). Auch existieren sie nur in Anwesenheit schwach Lewis-basischer Gegenionen X^-, da anderenfalls hydratisierte Komplexe des Typs LnX^{2+}, LnX_2^+ usw. entstehen. Im Falle der zweiwertigen Lanthanoide ist nur das farblose Hydrat von Eu^{2+} in Abwesenheit von Sauerstoff und Katalysatoren wie Pt für die (prinzipiell mögliche) Reaktion $Eu^{2+} + H_2O \longrightarrow Eu(OH)^{2+} + \frac{1}{2} H_2$ (vgl. S. 2300) über längere Zeit in Wasser haltbar. Demgegenüber oxidieren sich blassgrünes Yb_{aq}^{2+} bzw. blutrotes Sm_{aq}^{2+} in Wasser mit Halbwertszeiten von ca. 2.8 bzw. 4.6 h unter H_2-Entwicklung, die Ionen Tm_{aq}^{2+}, Er_{aq}^{2+} und Gd_{aq}^{2+} in Bruchteilen einer Sekunde. Unter den vierwertigen Lanthanoiden ist nur Ce_{aq}^{4+} (orangegelb) in Abwesenheit von Katalysatoren wie RuO_2 für die (prinzipiell mögliche) Reaktion $2\,Ce^{4+} + H_2O \longrightarrow 2\,Ce^{3+} + 2\,H^+ + \frac{1}{2} O_2$ wasserstabil (vgl. S. 2301 und Tab. 35.4), wobei das Aqua-Ion nur in starken Mineralsäuren vorliegt (bei pH-Erhöhung bildet sich über $Ce(OH)^{3+}$ und Isopolyoxokationen schließlich $CeO_2 \cdot x\,H_2O$). Pr^{4+} (gelb) sowie Tb^{4+} (rotbraun) sind nur in stark alkalischer Carbonatlösung redoxstabil.

Sonstige binäre Verbindungen

Mit Schwefel, Selen und Tellur reagieren die Lanthanoide unter Bildung schwarzer Monochalkogenide LnY mit »NaCl-Struktur«, welche mit Ausnahme der Verbindungen von Sm, Eu, Yb, Tm (Formulierung: $Ln^{2+}Y^{2-}$) metallische Leitfähigkeit zeigen (Formulierung: $Ln^{3+}(Y^{2-})e^-$) und leicht hydrolysieren bzw. in der Wärme mit Luftsauerstoff reagieren ($\longrightarrow$ Chalkogenwasserstoffe bzw. basische Ln^{3+}-Salze). Sesquichalkogenide Ln_2Y_3 bilden sich andererseits aus den Elementen unter verschärften Bedingungen oder durch Einwirkung von Chalkogenwasserstoff auf die Chloride. Die durch Erhitzen von Ln_2Y_3 mit überschüssigem Chalkogen bei 600 °C im geschlossenen Bombenrohr erhältlichen Dichalkogenide LnY_2 enthalten Ln^{3+}-Ionen und Polychalkogenid. Mit Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut bilden die Lanthanoide Pentelide LnZ, mit »NaCl-Struktur«. Kombination mit Kohlenstoff ergibt Carbide $Ln^{II}C_2$, $Ln^{III}C_3$ und $Ln^{III}{}_2C_3$ (S. 1021). Mit Bor entstehen Boride des Typus LnB_4 und LnB_6 (S. 1222).

Salze

Ln(III)-Salze. Die Carbonate $Ln_2(CO_3)_3$ lassen sich aus Ln^{3+}-Lösungen mit $NaHCO_3$ fällen. Die sehr leicht löslichen Nitrate $Ln(NO_3)_3$ vereinigen sich mit $Mg(NO_3)_2$ und NH_4NO_3 zu Doppelnitraten des Typus $2\,Ln(NO_3)_3 \cdot 3\,Mg(NO_3)_2 \cdot 24\,H_2O$ und $Ln(NO_3)_3 \cdot 2\,NH_4NO_3 \cdot 4\,H_2O$, deren Löslichkeiten mit wachsender Ordnungszahl der Lanthanoide zunehmen (vgl. S. 2292). Die Sulfate $Ln_2(SO_4)_3$ (deren Löslichkeit mit fallender Temperatur zunimmt) bilden keine Alaune $M^ILn^{III}(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$, da sich Ln^{3+}-Ionen mit mehr als $6\,H_2O$ assoziieren (s. oben), aber Doppelsulfate des Typus $Ln_2(SO_4)_3 \cdot 3\,Na_2SO_4 \cdot 12\,H_2O$ und $Ln_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 8\,H_2O$. Unter ih-

nen sind die Salze der leichteren Lanthanoide in Sulfatlösung nur wenig, die der schwereren Lanthanoide merklich löslich, was früher zur Trennung der Lanthanoide in zwei Gruppen verwendet wurde (S. 2292). Die Phosphate und Oxalate lösen sich in Wasser und verdünnten Säuren nur spärlich, wobei die Schwerlöslichkeit der Oxalate zur Abtrennung der Lanthanoide von anderen Elementen dienen kann (S. 2292).

Ln(II)-Salze. Ähnlich wie von dreiwertigen Lanthanoiden kennt man von den zweiwertigen Lanthanoiden Eu^{2+}, Yb^{2+}, Sm^{2+} und Tm^{2+} Salze (z. B. Carbonate, Phosphate, Sulfate, Chromate, Perchlorate). Sie sind den entsprechenden Erdalkali-, speziell Strontiumverbindungen vergleichbar (z. B. $EuSO_4$ wie $SrSO_4$ oder $BaSO_4$; deformierte NaCl-Struktur).

Ln(IV)-Salze. Unter den Ce(IV)-Salzen ist das wasserlösliche, für Oxidationen mit Ce^{4+} genutzte »Doppelnitrat« $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ besonders wichtig. Genannt seien auch die »Sulfate« $Ce(SO_4)_2 \cdot n\,H_2O$ ($n = 0,4,8,12$) und $(NH_4)_2Ce(SO_4)_3$.

Komplexe

Man kennt eine große Anzahl von Komplexen der zwei-, drei- und vierwertigen Lanthanoide mit ein- und mehrzähnigen Liganden. Unter den Verbindungen mit einzähnigen Liganden wurden die Halogenokomplexe und die Hydrate bereits besprochen (s. oben). Nachfolgend sei auf Beispiele des zweiten Typus eingegangen: Anionen EO_n^{m-} von Elementsauerstoffsäuren wie Nitrat, Sulfat, Carbonat wirken bezüglich Lanthanoid-Ionen vielfach als zweizähnige Chelatliganden und führen zu Chelatkomplexen mit hohen Koordinationszahlen der Lanthanoide, z. B. 12 in $[Ce(NO_3)_6]^{2-}$ bzw. $[Ce(NO_3)_6]^{3-}$ (ikosaedrische Ce^{4+}- bzw. Ce^{3+}-Koordination; oktaedrische Anordnung der NO_3-Liganden), 10 in $[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ ($Ln^{3+} = Ce^{3+}, Eu^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}$; zweifach-überkappt-dodekaedrische Ln^{3+}-Koordination; trigonal-bipyramidale NO_3-Anordnung). Mit Ethylendiamin $H_2N{-}CH_2CH_2{-}NH_2$ bilden die dreiwertigen Lanthanoide Komplexe des Typs $[Ln(en)_4]^{3+}$, mit β-Diketonaten $O{=}CR{-}CH{=}CR{-}O^-$ Komplexe wie $[Ce(acac)_4]$ (quadratisch-antiprismatische Ce^{4+}-Koordination mit Acetylacetonat $O{=}CMe{-}CH{=}CMe{-}O^-$) oder $[Ln(dpm)_3]$ (dpm = Dipivaloylmethanat $O{=}CtBu{-}CH{=}CtBu{-}O^-$, $tBu = (CH_3)_3C$). Letztere Komplexe liegen im kristallinen Zustand teils in dimerer Form (Ln = Ce – Dy), teils in monomerer Form vor (Ln = Tb–Lu; u. a. trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). In basischen Lösungsmitteln L wie H_2O, ROH, R_3PO bilden sich Addukte $[Ln(dpm)_3L]$ (u. a. überkappt-trigonal-prismatische Ln^{3+}-Koordination). Die erstaunlich flüchtigen, thermisch stabilen, in unpolaren Medien löslichen dmp-Komplexe werden als »NMR-Shiftreagenzien« genutzt (vgl. Lehrbücher der Spektroskopie). Ein weiterer wichtiger acyclischer Chelatligand für dreiwertige Lanthanoide ist Ethylendiamintetraacetat $EDTA^{4-}$, mit dem in Wasser Komplexe $[Ln(EDTA)(H_2O)_3]^-$ (Ln = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy) und $[Ln(EDTA)(H_2O)_2]^{2-}$ (Ln = Eu, Yb) gebildet werden (vgl. S. 1557). Cyclische Liganden M wie Kronenether, Phthalocyanin, Kryptate (vgl. S. 1557) vereinigen sich mit dreiwertigen Lanthanoiden in Anwesenheit anderer Liganden L zu beständigen makrocyclischen Komplexen $[Ln(Makrocyclus)L_n]$, z. B. $[Nd(18\text{-Krone-}6)(NO_3)_3]$ mit der Koordinationszahl 12 von Nd^{3+} (Nd^{3+} inmitten des wannenförmig konformierten Kronenethers; zwei NO_3^- auf der einen, ein NO_3^- auf der anderen Komplexseite). Erwähnt sei schließlich u. a. die Stabilisierung der zweiwertigen Lanthanoide durch Komlexbildung. So ließen sich – abgesehen von Komplexen der stabilen Ionen Sm^{2+}, Eu^{2+}, Yb^{2+} – auch solche einiger weniger stabiler Ln^{2+}-Ionen in Form von $[LnI_2(DME)_3]$ (Ln = Nd, Dy, Tm; DME = $MeOCH_2CH_2OMe$), $[LnI_2(THF)_5]$ (Ln = Nd, Dy) und $[TmI_2(DME)_2(THF)]$ gewinnen. Die Ln^{2+}-Ionen sind hierbei verzerrt-pentagonal-bipyramidal koordiniert (Iodid in axialer Stellung; im Falle von $LnI_2(DME)_3$ liegen zwei DME Moleküle zweizähnig, eines einzähnig vor).

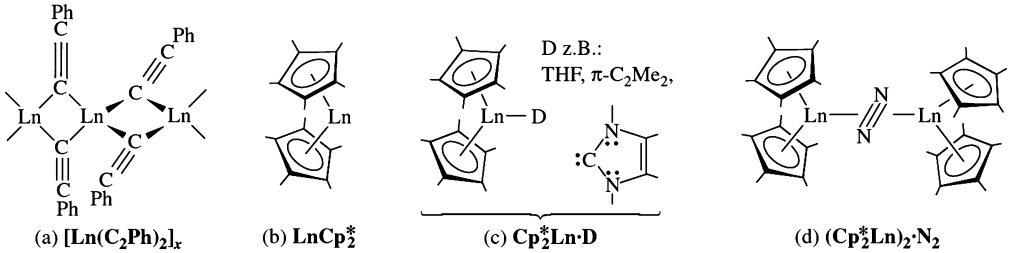
5.2 Organische Verbindungen der Lanthanoide

i **Geschichtliches.** Nach ersten Erfolgen der Synthesen von Lanthanoidorganylen ($LnCp_3$ mit Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, aber auch Sc, Y, La durch G. Wilkinson und seine Mitarbeiter um 1954) setzte erst in jüngster Zeit wieder eine bemerkenswerte Forscheraktivität auf dem Gebiet der organischen Verbindungen der 4f-Elemente ein, nachdem man deren Anwendungsmöglichkeiten in der organischen Synthese und der homogenen Katalyse (z. B. Olefinpolymerisation) erkannt hatte. Hervorgehoben sei die erstmalige Synthese eines »Lanthanoidocens«, $SmCp^*_2$ im Jahre 1985 durch W. J. Evans und sein Forscherteam. Das Anion $[Ce(C_8H_8)_2]^-$ weist die gleiche Sandwichstruktur wie »Uranocen« $U(C_8H_8)_2$ (S. 2346) auf.

Insbesondere in jüngster Zeit wurden die Lanthanoidorganyle, die sich insgesamt durch extreme Wasser- und Luftempfindlichkeit, Unlöslichkeit in vielen organischen Medien und – als Folge ihrer hohen Lewis-Acidität – durch Adduktbildungsneigung auszeichnen, eingehend studiert (vgl. Geschichtliches). In ihren organischen Verbindungen weisen die Lanthanoide meist die Oxidationsstufe +III, seltener +II und +IV auf (bisher wurden nie alle drei Oxidationsstufen für das gleiche Element aufgefunden). Die Bindungen zwischen den 4f-Elementen und Kohlenstoff sind im Sinne der Formulierung $Ln^{\delta+}C^{\delta-}$ vorwiegend heterovalent (ionisch). Ferner zeigen die 4f-Elemente – anders als die d-Elemente – nur eine schwache Neigung zur Ausbildung von »Rückbindungen« Ln→C, sodass Lanthanoidorganyle mit typischen π-Akzeptorliganden wie CO, CNR oder C_6H_6 geringe Bildungstendenz aufweisen ($C_5H_5^-$ vereinigt sich demgegenüber wegen seiner negativen Ladung leicht mit den Ln-Kationen).

Lanthanoid(II)-organyle[6] sind mit Alkinylen C≡CR (R = Me, *t*Bu, Ph) sowie mit substituierten Cyclopentadienylen Cp* = C_5Me_5 oder Cp′ = 1.3-$C_5H_3(SiMe_3)_2$ zugänglich. Ihre Bildung kann aus Ln und HCCR sowie $Hg(CCR)_2$ bzw. LnI_2 und LiCp* sowie LiCp′ erfolgen.

Die Ln(II)-organyle weisen eine hohe Lewis-Acidität auf. Dementsprechend kommt den Alkinylen $Ln(C{\equiv}CR)_2$ polymerer Bau zu (Abb. 35.11a), während die Cyclopentadienyle $LnCp^*_2$ (Ln = Sm, Er, Yb) als Folge der hohen Raumbeanspruchung der Cp*-Reste monomer (Abb. 35.11b) vorliegen (die gewinkelte Struktur der »Lanthanoidocene« beruht offenbar auf der van-der-Waals-Anziehung zwischen den Me-Gruppen der beiden Cp*-Reste). Letztere Verbindungen addieren leicht σ-Donatoren wie Tetrahydrofuran, Arduengo-Carbene (Bildung von (s. Abb. 35.11c), z. B. $Cp^*_2Ln(THF)_n$, $Cp^*_2Ln(Carben)_n$; $n = 1,2$), aber auch π-Donatoren wie Acetylene C_2R_2 oder Stickstoff N_2 (Bildung von (Abb. 35.11c) oder (Abb. 35.11d)). In $Cp^*_2Yb(\eta^2\text{-}C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$ liegt π-gebundenes Ethylen (!) vor.



(a) **$[Ln(C_2Ph)_2]_x$** (Pr, Sm – Tb, Er, Yb)

(b) **$LnCp^*_2$** (Sm, Er, Yb)

(c) **$Cp^*_2Ln{\cdot}D$** (Sm, Yb)

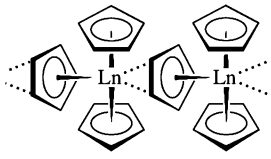
(d) **$(Cp^*_2Ln)_2{\cdot}N_2$** (z.B. Sm)

Abb. 35.11

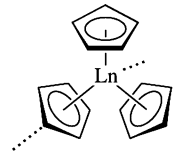
[6] Niedrigwertige Lanthanoidorganyle lassen sich durch Cokondensation aller Lanthanoidatome sowie Sc, Y, La mit 1.3.5-$C_6H_3tBu_3$ (Benzol*) bei 77 K gewinnen: Ln(g) + 2 Benzol* ⟶ $Ln^0(\eta^6\text{-Benzol}^*)_2$ (Sandwichstruktur). Diese sind bis auf Verbindungen mit Ln = La, Ce, Sm, Eu, Tm, Yb selbst bei Raumtemperatur haltbar. Ansonsten kennt man nur η^6-C_6Me_6-Komplexe mit dem von $LnCl_3$ abgeleiteten Tetrachloraluminat $Ln(AlCl_4)_3$ (Ln = Nd, Sm, Gd, Yb): $(\eta^6\text{-}C_6Me_6)Ln(AlCl_4)_3$ (die $AlCl_4$-Anionen bilden jeweils zwei Cl-Brücken zu Ln^{3+} aus).

Lanthanoid(III)-organyle. Triorganyle LnR_3 mit σ-gebundenen Resten R (noch selten) lassen sich aus $LnHal_3$ und LiR gewinnen. Beispiele sind polymeres $LuMe_3$ (bildet mit $AlMe_3$ den Komplex $Lu(AlMe_4)_3$, in welchem von Lu(III) sechs oktaedrisch orientierte LuMeAl-Brücken ausgehen) sowie monomeres $Sm(Dsi)_3$ (Dsi = $CH(SiMe_3)_2$; der Verbindung kommt – wie $La(Dsi)_3$ und $U(Dsi)_3$ – pyramidale Struktur zu, die durch eine γ-agostische CH-Bindung zum Tetraeder ergänzt wird; vgl. Formel auf S. 2346). Durch Addition von Me^- lassen sich die Trimethyle $LnMe_3$ in stabile Komplexionen $[LnMe_6]^{3-}$ umwandeln (Ln = Pr, Nd, Sm, Er, Tm, Yb, Lu; Gegenion $Li(tmeda)^+$; oktaedrisch; gewinnbar aus $LnCl_3$/LiMe in Et_2O/tmeda = $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$). Triorganyle mit raumerfüllenderen Gruppen R wie CH_2SiMe_3, *t*Bu, 2,6-$C_6H_3Me_2$ koordinieren nur ein Organylanion unter Bildung von $[LnR_4]^-$ (Ln = Sm, Er, Yb, Lu; Gegenion $Li(THF)_4^+$; tetraedrisch; gewinnbar aus $LnCl_3$/LiR in THF). Auch neutrale Donoren wirken stabilisierend (z. B. Bildung von $Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2$; Ln = Er, Tm, Yb, Lu).

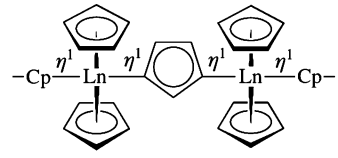
Leichter zugänglich sind Ln(III)-organyle LnR_3 mit π-gebundenen Resten R wie C_5H_5(Cp). Man kennt inzwischen (vgl. Geschichtliches auf S. 2308) von jedem 4f-Element – einschließlich der Elemente der Scandiumgruppe – unsolvatisierte »Tris(cyclopentadienyl)lanthanoide« $LnCp_3$. Die betreffenden luft- und wasserempfindlichen, bis auf thermolabiles $EuCp_3$ sublimierbaren Verbindungen (Smp. 240–435 °C) lassen sich durch Reaktion von $LnHal_3$ mit NaCp, KCp, $BeCp_2$, $MgCp_2$ gewinnen. Sie liegen in der festen Phase gemäß (Abb. 35.12e, f, g) polymer vor (jeweils tetraedrische Ln-Koordination), wobei die Cp-Reste teils η^5-, teils nur η^2- und η^1- gebunden sind und die Koordinationszahlen KZ_{Ln} mit abnehmendem Ionenradius von Ln^{3+}, also in Richtung $Ce^{3+} \longrightarrow Lu^{3+}$, abnehmen (alle C-Atome gezählt; die Verbindungen (Abb. 35.12f) sind nur schwach miteinander verknüpft und dementsprechend fast trigonal-planar gebaut). Komplexe mit ringsubstituierten Cp-Resten weisen naturgemäß geringere Neigung zur Assoziation auf. So liegt etwa $SmCp^*_3$ monomer vor.



(e) **$LnCp_3$**
(Y, La, Ce, Pr, Nd)



(f) **$LnCp_3$**
(Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb)



(g) **$LnCp_3$**
(Lu, Sc)

Abb. 35.12

Die betreffenden Verbindungen verhalten sich – als Folge der »vollständigeren« Lanthanoidumhüllung – weniger Lewis-sauer als die Verbindungen $LnCp_2$ (s. oben). So bilden sie mit N_2 keine isolierbaren π-Komplexe; doch katalysieren sie (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) die Reduktion von N_2 zu NH_3 in Anwesenheit von $NaC_{10}H_8$, was eine intermediäre Addition von N_2 unter π-Komplexbildung andeutet. Doch lassen sich Addukte von $LnCp_3$ mit stärkeren Basen wie Cp^- gewinnen: Bildung von $LnCp_4^-$ mit Ln = La, Ce, Nd, Pr. Auch kennt man etwa $Cp_3Yb(CNR)$. Höhere Reaktivität zeigt die monomere Verbindung $SmCp^*_3$ gegenüber CO, THF, C_2H_4, H_2, RCN, Ph_3PSe usw. (in letzterem Falle Bildung von $Cp^*_3Sm(\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-}Se_2)SmCp^*_3$).

Thermisch lassen sich die Spezies $LnCp_3$ unter Bildung von elementaren Lanthanoiden zersetzen und damit zum Aufbringen dünner Schichten auf Substraten durch »metalorganic chemical vapor deposition« (MOCVD) oder Einbringen von Atomen in Halbleiter zu deren Dotierung verwenden (z. B. n-Halbleiter InP mit Yb oder Er dotiert).

Verbindungen des Typs Cp_2LnX und Cp^*_2LnX (X z. B. H, Organyl, Hal) wurden eingehend untersucht. Die aus $LnCl_3$ und NaCp oder TlCp zugänglichen Chloride Cp_2LnCl weisen dimeren Bau auf (zwei Cl^--Brücken; tetraedrisch koordiniertes Ln^{3+}) und lassen sich mit Donoren in

Monomere überführen (z. B. $(Cp_2LnCl)_2 + 2\,THF \longrightarrow 2\,Cp_2LnCl(THF)$; unsolvatisiert monomer ist nur $Cp^*{}_2ScCl$ mit dem sehr kleinen Sc^{3+}-Ion). Halogenide Cp_2LnHal dienen der Gewinnung von unsolvatisierten oder solvatisierten, monomeren oder dimeren Derivaten z. B. gemäß (R = Alkyl, Aryl, Alkinyl):

$$Cp_2LnHal + MR \longrightarrow Cp_2LnR + MHal; \qquad Cp_2LnR + H_2 \longrightarrow Cp_2LnH + RH.$$

Die Geschwindigkeit letzterer Hydrogenolyse hängt hierbei stark von der Natur des Lanthanoids, der Organylgruppe R und des Reaktionsmediums ab. So reagiert H_2 mit dimeren Verbindungen Cp_2LnMe (Ln = Y, Eu, Yb, Lu) in Toluol sehr langsam, mit monomeren Verbindungen Cp_2LntBu in Toluol rasch, in THF dagegen nicht (Bildung von $Cp_2LntBu(THF)$) und mit monomeren Verbindungen Cp_2LnMe in THF rasch (langsam), falls die Ln^{3+}-Ionen wie Y^{3+}, Er^{3+} groß sind (wie Yb^{3+}, Lu^{3+} klein sind), und zwar jeweils unter Bildung von dimeren Hydriden Cp_2LnH (in THF solvatisiert). Offensichtlich bildet H_2 mit Cp_2LnR zunächst einen σ-Komplex (Abb. 35.13h), der auf dem Weg über (Abb. 35.13i) in das Endprodukt (Abb. 35.13k) übergeht (»σ-Bindungsmetathese«).

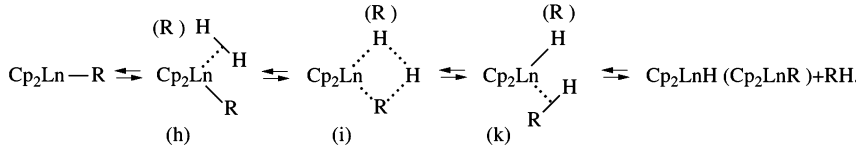


Abb. 35.13

Nach dem gleichen Mechanismus lassen sich auch Organylgruppen R in Cp_2LnR gegen andere Gruppen R′ austauschen (z. B. $Cp^*{}_2Ln{-}CH_3 + {}^{13}CH_4 \rightleftharpoons Cp^*{}_2Ln{-}{}^{13}CH_3 + CH_4$; $2\,Cp_2LnMe + 2\,HC{\equiv}CR \longrightarrow (Cp_2LnC{\equiv}CR)_2$), was die Möglichkeit der Lanthanoidorganyle zur »CH-Aktivierung« andeutet (vgl. S. 2169).

Ähnlich wie Moleküle mit σ-Bindungen können sich auch solche mit π-Bindungen (z. B. $CH_2{=}CH_2$) an das Lanthanoid in Cp_2LnR addieren, um sich anschließend in die LnR-Bindungen einzuschieben; daraus hervorgehendes Cp_2LnR' (z. B. $Cp_2LnCH_2CH_2R$) kann wiederum ungesättigte Moleküle addieren usw. So vermögen Verbindungen des Typs $Cp^*{}_2LnMe(OEt_2)$ Ethylen zu polymerisieren sowie Propylen zu oligomerisieren und damit als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation zu wirken. Auch CO insertiert in LnC-Bindungen, z. B.: $Cp_2LntBu + CO \longrightarrow Cp_2Ln{-}CO(tBu)$ ($\longrightarrow$ Folgeprodukte).

Noch wenig eingehend sind Verbindungen vom Typ $CpLnX_2$ bzw. Cp^*LnX_2 (X z. B. H, Organyl, Hal) untersucht worden. Verbindungsbeispiele sind etwa die Neutralkomplexe $CpNdCl_2(THF)_3$, $Cp^*LnI_2(THF)_3$ (Ln = La, Ce), $Cp^*Ce(Dsi)_2$ (solvatfrei; Dsi = $CH(SiMe_3)_2$) und der at-Komplex $Cp^*LnMe_3^-$ (Gegenion $(Li(tmeda)_2^+)$).

Lanthanoid(IV)-organyle lassen sich selbst von Cer, das vergleichsweise leicht die Oxidationsstufe +IV annimmt, nur in Ausnahmefällen gewinnen, z. B.: Cp_3CeOR (R = *i*Pr, *t*Bu; tetraedrisch).

Literatur zu Kapitel XXXV

Die Lanthanoide

[1] **Vorkommen, Gewinnung, physikalische Eigenschaften**

F. H. Spedding, A. M. Daane (Hrsg.): »The Rare Earths«, Wiley, New York 1961; E. V. Kleber (Hrsg.): »Rare Earth Research«, Mac Millan, New York 1961; T. Moeller: »The Lanthanides«, Compr. Inorg.

Chem. **4** (1973) 1–102; Le Roy Eyring (Hrsg.): »Progress in the Science and Technology of the Rare Earths«, 3 Bände, Pergamon Press, London 1964/1967/1968; D. N. Trifonov: »The Rare Earths«, Pergamon Press, London 1963; N. E. Topp: »The Chemistry of the Rare Earth Elements«, Elsevier, New York 1965; R. J. Callow: »The Industrial Chemistry of the Lanthanous, Yttrium, and Uranium«, Pergamon Press, New York 1967; K. W. Bagnall (Hrsg.): »Lanthanides and Actinides«, Butterworth, New York 1972; K. A. Gschneider (Hrsg.): »Handbook of Physics and Chemistry of the Rare Earths«, über 20 Bände, North-Holland, Amsterdam ab 1978 bis heute; E. C. Subbarao, W. E. Wallace (Hrsg.) »Science and Technology of the Rare Earths Materials«, Acad. Press, New York 1980; D. A. Johnson: »Principles of the Lanthanoid Chemistry«, J. Chem. Educ. **57** (1980) 475–477; W. DeW. Horrocks, jr., M. Albin: »Lanthanide Ion Luminiscence in Coordination Chemistry and Biochemistry«, Progr. Inorg. Chem. **31** (1984) 1–104; J. G. Bünzli, C. Pignet: »Taking advantage of luminescent lanthanide ions«, Chem. Soc. Rev. **34** (2005) 1048–1077; G. R. Motson, J. S. Flemming, S. Brooker: »Potential Applications for the Use of Lanthanide Complexes as Luminescent Biolabels«, Adv. Inorg. Chem. **55** (2004) 361–432; T. Gunnlangsson, J. P. Leonard: »Responsive Lanthanide Luminescent cyclen complexes: from switching/sensing to supramolecular architectures«, Chem. Commun. (2005) 3114–3131; A. Døssing: »Luminescence from Lanthanoide (3+) Ions in solution«, Eur. J. Inorg. Chem. (2005) 1425–1434; A. Dahlén, G. Hilmerson: »Samarium(II) Iodide Mediated Reductions – Influence of Various Additives«, Eur. J. Inorg. Chem. (2004) 3393–3403; S. Cotton: »Lanthanides and Actinides« Macmillan, Basingstoke 1991; G. Meyer, L. R. Morss (Hrsg.) »Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds«, Kluwer, Dordrecht 1991; Ullmann: »Cerium Mishmetal, Cerium Alloys, Cerium Compounds«, **A6** (1986) 139–152; »Rare Earth Elements«, **A22** (1993); Compr. Coord. Chem. I/II: »Lanthanides« (vgl. Vorwort). Vgl. auch [2–4].

[2] **Chemische Eigenschaften**

L. B. Asprey, B. B. Cunningham: »Unusual Oxidation States of Some Actinide and Lanthanide Elements«, Prog. Inorg. Chem. **2** (1960) 267–302: D. A. Johnson: »Recent Advances in the Chemistry of the Less-Common Oxidation States of the Lanthanide Elements«, Adv. Inorg. Radiochem. **20** (1977) 1–132; A. Simon: »Kondensierte Metall-Cluster«, Angew. Chem. **93** (1981), 23–44; Int. Ed. **20** (1981) 1; N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya: »Complex Formation of the Lanthanides and Actinides in Lower Oxidation States«, Coord. Chem. Rev. **109** (1991) 1–59; H. Yersin (Hrsg.): »Transition Metal and Rare Earth Compounds I, II, III«, **213** (2001), **214** (2001), **241** (2004).

[3] **Anorganische Verbindungen der Lanthanoide**

K. M. Mackay: »Hydrides of Scandium, Yttrium and Lanthanons«, in Compr. Inorg. Chem. **1** (1973) 40–47; M. Ephrilikhine: »Synthesis, Structures, and Reactions of Hydride, Borohydride and Aluminiumhydride Compounds of the f-Elements«, Chem. Rev. **97** (1997) 2193–2242; D. Brown: »Halides of the Lanthanides and Actinides«, Wiley, New York 1968; J. Burgess, J, Kijowski: »Lanthanide, Yttrium and Scandium Trihalides. Peparation of the Anhydrous Materials and Solution Chemistry«, Adv. Inorg. Radiochem. **24** (1981) 57–117; J. C. Taylor: »Systematic Features in the Structural Chemistry of the Uranium Halides, Oxyhalides, and Related Transition Metals and Lanthanide Halides«, Coord. Chem. Rev. **20** (1976) 197–273; J. H. Hollaway, D. Laycock: »Preparations and Reactions of Oxide Fluorides of the Transition Metals, the Lanthanides and the Actinides«, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 73–93; G. Meyer: »Praseodym und Neodym: Zwei (ungleiche) Didynium-Zwillinge«, Chemie in unserer Zeit **35** (2001) 116–123; D. K. Koppikar et al.: »Complexes of the Lanthanides with Neutral Oxygen Donor Ligands«, Struct. Bonding **34** (1978) 135–213; J. H. Forsberg: »Complexes of the Lanthanide(III)-Ions with Nitrogen Donor Ligands«, Coord. Chem. Rev. **10** (1973) 195–226; M. S. Wickleder: »Inorganic Lanthanide Compounds with Complex Anions«, Chem. Rev. **102** (2002) 2011–2087; K. Dehnicke, A. Greiner: »Ungewöhnliche Komplexchemie der Seltenerdelemente: großer Ionenradius – kleine Koordinationszahlen«, Angew. Chem. **115** (2003) 1378–1392; Int. Ed. **42** (2003) 1340; H. B. Kagan (Hrsg.): »Frontiers in Lanthanide Chemistry«, Chem. Rev. **102** (2002) 1805–2476; M. N. Bochkarev: »Molecular compounds of ‚new' divalent lanthanides«, Coord. Chem. Rev. **248** (2004) 835–852.

[4] **Organische Verbindungen der Lanthanoide**

T. J. Marks: »Chemistry and Spectroscopy of f-Element Organometallics. Part I: The Lanthanides«, Progr. Inorg. Chem. **24** (1978) 51–107; W. J. Evans: »Organometallic Lanthanide Chemistry«, Adv. Organomet. Chem. **24** (1985) 131–177; C. J. Schaverien: »Organometallic Chemistry of the Lanthanides« Adv. Organomet. Chem. **36** (1994) 283–362; K. Izod: »Eine neue Ära in der Chemie der zweiwertigen Organolanthanoide?«, Angew. Chem. **114** (2002) 769–770; Int. Ed. **41** (2002) 743; Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie«, 5. Aufl., Teubner, Stuttgart 2005, 735–768; Compr. Organomet. Chem. I/II/II: »Organolanthanides« (vgl. Vorwort).

Kapitel XXXVI

Die Actinoide

Die Gruppe der »Actinoide« An (früher Actinide[1]) umfasst die auf das Actinium (Atomnummer 89) folgenden 14 Elemente der Ordnungszahl 90–103, und zwar: Thorium (Th), Protactinium (Pa), Uran (U), Neptunium (Np), Plutonium (Pu), Americium (Am), Curium (Cm), Berkelium (Bk), Californium (Cf), Einsteinium (Es), Fermium (Fm), Mendelevium (Md), Nobelium (No) und Lawrencium (Lr; zunächst Lw). Man kennt von diesen Actinoiden bisher bereits rund 200 Isotope, die alle radioaktiv zerfallen und in Tab. 36.2 zusammengestellt sind und zu denen noch rund 50 kernisomere Isotope kommen. Die Elemente ab Ordnungszahl 93 werden auch als »Transurane« bezeichnet, da sie im Periodensystem der Elemente jenseits (lat.: *trans*) des Urans stehen. Einige Eigenschaften der Actinoide, die in ihren Verbindungen zwei- bis siebenwertig auftreten (Betätigung der äußeren s-, d- und gegebenenfalls f-Elektronen), sind in Tafel V zusammengestellt (vgl. hierzu auch S. 2322).

Geschichtliches. (Tafel II). Unter den natürlich vorkommenden Actinoiden Th, Pa, U, die früher (vor 1941) als schwerste Endglieder der Titan-, Vanadium- und Chromgruppe (Eka-Hf, Eka-Ta, Eka-W) angesehen wurden (vgl. S. 2331), ist Uran am längsten bekannt. Es wurde 1789 von M. H. Klaproth in einem aus Pechblende isolierten Oxid entdeckt (benannt von Klaproth nach dem 1781 von W. Herschel neu entdeckten Planeten Uranus). Die erstmalige Gewinnung von elementarem Uran gelang 1841 B. Peligot durch Reduktion des Tetrachlorids mit Kalium. In analoger Weise entdeckte 1828 J. J. Berzelius das Thorium als Oxid in einem als »Thorit« bezeichneten Erz und stellte es durch Reduktion von K_2ThF_6 mit Alkalimetallen im darauffolgenden Jahr erstmals in elementarer Form dar (benannt von Berzelius nach dem nordischen Kriegsgott »Thor«). Die Entdeckung des selteneren Actinoids Protactinium erfolgte erst relativ spät (1913) durch K. Fajans und O. Göhring als instabiles Zwischenglied der $^{238}_{92}$U-Zerfallsreihe ($\rightarrow {}^{234}_{91}$Pa) und 1917 durch O. Hahn und L. Meitner sowie – unabhängig hiervon – durch F. Soddy und J. A. Cranston als Zwischenglied der $^{235}_{92}$U-Zerfallsreihe ($\rightarrow {}^{231}_{91}$Pa; der von Hahn gewählte Name soll andeuten, dass Pa unter α-Strahlung in Actinium übergeht; protos (griech.) = zuerst).

Die in der Natur nicht oder nur in verschwindender Menge (Np, Pu) vorkommenden Transurane wurden allesamt künstlich in den Jahren 1940–1961 erzeugt (Np und Pu hatten erstmals 1934 E. Fermi und seine römische Arbeitsgruppe in den Händen, als sie Uran mit Neutronen bestrahlten, erkannten aber die wahre Natur der betreffenden Transurane nicht): Neptunium $^{239}_{93}$Np im Jahr 1940 durch E. M. McMillan und P. Abelson (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Neutronen; benannt nach dem jenseits des Uranus folgenden Planeten Neptun). – Plutonium $^{238}_{94}$Pu im Jahre 1940 durch G. T. Seaborg, E. M. McMillan, J. W. Kennedy und A. Wahl (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Deuteronen; benannt nach dem jenseits des Neptuns folgenden Planeten Pluto; angesichts der infernalischen Wirkung der Pu-Bombe erscheint die Ableitung des Namens von Pluto, dem Gott der Unterwelt, gerechtfertigter). – Americium $^{241}_{95}$Am sowie Curium $^{242}_{96}$Cm im Jahre 1944 durch G. T. Seaborg, R. A. James, A. Ghiorso und – im Falle Am – zudem L. O. Morgan (Beschuss von $^{239}_{94}$Pu mit Neutronen sowie mit α-Teilchen; benannt entsprechend den homologen Lanthanoiden Europium (Erdteil Europa) und Gadolinium (Ln-Forscher Gadolin) nach dem Erdteil Amerika und dem Forscherehepaar Curie). – Berkelium $^{243}_{97}$Bk im Jahre 1949 sowie Californium $^{245}_{98}$Cf im Jahre 1950 durch S. G. Thompson, A. Ghiorso, G. T. Seaborg und – im Falle von Cf – zusätzlich K. Street (Beschuss von $^{241}_{95}$Am sowie $^{242}_{96}$Cm mit α-Teilchen;

[1] In Anlehnung an die gängige Bezeichnung »Metalloide« für metallähnliche Elemente wurde von der internationalen Nomenklaturkommission die Bezeichnung »Actinoide« (actiniumähnliche Elemente Th bis Lr, ein- oder ausschließlich Ac) gewählt, da die einfache Endung -id (Hydrid, Chlorid, Oxid) für binäre Salze reserviert ist.

benannt nach dem Entdeckungsort Berkeley (Calif.) sowie dem Entdeckerland Kalifornien). – Einsteinium $^{253}_{99}$Es sowie Fermium $^{255}_{100}$Fm im Jahre 1952 durch ein amerikanisches Forscherteam (Berkeley, Argonne, Los Alamos) im Staub der ersten thermonuklearen Explosion (Beschuss von $^{238}_{92}$U mit Neutronen; benannt nach den Forschern Einstein und Fermi). – Mendelevium $^{256}_{101}$Md im Jahre 1955 durch A. Ghiorso. B. H. Harvey, G. R. Choppin, S. G. Thompson und G. T. Seaborg (Beschuss von $^{253}_{99}$Es mit α-Teilchen; benannt nach dem Forscher D. J. Mendelejew). – Nobelium $^{252}_{102}$No im Jahre 1958 durch A. Ghiorso, T. Sikkeland, J. R. Walton und G. T. Seaborg (Beschuss von $^{246}_{96}$Cm mit Kohlenstoffkernen; benannt in Anlehnung an das nach A. Nobel benannte Stockholmer Institut, in dem das Element möglicherweise 1957 entdeckt wurde). – Lawrencium $^{257}_{103}$Lr im Jahre 1961 durch A. Ghiorso, T. Sikkeland, A. E. Larsh und R. M. Latimer (Beschuss von $^{252}_{98}$Cf mit Borkernen; benannt nach dem Forscher E. O. Lawrence). Unabhängig von den amerikanischen Forschern wurden $^{252}_{96}$No und $^{257}_{103}$Lr von russischen Forschern (z. B. G. N. Flerov) in Dubna etwa durch Beschuss von $^{241}_{94}$Pu und $^{243}_{95}$Am mit Sauerstoffkernen erzeugt. In Anerkennung ihrer besonderen Verdienste auf dem Gebiet der Actinoid-Forschung erhielten G. T. Seaborg und E. M. McMillan im Jahre 1951 den Nobelpreis für Chemie.

1 Vorkommen

In der Natur treten nur Thorium, Protactinium, Uran und – in Spuren – Neptunium sowie Plutonium auf (vgl. hierzu radiochemische Eigenschaften, S. 2332 und Tab. 36.1).

Hierbei sind die Nuklide $^{232}_{90}$Th, $^{235,238}_{92}$U und – möglicherweise – $^{244}_{94}$Pu bei der Bildung der Erdmaterie entstanden und noch heute vorhanden, während das Vorkommen der Nuklide $^{231,234}_{91}$Pa, $^{234}_{92}$U, $^{237}_{93}$Np und $^{239}_{94}$Pu auf kontinuierlich verlaufende radioaktive Prozesse zurückgeht. (Entsprechendes gilt für $^{227-231,234}_{90}$Th und $^{232,236}_{92}$U). Das Thorium ist in der Erdkruste etwa so häufig wie B, das Uran häufiger als Sb, Hg, Cd, Bi, Ag, Sn, Pb oder Au.

Das Element mit der höchsten Atommasse und Kernladung aller natürlich vorkommenden Elemente ist hiernach das Plutonium. Sieht man andererseits von den Elementen Neptunium und Plutonium wegen ihres außerordentlich geringen Vorkommens ab, so kommt dem Element Uran die höchste Atommasse und Kernladung zu. Es ist in den natürlichen Zerfallsreihen (vgl. Tab. 34.1), um ein Wortspiel zu gebrauchen, gewissermaßen der »Urahn« der nachfolgenden Elementfamilien. Demgemäß müssen alle Transurane auf künstlichem Wege erzeugt werden (s. unten).

Wichtige Mineralien. Das technisch wichtigste Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Thoriums $^{232}_{90}$Th, das in enger Beziehung zu den Lanthanoiden steht und sich daher in der Natur zusammen mit diesen findet, stellt der »Monazitsand« (S. 2290) dar, der bis zu 20 % (meist 5–10 %) ThO_2 enthält und u. a. in Australien, Südafrika, Südindien, Brasilien, Malaysia gefunden wird. Geringere Bedeutung hat der in Kanada vorkommende, ca. 0.4 % Thorium enthaltende Uranothorit (Th- und U-haltiges Silicat). Protactinium $^{231}_{91}$Pa findet sich als radioaktives Zerfallsprodukt des Urannuklids $^{235}_{92}$U in Uranmineralien. Allerdings hat das Hauptmineral, die Joachimsthaler Pechblende, nur einen Pa-Gehalt bis zu einem Pa : U-Verhältnis von 10^{-7} : 1 (einige 100 mg Pa je Tonne U). Das wichtigste Mineral des Urans $^{234,235,238}_{92}$U ist das Uranpecherz (Uraninit, Pechblende) UO_2, das Sauerstoff etwa bis zum Verhältnis U_3O_8 aufnehmen kann. Die größten derartigen Pechblendelager finden sich in Zaire (Katanga), Kanada (am Bärensee) und

Tab. 36.1

Natürliche An-Nuklide	$^{232}_{90}$Th	$^{231}_{91}$Pa	$^{234}_{91}$Pa	$^{234}_{92}$U	$^{235}_{92}$U	$^{238}_{92}$U	$^{237}_{93}$Np	$^{239}_{94}$Pu	$^{244}_{94}$Pu
rel. Isotopenhäufigkeit (%)	100	100	Spuren	0.005	0.720	99.275	100	variabel	
Zerfallshalbwertszeit	$10^{10.1}$ a	$10^{4.5}$ a	6.7 h	$10^{5.4}$ a	$10^{8.8}$ a	$10^{9.6}$ a	$10^{6.3}$ a	$10^{4.4}$ a	$10^{7.9}$ a
Gew.-% in der Erdkruste	10^{-3}	$9 \cdot 10^{-11}$			$2 \cdot 10^{-4}$		$4 \cdot 10^{-17}$	$2 \cdot 10^{-19}$	

Tschechien (bei Joachimsthal). Weitere wichtige Uranerze sind (i) Mischoxide mit vorwiegend U^{IV} wie »Brannerit« MM'_2O_6 (M = U, Th, Ca, Ln, Y, Fe; M′ = Ti, Fe^{II}; in Kanada) und »Davidit« $MM'_{2,5}O_6$ (M = U, Ce, Fe, Ca, Zn, Th; M′ = Ti, Fe^{III}, Cr, V; in Australien), (ii) Silicate mit vorwiegend U^{IV} wie »Coffinit« $USiO_4$ (in USA) und »Uranothorit« $(U,Th)SiO_4$ (in Kanada, Madagaskar), (iii) »Uranglimmer« mit vorwiegend U^{VI} wie »Torbernit« $Cu(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (in USA, Argentinien), »Autunit« $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 8\,H_2O$ (in Frankreich, Portugal) und »Carnotit« $K(UO_2)(VO_4) \cdot 1.5\,H_2O$ (in Australien, Argentinien). Doch sind nur relativ wenige Uranerzlager wirtschaftlich nutzbar (Erze mit einem Gehalt von 0.1–0.5 %). Die gesicherten Reserven an Uran betragen in der westlichen Welt etwa 2.5 Millionen Tonnen, die vermuteten Reserven liegen nochmals in der gleichen Größenordnung.

2 Gewinnung

2.1 Gewinnung von Thorium, Protactinium und Uran

Als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Thorium dient insbesondere der Monazitsand. Zur Abtrennung des Thoriums von den seltenen Erden schließt man diesen mit heißer konzentrierter Schwefelsäure auf, löst den Aufschluss in Eiswasser und fällt aus der Lösung basische Thorium-Salze durch Zugabe von Ammoniak. Nach Lösen dieser Salze in Salpetersäure lässt sich das enthaltene Thorium mithilfe von Tributylphosphat Bu_3PO_4 (TBP), verdünnt mit Kerosin, als $[Th(NO_3)_4 \cdot (TBP)_2]$ extrahieren. Elementares Thorium wird durch Reduktion des Oxids mit Ca in einer Argonatmosphäre bei 1000 °C gewonnen ($ThO_2 + 2\,Ca \longrightarrow Th + 2\,CaO$); es fällt nach Weglösen von CaO mit verdünnten Säuren in Form eines Pulvers an, das gepresst und gesintert oder im Lichtbogenofen umgeschmolzen wird (Smp. 1750 °C). In analoger Weise erhält man es durch Reduktion von ThF_4 mit Ca oder $ThCl_4$ mit Mg. Reinstes Thorium lässt sich durch thermische Zersetzung des Iodids ThI_4 an einem Glühdraht erzeugen (vgl. S. 1795).

Das Protactinium findet sich in Erzen wie der Pechblende UO_2 nur in sehr kleiner Menge (s. oben), sodass die Isolierung des Elements große Schwierigkeiten bereitet. Es reichert sich bei der Aufbereitung von Erzen zur Urangewinnung in der Endfraktion an (s. unten), aus welcher es durch Lösungsmittelextraktion im 100 g-Maßstab isoliert werden kann (Reinigung durch Ionenaustausch). Die Darstellung von elementarem Protactinium erfolgt u. a. durch Reduktion des Tetrafluorids PaF_4 mit Ba oder Li bei 1400 °C oder durch Umsetzung des Oxids Pa_2O_5 mit Kohlenstoff zum Carbid PaC, welches mit Iod in das – an einem heißen W-Draht in Pa und I_2 zersetzbare – Iodid PaI_5 übergeführt wird.

Während Uran bis zur Entdeckung der Uranspaltung (1938) durch Otto Hahn und Fritz Strassmann (S. 2272) keine große technische Bedeutung besaß, ist es heute als »Brennstoff« der Kernreaktoren (S. 2278) und als Ausgangsstoff für die Darstellung des im Periodensystem nachfolgenden Plutoniums von weltweiter Bedeutung, sodass das radioaktive Element jetzt technisch in sehr großen Mengen gewonnen wird. Zu diesem Zwecke trennt man das Uran, das in uranhaltigen Erzen meist nur in kleiner Menge enthalten ist, zunächst von anderen Erzbestandteilen als Dioxid UO_2 ab und reduziert UO_2 dann zu elementarem Uran. Gegebenenfalls reichert man zuvor das Isotop $^{235}_{92}U$ an.

Zur Gewinnung von Urandioxid schließt man die fein gemahlenen und gerösteten Erze (insbesondere Pechblende) mit Schwefelsäure oder Soda auf:

$$UO_3 + 3\,H_2SO_4 + 3\,H_2O \rightleftharpoons 4\,H_3O^+ + [UO_2(SO_4)_3]^{4-};$$

$$UO_3 + Na_2CO_3 + 2\,NaHCO_3 \rightleftharpoons 4\,Na^+ + [UO_2(CO_3)_3]^{4-} + H_2O.$$

(Der saure Aufschluss mit Salpetersäure wird im Rahmen der »Wiederaufbereitung« zum Lösen abgebrannter Kernbrennstoffe genutzt; s. unten: »Purex-Prozess«.) Anschließend schickt man

die gewonnenen uranhaltigen Lösungen über Anionenaustauscherharze, eluiert die Sulfatokomplexe mit einer Sulfatlösung, die Carbonatokomplexe mit einer Carbonatlösung und fällt das Uran aus den Eluaten durch Zugabe von Ammoniak bzw. Natronlauge als Polyuranatgemisch aus (Summenformel $(NH_4)_2U_2O_7$; vgl. S. 2330), das – getrocknet – als gelber Kuchen (»yellow cake«) anfällt:

$$2\,[UO_2(SO_4)_3]^{4-} + 6\,NH_3 + 3\,H_2O \longrightarrow (NH_4)_2U_2O_7 + 2\,(NH_4)_2SO_4 + 4\,SO_4^{2-};$$

$$2\,[UO_2(CO_3)_3]^{4-} + 6\,NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7 + 2\,Na_2CO_3 + 4\,CO_3^{2-} + 3\,H_2O.$$

Nun löst man den gelben Kuchen in Salpetersäure, extrahiert gebildetes $UO_2(NO_3)_2$ mit Tributylphosphat (TBP), verdünnt mit Kerosin oder Dodecan, und erhält – nach Eindampfen der gewonnenen $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$-haltigen organischen Phase – reines Uranyldinitrat $UO_2(NO_3)_2$. Das hieraus durch Erhitzen auf 300 °C erzeugte Urantrioxid UO_3 wird durch Reduktion mit H_2 bei 700 °C in Urandioxid UO_2 verwandelt. (Die durch Extraktion von Uran befreite HNO_3-Lösung enthält noch Protactinium; vgl. Pa-Gewinnung.)

Die Gewinnung von elementarem Uran aus dem Dioxid UO_2 erfolgt auf dem Wege über Urantetrafluorid UF_4 (»grünes Salz«, Smp. 960 °C), das durch Reaktion von UO_2 mit wasserfreiem Fluorwasserstoff bei 550 °C gewonnen wird und sich mit Magnesium oder Calcium bei 700 °C reduzieren lässt:

$$UO_2 \xrightarrow[-\,2\,H_2O]{+\,4\,HF} UF_4 \xrightarrow[-\,2\,MgF_2]{+\,2\,Mg} U\,.$$

Zur Anreicherung des Urannuklids $^{235}_{92}U$, das als eigentlicher Kernbrennstoff dient, führt man das Tetrafluorid $^{235,238}_{92}UF_4$ zunächst durch Fluorierung mit elementarem Fluor in das Hexafluorid $^{235,238}_{92}UF_6$ über (farblose Festsubstanz, Sblp. 57 °C), in welchem man dann durch Diffusions-, Zentrifugen-, Trenndüsen- und sonstige Trenn-Verfahren (vgl. Lehrbücher der physikalischen Chemie) $^{235}_{92}U$ anreichert (zum Teil bis auf fast 100 %, häufig auf 2–4 %). Schließlich wird das mit $^{235}_{92}U$ angereicherte Hexafluorid auf dem Wege über das Trioxid UO_3 (Behandlung mit wässerigem Ammoniak) in das Dioxid UO_2 verwandelt, das meist direkt als Brennstoff für Reaktoren dient (S. 2282) oder zu elementarem Uran reduziert wird (s. oben). Das als Kernbrennstoff neben $^{235}_{92}U$ noch genutzte Urannuklid $^{233}_{92}U$ – lässt sich durch Neutronenbeschuss von $^{232}_{90}Th$ erzeugen und – nach seiner Oxidation – durch Lösungsmittelextraktion vom entstandenen Kernreaktionsgemisch abtrennen (s. unten: »Thorex-Prozess«).

2.2 Gewinnung der Transurane

Erzeugung der Transurane

Die durch Beschuss von Uran oder einem daraus synthetisierten höheren Element mit Neutronen oder beschleunigten Ionen künstlich gewonnenen Nuklide der Transurane, die alle radioaktiv zerfallen, sind in Tab. 36.2 zusammen mit ihren Zerfallshalbwertszeiten wiedergegeben. Da sich die Bildung der Transurane im Kernreaktor während seines Betriebs in großem Umfang abwickelt, nutzt man den »Abbrand« des Kernreaktors (vgl. S. 2282) mit Vorteil als Quelle für Transurane. Allerdings bilden sich diese nur im Gemisch mit vielen anderen chemischen Stoffen, sodass der Gewinnung elementarer Actinoide nicht nur eine sorgfältige Trennung der Actinoide untereinander, sondern auch eine Trennung der Actinoide von den Lanthanoiden und anderen Elementen vorausgehen muss. Nachfolgend sei zunächst auf Synthesemöglichkeiten der Transurane durch künstliche Elementumwandlung, dann auf Methoden der Actinoidabtrennung sowie -auftrennung und schließlich auf die Gewinnung der elementaren Actinoide eingegangen.

Gemäß dem auf S. 2265 Besprochenen kann der Kernbeschuss mit Neutronen zu Isotopen des ursprünglichen Elements mit größerer bzw. kleinerer Masse führen, je nachdem langsame bzw. schnelle Neutronen verwendet werden. Sind die erhaltenen Nuklide β^--Strahler, so bilden sich

Nuklide von Elementen der nächst höheren Ordnungszahl. Auf diese Weise entsteht Neptunium $^{239}_{93}$Np (β-Strahler, $\tau_{1/2} = 2.355$ d; in großen Mengen verfügbar) bzw. $^{237}_{93}$Np (α-Strahler, längstlebiges Np-Isotop, $\tau_{1/2} = 2.14 \cdot 10^6$ a; in großen Mengen verfügbar) aus $^{238}_{92}$U durch Beschuss mit langsamen bzw. schnellen Neutronen:

$$^{238}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[-\gamma]{+\,\mathrm{n}} {}^{239}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[23.47\,\mathrm{m}]{-\beta^-} {}^{239}_{93}\mathrm{Np}; \qquad {}^{238}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[-\,2\,\mathrm{n}]{+\,\mathrm{n}} {}^{237}_{92}\mathrm{U} \xrightarrow[6.75\,\mathrm{d}]{-\beta^-} {}^{237}_{93}\mathrm{Np}.$$

Das im »Uran-Reaktor« entstehende Nuklid $^{237}_{93}$Np wird hauptsächlich gewonnen, um daraus durch Neutronenbeschuss Plutonium $^{238}_{94}$Pu zu erhalten (in größeren Mengen verfügbar), das als α-Strahler ($\tau_{1/2} = 87.74$ a) für die Energieversorgung z. B. von Raumsatelliten, Tiefseetauchanzügen, Herzschrittmachern verwendet wird (vgl. S. 2335). Weit wichtiger als $^{238}_{94}$Pu ist aber das langlebige Plutoniumisotop $^{239}_{94}$Pu (α-Strahler, $\tau_{1/2} = 24\,110$ a), das sich aus $^{239}_{93}$Np bildet und als Folgeprodukt der Bestrahlung von $^{238}_{92}$U mit Neutronen im »Uran-Brutreaktor« technisch im Tonnen-Maßstab produziert wird.

i **Geschichtliches.** Die technische Großdarstellung von $^{239}_{94}$Pu im Brutreaktor (S. 2283) stellt eine Meisterleistung wissenschaftlicher Zusammenarbeit dar. So wurden die Riesenanlagen zur täglichen Gewinnung und Isolierung von Kilogrammengen $^{239}_{94}$Pu nach Forschungsergebnissen entworfen und errichtet, die B. B. Cunningham und Mitarbeiter 1942 an Mikrogrammmengen erzeugten Plutoniums $^{239}_{94}$Pu in »Reagensgläsern« und »Bechergläsern« von $^1/_{1\,000\,000}$ bis $^1/_{10}$ cm^3 Inhalt gewonnen hatten. Es war ein bewundernswertes Ergebnis dieser Forschungsarbeit, dass die gewaltigen Trennanlagen zur Großgewinnung von Plutonium sofort nach Inbetriebnahme erfolgreich arbeiteten, obwohl sich die hier produzierten Mengen zu den bei den ultramikrochemischen Orientierungsversuchen verwendeten Mengen wie 1 000 000 000 : 1 verhielten.

Es lässt sich gemäß dem auf S. 2319 Besprochenen – nach seiner Oxidation – durch Lösungsmittelextraktion (»Purex-Prozess«) vom entstehenden Kernreaktions-Gemisch abtrennen und unterliegt bei der Bestrahlung mit langsamen Neutronen einer Kettenspaltreaktion (vgl. Pu-Reaktor und -Bombe, S. 2282, 2284):

$$^{237}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[-\gamma]{+\,\mathrm{n}} {}^{238}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[2.117\,\mathrm{d}]{-\beta^-} {}^{238}_{94}\mathrm{Pu}; \qquad {}^{239}_{93}\mathrm{Np} \xrightarrow[2.355\,\mathrm{d}]{-\beta^-} {}^{239}_{94}\mathrm{Pu}.$$

Noch langlebiger als $^{238,239}_{94}$Pu sind die aus $^{239}_{94}$Pu durch wiederholte Neutronenaufnahme erhältlichen Isotope $^{242}_{94}$Pu (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 376\,300$ a; in großen Mengen verfügbar) und insbesondere $^{244}_{94}$Pu (α-Strahler; längstlebiges Pu-Isotop, $\tau_{1/2} = 8.26 \cdot 10^7$ a; nur in kleinen Mengen verfügbar), instabiler als die Isotope $^{238,239}_{94}$Pu sind die durch Neutronenaufnahme aus $^{239}_{94}$Pu ebenfalls erhältlichen Plutoniumisotope $^{241}_{94}$Pu (β-Strahler; $\tau_{1/2} = 14.4$ a; nur in kleinen Mengen verfügbar) und insbesondere $^{243}_{94}$Pu (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 4.956$ h). Ein Gemisch aller erwähnten Pu-Isotope ($^{238-244}_{94}$Pu) bildet sich – neben anderen Spaltprodukten – im Uran-Reaktor bzw. -Brutreaktor (Hauptkomponente in letzterem Falle $^{239}_{94}$Pu). Insgesamt werden auf diese Weise weltweit über 50 Tonnen Pu pro Jahr gewonnen (man schätzt, dass der Weltbestand an Pu im Jahre 2000 um 2500 Tonnen betrug).

Letztere Isotope $^{241,243}_{94}$Pu gehen unter β^--Abgabe in Americium $^{241}_{95}$Am (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 432.6$ a; verfügbar in kg-Mengen) und $^{243}_{95}$Am (α-Strahler; längstlebiges Am-Isotop; $\tau_{1/2} = 7380$ a; verfügbar in kg-Mengen) über:

$$^{239}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow[-\gamma]{+\,2\,\mathrm{n}} {}^{241}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow[14.4\,\mathrm{a}]{-\beta^-} {}^{241}_{95}\mathrm{Am}; \qquad {}^{239}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow[-\gamma]{+\,4\,\mathrm{n}} {}^{243}_{94}\mathrm{Pu} \xrightarrow[4.956\,\mathrm{h}]{-\beta^-} {}^{243}_{95}\mathrm{Am}.$$

Tab. 36.2 Bis jetzt bekannte Nuklide der Actinoide (verfügbar bzw. im Handel: grau unterlegt): Massenzahlen; Zerfallsarten (α = Zerfall unter Abgabe von He-Kernen, $\beta^{\mp}$ = Zerfall unter Abgabe von Negatronen bzw. Positronen, e^- = Zerfall unter Abgabe von Konversionselektronen, K = Elektroneneinfang, sf = spontane Kernspaltung (spontaneous fission); meist zusätzlich γ-Strahlung); Halbwertszeiten (längstlebiges Isotop fett)[a,b].

	222	223	224	225	226	227	228	229	230	231	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	
90	α	α	α, e^-	α, K	α, e^-	α, e^-	α, e^-	α, e^-	α, e^-	β^-, e^-	**α, sf**	β^-, e^-	β^-, e^-	β^-	β^-	β^-	β^-				90
Th[c]	2.2 ms	0.66 s	1.04 s	8.72 m	30.9 m	18.72 d	1.913 a	7880 a	75 400 a	25.52 h	**$1.405 \cdot 10^{10}$ a**	22.3 m	24.10 d	7.1 m	37.5 m	5.0 m	9.4 m				Th[c]
91	α	α	α	α	α, K	α, K	K, α	K, α, e^-	K, β^-	α	β^-, e^-	β^-, e^-	β^-, e^-	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-	β^-		91
Pa[d]	4.3 ms	6.5 ms	0.95 s	1.8 s	1.8 m	38.3 m	22 h	1.50 d	17.4 d	**32 760 a**	1.31 d	27.0 d	6.70 h	24.2 m	9.1 m	8.7 m	2.3 m	1.8 h	$\approx$ 2 m		Pa[d]
92	α	α	α	α	α	α, e^-	α, K, e^-	K, α, e^-	α, e^-	K, α, e^-	α, e^-	α, e^-	α, e^-, sf	α, sf	α, e^-, sf	β^-, e^-	**α, e^-, sf**	**β^-**	β^-	β^-	92
U[e]	1 µs	18 µs	0.7 µs	95 ms	0.2 s	1.1 m	9.1 m	58 m	20.8 d	4.2 d	68.9 a	$1.592 \cdot 10^5$ a	245 500 a	$7.038 \cdot 10^8$ a	2.3416 · 10^7 a	6.75 d	**$4.468 \cdot 10^9$ a**	23.47 m	14.1 h	$\sim$ 5 m	U[e]
93				α	α	α	α, K, sf	α, K	K, α	K, α	K, e^-	K, α	K, β^+	K, e^-, α	K, β^-, e^-, α	**α, e^-, sf**	**β^-**, e^-	β^-, e^-	β^-, e^-	β^-	93
Np[f]				?	31 ms	0.51 s	61.4 s	4.0 m	4.6 m	48.8 m	14.7 m	36.2 m	4.4 d	396.1 d	$1.54 \cdot 10^5$ a	**$2.144 \cdot 10^6$ a**	2.117 d	2.355 d	65 m	13.9 m	Np[f]

	232	233	234	235	236	237	238	239	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	
94	K, α	K, α	K, α, e^-	K, e^-, α, sf	α, e^-, sf	K, α, e^-, sf	α, e^-, sf	α, e^-, sf	α, e^-, sf	β^-, α, e^-, sf	α, e^-, sf	β^-, sf	**α, e^-, sf**	β^-, sf	β^-	β^-					94
Pu[g]	34.1 m	20.9 m	8.8 h	25.3 m	2.858 a	45.2 d	87.74 a	24 110 a	6550 a	14.4 a	375 000 a	4.956 h	**$8.00 \cdot 10^7$ a**	10.5 h	10.85 d	2.27 d					Pu[g]
95	K, sf, α	K, α	K, α, sf	K, α	K, α	K, α, sf	K, α, sf	K, e^-, sf	K, α, sf	α, e^-, sf	β^-, K, e^-, sf	α, **sf**	β^-, e^-, sf	β^-, e^-, sf	β^-, sf	β^-, e^-	β^-	β^-			95
Am[h]	1.31 m	3.2 m	2.32 m	10.3 m	3.7 m	73.0 m	1.63 h	11.9 h	50.8 h	432.2 a	16.02 h	**7370 a**	10.1 h	2.05 h	39 m	22 m	$\sim$ 10 m	$\sim$ 2 m			Am[h]
96	sf	α, K	K, α	K, α	K, α	K, α	K, α	K	α, s	K, α, s	α, e^-, s	α, K, e^-, s	α,e^-, s	α, s	α, e^-, s	α, β^-	α, s, e^-	β^-	s	β^-	96
Cm[i]	1 m	?	$\sim$ 2 m	5 m	$\sim$ 10 m	$\sim$ 20 m	2.4 h	2.9 h	27 d	32.8 d	162.8 d	28.5 a	18.11 a	8500 a	4730 a	**$1.56 \cdot 10^7$ a**	339 700 a	64.2 m	11 300 a	16.8 m	Cm[i]

	240	241	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	
97	K, sf		K, sf	K, α, sf	K, α, sfq	K, α, e^-, sf	K, e^-	α	β^-, K, e^-	β^-, α, sf	β^-	β^-	β, α	β^-	β^-						97
Bk[j]	5 m		7 m	4.5 h	4.35 h	4.90 d	1.80 d	**1380 a**	23.7 h	320 d	3.217 h	55.6 m	$\sim$ 2 m	$\sim$ 10 m	$\sim$ 2 m						Bk[j]
98	α, sf	K, α	α, K	K, α	K, α	K, α	α, e^-, sf	K, α, e^-	α, e^-, sf	α, sf	α, e^-, sf	α	α, e^-, sf	β^-, α	sf, α	β^-	sf				98
Cf[k]	1.06 m	3.78 m	3.68 m	10.7 m	19.7 m	43.6 m	35.7 h	3.11 h	333.5 d	350.6 a	13.08 a	**898 a**	2.645 a	17.81 d	60.5 d	1.4 h	12.3 m				Cf[k]
99	α, K	α	K, α	α, K	K, sf	K, α	K, α	K, α	K, α, sf	K, α	K, e^-	K, α	α, **K**	α, e^-, sf	α, K, β^-	β^-, α, sf	β^-, sf	sf, β^-	K, α		99
Es	1 s	$\sim$ 8.5 s	$\sim$ 7 s	21 s	37 s	1.1 m	7.7 m	4.55 m	27 m	1.70 h	8.6 h	33 h	**471.7 d**	20.47 d	275.7 d	39.8 d	25.4 m	7.8 d	3 m		Es

	242	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	
100	sf	α	sf	α	α, sf	α, K	α, sf	K, α	α, sf	K, α, e^-	α, sf, e^-	K, α	α, e^-, sf	α, sf	sf, α	**α, e^-, sf**	sf	sf	sf		100
Fm	0.8 ms	0.18 s	3.0 ms	4.2 s	1.1 s	35 s	36 s	2.6 m	30 m	5.30 h	25.39 h	3.0 d	3.24 h	20.1 h	2.63 h	**100.5 d**	0.38 ms	1.5 s	$\sim$ 4 ms		Fm
101				α, sf	α	αsf	K, α	K, α	K, α, sf	K, α	K	K	K	K, α	K, α	K, α	α, **K**	sf	sf	α	101
Md[l]				0.35 s	1 s	1.12 s	7 s	24 s	52 s	4.0 m	2.3 m	$\sim$ 6 m	28 m	27 m	1.3 h	5.52 h	**51.5 d**	95 m	31.8 d	40 m	Md[l]
102							sf	sf	sf	α	α, sf	α	α,sf, K	α, K, e^-	α, sf	α	sf	**α, K**	sf	β^-, α	102
No[m]							$< 2\mu$s	54 µs	0.25 ms	0.8 s	2.3 s	1.7 m	55 s	3.1 m	2.91 s	26 s	1.2 ms	**58 m**	106 ms	?	No[m]
103										K, α	α, K, sf	α	α, K	α	α	α	α	α, sf	α	**sf, K**	103
Lr[n]										?	0.36 s	1.3 s	13 s	21.5 s	25.9 s	0.65 s	3.9 s	6.3 s	3 m	**39 m**	Lr[n]

a Bei Kernisomeren ist $t_{1/2}$ des längstlebigen Teilchens angegeben.
b s/m/h/d = Sekunden/Minuten/Stunden/Tage.
c Weitere Th-Isotope der Massen: 209 (α, 3.8 ms), 210 (α, 9 ms), 211 (α, 37 ms), 212 (α, 30 ms), 213 (α, 0.14 s), 214 (α, 0.10 s), 215 (α, 1.2 s), 216 (α, 28 ms), 217 (α, 252 µs), 218 (α, 0.1 µs), 219 (α, 1.05 µs), 220 (α, 9.7 µs), 221 (α, 1.68 ms).
d Weitere Pa-Isotope der Massen: 213 (α, 5.3 ms), 214 (α, 17 ms), 215 (α, 14 ms), 216 (α, 0.2 s), 217 (α, 4.9 ms), 218 (α, 0.12 ms), 219 (α, 53 ns), 220 (α, 0.78 µs), 221 (α, 5.9 µs).
e Weitere U-Isotope der Masse 217 (α, 16 ms), 218 (α, 1.5 ms), 219 (α, $\sim$ 42 µs), 220 (α, $\sim$ 60 ns), 221 (α, $\sim$ 0.7 µs), 242 (β^-, 16.8 m).
f Weitere Np-Isotope der Masse 242 (β^-, 5.5 m), 243 (β^-, 1.85 m), 244 (β^-, 2.29 m).
g Weitere Pu-Isotope der Masse 228 (α, ?), 229 (α, ?), 230 (α, ?), 231 (K, α, 8.5 min).
h Weiteres Am-Isotop der Masse 231 (α, K, $\sim$ 10 s).
i Weiteres Cm-Isotop der Masse 252 (β^-, < 2 d).
j Weitere Bk-Isotope der Masse 235 (K, α, $\sim$ 20 s), 236 (α, K, $\sim$ 42 s), 237 (K, α, $\sim$ 1 m), 238 (α, sf, 144 s).
k Weitere Cf-Isotope der Masse 237 (sf, 2.1 s), 238 (sf, 21 ms), 239 (K, α, $\sim$ 39 s).
l Weiteres Md-Isotop der Masse 262 (sf, α, 3 m).
m Weitere No-Isotope der Masse 262 (sf, 5 ms), 263 (α, 20 m), 264 (α, 1 m).
n Weitere Lr-Isotope der Masse 262 (K, 3.6 h), 263 (α, 5 h), 264 (α, sf, 10 h), 265 (α, sf, 10 h), 266 (α, sf, 1 h).

Die so erhältlichen Isotope $^{241,243}_{95}Am$ lassen sich ihrerseits durch (n,β)-Prozesse in Curium $^{242}_{96}Cm$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 162.8$ d; verfügbar in 100 g-Mengen) sowie $^{244}_{96}Cm$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 18.11$ a; verfügbar in kg-Mengen) verwandeln, während das für präparative Studien wichtige, langlebige Isotop $^{248}_{96}Cm$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 339700$ a; verfügbar in 10 mg-Mengen) aus $^{252}_{98}Cf$ durch α-Zerfall gewonnen wird:

$$^{241}_{95}Am \xrightarrow[-\gamma]{+n} {}^{242}_{95}Am \xrightarrow[16\,h]{-\beta^-} {}^{242}_{96}Cm;$$

$$^{243}_{95}Am \xrightarrow[-\gamma]{+n} {}^{244}_{95}Am \xrightarrow[10.1\,h]{-\beta^-} {}^{244}_{96}Cm;\ {}^{252}_{98}Cf \xrightarrow[2.638\,a]{-\alpha} {}^{248}_{96}Cm.$$

Durch entsprechende Prozesse kann auch das bisher stabilste Cm-Isotop $^{247}_{98}Cm$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 1.56 \cdot 10^7$ a) sowie das ebenfalls langlebige Isotop $^{245}_{98}Cm$ bzw. das Isotop $^{246}_{98}Cm$ (jeweils α-Strahler; vgl. Tab. 36.2) nahezu rein in mg-Mengen gewonnen werden.

Die Gewinnung der »Transcurium-Elemente« durch (n,β)-Prozesse gestaltet sich in Richtung Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr zunehmend schwieriger wegen der wachsenden Elementinstabilitäten in gleicher Richtung. So führte etwa die anderthalbjährige intensive Neutronenbestrahlung von 400 g $^{242}_{94}Pu$ zur Isolierung von nur 0.4 mg Berkelium $^{249}_{97}Bk$ und 5 mg Californium $^{249-254}_{98}Cf$ (Hauptkomponente $^{252}_{98}Cf$, das als Quelle für $^{248}_{96}Cm$ (s. unten) sowie für Neutronen dient), während zugleich 40 g $^{243}_{95}Am$ und 150 g $^{244}_{96}Cm$ gewonnen wurden[2]. Das Nuklid $^{249}_{97}Bk$ (β^--Strahler; $\tau_{1/2} = 320$ d; verfügbar in mg-Mengen; Vorstufe für $^{252}_{99}Es$) sowie die erwähnten Cf-Isotope (in g-Mengen verfügbar) lassen sich für präparative Zwecke im Kernreaktor durch Neutronenbestrahlung von $^{239}_{94}Pu$ (aus $^{238}_{92}U$) oder aus $^{239}_{94}Pu$-erzeugten Isotopen wie $^{241,243}_{95}Am$ bzw. $^{244,248}_{96}Cm$ synthetisieren, das Nuklid $^{249}_{98}Cf$ (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 350.6$ a; in mg-Mengen verfügbar) zudem durch β^--Zerfall des Nuklids $^{249}_{97}Bk$:

$$^{244}_{96}Cm \xrightarrow[-\gamma]{+4n} {}^{248}_{96}Cm \xrightarrow[-\gamma]{+n} {}^{249}_{96}Cm \xrightarrow[64.2\,m]{-\beta^-} {}^{249}_{97}Bk \xrightarrow[320\,d]{-\beta^-} {}^{249}_{98}Cf$$

Das längstlebige Bk-Isotop $^{247}_{97}Bk$ ist wie das längstlebige Cf-Isotop $^{251}_{98}Cf$ ein α-Strahler (vgl. Tab. 36.2).

Das Einsteinium und das Fermium wurden 1952/1953 von mehreren Arbeitsgruppen in den Trümmern der thermonuklearen Explosion »Mike« (S. 2313) entdeckt, die am 1. 11. 1952 im Pazifik erfolgte. Es entstanden hier als Folge des hohen Neutronenflusses im Explosionszentrum aus $^{238}_{92}U$ durch wiederholte Neutronenaufnahme und β^--Emission die Nuklide $^{253}_{99}Es$ und $^{255}_{100}Fm$. Dieser erste Nachweis erfolgte mit nicht mehr als einigen 100 Atomen, eine Meisterleistung der Experimentiertechnik. Später konnten dann im Kernreaktor wägbare Mengen Es und Fm in Form der Isotope $^{253,254,255}_{99}Es$ (in mg-Mengen verfügbar; Hauptkomponente $^{253}_{99}Es$) und $^{255,256,257}_{100}Fm$ (in µg-Mengen verfügbar; Hauptkomponente $^{257}_{100}Fm$) durch Neutronenbeschuss von $^{238}_{92}U$ auf dem Wege über $^{239}_{94}Pu$ gewonnen werden:

$$^{239}_{94}Pu \xrightarrow[-5\,\beta^-]{+14,\,15,\,16\,n} {}^{253,254,255}_{99}Es; \qquad {}^{239}_{94}Pu \xrightarrow[-6\,\beta^-]{+16,\,17,\,18\,n} {}^{255,256,257}_{100}Fm.$$

$^{255}_{100}Fm$ wird in mg-Mengen zudem aus $^{255}_{99}Es$ durch einen β^--Prozess erzeugt. Die längstlebigen Es- und Fm-Isotope sind $^{252}_{99}Es$ (aus $^{249}_{97}Bk$ durch einen (α,n)-Prozeß; $\tau_{1/2} = 471.7$ d) und $^{257}_{100}Fm$ ($\tau_{1/2} = 100.5$ d; vgl. Tab. 36.2). Eine Synthese der verbleibenden Actinoide Md, No sowie Lr gelingt nicht mehr durch Beschuss schwerer Kerne mit Neutronen, sondern nur noch durch

---

[2] Hauptweg der Bildung von Transplutoniumelementen bei Neutronenbeschuss von ^{239}Pu (in Klammern Ausbeuten gebildeter Nuklide sowie Verluste durch spontane Kernspaltung (sf); Ausbeuten ab Californium sehr klein): $^{239}Pu(\frac{2}{3}$ sf) $\rightarrow$ $^{240}Pu(30\,\%)$ $\rightarrow$ $^{241}Pu(\frac{2}{3}$ sf) $\rightarrow$ ^{243}Pu $\rightarrow$ ^{243}Am $\rightarrow$ ^{244}Am $\rightarrow$ ^{244}Cm $\rightarrow$ $^{245}Cm(\frac{4}{5}$ sf) $\rightarrow$ $^{246}Cm(1.5\,\%)$ $\rightarrow$ $^{247}Cm(\frac{1}{2}$ sf) $\rightarrow$ $^{248}Cm(0.8\,\%)$ $\rightarrow$ ^{249}Cm $\rightarrow$ ^{249}Bk $\rightarrow$ ^{250}Bk $\rightarrow$ ^{250}Cf $\rightarrow$ $^{251}Cf(\frac{1}{2}$ sf) $\rightarrow$ $^{252}Cf(0.3\,\%)$ $\rightarrow$ ^{253}Cf $\rightarrow$ ^{253}Es $\rightarrow$ $\rightarrow$ ^{255}Es $\rightarrow$ ^{255}Fm $\rightarrow$ $\rightarrow$ $\rightarrow$ $\rightarrow$ ^{259}Fm $\rightarrow$ ^{259}Md $\rightarrow$ ^{260}Md $\rightarrow$ ^{260}No $\rightarrow$ $\rightarrow$ $\rightarrow$ $\rightarrow$ $\rightarrow$ ^{265}No $\rightarrow$ ^{265}Lr.

Kernbeschuss mit Ionen (z. B. H-, He-, C-, N-, O-, F- oder Ne-Kernen), deren Kernladungszahl die des Ausgangselements auf die des erstrebten Transurans erhöhen. Hierdurch kann man z. B. Uran nach Belieben in Np, Pu, Cf, Es, Fm, No oder Plutonium nach Belieben in Am, Cm, No unter gleichzeitiger Neutronenabgabe umwandeln:

$$\begin{array}{llll} {}_{92}U + {}_{1}H \longrightarrow {}_{93}Np & {}_{92}U + {}_{7}N \longrightarrow {}_{99}Es & {}_{94}Pu + {}_{1}H \longrightarrow {}_{95}Am \\ \quad + {}_{2}He \longrightarrow {}_{94}Pu & \quad + {}_{8}O \longrightarrow {}_{100}Fm & \quad + {}_{2}He \longrightarrow {}_{96}Cm \\ \quad + {}_{6}C \longrightarrow {}_{98}Cf & \quad + {}_{10}Ne \longrightarrow {}_{102}No & \quad + {}_{8}O \longrightarrow {}_{102}No \end{array}$$

Das Mendelevium $^{256}_{101}$Md (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 1.3$ h) wurde hierdurch bei der Einwirkung energiereicher α-Strahlen (40 MeV) auf eine winzige Menge $^{253}_{99}$Es ($\approx$ 1 Milliarde Atome) entdeckt (vgl.S. 2313). Bei jedem einzelnen dieser Versuche entstand nur 1 Atom (!) Md; insgesamt kamen weniger als 20 Atome zur Untersuchung. Spätere Versuche mit größeren Es-Mengen führten dann zur Erzeugung von Millionen Md-Atomen (auch als $^{255}_{101}$Md), die die schwachen, aus den ersten Versuchen erschlossenen Hinweise bestätigten. In analoger Weise kann Nobelium $^{255}_{102}$No (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 3.1$ min; verfügbar in 1000-Atom-Mengen) durch Beschuss von $^{249}_{98}$Cf mit Kohlenstoffkernen und Lawrencium $^{256}_{103}$Lr (α-Strahler, K-Einfang; $\tau_{1/2} = 28$ s; verfügbar in 10-Atom-Mengen) beim Beschuss von $^{249}_{98}$Cf mit Borkernen erhalten werden (längstlebige, aber schlechter zugängliche Nuklide: $^{258}_{101}$Md, $^{259}_{102}$No, $^{260}_{103}$Lr; vgl. Tab. 36.2):

$$^{253}_{99}\text{Es} \xrightarrow[-\,n]{+\,^{4}_{2}\text{He}} {}^{256}_{101}\text{Md}; \qquad {}^{249}_{98}\text{Cf} \xrightarrow[-\,2\,n,\,-\,\alpha]{+\,^{12}_{6}\text{C}} {}^{255}_{102}\text{No}; \qquad {}^{249}_{98}\text{Cf} \xrightarrow[-\,4\,n]{+\,^{11}_{5}\text{B}} {}^{256}_{103}\text{Lr}.$$

Trennung der Transurane

Bei der Abtrennung der einzelnen Actinoide aus bestrahltem Kernbrennstoff muss man zwei Probleme unterscheiden: 1. Abtrennung der Actinoidgruppe von der Lanthanoidgruppe (die ja bei der Kernbeschießung infolge Kernspaltung ebenfalls auftritt), 2. Trennung der Actinoide voneinander. Das erste Problem lässt sich z. B. durch Extraktion der dreiwertigen Actinoid-Ionen aus einer 8- bis 12-molaren LiCl-Lösung mit Aminharzen bewerkstelligen (»Tramex-Prozess«). Dreiwertige Lanthanoid-Ionen werden unter diesen Bedingungen praktisch nicht extrahiert. Durch 8-molare Salzsäure können die Actinoid-Ionen anschließend wieder eluiert werden. Das zweite Problem der Isolierung einzelner Glieder der so abgetrennten Actinoide kann wie bei den Lanthanoiden durch Fraktionierung (wichtig: Lösungsmittelextraktion, Ionenaustausch; weniger wichtig: fraktionierende Fällung, Kristallisation) oder durch Ausnutzung der verschiedenen Beständigkeit der Oxidationsstufen erfolgen.

Der Lösungsmittelextraktion bedient man sich u. a. zur Gewinnung des im »Brutreaktor« aus $^{238}_{92}$U bzw. $^{232}_{90}$Th gebildeten Plutoniums $^{239}_{94}$Pu bzw. Urans $^{233}_{92}$U (vgl. S. 2283). Auch werden Extraktionsmethoden bei der Wiederaufbereitung und Regenerierung bestrahlter Uranbrennelemente, d. h. zur Abtrennung von $^{239}_{94}$Pu und der Spaltprodukte von »unverbranntem« Uran genutzt. Zur Gewinnung und Abtrennung von $^{239}_{94}$Pu nach dem Purex-Prozess (Plutonium-Uran-Recovery-Extraktion) löst man die Brennelemente – nach etwa 100-tägiger Verweilzeit in mit Wasser gefüllten »Abklingbecken« (Zerfall der kurzlebigen, hochradioaktiven Spezies wie $^{131}_{53}$I) – in 7 molarer HNO_3. Bei der nachfolgend durchgeführten Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) in Kerosin (10–30 %-ige Lösung) gehen bevorzugt U^{VI} und Pu^{IV} in Form von $[UO_2(NO_3)_2(TBP)_2]$ und $[Pu(NO_3)_4(TBP)_2]$ in die organische Phase. Plutonium wird dann nach Reduktion zur dreiwertigen Oxidationsstufe zurückextrahiert, während das schwerer reduzierbare Uran anschließend durch Zugabe von Wasser zurückextrahiert wird. In analoger Weise erfolgt zur Gewinnung von $^{233}_{92}$U nach dem Thorex-Prozess (Thorium-Extraktion) zunächst eine Extraktion von Th^{IV} und U^{VI} aus der Salpetersäure-Lösung mit Tributylphosphat in Kerosin (40 %-ige Lösung). Anschließend wird durch Zugabe von verdünnter Salpetersäure zuerst Thorium, dann Uran zurückextrahiert.

Das Ionenaustauschverfahren (vgl. S. 2293), das sich für kleinere und kleinste Mengen eignet und für die Trennung der Transamericium-Elemente unentbehrlich ist, beruht darauf, dass beim Aufgießen einer wässerigen Actinoidsalzlösung auf eine Austauschersäule die Actinoid-Ionen An^{3+} von dem Kationenaustauscherharz MR der Säule um so leichter festgehalten werden, je kleiner die Ordnungszahl des Actinoids ist (leichte Actinoide oben, schwere unten), während sie umgekehrt aus dieser Säule bei Behandlung mit der Lösung eines Komplexbildners MA (z. B. gepufferte Citrat- oder Lactat-Lösung) um so leichter infolge Bildung löslicher Komplexe gemäß $AnR_3(fest) + 4\,MA(gelöst) \longrightarrow M[AnA_4] + 3\,MR(fest)$ eluiert werden, je größer die Ordnungszahl des Actinoids ist (schwere Actinoide zuerst, leichte zuletzt; vgl. Abb. 35.3). G. T. Seaborg, der Entdecker zahlreicher Transurane, setzte das Verfahren selbst dann erfolgreich ein, wenn nur einige Atome des zu charakterisierenden Elements in Lösung waren. Andererseits lassen sich größere Mengen der Elemente nicht durch Ionenaustausch trennen, da das Austauscherharz (z. B. »Dowex-50« = sulfonsäurehaltiges Styrol/Divinylbenzol-Mischpolymerisat) durch die intensive radioaktive Strahlung zersetzt wird.

Bei der Trennung durch Wertigkeitsänderung bedient man sich z. B. der Tatsache, dass die Beständigkeit der An(VI)-Ionen in der Reihenfolge $UO_2^{2+} > NpO_2^{2+} > PuO_2^{2+} > AmO_2^{2+}$ ab-, die der An^{3+}-Ionen dagegen in gleicher Richtung zunimmt: $U^{3+} < Np^{3+} < Pu^{3+} < Am^{3+}$, sodass es durch Wahl geeigneter Oxidations- und Reduktionsmittel möglich ist, die Actinoide in einer Lösung in verschiedene Oxidationsstufen überzuführen, welche verschieden reagieren und so voneinander getrennt werden können. Beispielsweise kann man Pu als PuO_2^{2+} und Am als Am^{3+} erhalten, wobei PuO_2^{2+} durch Lösungsmittelextraktion, Am^{3+} durch Fällung als Fluorid abtrennbar ist, da ganz allgemein AnO_2^{2+}-Verbindungen zum Unterschied von An^{3+}-Verbindungen durch geeignete organische Lösungsmittel leicht extrahierbar und An^{3+}-Verbindungen zum Unterschied von AnO_2^{2+}-Verbindungen mit Fluoriden fällbar sind (vgl. hierzu Purex- und Thorex-Prozess, oben).

Gewinnung der elementaren Transurane

Die elementaren Transurane lassen sich durch Reduktion der Halogenide (insbesondere Fluoride) und Oxide mit Alkali- und Erdalkalimetallen bei höheren Temperaturen gewinnen (z. B. NpF_3/Ba bei 1200 °C; PuF_4/Li, Ca, Ba bei 1200 °C; CmF_3/Ba bei 1275 °C; BkF_3/Li bei 1025 °C; Cf_2O_3/La, Th; EsF_3/Li). Wägbare Mengen von elementarem Md, No und Lr wurden bisher noch nicht isoliert.

3 Physikalische Eigenschaften

Die in wägbaren Mengen zugänglichen freien Actinoide Th bis Es stellen wie die Lanthanoide silberglänzende Metalle dar. Sie kristallisieren – mit Ausnahme von Cf – in mehreren Modifikationen (z. B. 6 allotrope Pu-Modifikationen), wobei die Metallatome in den unter Normalbedingungen stabilen Modifikationen bevorzugt dichtest gepackt sind. Einige physikalische Eigenschaften der Actinoide wie Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Atom- und Ionenradien, Redoxpotentiale fasst Tafel V zusammen. Sie zeigen wie entsprechende Eigenschaften der Lanthanoide teils aperiodischen, teils periodischen Verlauf.

Unter den physikalischen Eigenschaften mit aperiodischem Verlauf ist insbesondere die Actinoid-Kontraktion, d. h. die Abnahme des An^{n+}-Ionenradius mit wachsender Kernladungszahl der Actinoide zu nennen (vgl. Abb. 35.4 sowie Tafel V). Sie geht wie bei den dreiwertigen Lanthanoiden (vgl. Lanthanoid-Kontraktion) auf die in Richtung $Ac^{n+} \rightarrow Lr^{n+}$ wachsende Kernladung zurück, die hinsichtlich der f-Elektronen nur unvollständig durch die restlichen Elektronen abgeschirmt wird, sodass die f-Elektronen in gleicher Richtung stärker durch die Atomkerne angezogen werden. Allerdings wirkt sich die zusätzliche energetische Stabilisierung der

5f-Elektronen beim Übergang von den ungeladenen zu den geladenen Actinoiden weniger drastisch aus als die der 4f-Elektronen beim Übergang von den ungeladenen zu den geladenen Lanthanoiden (vgl. S. 2295). Demgemäß sind die f-Elektronen in Actinoid-Ionen weniger stark im Elektronenrumpf eingebettet und weniger wirkungsvoll gegen ihre chemische Umgebung abgeschirmt als die f-Elektronen der Lanthanoid-Ionen (s. unten und relativistische Effekte, S. 372). Auch kommt die mit steigender positiver Atomladung in Richtung ns < (n – 1)d < (n – 2)f-Elektronen wachsende energetische Stabilisierung der äußeren Atomelektronen bei den Actinoiden (zumindest den leichteren) weniger zum Tragen als bei den Lanthanoiden (S. 2295).

Da die schweren Actinoide ab Fermium (»Transeinsteinium-Elemente«) nur in geringsten (Fm) bzw. unwägbaren Mengen (Md, No, Lr) zugänglich sind, sodass über die makroskopischen Eigenschaften dieser Elemente bisher nichts bekannt ist, lassen sich zum Teil noch keine sicheren Aussagen darüber machen, inwieweit Dichten, Schmelzpunkte, Siedepunkte, Metallatomradien und andere physikalische Eigenschaften der freien Actinoide einen periodischen Verlauf zeigen. Die Dichten der Elemente durchlaufen gemäß Abb. 35.6 mit steigender Kernladung ein Maximum bei Neptunium, korrespondierend mit einem Minimum der Metallatomradien und einem Maximum der Siedepunkte (vgl. Tafel V). Im weiteren Dichteverlauf folgt ein Minimum im Bereich Am, Cm, Bk. Der Grund für den Anstieg der Dichten und die Verkleinerung der Metallatomradien in Richtung Ac → Np ← Cm beruht wohl auf der wachsenden Anzahl von Elektronen, die von den Actinoiden in gleicher Richtung zur metallischen Bindung beigesteuert werden. Hiermit übereinstimmend erhöht sich der Wert der stabilsten Oxidationsstufe in der Elementreihe Ac bis Cm, wie weiter unten auseinandergesetzt wird, zunächst von drei (Ac) bis auf sechs (U), um dann wieder auf drei (Cm) abzusinken (im Falle der homologen Elemente La bis Gd findet sich – entsprechend der geringeren Neigung zur Ausbildung höherer Oxidationsstufen – nur ein kleines Dichtemaximum bei Ce; vgl. Abb. 35.6). Dass die Dichte beim Übergang von Cm zu Am nur wenig, beim Übergang von Am zu Pu besonders stark ansteigt, hängt möglicherweise mit der vergleichsweise geringen Tendenz von Am (Entsprechendes gilt für No) zur Abgabe von Elektronen zusammen (Erreichung einer halb- bzw. vollbesetzten 5f-Schale bei Bildung zweiwertiger Ionen Am^{2+}, No^{2+}; vgl. Eu^{2+}, Yb^{2+}). Einen periodischen Verlauf zeigen unter den Eigenschaften der Actinoid-Ionen auch das magnetische und optische Verhalten dieser Ionen, worauf nachfolgend eingegangen sei:

Magnetisches Verhalten. Der energetische Abstand des auf den Grundterm der dreiwertigen Actinoide folgenden Terms ist kleiner als der entsprechende energetische Abstand im Falle der homologen dreiwertigen Lanthanoide. Die betreffenden Energieniveaus liegen – zumindest bei den leichten An^{3+}-Ionen – so nahe beieinander, dass der erste angeregte Zustand thermisch erreichbar und bei Raumtemperatur teilweise besetzt wird. Dies führt zu einer Erschwernis der Vorhersage der magnetischen Momente für die Actinoid-Ionen. Die unter Normalbedingungen aufgefundenen magnetischen Momente der An^{3+}-Ionen sind in Abb 35.9 wiedergegeben. Ihre Größe und ihr Verlauf entspricht in etwa der Größe und dem Verlauf der experimentell bestimmten magnetischen Momente der Ln^{3+}-Ionen.

Optisches Verhalten. Die Actinoid-Ionen (vgl. Tab. 36.3) sind ähnlich wie die Lanthanoid-Ionen (Tab. 35.4) farblos oder fast farblos, falls sie eine nicht- oder halb-besetzte f-Außenschale besitzen (Ac^{3+}, Th^{4+}, PaO_2^{+}, UO_2^{2+}, Cm^{3+}, Bk^{4+}; No^{2+}, Lr^{3+} sind wohl farblos; die grüne Farbe von $Np^{VII}O_6^{5-}$ bzw. $Np^{VII}O_2^{3+}$ geht wohl ähnlich wie die violette Farbe von $Mn^{VII}O_4^{-}$ auf eine CT-Absorption zurück, vgl. S. 192). In den übrigen Fällen weisen die Actinoid-Ionen kräftige Farben auf.

Die durch Lichtabsorption hervorgerufenen Farben der An^{3+}-Ionen beruhen auf f→f-, f→d- und CT-Übergängen (vgl. S. 192). Die auf f→f-Übergänge zurückgehenden Absorptionen liegen im sichtbaren und ultravioletten Bereich und bedingen die Farben der Lösungen einfacher Actinoidsalze (vgl. Tab. 36.2). Zur Deutung der f→f-Übergänge der Actinoid-Ionen geht man wie im Falle der Deutung der f→f-Übergänge der Lanthanoid-Ionen (S. 2299) von dem durch Spin-

Tab. 36.3 Farben von Actinoid-Ionen in wässriger Lösung.

Ac^{3+}	(Th^{3+})	(Pa^{3+})	U^{3+}	Np^{3+}	Pu^{3+}	Am^{3+}	Cm^{3+}	Bk^{3+}	Cf^{3+}	Es^{3+}
farblos	tiefblau	blauschwarz	purpurrot	purpurviolett	tiefblau	gelbrosa	farblos	gelbgrün	grün	blassrosa
–	Th^{4+}	Pa^{4+}	U^{4+}	Np^{4+}	Pu^{4+}	Am^{4+}	Cm^{4+}	Bk^{4+}	Cf^{4+}	–
	farblos	blassgelb	smaragdgrün	gelbgrün	orangebraun	gelbrot	blassgelb	beige	grün	
–	–	$Pa^{V}O_2^{+}$	$U^{V}O_2^{+}$	$Np^{V}O_2^{+}$	$Pu^{V}O_2^{+}$	$Am^{V}O_2^{+}$	–	–	–	–
		farblos	blasslila	grün	rotviolett	gelb				
–	–	–	$U^{VI}O_2^{2+}$	$Np^{VI}O_2^{2+}$	$Pu^{VI}O_2^{2+}$	$Am^{VI}O_2^{2+}$	–	–	–	–
			gelb	rosarot	rosagelb	zitronengelb				
–	–	–	–	$Np^{VII}O_2^{3+}$	$Pu^{VII}O_2^{3+}$	$(Am^{VII}O_6^{5-})$	–	–	–	–
				tiefgrün	blaugrün	dunkelgrün				

und Bahnkopplung hervorgerufenen Mehrelektronenzuständen (Termen) aus. Da jedoch die 5f-Elektronen stärker exponiert sind als die 4f-Elektronen (vgl. das weiter oben Besprochene) beobachtet man im Falle der An-Ionen anders als im Falle der Ln-Ionen einen deutlichen Ligandenfeldeinfluss der zu einer energetischen Aufspaltung der betreffenden Terme in Unterterme führt (vgl. hierzu Deutung der d→d-Übergänge, S. 1609). Als Folge des erhöhten Ligandeneinflusses, der zu Ligandenfeldaufspaltungen in der Größenordnung der Spin-Bahnkopplungen von 5f-Elektronen führt (ca. 2000–4000 cm^{-1}), sind die Absorptionsspektren der An-Ionen komplizierter und weniger charakteristisch als die der Ln-Ionen. Auch bedingt der Ligandeneinfluss eine Lockerung der f→f-Übergangsverbote und eine Verstärkung der Kopplungen von f→f-Übergängen mit Anregungen von Ligandenschwingungen. Die f→f-Absorptionen der An-Ionen sind demgemäß ca. 10 mal intensiver und 2 mal breiter als die f→f-Absorptionen der Ln-Ionen.

Zur Auslösung der f→d-Übergänge benötigt man im Falle der An-Ionen langwelligeres Licht als im Falle der Ln-Ionen, da der energetische Abstand zwischen 5f- und 6d-Orbitalen aus den oben diskutierten Gründen kleiner ist als der zwischen 4f- und 5d-Orbitalen. Die »erlaubten« und deshalb sehr intensiven f→d-Absorptionen liegen aber selbst im Falle der dreiwertigen Actinoide meist im ultravioletten Bereich und beeinflussen demgemäß die Farbe der An-Ionen in der Regel nicht.

Die erlaubten und damit ebenfalls intensiven Charge-Transfer-(CT-)Übergänge (vgl. S. 192) sind insbesondere für die Farben von Actinoidkomplexen verantwortlich, die Actinoide in hoher Oxidationsstufe und Liganden leichter Oxidierbarkeit enthalten. Da Lanthanoide in ihren Verbindungen maximal vierwertig vorliegen, spielen derartige CT-Absorptionen für die 4f-Elemente keine Rolle.

4 Chemische Eigenschaften

Die freien Actinoide schließen sich in ihrem unedlen Charakter den noch elektropositiveren benachbarten Erdalkali- und Alkalimetallen an und besitzen hohe chemische Aktivität (für $E°$-Werte vgl. Anh. VI). Sie laufen an der Luft an und entzünden sich in feinverteiltem Zustand spontan. Beim Erhitzen reagieren sie mit den meisten Nichtmetallen. Von Wasser und Alkalien werden die Actinoide nicht angegriffen. Siedendes Wasser führt zur Bildung einer Oxidschicht auf den Metalloberflächen. In Säuren wie Salzsäure lösen sich die Actinoide mehr oder weniger vollständig unter H_2-Entwicklung und Bildung von An-Ionen in ihrer beständigsten Oxidationsstufe (vgl. Tab. 36.4; unlösliche Rückstände im Falle von Th, Pa, U). Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure führt zur Passivierung von Th, U, Pu. Letztere unterbleibt in Anwesenheit von Fluorid, sodass die betreffenden Elemente mit Vorteil in F^--haltiger Salpetersäure aufgelöst werden.

Gemäß Tab. 36.4, welche beobachtete Wertigkeiten der Actinoide zusammenfassend wiedergibt, vermögen die 5f-Elemente 2-, 3-, 4-, 5-, 6- und 7-wertig aufzutreten. Die höchsten Wertig-

Tab. 36.4 Beobachtete Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Actinoide in Verbindungen.[a]

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	(2)	(2)	(2)	(2)	(2)	*2*	(2)	(2)	*2*	*2*	2	2	[2]	
[3]	(3)	(3)	3	3	3	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	[3]	3	[3]
	[4]	4	4	4	[4]	4	4	4	*4*					
		[5]	5	[5]	5	5	*5?*							
			[6]	6	6	6	*6?*							
				7	*7*	*7*								

a Die beständigsten Oxidationsstufen sind umrandet; eingeklammerte Zweiwertigkeiten treten nur bei verdünnten festen Lösungen von Halogeniden AnX_2 in Erdalkalimetallhalogeniden MX_2, kursiv gedruckte Wertigkeiten nicht in wässriger Lösung, sondern nur im Feststoff auf. Die Iodide ThI_2, ThI_3 und PaI_3 entsprechen der Formulierung $An^{4+}(X^-)_2(e^-)_2$ bzw. $An^{4+}(X^-)_3(e^-)$ mit vierwertigem Actinoid.

keiten 5, 6 und 7 sind dabei auf die Anfangsglieder Pa bis Am beschränkt (Cm^{V} und Cm^{VI} sind noch unsicher).

Wie ein Vergleich möglicher Oxidationsstufen der Actinoide mit denen homologer Lanthanoide lehrt, unterscheidet sich das Redoxverhalten der leichteren 5f-Elemente (bis Cm) deutlich von dem der leichteren 4f-Elemente. Tatsächlich zeigen die Actinoide Th, Pa, U hinsichtlich ihres Redoxverhaltens gewisse Ähnlichkeiten mit den Nebengruppenelementen Hf, Ta und W, weshalb die betreffenden Actinoide früher der IV., V. und VI. Nebengruppe zugeordnet wurden (vgl. S. 2331). Dass sie dennoch Glieder der Actinoidgruppe sind, geht allerdings nicht nur aus dem spektroskopisch ermittelten Bau ihrer Elektronenhüllen, sondern auch aus dem Gang einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften hervor (s. unten). Die redoxchemischen Ähnlichkeiten der Actinoide mit Nebengruppenelementen verschwinden bei den Transuranen in Richtung Np, Pu, Am zusehends. Deutliche Ähnlichkeiten des Redoxverhaltens mit dem der Lanthanoide weisen allerdings erst die schweren Actinoide ab Cm auf.

Im Zusammenhang mit den chemischen Eigenschaften der Actinoide (besonders eingehend untersucht: Th, U, Pu) sei nachfolgend das Redox-, Säure-Base-, Löslichkeits- und Hydrolyse-Verhalten der Actinoid-Ionen, geordnet nach ihren Oxidationsstufen, sowie ihre Darstellung eingehender besprochen (bezüglich der zum Eigenschaftsstudium angewandten experimentellen Methoden vgl. S. 2332). Eine Übersicht über die Stereochemie der An-Ionen unterschiedlicher Wertigkeiten gibt die Tab. 36.5 zusammen mit der Stereochemie entsprechender Ln-Ionen wieder.

Einwertigkeit. Einwertige Verbindungen von Mendelevium (vollbesetzte f-Schale) konnten bisher nicht gewonnen werden.

Zweiwertigkeit. Die zweiwertige Stufe ist für Actinoidverbindungen im Falle von Am sowie Cf bis No (insgesamt 6 Elemente) nachgewiesen. Ihre Darstellung ist durch Oxidation der betreffenden Actinoide mit milden Oxidationsmitteln (z. B. $Am + HgX_2 \longrightarrow AmX_2 + Hg$ bei 400–500 °C; X = Cl, Br, I) oder durch Reduktion der dreiwertigen Stufe möglich (z. B. Md^{3+}, $No^{3+} + e^- \longrightarrow Md^{2+}$, No^{2+}; Reduktionsmittel: Zn, Cr^{2+}, Eu^{2+}, V^{2+} in wässriger Lösung).

Redoxverhalten. Charakteristisch ist die Zweiwertigkeit insbesondere für das mit Europium elementhomologe Americium und das mit Ytterbium elementhomologe Nobelium, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine halb- bzw. vollbesetzte f-Schale aufweisen. Während jedoch zweiwertiges Americium Am^{2+} redoxinstabiler ist als Eu^{2+} und – anders als Eu^{2+} – mit Wasser unter H_2-Entwicklung reagiert ($E^\circ = -2.3\,V$ für Am^{2+}/Am^{3+}; $-0.35\,V$ für Eu^{2+}/Eu^{3+}), zeigt zweiwertiges Nobelium No^{2+} umgekehrt eine höhere Redoxstabilität als Yb^{2+} und verhält sich – anders als Yb^{2+} – wasserstabil ($E^\circ = +1.45\,V$ für No^{2+}/No^{3+}; $-1.05\,V$ für Yb^{2+}/Yb^{3+}). Die zweiwertigen Stufen der vor Am und No stehenden Actinoide werden mit wachsendem Abstand des

Tab. 36.5 Stereochemie der Lanthanoide und Actinoide (Ox = Oxidationsstufe; KZ = Koordinationszahl; vgl. hierzu Tab. 10.3 und Tab. 20.5).

Ox	KZ	Koordinationsgeometrie	Beispiele
+II	6	oktaedrisch	YbI_2, LnO, AnO, LnY (Ln = Sm, Eu, Yb; Y = S, Se, Te)
	8	kubisch	LnF_2 (Sm, Eu, Yb)
+III	3	pyramidal	$[M\{N(SiMe_3)_2\}_3]$ (Nd, Eu, Yb, U)
	4	tetraedrisch	$[Ln\{N(SiMe_3)_2\}_3(OPPh_3)]$ (La, Eu, Lu), $LuMes_4^-$
	5	trigonal-bipyramidal	AcF_3, $[Ln(CH_2SiMe_3)_3(THF)_2]$ (Er, Tm)
	6	oktaedrisch	MX_6^{3-} (Ln, U bis Bk; X = Cl, Br), $LnCl_3$ (Dy bis Lu)
		trigonal-prismatisch	$[Pr\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_3]$
	7	überkappt-trig.-prism.	$[Y(acac)_3 \cdot H_2O]$, $[Dy(O{=}C\,t\mathrm{Bu}{=}CH{=}C\,t\mathrm{Bu}{=}O)_3(H_2O)]$
		überkappt-oktaedrisch	$[Ho(O{=}CPh{=}CH{=}CPh{=}O)_3(H_2O)]$
	8	antikubisch	$[Eu(acac)_3(phen)]$
		dodekaedrisch	$[Eu(S_2CNEt_2)_4]^-$
		2-fach-überkappt-trig.-prismatisch	LnF_3 (Sm bis Lu), $TbCl_3$, CfF_3, $AnBr_3$ (Pu bis Bk)
	9	3-fach-überkappt-trig.-prismatisch	$[Ln(H_2O)_9]^{3+}$, MCl_3 (La bis Gd, U bis Es), UF_5^-
		überkappt-antikubisch	$[Pr(terpy)Cl_3(H_2O)_5] \cdot 3\,H_2O$
	10	2-fach-überkappt-dodekaedrisch	$[Ln(NO_3)_5]^{2-}$ (Ce, Eu, Ho, Er)
	12	ikosaedrisch	$[Ce(NO_3)_6]^{3-}$
+IV	4	verzerrt-tetraedrisch	$[U(NPh_2)_4]$
	5	trigonal-bipyramidal	$[U_2(NEt_2)_8]$, $[UH\{N(SiMe_3)_2\}_3]$
	6	oktaedrisch	$CeCl_6^{2-}$, AnX_6^{2-} (U, Np, Pu; X = Cl, Br), $[UCl_4(OPR_3)_2]$
	7	pentagonal-bipyramidal	UBr_4, UF_7^{3-}, $NpBr_4$
	8	kubisch	$[An(NCS)_8]^{4-}$ (Th bis Pu), LnO_2, AnO_2
		antikubisch	$[M(acac)_4]$ (Ce, Th bis Pu), MF_4 (Ce, Pr, Tb, Th bis Np), ThI_4, $[U(NCS)_8]^{4-}$
		dodekaedrisch	$[Th(ox)_4]^{4-}$, $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (Th, U, Np, Pu)
	9	3-fach-überkappt-trig.-prismatisch	ThF_7^{3-}
		überkappt-antikubisch	$[Th(Tropolon)_4(H_2O)]$
	10	2-fach-überkappt-antikubisch	$[Th(NO_3)_4(OPPh_3)_2]$
	11	komplex	$[Th(NO_3)_4(H_2O)_3] \cdot 2\,H_2O$
	12	ikosaedrisch	$[M(NO_3)_6]^{2-}$ (Ce, Th, U, Np, Pu), $[An(BH_4)_4]$ (Np, Pu)
	14	2-fach-überk.-hexag.-antiprismatisch	$[An(BH_4)_4]$ (Th, Pa, U)
+V	6	oktaedrisch	AnF_6^- (U, Np, Pu), UF_5, UCl_5, $PaBr_5$
	7	pentagonal-bipyramidal	AnF_5 (Pa, U, Np), $PaCl_5$
	8	kubisch	AnF_8^{3-} (Pa, U, Np)
	9	3-fach-überkappt-trig.-prismatisch	PaF_7^{2-}, PuF_7^{2-}
+VI	6	oktaedrisch	AnF_6 (U, Np, Pu), UCl_6, $UO_2X_4^{2-}$ (X = Cl, Br)
	7	pentagonal-bipyramidal	$[UO_2(S_2CNEt_2)_2(ONMe_3)]$, $[UO_2(NCS)_5]^{3-}$, $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$
	8	hexagonal-bipyramidal	$[UO_2(NO_3)_2(H_2O_2)]$, $[UO_2(NO_3)_3]^-$, $[UO_2(O_2)_3]^{4-}$
+VII	6	oktaedrisch	AnO_6^{5-} (Np, Pu)

Elements zunehmend instabiler hinsichtlich ihres Übergangs in die dreiwertige Stufe. Dies hat wegen der vergleichsweise niedrigen Stabilität von Am^{2+} und hohen Stabilität von No^{2+} (stabilste Oxidationsstufe) zur Folge, dass das vor Am stehende Pu in Verbindungen nicht mehr zweiwertig auftritt, während die vor No stehenden Elemente Mendelevium und Fermium sogar wasserstabile zweiwertige Stufen bilden (Md^{2+} ist sogar noch stabiler als Eu^{2+}), und selbst von den Elementen Einsteinium und Californium noch zweiwertige Verbindungen existieren (Es^{2+} und Cf^{2+} zersetzen Wasser unter H_2-Entwicklung).

Säure-Base-Verhalten. In ihren Säure-Base-Reaktionen ähneln die wasserstabilen Actinoid-Ionen No^{2+} und Md^{2+} den Erdalkali-Ionen Ca^{2+} oder Sr^{2+}. Dementsprechend neigen Salze AnX_2 nicht zur Hydrolyse; auch wirken die Hydrate $An(H_2O)_n^{2+}$ nicht sauer.

Dreiwertigkeit. Die dreiwertige Stufe ist für die Actinoide U bis Lr (insgesamt 12 Elemente) nachgewiesen. Ihre Darstellung erfolgt im Falle von U^{3+}, Np^{3+} und Pu^{3+} durch Reduktion höherer Wertigkeiten (z. B. U^{IV}, Np^{V}, Pu^{IV}) auf elektrischem sowie chemischem Wege (z. B. Zink oder H_2/Pt), in den übrigen Fällen durch Oxidation der Actinoide (z. B. Lösen in Säure).

Redoxverhalten. Die dreiwertige Stufe der Actinoide ist hinsichtlich einer Überführung in die nullwertige Stufe sehr stabil. Nach Lage der in folgender Zusammenstellung wiedergegebenen Redoxpotentiale für die Prozesse $An \rightleftharpoons An^{3+} + 3\,e^-$ können die An^{3+}-Ionen nicht durch Zink, wohl aber durch Alkalimetalle zu den Elementen reduziert werden (experimentelle Werte in 1M-$HClO_4$: −1.7 bis −2.1 V; eingeklammerte Werte berechnet; E° für $Th/Th^{4+} = -1.83$ V; für $Pa/Pa^{5+} = -1.19$ V, s. Tab. 36.6).

Hinsichtlich der Überführung der An^{3+}-Ionen in eine höherwertige Stufe nimmt die Stabilität der Ionen in der Reihe Thorium bis Lawrencium zu. So sind dreiwertiges Thorium Th^{3+} und Protactinium Pa^{3+} in Wasser wegen ihrer hohen Reduktionskraft nicht existenzfähig, und selbst Verbindungen wie ThI_3 oder PaI_3, die nach ihrer Summenformel dreiwertige Actinoide enthalten sollten, müssen entsprechend ihrer metallischen Leitfähigkeit im Sinne von $An^{4+}(I^-)_3e^-$ mit vierwertigem Actinoid formuliert werden. Dreiwertiges Uran U^{3+} ist bereits in Wasser erhältlich. Die wässrigen Lösungen zersetzen sich aber auch in Abwesenheit von Sauerstoff langsam unter H_2-Entwicklung ($E^\circ = -0.52$ für U^{3+}/U^{4+}). Die dreiwertige Stufe lässt sich durch Fällung von U(III)-Doppelsulfaten oder -chloriden, die sich ihrerseits zur Darstellung anderer U(III)-Komplexe in nichtwässrigen Medien eignen, stabilisieren. Wässrige Lösungen des dreiwertigen Neptuniums Np^{3+} sind anders als Lösungen von U^{3+} in Wasser bereits beständig, werden aber durch Luft leicht in Lösungen von Np^{4+} verwandelt. Verbindungen des dreiwertigen Plutoniums Pu^{3+} sind sowohl gegen Wasser als auch gegen Luft beständig, lassen sich jedoch in wässriger Lösung schon durch milde Oxidationsmittel leicht zu Pu^{4+} oxidieren (Oxidation erfolgt auch durch die Wirkung der α-Strahlung von $^{239}_{94}Pu$). Für die Elemente Americium bis Mendelevium sowie Lawrencium ist schließlich die Dreiwertigkeit der bevorzugte Zustand. Bezüglich der Überführbarkeit der An^{3+}-Ionen in den zweiwertigen Zustand s. oben. Eine ausgeprägte Neigung hierfür hat nur das dreiwertige Nobelium No^{3+} (vgl. Potential-Zusammenstellung).

Säure-Base-Verhalten. In ihren Fällungsreaktionen ähneln die Actinoid-Ionen An^{3+} den entsprechenden Lanthanoid-Ionen Ln^{3+}. So sind die Fluoride, Hydroxide und Oxalate in Wasser unlöslich, die Chloride, Bromide, Iodide, Nitrate, Sulfate, Perchlorate löslich. Die Basizität der dreiwertigen Actinoid-oxide An_2O_3 und -hydroxide $An(OH)_3$ sinkt als Folge der Actinoid-Kontraktion (S. 2301) ähnlich wie die der dreiwertigen Lanthanoid-oxide und -hydroxide

Tab. 36.6

[Volt]	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
I/III	−1.66	−1.79	−2.00	−2.07	−2.06	−1.96	−1.91	−1.98	−2.07	−1.74	−1.26	−2.1
II/III	(−4.7)	(−4.7)	(−3.5)	−2.3	(−3.7)	(−2.8)	(−1.6)	(−1.6)	(−1.2)	−0.15	+ 1.45	–

(S. 2295) mit steigender Atommasse des Ions An^{3+} In gleicher Richtung nimmt naturgemäß die Neigung von Salzen AnX_3 zur Hydrolyse zu. Die in saurer Lösung vorliegenden Ionen $[An(H_2O)_n]^{3+}$ ($n = 8$–9) stellen nur schwache Kationsäuren dar, deren Acidität mit wachsender Ordnungszahl ansteigt (pK_S ca. 7–5):

$$[An(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [An(OH)(H_2O)_{n-1}]^{2+} + H_3O^+ \quad \text{bzw.} \quad An^{3+} + H_2O \rightleftharpoons AnOH^{2+} + H^+. \quad (36.1)$$

Sie sind allerdings saurer als die hydratisierten zweiwertigen Actinoid-Ionen. Bei Zugabe von Alkali (Neutralisation der sauren An^{3+}-Lösungen) bilden sich unlösliche Niederschläge $An(OH)_3$ bzw. $An_2O_3 \cdot x\,H_2O$.

Stereochemie (vgl. Tab. 36.5). Ähnlich wie die Ln^{3+}-Ionen bevorzugen die An^{3+}-Ionen hohe Koordinationszahlen im Bereich 6–9 (z. B. $AnCl_6^{3-}$ mit oktaedrisch-koordiniertem Np^{3+}, Am^{3+}, Bk^{3+}; $AnBr_3$ mit zweifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem Pu^{3+}, Am^{3+}, Cm^{3+}, Bk^{3+}; $AnCl_3$ mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem U^{3+} bis Es^{3+}).

Vierwertigkeit. Die vierwertige Stufe konnte für die Actinoide Th bis Cf (insgesamt 9 Elemente) verwirklicht werden. Die Ionen M^{4+} treten damit bei den Actinoiden häufiger auf als bei den homologen Lanthanoiden, bei denen nur Ce^{4+}, Pr^{4+}, Nd^{4+}, Tb^{4+}, Dy^{4+} in Verbindungen (Ce^{4+} auch in wässriger Lösung) bekannt sind. Ihre Darstellung in wässriger Lösung erfolgt teils durch Oxidation niedriger Wertigkeiten (Th + HNO_3/F^-, $U^{3+}/Np^{3+} + O_2$; $Pu^{3+}/Bk^{3+} + BrO_3^-$, $Cr_2O_7^{2-}$, Ce^{4+}; Am^{3+}/Cm^{3+} + Strom (s. unten)), teils durch Reduktion höherer Wertigkeiten (Pa^V/U^{VI} + Strom, Zn, Cr^{2+}, Ti^{3+}; $Np^V/Pu^{VI} + Fe^{2+}$, I^-, SO_2).

Redoxverhalten. Charakteristisch ist die Vierwertigkeit insbesondere für das mit Cer elementhomologe Thorium und das mit Terbium elementhomologe Berkelium, da die Elemente in diesem Valenzzustand eine nicht- bzw. halbbesetzte f-Schale aufweisen. Vierwertiges Thorium Th^{4+} ist unter den Ionen An^{4+} besonders stabil. Thorium bildet sowohl in wässriger Lösung wie in anorganischen Verbindungen überhaupt keine anderen Wertigkeitsstufen (auch Substanzen wie ThI_2, ThS, ThI_3, Th_2S_3 enthalten vierwertiges Thorium; man kennt jedoch ThR_3 mit $R = C_5H_5$). In seiner ausschließlichen Vierwertigkeit unterscheidet sich Thorium vom elementhomologen Cer, das sowohl vier-, als auch dreiwertig auftritt (S. 2301).

Vierwertiges Berkelium Bk^{4+} (wasserstabil) lässt sich anders als Th^{4+} in den dreiwertigen Zustand überführen. Es ist bezüglich der Oxidationsstufe +III sogar instabiler als U^{4+}, Np^{4+} und Pu^{4+}, wie aus folgender Potential-Zusammenstellung hervorgeht, die Potentiale von Ionen-Umladungen III/IV und IV/V der Elemente Pa bis Es umfasst (1M-$HClO_4$-Lösung; eingeklammerte Werte berechnet, s. Tab. 36.7).

Den wiedergegebenen Potentialen ist zu entnehmen, dass (i) die Oxidationskraft (Reduzierbarkeit) der An^{4+}-Ionen in der Richtung U → Np → Pu → Am → Cm und ihre Reduktionskraft (Oxidierbarkeit) in umgekehrter Richtung zunimmt, (ii) die Oxidationskraft von Bk^{4+} beim Übergang Cm → Bk entgegen Regel (i) nicht zu-, sondern abnimmt, entsprechend der erwarteten herausragenden Stabilität von Bk^{4+} (halbbesetzte f-Schale).

Die auf Thorium folgenden Elemente Protactinium, Uran, Neptunium und Plutonium sind in vierwertigem Zustand wie Th^{4+} und Bk^{4+} wasserstabil (die mögliche Oxidation von Pa(IV) ist kinetisch gehemmt). Wegen der nahezu gleichen Größe des Redoxpotentials für Pu^{III}/Pu^{IV} (+1.01 V), Pu^{IV}/Pu^V (+1.04 V) und Pu^V/Pu^{VI} (+1.02 V) sind in wässriger Lösung alle vier Oxida-

Tab. 36.7

[Volt]	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
III/IV	(−1.4)	−0.52	+0.15	+1.01	+2.62	+3.1	+1.67	(+3.2)	(+4.5)
IV/V	−0.05	+0.38	+0.64	+1.04	+0.82	–	–	–	–

tionsstufen III, IV, V und VI des Plutoniums nebeneinander beständig:

$$Pu^{4+} + Pu^{V}O_2^{+} \rightleftharpoons Pu^{3+} + Pu^{VI}O_2^{2+}.$$

Beim Auflösen von Pu(IV)-Verbindungen in Wasser wandelt sich Plutonium in der Tat innerhalb weniger Stunden in ein Gleichgewichtsgemisch aller vier Oxidationsstufen um ($3\,Pu^{IV} \rightleftharpoons 2\,Pu^{III} + Pu^{VI}$; $Pu^{III} + Pu^{VI} \rightleftharpoons Pu^{IV} + PuV$). In konzentrierten Säuren (z. B. 6 M-HNO_3) ist Pu^{4+} demgegenüber disproportionierungsstabil. Durch Luft wird Pa^{4+} in Wasser rasch zu Pa(V), U^{4+} und Np^{4+} langsam zu U(VI) und Np(V) oxidiert (rasche Oxidation in Gegenwart von Oxidationsmitteln wie Ce^{4+}, MnO_2, H_2O_2, PbO_2, $Cr_2O_7^{2-}$); wässrige Pu^{4+}-Lösungen sind demgegenüber luftstabil.

Die auf Plutonium folgenden Elemente Americium und Curium sind ebenso wie das auf Berkelium folgende Element Californium im vierwertigen Zustand sehr starke Oxidationsmittel und anders als Th^{4+}, Pa^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+} bzw. Bk^{4+} in Wasser, welches sie zu Sauerstoff oxidieren (Bildung von Am^{3+}, Cm^{3+}, Cf^{3+}), instabil. Im Falle von Am^{4+} beobachtet man zudem Disproportionierung in Am^{3+} und – seinerseits weiter in Am^{3+} und AmO_2^{2+} disproportionierendes (s. unten) – AmO_2^{+}:

$$2\,Am^{4+} + 2\,H_2O \rightleftharpoons Am^{3+} + Am^{V}O_2^{+} + 4\,H^{+}.$$

Es findet zudem eine rasche Selbstreduktion von Am^{4+} und Cm^{4+} als Folge der Wirkung der α-Aktivität statt. Stabilisiert werden Am^{4+}- und Cm^{4+}-Lösungen durch anwesendes Fluorid in hoher Konzentration (Bildung von AmF_6^{2-}, CmF_6^{2-}). Am^{4+} ist zudem in alkalischer Lösung beständiger, da das Redoxpotential III/IV dann um 2.1 V weniger positiv ist als in saurer Lösung (+0.5 V gegenüber +2.62 V). Demgemäß kann $Am(OH)_3$ im Alkalischen auch durch Hypochlorit leicht in $Am(OH)_4$ übergeführt werden. In saurer Lösung reicht demgegenüber das Redoxpotential von Am^{4+} an das des Fluors heran ($E^\circ = 3.05$ für F^-/F_2). Demgemäß lässt sich die Oxidation von Am^{3+} zu Am^{4+} in solchen Lösungen nicht einmal durch Ag^{2+}, wohl aber durch F_2 erzielen. Noch schwerer gelingt die Oxidation von Cm^{3+} zu Cm^{4+} ($E^\circ = +3.1$ V). Dies steht in Übereinstimmung damit, dass dem Cm^{3+}-Ion analog dem elementhomologen Gd^{3+}-Ion als einem Ion mit halbbesetzter f-Schale eine besondere Stabilität zukommt. Eine Oxidation von Cm^{3+} gelingt demgemäß nur mit starken Oxidationsmitteln oder durch anodische Oxidation, sofern Cm^{4+} durch Fluorid stabilisiert wird. Gebildetes CmF_6^{2-} zersetzt sich in Wasser mit einer Halbwertszeit von ca. 1 h.

Säure-Base-Verhalten. In ihren Fällungsreaktionen ähneln die Actinoid-Ionen An^{4+} dem Cer-Ion Ce^{4+} (unlösliche Fluoride, Hydroxide, Oxalate; lösliche Nitrate, Sulfate, Perchlorate, Chloride; zersetzliche Sulfide). Als kleine hochgeladene Ionen neigen die An^{4+}-Ionen stärker als die An^{3+}-Ionen zur Hydrolyse und zur Komplexbildung (s. unten). Auch wirken die Ionen $[An(H_2O)_n]^{4+}$ ($n = 8$–9) bereits als mittelstarke Kationsäuren (pK_S ca. 1 bis 4) und sind damit saurer als die Ionen $[An(H_2O)_n]^{3+}$ (ganz allgemein wächst die Acidität hydratisierter Ionen M^{m+} mit der Ladung m):

$$[An(H_2O)_n]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [An(OH)(H_2O)_{n-1}]^{3+} + H_3O^{+} \quad \text{bzw.} \quad An^{4+} + H_2O \rightleftharpoons AnOH^{3+} + H^{+}.$$

Die Säurestärke der Ionen erhöht sich in der Reihe $Th^{4+} < U^{4+}, Np^{4+} < Pu^{4+}$, also mit zunehmender Ordnungszahl des Actinoids. Eine Ausnahme bildet nur Pa^{4+}, das saurer wirkt als Pu^{4+}. Ohne Hydrolyse sind die Hydrate $[An(H_2O)_n]^{4+}$ nur in überaus saurer Lösung existenzfähig, während sie in saurer bis schwach saurer Lösung unter Bildung von (hydratisierten) ein- oder mehrkernigen Kationen wie $An(OH)^{3+}$, $An(OH)_2^{2+}$, $An_2(OH)_2^{6+}$ (An^{4+} über zwei OH-Brücken miteinander verknüpft), $An_3(OH)_5^{7+}$, $An_4(OH)_8^{8+}$, $An_6(OH)_{15}^{9+}$ hydrolysieren. (Fünf-, sechs- und siebenfach geladene Ionen An^{m+} existieren selbst in überaus saurer Lösung nur hydrolysiert in Form von AnO_2^{+}, AnO_2^{2+} und AnO_2^{3+}; s. unten) Die einkernigen Ionen $An(OH)^{3+}$ und $An(OH)_2^{2+}$ sind insbesondere in stark verdünnter saurer Lösung beständig, während sich in konzentrierter,

weniger saurer Lösung Isopolyoxo-Kationen von kolloiden Dimensionen bilden können. Bei Zugabe von Alkali (Neutralisation der sauren Lösungen) entstehen unlösliche Niederschläge $An(OH)_4$ bzw. $AnO_2 \cdot x\,H_2O$.

Stereochemie (vgl. Tab. 36.5). Änlich wie die dreiwertigen Actinoide bevorzugen auch die vierwertigen Koordinationszahlen im Bereich 6–9 (z. B. $AnCl_6^{4-}$ mit oktaedrisch koordiniertem U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; UBr_4 mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem U^{4+}; $An(NCS)_8^{4-}/An(S_2CNEt_2)_4$/ $An(acac)_4$ mit kubisch-/dodekaedrisch-/quadratisch-antiprismatisch koordiniertem Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; ThF_7^{3-} mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem Th^{4+}). Nur raumbeanspruchende Liganden führen zu Koordinationszahlen < 6 (z. B. $U(NPh_2)_4$ mit verzerrt-tetraedrisch-, $U_2(NEt_2)_8$ mit trigonal-bipyramidal koordiniertem U^{4+}), nur chelatbildende Liganden zu Koordinationszahlen > 9 (z. B. $Th(ox)_4^{4-}$: 10-fache, zweifach-überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination; $[Th(NO_3)_4(H_2O)_3]$: 11-fache Koordination; $Th(NO_3)_6^{2-}$: 12-fache, ikosaedrische Koordination; $[U(BH_4)_4(THF)_2]$: 14-fache, zweifach-überkappt-hexagonal-antiprismatische Koordination).

Fünfwertigkeit. Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – fünfwertige Stufe wird im Falle der Actinoide Pa bis Am (insgesamt 5 Elemente) angetroffen (die Existenz von Cm(V) ist unsicher; Cf(V) mit halbbesetzter f-Schale konnte bisher nicht nachgewiesen werden). Ihre Darstellung erfolgt durch Oxidation niedriger Wertigkeiten (Pa + HNO_3/F^-; $Np^{4+} + O_2$, Cl_2; Am^{3+} + Strom, $S_2O_8^{2-}$ bei $pH < 2$; $CmO_2 + Na_2O_2$ im Ozonstrom?) bzw. Reduktion höherer Wertigkeiten (UO_2^{2+} + Strom, Zn-Amalgam, H_2; $NpO_2^{2+} + HNO_2$, H_2O_2, Sn^{2+}, SO_2; $PuO_2^{2+} + I^-$, SO_2) unter Bildung von $PaO(OH)^{2+}$, UO_2^+, NpO_2^+, PuO_2^+, AmO_2^+, Na_3CmO_4 (?). Die Actinoid(V)-Ionen AnO_2^+ sind linear gebaut (abnehmende Bindungsstärke mit steigender Ordnungszahl) und farbig (vgl. Tab. 36.3).

Redoxverhalten. Der fünfwertige Zustand stellt beim Protactinium den normalen stabilen Oxidationszustand dar. Eine Reduktion zur vierwertigen Stufe ($E^\circ = -0.05$ für Pa(IV)/Pa(V)) ist etwa mit Zn, Cr^{2+}, Ti^{3+} möglich. Analog Pa(V) und zum Unterschied von U(V), Pu(V) und Am(V) ist fünfwertiges Neptunium NpO_2^+ wasser- und disproportionierungsstabil. Demgegenüber wandeln sich fünfwertiges Uran UO_2^+ bzw. Plutonium PuO_2^+ in Wasser rasch unter Disproportionierung in die vier- und sechswertige Stufe um, eine Reaktion, die im Falle von NpO_2^+ erst bei hohen Aciditäten beobachtet wird:

$$2\,An^{V}O_2^+ + 4\,H^+ \rightleftharpoons An^{4+} + An^{VI}O_2^{2+} + 2\,H_2O \quad (K = 10^{9.3}(U), 10^{-6.7}(Np), 10^{4.3}(Pu)).$$

(gebildetes Pu^{4+} setzt sich noch mit PuO_2^+ gemäß $Pu^{4+} + PuO_2^+ \rightleftharpoons Pu^{3+} + PuO_2^{2+}$ ins Gleichgewicht, s. oben). Am haltbarsten sind UO_2^+-Lösungen im pH-Bereich 2–4, PuO_2^+-Lösungen bei pH-Werten um 2. Auch fünfwertiges Americium AmO_2^+ vermag sich – allerdings nur in stark saurer Lösung – zu disproportionieren:

$$3\,Am^{V}O_2 + \; + 4\,H^+ \rightleftharpoons Am^{3+} + 2\,Am^{VI}O_2^{2+} + 2\,H_2O.$$

Unter der Wirkung der α-Aktivität von $^{241}_{95}Am$ zersetzt sich AmO_2^+ in Wasser zudem rasch unter Reduktion zu niedrigeren Wertigkeiten.

Säure-Base-Verhalten. Die Ionen AnO_2^+ (An = U, Np, Pu, Am) verhalten sich wie große, einfach geladene Kationen vom Alkalimetalltyp ohne nennenswerte Neigung für Fällungs- und Komplexbildungsreaktionen in wässeriger Lösung (möglich ist etwa die Ausfällung von AnO_2^+-Ionen aus starken Kaliumcarbonat-Lösungen als $K(AnO_2)[CO_3]$). Die Hydrolyseneigung und Acidität der Ionen $[AnO_2(H_2O)_n]^+$ ist demgemäß kleiner als die der entsprechenden Ionen $[An(H_2O)_n]^{4+}$. Pa(V) bildet in stark saurer Lösung das hydratisierte Ion $PaO(OH)^{2+}$, in schwach saurer Lösung das Ion $PaO(OH)_2^+$. Zugabe von Alkali zu AnO_2^+-Lösungen führt zur Fällung von Hydroxidniederschlägen bzw. Oxometallaten(V). In Lösung (insbesondere bei Verwendung von $Me_4N^+OH^-$

Tab. 36.8

[Volt]	U	Np	Pu	Am
IV/VI	+0.27	+0.94	+1.03	+1.21

als Base) verbleiben unter diesen Bedingungen hydratisierte Ionen des Typus $PaO(OH)_4^-$ und $AnO_2(OH)_2^-$, was auf einen amphoteren Charakter der fünfwertigen Stufe deutet:

$$AnO_2(OH)_2^- \overset{\pm OH^-}{\rightleftharpoons} AnO_2(OH) \overset{\pm H^+}{\rightleftharpoons} AnO_2^+ + H_2O\,.$$

Stereochemie (vgl. Tab. 36.5). Die fünfwertigen Actinoide treten wie die drei- und vierwertigen bevorzugt sechs- bis neunzählig auf (z. B. AnF_6^- mit oktaedrisch-koordiniertem U^{5+}, Np^{5+}, Pu^{5+}; $PaCl_5$ mit pentagonal-bipyramidal koordiniertem Pa^{5+}; AnF_8^{3-} mit kubisch koordiniertem Pa^{5+}, U^{5+}, Np^{5+}; PaF_7^{2-} mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatisch koordiniertem Pa^{5+}).

Sechswertigkeit. Die – bei den Lanthanoiden nicht beobachtete – sechswertige Stufe lässt sich für die Actinoide U, Np, Pu, Am verwirklichen (die Existenz von Cm(VI), erzeugt gemäß $^{242}_{95}AmO_2^+$ ($-\beta^-$, $\tau = 16.07\,h$) $\longrightarrow$ CmO_2^{2+}, ist unsicher). Ihre Darstellung erfolgt ausschließlich durch Oxidation niedriger Wertigkeiten (U + HNO_3/F^-; $U^{4+} + O_2$; $NpO_2^+ + Ce^{4+}$, Ag^{2+}, Cl_2, O_3, MnO_4^-, BiO_3^-; $Pu^{4+} + Ag^{2+}$, HOCl, BrO_3^-; Am^{3+} + Strom (5 M-H_3PO_4), $S_2O_8^{2-}$ in Anwesenheit von Ag^+). Die An(VI)-Ionen AnO_2^{2+} sind wie die An(V)-Ionen AnO_2^+ linear gebaut und farbig (vgl. Tab. 36.3; das mit UO_2^{2+} isoelektronische, monomolekulare, matrixisolierte ThO_2 hat gewinkelte Struktur: $\sphericalangle OThO = 122°$). Die AnO-Bindungsstärke nimmt mit steigender Ordnungszahl von An ab und entspricht im Falle des Uranyl-Ions im Sinne der Formulierung $O{\equiv}U{\equiv}O^{2+}$ einer Bindungsordnung > 2 (UO-Bindungsabstand um 1.80 Å).

Redoxverhalten. Die Stabilität der Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+} nimmt mit steigender Ordnungszahl von An hinsichtlich der vierwertigen Stufe ab, wie aus folgender Zusammenstellung von Ionenumladungen des Typus IV/VI hervorgeht (s. Tab. 36.8).

Demgemäß bilden sich die gelben Salze des sechswertigen Urans UO_2^{2+} (wasserstabil) bei längerer Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit letztendlich aus allen Uranverbindungen niedriger Wertigkeit. Uranyl-Verbindungen UO_2^{2+} stellen besonders typische Verbindungen des Urans dar. Mit Zink kann UO_2^{2+} in U^{4+} übergeführt werden. Leichter als UO_2^{2+} lässt sich sechswertiges Neptunium NpO_2^{2+} (wasserstabil) reduzieren, während Np^{4+} umgekehrt schwerer oxidierbar ist als U^{4+}. Dementsprechend wirken Neptunyl-Verbindungen NpO_2^{2+} stärker oxidierend als die isomorphen Uranyl-Verbindungen UO_2^{2+} und die Np(IV)-Verbindungen schwächer reduzierend als die entsprechenden U(IV)-Verbindungen. In noch erhöhtem Maße gilt dies für das in der Actinoidreihe auf Np folgende Element Plutonium. Beispielsweise werden Np^{4+}-Verbindungen – anders als U^{4+}-Verbindungen – zwar nicht mehr durch Brom, dagegen durch Dichromat, Bromat, Permanganat und Peroxodisulfat oxidiert, während Pu^{4+}-Verbindungen unter diesen Bedingungen nur noch durch Peroxodisulfat zu Plutonyl-Verbindungen PuO_2^{2+} (wasserstabil) oxidierbar sind. Auch wirkt PuF_6 bereits so stark oxidierend, dass es analog PtF_6 (vgl. S. 2046) sogar Xenon zu XeF_2 fluoriert. Von der Tatsache der abnehmenden Reduktionskraft in der Reihe U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+} und wachsenden Oxidationskraft in der Reihe UO_2^{2+}, NpO_2^{2+}, PuO_2^{2+} macht man bei der Abtrennung des Neptuniums und Plutoniums vom Uran Gebrauch (vgl. Purex-Prozess, S. 2319). Sechswertiges Americium, das ähnlich wie PuO_2^{2+} nur durch stärkste Oxidationsmittel wie $S_2O_8^{2-}$ aus Am^{4+} bzw. Am^{3+} zugänglich ist, stellt in Form des Americyl-Ions AmO_2^{2+} (wasserstabil) ein sehr starkes Oxidationsmittel dar, das – wie auch das Plutonyl-Ion PuO_2^{2+} – unter der Wirkung der α-Aktivität des zugrundeliegenden Actinoids reduziert wird.

Säure-Base-Verhalten. Die Ionen AnO_2^{2+} (An = U, Np, Pu, Am) verhalten sich näherungsweise wie kleine, harte, zweiwertige Metallionen mit großer Komplexbildungstendenz für F^- und Liganden mit Sauerstoffligatoren (z. B. OH^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, RCO_2^-). Demgemäß stellen die Hydrate

$[AnO_2(H_2O)_n]^{2+}$ ($n = 5$) Kationsäuren dar:

$$[AnO_2(H_2O)_n]^{2+} \underset{\mp H_3O^+}{\overset{\pm H_2O}{\rightleftharpoons}} [AnO_2(OH)(H_2O)_{n-1}]^+ \quad \text{bzw.} \quad AnO_2^{2+} + H_2O \rightleftharpoons AnO_2(OH)^+ + H^+.$$

Die Acidität wächst hierbei in der Reihenfolge $PuO_2^{2+} < NpO_2^{2+} < UO_2^{2+}$ sowie $AnO_2^+ < An^{3+} < AnO_2^{2+} < An^{4+}$ (jeweils gleiches Actinoid). Lösungen von Actinoid(VI)-Salzen unterliegen aus den besprochenen Gründen der Hydrolyse und reagieren deutlich sauer. Die Actinoid(VI)-Ionen sind wie die An^{4+}-Ionen nur in stark saurer Lösung hydrolysestabil und kondensieren in saurer bis schwach saurer Lösung auf dem Wege über $AnO_2(OH)^+$ (existiert in stark verdünnter Lösung) unter Bildung von hydratisierten Isopolyoxo-Kationen wie $(AnO_2)_2(OH)_2^{2+}$ (AnO_2^{2+}-Ionen über 2 OH-Brücken miteinander verknüpft), $(AnO_2)_3(OH)_5^+$, $(AnO_2)_4(OH)_6^{2+}$, $(AnO_2)_5(OH)_8^{2+}$. Die Neigung zur Bildung kolloidaler Isopolyoxo-Kationen vor ihrer Fällung als Hydroxide $AnO_2(OH)_2$ ist im Falle von AnO_2^{2+} geringer als im Falle von An^{4+}. Zugabe von Alkali zu den AnO_2^{2+}-Lösungen führt zur Fällung von Oxometallaten(VI). Beispielsweise bildet sich bei Verwendung von Ammoniak als Base ein als »yellow cake« bezeichnetes Gemisch (früher als Diuranat $(NH_4)_2U_2O_7$ angesehen) aus $UO_3 \cdot 2\,H_2O$ und den Polyuranaten $(NH_4)_2U_6O_{19} \cdot 9\,H_2O$, $(NH_4)_2U_4O_{13} \cdot 6\,H_2O$, $(NH_4)_2U_3O_{10} \cdot 3\,H_2O$. In Lösung verbleiben (insbesondere bei Verwendung von $NMe_4^+OH^-$ als Base) Ionen des Typus $AnO_2(OH)_4^{2-}$ (als Dihydrate), was auf einen amphoteren Charakter der Hydroxide $AnO_2(OH)_2$ weist:

$$AnO_2(OH)_4^{2-} \underset{}{\overset{\pm 2\,OH^-}{\rightleftharpoons}} AnO_2(OH)_2 \underset{}{\overset{\pm 2\,H^+}{\rightleftharpoons}} AnO_2^{2+} + 2\,H_2O\,.$$

Stereochemie (vgl. Tab. 36.5). Abgesehen von einigen AnO_2^{2+}-freien Verbindungen (z. B. AnF_6 mit oktaedrisch-koordiniertem U^{6+}, Np^{6+}, Pu^{6+}) enthalten sechswertige Komplexe der Actinoide meist lineare Actinoyl-Ionen AnO_2^{2+}, in welchen das An^{6+}-Zentrum neben den zwei axial gebundenen Sauerstoffliganden noch weitere vier, fünf oder sechs äquatorial gebundene Liganden aufweist, was oktaedrische, pentagonal-bipyramidale bzw. hexagonal-bipyramidale Koordination bedingt (z. B. $UO_2Cl_4^{2-}$, $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$, $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$).

Siebenwertigkeit. Im Jahre 1967 wurden erstmals Verbindungen beobachtet, in denen die Actinoide Neptunium und Plutonium siebenwertig auftreten. Die Existenz von siebenwertigem Americium ist noch unsicher.

Darstellung. Entsprechend der Normalpotentiale für die Oxidation von Np(VI) bzw. Pu(VI), die im sauren Milieu ($An^{VI}O_2^{2+} + H_2O \longrightarrow An^{VII}O_3^+ + 2\,H^+ + e^-$) mehr als +2 V, im alkalischen Milieu ($An^{VI}O_2(OH)_4^{2-} + 2\,H_2O \longrightarrow An^{VII}O_2(OH)_6^{3-} + 2\,H^+ + e^-$) aber nur +0.6 V (Np) bzw. 0.94 V (Pu) betragen, oxidiert man Np(VI) bzw. Pu(VI) mit Vorteil in stark alkalischer Lösung durch starke Oxidationsmittel wie Ozon oder auf elektrochemischem Wege. Die siebenwertige Stufe erhält man auch durch Erhitzen stöchiometrischer Mengen von Li_2O und AnO_2 im O_2-Strom auf 400 °C: $5\,Li_2O + 2\,AnO_2 + 1.5\,O_2 \longrightarrow 2\,Li_5AnO_6$ (An = Np, Pu). Am(VII) soll durch Disproportionierung von Am(VI)-Salzen in stark alkalischer Lösung gemäß $2\,AmO_2(OH)_2 + 3\,OH^- \longrightarrow AmO_2(OH) + AmO_5^{3-} + 3\,H_2O$ oder durch anodische Oxidation von Am(IV) in alkalischer Lösung bei 0 °C entstehen.

Redoxverhalten. Die stark oxidierend wirkenden Neptunate(VII) und Plutonate(VII) sind in alkalischer Lösung (tiefgrün) beständig und zersetzen sich in saurer Lösung (grün) rasch (Np(VII)) bzw. sehr rasch (Pu(VII)) unter Bildung von Np(VI) und Pu(VI).

Säure-Base-Verhalten. In alkalischer Lösung liegen Np(VII) und Pu(VII) in Form der Anionen $AnO_2(OH)_6^{3-}$, in saurer Lösung in Form der (instabilen) Kationen AnO_2^{3+} bzw. AnO_3^+ vor, da die den Salzen zugrundeliegenden Actinoyl(VII)-Verbindungen $AnO_2(OH)_3$ sowohl als Säure wie als Base fungieren können (vgl. das analoge amphotere Verhalten der An(V)- und An(VI)-Verbindungen, oben):

$$AnO_2(OH)_6^{3-} \underset{}{\overset{\pm 3\,OH^-}{\rightleftharpoons}} AnO_2(OH)_3 \underset{}{\overset{\pm 3\,H^+}{\rightleftharpoons}} AnO_2^{3+} + 3\,H_2O\,.$$

Tab. 36.9

	Cr	Mo	W	U
Dichte [g cm^{-3}]	7.14	10.28	19.26	19.16
Smp. [°C]	1903	2620	3410	1133

$NpO_2(OH)_3$ fällt als schwarzer Niederschlag bei der vorsichtigen Neutralisation einer alkalischen Np(VII)-Lösung im pH-Bereich 5–9 aus. $NpO_2(OH)_6^{3-}$ konnte als $[Co(NH_3)_6][NpO_2(OH)_6]$ isoliert werden. Salze mit AnO_2^{3+}- bzw. AnO_3^{+}-Kation bzw. $PuO_2(OH)_6^{3-}$-Anion sind unbekannt.

Achtwertigkeit. Achtwertige Verbindungen von Plutonium (unbesetzte f-Schale) konnten bisher nicht gewonnen werden.

Th, Pa und U als Actinoide. Die ausgeprägte »Vierwertigkeit« von Th, »Fünfwertigkeit« von Pa und »Sechswertigkeit« von U war die Veranlassung dafür, dass man bis zum Jahre 1941 die Elemente Thorium, Protactinium und Uran als schwerste Endglieder der Titan-, Vanadium- bzw. Chromgruppe (Eka-Hafnium, Eka-Tantal, Eka-Wolfram) ansah. Erst als man ab 1940 die Eigenschaften der zwei dann folgenden synthetischen Transurane Neptunium und Plutonium kennenlernte (s. unten), welche bei Fortführung dieser Einordnung die Endglieder der Mangan- und Eisengruppe (Eka-Rhenium, Eka-Osmium) hätten sein sollen, aber nur näherungsweise waren, postulierte G. T. Seaborg 1944, dass alle Elemente ab Actinium in Wirklichkeit Glieder einer den 14 Lanthanoiden (Ordnungszahl 58–71) homologen – von Niels Bohr bereits 1922 (Nobelvortrag) postulierten – Reihe von Actinoiden (Ordnungszahl 90–103) sind, bei denen wie im Falle der Lanthanoide die f-Zustände der drittäußersten Elektronenschale aufgefüllt werden. Erst die Elemente 104, 105, 106, 107, 108 usw. (»Transactinoide«) sind als Eka-Hafnium, Eka-Tantal, Eka-Wolfram, Eka-Rhenium, Eka-Osmium usw. zu behandeln (vgl. S. 2349).

Dass etwa Uran in seinen Eigenschaften den nachfolgenden Elementen Neptunium, Plutonium und Americium näher als der Chromgruppe, in die es zunächst als schwerstes Glied eingeordnet wurde (s. oben), steht, geht nicht nur aus dem Gang der Dichten und Schmelzpunkte in der Chromgruppe hervor (s. Tab. 36.9), sondern auch aus einer Reihe chemischer Eigenschaften, von denen die folgenden herausgegriffen seien: (i) Uran kommt in der Natur nicht vergesellschaftet mit Molybdän und Wolfram, sondern mit Thorium und den Lanthanoiden vor. – (ii) Das sechswertige Uran ist in Form der Uranate farbig (gelb). Wäre Uran ein Homologes des Wolframs, so müssten die Uranate wie die Molybdate und Wolframate farblos sein, da ganz allgemein in den Nebengruppen die Verbindungen der höchsten Wertigkeitsstufe mit steigender Atommasse farbloser werden (vgl. violettes MnO_4^-, blassgelbes TcO_4^-, farbloses ReO_4^-). – (iii) In den Nebengruppen nimmt ganz allgemein mit steigender Atommasse die Beständigkeit der höheren Wertigkeit zu, der niedrigeren ab. Man sollte daher bei der Beständigkeit der sechswertigen Wolframverbindungen erwarten, dass die Verbindungen des vierwertigen Urans schwer zugänglich und instabil seien, was der Erfahrung widerspricht. – (iv) Uran bildet analog den Lanthanoiden ein Hydrid UH_3, das in seinen Eigenschaften dem Lanthanhydrid LaH_3 ähnlich ist und wie dieses einen Übergangstypus zwischen salzartigen und legierungsartigen Hydriden darstellt. – (v) Urandioxid UO_2 kristallisiert wie alle Dioxide AnO_2 im Fluorittypus, während die Dioxide MoO_2 und WO_2 eine (verzerrte) Rutilstruktur bilden. – (vi) Aus den im sauren Milieu beständigen U^{VI}-Lösungen (Bildung von UO_2^{2+}) fallen bei Zusatz von Base unlösliche Alkalimetalluranate aus, während Mo^{VI}- und W^{VI}-Lösungen umgekehrt im alkalischen Bereich beständig sind (Bildung von Polymolybdaten und -wolframaten) und umgekehrt bei Säurezusatz in unlösliche Trioxid-Hydrate übergehen. – (vii) Während Chrom, Molybdän und Wolfram sehr stabile Hexacarbonyle $M(CO)_6$ bilden (vgl. S. 2109), konnte vom Uran keine derartige Verbindung dargestellt werden. Das wird verständlich, wenn Uran nicht als Eka-Wolfram, sondern

als Actinoid (Eka-Neodym) betrachtet wird, da dann durch Aufnahme von 6 CO-Molekülen = 12 Elektronen nicht wie im Falle des Chroms, Molybdäns und Wolframs die Schale des nächsten Edelgases, sondern nur die des Eka-Hafniums erreicht würde (Eka-Radon hat bei Annahme einer zwischengeschalteten Actinoidreihe die Ordnungszahl 118, sodass Uran 26 Elektronen = 13 CO-Moleküle aufnehmen müsste, um zu einer Edelgasschale zu gelangen).

Analoge Betrachtungen beim Thorium und Protactinium zeigen, dass auch diese Elemente weniger als Eka-Hafnium und Eka-Tantal denn als Eka-Lanthanoide zu betrachten sind.

Verwendung der Actinoide. Eine praktische Verwendung finden insbesondere die Actinoide Thorium, Uran, Plutonium, Americium und Californium, wobei die Nutzung des radioaktiven Elementzerfalls als Energiequelle und Neutronenlieferant im Vordergrund steht (vgl. S. 2335). Weiterhin dient das beim Glühen von Thoriumhydroxid oder von Thoriumsalzen flüchtiger Säuren (z. B. Thoriumnitrat) hinterbleibende weiße Thoriumdioxid (Smp. 3220 °C) als hochfeuerfestes Material in der Feinmetallurgie. Da ThO_2, namentlich bei Gegenwart von 1 % CeO_2, in der Gasflamme ein helles Licht ausstrahlt, benutzt man es in Form eines feinmaschigen Oxidgerüstes (»Gasglühlichtstrumpf«, »Auer-Strumpf«) zur Erzeugung eines intensiven Lichts. Legiert mit Mg dient Thorium als Kernreaktorwerkstoff, auch als Legierungszusatz für die Heizdrähte elektrischer Öfen wird es genutzt. Wenig umfangreich ist demgegenüber die Verwendung von Uran zum Färben von Glas und Keramik.

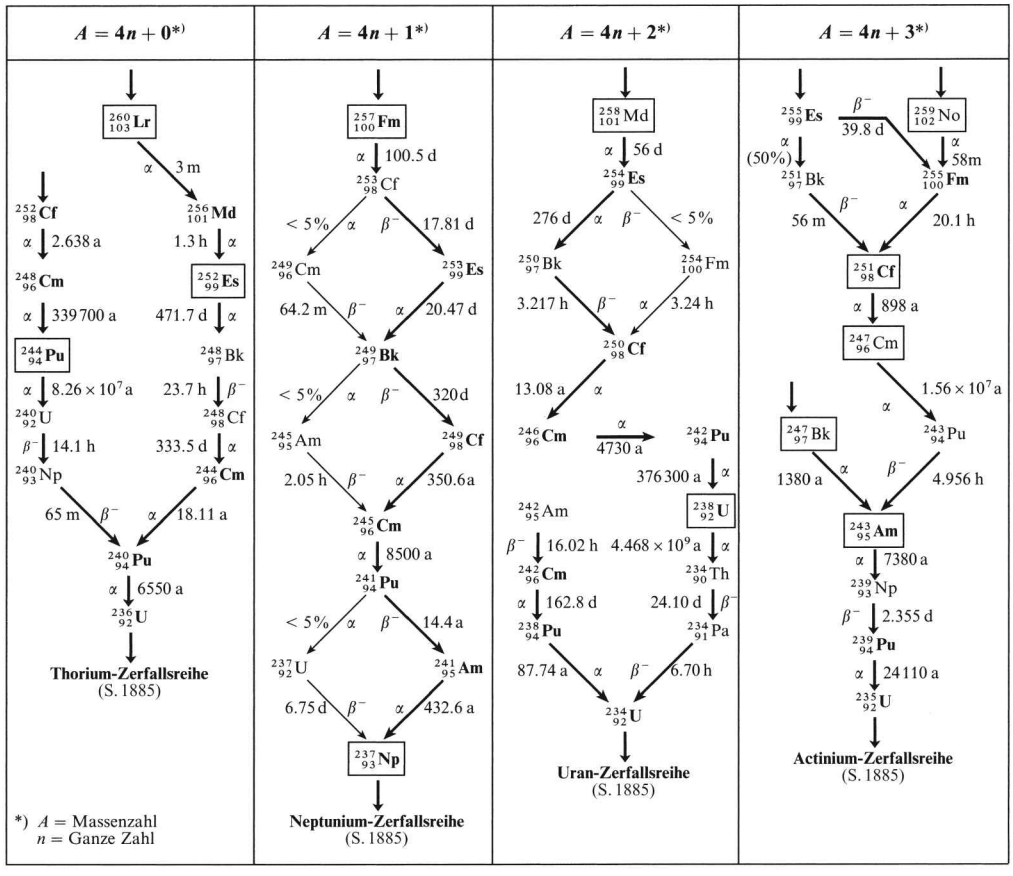
5 Radiochemische Eigenschaften

Actinoid-Zerfallsreihen. Alle Actinoid-Nuklide sind radioaktiv und wandeln sich unter Helium-lieferndem α-Zerfall (Hauptzerfall), Elektronen-lieferndem β^--Zerfall, Strahlen lieferndem γ-Zerfall, Neutronen-liefernder spontaner Kernspaltung und anderen Prozessen (z. B. β^+-Zerfall, e^--Zerfall, K-Einfang, Cluster-Zerfall) in andere Elemente um (unter den Lanthanoiden existieren nur von einem Element, Promethium, ausschließlich radioaktive Isotope). Das hierbei aus einem künstlichen Radionuklid neu entstehende Element ist ähnlich wie das Tochterelement eines natürlichen Radionuklids meist seinerseits wieder radioaktiv, sodass der Zerfall weitergeht und zu vielen »künstlichen Zerfallsreihen« der Actinoide (»Actinoid Zerfallsreihen«) Veranlassung gibt. Die Tab. 36.10 gibt vier derartige Actinoid-Zerfallsreihen, geordnet nach Massenzahlen $A = 4n + m$ (n = ganze Zahl; $m = 0, 1, 2, 3$), für die längstlebigen und/oder besser verfügbaren Transurane wieder, die letztendlich in die bereits besprochenen »natürlichen Zerfallsreihen« (Th-, Np-, U-, Ac-Zerfallsreihe; vgl. S. 2235) einmünden.

Die Zerfallshalbwertszeiten der Nuklide nehmen mit wachsender Ordnungszahl des Actinoids im Mittel stark ab (Tab. 36.2); dementsprechend sinkt in gleicher Richtung die Verfügbarkeit der Elemente so entscheidend, dass Berkelium, Californium sowie Einsteinium nur in mg-Mengen, Fermium in µg-Mengen und Mendelevium, Nobelium sowie Lawrencium in unwägbaren Mengen verfügbar sind (vgl. S. 2319 und s. unten).

Die aufwendige und begrenzte Zugänglichkeit sowie kleine Lebenserwartung vieler Actinoide macht für ihr chemisches Studium rasch durchführbare ultramikrochemische Manipulationen mit Substanzmengen im Mikro- bis Nanogrammbereich notwendig (vgl. Geschichtliches, S. 2316), wobei sich zur Substanzisolierung und -identifizierung Verfahren der Chromatographie und Lösungsmittelextraktion (S. 2319) bewährt haben. Mit »Tracer-Techniken« lassen sich sogar höchstverdünnte Lösungen ($< 10^{-12}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$) der nur in unwägbaren Mengen zugänglichen Actinoide Md, No, Lr studieren. Hierzu führt man die chemischen Reaktionen (Fällungen, Komplexbildungen usw.) in Anwesenheit von wohlfeilen, ähnlich reagierenden Elementen (»Trägerelementen«) durch und bestimmt anhand der Radioaktivität der Reaktionsprodukte (Niederschläge, Komplexe usw.) den Actinoidanteil, der dann seinerseits Rückschlüsse auf bestimmte Actinoideigenschaften (Löslichkeiten, Komplexbildungstendenzen usw.) zulässt.

Tab. 36.10 Radioaktive Zerfallsreihen einiger künstlicher Elemente (umrandet: längstlebiges Element-Isotop; fett: verfügbare Nuklide)



Die mit der Radioaktivität verbundene α-, β-, und Neutronen-Strahlung bedingt nicht nur eine Erwärmung der chemischen Umgebung (kompaktes $^{238}_{94}Pu$ erhitzt sich z. B. bis zur Weißglut; die beim Zerfall von Thorium und Uran freiwerdende Energie ist wohl im Wesentlichen für die hohen Temperaturen im Erdinneren verantwortlich), sondern sie löst auch Reaktionen aus, die gegebenenfalls Veränderungen der chemischen Umgebung bewirken (Bildung von Gitterdefekten in An-Verbindungen, von Wasserstoffperoxid in wässrigen An-Lösungen) oder lebensgefährliche Folgen für Organismen haben können. Insbesondere aus letzteren Gründen sind im Umgang mit Actinoiden und ihren Verbindungen (»heiße Chemie«) – sieht man von den schwach radioaktiven Elementen Thorium und Uran ab – außergewöhnliche Vorsichtsmaßregeln zu treffen: Alle Arbeitsvorgänge wie Auflösen, Fällen, Oxidieren, Reduzieren usw. müssen in geschlossenen Glove-Boxen über Gummihandschuhe oder – besser – in starkwandigen Betonzellen über eine Fernbedienung gesteuert und überwacht werden. Auch nutzt man unter den leichter zugänglichen Actinoid-Isotopen mit Vorteil die langlebigsten. Für chemische Studien wurden bisher insbesondere folgende Transurane herangezogen (vgl. Tab. 36.11, in Klammern: verfügbare Mengen, bezüglich der Halbwertszeiten vgl. Tab. 36.2).

Tab. 36.11

$^{237}_{93}Np$	$^{239,242,244}_{94}Pu$	$^{241,243}_{95}Am$	$^{242,244,248}_{96}Cm$	$^{249}_{97}Bk$	$^{249}_{98}Cf$	$^{253,254}_{99}Es$	$^{255,257}_{100}Fm$	$^{256}_{101}Md$	$^{255}_{102}No$	$^{256}_{103}Lr$
(groß)	(groß)	(groß)	(groß)	(mg)	(mg)	(mg μg^{-1})	($\mu g\ ng^{-1}$)	(10^6 Atome)	(10^3 Atome)	(10 Atome)

Unter ihnen sind Nuklide, die wie etwa $^{248}_{96}Cm$, $^{253}_{99}Es$ einem häufigen Spontanzerfall mit starkem Neutronenausstoß unterliegen (vgl. S. 2237), besonders gefährlich (Neutronen lassen sich als ungeladene Teilchen – anders als die geladenen α- und β-Teilchen – durch einfache Schutzvorrichtungen weniger leicht zurückhalten). Aus letzterem Grunde wird etwa für präparative Studien statt des Nuklids $^{252}_{98}Cf$ lieber das weniger verfügbare Isotop $^{249}_{98}Cf$ verwendet.

Nachfolgend soll kurz auf Umweltaspekte, Toxizität sowie Anwendungen der Actinoide eingegangen werden.

Actinoide in der Umwelt. Verbreitung. Thorium $^{232}_{90}Th$ und Uran $^{234,235,238}_{92}U$ sind auf unserer Erde mehr oder weniger gleichmäßig verbreitet: jedes Gramm Erdkruste enthält ca. 5–20 µg Th und 1–10 µg U, jeder Liter Wasser bis zu 1 µg Th und 0.01–10 µg U (man schätzt den Gehalt an Uran in der Erdkruste bzw. im Meer auf ca. 10^{14} bzw. 10^{10} Tonnen). Der Erdaushub für ein Einfamilienhaus enthält durchschnittlich 1 kg Uran und 3 kg Thorium. Die lebenden Organismen müssen mit dieser »Radioaktivität« der Erde leben. Die Mengen an natürlich vorkommendem Protactinium $^{231}_{91}Pa$, Neptunium $^{237}_{93}Np$ bzw. Plutonium $^{239,244}_{94}Pu$ waren früher – verglichen mit den Th- und U-Anteilen – vernachlässigbar klein (vgl. S. 2313), wurden aber – wie auch die Mengen an nicht natürlich vorkommenden Transplutoniumelementen sowie anderen radioaktiven Stoffen – durch Menschenhand in den letzten Jahren deutlich erhöht. Ursache hierfür sind (i) nukleare, in den Jahren 1950–1963 durchgeführte Bombentestversuche in der Atmosphäre, wodurch 4.2 Tonnen Plutonium samt radioaktiven Explosionsfolgeprodukten in die Atmosphäre gelangten (90 % hiervon haben sich inzwischen auf der Erde abgelagert), (ii) nukleare Bombentestversuche auf bzw. unter der Erde mit 1.4 Tonnen Plutonium, (iii) Satelliten mit $^{238}_{94}Pu$-Energiequellen, die nach Eintritt in die Atmosphäre verglühen, (iv) Atomreaktoren, deren hochradioaktiver Abbrand entweder wiederaufgearbeitet oder endgelagert wird (der Abbrand eines mit 1 Tonne Uran beladenen Reaktors setzt sich nach 3-jähriger Brennzeit aus ca. 35 kg Spaltprodukten und 15 kg Plutonium sowie Transplutonium-Elementen zusammen).

Ablagerung. Die Art und Weise, in welcher sich die Elemente Uran bis Curium in der Umwelt ablagern (die Transcuriumelemente müssen wegen ihrer vernachlässigbaren Konzentration nicht berücksichtigt werden), ist durch deren chemische Eigenschaften bestimmt. In der Hydrosphäre sind nach den Ausführungen auf S. 2325f die Wertigkeiten $Np^{V}O_2^+$, $U^{VI}O_2^{2+}$, Pu^{4+}, Am^{3+} und Cm^{3+} beständig, wobei sich Pu^{4+}, Am^{3+} und Cm^{3+} unter den pH-Bedingungen im Ozean bei Abwesenheit von CO_2 vollständig in unlösliche Hydroxide oder Oxide umwandeln und als Meeressedimente absetzen (CO_2 aus der Atmosphäre erhöht in Form von Carbonat, $CO_2 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H^+$, die Löslichkeit der An-Ionen durch Komplexbildung). In der Lithosphäre liegen die Actinoide in Form von Isopolyoxokationen, an Gesteine adsorbiert, vor; auch werden sie bevorzugt von Tonmineralen mit Ionenaustauschqualitäten festgehalten. Die Endlagerung von Reaktorabbränden erfolgt mit Vorteil in tiefgelegenen Höhlen ohne Wasserzirkulation, die vor geologischen und menschlichen Katastrophen (Erdbeben, Vulkantätigkeit, Flugzeugabsturz) sicher sind und die großen, beim radioaktiven Zerfall entwickelten Wärmemengen gut abzuleiten vermögen. Bewährt haben sich insbesondere Salzlagerstätten. In die Biosphäre gelangen die Actinoide im Falle der Meereslebewesen durch Adsorption an der Körperoberfläche bzw. durch Wasseraufnahme, im Falle vieler Landeslebewesen durch Atmung bzw. durch die Nahrung. Bei den höheren Tieren erfolgt eine gewisse Anreicherung der eingeatmeten bzw. über die Körperflüssigkeiten transportierten Actinoide (z. B. Pu^{4+} als Transferrin- sowie Citratkomplex) in der Lunge bzw. in der Leber und insbesondere im Knochen. Die Ausscheidung einmal abgelagerter Actinoide wickelt sich über die Niere (Pu^{4+}, Am^{3+}, Cm^{3+} als Citratkomplexe, UO_2^{2+} als Bicarbonatkomplex, NpO_2^+ unkomplexiert) bzw. über den Kot (auf dem Wege Leber, Galle) nur langsam ab ($\tau_{½}$ des Pu-Abbaus aus den Knochen beträgt 65–130 Jahre). Eine Anreicherung der Actinoide in der Nahrungskette wurde nicht beobachtet. Die Einnahme geeigneter Komplexbildner wie Ethylendiamintetraessigsäure H_4EDTA (vgl. S. 1567) bewirkt eine rasche Ausscheidung von gelöstem – aber nicht von abgelagertem – Plutonium(IV).

Toxizität. Werden Transurane (aus Reaktorabbränden, Atomexplosionen usw.) in die Umwelt gebracht, und berücksichtigt man deren relative Anteile bei der Bildung (vgl. S. 2282) sowie Zerfallshalbwertszeiten der einzelnen Radionuklide und deren Tochternuklide (vgl. Tab. 36.10 sowie Tab. 34.1), so lässt sich ersehen, dass die Gefahren zunächst (bis zu 10 000 Jahren) auf einige Uran- und Plutoniumisotope, das Nuklid $^{241}_{95}$Am sowie einige Curiumisotope zurückgehen und dann im Wesentlichen auf die Nuklide $^{239,240}_{94}$Pu sowie $^{243}_{95}$Am. Die betreffenden Actinoide zeigen für den Menschen als Schwermetalle eine akute Wirkung wie andere Schwermetalle und als α-strahlende Nuklide eine Langzeitwirkung wie andere Radionuklide. Die α-Aktivität inkorporierten Plutoniums kann, wie aus Versuchen mit Tieren folgt, ab einer Aktivität von 37 Bq pro Gramm Lunge bzw. 0.06 Bq pro kg Knochen zu Karzinomen führen (bzgl. Bq vgl. S. 2247). Pu-Aktivitäten dieses Ausmaßes sind bisher bei keinem Menschen der Erde auch nur annähernd erreicht worden.

Verwendung der Actinoide. In radiochemischer Sicht dienen die Actinoide (insbesondere Th, U, Pu, Am, Cf) in Labor, Technik und Medizin der Erzeugung von Stoffen, Energie und energiereichen Helium- und anderen Atomkernen, Neutronen sowie γ-Quanten (für nichtradiochemische Anwendungen vgl. S. 2332).

Stofferzeugung. Auf die Gewinnung von in der Natur nicht vorkommenden Nukliden durch Kernspaltung aus Uran $^{233,235}_{92}$U und Plutonium $^{239}_{94}$Pu bzw. durch Neutroneneinfang aus Thorium $^{232}_{90}$Th, Uran $^{238}_{92}$U, Plutonium $^{239}_{94}$Pu und anderen Elementen wurde bereits auf S. 2269 bzw. S. 2283 hingewiesen. Im großen Maßstab wird im Brutreaktor $^{232}_{90}$Th in $^{233}_{92}$U und $^{238}_{92}$U in $^{239}_{94}$Pu verwandelt. Bedeutung hat darüber hinaus die Darstellung einiger Transneptuniumisotope durch α- bzw. β^--Prozesse, z. B.: $^{242}_{96}\text{Cm} \longrightarrow {}^{238}_{94}\text{Pu}$ (wegen hoher Isotopenreinheit für Herzschrittmacher geeignet), $^{252}_{98}\text{Cf} \longrightarrow {}^{248}_{96}\text{Cm}$, $^{249}_{97}\text{Bk} \longrightarrow {}^{249}_{98}\text{Cf}$, $^{255}_{99}\text{Es} \longrightarrow {}^{255}_{100}\text{Fm}$.

Energieerzeugung. Die Verwendung von Uran $^{233,235}_{92}$U und Plutonium $^{239}_{94}$Pu als Kernbrennstoffe zur Erzeugung von elektrischer Energie bzw. zum Bau von Bomben wurde bereits eingehend besprochen (S. 2283, 2284). Darüber hinaus wird Plutonium $^{238}_{94}$Pu in Verbindung mit thermoelektrischen PbTe-Elementen als kompakte (kleindimensionierte) zuverlässige Stromquelle für Tauchanzugheizungen, Herzschrittmacher, Raumsatelliten usw. genutzt (die von 1 g $^{238}_{94}$Pu produzierte thermische Energie durch α-Zerfall in $^{234}_{92}$U beträgt ca. 0.56 W; $\tau_{1/2} = 87.74$ a; typische Herzschrittmacher enthalten 160 mg $^{238}_{94}$Pu, umgeben von einer Legierung aus Ta, Ir und Pt).

Erzeugung von α-Teilchen, γ-Quanten. Americium $^{241}_{95}$Am findet als Quelle monoenergetischer α-Teilchen (5.44 und 5.49 MeV) sowie γ-Strahlen (59.6 keV) vielseitige Anwendung und dient etwa zur Bestimmung von Stoffdichten und -dicken, zur Luftionisierung in Smoke-Detektoren und in Verbindung mit Beryllium als – vielfach genutzte (s. unten) – Neutronenquelle ($^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{12}_{6}\text{C}$; vgl. S. 2261).

Erzeugung von Neutronen. Als Neutronenquelle wird heute neben der erwähnten Kombination $^{241}_{95}$Am/$^{9}_{4}$Be ($1.0 \cdot 10^7$ Neutronen pro Sekunde und Gramm Americium) hauptsächlich Californium $^{252}_{98}$Cf genutzt, das sowohl unter normalem Zerfall α-Teilchen als auch unter spontanem Zerfall Neutronen produziert. $^{252}_{98}$Cf-Neutronenquellen sind wegen des hohen Neutronenflusses ($2.4 \cdot 10^{12}$ Neutronen pro Sekunde und Gramm Californium) von kleinem Ausmaß und deshalb besonders geschätzt. Sie dienen u. a. zum »Zünden« von Reaktorbrennelementen (S. 2279), in der Aktivierungsanalyse (S. 2265) sowie in der Medizin (Therapie bestimmter Geschwüre).

Erzeugung energiereicher Atomkerne. Eine weitere Anwendung von $^{252}_{98}$Cf betrifft die Massenspektrometrie wenigflüchtiger Stoffe hoher Molekülmassen ($^{252}_{98}$Cf-Plasma-Desorptions-Massenspektroskopie, »Cf-PDMS«), wobei allerdings nicht die Neutronen, sondern die durch spontane Spaltung entstehenden hochenergetischen Bruchstücke der Cf-Kerne genutzt werden. Sie bringen die Stoffmoleküle, deren Masse bestimmt werden soll, durch Zusammenstöße in die Gasphase.

6 Verbindungen der Actinoide

6.1 Anorganische Verbindungen der Actinoide

Wasserstoffverbindungen

Gegenüber Wasserstoff verhalten sich die Actinoide wie die Lanthanoide (S. 2302): Es bilden sich nichtstöchiometrische Hydridphasen der Zusammensetzung $AnH_{<2}$ (An = Th, Np, Pu, Am, Cm, Bk), $AnH_{<3}$ (An = Pa, U, Np, Pu, Am, Cm) sowie $AnH_{<4}$ (Th_4H_{15}) mit Bildungsenthalpien ΔH_f von −100 bis −200 kJ mol^{-1} (AnH_2 mit Fluoritstruktur, AnH_3 mit komplexer Struktur, vgl. S. 308). Die Actinoidhydride eignen sich als reaktive Substanzen oft besser zur Darstellung von Actinoidverbindungen als die Metalle selbst. So reagiert etwa »Urantrihydrid« UH_3 mit Cl_2 bei 200 °C zu UCl_4, mit HCl bei 250–300 °C zu UCl_3, mit H_2O bei 350 °C zu UO_2, mit HF bei 400 °C zu UF_4 und mit H_2S bei 450 °C zu US_2. Beim Erhitzen hinterlässt UH_3 ($\Delta H_f = -127$ kJ mol^{-1}; $\Delta H_f(UD_3, UT_3) = -130$ kJ mol^{-1}) Uran als extrem reaktives, feinverteiltes Metall.

Halogenverbindungen

Zusammensetzung, Farben und Schmelzpunkte bisher bekannter Actinoidhalogenide AnX_6, AnX_5, AnX_4, AnX_3 und AnX_2 sind in Tab. 36.12 zusammen mit U_4F_{17}, Pu_4F_{17}, Pa_2F_9 sowie U_2F_9 wiedergegeben. Ersichtlicherweise existieren keine Heptahalogenide und nur vier Hexahalogenide (UF_6, UCl_6, NpF_6, PuF_6) sowie acht Pentahalogenide (PaX_5, UF_5, UCl_5, UBr_5, NpF_5). Die Stabilität der Tetrahalogenide nimmt ähnlich wie die der Pentahalogenide mit steigender Ordnungszahl des Actinoids sowie Halogens ab. Dementsprechend sind Tetrafluoride bis Californium, Tetrachloride und -bromide bis Neptunium und Tetraiodide bis Uran gewinnbar. Trihalogenide (Fluoride bis Iodide) lassen sich mit Ausnahme von ThX_3 und PaX_3 wohl von jedem Actinoid, Dihalogenide (Chloride, Bromide, Iodide) von Americium sowie von Californium bis Nobelium verifizieren (bezüglich ThI_3, ThI_2, PaI_3 s. unten).

Darstellung. Die Synthese der Actinoidhalogenide erfolgt durch Halogenierung, Halogenidierung sowie Dehalogenierung. Die Halogenierung mit elementarem Halogen führt zu hohen und höchsten Oxidationsstufen der betreffenden Actinoide:

$$An + \tfrac{n}{2} X_2 \longrightarrow AnX_n .$$

So lassen sich die Tetrafluoride AnF_4 (An = U, Np, Pu) mit Fluor in AnF_5 und AnF_6 überführen, die Trifluoride AnF_3 (An = Am, Cm, Bk, Cf) in AnF_4 und die elementaren Actinoide Th bis Np mit Chlor, Brom bzw. Iod in ThX_4, PaX_5, $UCl_{3,4,5}$, $UBr_{3,4,5}$, $NpCl_4$, $NpBr_4$. Das auf diese Weise großtechnisch gewonnene UF_6 ist für die Trennung der Uranisotope nach dem Gasdiffusionsverfahren und anderen Verfahren von Bedeutung (vgl. S. 2315). Mit geeigneten Halogenierungsmitteln sind allerdings auch niedrige Halogenide zugänglich, z. B. AmX_2 durch Halogenierung von Am mit Quecksilber(II)-halogenid HgX_2 bei 400–500 °C (X = Cl, Br).

Als Edukte für Halogenidierungen verwendet man in der Regel Actinoidoxide, die sich mit Halogenwasserstoffen gemäß ($n = 2m$)

$$AnO_m + 2m\,HX \longrightarrow AnX_n + m\,H_2O$$

beim Erhitzen in Actinoidhalogenide verwandeln lassen. So bilden sich aus Pa_2O_5 mit HX die Pentahalogenide PaX_5, aus AnO_2 (An = Th bis Pu) mit HF die Tetrafluoride AnF_4 (zur Verhütung der Oxidation von PaF_4 bzw. Reduktion von NpF_4 und PuF_4 wird in Anwesenheit von H_2 bzw. O_2 gearbeitet). Beim Erhitzen von AnO_2 (An = U bis Pu) mit HX in Anwesenheit von H_2 bzw. von An_2O_3 (An = Pu bis Cf) mit HX entstehen andererseits Trihalogenide AnX_3. Als Halogenidierungsmittel wirken darüber hinaus CCl_4, $AlBr_3$ und AlI_3 bei höheren Temperaturen und

Tab. 36.12 Farben und Schmelzpunkte (°C; Z = Zersetzung) binärer Actinoidhalogenide.

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
AnX_6	–	–	UF_6[a] farbl. 64 °C	NpF_6[a] orangef. 55 °C	PuF_6[a] rotbraun 52 °C	–	–	–	–	–
	–	–	UCl_6 grün 178 °C	–	–	–	–	–	–	–
AnX_5	–	PaF_5[b] farblos	UF_5 farblos 348 °C	NpF_5 hellblau	–	–	–	–	–	–
	–	$PaCl_5$ gelb 306 °C	UCl_5 braun 327 °C	–	–	–	–	–	–	–
	–	$PaBr_5$ rot 310 °C	UBr_5 schwarz Z.	–	–	–	–	–	–	–
	–	PaI_5 schwarz	UI_5 als UI_6^-	–	–	–	–	–	–	–
AnX_4	ThF_4 farbl. 1110 °C	PaF_4[c] rotbraun	UF_4[c] grün 960 °C	NpF_4 grün	PuF_4[c] braun 1037 °C	AmF_4 fleischf.	CmF_4 graugrün	BkF_4 gelbgrün	CfF_4 hellgrün	–
	$ThCl_4$ farbl. 770 °C	$PaCl_4$ gelbgrün	UCl_4 grün 590 °C	$NpCl_4$ braun 538 °C	$PuCl_4$ (584 °C)	–	–	–	–	–
	$ThBr_4$ farbl. 679 °C	$PaBr_4$ orangerot	UBr_4 braun 519 °C	$NpBr_4$ rot 464 °C	–	–	–	–	–	–
	ThI_4 gelb 566 °C	PaI_4 schwarz	UI_4 schwarz 506 °C	–	–	–	–	–	–	–
AnX_3	–	–	UF_3 purpur 1140 °C	NpF_3 purpur	PuF_3 violett 1425 °C	AmF_3 rosa 1393 °C	CmF_3 farbl. 1406 °C	BkF_3 gelbgrün	CfF_3 gelbgrün	–
	–	–	UCl_3 rot 837 °C	$NpCl_3$ grün 800 °C	$PuCl_3$ grün 760 °C	$AmCl_3$ rosa 715 °C	$CmCl_3$ farbl. 695 °C	$BkCl_3$ grün 603 °C	$CfCl_3$ grün 545 °C	$EsCl_3$ orangef.
	–	–	UBr_3 rot 730 °C	$NpBr_3$ grün	$PuBr_3$ grün 681 °C	$AmBr_3$ hellgelb	$CmBr_3$ hellgrün 625 °C	$BkBr_3$ hellgrün	$CfBr_3$ grün	$EsBr_3$ weißgelb
	ThI_3 schwarz	PaI_3 schwarz	UI_3 schwarz 766 °C	NpI_3 braun 767 °C	PuI_3 grün 777 °C	AmI_3 hellgelb 950 °C	CmI_3 farblos	BkI_3 gelb	CfI_3 orangef.	EsI_3 bernsteinf.
AnX_2	–	–	–	–	–	$AmCl_2$ schwarz	–	–	$CfCl_2$ cremef. 685 °C	–
	–	–	–	–	–	$AmBr_2$ schwarz	–	–	$CfBr_2$ bernsteinf.	–
	ThI_2 golden	–	–	–	–	AmI_2 schwarz 700 °C	–	–	CfI_2 violett	–

a Flüchtig im Vakuum; Sblp. UF_6 = 57 °C; Sdp. NpF_6 = 56 °C; Sdp. PuF_6 = 62 °C.
b Sblp. 500 °C im Vakuum.
c Pa_2F_9: schwarz; U_2F_9: schwarz; U_4F_{17}: schwarz; Pu_4F_{17}: rot.

führen etwa ThO_2 in ThX_4, Pa_2O_5 in PaX_5 über. Auch die Bildung von UCl_6 erfolgt durch Halogenidierung von UF_6 mit $AlCl_3$. Wasserhaltige Fluoride $AnF_4 \cdot 2\frac{1}{2} H_2O$ und $AnF_3 \cdot H_2O$ erhält man beim Versetzen wässriger Lösungen der Ionen An^{4+} bzw. An^{3+} mit Fluorid als schwerlösliche Niederschläge.

Die Bildung niederer Actinoidhalogenide durch Dehalogenierung höherer Halogenide kann etwa mit Wasserstoff (Bildung von UF_3 aus UF_4, von CfX_2 aus CfX_3), mit den betreffenden Actinoiden (Bildung von $ThI_{<4}$ aus ThI_4, von CfX_2 aus CfX_3) oder durch Erwärmen (Bildung von PaI_3 aus PaI_5) erfolgen.

Strukturen (vgl. Tab. 36.5). Die Actinoide weisen ähnlich wie die Lanthanoide (S. 2303) in ihren Halogenverbindungen hohe Koordinationszahlen im Bereich 6–9 auf, wobei die Zähligkeit von An mit wachsender Oxidationsstufe sowie zunehmender Ordnungszahl des Actinoids (Actinoid-Kontraktion) sowie zunehmender Ordnungszahl des Halogens (Radienvergrößerung) abnimmt. In diesem Sinne beträgt die Koordinationszahl von An in den »Hexahalogeniden« UF_6, NpF_6, PuF_6, UCl_6 sechs (oktaedrische Koordination, d_{UF} = 1.994, d_{NpF} = 1.981, d_{PuF} = 1.969 Å), in den weniger hoch oxidierten »Pentahalogeniden« PaF_5, UF_5, NpF_5, $PaCl_5$ sieben (pentagonal-bipyramidale Koordination; über gemeinsame Kanten verknüpfte AnX_7-Polyeder, vgl. Abb. 32.63a), vermindert sich aber beim Übergang von $PaCl_5$ zu UCl_5 (schwereres Actinoid)

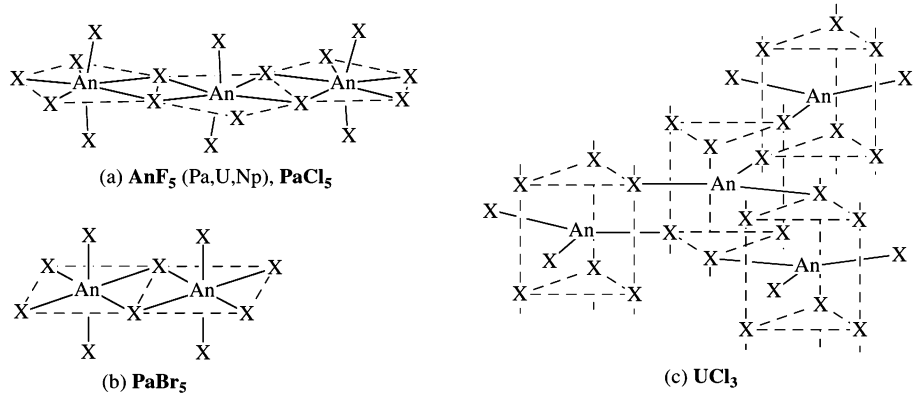


Abb. 36.1 Strukturen von Actinoidhalogeniden.

bzw. $PaCl_5$ zu $PaBr_5$ (schwereres Halogen) wieder um eine Einheit auf sechs (oktaedrische Koordination; über eine gemeinsame Kante verknüpfte AnX_6-Polyeder, vgl. Abb. 36.1b). Unter den »Tetrahalogeniden« haben die Actinoide in den Fluoriden AnF_4 und Chloriden $AnCl_4$ (An = Th, Pa, U, Np) sowie den leichteren Bromiden $AnBr_4$ (An = Th, Pa) die Koordinationszahl acht (Fluoride: quadratisch-antiprismatisch, Chloride, Bromide: dodekaedrisch), in den schwereren Bromiden $AnBr_4$ (An = U, Np) die Koordinationszahl sieben (pentagonal-bipyramidal) und in UI_4 die Koordinationszahl sechs (oktaedrisch). Im Falle der »Trihalogenide« beträgt die höchste beobachtbare Koordinationszahl »neun« (Tetrahalogenide: acht; Pentahalogenide: sieben; Hexahalogenide: sechs). Sie liegt allen Fluoriden bis BkF_3, allen bisher bekannten Chloriden und allen Bromiden bis $NpBr_3$ zugrunde (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische An-Koordination) und vermindert sich beim Übergang von $BkF_3 \longrightarrow CfF_3$, von $NpBr_3 \longrightarrow PuBr_3$ bis $BkBr_3$ und von $UBr_3 \longrightarrow UI_3$ bis AmI_3 um eine Einheit auf acht (zweifach-überkappt-trigonal-prismatische An-Koordination), beim Übergang von $BkBr_3 \longrightarrow CfBr_3$ und von $AmI_3 \longrightarrow CmI_3$ bis CfI_3 um weitere zwei Einheiten auf sechs (oktaedrische An-Koordination). Unter den »Dihalogeniden« haben die Actinoide in den Verbindungen ThI_2 (Schichtstruktur) die Koordinationszahl 6, in $AmCl_2$ ($PbCl_2$-Struktur, s. unten), die KZ 9, in $AmBr_2$ ($SrBr_2$-Struktur) die KZ 8/7, in AmI_2 (SrI_2-Struktur) die KZ 7 und in $CfBr_2$ die KZ 8/7.

Die Trichloride $AnCl_3$ (An = U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es) sowie Tribromide $AnBr_3$ (An = U) kristallisieren in der »Urantrichlorid-Struktur«: In ihr sind dreifach-überkappt-trigonal-prismatische AnX_9-Baueinheiten paarweise in der in Abb. 36.1c wiedergegebenen Weise so miteinander verknüpft, dass jeweils ein Basis- und ein überkappendes Halogen einer Einheit das überkappende bzw. Basis-Atom einer anderen Einheit bilden. Dabei fungiert jedes der drei überkappenden Halogene einer Einheit als Basisatom einer von drei anderen Baueinheiten (vgl. mittlere Einheit in Abb. 36.1c) und jedes der sechs Basishalogene einer Einheit als überkappendes Atom einer von sechs anderen Baueinheiten. Die AnX_9-Einheiten sind ihrerseits über gemeinsame Basisflächen zu Stapeln verknüpft. Insgesamt lassen sich auf diese Weise die AnX_9-Polyeder spannungsfrei zu einer Raumstruktur verbinden. Das X-Teilgitter bildet hierbei eine Packung mit dreifach-überkappt-trigonal-prismatischen Lücken, die teilweise mit An besetzt, teilweise unbesetzt sind. Die UCl_3-Struktur wird nicht nur von den erwähnten Actinoidhalogeniden, sondern auch von einigen Lanthanoidtrichloriden $LnCl_3$ (Ln = La bis Gd), -tribromiden $LnBr_3$ (Ln = La, Ce, Pr), -trihydroxiden $Ln(OH)_3$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Yb) und von $Y(OH)_3$ eingenommen. Von der UCl_3-Struktur leitet sich die »Bleidichlorid-Struktur« dadurch ab, dass die Blei-Ionen an die Stelle der Uran-Ionen treten und zudem noch die erwähnten Lücken der UCl_3-Raumstruktur besetzen. Mit $PbCl_2$-Struktur kristallisieren außer $PbCl_2$ und $PbBr_2$ etwa auch $AmCl_2$, $EuCl_2$, $SmCl_2$, $BaBr_2$, BaI_2.

Eigenschaften. Der salzartige Charakter der Actinoidhalogenide wächst mit sinkender Oxidationsstufe des Actinoids und abnehmender Ordnungszahl des Halogens. Dementsprechend stellen die Hexahalogenide vergleichsweise flüchtige Substanzen mit niedrigen Schmelzpunkten, die Trihalogenide wenig flüchtige Substanzen mit hohen Schmelzpunkten dar (vgl. Tab. 36.12). Mit Ausnahme der Fluoride der vier- und dreiwertigen Actinoide, die wasserunlöslich sind, zerfließen bzw. hydrolysieren die Actinoidhalogenide in Kontakt mit Wasser (z. B. Bildung von $An^{VI}O_2X_2$, $An^{V}O_2X$, $An^{IV}O_2$, $[An^{III}X_2(H_2O)_6]^+$, $An^{III}OX$, $An_2^{III}O_3$). Die Hexahalogenide wirken als starke Halogenierungsmittel. Ihre Stabilität nimmt zum PuF_6 hin so stark ab, dass dieses nur bei tiefen Temperaturen aufbewahrt werden kann (AmF_6 ist bereits nicht mehr gewinnbar). Die Dihalogenide oxidieren sich an Luft und reagieren mit Wasser unter H_2-Entwicklung. ThI_2 und ThI_3 zeigen im Unterschied zu den anderen Di- und Trihalogeniden metallischen Glanz sowie elektrische Leitfähigkeit und müssen im Sinne von $Th^{4+}(I^-)_2(e^-)_2$ bzw. $Th^{4+}(I^-)_3(e^-)$ formuliert werden. Die Actinoidhalogenide bilden eine Reihe von Halogenokomplexen. So leiten sich von den »Trihalogeniden« ähnlich wie von den Lanthanoid(III)-halogeniden u. a. Komplexe des Typus M^IAnF_4 (An = U, Pu, Am; dreifach-überkappt-trigonal-prismatische An^{3+}-Koordination), $M^I_2AnCl_5$ (An = U, Np, Pu; einfach-überkappt-trigonal-prismatische An^{3+}-Koordination) und $M^I_3AnCl_6$ (An = U, Np, Pu, Bk) sowie $M^I_3AnBr_6$ (An = U, Pu; jeweils oktaedrische An^{3+}-Koordination) ab. Die »Tetrahalogenide« bilden u. a. Fluorokomplexe des Typus AnF_5^- (dreifach-überkappt-trigonal-prismatische An^{4+}-Koordination), AnF_6^{2-}/AnF_7^{3-} (9fache An^{4+}-Koordination), AnF_8^{4-} (dodekaedrische An^{4+}-Koordination), $An_6F_{31}^{7-}$ (viele Möglichkeiten für An = Th bis Bk). Die Chloro-, Bromo- und Iodokomplexe der vierwertigen Actinoide haben die Zusammensetzung AnX_6^{2-} (An = Th bis Pu, Bk; oktaedrische An^{4+}-Koordination). Von den Halogenokomplexen der »Pentahalogenide« lassen sich die komplexen Fluoride AnF_6^- (An = Pa, U, Np, Pu), PaF_7^{2-} und PaF_8^{3-} aus wässrigen HF-Lösungen fällen, die Fluorokomplexe AnF_7^{2-} (An = U, Np, Pu) und AnF_8^{3-} (An = U, Np) durch Fluorierung eines Gemischs von M^IF und AnF_4 mit Fluor darstellen. Der Bau der Anionen (sechs-, sieben-, acht- bzw. neunfache An^{5+}-Koordination) wird vom Actinoid sowie vom Gegenion diktiert. Interessanterweise ist An = Pa, U, Np in Na_3AnF_8 kubisch von Fluorid umgeben. Von den übrigen Halogeniden kennt man nur Komplexe AnX_6^- des fünfwertigen Protactiniums und Urans (oktaedrische An^{5+}-Koordination). Unter den »Hexahalogeniden« bildet UF_6 die Fluorokomplexe UF_7^-, UF_8^{2-}, UF_9^{3-} und UF_{10}^{4-}.

Sauerstoffverbindungen

Die Actinoide bilden nichtstöchiometrische Oxide der Grenzzusammensetzung AnO_3, An_3O_8, An_2O_5, AnO_2, An_2O_3 und AnO (vgl. Tab. 36.13). Darüber hinaus existieren wasserhaltige Oxide, Hydroxide bzw. Peroxide $AnO_4 \cdot x\,H_2O$ ($\widehat{=}$ $UO_2(O_2) \cdot 2\,H_2O$), $AnO_3 \cdot H_2O$ ($\widehat{=}$ $AnO_2(OH)_2$), $AnO_2 \cdot x\,H_2O$ ($\widehat{=}$ $An(OH)_4$), $An_2O_3 \cdot x\,H_2O$ ($\widehat{=}$ $An(OH)_3$) sowie Oxidhalogenide des Typus $AnOX_4$, AnO_2X_2, $AnOX_3$, AnO_2X, $AnOX_2$, AnOX.

Darstellung. Das »Trioxid« UO_3 (7 Modifikationen), welches als einziges An(VI)-Oxid in wasserfreiem Zustand zugänglich ist, entsteht beim Erhitzen von Uranylnitrat $UO_2(NO_3)_2$ (gewinnbar durch Lösen von UO_2 in Salpetersäure) auf 600 °C. Erwärmt man andererseits eine wässrige $UO_2(NO_3)_2$-Lösung im Autoklaven auf 300 °C, so bildet sich durch »Hydrothermalreaktion« ein Monohydrat $UO_3 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2$ (»Uranyldihydroxid«; auch gewinnbar aus $UO_2(NO_3)_2$-Lösungen durch Fällung mit schwachen Basen wie Pyridin). Anders als im Falle von U(VI)-Salzen entstehen beim Erhitzen von Np(VI)- und Pu(VI)-Salzen flüchtiger Säuren statt der Trioxide sauerstoffärmere Dioxide. Es lassen sich jedoch durch Oxidation der in Wasser suspendierten Dioxide die Sauerstoffverbindung Np_2O_5 mit Ozon Monohydrate $AnO_3 \cdot H_2O = AnO_2(OH)_2$ (»Neptunyl-«, »Plutonyldihydroxid«) gewinnen. Im Falle von UO_3 erfolgt die Sauerstoffabgabe erst bei Erhitzen auf 700–900 °C. Es bildet sich hierbei das Oxid U_3O_8, das bei gleichen Temperaturen auch aus UO_2 oder anderen Uranoxiden an der Luft entsteht und zur »gravimetrischen Uranbestimmung« genutzt werden kann.

U_3O_8 lässt sich im Wasserstoffstrom bei 700 °C oder im Kohlenmonoxidstrom bei 350 °C auf dem Wege über weitere nichtstöchiometrische Phasen bis zur UO_2-Stufe reduzieren. U. a. wird hierbei die Stufe des »Pentaoxids« An_2O_5 durchlaufen, die auch im Falle von Pa und Np existiert und für beide Elemente das höchste, in wasserfreiem Zustand erhältliche Oxid darstellt. Pa_2O_5 entsteht bei Erhitzen von $Pa^{VI}O(OH)_3$ und anderen Pa-Verbindungen an Luft auf 650 °C, Np_2O_5 bei der Oxidation von NpO_2 mit Ozon oder beim Erhitzen von $Np^{VI}O_2(OH)_2$ im Vakuum auf 300 °C.

Eine häufig angewandte Methode zur Gewinnung der »Dioxide« AnO_2 besteht in der thermischen Zersetzung der An(IV)-oxalate bzw. im Erhitzen der An(IV)-hydroxide (im Falle von Cm und Cf in einer O_2-Atmosphäre). Zur PaO_2-Darstellung reduziert man Pa_2O_5. Die festen Dioxide zeichnen sich durch besondere Stabilität aus, sodass selbst Elemente wie Pa, Am, Cm, deren An^{4+}-Ionen in wässriger Lösung instabil sind, beständige feste Dioxide bilden. Die ab Pu erhältlichen »Trioxide« (»Sesquioxide«) An_2O_3 sind u. a. durch Erhitzen der An(III)-hydroxide, die ab Pa erhältlichen »Monoxide« AnO als Oberflächenschichten durch Erhitzen der elementaren Actinoide an der Luft gewinnbar.

Strukturen (vgl. Tab. 36.5). Die »Monoxide« MO kristallisieren alle in der »Steinsalz-Struktur« (»NaCl-Struktur«; oktaedrische An^{2+}-Koordination), die »Dioxide« MO_2 in der »Fluorit-Struktur« (»CaF_2-Struktur«; kubische An^{4+}-Koordination), während die »Sesquioxide« M_2O_3 ähnlich wie die Trioxide der Lanthanoide (S. 2305) den A-, B- oder C-Oxid-Typ einnehmen (7-fache und/oder 6-fache An^{3+}-Koordination).

Wie oben besprochen, nimmt UO_2 beim Erhitzen Sauerstoff bis zur Zusammensetzung $U_3O_8 = UO_{2.67}$ auf. Zunächst – bis zur Stöchiometrie $U_4O_9 = UO_{2.25}$ – werden kubische Lücken im CaF_2-strukturierten UO_2-Kristall von Sauerstoff besetzt. In U_3O_8 (α-Form) sind alle U-Atome 7-fach verzerrt-pentagonal-bipyramidal von Sauerstoff koordiniert, wobei die pentagonalen UO_7-Bipyramiden über gemeinsame äquatoriale Kanten zu zweidimensionalen Schichten verbunden sind, deren dreidimensionale Verknüpfung über gemeinsame axiale Sauerstoffatome erfolgt. Eine entsprechende Struktur kommt α-UO_3 zu, nur sind einige UO_7-Polyeder nicht

Tab. 36.13 Farben, Schmelzpunkte (°C) und Bildungsenthalpien (kJ mol^{-1}) der Actinoidoxide (berechnete Werte in Klammern).[a]

	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es
VI	–	–	UO_3 (β-Form)[b] orangef. 650 °C −1220 kJ	$NpO_3 \cdot H_2O$ schwarz −1379 kJ	$PuO_3 \cdot H_2O$ goldbraun	–	–	–	–	–
V	–	Pa_2O_5 farblos	U_2O_5[c], schwarz (−2340 kJ)	Np_2O_5 dunkelbraun	–	–	–	–	–	–
IV	ThO_2 farblos 3390 °C −1226 kJ	PaO_2 farblos (−1109 kJ)	UO_2 schwarzbraun 2875 °C −1085 kJ	NpO_2 braun 2600 °C −1074 kJ	PuO_2 gelbgrün 2390 °C −1056 kJ	AmO_2 schwarzbraun −932 kJ	CmO_2 schwarzbraun −911 kJ	BkO_2 beigebraun (−1021 kJ)	CfO_2 schwarz (−858 kJ)	–
III	–	–	–	–	Pu_2O_3 schwarz 2085 °C (−1656 kJ)	Am_2O_3 rotbraun 2205 °C −1692 kJ	Cm_2O_3 farblos 2260 °C −1682 kJ	Bk_2O_3 gelbgrün 1920 °C (−1694 kJ)	Cf_2O_3 gelbgrün 1750 °C −1653 kJ	Es_2O_3 farblos (−1696 kJ)
II[d]	–	PaO	UO	NpO	PuO	AmO	CmO	BkO	CfO	–

a Halogenidoxide: UOF_4, $NpOF_4$, $PuOF_4$; UO_2X_2, NpO_2F_2, PuO_2F_2, PuO_2Cl_2, AmO_2F_2; $PaOBr_3$, $UOCl_3$, $UOBr_3$, $NpOF_3$; PaO_2F, PaO_2I, UO_2Cl, UO_2Br; $ThOX_2$, $PaOCl_2$, UOX_2, $NpOCl_2$; UOCl, NpOI, PuOX, AmOX, CmOX, BkOX, CfOX, EsOX.

b $UO_3 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2$: grüngelb, $\Delta H_f = -1531\,kJ\,mol^{-1}$.

c U_3O_8 (dunkelgrün, Smp. 1150 °C, $\Delta H_f = -3575\,kJ\,mol^{-1}$) bildet sich als wichtiges Oxid beim Erhitzen aller Uranoxide an Luft auf 700–900 °C. Es stellt wie U_2O_5 und viele andere Uranoxide im Bereich UO_2 bis UO_3 eine nichtstöchiometrische Phase dar.

d Alle Oxide MO dunkel, glänzend.

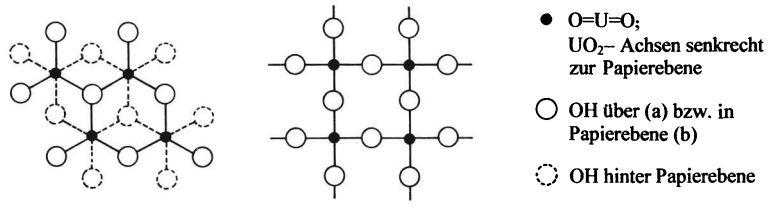


Abb. 36.2 Strukturen von $UO_2(OH)_2$.

mit Uran besetzt. In den anderen sechs UO_3-Modifikationen liegt teils 7-fache, teils 6-fache, teils 7- und 6-fache Koordination vor (δ-UO_3 kristallisiert in der »ReO_3«-Struktur (S. 1926) mit oktaedrischer U^{6+}-Koordination). »Uranyldihydroxid« $UO_2(OH)_2$ (»Urantrioxid-Hydrat« $UO_3 \cdot H_2O$) kristallisiert in drei Formen. In der α-Form sind $UO_2(OH)_6$-Polyeder über gemeinsame Kanten in der in Abb. 36.2a wiedergegebenen Weise zu Schichten verknüpft: Uran(VI) ist hierbei 8fach (zweifach-überkappt-oktaedrisch) von 2 axial angeordneten Sauerstoffatomen und 6 äquatorial, an den Ecken eines gewellten Sechsrings lokalisierten Hydroxylgruppen koordiniert. Die β-Form (Abb. 36.2b) besteht andererseits aus Schichten eckenverknüpfter oktaedrischer $UO_2(OH)_4$-Einheiten (2 axiale O-Atome, 4 äquatoriale OH-Gruppen). Die γ-Form weist eine ähnliche Struktur auf wie die β-Form, die ihrerseits unter leichtem Druck (Erhöhung der Dichte von 5.73 auf 6.73 g cm^{-3}) in die α-Form übergeht. Analoge Strukturen wie $UO_2(OH)_2$ kommen den anderen Actinoyldihydroxiden zu.

Eigenschaften. Bezüglich der Farben, Schmelzpunkte und Bildungsenthalpien der Actinoidoxide vgl. Tab. 36.13. Die Oxide stellen gering-flüchtige Substanzen dar (ThO_2 ist das Oxid mit dem höchsten Schmelzpunkt). Sie wirken in Wasser, in welchem sie schwer löslich sind, als Basen und lassen sich (teils unter Oxidation) in Säuren lösen, z. B. ThO_2, NpO_2, PuO_2 in konzentrierter F^--haltiger HNO_3, Pa_2O_5 in Flusssäure, alle Uranoxide in konzentrierter HNO_3 oder $HClO_4$. In stark saurer Lösung existieren Hydrate des Typus $[An(H_2O)_n]^{2+/3+/4+}$, $[An^{V}O_2(H_2O)_n]^+$, $[An^{VI}O_2(H_2O)_n]^{2+}$ sowie redoxinstabiles $[An^{VII}O_3(H_2O)_n]^+$ (vgl. S. 2325f). Bis auf $[An(H_2O)_n]^{2+}$ verwandeln sich diese bei Zugabe von Basen in wasserunlösliche basisch wirkende, säurelösliche (hydratisierte) Hydroxide (Oxidhydrate) $An(OH)_3$, $An(OH)_4$, $AnO_2(OH)$, $AnO_2(OH)_2$, $AnO_2(OH)_3$ bzw. in unlösliche Oxometallate (s. unten) sowie lösliche, hydratisierte Hydroxometallate $An^{V}O_2(OH)_2^-$, $An^{VI}O_2(OH)_4^{2-}$, $An^{VII}O_2(OH)_6^{3-}$ (vgl. S. 2325f). Die wenig charakterisierten Tetrahydroxide $An(OH)_4$ und unbekannten Penta- und Hexahydroxide $An(OH)_5$ und $An(OH)_6$ lassen sich in Form von Alkoholaten $An(OR)_4$ (An = Th, U, Np, Pu), $An(OR)_5$ (An = Pa, U, Np) sowie $An(OR)_6$ (An = U) gewinnen.

Hinsichtlich Alkali- und Erdalkalimetalloxiden vermögen die höheren Actinoidoxide auch als Säuren zu wirken. Dementsprechend erhält man Oxometallate $BaAn^{IV}O_3$ (An = Th bis Am; Perowskit-Struktur (S. 1801); oktaedrische An-Koordination) beim Erhitzen von BaO mit AnO_2, wobei im Falle der Pa-, U-, Np- bzw. Pu-Verbindung unter strengem Ausschluss, im Falle der Am-Verbindung in Gegenwart von Sauerstoff gearbeitet werden muss. Fünfwertige, oktaedrisch koordinierte Actinoide An = Pa bis Am, Cm? liegen in den Alkalimetalloxometallaten $M^{I}AnO_3$ (Perowskit-Struktur), $M^{I}_3AnO_4$ (NaCl-Struktur mit Fehlstellen) und $M^{I}_7AnO_6$ (hexagonal-dichteste Sauerstoffpackung) vor. Ihre Darstellung erfolgt durch Erhitzen der An(IV)- bzw. An(V)-oxide mit M_2O in einer Sauerstoffatmosphäre (Ozon im Falle von CmO_2) oder von An(VI)-oxometallaten (s. unten) mit $An^{IV}O_2$.

Die Oxometallatbildung ist mit einer Stabilisierung der höheren Wertigkeitsstufen der Actinoide verbunden. Demgemäß existieren zwar keine An(V)-oxide des Plutoniums und Americiums, aber An(V)-oxometallate. Entsprechendes gilt für die Oxometallate der sechswertigen Actinoide An = U bis Am. Es ließen sich hier gemischte Oxide u. a. des Typus $M^{I}_2AnO_4$, $M^{I}_4AnO_5$,

$M^I_6AnO_6$ bzw. $M^{II}AnO_4$, $M^{II}_2AnO_5$, $M^{II}_3AnO_6$ (meist mit oktaedrischer An-Koordination) durch Erhitzen niederer An-oxide mit Alkali- oder Erdalkalimetalloxiden in einer Sauerstoffatmosphäre synthetisieren. Unter den – besonders eingehend untersuchten – »Uranaten« besitzt $CaUO_4$ eine verzerrte α-$UO_2(OH)_2$-Struktur (Abb. 36.2a, UO_2-Achsen nicht senkrecht zur Papierebene; O anstelle von OH; Ca^{2+} in Lücken), $SrUO_4$ sowie $BaUO_4$ die β-$UO_2(OH)_2$-Struktur (Abb. 36.2b) und Ca_3UO_6 eine Struktur mit isolierten UO_6-Oktaedern. Neben Uranaten sind von U(VI) auch »Polyuranate« $M^I_2U_nO_{3n+1}/M^{II}U_nO_{3n+1}$ ($n = 2,3,6,7,13,16$), $M^{II}_2U_3O_{11}$, $M^I_6U_7O_{24}$, $M^I_8U_{16}O_{52}$ bekannt.

Durch Oxometallatbildung lassen sich die Actinoide An = Np und Pu (Am noch fraglich) sogar in ihrer siebenwertigen Stufe in Form von $M^I_5AnO_6$ (M^I = Li, Na), $Ba_2M^INpO_6$ (M^I = Li, Na), M^INpO_4 (M^I = K, Rb, Cs), $M^I_3PuO_5$ (M^I = Rb, Cs) stabilisieren (jeweils oktaedrische An-Koordination). Die grünbraunen bis schwarzen, in Wasser mit grüner Farbe löslichen, in Säuren redoxinstabilen Verbindungen entstehen z. B. beim Erhitzen von AnO_2 mit Li_2O, M^IO_2 oder BaO im Sauerstoffstrom auf 400 bis 250 °C (vgl. S. 2330).

Außer Oxometallaten kennt man von U(VI) und Np(VI) Peroxometallate des Typus $M^I_4AnO_2(O_2)_3 \cdot 9\,H_2O$ (lineare AnO_2^{2+}-Gruppe mit drei Peroxogruppen O_2^{2-} in der äquatorialen Ebene; hexagonal-bipyramidale An^{6+}-Koordination mit O-Atomen). Auch bildet sich durch Reaktion von Uranylsalzen mit H_2O_2 bei pH = 3 gelbes Uranylperoxid $UO_2(O_2) = UO_4$ als Di- bzw. Tetrahydrat.

Sonstige binäre Verbindungen

Mit Schwefel, Selen, Tellur reagieren die Actinoide unter Bildung dunkelfarbiger Chalkogenide der Zusammensetzung AnY, An_3Y_4, An_2Y_3, AnY_2 und $AnTe_3$ (nicht alle Möglichkeiten verifiziert). Es handelt sich wie im Falle der Oxide um nichtstöchiometrische Phasen, wobei die Verbindungen mit Actinoiden in vergleichsweise niedrigen Oxidationsstufen halbmetallisches Verhalten zeigen. Mit Stickstoff bilden die Actinoide wie die Lanthanoide Nitride AnN (»NaCl-Struktur«), die übrigen Pentele (Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut) Pentelide AnZ, An_3Z_4, AnZ_2. Kombination mit Kohlenstoff liefert Carbide AnC, An_2C_3, AnC_2, Kombination mit Bor Boride u. a. des Typus AnB_4, AnB_6, AnB_{12}.

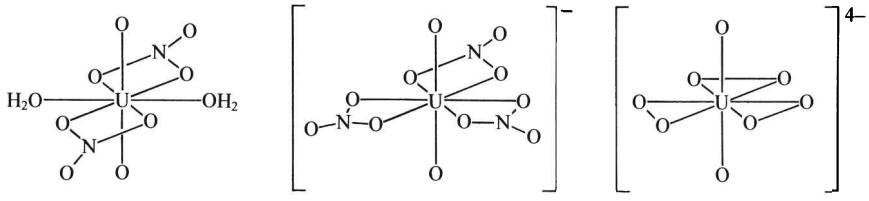
Salze

Von den drei- und vierwertigen Actinoiden An^{3+} und An^{4+} sind ähnlich wie von den analogen Lanthanoiden $Ln^{3+/4+}$ (S. 2306) Salze mit Anionen der Elementsauerstoffsäuren bekannt, unter denen etwa die »Oxalate« und »Phosphate« in Wasser unlöslich, die »Carbonate«, »Nitrate«, »Sulfate«, »Perchlorate« löslich sind. Wegen der Basizität von CO_3^{2-} erhält man allerdings – mit Ausnahme von $Pu(CO_3)_4^{4-}$ – nur basische An(IV)-Carbonate. Stabile An(IV)-Nitrate $An(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$ sind von Th und Pu erhältlich, wobei $Th(NO_3)_4 \cdot 5\,H_2O$ das wichtigste Salz des Thoriums darstellt (11-fach mit 4 zweizähnig wirkenden NO_3-Gruppen und 3 H_2O-Molekülen koordiniertes Th^{4+} bzw. Pu^{4+}). Beide Salze lösen sich in O-Donatoren wie Me_2SO oder Ph_3PO unter Bildung von $An(NO_3)_4(D)_2$ (10-fache An^{4+}-Koordination). Von Interesse sind weiterhin die durch Umsetzung der Tetrafluoride AnF_4 mit Aluminiumboranat $Al(BH_4)_3$ erhältlichen »Boranate« (Hydroborate) $An(BH_4)_4$:

$$AnF_4 + 2\,Al(BH_4)_3 \longrightarrow An(BH_4)_4 + 2\,AlF_2BH_4\,.$$

Unter ihnen sind $Np(BH_4)_4$ und $Pu(BH_4)_4$ unbeständig, leichtflüchtig, flüssig und monomer (12-fache, ikosaedrische An^{4+}-Koordination wie im Falle von $Zr(BH_4)_4$ mit vier dreizähnigen BH_4-Gruppen), $Th(BH_4)_4$, $Pa(BH_4)_4$ und $U(BH_4)_4$ beständig, schwerflüchtig, fest und polymer (14-fache, zweifach-überkappt-hexagonal-antiprismatische An^{4+}-Koordination mit zwei endständigen dreizähnigen und vier brückenständigen zweizähnigen BH_4-Gruppen).

Unter den Salzen $AnO_2^+X^-$ und $AnO_2^{2+}2\,X^-$ der fünf- und sechswertigen Actinoide Pa bis Am wurden Actinoyl(VI)-Verbindungen besonders eingehend untersucht. Sie enthalten linear gebaute AnO_2^{2+}-Ionen mit kurzen AnO-Bindungslängen (vgl. S. 2329). Dass hierbei etwa Uranylverbindungen UO_2X_2 zum Unterschied von den Chromylverbindungen CrO_2X_2 nicht kovalent, sondern salzartig aufgebaut sind, geht daraus hervor, dass sie in wässriger Lösung unter Bildung des gelben Ions UO_2^{2+} dissoziieren, wie durch Absorptions- und Ramanspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Das wichtigste Uranylsalz ist das durch Lösen aller Uranoxide in konzentrierter Salpetersäure erhältliche Uranyldinitrat-Hexahydrat $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$. Es zeichnet sich durch Löslichkeit in Ethern, Alkoholen, Ketonen und Estern (z. B. Tributylphosphat) aus, was man zur Trennung des Urans von anderen, durch diese Lösungsmittel nicht in gleicher Weise extrahierbaren Metallnitraten ausnutzt. In $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$ ist das Uran ähnlich wie in den durch Umsetzung von $UO_2(NO_3)_2$ mit überschüssigem Nitrat oder mit H_2O_2 erhältlichen Anionen $UO_2(NO_3)_3^-$ und $UO_2(O_2)_3^{4-}$ 8-fach, hexagonal-bipyramidal koordiniert (vgl. Abb. 36.3a, b und c).



(a) $[UO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$ (b) $[UO_2(NO_3)_3]^-$ (c) $[UO_2(O_2)_3]^{4-}$

Abb. 36.3

Erstaunlich stabil sind die Actinoylphosphate $M^I(AnO_2)PO_4 \cdot x\,H_2O$ (M^I = Wasserstoff, Alkali- bzw. $\frac{1}{2}$ Erdalkalimetall; An = U, Np, Pu, Am) und die entsprechenden Actinoylarsenate. Die grünen Pu(VI)-phosphate spielen eine gewisse Rolle beim Purex-Prozess (S. 2319) als »nicht-extrahierbare« Komponente, die zitronengelben Am(VI)-phosphate und -arsenate gehören zu den beständigsten sechswertigen Am-Verbindungen.

Salze des Typs $AnO_2^{3+}3\,X^-$ bzw. $AnO_3^+X^-$ mit den siebenwertigen Actinoiden Np und Pu konnten wegen der hohen Oxidationskraft von AnO_2^{3+} bzw. AnO_3^+ bisher nicht dargestellt werden. Es ließ sich aber im Falle des Neptuniums mit der Verbindung $[Co(NH_3)_6]^{3+}[AnO_2(OH)_6]^{3-}$ ein Salz mit anionischer An^{VII}-Komponente gewinnen.

Komplexe

Von den Actinoiden unterschiedlicher Oxidationsstufe kennt man ähnlich wie von den Lanthanoiden zahlreiche Komplexe mit ein- und mehrzähnigen Liganden. Unter den Verbindungen mit einzähnigen Liganden wurden die Halogenokomplexe und die Hydrate bereits besprochen (s. oben). Insgesamt wirken die Actinoid-Ionen etwas stärker komplexierend als die Lanthanoide. Als harte Zentren bilden sie mit F^-, H_2O sowie sauerstoffhaltigen Liganden starke Komplexe, während koordinierte Verbindungen mit den schwereren Halogeniden und Chalkogeniden, aber auch mit stickstoffhaltigen Liganden schwach sind. Dementsprechend lassen sich in wässriger Lösung zwar koordinierte Wassermoleküle an den Actinoid-Ionen leicht durch Fluorid und gegebenenfalls durch Donatoren mit Sauerstoffligatoren ersetzen, aber nicht durch Chlorid, Bromid, Iodid, Sulfid usw. (z. B. $U^{4+} + X^- \rightleftharpoons UX^{3+}$: $\log K = 8.96\ (F^-), 0.30\ (Cl^-), 0.18\ (Br^-)$; $UO_2^{2+} + X^- \rightleftharpoons UO_2X^+$: $\log K = 4.54\ (F^-), -0.10\ (Cl^-), -0.30\ Br^-$). Bezüglich eines bestimmten Liganden wie F^- wächst die Komplexstabilität eines Actinoid-Ions (i) bei gleichen Metallzentren unterschiedlicher Oxidationsstufe in Richtung $MO_2^+ < M^{3+}$, $MO_2^{2+} < M^{4+}$, (ii) bei ungleichen

Metallzentren gleicher Oxidationsstufe in Richtung zunehmender Ordnungszahl, d. h. abnehmendem Ionenradius (in letzterem Falle beobachtet man jedoch vielfach Irregularitäten). Die Koordinationszahlen der An^{3+}- und An^{4+}-Komplexe sind meist hoch und liegen im Bereich > 6. Entsprechendes gilt für Komplexe der AnO_2^{2+}-Ionen, welche weitere vier, fünf oder sechs Liganden (z. B. H_2O, R_3PO, py, Halogenid) in der Äquatorebene der linearen AnO_2^{2+}-Ionen koordinieren, sodass einschließlich der zwei mit An verknüpften Sauerstoffatome oktaedrische 6-fach-, pentagonal-bipyramidale 7-fach- bzw. hexagonal-bipyramidale 8-fach-Koordination resultiert.

Erhöhte Stabilität kommt den Actinoid-Komplexen mit zwei- und mehrzähnigen Chelatliganden zu. Beispiele bieten Anionen EO_n^{m-} von Elementsauerstoffsäuren, die in Richtung $NO_3^- < SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < PO_4^{3-}$ Chelatkomplexe wachsender Stabilität bilden, z. B. $[An(NO_3)_6]^{2-}$ (ikosaedrische Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}; oktaedrische Anordnung der NO_3-Liganden), $[An(CO_3)_5]^{6-}$ (10-fache Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Pu^{4+}; trigonal-bipyramidale CO_3-Anordnung), $[AnO_2(CO_3)_3]^{4-/5-}$ (hexagonal-bipyramidale An^{VI}- bzw. An^{V}-Koordination). Weitere zweizähnige Liganden, die mit An^{4+}- Ionen Chelatkomplexe bilden, sind Oxalat $C_2O_4^{2-}$ und Diethylthiocarbamat $Et_2NCS_2^-$. In letzterem Falle erhält man etwa Komplexe des Typs $[An(S_2CNEt_2)_4]$ (dodekaedrische Koordination von Th^{4+}, U^{4+}, Np^{4+}, Pu^{4+}). Starke Komplexe werden darüber hinaus mit β-Diketonaten $O{=}CR{=}CH{=}CR{=}O^-$ als zweizähnigen Liganden gebildet. Von Interesse sind etwa Komplexe $[An(acac)_4]$ der vierwertigen Actinoide mit Acetylacetonat $O{=}CMe{=}CH{=}CMe{=}O^-$ (quadratisch-antiprismatische An^{4+}-Koordination). Sie werden trotz ihrer Wasserlöslichkeit mit organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Tetrachlorkohlenstoff vollständig aus Wasser extrahiert. Das Diketonat $O{=}CR'{=}CH{=}CR''{=}O$ ($R' = C_4H_3$, $R'' = CF_3$) wird zur Extraktion von Plutonium-Ionen aus Wasser in organischen Medien genutzt. Ein wichtiger mehrzähniger Ligand für drei- und vierwertige Actinoide ist schließlich Ethylendiamintetraacetat $EDTA^{4-}$ (vgl. S. 1557). EDTA-Komplexe werden zur Trennung von Actinoid-Ionen genutzt; ihre Stärke wächst in Richtung Pu^{3+} bis Cf^{3+} bzw. $An^{3+} < An^{4+}$ bzw. $Np^{4+} < U^{4+}$, Pu^{4+}.

6.2 Organische Verbindungen der Actinoide

i **Geschichtliches.** Mit Cp_3UCl wurde von G. Wilkinson 1956 das erste Actinoidorganyl synthetisiert. Eine große Überraschung war dann das durch A. Streitwieser 1968 gewonnene Uranorganyl $U(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2$ (»Uranocen«), welches die Klasse der Sandwichverbindungen entscheidend erweiterte. Die hohe Radioaktivität der Transuraniumelemente schränkte die Erforschung der organischen Verbindungen der schweren 5f-Elemente naturgemäß ein.

Eingehender untersucht sind vor allem die organischen Verbindungen der leichten Actinoide Th, Pa und U, doch kennt man auch Organyle von Np, Pu, Am, Cm, Bk und Cf. In ihren organischen Verbindungen weisen die Actinoide im Wesentlichen die Oxidationsstufen +III und +IV auf. Die Bindungen zwischen den 5f-Elementen und Kohlenstoff sind etwas weniger heterovalent (etwas kovalenter) als die zwischen 4f-Elementen und Kohlenstoff (so wirkt etwa UCp_4 im Unterschied zu NaCp, $MgCp_2$ und $LnCp_3$ nicht als Cp^--Übertragungsreagenz). Auch weisen die Actinoide hinsichtlich π-Akzeptorliganden wie CO, CNR, C_6H_6 eine etwas ausgeprägtere Elektronen-Rückbindungstendenz als die Lanthanoide auf. Beide Sachverhalte (geringere Heterovalenz, größere Rückbindungstendenz) sind Folgen der – verglichen mit den Lanthanoid-Ionenradien – größeren Actinoid-Ionenradien und die für Actinoide bereits wesentlichen relativistischen Effekte (S. 372).

Actinoid(II)-organyle[3] Als Folge der hohen Oxidationskraft von 5f-Elementen ließen sich bisher keine Diorganyle AnR_2 der frühen Actinoide mit σ-gebundenen Organylresten R erzeu-

[3] Niedrigwertige Actinoidorganyle konnten – anders als niedrigwertige Ln-organyle (S. 2308) – bisher nicht unter normalen Bedingungen isoliert werden. In der Tieftemperaturmatrix ließ sich die Existenz von $U(CO)_6$ nachweisen.

gen (die Synthese von Verbindungen AnR_2 mit den späteren, leichter im zweiwertigen Zustande auftretenden Actinoiden wurde wegen der geringen zur Verfügung stehenden An-Mengen noch wenig eingehend studiert). Erwähnt sei in diesem Zusammenhang die »inverse« Sandwichverbindung (Abb. 36.4a), in welcher zwei Moleküle des Uran(II)-amids $U(NR_2)_2$ (NR_2 = $NtBu(3,5\text{-}C_6H_3Me_2)$) an Toluol π-gebunden vorliegen.

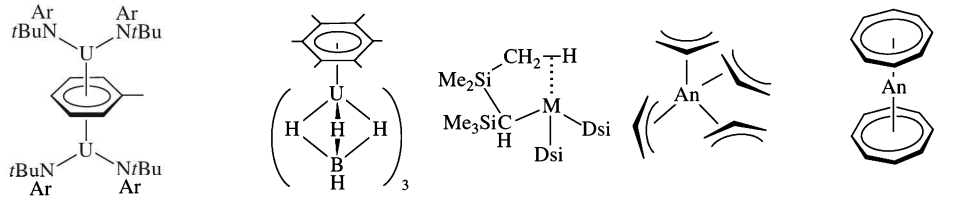
Actiniod(III)-organyle. Triorganyle AnR_3 mit σ-gebundenen Resten R sind in der Regel thermolabil. Doch führt die Umsetzung von $An(OR)_3$ (An = U, Np, Pu; $R = 2,6\text{-}C_6H_3tBu_2$) mit $LiCH(SiMe_3)_2$ = LiDsi zu monomeren, pyramidal gebauten Spezies $An(Dsi)_3$, welche im Sinne von Abb. 36.4c eine agostische $CH_2Si\text{-}Me_2CH_2$–H-Bindung aufweisen. Mithin sind die An^{3+}-Ionen in ihnen tetraedrisch von 3 Dsi-Gruppen und einer C–H-Funktion koordiniert (am thermostabilsten ist königsblaues $U(Dsi)_3$). Die Triorganyle wirken als starke Lewis-Säuren, weshalb sich durch Reaktion von UCl_3 mit LiDsi nicht $U(Dsi)_3$, sondern das Chloridaddukt $[UCl(Dsi)_3]^-$ bildet.

Leichter zugänglich sind Triorganyle AnR_3 mit π-gebundenen Resten R wie C_5H_5 (Cp). »Tris(cyclopentadienyl)actinoide« $AnCp_3$ (An = Th bis Cf; aber auch Ac) entstehen durch Reaktion von $AnCl_3$ mit geschmolzenem $BeCp_2$ (die Th-, Pa-, U-Verbindungen sind auch aus $AnCl_3$ und KCp oder $MgCp_2$ zugänglich). Sie zeichnen sich zum Teil durch hohe Radioaktivität aus ($AmCp_3$ leuchtet im Dunkeln) und sind analog $LnCp_3$ mit frühen bis mittleren Lanthanoiden gebaut (vgl. S. 2309). Als starke Lewis-Säuren addieren sie anionische und neutrale Donatoren z. B. unter Bildung von Cp_3UCl^-, $Cp_3U(BH_4)^-$, Cp_3UR^- (R = H, Me, Bu, *i*Pr, CH_2Ph, Cp usw.), $Cp_3An(THF)$ (An = U, Np, Pu). Die THF-Addukte entstehen im Medium THF direkt aus $AnCl_3$ und NaCp bzw. Cp_3AnCl und Na, die Cp^--Addukte durch elektrochemische Reduktion von $AnCp_4$ (s. unten; vgl. hierzu auch die Reduktion von $Th(C_3H_5)_4$ zum Anion $Th(C_3H_5)_4^-$). Es lassen sich sogar tetraedrisch gebaute CO-Addukte $Cp^*{}_3U(CO)$ und $Cp'{}_3U(CO)$ gewinnen ($Cp^* = C_5Me_5$; $Cp' = C_5H_4SiMe_3$), deren kurzer U–CO-Abstand und niedrige CO-Valenzschwingungsfrequenz auf deutliche Elektronen-Rückkoordination weisen: [U←C≡O ⟷ U⇆C=O]. Auch Addukte mit Carbenen wie z. B. $Cp_3U(CHPR_3)$ konnten isoliert werden.

Als Zwischenprodukte der $AnCp_3$-Bildung erhält man Chloride Cp_2AnCl bzw. $Cp^*{}_2AnCl$, die sich leicht zu Cp_2AnX bzw. $Cp^*{}_2AnX$ derivatisieren lassen (X außer Hal z. B. H, Organyl, OR, NR_2; auch direkt durch Umsetzung von $AnCp_3$ mit HX zugänglich). Entsprechendes gilt wohl für Verbindungen des Typs $CpAnX_2$, die aber bisher noch wenig eingehend untersucht wurden. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang der π-Komplex von $U(BH_4)_3$ mit Hexamethylbenzol (Abb. 36.4b).

Actinoid(IV)-organyle. Tetraorganyle AnR_4 mit σ-gebundenen Resten R sind ähnlich wie die Triorganyle AnR_3 in der Regel thermolabil. So bilden sich etwa als Folge der Umsetzung von UCl_4 mit LiR neben LiCl und elementarem U organische Produkte. Doch ließen sich einige tetraedrisch gebaute Th(IV)-organyle wie $Th(CH_2Ph)_4$ (aus $ThCl_4/LiCH_2Ph$ in THF bei –20 °C) gewinnen. Donoraddukte der betreffenden Tetraorganyle verhalten sich etwas thermostabiler. Beispiele hierfür sind etwa: $[UR_6]_2^-$ (R = Me, Ph, CH_2SiMe_3; Gegenion z. B. $Li(THF)_4^+$; oktaedrisch), $[ThMe_7]_3^-$ (Gegenion $Li(tmeda)^+$; gelbe pyrophore Substanz, Zers. 82 °C; überkappt-trigonal-prismatisch), $AnR_4(diphos)$ (An = Th, U; R = Me, CH_2Ph; diphos = $Me_2PCH_2CH_2PMe_2$), Beispiele für Derivate $R_{4-n}AnX_n$ der Tetraorganyle AnR_4 sind: $RAn(Bsa)_3$ (R = H, Me; An = Th, U; Bsa = $N(SiMe_3)_2$), $(PhCH_2)_2U(OCtBu_3)_2$. Leichter zugänglich sind Tetraorganyle AnR_4 mit π-gebundenen Resten R. So lassen sich »Tetra(π-allyl)actinoide« $An(C_3H_5)_4$ (Abb. 36.4d) aus $AnCl_4$ und C_3H_5MgBr gewinnen, wobei das zu $[Th(C_3H_5)_4]^-$ reduzierbare – verglichen mit $U(C_3H_5)_4$ thermostabilere – $Th(C_3H_5)_4$ als hervorragender Katalysator für Arenhydrierungen wirkt. Eingehend untersucht wurden die aus AnF_4 bzw. $AnCl_4$ und KCp oder geschmolzenem $MgCp_2$ sowie $BeCp_2$ zugänglichen »Tetra(η^5-cyclopentadienyl)actinoide« $AnCp_4$ (An = Th, Pa, U, Np; tetraedrisch). Die Einwirkung von Hal_2 oder HX (z. B. in Form

von NH_4X) auf $AnCp_4$ führt zu Derivaten Cp_3AnX (hauptsächlich untersucht mit An = U, aber auch Th, Np). Sie lassen sich einfacher aus den durch Cyclopentadienylierung von $AnCl_4$ mit NaCp oder TlCp zugänglichen Chloriden Cp_3AnCl mit sich anschließender Substitution von Cl^- gegen andere Anionen gewinnen (X^- außer Hal^- z. B. Pseudohal$^-$, BH_4^-, AlH_4^-, OR^-, SR^-, NR_2^-, PR_2^-, NO_3^-, $\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}$, $\frac{1}{2}\,C_2O_4^{2-}$, H^-, Organyl$^-$, SiR_3^-; mit Na verwandelt sich Cp_3AnCl in $AnCp_3$). Die C-Organyl-Bindungen von Cp_3An(Organyl) insertieren bereitwillig ungesättigte Moleküle wie CO, CNR, CO_2, SO_2. Die von Cp_3UCl durch Bindungsheterolyse ableitbaren Kationen Cp_3U^+ sind in Gegenwart gering basischer Anionen wie BPh_4^-, $Pt(CN)_4^{2-}$ existenzfähig. Verbindungen des Typs Cp_2AnX_2 lassen sich mit sperrigen Gruppen X unsolvatisiert erhalten (z. B. $Cp_2Th(NEt_2)_2$, $Cp_2U(BH_4)_2$). Wiederum sind Halogenide Cp_2AnHal_2 oder $Cp^*_2AnHal_2$ wichtige Synthone für Derivate (z. B. Bildung des Tetraorganyls $Cp^*_2Th(CH_2tBu_2)$, das bei 50 °C in die Verbindung $Cp^*_2Th(-CH_2CMe_2CH_2-)$ mit einem ThC_3-Vierring übergeht, oder Bildung von $Cp^*_2ThH_2$). Acetonitril führt Cp_2UI_2 in das Salz $[Cp_2U(NCMe)_5]^{2+}2\,I^-$ über, worin der Cp_2U^{2+}-Einheit der Bau eines Metallocens zukommt (»Uranocen«; parallel ekliptisch ausgerichtete η^5-C_5H_5-Reste). Die fünf MeCN-Liganden umgeben das pentagonal-bipyramidal-koordinierte U(IV)-Ion als »Gürtel«. Verbindungen $CpAnX_3$ existieren nur als Addukte mit O- und N-haltigen Donoren.



(a) $(\eta^6\text{-}C_6H_5Me)\{U(NR_2)\}_2$ (Ar = 3,5-$C_6H_3Me_2$) (b) $(\eta^6\text{-}C_6Me_6)U(BH_4)_3$ (c) $M(Dsi)_3$ (z.B. Sm, La, U) (d) $An(\eta^3\text{-}C_3H_5)_4$ (Th, U) (e) $An(\eta^8\text{-}C_8H_8)_2$ (Th, Pa, U, Np, Pu)

Abb. 36.4

Bei den aus $K_2C_8H_8$ und $AnCl_4$ erhältlichen thermostabilen »Bis(cyclooctatetraen)-actinoiden« $An(C_8H_8)_2$ (An = Th bis Pu) handelt es sich im Sinne von Abb. 36.4e um Sandwichverbindungen, in welchen planare C_8H_8-Ringe – ähnlich wie die C_5H_5-Ringe im Ferrocen $Fe(C_5H_5)_2$ (S. 2189) – auf beiden Seiten des Actinoids parallel angeordnet sind. Sie werden aus diesem Grunde ebenfalls (nicht ganz richtig) als Metallocene bezeichnet (isoelektronisch mit $Ac^{IV}(C_8H_8)_2$ sind $Ln^{III}(C_8H_8)_2^-$; auch die Komplexe $An^{IV}(C_8H_8)_2$ lassen sich zu $An^{III}(C_8H_8)_2^-$ reduzieren; An = U, Np, Ph, Am). »Uranocen« $U(C_8H_8)_2$ bildet hydrolysestabile, pyrophore grüne Kristalle, die in Kohlenwasserstoffen nur wenig löslich sind. Einen sandwichartigen Bau weist auch das aus $UCl_4/C_7H_8/K$ in 18-Krone-6-haltigem THF zugängliche Anion $[U(C_7H_7)_2]^-$ auf, in welchem naturgemäß kein dreifach negatives Uran und einfach-positives $C_7H_7^+$ vorliegt. Nach quantenchemischen Rechnungen kommt dem Uran in der Verbindung die Ladung +2.54, dem C_7H_7-Liganden die Ladung −1.77 zu. Während sich hiernach die Liganden in $An(C_5H_5)_4$ bzw. $An(C_8H_8)_2$ als $(4n+2)$-Aromaten klassifizieren lassen, trifft Entsprechendes nicht für den Liganden in $[U(C_7H_7)_2]^-$ zu.

Actinoid(V)-organyle. Pentaorganyle AnR_5 mit fünf σ- bzw. π-gebundenen Resten R sind noch unbekannt. Uran (V) enthalten wohl die at-Komplexe $[UR_8]^{3-}$ (R = CH_3, CH_2SiMe_3; Gegenion $Li(OEt_2)_4^+$). Auch bilden sich Verbindungen des Typus $(C_5H_4Me)_3U{=}NAr$ mit fünfwertigem Uran durch Reaktion von *p*- bzw. *m*-Diazidobenzol $C_6H_4(N_3)_2$ mit $(C_5H_4Me)_3U(THF)$.

Literatur zu Kapitel XXXVI

Die Actinoide

[1] **Vorkommen**

J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss: »The Chemistry of the Actinide Elements«, 2 Bände, Chapman and Hall, London 1986; K. W. Bagnall: »Actinides«, Compr. Inorg. Chem. **5** (1973) 1–635; A. J. Freeman, G. H. Landon, C. Keller (Hrsg.): »Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides«, mehrere Bände, North-Holland, Amsterdam ab 1984; G. T. Seaborg, W. D. Loveland: »The Elements beyond Uranium«, Wiley, New York 1990; G. T. Seaborg: »Transuranium Elements: Past, Present, and Future«, Acc. Chem. Res. **28** (1995) 257–264; L. R. Morss, J. Fuger (Hrsg.): »Transuranium Elements: A Half Century«, American Chem. Soc., Washington 1972; G. Meyer, L. R. Morss (Hrsg.): »Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds«, Kluwer Dordrecht 1991; Compr. Coord. Chem., I/II: »Actinides« (vgl. Vorwort); Gmelin: »Thorium«, System-Nr. **44**, »Protactinium«, System-Nr. **51**, »Uran«, System-Nr. **55**, »Transuranium Elements«, System-Nr. **71**; Ullmann: »Thorium and Thorium Compounds«, **A27** (1995); »Uranium and Uranium Alloys«, »Uranium Compounds« **A27** (1995); »Radionuclides«, **A22** (1993). Vgl. auch [2–5].

[2] **Gewinnung**

E. K. Hyde, I. Perlman, G. T. Seaborg: »Man-made Transuranium Elements«, Bände I – III, Prentice-Hall, New Jersey 1964; C. Keller: »Zum Aufbau von Transcurium-Elementen durch Kernreaktionen mit schweren Ionen«, Angew. Chem. **77** (1965) 981–993; Int. Ed. **4** (1965) 903; »Die künstlichen Elemente«, Chemie in unserer Zeit **2** (1968) 167–177; »Transurane«, Chemie in unserer Zeit **6** (1972) 37–43, 74–81; G. Herrmann: »Synthese schwerster chemischer Elemente – Ergebnisse und Perspektiven«, Angew. Chem. **100** (1988) 1471–1491; Int. Ed. **27** (1988) 1417; J. L. Spirlet, J. R. Peterson, L. B. Asprey: »Preparation and Purification of Actinide Metals«, Adv. Inorg. Chem. **31** (1987) 1–41.

[3] **Chemische Eigenschaften**

N. B. Mikheev, A. N. Kamenskaya: »Complex Formation of the Lanthanides and Actinides in Lower Oxidation States«, Coord. Chem. Rev. **109** (1991) 1–59; M. Pepper, B. E. Burster: »The Electronic Structure of Actinide-Containing Molecules: A Challenge to Applied Quantum Chemistry«, Chem. Rev. **91** (1991) 719–741; I. R. Beattie: »Eine kritische Bewertung der experimentellen Daten über Molekülstrukturen und Spektren der Halogenide, Oxide und Hydride der s-, d- und f-Block-Elemente«, Angew. Chem. **111** (1999) 3494–3507; Int. Ed. **38** (1999) 3294. – Thorium. J. F. Smith, O. N. Carlson, D. T. Peterson, T. E. Scott: »Thorium, Preparation and Properties«, Iowa State University Press, Iowa 1975; vgl. Uran. – Protactinium. C. Keller: »Die Chemie des Protactiniums«, Angew. Chem. **78** (1966) 85–98; Int. Ed. **5** (1966) 23; D. Brown: »Some Recent Preparative Chemistry of Protactinium«, Adv. Inorg. Radiochem. **12** (1969) 1–51. – Uran. J. H. Gittus: »Uranium«, Butterworths, London 1963; E. H. P. Cordfunke: »The Chemistry of Uranium including its Applications in Nuclear Technology«, Elsevier, Amsterdam 1969; I. Santos, A. P. de Matos, A. G. Maddock: »Compounds of Thorium and Uranium in Low (< IV) Oxidation State«, Adv. Inorg. Chem. **34** (1989) 65–144. – Neptunium. C. Keller: »Die Chemie des Neptuniums«, Fortschr. Chem. Forsch. **13** (1969/70) 1–124. – Plutonium. M. Taube: »Plutonium«, Pergamon Press, Oxford 1964; M. Taube: »Plutonium, ein allgemeiner Überblick«, Verlag Chemie, Weinheim 1974; F. L. Oetting: »The Chemical Thermodynamic Properties of Plutonium Compounds«, Chem. Rev. **67** (1967) 299–315; G. J. Wick: »Plutonium Handbook«, Gordon and Breach, New York 1967; J. M. Cleveland: »The Chemistry of Plutonium«, Gordon and Breach, New York 1970. – Transplutoniumelemente. F. Weigel: »Die Chemie der Transplutoniumelemente«, Fortschr. Chem. Forsch. **4** (1963) 51–137; P. R. Fields, Th. Moeller: »Lanthanide/Actinide-Chemistry«, Advances in Chemistry Series **71**, Am. Chem. Soc., Washington 1967; C. Keller: »The Chemistry of the Transuranium Elements«, Verlag Chemie, Weinheim 1971; O. L. Keller: »Chemistry of the Heavy Actinides and Light Transactinides«, Radiochim. Acta **37** (1984) 169–180.

[4] **Anorganische Verbindungen der Actinoide**

Compr. Coord. Chem. I/II: »Actinides« (vgl. Vorwort); K. M. Mackay: »Actinium und Actinide Hydrides«, Compr. Inorg. Chem. **1** (1973) 47–51; D. Brown: »Compounds of Actinides: Hydrides«, Compr. Inorg. Chem. **5** (1973) 141–150; J. J. Katz, I. Sheft: »Halides of Actinide Elements«, Adv. Inorg. Radiochem. **2** (1960) 195–236; N. Hodge: »The Fluorides of the Actinide Elements«, Adv. Fluorine Chem. **2** (1961) 138–182; K. W. Bagnall: »The Halogen Chemistry of the Actinides« in V. Gutmann: »Halogen Chemistry« **3** (1967) 303–382; D. Brown: »Halides of the Lanthanides and Actinides«, Wiley

New York 1968; J. C. Taylor: »Systematic Features in the Structural Chemistry of the Uranium Halides, Oxyhalides and Related Transition Metal and Lanthanide Halides«, Coord. Chem. **20** (1976) 197–273; L. E. J. Roberts: »The Actinide Oxides«, Quart. Rev. **15** (1961) 442–460; W. Bacher, E. Jakob: »Uranhexafluorid-Chemie und Technologie eines Grundstoffs des nuklearen Brennstoffkreislaufes«, Chemiker Zeitung **106** (1982) 117–136; J. H. Holloway, D. Laycock: »Preparations and Reactions of Oxide Fluorides of the Transition Metals, the Lanthanides, and the Actinides«, Adv. Inorg. Radiochem. **28** (1984) 73–93; U. Caselatto, M. Vidali, P. A. Vigato: »Actinide Complexes with Chelating Ligands Containing Sulfur and Amidic Nitrogen Donor Atoms«, Coord. Chem. Rev. **28** (1979) 231–277; N. Kaltsoyannis: »Recent developments in computional actinide chemistry«, Chem. Soc. Rev. **32** (2003) 9–16; C. Den Auwer, E. Simoni, S. Conradson, C. Madic: »Investigating Actinyl Oxo Cations by X-ray Absorption Spectroscopy«, Eur. J. Inorg. Chem. (2003) 2843–3859.

[5] Organische Verbindungen der Actinoide

Compr. Organomet. Chem. I/II/III: »Organoactinides« (vgl. Vorwort); Ch. Elschenbroich: »Organometallchemie« 5. Aufl., Teubner, Stuttgart 2005.

Kapitel XXXVII

Die Transactinoide (»Superschwere Elemente«)

Von der Enträtselung einiger Geheimnisse chemischer Elemente, die viel schwerer als die aus unserer Umwelt zugänglichen sind, träumen Science Fiction Literaten und Naturwissenschaftler schon sehr lange. Nun wurde der Traum zum Erstaunen der wissenschaftlichen Welt in den vergangenen Jahren durch die Arbeiten verschiedener Forscherteams Wirklichkeit. Die Synthese »Superschwerer Elemente«, worunter man die nach (*trans*) dem Actinoid Lawrencium (Ordnungszahl 103) im Periodensystem (PS) angesiedelten »Transactinoide« (Ordnungszahl > 103) versteht, ist in Laboratorien mit Ionenbeschleunigern gelungen (Leicht merkbar: Ordnungszahl und Gruppe der Transactinoide 103–118 im PS $= 100 +$ Gruppennummer des Transactinoids; demnach steht etwa das Element 108 (»Hassium«) in der 8. Gruppe des PS und ist somit ein Eka-Osmium.)

i **Geschichtliches.** Das um 1930 entwickelte Tröpfchenmodell der Kerne (S. 2250), welches eine wachsende Wahrscheinlichkeit der Spontanspaltung mit zunehmender Ordnungszahl und – als Folge hiervon – ein Ende des Periodensystems beim Element 100 vorhersagte, ließ zunächst wenig Hoffnung auf eine Synthese superschwerer Elemente aufkommen. Das Schalenmodell der Kerne und insbesondere dessen Kombination mit dem Tröpfchenmodell (S. 2377) sagte dann 20 Jahre später »Inseln der Stabilität« superschwerer Elemente voraus, deren Protonen- oder Neutronenschalen vollständig besetzt sind (z. B. 108, 114, 120, 126 Protonen und 126, 162, 184 Neutronen; vgl. durchgezogene und gestrichelte Linien in Abb. 37.1). Nach den kühnsten Vorhersagen sollten superschwere Elemente um $^{298}_{114}$Fl (vollbesetzte Schalen mit 114 Protonen, 184 Neutronen) aufgrund ihrer großen Halbwertszeiten in der Natur aufzufinden sein, was weltweit eine »goldgräbervergleichbare« Suche nach ihnen in geeigneten Gesteinen selbst in kleinen Radiochemielabors auslöste.

Die Suche blieb vergeblich (neuere Berechnungen verkürzten die Inselelement-Halbwertszeiten mehr und mehr auf wenige Jahre oder gar bis zu Minuten herab), und die »Alchemisten« kehrten zu bewährten Traditionen zurück: Geduldig und in mühevoller Kleinarbeit wurde das Periodensystem Schritt um Schritt erweitert. Es folgte ab ca. 1960 bis heute die »Entdeckung« (richtiger »Ersterzeugung«) von nahezu 20 neuen Elementen. Und zwar wurden die Transfermium-Elemente Md (Ordnungszahl 101), No (102), Lr (103) (vgl. S. 2313), dann die Transactinoide Rutherfordium Rf (104), Dubnium Db (105), Seaborgium Sg (106) in den Jahren von 1955 bis 1974 am »Lawrence Berkeley National Laboratory« (LBNL) – teilweise in Zusammenarbeit mit einem Forscherteam vom »Lawrence Livermore National Laboratory« (LLNL), beide in Kalifornien – sowie am »Joint Institute for Nuclear Research« (JINR) in Dubna, 120 km nördlich von Moskau, erstmals durch Bombardierung dünner Schichten u. a. von Oxiden, Fluoriden des Plutoniums, Curiums, Californiums und Einsteiniums mit stark bechleunigten B-, He-, C-, O- und Ne-Ionenstrahlen gewonnen. Danach bestrahlte man in Dubna, aber auch bei der »Gesellschaft für Schwerionenforschung« (GSI) in Darmstadt, nahe Frankfurt, am dort stehenden Universal Linear Accelerator (UNILAC) ab 1976 Targets aus Blei und Bismut mit – auf 10 % der Lichtgeschwindigkeit – beschleunigten Ti-, Cr-, Fe-, Ni- und Zn-Ionen. Hierbei erzeugte das GSI-Forscherteam 1981 erstmals Bohrium Bh (Ordnungszahl 107), 1984 Hassium Hs (108), 1982 Meitnerium Mt (109), 1994 Darmstadtium Ds (110) sowie Röntgenium Rg (111) und 1996 Copernicium Cn (112), ferner ein Forscherteam am »Institute of Physical and Chemical Research« (RIKEN) in Wako, nahe Tokio, im Jahre 2004 Nihonium (113). Des Weiteren bestrahlten Forscher am JINR (Dubna) in den Jahren 1998 bis heute Targets aus Plutonium, Americum und Californium mit Ca-Ionenprojektilen; sie fanden hierbei offensichtlich die Elemente Flerovium (114),

Mosconium (115), Livermorium (116) und Oganesson (118). Das Element 113 entstand hierbei als Tochterprodukt des Elements 115 bei einer Messung im Jahre 2004 (es ist bisher unentschieden, ob Nh zuerst in Riken oder aber in Dubna »gesehen« wurde). Bezüglich weiterer Einzelheiten zur »Darstellung« der Transactinoide siehe das nachfolgende Unterkapitel, bezüglich einer Übersicht über bisher erzeugte Transactinoide vgl. Abb. 37.1.

1 Erzeugung und Radiochemie der Transactinoide

1.1 Allgemeines zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide

Die Transactinoide werden im Zuge des Durchtritts beschleunigter Ionenstrahlen durch dünne Folien eines anderen Elements (»Target«) auf dem Wege der Kernfusion erzeugt.

Apparatives. Die Schwerionenerzeugung erfolgt einschließlich der Trennung und dem Nachweis der betreffenden Ionen in Geräten, die Massenspektrometern bzw. -separatoren (vgl. S. 66) ähnlich sind. In der Ionenquelle dieser Apparaturen werden die Projektilstrahlen erzeugt. Im Falle des UNILAC in Darmstadt (GSI) dient hierzu eine Elektron-Zyklotron-Resonanz-Quelle (EZR-Quelle), welche stabile hohe Projektilströme hochpositiv geladener Ionen liefert. Dadurch kann die Ionenbeschleunigung bis auf 10 % der Lichtgeschwindigkeit mit geringem Aufwand erfolgen (Ströme bis zu $6 \cdot 10^{12}$ Ionen pro Sekunde) und der Materialverbrauch (0.5–2 mg h^{-1}) gering gehalten werden (die benötigten isotopenangereicherten Ausgangsstoffe sind meist sehr teuer). Inzwischen wurde in Dubna unter Leitung von Y. T. Oganessian eine EZR-Ionenquelle gebaut, die bei einem Materialverbrauch von 0.3 mg h^{-1} Ströme bis zu $8 \cdot 10^{12}$ Ionen pro Sekunde liefert, allerdings sind die Ionenströme im Pulsbetrieb bei GSI deutlich höher als in Dubna.

Die Trennung der Ionenstrahlen, welche die Targets verlassen, in solche aus »gesuchten« superschweren Elementionen und »störenden« Projektilionen bzw. »ebenfalls gebildeten« Kernbruchstückionen erfolgt dann durch »Schwerionenseparation« in elektrischen und magnetischen Feldern (vgl. Massenspektrometrie, S. 66). Ein Forscherteam um P. Armbruster, S. Hofmann und G. Münzenberg entwickelte hierzu in Darmstadt (GSI) zur Ionentrennung am UNILAC einen 11 m langen seperator of heavy ion reaction products (SHIP). Die Flugzeit der Fusionsprodukte durch dieses System, welche naturgemäß die gerade noch messbare Lebensdauer von Nukliden bestimmt, beträgt ca. 1 Mikrosekunde. Die Projektile treten durch dünne Trägerfolien aus Kohlenstoff (0.2 µm), auf denen das Targetmaterial (Pb, Bi) aufgedampft ist (Schichtdicke ca. 0.4 µm), in das SHIP. Die beschichteten Trägerfolien sind ihrerseits in ein sich 1.125 mal pro Minute drehendes Rad in Form von mehreren bananenförmigen Segmenten eingespannt. Das Drehen des Rads führt selbst bei hoher Projektilintensität nicht zum Schmelzen der Pb- bzw. Bi-Targets (Smp. 327 bzw. 271 °C; für Ströme bis zu $6 \cdot 10^{13}$ Ionen pro Sekunde sollte man besser PbS- bzw. Bi_2O_3-Targets (Smp. 1118 bzw. 817 °C) nutzen und gegebenenfalls mit Helium vom Druck 1 mbar kühlen). Die Trennung der Fusions- von anderen Projektilstrahlionen erfolgte in Dubna durch ein SHIP-analoges Gerät VASSILISSA (benannt nach einer Fee eines russischen Märchens) und in den letzten Jahren durch einen mit Wasserstoff gefüllten Separator (Dubna Gas-Filled Recoil Separator, DGFRS). Die Targets bestehen in letzterem Falle zum Teil aus Titan mit darauf – z. B. durch Elekto- oder Molekularplating – aufgebrachten Radionukliden (Pu, Am, Cm, Cf).

Zum Ionennachweis dienen schließlich mehrere extrem empfindliche Detektoren, die einzelne, zum Teil nur alle Tage oder Wochen erzeugte geladene superschwere Elementatome sowie deren Zerfallsprodukte und Zerfallshalbwertszeiten registrieren.

Nicht angesprochen wurden im Vorherstehenden eine Vielzahl apparativer Techniken und Entwicklungen, die für chemische Studien superschwerer Elemente bedeutungsvoll sind.

Experimentelles. Gewonnen werden die Transactinoide durch kalte oder heiße Fusion. Im Falle der kalten Fusion bestrahlt man Targets aus $^{208}_{82}$Pb oder $^{209}_{83}$Bi mit neutronenreichen mittelschweren Projektilkernen (u. a. Ca, Ti, Cr, Fe, Ni, Zn) und erzeugt hierbei wenig-angeregte »kalte« Compoundkerne {E*}, die unter Abgabe meist nur eines Neutrons in die »Verdampfungsrestkerne« übergehen, falls sie sich nicht prompt spalten; z. B.:

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{m}_{k}\mathrm{E} \longrightarrow \{^{208+m}_{82+k}\mathrm{E}\}^{*} \xrightarrow{10^{-14}\,\mathrm{s}} ^{207+m}_{82+k}\mathrm{E} + ^{1}_{0}\mathrm{n}\,.$$

Im Falle der heißen Fusion bestrahlt man andererseits Targets aus radioaktiven, neutronenreichen Actinoiden ($^{232}_{90}$Th, $^{238}_{92}$U, $^{252,244}_{94}$Pu, $^{243}_{95}$Am, $^{248}_{96}$Cm, $^{249}_{98}$Cf, $^{254}_{99}$Es) mit leichten bis mittelschweren Projektilkernen (O, N, F, Ne, Mg, Ca) und erzeugt hierbei angeregte »heiße« Compoundkerne, die unter Abgabe von meist drei bis fünf Neutronen in die Verdampfungsrestkerne – also die gewünschten Produkte – übergehen, z. B.:

$$^{244}_{94}\mathrm{Pu} + ^{m}_{k}\mathrm{E} \longrightarrow \{^{244+m}_{94+k}\mathrm{Pu}\}^{*} \xrightarrow{10^{-14}\,\mathrm{s}} ^{239/240/241+m}_{94+k}\mathrm{E} + 3/4/5\,^{1}_{0}\mathrm{n}\,.$$

Trotz dieser »Neutronenabdampfung« sind die verbleibenden »Restkerne« im Falle der heißen Fusion neutronenreicher, als die durch kalte Fusion erzeugten (vgl. hierzu Abb. 37.1, rechte Seite). Somit ist es mit heißer Fusion eher möglich, an die ersehnte magische Neutronenzahl 184 und damit an das Zentrum der oben erwähnten »Stabilitätsinsel« heranzukommen oder zumindest langlebigere Isotope superschwerer Elemente zu gewinnen, die man für chemische Reaktionen der Transactinoide benötigt (s. unten). Allerdings sind die Verluste durch prompte Spaltung der Compoundkerne im Falle der heißen Fusion größer als im Falle der kalten.

Alle Transactinoide sind erwartungsgemäß radioaktiv und wandeln sich hauptsächlich durch α-Zerfall (Aussenden eines He-Kerns) sowie Spontanspaltung (spontaneous fission = sf) bzw. selten durch β^{+}-Zerfall sowie K-Einfang in protonenärmere Elemente um (Zerfallshalbwertszeiten im Bereich von Mikrosekunden bis zu Stunden; vgl. Abb. 37.1). Das aus einem Transactinoid durch α-Zerfall (gegebenenfalls β^{+}-Zerfall) neu entstehende Element ist seinerseits wieder radioaktiv, sodass der Zerfall weitergeht und zu α-Zerfallsreihen (gegebenenfalls mit β^{+}-Zerfallszwischenschritten) führt. Diese Ketten können bei Nukliden enden, die durch Spontanspaltung zerfallen, z. B.:

$$^{272}_{111}\mathrm{Rg} \xrightarrow[1.6\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{268}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[42\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{264}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[1.0\,\mathrm{s}]{-\alpha} ^{260}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[1.5\,\mathrm{s}]{-\alpha} ^{256}_{103}\mathrm{Lr} \xrightarrow[25.9\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots$$

Aus den bekannten, im Zerfall beobachteten Tochternukliden lassen sich umgekehrt Rückschlüsse auf die Existenz eines erzeugten neuen Nuklids ziehen.

1.2 Spezielles zur Gewinnung und zum Nachweis der Transactinoide

Rutherfordium Rf (»Eka-Hafnium«, »Element 104«). 1964 berichteten G. N. Flerov und Mitarbeiter (Kernforschungszentrum Dubna) erstmals über die Erzeugung einiger Atome von rasch zerfallendem $^{260}_{104}$Eka-Hafnium ($\tau_{1/2} = 20\,\mathrm{ms}$) durch »heiße Fusion« (Bestrahlung von Pu-Targets mit Ne-Kernen der Energie 115 MeV), dem sie den Namen Kurchatovium (Ku) gaben (benannt nach dem russischen Physiker I. W. Kurchatov, 1903–1960). A. Ghiorso und Mitarbeiter in Berkeley konnten die Ergebnisse in dieser Weise nicht bestätigen (möglicherweise hatten die russischen Forscher $^{259}_{104}$Eka-Hf in Händen) und erzeugten dann gemäß (37.1) in »heißer Fusion« $^{257}_{104}$Eka-Hf und $^{259}_{104}$Eka-Hf durch Beschuss von Californiumtargets mit Kohlenstoffkernen (73 MeV) und später noch $^{261}_{104}$Eka-Hf durch Beschuss von Curiumtargets mit Sauerstoffkernen

(90–100 MeV). Das neue Element 104 bezeichneten die amerikanischen Forscher mit dem – nunmehr allgemein anerkannten – Namen Rutherfordium Rf ($^{259}_{104}$Rf entsteht auch in »heißer Fusion« durch Beschuss von $^{248}_{96}$Cm mit $^{16}_{8}$O-Kernen, ferner $^{257}_{104}$Rf in »kalter Fusion« durch Beschuss von $^{208}_{82}$Pb mit $^{50}_{22}$Ti-Kernen; bzgl. weiterer Isotope, vgl. Abb. 37.1). Die Isotope $^{257,259,261}_{104}$Rf (α-Strahler; $\tau_{1/2} = 4.7$ s, 3.1 s, 78 s) wurden durch ihre Tochternuklide $^{253,255,257}_{102}$No ($\tau_{1/2} = 1.7$ min, 3.1 min, 26 s) identifiziert (37.2).

$$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{12}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{257}_{104}\text{Rf} + 4\,\text{n}; \quad {}^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{13}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{259}_{104}\text{Rf} + 3\,\text{n};$$
$$^{248}_{96}\text{Cm} + {}^{18}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{261}_{104}\text{Rf} + 5\,\text{n}; \qquad (37.1)$$

$$^{257}_{104}\text{Rf} \xrightarrow[4.7\,\text{s}]{-\alpha} {}^{253}_{102}\text{No}; \quad {}^{259}_{104}\text{Rf} \xrightarrow[3.1\,\text{s}]{-\alpha} {}^{255}_{102}\text{No}; \quad {}^{261}_{104}\text{Rf} \xrightarrow[7.8\,\text{s}]{-\alpha} {}^{257}_{102}\text{No}. \qquad (37.2)$$

Die »Entdeckung« von Element 104 wurde, nach vorausgehendem jahrelangem Ringen um den Entdeckungsanspruch den Teams in Dubna und Berkeley zu gleichen Teilen zugesprochen.

Dubnium Db (»Eka-Tantal«, »Element 105«). Atome des Elements Eka-Tantal der Massen 260 und 261 wollen G. N. Flerov und Mitarbeiter am Kernforschungsinstitut in Dubna 1967 durch Beschuss von $^{243}_{95}$Am mit $^{22}_{10}$Ne-Kernen gewonnen haben (»heiße Fusion«). Die Forscher schlugen für das Element 105, dessen erzeugte Isotope sich nach deren Studien unter α-Strahlung in $^{256,257}_{103}$Lr umwandelten, zu Ehren von Niels Bohr den Namen »Nielsbohrium« vor. Von A. Ghiorso und Mitarbeitern in Berkeley konnten die russischen Befunde in dieser Form bis heute nicht bestätigt werden. Es gelang letzteren Forscherteam 1970/71 aber, durch Beschuss von Californiumtargets mit Stickstoffkernen bzw. Berkeliumtargets mit Sauerstoffkernen in »heißer Fusion« gemäß (37.3) je Stunde etwa 6 Atome des Elements 105 mit den Massen 260, 261 und 262 darzustellen. Zu Ehren des Kernforschungszentrums in Dubna erhielt das Element den Namen Dubnium Db. Die Isotope $^{260,261,262}_{105}$Db gehen als α-Strahler mit $\tau_{1/2}$ von 1.5 s, 18 s und 34 s in $^{256,267,258}_{103}$Lr über (37.4).

$$^{249}_{98}\text{Cf} + {}^{15}_{7}\text{N} \longrightarrow {}^{260}_{105} + 4\,\text{n}; \quad {}^{250}_{98}\text{Cf} + {}^{15}_{7}\text{N} \longrightarrow {}^{261}_{105}\text{Db} + 4\,\text{n}; \qquad (37.3)$$

$$^{249}_{97}\text{Bk} + {}^{16}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{261}_{105}\text{Db} + 4\,\text{n}; \quad {}^{249}_{97}\text{Bk} + {}^{18}_{8}\text{O} \longrightarrow {}^{262}_{105}\text{Db} + 5\,\text{n}. \qquad (37.4)$$

Für das Element 105 (Db), von dem inzwischen noch einige andere Isotope erzeugt wurden (vgl. Abb. 37.1), und dessen Entdeckung den Teams in Dubna und Berkeley zu gleichen Teilen zugesprochen wurde, schlugen die amerikanischen Forscher zu Ehren von Otto Hahn – dem Altmeister der Kernchemie – zunächst den Namen »Hahnium« (Ha), die IUPAC-Kommission – zu Ehren von J. F. Joliot , dem Entdecker der künstlichen Radioaktivität (zusammen mit seiner Frau I. Joliot-Curie) – zunächst den Namen »Joliotium« (Jl) vor. Das Isotop $^{262}_{105}$Db ist wegen seiner Nutzung für Studien der chemischen Eigenschaften von Db bedeutungsvoll.

Seaborgium Sg (»Eka-Wolfram«, »Element 106«). Die russische Arbeitsgruppe um G. N. Flerov in Dubna berichtete 1974 über ein neues Nuklid, das beim Beschuss von Bleitargets mit Chromkernen in »kalter Fusion« entstehen soll: $^{208}_{82}$Pb + $^{54}_{24}$Cr $\longrightarrow$ $^{261}_{106}$Sg + n. Diese Studie wurde jedoch nicht als signifikanter Hinweis auf das Element 106 gewertet. Allein eine ebenfalls im Jahre 1974 durchgeführte Studie der amerikanischen Arbeitsgruppe um A. Ghiorso in Berkeley zur Erzeugung von Atomen dieses Elements durch Beschuss von Californiumtargets durch Sauerstoffkerne in »heißer Fusion« gemäß (37.5) wird als Entdeckungsexperiment für das Element 106 angesehen. Es zerfällt gemäß (37.6) unter α-Strahlung zunächst in Rf, dann in No. Des Weiteren ließen sich Isotope der Massen 265 und 266 in »heißer Fusion« durch Bestrahlung von Curium mit Ne-Kernen erzeugen (37.5); sie zerfallen mit $\tau_{1/2}$ von etwa 20 s in Rf (bezüglich weiterer Sg-Isotope vgl. Abb. 37.1). Das Element 106 erhielt zu Ehren des Kernforschers

G. T. Seaborg (Nobelpreis 1951) den Namen Seaborgium Sg.

$$^{249}_{98}\mathrm{Cf} + {}^{18}_{8}\mathrm{O} \longrightarrow {}^{263}_{106}\mathrm{Sg} + 4\,\mathrm{n}; \quad {}^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \longrightarrow {}^{265}_{106}\mathrm{Sg} + 5\,\mathrm{n};$$
$$^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \longrightarrow {}^{266}_{106}\mathrm{Sg} + 4\,\mathrm{n}; \tag{37.5}$$

$$^{263}_{106}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.9\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{259}_{104}\mathrm{Rf} \xrightarrow[3.1\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{255}_{102}\mathrm{No} \xrightarrow[3.1\,\mathrm{m}]{-\alpha} \ldots . \tag{37.6}$$

Zur Untersuchung chemischer Eigenschaften benutzt man die Sg-Nuklide der Massen 265 und 266.

Bohrium Bh (»Eka-Rhenium«, »Element 107«). Die deutsche Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) berichtete 1981 über ein Nuklid des Elements 107, das beim Beschuss eines Bismuttargets mit Chromkernen im UNILAC durch »kalte Fusion« gemäß (37.7) gewonnen wurde (der einwöchige Beschuss erbrachte sechs Atome des Elements). Für das neue Element, von dem noch weitere Isotope erzeugt wurden (vgl. Gl. (37.7) und Abb. 37.1), schlug das Darmstädter Forscherteam zu Ehren des Atomphysikers Niels Bohr den – inzwischen von der IUPAC-Kommission bestätigten – Namen Bohrium Bh vor. Unter α-Strahlung zerfällt $^{262}_{107}\mathrm{Bh}$ im Sinne von (37.8) in $^{258}_{105}\mathrm{Db}$ und $^{254}_{103}\mathrm{Lr}$.

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + {}^{54}_{24}\mathrm{Cr} \longrightarrow {}^{262}_{107}\mathrm{Bh} + \mathrm{n}; \quad {}^{249}_{97}\mathrm{Bk} + {}^{22}_{10}\mathrm{Ne} \longrightarrow {}^{267}_{107}\mathrm{Bh} + 4\,\mathrm{n}; \tag{37.7}$$

$$^{262}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[0.10\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{258}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[4.4\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{254}_{103}\mathrm{Lr} \xrightarrow[20\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots . \tag{37.8}$$

(Möglicherweise sind einige Atomkerne des Elements 107 schon durch Y. T. Oganessian in Dubna gewonnen worden; die Entdeckung der russischen Arbeitsgruppe ist aber außerhalb Russlands umstritten.)

Hassium Hs (»Eka-Osmium«, »Element 108«). Im Jahre 1984 konnte die Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) durch einwöchigen Beschuss von Bleitargets mit Eisenkernen am UNILAC in »kalter Fusion« gemäß (37.9) erstmals drei Atome des Elements 108 herstellen (unter optimierten experimentellen Bedingungen erbrachte (37.9) 1994 dann 75 Atome des Elements 108 pro Woche). Für das Element, von dem inzwischen weitere Isotope bekannt sind (vgl. Gl. (37.9) und Abb. 37.1), schlug das Darmstädter Forscherteam zu Ehren des Landes Hessen den – von der IUPAC anerkannten Namen – Hassium Hs vor. Durch α-Strahlung geht $^{265}_{108}\mathrm{Hs}$ in Sg und Rf über (37.10).

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \longrightarrow {}^{265}_{108}\mathrm{Hs} + \mathrm{n}; \quad {}^{248}_{96}\mathrm{Cm} + {}^{26}_{12}\mathrm{Mg} \longrightarrow {}^{269,270}_{108}\mathrm{Hs} + 5\ \text{bzw}\cdot 4\,\mathrm{n} \tag{37.9}$$

$$^{265}_{108}\mathrm{Hs} \xrightarrow[1.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{261}_{106}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.23\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{257}_{104}\mathrm{Rf} \xrightarrow[4.7\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{37.10}$$

Chemische Untersuchungen des Elements wurden bisher mit $^{269,270}\mathrm{Hs}$ durchgeführt.

Meitnerium Mt (»Eka-Iridium«, »Element 109«). Nach der gleichen Methode wie Bohrium im Jahre 1981 wurde im Jahre 1982 von der Arbeitsgruppe um P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) erstmals das Element 109 am UNILAC durch Beschuss von Bismuttargets mit Eisenkernen in »kalter Fusion« gewonnen (37.10). Auf diese Weise bildete sich am 29. 8. 1982 nach einwöchigem Beschuss ein Atom, das durch seinen α-Zerfall in $^{262}_{107}\mathrm{Bh}$ und über den weiteren, bereits bekannten α-Zerfall letzteren Nuklids charakterisiert wurde (37.11). Auf Vorschlag der Darmstädter Gruppe und der IUPAC-Kommission heißt das neue Element, von dem heute einige weitere Isotope bekannt sind (Abb. 37.1) – zu Ehren der Atomphysikerin L. Meitner – Meitnerium Mt.

$$^{209}_{83}\mathrm{Pb} + {}^{58}_{26}\mathrm{Fe} \longrightarrow {}^{266}_{109}\mathrm{Mt} + \mathrm{n}; \tag{37.11}$$

$$^{266}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} {}^{262}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[0.10\,\mathrm{s}]{-\alpha} {}^{258}_{105}\mathrm{Db} \xrightarrow[4.4\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{37.12}$$

Darmstadtium Ds (»Eka-Platin«, »Element 110«). Nach der bei der Erzeugung von Bohrium bewährten Methhode wurde 1994 von der Gruppe S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) erstmals auch das Element 110 am UNILAC durch Beschuss eines Bleitargets mit Nickelkernen der Masse 62 in »kalter Fusion« gewonnen (37.12). Auf diese Weise bildete sich am 9. 11. 1994 um 16.39 Uhr nach zweitägigem Beschuss das erste von drei Atomen der Masse 269, die durch ihren α-Zerfall in Hs und Sg charakterisiert wurden (37.13). In den folgenden Wochen produzierten die Darmstädter dann neun Atome des schwereren Isotops der Masse 271 des Elements 110 durch Bestrahlung von Bleiftargets mit Nickelkernen der Masse 64 (37.12). Für das Element 110, von dem noch weitere Isotope erzeugt wurden (Abb. 37.1), schlug die Darmstädter Forschergruppe zu Ehren des GSI-Standorts Darmstadt den – von der IUPAC-Kommission bestätigten – Namen Darmstadtium Ds vor.

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{62}_{28}\mathrm{Ni} \longrightarrow ^{269}_{110}\mathrm{Ds} + \mathrm{n}; \quad ^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{64}_{28}\mathrm{Ni} \longrightarrow ^{271}_{110}\mathrm{Ds} + \mathrm{n}; \tag{37.13}$$

$$^{269}_{110}\mathrm{Ds} \xrightarrow[0.17\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{265}_{108}\mathrm{Sg} \xrightarrow[1.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{261}_{106}\mathrm{Sg} \xrightarrow[0.23\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{37.14}$$

Röntgenium Rg (»Eka-Gold«, »Element 111«). Am 8. 12. 1994 um 5.49 Uhr gewann die Arbeitsgruppe um S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) am UNILAC nach dreitägigem Beschuss eines Bismuttargets mit beschleunigten Nickelkernen der Masse 64 in »kalter Fusion« das erste von drei Atomen des Elements 111 der Masse 272 (37.14), die durch den α-Zerfall in Mt und Bh charakterisiert wurden (37.15). Auf Vorschlag des Darmstädter Forschungsteams und der IUPAC-Kommission heißt das neue Element, von dem inzwischen weitere Isotope erzeugt wurden (vgl. Abb. 37.1) – zu Ehren des Physikers W. C. Röntgen – Röntgenium Rg.

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{64}_{28}\mathrm{Ni} \longrightarrow ^{272}_{111}\mathrm{Rg} + \mathrm{n}; \tag{37.15}$$

$$^{272}_{111}\mathrm{Rg} \xrightarrow[1.6\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{268}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[42\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{264}_{107}\mathrm{Bh} \xrightarrow[1.0\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{37.16}$$

Copernicium (»Eka-Quecksilber«, »Element 112«). Gut zwei Jahre nach der Entdeckung des Röntgeniums, nämlich am 9. 2. 1996, gelang der Arbeitsgruppe um S. Hofmann, P. Armbruster und G. Münzenberg in Darmstadt (GSI) am UNILAC durch Beschuss eines Bleitargets mit Zinkkernen der Masse 70 in »kalter Fusion« Atome des Elements 112 der Masse 277 zu erzeugen (37.16) und durch deren α-Zerfall in Ds, Hs, Sg, Rf, No und Fm zu charakterisieren (37.17).

$$^{208}_{82}\mathrm{Pb} + ^{70}_{30}\mathrm{Zn} \longrightarrow ^{277}_{112}\mathrm{Cn} + \mathrm{n}; \tag{37.17}$$

$$^{277}_{112}\mathrm{Cn} \xrightarrow[0.7\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{273}_{110}\mathrm{Ds} \xrightarrow[0.17\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{269}_{108}\mathrm{Hs} \xrightarrow[10\,\mathrm{s}]{-\alpha} \ldots \tag{37.18}$$

Die Forschungsaktivitäten am UNILAC in Darmstadt aber auch an den Beschleunigern des RIKEN Labors in Wako (Japan) sowie in Dubna (Russland) erbrachten noch weitere neutronenreichere, längerlebige Nuklide von Copernicium, dem bisher schwersten Element der äußeren Übergangsmetalle (vgl. Abb. 37.1).

Nihonium (»Eka-Thallium«, »Element 113«). In einem groß angelegten Versuch gelang es dem Forscherteam am Beschleuniger des RIKEN Labors in Wako (Japan) nach zwanzigwöchiger Bestrahlung eines Bismuttargets mit Zinkkernen der Masse 70 am 23. 7. 2004 in »kalter Fusion« ein Atom des Elements 113 der Masse 278 zu erzeugen (37.18) und durch dessen α-Zerfall in Rg, Mt usw. zu charakterisieren (37.19).

$$^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{70}_{30}\mathrm{Zn} \longrightarrow ^{278}_{113}\mathrm{Nh} + \mathrm{n}; \tag{37.19}$$

$$^{278}_{113}\mathrm{Nh} \xrightarrow[0.24\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{274}_{111}\mathrm{Rg} \xrightarrow[6.4\,\mathrm{ms}]{-\alpha} ^{270}_{109}\mathrm{Mt} \xrightarrow[6.0\,\mathrm{ms}]{-\alpha} \ldots \tag{37.20}$$

Der gemessene Bildungsquerschnitt des Nihoniums (inzwischen gibt es Hinweise auf zwei weitere Isotope, vgl. Abb. 37.1) ist mit 55 Femtobarn der kleinste bei dieser Art von Kernreaktionen gemessene Wert ($1\,b = 10^{-28}\,m^2$; zum Vergleich: Wirkungsquerschnitt der Bildung von Cn gemäß Reaktion (37.16) = 400 Femtobarn).

Elemente 114 bis 118 (»Flerovium« bis »Oganesson«). Vom Forscherteam in Dubna wurden in den Jahren von 1998 bis heute Targets aus $^{238}_{92}U$, $^{242,244}_{94}Pu$, $^{243}_{95}Am$, $^{245,248}_{96}Cm$ sowie $^{249}_{98}Cf$ mit $^{48}_{20}Ca$-Projektilionen bestrahlt sowie über Zerfallsreihen neu entstandener Nuklide berichtet. Die den jeweiligen Targets entsprechenden neuen Elemente hat diese Experimentiergruppe – bisher nicht allgemein anerkannt – dem $_{114}Fl$ (»Flerovium«), $_{115}Mc$ (»Mosconium«), $_{116}Lv$ (»Livermorium«) und – noch $_{118}Og$ (Oganesson) zugeordnet (das Tochterprodukt $_{113}Nh$ von $_{115}Mc$ soll bei einer Messung im Sommer 2004 – wie oben bereits erwähnt – entstanden sein). Die beobachteten α-Zerfälle der Elemente 114 bis 118 endeten nach mehreren Heliumkerne-liefernden Schritten jeweils mit einer Spontanspaltung, doch in keinem Fall bei einem bekannten Nuklid, was weder die eindeutige Massen- noch die Elementzuordnung der neu erzeugten Nuklide (d. h. die Bestimmung der Ordnungszahl und der im Zuge der heißen Fusion gebildeten Zahl an Neutronen) erlaubte. Verbesserte Experimentiertechniken ergaben allerdings in neuerer Zeit – trotz fehlender Anbindungen von Tochternukliden an bekannte Kerne – in sich konsistente Zuordnungsschemata (bezüglich der bisher – unter Vorbehalt – erzeugten Isotope der Elemente 114 bis 118, vgl. Abb. 37.1). Hingewiesen sei auf die vergleichsweise hohe Halbwertszeit von 21 s des $^{290}_{114}Fl$ (magische Zahl von 114 Protonen).

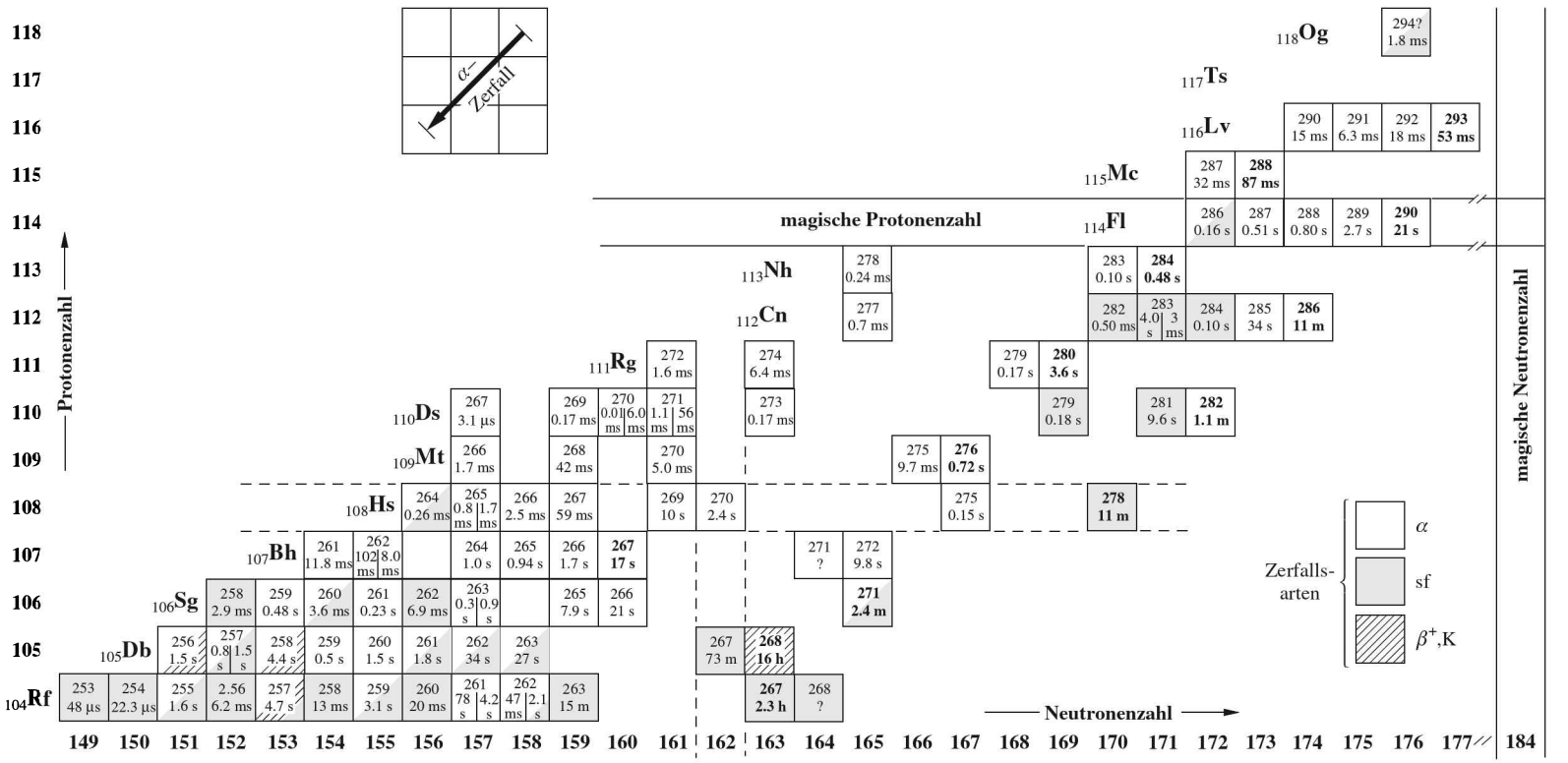
2 Eigenschaften der Transactinoide

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Transactinoide sind wegen der winzigen bisher zugänglichen Elementmengen naturgemäß auf experimentellem Wege sehr schwer zugänglich, da immer nur einzelne kurzlebige Atome verfügbar sind. Doch ließen sich in den letzten Jahren einige chemische Eigenschaften von Rf, Db, Sg, Bh, Hs erforschen. Einblicke in die Reaktionen der Transactinoide erbrachten demgegenüber theoretische Studien. Hiernach unterscheiden sich die Eigenschaften der Elemente 104–118 nicht prinzipiell, sondern nur mehr oder weniger graduell von ihren leichteren Gruppenhomologen, sodass ihre in den Tafeln I und VI (vgl. Buchdeckelinnenseiten) getroffene Einordnung in das Periodensystem stimmig ist.

2.1 Physikalische Eigenschaften

Die relativistischen Effekte spielen bei den schwersten Elementen einer Gruppe eine besonders große Rolle. Sie führen in Atomen – wie auf S. 372 erörtert und in Abb. 37.2 veranschaulicht – zu einer energetischen Aufspaltung der drei p- bzw. fünf d- bzw. sieben f-Orbitale in ein energieärmeres $p_{1/2}$- und zwei energiereichere $p_{2/3}$-Orbitale bzw. zwei energieärmere $d_{3/2}$- und drei energiereichere $d_{5/2}$-Orbitale bzw. drei energieärmere $f_{5/2}$- und vier energiereichere $f_{7/2}$-Orbitale (relativistischer Spin-Bahn-Effekt), ferner zu einer energiestabilisierenden s- und $p_{1/2}$-Orbitalkontraktion (direkter relativistischer Effekt) sowie einer energiedestabilisierenden $p_{3/2}$-, d- und f-Orbitalexpansion (indirekter relativistischer Effekt). Bei gleicher Hauptquantenzahl n erniedrigt sich die Spin-Bahn-Aufspaltung mit zunehmender Nebenquantenzahl l, was bedeutet, dass die $n\,p_{1/2}$-/$n\,p_{2/3}$-Aufspaltung größer ist als die $n\,d_{3/2}$-/$n\,d_{5/2}$-Aufspaltung und diese wiederum größer ist als die $n\,f_{5/2}$-/$n\,f_{7/2}$-Aufspaltung. Die drei relativistischen Effekte sind von gleicher Größenordnung und verstärken sich – bei vergleichbarer Elektronenkonfiguration einer Elektronenschale – mit dem Quadrat der Kernladungszahl. Die Abb. 37.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt anhand der n s- und $(n-1)$ d- bzw. n s- und n p-Valenzorbitale der Elemente Ru, Os, Hs

Abb. 37.1 Nuklidkarte der Transactinoide: Ordinate/Abszisse = Protonen-/Neutronenzahl der durch Kästchen symbolisierten Nuklide. Die Kästchen, die durch ihre »Schraffur« die Zerfallsarten des Nuklids wiedergeben (zu < 5 % beschrittene Zerfallswege blieben unberücksichtigt), enthalten die Massenzahlen und Zerfallshalbwertszeiten der betreffenden Nuklide (bisher längstlebiges Nuklid eines Elements fett; bei 2 aufgeführten Halbwertszeiten bezieht sich der erste/zweite Wert auf die Bildung des Produktkerns im metastabilen/im Grundzustand).



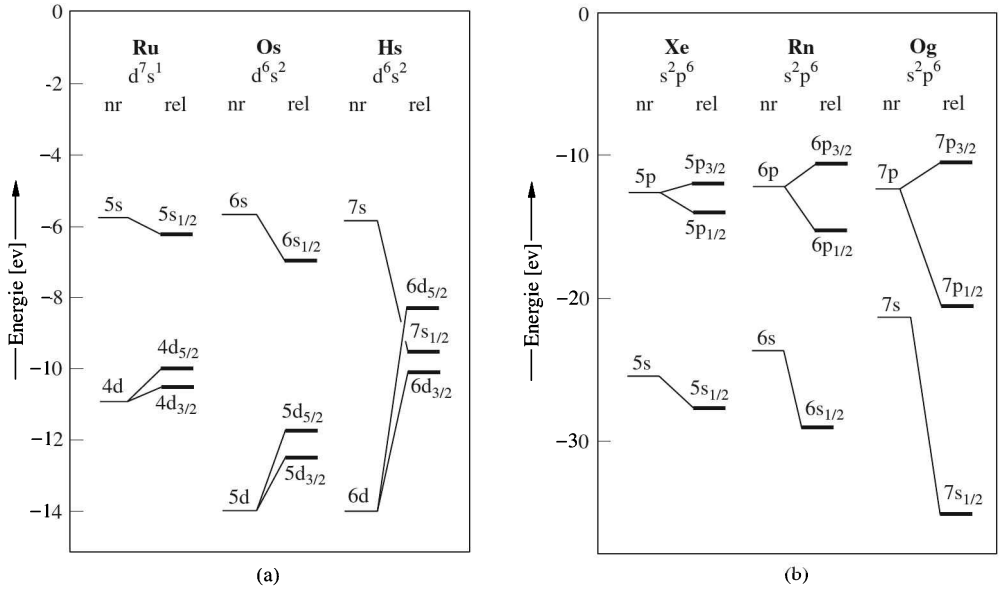


Abb. 37.2 Nichtrelativistische (nr) und relativistische (rel) Energieniveaus (a) der *n*s und $(n-1)$d Valenzorbitale der Eisengruppenelemente Ru, Os, Hs sowie (b) der *n*s und *n*p Valenzorbitale der Edelgase Xe, Rn, Og (die $p_{1/2}$-/$p_{2/3}$-Energieaufspaltung beträgt bei Hs 11.8 eV).

der 8. Gruppe (VIII. Nebengruppe, erste Spalte) bzw. Xe, Rn, Og der 18. Gruppe (VIII. Hauptgruppe).

Als Folge der relativistischen Erniedrigung der Energien der 7s-Orbitale bzw. Erhöhung der Energien der 6d-Orbitale liegen die Energieniveaus beider »Valenzorbitale« bei den superschweren Übergangselementen 104–112 im gleichen Energiebereich (vgl. 37.2 a, Element Hs), was naturgemäß die gleichzeitige Abgabe der 7s- und 6d-Elektronen dieser Elemente an Reaktionspartner, d. h. die Bildung hoher Elementoxidationsstufen, erleichtert. Der Effekt der *n*s-Orbital-Kontraktion erreicht innerhalb der 7. Periode beim Element 112 (Copernicium) sein Maximum, während dieses Maximums innerhalb der 6. Periode nicht bei Hg (Element 80), sondern bereits bei Au (Element 79) liegt. Das rührt daher, dass die Grundzustands-Elektronenkonfigurationen zwar im Falle der Elemente 111 und 112 (Rg, Cn) vom gleichen Typ sind ($6d^9\,7s^2$ und $6d^{10}\,7s^2$), während sich diese im Falle der Elemente Au und Hg typmäßig unterscheiden ($5d^9\,6s^1$ und $5d^{10}\,6s^2$).

Die sich aus der Reihenfolge der Atomorbitale ergebende Elektronenkonfiguration der Atome bestimmt deren Einordnung in das Periodensystem und damit deren chemische Eigenschaften (s. unten). Eine Abweichung der Elektronenkonfiguration vom »Erwarteten« weist der linke Periodennachbar des Rutherfordiums Rf (104), das Lawrencium Lr (103), auf: die starke relativistische Energieabsenkung des $7p_{1/2}$-Orbitals führt hier zu einem $7s^2p^1_{1/2}$-Zustand anstelle des erwarteten, um 0.16 eV energiereicheren $6d^1\,7s^2$-Zustands (vgl. S. 2227; das leichtere Gruppenhomologe Lu liegt im $5d^1\,7s^2$-Zustand vor). Bedingt durch die relativistische Stabilisierung der 7s-Orbitale besitzen die Elemente 104–112 demgegenüber gemäß Tab. 37.2 ausnahmslos die »erwarteten« $6d^x\,7s^2$-Zustände ($x = 2$–10) und die superschweren Hauptgruppenelemente 113–118 die »erwarteten« $7s^2p^x$-Zustände ($x = 1$–6). Abweichungen davon beobachtet man hier bei den leichteren Homologen Pt und Au, welche $5d^9\,6s^1$- und $5d^{10}\,6s^1$-Elektronenkonfigurationen aufweisen (Tab. 37.2; die nichtrelativistische Elektronenkonfiguration für Rg (Element 111) wäre wie die von Au $d^{10}s^1$). Die relativistische Stabilisierung der $7\,p_{1/2}$-Elektronen manifestiert sich in einigen »unerwarteten« angeregten Zuständen der superschweren Elemente. So haben Hf und

Rf gemäß Tab. 37.2 gleiche Grundzustände d^2s^2-Hf($^3F_2$) und d^2s^2-Rf($^3F_2$), aber unterschiedliche erste angeregte Zustände d^2s^2-Hf*($^3F_3$) und $d^1s^2p^1_{1/2}$-Rf*($^3D_2$). Ferner spielt die relativistische Stabilisierung der $p_{1/2}$-Elektronen bei den nach Og folgenden-Elementen eine Rolle. So besitzen die Elemente 121 und 122 die Elektronenkonfigurationen $8s^2\ 8p^1_{1/2}$ und $7d^1\ 8s^2\ 8p^1_{1/2}$ anstelle der energiereicheren »normalen« Konfigurationen $7d^1\ 8s^2$ und $7d^2\ 8s^2$. Element 122 ist vorerst das letzte Element, für das eingehende relativistische Berechnungen vorliegen. Nach dem Element 121 komplizieren sich die Verhältnisse dadurch, dass bei den noch schwereren Elementen die 7d, 6f und 5g-Zustände energetisch so benachbart sind, dass eine Klassifizierung der Elemente aufgrund einfacher Elektronenkonfigurationen schwierig wird.

Die Tab. 37.2 gibt die Ionisierungsenergien der Elemente Hafnium bis Radon (experimentelle Werte) sowie Rutherfordium bis Oganesson (berechnete Werte) wieder. In der zweiten Elementreihe durchlaufen die Ionisierungsenergien ein Maximum beim letzten äußeren Übergangsmetall Cn, wobei der Wert von Cn einer der höchsten aller Elementatome darstellt (höhere Ionisierungsenergien besitzen N, O, F, Cl, He–Xe). Die Ionisierung der Elemente der 6. und 7. Periode führt von (meist) gleichen Zuständen der ungeladenen, zu teils gleichen, teils unterschiedlichen Zuständen der einfach positiv geladenen Atome (Tab. 37.1).

Tab. 37.1

4. Hf/Rf	5. Ta/Db	6. W/Sg	7. Re/Bh	8. Os/Hs	9. Ir/Mt	10. Pt/Ds	11. Au/Rg	12. Gruppe Hg/Cn
d^2s^2-	d^3s^2-	d^4s^2-	d^5s^2-	d^6s^2-	d^7s^2-	d^9s^1/d^8s^2-	$d^{10}s^1/d^9s^2$-	$d^{10}s^2-E$
d^1s^2-	d^2s^2-	d^4s^1/d^3s^2-	d^5s^1/d^4s^2-	d^6s^1/d^5s^2-	d^7s^1/d^6s^2-	d^9/d^7s^2-	d^{10}/d^8s^2-	$d^{10}s^1/d^9s^2-E^+$

Als Folge der relativistischen Stabilisierung des $7p_{1/2}$-Orbitals der superschweren Elemente weist Element 113 (Nh; $7s^2\ 7p^1_{1/2}$-Konfiguration) eine besonders hohe Elektronenaffinität auf (0.68 eV; zum Vergleich Tl: EA = 0.4 eV), während sich Element 114 (Fl) mit seiner abgeschlossenen Elektronenschale ($7s^2\ 7p^2_{1/2}$-Konfiguration) edelgasähnlich verhält und eine niedrige Elektronenaffinität (ca. 0 eV), aber eine besonders hohe Ionisierungsenergie (8.54 eV) besitzt, und Element 115 (Mc; $7s^2\ 7p^2_{1/2}\ p^1_{3/2}$-Konfiguration) mit einem Elektron im destabilisierten energiereichen $p_{3/2}$-Orbital eine besonders niedrige Ionisierungsenergie (5.58) eV) hat. Auch ist die Elektronenaffinität des Elements 117 (Ts; $7s^2\ 7p^2_{1/2}\ 7p^3_{3/2}$-Konfiguration) die kleinste der Halogene, die von Element 119 (Eka-Fr; $7s^2\ 7p^6\ 8s^1$-Konfiguration) als Folge der relativistischen Stabilisierung des 8s-Zustands die höchste (0.86 eV) der Alkalimetalle (die Ionisierungsenergie von

Tab. 37.2 Aufbau der Elektronenhülle sowie Ionisierungsenergien der Elemente Hafnium bis Radon sowie Rutherfordium bis Oganesson.

6. Periode des Periodensystems					7. Periode des Periodensystems				
Elemente E			Elektronenkonfiguration	Ionisierungsenergie [eV]	Elemente E			Elektronenkonfiguration	Ionisierungsenergie [eV]
Nr.	E	Name			Nr.	E	Name		
72	Hf	Hafnium	$Xe + 4f^{14} + 5d^2 6s^2$	6.65	104	Rf	Rutherfordium	$Rn + 5f^{14} + 6d^2 7s^2$	6.01
73	Ta	Tantal	$Xe + 4f^{14} + 5d^3 6s^2$	7.89	105	Db	Dubnium	$Rn + 5f^{14} + 6d^3 7s^2$	6.9
74	W	Wolfram	$Xe + 4f^{14} + 5d^4 6s^2$	7.98	106	Sg	Seaborgium	$Rn + 5f^{14} + 6d^4 7s^2$	7.8
75	Re	Rhenium	$Xe + 4f^{14} + 5d^5 6s^2$	7.88	107	Bh	Bohrium	$Rn + 5f^{14} + 6d^5 7s^2$	7.7
76	Os	Osmium	$Xe + 4f^{14} + 5d^6 6s^2$	8.71	108	Hs	Hassium	$Rn + 5f^{14} + 6d^6 7s^2$	7.6
77	Ir	Iridium	$Xe + 4f^{14} + 5d^7 6s^2$	9.12	109	Mt	Meitnerium	$Rn + 5f^{14} + 6d^7 7s^2$	8.7
78	Pt	Platin	$Xe + 4f^{14} + 5d^9 6s^1$	9.02	110	Ds	Darmstadtium	$Rn + 5f^{14} + 6d^8 7s^2$	9.6
79	Au	Gold	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} 6s^1$	9.22	111	Rg	Röntgenium	$Rn + 5f^{14} + 6d^9 7s^2$	10.6
80	Hg	Quecksilber	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} 6s^2$	10.44	112	Cn	Copernicium	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} 7s^2$	11.97
81	Tl	Thallium	$Xe + 4f^{14} + {}_5d^{10} + 6s^2 6p^1$	6.11	113	Nh	Nihonium	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^1$	7.31
82	Pb	Blei	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^2$	7.42	114	Fl	Flerovium	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^2$	8.54
83	Bi	Bismut	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^3$	7.29	115	Mc	Mosconium	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^3$	5.58
84	Po	Polonium	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^4$	8.42	116	Lv	Livermorium	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^4$	6.6
85	At	Astat	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^5$	9.64	117	Ts	Tennessine	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^5$	7.7
86	Rn	Radon	$Xe + 4f^{14} + 5d^{10} + 6s^2 6p^6$	10.75	118	Og	Oganesson	$Rn + 5f^{14} + 6d^{10} + 7s^2 7p^6$	8.7

Eka-Fr beträgt 4.53 eV). Wegen der Stabilisierung des 8s-Orbitals von Element 118 (Og; $7s^2\,7p^6$-Konfiguration) kommt dem Element sogar eine positive Elektronenaffinität von 0.056 eV zu (die Elektronegativität von Og soll die geringste der Elemente der Edelgasgruppe sein).

2.2 Chemische Eigenschaften

Theoretische Vorhersagen. Gemäß dem vorstehenden Unterkapitel schließen sich die 15 Transactinoide mit den Ordnungszahlen 104–118 hinsichtlich ihrer Elektronenkonfigurationen den leichteren Homologen mit den Ordnungszahlen 72–86 an (Ausnahmen Pt, Au; vgl. Tab. 37.2). Die superschweren Elemente sollten sich demgemäß chemisch vergleichbar wie ihre jeweilig leichteren Gruppenhomologen verhalten. Besäße etwa Rutherfordium nicht die Elektronenkonfiguration $6d^2\,7s^2$, sondern $7s^2\,7p_{1/2}^2$, so würde sich das Element in seinen chemischen Eigenschaften vielleicht teilweise nicht wie Hafnium, sondern wie Blei verhalten (wegen der sehr kleinen Promtionsenergie vom $7p_{1/2}$- zum 6d-Zustand und den häufig sehr viel stärkeren Bindungen mit den d-Orbitalen könnte das Verhalten von Rf aber trotzdem Hf-analog sein). Demgemäß können, wie theoretische Studien ergaben, Rf (104), Db (105), Sg (106), Bh (107) und Hs (108) mit den ihrer Gruppennummer entsprechenden maximalen Wertigkeiten 4, 5, 6, 7 und 8 auftreten und sollten in der Gasphase Verbindungen wie RfX_4, DbX_5, $DbOX_3$, SgF_6, $SgOX_4$, SgO_2X_2, SgO_3, BhO_3X, HsO_4 bilden (X = Hal). Als höchste Oxidationsstufe erwartet man für Mt (109), Ds (110) und Rg (111) – in Übereinstimmung mit den aufgefundenen höchsten Wertigkeiten der leichteren Homologen – die Werte 6, 6 und 5 (z. B. MtF_6 (bisher unbekannt), DsF_6, RgF_6^-). Als Folge der für Cn bzw. Nh hohen relativistischen Effekte sollten beide Elemente – anders als ihre maximal 2- bzw. 3-wertigen leichteren Homologen – auch 4- bzw. 5-wertig auftreten (Bildung von CnF_4 und NhF_6^- (bisher unbekannt)), während die Bildung chemischer Verbindungen von Mc(V), Lv(VI), Ts(VII) und Og(VIII) nicht mehr möglich sein soll (Bi(V)- und Po(VI)-Verbindungen sind selten und stellen sehr starke Oxidationsmittel dar, At(VII)- und Rn(VIII)-Verbindungen sind unbekannt; es existieren aber I(VII)- und Xe(VIII)-Verbindungen).

Bezüglich der niedrigen Wertigkeiten der Elemente 104–118 ergaben theoretische Studien Folgendes: Die stabilsten Oxidationsstufen der Elemente 107–109 sollen in wässriger Lösung +III (Bh), +IV bzw. +III (Hs) und I (Mt) sein (Rf, Db und Sg sind auch in Lösung bevorzugt 4-, 5-, und 6-wertig). Zugänglich sind offensichtlich des weiteren Verbindungen mit 2-wertigem Cn (112), 3- bzw. 1-wertigem Nh (113), 2-wertigem Fl (114), 3- und 1-wertigem Mc (115), 4- und 2-wertigem Lv (116), 5-, 3-, 1- bzw −1-wertigem Ts (117) und 6-, 4- bzw. 2-wertigem Og (118) (das Tetra- bzw. Difluorid von Og soll tetraedrisch bzw. gewinkelt gebaut sein). Für die Verbindungen von Nh(I), Fl(II), Mc(I), Lv(II), Ts(I, −I) und Og(II) erwartet man elektrovalenten (ionischen) Bau, für elementares Ds (Eka-Pt) und Cn (Eka-Hg) wie für Pt und Hg eine »edles« Verhalten.

Experimentelle Ergebnisse. Das Studium der chemischen Eigenschaften der superschweren Elemente (bisher Rf, Db, Sg, Bh, Hs) erfordert wegen des meist schnellen radioaktiven Elementzerfalls ein rasches Experimentieren. Demgemäß muss das gebildete superschwere Element schnell in eine Apparatur transportiert werden, wo es zur gewünschten Reaktion gebracht wird (Letzteres ist auch vor oder während des Transports möglich). Es folgt eine Abtrennung des (gegebenenfalls zunächst noch chemisch charakterisierten) Reaktionsprodukts.

Im Falle des Rutherfordiums (Element 104) ließ sich auf diese Weise die Bildung der Tetrahalogenide $RfCl_4$ sowie $RfBr_4$ nachweisen, die in Übereinstimmung mit theoretischen – relativistische Effekte einschließenden – Überlegungen flüchtiger als $HfCl_4$ sowie $HfBr_4$ sind, ferner in Anwesenheit von Sauerstoffspuren in weniger flüchtige Oxidhalogenide übergehen ($RfX_4 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightleftharpoons RfOX_2 + Cl_2$). In stark HX-saurem Milieu (X = F, Cl, Br) liegt Rf(IV) in Form von Halogenidokomplexen vor, wobei die Tendenz zur Bildung von Fluoridokomplexen in Richtung Zr(IV) > Hf(IV) > Rf(IV) abnimmt.

Für die Pentahalogenide $DbCl_5$ und $DbBr_5$ des Dubniums (Element 105), deren Gewinnung wegen ihrer hohen Sauerstoff- und Wasserempfindlichkeit (⟶ $DbOCl_3$, $DbOBr_3$) experimentell sehr aufwendig ist, wurde anders als für die Tetrahalogenide $RfCl_4$ und $RfBr_4$ – entgegen der theoretischen Vorhersage für die reinen(!) Halogenide – eine geringere Flüchtigkeit als für die leichteren Homologen aufgefunden (möglicherweise waren bisher untersuchte Proben nicht frei von Oxidhalogeniden). In saurer wässriger Lösung bildet auch Db(V) Halogenidokomplexe, wobei die Fluoridokomplexe stabiler als die Chloridokomplexe und diese stabiler als die Bromidokomplexe sind. Mit wachsender Konzentration von HCl in Wasser bilden Nb(V), Ta(V), Db(V) der Reihe nach Komplexe des Typs $M(OH)_2Cl_4^-$, $MOCl_4^-$, $MOCl_5^{2-}$ und MCl_6^-.

Von Seaborgium (Element 106) ließen sich bisher keine Hexahalogenide gewinnen, wohl aber das Dichloriddioxid SgO_2Cl_2, dessen Flüchtigkeit geringer als von WO_2Cl_2 ist, und die hiervon abgeleitete Säure $SgO_2(OH)_2$ (Anion: SgO_4^{2-}), welche bei hoher Temperatur offensichtlich in ihr Anhydrid SgO_3 übergeht (ein dem Uranylkation UO_2^{2+} analoges Seaborgylkation SgO_2^{2+} existiert nicht: Sg ist eben ein Homologes des Übergangsmetalls Wolfram und nicht des Actinoids Uran). Seaborgium soll eines der schwerflüchtigsten Stoffe oder sogar das schwerstflüchtigste aller bekannten Elemente sein.

Auch von Bohrium (Element 107) konnten erwartungsgemäß – wie von den leichteren Elementen der 7. Nebengruppe – bisher keine binären Halogenide (z. B. BhX_7) synthetisiert werden, wohl aber das Chloridtrioxid BhO_3Cl, das hinsichtlich der Flüchtigkeit eine Mittelstellung zwischen SgO_2Cl_2 und HsO_4 einnimmt und das schwerstflüchtige der homologen Chloridtrioxide MO_3Cl (M = Tc, Re, Bh) darstellt. Die von Bh abgeleitete Säure BhO_3OH (Anion BhO_4^-; vgl. MnO_4^-, TcO_4^-, ReO_4^-) ist noch unbekannt.

Das Transactinoid Hassium (Element 108) bildet ein Tetraoxid HsO_4, das weniger flüchtig ist als das homologe Tetraoxid OsO_4 und mit NaOH unter Komplexbildung reagiert (HsO_4 + 2 NaOH ⟷ $Na_2HsO_4(OH)_2$).

Nach vorläufigen Berichten (Presse, 2006)[1] sollen sich Atome von Copernicium der Masse 283, welche im Heliumstrom über goldüberzogene Detektoren geblasen werden, wie das homologe (goldamalgambildende) Quecksilber mit dem Gold verbinden.

Literatur zu Kapitel XXXVII

Die Transactinoide (»Superschwere Elemente«)

[1] **Erzeugung, Gewinnung und Nachweis**

S. Hofmann, V. Pershina, D. Trubert, C. LeNaour, A. Türler, K. E. Gregorich, J. V. Kratz, B. und R. Eichler, H. W. Gäggeler, G. Herrmann in M. Schädel (Hrsg.): »The Chemistry of Superheavy Elements«, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht 2003; B. Fricke, W. Greiner: »Superschwere Elemente«, Physik in unserer Zeit **1** (1970) 21–30; B. Fricke: »Superheavy Elements – A Prediction of Their Chemical and Physical Properties«, Struct. Bonding **21** (1975) 89–144; G. Herrmann: »Synthese schwerster chemischer Elemente – Ergebnisse und Perspektiven«, Angew. Chem. **100** (1988) 1471–1491; Int Ed. **27** (1988) 1417; G. Münzenberg: »Die schalenstabilisierten schwersten chemischen Elemente«, Spektrum der Wissenschaft, Heft 9 (1988) 42–52; V. G. Pershina: »Electronic Structures and Properties of the Transactinides and Their Compounds«, Chem. Rev. **96** (1996) 1977–2010; V. G. Pershina: »The chemistry of the superheavy elements and relativistic effects«, in P. Schwerdtfeger (Hrsg.) »Relativistic Electronic Structure Theory, Part 2. Applications«, Elsevier 2004, 1–80; S. A. Cotton: »After the Actinides, then what?«, Chem. Soc. Rev. **25** (1996) 219–227; J. V. Kratz: »Chemie der schweren Elemente«, Chemie in unserer Zeit 29 (1995) 194–206; S. Hofmann: »Synthesis of Superheavy Elements Using Radioactive Beams and Targets«, Progress in Particle and Nuclear Physics **46** (2001) 293–302; S. Hofmann, G. Münzenberg: »The Discovery of the heaviest elements«, Rev. Modern Physics **72** (2000)

[1] Bemerkung. Die Unsitte, neuere Forschungsergebnisse vor Darlegung in einer begutachteten wissenschaftlichen Originalpublikation zunächst der Presse mitzuteilen, sollte nach Meinung des Buchautors tunlichst unterbunden werden.

733–767; M. Schädel: »The Chemistry of Transactinide Elements – Experimental Achievements and Perspectives«, J. Nucl. Radiochem. Sciences **3** (2002) 113–120; »The Chemistry of Superheavy Elements«, Acta Physica Polonica **34B** (2003) 1701–1728; S. Hofmann, G. Münzenberg, M. Schädel: »On the Discovery of Superheavy Elements«, Nucl. Physics News **14** (2004) 5–13; A. Türler, A. B. Yakushev: »Superheavy Element Chemistry«, Nucl. Physics News **14** (2004) 14–22; S. Hofmann: »Über die Entdeckung der Superschweren Elemente«, Phys. Journal **5** (2005) 37–43; M. Schädel: »Chemie superschwerer Elemente«, Angew. Chem. **118** (2006) 378–414; Int. Ed. **45** (2006) 368; L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger (Hrsg.): »The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements«, Springer, Dordrecht 2006.

[2] **In der Science Fiction Literatur**

Vgl. z. B. Hans Dominik: »Atomgewicht 500«, Heyne Verlag Bd. 8112 (1997) 3-453-13375-7 ISBN.

Schlusswort
Die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie

Im Verlaufe einer Atomkern-Umwandlung ändert sich zwar die Verteilung, nicht aber die Gesamtzahl der Ladungs- und Masseneinheiten. Daher ist bei allen angegebenen Umwandlungsprozessen die Summe der unteren (Zahl der Ladungseinheiten) bzw. der oberen (Zahl der Masseneinheiten) Atom-Indizes auf beiden Seiten der Reaktionsgleichung dieselbe. Setzt man aber in die Reaktionsgleichung nicht die abgerundeten ganzzahligen, sondern die genauen Massenzahlen ein, so ergeben sich kleine Abweichungen (vgl. S. 2244). So beträgt beispielsweise bei der auf S. 2262 erwähnten Kernreaktion zwischen »Lithium« und »Wasserstoff«:

$$^{7}_{3}\mathrm{Li} + {}^{1}_{1}\mathrm{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\mathrm{He} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} \tag{37.21}$$

die Summe der genaueren rel. Atommassen auf der linken Seite $7.016\,005\ (^{7}_{3}\mathrm{Li}) + 1.007\,825\ (^{1}_{1}\mathrm{H}) = 8.023\,830$; auf der rechten Seite dagegen $2 \times 4.002\,603\ (^{4}_{2}\mathrm{He}) = 8.005\,206$. Das ergibt einen Massenverlust von $8.023830 - 8.005206 = 0.018\,624$ Atommasseneinheiten. Je Mol Lithium verschwinden also bei der Reaktion mit Wasserstoff 18.624 mg Substanz. Da nach der Einstein'schen Masse-Energie-Äquivalenzbeziehung

$$m = \frac{E}{c^2} \tag{37.22}$$

eine Masse von 1.074 mg einer Energiemenge von 1 Million Faradayvolt äquivalent ist (S. 2244, 2363), entspricht dieser Massenverlust von 18.624 mg einer Energiemenge von $(10^6 \times 18.624) : 1.074 = 17.3$ MeV/Lithiumatom. Dies ist aber gerade die kinetische Energie der beiden nach (37.21) aus $^{7}_{3}\mathrm{Li}$ entstehenden Heliumatome (S. 2262).

Wir ersehen daraus (vgl. S. 22), dass das Gesetz von der Erhaltung der Masse nur begrenzte Gültigkeit besitzt und streng genommen ein Grenzfall des Gesetzes von der Erhaltung der Energie (S. 52) ist, so wie man das Gesetz von der Erhaltung der Energie als Grenzfall des Gesetzes von der Erhaltung der Masse (S. 17) ansehen kann, da Masse und Energie nur zwei verschiedene Erscheinungsformen der Materie sind. Nur in solchen Fällen, in denen die bei Materie-Umsetzung entwickelten oder aufgenommenen Energiemengen E im Hinblick auf die Gleichung (37.22) klein sind, gilt das Gesetz von der Erhaltung der Masse praktisch genau. Dies trifft z. B. für alle normalen chemischen Reaktionen zu, da deren Reaktionsenthalpie zu klein ist, um sich in Form eines messbaren Massendefekts zu äußern. So beträgt beispielsweise die Reaktionsenthalpie der stark exothermen Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlenstoffdioxid 394 kJ je Mol Kohlendioxid. Das entspricht einem Massenverlust von 0.000 000 004 4 g je Mol (44 g) Kohlenstoffdioxid, d. h. von 10^{-8} %. Da demgegenüber die von Landolt und von Eötvös zur Prüfung des Gesetzes von der Erhaltung der Masse benutzten Waagen eine maximale Genauigkeit von »nur« 10^{-6} % erreichten (S. 17), konnte bei chemischen Reaktionen die begrenzte Gültigkeit des Massengesetzes damals nicht festgestellt werden. Erst bei Kernreaktionen wie der obigen (37.21) mit ihren ungeheuren Energieumsätzen ergab sich die Notwendigkeit, den Gültigkeitsbereich des Gesetzes einzuschränken und die getrennten Einzelprinzipien der Erhaltung von Masse und Erhaltung von Energie durch das Gesamtprinzip der Erhaltung von Masse + Energie zu ersetzen.

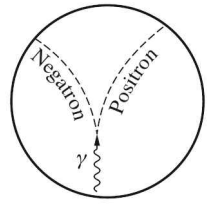


Abb. 37.3 Schematische Darstellung der Wilson-Aufnahme einer Negatron/Positron-Paarbildung im magnetischen Feld.

Im Falle der Kernreaktion zwischen Lithium und Wasserstoff (37.21) erfolgt eine Umwandlung von Masse in Energie. Auch der umgekehrte Weg einer Umwandlung von Energie in Masse ist möglich. So kann man beispielsweise Photonen, also Energieteilchen, in Elektronen, also Masseteilchen, verwandeln, sofern die Energie der Lichtquanten groß genug ist. Die Photonen von »rotem« Licht der Frequenz $4 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$ (entsprechend einer Energiemenge von 1.6 eV) oder von »ultraviolettem« Licht der Frequenz $20 \cdot 10^{14}\,s^{-1}$ (entsprechend einer Energie von 8 eV) sind allerdings für eine Umwandlung in Elektronen viel zu energiearm. Lässt man dagegen Photonen von mehreren Millionen eV, wie sie in den γ-Strahlen radioaktiver Substanzen zur Verfügung stehen, auf ein Schwermetall auftreffen, so beobachtet man häufig – wie erstmals I. Curie und F. Joliot 1933 mit γ-Strahlung von $^{208}_{91}$Th der Energie 2.65 MeV nachwiesen – eine »Elektronen-Paarbildung«, d. h. die gleichzeitige Entstehung eines Negatrons und eines Positrons von einer gemeinsamen Ursprungsstelle aus (Abb. 37.3). Die Summe der kinetischen Energie beider Teilchen ist dabei um 1.022 MeV kleiner als die der angewandten γ-Strahlung. Es verschwindet also je »Mol« Licht eine Energiemenge von 1.022 Millionen Faradayvolt, während gleichzeitig in Form der positiven und negativen Elektronen (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) eine äquivalente Massemenge von 2×0.5486 (Elektronenmasse) $= 1.097$ mg entsteht, wie es der Masse-Energie-Gleichung (37.22) entspricht, aus der sich die Äquivalenzbeziehungen

$$1 \text{ Million Faradayvolt } (= 96.485 \text{ Millionen kJ}) \mathrel{\widehat{=}} 1.0735 \text{ mg Masse}$$

$$1 \text{ mg Masse } \mathrel{\widehat{=}} 0.931\,54 \text{ Millionen Faradayvolt } (= 89.876 \text{ Millionen kJ})$$

ergeben.[2] In Übereinstimmung mit dieser Energiebilanz vermögen sich aus γ-Strahlen von geringerer Energie als 1 MeV keine Elektronenzwillinge zu bilden. Zwangsläufig ergibt sich damit die Schlussfolgerung, dass auf dem geschilderten Wege eine »Materialisierung von Energie« stattfindet.

Abb. 37.3 gibt die Nebelbahn einer Paarbildung in der Wilson-Kammer bei Vorhandensein eines Magnetfeldes wieder. Wie man sieht, werden Negatron und Positron entsprechend ihrer entgegengesetzten Ladung nach verschiedenen Richtungen hin abgelenkt. Durch derartige Nebelaufnahmen und ihre Auswertung wurde das Positron bei der Untersuchung der Höhenstrahlung (S. 2257) von C. D. Anderson im Jahre 1932 erstmals nachgewiesen.

Die Umkehrung der Elektronen-Paarbildung, die Vernichtung (»Annihilation«)[3] der Masse eines Negatrons und Positrons unter Bildung von γ-Strahlen von 1.022 MeV Gesamtenergie je Elektronenpaar (»Zerstrahlung von Materie«) lässt sich – wie erstmals J. Thibaud und F. Joliot 1934 zeigten – ebenfalls verwirklichen. Lässt man Positronen auf die Elektronen einer Aluminium- oder Bleischicht auftreffen, so beobachtet man für jedes sich mit einem Elektron vereinigende Positron 2 Quanten γ-Strahlung von je 0.511 MeV (entsprechend einer Wellenlänge von 2.427 pm) oder in anderen Fällen[4] auch 1 Quant γ-Strahlung von 1.022 MeV

[2] Je g Materie würde bei völliger Zerstrahlung somit eine Energiemenge von 931.876 Millionen Faradayvolt entstehen, welche der Wärmemenge entspricht, die bei der Verbrennung einer $2^1/_2$ Milliarden mal größeren Masse von Kohle entwickelt würde. Im Uranreaktor, in dem 1 ‰ der Uranmasse in Energie übergeht, wird je g Uranmasse naturgemäß nur $^1/_{1000}$ des maximal denkbaren Energie/Masse-Äquivalentes frei.

[3] nihil (lat.) = nichts.

[4] Zum Beispiel bei der Vernichtung von Positronen durch sehr fest an Kerne gebundene Elektronen.

(entsprechend einer Wellenlänge von $\frac{1}{2} \times 2.427\,\text{pm}$). Bei der Vereinigung der beiden Elementarteilchen bildet sich, wie M. Deutsch 1951 feststellte, intermediär eine kurzlebige ($< 10^{-6}$ s), dem Wasserstoffatom (Proton + Elektron) vergleichbare »Atomart«, das »Positronium«-Atom (Symbol: Ps), bei dem Positron und Elektron um den gemeinsamen Masse- und Ladungsschwerpunkt kreisen.[5]

Die Myonen und Pionen (S. 2257), die eine 207- bzw. 273-fache Elektronenmasse besitzen, sind einer Energiemenge von $207 \times 0.511 = 106$ bzw. $273 \times 0.511 = 140\,\text{MeV}$ äquivalent. Es muss daher analog der Elektronen-Paarbildung unter geeigneten Bedingungen möglich sein, kinetische Energie von $2 \times 106 = 212$ bzw. $2 \times 140 = 280\,\text{MeV}$ zur Myonen- und Pionen-Paarbildung (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) zu nutzen. In der Tat konnte 1948 bei der Beschießung von Antikathoden aus Graphit, Beryllium, Kupfer und anderen Elementen mit α-Teilchen von 300–400 MeV Energie die Entstehung derartiger Paare photographisch nachgewiesen werden.

Als besonders weittragend ist das Problem der künstlichen Verwandlung von Energie in Protonen und Neutronen (1836.1- bzw. 1838.6-fache Elektronenmasse) anzusehen, da hierbei in Wiederholung des »Schöpfungsaktes« die Urbausteine der chemischen Grundstoffe erschaffen werden. Theoretisch ist zur Protonen- bzw. Neutronen-Paarbildung eine Mindestenergie von 1.88 GeV erforderlich. In der Tat wurde 1955 bei der Beschießung von Kupfer mit Protonen von 6.2 GeV die Bildung von negativen (»Antiprotonen«) und positiven Protonen (Summe der elektrischen Ladung gleich Null) beobachtet, die beim Zusammentreffen unter Bildung von zwei γ-Quanten von je 0.94 GeV Energie pro Protonenpaar zerstrahlen können bzw. – häufiger – in neue Teilchen (vornehmlich Mesonen) und γ-Quanten übergehen. Ein Jahr später (1956) gelang die Darstellung von »Antineutronen«, die zum Unterschied von den in Protonen und Elektronen (Negatronen) zerfallenden normalen Neutronen spontan in Antiprotonen und Antielektronen (Positronen) übergehen und beim Zusammentreffen mit normalen Neutronen zwei γ-Quanten von je 0.94 GeV Energie ergeben.

Möge sich der Mensch bei der Weiterentwicklung seiner hochfliegenden Pläne zur künstlichen Umwandlung von Energie in Masse und von Masse in Energie stets der Vermessenheit und möglichen Folgen solcher Eingriffe in den natürlichen Schöpfungsablauf unseres Planeten Erde bewusst bleiben!

Literatur zum Schlusswort

Die gegenseitige Umwandlung von Masse und Energie

[1] J. Green, J. Lee: »Positronium-Chemistry«, Academic Press, New York 1964; H. J. Ache: »Chemie des Positrons und Positroniums«, Angew. Chem. **84** (1972), 234–255; Int. Ed. **11** (1972) 179; H. J. Ache: »Positronium and Myonium Chemistry«,Advances in Chem. Series **175**, Am. Chem. Soc. 1979.

[5] Man kennt zwei Formen des Positroniums: Energieärmeres (und demgemäß leichteres), kürzerlebiges ($1.25 \cdot 10^{-10}$ s) »Parapositronium« mit antiparalleler Ausrichtung der Spins von Negatron und Positron, sowie energiereicheres (und demgemäß schwereres), längerlebiges ($1.4 \cdot 10^{-7}$ s) »Orthopositronium« mit paralleler Ausrichtung der Elektronenspins. Als Folge des Massen- und Spinerhaltungssatzes zerstrahlt Parapositronium immer in zwei, Orthopositronium in drei Photonen ($E_\gamma^1 + E_\gamma^2 = 0.512 + 0.512 = 1.24\,\text{MeV}$; $E_\gamma^1 + E_\gamma^2 + E_\gamma^3 = 10.2\,\text{MeV}$). [1]

Anhang

I **Zahlentabellen**
II **SI-Einheiten**
III **Natürliche Nuklide**
IV **Radien von Atomen und Ionen**
V **Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen**
VI **Normalpotentiale**
VII **Nobelpreise für Chemie und Physik**
VIII **Nomenklatur der Anorganischen Chemie**

Anhang I

Zahlentabellen

Atomare Konstanten[1]

Größe	Symbol	Wert
Atommasseneinheit	$u = 1\,\mathrm{g}/Z_\mathrm{A}$	$1.660\,538\,86 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg} \mathrel{\widehat{=}} 931.500\,848\,\mathrm{MeV}/c^2$
Avogadrosche Konstante/Zahl	$N_\mathrm{A}/Z_\mathrm{A}$	$6.022\,141\,5 \cdot 10^{23}\,\mathrm{mol^{-1}}$/ohne Dim.
Bohr'sches Magneton	μ_B	$9.274\,009\,49 \cdot 10^{-24}\,\mathrm{A\,m^2}$ ($\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{J\,T^{-1}}$)
Bohr'scher Radius	r_B, a_0	$5.291\,772\,108 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m}$
Boltzmann'sche Konstante	k_B	$1.380\,650\,5 \cdot 10^{-23}\,\mathrm{J\,K^{-1}}$
Elektron e, relative Masse[a]	M_r (e)	0.000 548 279 904 5
Ruhemasse	m_e	$0.000\,910\,938\,26 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
Energieäquivalent	$E_e = m_e \cdot c^2$	0.510 998 918 MeV
Ladung	e	$1.602\,176\,53 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$
mag. Moment	μ_e	$-1.001\,159\,652\,193\,185\,9\,\mu_B \mathrel{\widehat{=}} -9.284\,764\,12\,\mathrm{A\,m^2}$ [$\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{J\,T^{-1}}$]
Radius	r_e	$< 10^{-19}\,\mathrm{m}$
Einstein'sche Konstante	$E = N_\mathrm{A} \cdot h$	$3.990\,312\,716\,\mathrm{J\,s\,mol^{-1}}$
Elektrische Feldkonst. (Permittivität)	$\varepsilon_0 = 1/\mu_0 \cdot c^2$	$8.854\,187\,817 \cdot 10^{-12}\,\mathrm{fm^{-1}}$ [$\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{C^2\,J^{-1}\,m^{-1}}$]
Elementarladung	e	$1.602\,176\,53 \cdot 10^{-19}\,\mathrm{C}$
Elementarlänge, Planck'sche	$\sqrt{G \cdot h/2\pi \cdot c^{-3}}$	$1.617 \cdot 10^{-35}\,\mathrm{m}$
Elementarzeit, Planck'sche	$\sqrt{G \cdot h/2\pi \cdot c^{-5}}$	$5.394 \cdot 10^{-44}\,\mathrm{s}$
Faraday'sche Konstante	$F = N_\mathrm{A} \cdot e$	$96\,485.3383\,\mathrm{C\,mol^{-1}}$
Gaskonstante	$R = N_\mathrm{A} \cdot k_\mathrm{B}$	$8.314\,472\,\mathrm{J\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
		$0.084\,246\,71\,\mathrm{atm\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
		$0.083\,145\,11\,\mathrm{bar\,K^{-1}\,mol^{-1}}$
Gravitationskonstante	G	$6.6742 \cdot 10^{-11}\,\mathrm{m^3\,kg^{-1}\,s^{-2}}$
Kern-Magneton	μ_K	$5.050\,786\,6 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{A\,m^2}$ ($\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{J\,T^{-1}}$)
Landé-Faktor	$g_e = 2\mu_e/\mu_\mathrm{B}$	2.002 319 304 386
Lichtgeschwindigkeit (Vak.)	c	$2.997\,924\,58 \cdot 10^8\,\mathrm{m\,s^{-1}}$
Magnetische Feldkonstante	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{H\,m^{-1}}$
Molares Gasvolumen	$V_m = RT_0/p_0$	$22.414\,09\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$ (bei 1 atm)
		$22.711\,08\,\mathrm{l\,mol^{-1}}$ (bei 1 bar)
Neutron n, relative Masse[2]	M_r(n)	1.008 664 915 60
Ruhemasse	m_n	$1.674\,927\,28 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
Energieäquivalent	$E_\mathrm{n} = m_\mathrm{n} \cdot c^2$	939.565 360 MeV
mag. Moment	μ_n	$-1.041\,875\,63\,\mu_k \mathrel{\widehat{=}} -1.041\,875\,63 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{A\,m^{-2}}$ [$\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{J\,T^{-1}}$]
Radius	r_n	$\approx 1.3 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}$
Planck'sche Konstante	h	$6.626\,069\,3 \cdot 10^{-34}\,\mathrm{J\,s^{-1}}$
Proton p, relative Masse[2]	M_r(p)	1.007 276 466 88
Ruhemasse	m_p	$1.672\,621\,71 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
Energieäquivalent	$E_\mathrm{p} = m_\mathrm{p} \cdot c^2$	938.272 029 MeV
mag. Moment	μ_p	$2.792\,847\,351\,\mu_k \mathrel{\widehat{=}} 1.410\,607\,61 \cdot 10^{-26}\,\mathrm{A\,m^2}$ [$\mathrel{\widehat{=}}\mathrm{J\,T^{-1}}$]
Radius	r_p	$\approx 1.3 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{m}$
Rydberg'sche Konstante	R_∞	$1.097\,373\,156\,852\,5 \cdot 10^7\,\mathrm{m^{-1}}$
Wasserstoffatom $^1_1$H, rel. Masse	A_r(H)	1.007 825 032
Ruhemasse	m_H	$1.008\,247 \cdot 10^{-27}\,\mathrm{kg}$
Energieäquiv.	$E_\mathrm{H} = m_\mathrm{H} \cdot c^2$	938.783 MeV
Ionisierungsenerg.	E_I	13.5984 eV

a Daten weiterer Elementarteilchen auf S. 2257, natürlicher Nuklide auf S. 2377.
$M_r(\mathrm{D^+}) = 2.013\,553\,213$; $M_r(^3\mathrm{He^{2+}}) = 3.014\,932\,243$; $M_r(^4\mathrm{He^{2+}}) = 4.001\,506\,179$.

[1] International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC): »Größen, Einheiten und Symbole in der Physikalischen Chemie«, VCH, Weinheim 1996; P.J. Mohr, B.N. Taylor: »CODATA recomended values of the fundamental physical constants 2002«, Reviews of Modern Physics 7 (2005) 1–107. Das Lehrbuch nutzt in der Regel noch die geringfügig von obigen Werten abweichenden **Konstanten von 1979 bis 1997**.

Kosmische Daten

Himmelskörper[a]	mittl. Sonnenabstand [10^6 km]	Durchmesser Äquator [km]	Masse [Erde]	mittlere Dichte [g cm^{-3}]	Rotationszeit um Achse	Rotationszeit um Sonne	mittl. Oberflächen-Temp. [K]	Oberflächen-Druck [bar]	Mondzahl
Merkur	57.9	4879	0.055	5.44	59.6 d	0.24 a	620	–	–
Venus	108.2	12 104	0.815	5.27	243.0 d	0.62 a	740	93	–
Erde[b]	149.6	12 756	1.000 [c]	5.514[d]	23.9 h	1.00 a	290	1	1
Mond	–	3470	0.012	3.342	365.24 d	–[e]	425/125[f]	–	–
Mars	227.9	6794	0.108	3.95	24.6 h	1.88 a	225	0.007	2
Jupiter	778.3	142 984	318.36	1.31	9.9 h	11.86 a	170	hoch	67
Saturn	1429.4	120 536	95.22	0.70	10.7 h	29.46 a	140	hoch	62
Uranus	2875.0	51 118	14.58	1.21	17.2 h	84.01 a	80	hoch	27
Neptun	4504.3	49 528	17.26	1.66	16.1 h	164.79 a	80	hoch	14
Pluto	5900.0	2300	0.0017	~ 1	6.4 d	248.43 a	80	–	5
Sonne[b]	– [g]	$1393 \cdot 10^5$	333 000[h]	1.409	26 d	–[i]	5500	hoch	–
Universum	–	$2.6 \cdot 10^{23}$	$\sim 10^{28}$	$\sim 10^{-29}$	–	–	–	–	–

a Alter: Sonne + Sonnenplaneten $4.6 \cdot 10^9$ a, Universum rund $14.5 \cdot 10^9$ a.
b Bahngeschwindigkeit: Erde 29.755 km s^{-1}, Sonne 250 km s^{-1}; Druck im Inneren: Erde $3.6 \cdot 10^6$ bar, Sonne $200 \cdot 10^9$ bar; Oberfläche: Erde $5.09 \cdot 10^8$ km^2 (davon 29.2 % Land, 70.8 % Meer), Sonne $6.07 \cdot 10^{12}$ km^2.
c Erdmasse: $5.976 \cdot 10^{21}$ t.
d Vgl. S. 84.
e Rotation um Erde: 27 d 7 h 43 m 11.5 s.
f Tagseite/Nachtseite.
g Abstand von Milchstr.-Zentr. 33 000 Lichtjahre $= 3 \cdot 10^{17}$ km.
h Relativistischer Massenschwund: $4.14 \cdot 10^6$ t s^{-1}; Strahlungsleistung $3.72 \cdot 10^{26}$ W (= kJ s^{-1}).
i Rotation um Milchstraße: $200 \cdot 10^6$ a.

Wichtige Symbole (vgl. auch atomare Konstanten)

A	Arbeit	F	Kraft	N	Teilchenzahl
	freie Energie (Helmholtz-Energie)	G	freie Enthalpie (Gibbs-Energie)	n	Atomzahl (auch m, o usw.)
	Massenzahl	H	Enthalpie		Molzahl
	Aktivität des rad. Zerfalls	H	magnetische Feldstärke		Neutronenzahl
A_r	relative Atommasse	h	Höhe	ν	Frequenz
a	Aktivität	η	Überspannung	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
α	Dissoziationsgrad	I	Stromstärke	p	Druck
B	magnetische Induktion	K	Kraft		Protonenzahl
C	molare Wärmekapazität		Gleichgewichtskonstante	Q	Wärme (auch W)
c	Konzentration		– Basereaktionen K_B	R	Elektrischer Widerstand
χ	Elektronegativität		– Gasreaktionen K_p	r	Radius
	magnetische Suszeptibilität		– Lösungsreaktionen K_c	S	Entropie
d	Durchmesser, Abstand		– Säurereaktionen K_S	T	absolute Temperatur
	Dichte	k	Konstante	t	Celsiustemperatur
δ	Partialladung		Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $k_\rightarrow$		Zeit
Δ	Differenz (z. B.	L	Löslichkeitsprodukt	$\tau_{1/2}$	Halbwertszeit
	ΔH = Reaktionsenthalpie	l	Abstand, Länge	U	Elektrische Spannung
	$= H_{Produkte} - H_{Edukte}$)	Λ	molare Leitfähigkeit		innere Energie
	Wärmezufuhr bei chem.	λ	Wellenlänge	V	Volumen
	Reaktionen		Zerfallskonstante rad. Stoffe	v	Geschwindigkeit
E	Energie	M	molare Masse		Reaktionsgeschwindigkeit $v_\rightarrow$
	– Aktivierungs E_a	M_r	relative Molekülmasse	y	Aktivitätskoeffizient
	– kinetische E_k	M	Magnetisierung	Z	Ionenladungszahl
	– potentielle E_p	m	Masse		Kernladungszahl
	– Redoxpotential E°		Atomzahl		
E_{MK}	elektromotorische Kraft	μ	Dipolmoment		
e	Elementarladung		magnetische Permeabilität		
ε	Dielektrizitätskonstante	μ_{mag}	magnetisches Moment		

Chemische Zahlentabellen

Affinitäten		Dissoziations-	S. 421	Normalpotentiale	S. 245f; Anh. VI
Elektronen-	S. 75; Taf. III–V	Hydratations-	S. 593	Radien	
Protonen-	S. 159	Ionisierungs-	S. 100, S. 119; Taf. III–V	Ionen-	S. 139; Anh. V
Bindungslängen	S. 159, Anh. V	Gleichgewichtskonstanten		Kovalenz-	S. 149; Anh. IV
Elektronegativitäten	S. 158; Taf. III–V	Komplexbildungsk.	S. 1565	Metallatom-	S. 124; Anh. IV
Energien		Löslichkeitsprod.	S. 235	van-der-Waals-	S. 106; Anh. IV
Atomisierungs-	S. 76; Taf. III–V	Säurekonstanten	S. 268		
Bindungs-	S. 154	Lichtäquivalente	S. 108		

Anhang II

SI-Einheiten

SI-Grundeinheiten[1,2]

Physikalische Größe Name	Symbol	SI-Einheit Name	Symbol
Länge	l	Meter	m
Masse	m	Kilogramm	kg
Zeit	t	Sekunde	s
el. Stromstärke	I	Ampere[a]	A
Temperatur	T	Kelvin[b]	K
Stoffmenge	n	Mol	mol
Lichtstärke	I_V	Candela	cd

a Nach dem französischen Physiker und Mathematiker André-Marie Ampére.
b Nach dem englischen Physiker Lord Kelvin (Sir William Thomson).

Abgeleitete SI-Einheiten[1,3]

Physikalische Größe Name	Symbol	SI-Einheit Name	Symbol und Definition	Dimension
Kraft (= Masse × Beschleunigung)	F	Newton[a]	N ($\widehat{=}$ 1kg · 1m/s^2)	kg m s^{-2}
Arbeit, Energie (= Kraft × Weg)	E	Joule[b] ($\widehat{=}$ Wattsekunde)	J ($\widehat{=}$ N · m = W · s = C · V)	kg m^2 s^{-2}
Druck (= Kraft/Fläche)	p	Pascal[c]	Pa ($\widehat{=}$ N m^{-2})	kg m^{-1} s^{-2}
Leistung (= Arbeit/Zeit)	P	Watt[d] ($\widehat{=}$ Amperevolt)	W ($\widehat{=}$ J s^{-1} = A · V)	kg m^2 s^{-3}
Elektrizitätsmenge (Ladung) (= Stromstärke × Zeit)	Q	Coulomb[e] ($\widehat{=}$ Amperesekunde)	C ($\widehat{=}$ A · s = J V^{-1})	A · s
Elektr. Spannung (= Energie/Ladung)	U	Volt[f]	V ($\widehat{=}$ J C^{-1})	kg m^2 A^{-1} s^{-3}
Elektr. Widerstand (= Spannung/Stromstärke)	R	Ohm[g]	Ω ($\widehat{=}$ V A^{-1})	kg m^2 A^{-2} s^{-3}
Elektr. Leitvermögen (= Stromstärke/Spannung)	G	Siemens[h] ($\widehat{=}$ reziproke Ohm)	S ($\widehat{=}$ A V^{-1} = Ω^{-1})	A^2 s^3 kg^{-1} m^{-2}
Frequenz (= Schwingungszahl/Sekunde)	ν	Hertz[i]	Hz	s^{-1}

a Nach dem englischen Physiker und Mathematiker Isaac Newton.
b Nach dem englischen Physiker James Prescott Joule.
c Nach dem französischen Mathematiker Blaise Pascal.
d Nach dem englischen Erfinder James Watt.
e Nach dem französischen Physiker Charles Augustin de Coulomb.
f Nach dem italienischen Physiker Alessandro Volta.
g Nach dem deutschen Physiker Georg Simon Ohm.
h Nach dem Begründer der Elektrotechnik Werner v. Siemens.
i Nach dem deutschen Physiker Heinrich Hertz.

[1] Vgl. Anm. [1] auf S. 2369.
[2] SI = Système International d'Unités (Abkürzung »SI« seit 1960). Das SI-System wurde vom IUPAC-Konzil in Cortina d'Ampezzo am 7. 7. 1969 zusammenfassend angenommen.
[3] Abgeleitet aus den SI-Grundeinheiten durch Multiplikation und/oder Division.

Vorsilben zur Bezeichnung von Vielfachen und Teilen einer Einheit[1]

Potenz	Name[a] Abkürzung		Herkunft (g = griech.)	Potenz	Name, Abkürzung		Herkunft (g = gr., l = lat., i = ital., d = dän.)
10^1	Deka-	da	deka (g) = zehn	10^{-1}	Dezi-	d	decimus (l) = Zehnter
10^2	Hekto-	h	hekaton (g) = hundert	10^{-2}	Zenti-	c	centisimus (l) = Hundertster
10^3	Kilo-	k	chilioi (g) = tausend	10^{-3}	Milli-	m	millesimus (l) = Tausendster
10^6	Mega-	M	megas (g) = groß	10^{-6}	Mikro-	μ[b]	mikros (g) = klein
10^9	Giga-	G	gigas (g) = Riese	10^{-9}	Nano-	n[c]	nannos (g) = Zwerg
10^{12}	Tera-	T	teras (g) = Ungeheuer	10^{-12}	Piko-	p[d]	piccolo (i) = klein
10^{15}	Peta-	P	penta[e] ohne n	10^{-15}	Femto-	f[f]	femten (d) = fünfzehn
10^{18}	Exa-	E	hexa[g] ohne h	10^{-18}	Atto-	a	atten (d) = achtzehn

a Deutsche Benennung: 10^3 Tausend, 10^6 Million, 10^9 Milliarde, 10^{12} Billion, 10^{15} Billiarde, 10^{18} Trillion usw.
b 1 μm (Mikrometer) = 10^{-6} m wurde früher 1μ (gesprochen: mü) genannt und als »1 Mikron« bezeichnet.
c 1 nm (Nanometer) = 10^{-9} m wurde früher 1 mμ genannt und als »1 Millimikron« bezeichnet. Die zehnmal kleinere Längeneinheit 0.1 nm = 10^{-10} m nennt man »1 Å« .
d 0.1 pm = 10^{-13} m wurde früher auch als »1 X-Einheit« bezeichnet.
e $10^{15} = 1000^5$.
f 1 fm = 10^{-15} m wurde früher auch als »1 Fermi« bezeichnet.
g $10^{18} = 1000^6$.

Definition der SI-Grundeinheiten[1]

Meter. Ursprünglich (1790) wurde das Meter definiert als der 40millionste Teil eines Erdmeridians, seit 1875 durch den Strichabstand auf einem im Internationalen Büro für Gewichte und Maße in Sévres bei Paris aufbewahrten Platin-Iridium-Normalstab (»Urmeter«). Als neuere und genauere Definition des Meters hat eine internationale Kommission 1960 das 1 650 763.73-fache der Wellenlänge der von den Atomen des Kryptonisotops $^{86}_{36}$Kr beim Übergang vom Zustand 5 d_5 zum Zustand 2 p_{10} im Vakuum ausgesandten orangeroten Spektrallinie festgelegt. Seit 1983 ist die Grundeinheit der Länge als die Strecke definiert, die Licht im Vakuum während des Zeitintervalls von 1/299 792 458 Sekunden durchläuft.

Kilogramm. 1 Kilogramm ist definiert als die Masse eines im Internationalen Büro für Gewichte und Maße in Sévres bei Paris aufbewahrten Platin-Iridium-Zylinders (»Urkilogramm«) und wurde ursprünglich der Masse von 1 Liter reinem Wasser bei 4 °C gleichgesetzt. Die Tatsache, dass das Volumen von 1 kg Wasser bei 4 °C in Wirklichkeit nicht 1000, sondern 1000.028 cm^3 beträgt, gab dann 1964 Veranlassung, unter 1 Liter nicht mehr das Volumen von 1 kg Wasser bei 4 °C, sondern das Volumen von 1000 cm^3 zu verstehen.

Sekunde. Unter 1 Sekunde verstand man früher die aus der Erdumdrehung gewonnene »Weltzeitsekunde«, die gleich dem 86 400-sten Teil des mittleren Sonnentages ist. Sie wurde dann, um sich von den Schwankungen der Erdumdrehung unabhängig zu machen, 1956 als der 31 556 925.9747-te Teil eines (seinerseits genau definierten) tropischen Sonnenjahres definiert. Seit 1967 definiert man die Sekunde noch genauer als das 9 192 631 770-fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustandes von Atomen des Cäsiumisotops $^{133}_{55}$Cs entsprechenden Strahlung (»Atomsekunde«).

Ampere. Als 1 Ampere wurde ursprünglich (seit 1908) eine Stromstärke von 1 Coulomb/Sekunde bezeichnet. 1948 wurde diese Definition wie folgt präzisiert: 1 Ampere ist die Stärke eines elektrischen Stroms, der beim Fluss durch zwei im Vakuum parallel im Abstand von 1 m voneinander angeordnete und genauer definierte Leiter zwischen diesen je 1 m Länge des Doppelleiters eine Kraft von $2 \cdot 10^{-7}$ N hervorruft.

Kelvin. 1 Kelvin ist der 273.16-te Teil der Differenz zwischen der Temperatur des absoluten Nullpunktes der Thermodynamik und der absoluten Temperatur des Tripelpunktes von reinem

Wasser. Nach einer 1967 erfolgten internationalen Übereinkunft soll der bis dahin übliche Zusatz Grad (°) bei der Angabe der Kelvintemperaturen entfallen.[4]

Mol. Unter 1 mol eines Stoffs verstand man ursprünglich eine numerisch der relativen Molekülmasse dieses Stoffes entsprechende Grammmenge. Seit 1969 bedeutet 1 mol die Stoffmenge eines Systems gegebener Zusammensetzung, die aus ebensovielen kleinsten Teilchen (Atomen, Molekülen, Ionen, Elektronen, Protonen, Radikalen, Formeleinheiten, Photonen, Elektronenvolt usw.) besteht, wie C-Atome in genau 12 g des Kohlenstoffisotops $^{12}_{6}C$ enthalten sind, nämlich Z_A (s. dort).

Candela. Ein Candela entspricht derjenigen Lichtstärke, die in senkrechter Richtung von 1/600 000-stel Quadratmeter eines schwarzen Körpers bei der Temperatur des erstarrenden Platins bei einem Druck von 101 325 $N\,m^{-2}$ abgestrahlt wird.

Definition abgeleiteter SI-Einheiten[1]

1 Newton ist gleich der Kraft, die einem Körper der Masse 1 kg die Beschleunigung 1 $m\,s^{-2}$ erteilt.[5]

1 Joule ist gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn der Angriffspunkt der Kraft 1 N in Richtung der Kraft um 1 m verschoben wird. Passiert eine Elektrizitätsmenge von 1 Coulomb (1 Amperesekunde) eine Potentialdifferenz von 1 Volt, so wird dabei eine Energiemenge von 1 Joule (= 1 Coulombvolt) frei.

1 Pascal ist gleich dem auf eine Fläche von 1 m^2 gleichmäßig und senkrecht wirkenden Druck von 1 N.

1 Watt ist gleich der Leistung, bei der während einer Zeit von 1 s eine Energie von 1 J umgesetzt wird.

1 Coulomb ist gleich der Elektrizitätsmenge, die während 1 s bei einer Stromstärke 1 A durch den Querschnitt eines Leiters fließt.

1 Volt ist gleich der elektrischen Spannung zwischen zwei Punkten eines Leiters, in dem bei einer Stromstärke 1 A zwischen den beiden Punkten eine Leistung von 1 W erbracht wird.

1 Ohm ist gleich dem elektrischen Widerstand zwischen zwei Punkten eines Leiters, durch den bei der Spannung 1 V zwischen den beiden Punkten ein Strom der Stärke 1 A fließt.

1 Siemens ist gleich dem elektrischen Leitwert eines Leiters vom elektrischen Widerstand 1 Ω.

1 Hertz ist gleich der Frequenz eines periodischen Vorgangs der Periodendauer 1 s.

1 Tesla ($\hat{=}\ 10^4$ Gauß). Zur Definition vgl. S. 1658.

---

[4] Die Temperaturskala von A. Celsius gründet sich auf den Schmelz- und Siedepunkt reinen luftgesättigten Wassers bei Atmosphärendruck: Smp. = 0 °C, Sdp. = 100 °C. 1 Celsiusgrad (1 °C) ist dementsprechend der hundertste Teil dieses Temperaturintervalls.

[5] Als Einheit des Gewichts benutzte man früher die Kraft, welche die Masse von 1 g bzw. 1 kg bei dem Normwert g_n der Schwerebeschleunigung (9.806 65 $m\,s^{-2}$ bei 45° geographischer Breite, Meeresniveau) auf die Unterlage ausübt. Da somit Masse und Gewicht Größen verschiedener Art waren, hatte man für die Einheit des Gewichts die Bezeichnung Pond (p) bzw. Kilopond (kp) eingeführt (pondus (lat.) = Gewicht):

$1\,p = 1\,g \cdot g_n$; $\quad 1\,kp = 1\,kg \cdot g_n = 9.806\,65\,N$; $\quad 1\,N = 0.101\,971\,6\,kp$.

Bei der üblichen Wägung spielt die Größe der Schwerebeschleunigung keine Rolle, da sie auf beide Waagschalen mit dem gleichen Wert wirkt. Man pflegte daher im täglichen Leben auch das Gewicht in Gramm bzw. Kilogramm anzugeben. Heute versteht man unter Gewichtsangaben immer Massenangaben. Gewicht als Kraft ist nicht mehr zulässig.

Umrechnungsfaktoren: Energie ↔ Masse ↔ Potential ↔ Wellenzahl[1]

(1 kJ = 0.238 846 kcal; 1 kcal = 4.186 80 kJ)

	kJ	kg	V	$\tilde{\nu}$
Eine Energiemenge von 1 kJ ≙	1	$1.1126 \cdot 10^{-14}$	$1.0364 \cdot 10^{-2}$	$8.3599 \cdot 10^{1}$
Eine Masse von 1 kg ≙	$8.9876 \cdot 10^{13}$	1	$9.3154 \cdot 10^{11}$	$7.5131 \cdot 10^{15}$
Ein Potential von 1 Volt ≙	$9.6485 \cdot 10^{1}$	$1.0735 \cdot 10^{-12}$	1	$8.0657 \cdot 10^{3}$
Eine Wellenzahl von 1 cm^{-1} ≙	$1.1963 \cdot 10^{-2}$	$1.3310 \cdot 10^{-16}$	$1.2398 \cdot 10^{-4}$	1

Mithilfe dieser Tabelle kann man kJ-Mengen[6] (z. B. Reaktionswärmen, freie Energien), Massen kg (z. B. Massenverluste bei Kernreaktionen, Massenäquivalente bei Materialisierung von Strahlung), Potentiale V (z. B. Normalpotentiale, Ionisierungspotentiale) und Wellenzahlen[7] ν_0 (z. B. Ramanfrequenzen, Lichtwellenlängen) wechselseitig ineinander umrechnen. In grober Näherung gilt laut Tabelle:

$$1\,kJ \mathrel{\widehat{=}} 10^{-14}\,kg \mathrel{\widehat{=}} 0.01\,V \mathrel{\widehat{=}} 100/cm$$

Beispiele

kJ → kg Je 1 kJ Reaktionsenthalpie bei chemischen Umsetzungen tritt ein Massenverlust von $1.1126 \cdot 10^{-14}$ kg auf (vgl. S. 18).

kJ → V Aus der freien Enthalpie 118.67 kJ des Vorgangs $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{4}O_2 \longrightarrow \frac{1}{2}H_2O$ geht hervor, dass die Verbrennung von Wasserstoff im galvanischen »Knallgaselement« eine Potentialdifferenz von $118.67 \times 1.0364 \cdot 10^{-2} = 1.229$ V liefert (vgl. S. 243f).

kJ → $\tilde{\nu}$ Die Spaltung von Chlor gemäß $Cl_2 \longrightarrow 2\,Cl$, die die Zufuhr einer freien Enthalpie von 211.53 kJ erfordert, könnte mit Licht der Mindestwellenzahl $\nu = 211.53 \times 8.3599 \cdot 10^{1} = 17684\,cm^{-1}$, entsprechend einer maximalen Wellenlänge $\lambda = 10^7/\nu = 565.5$ nm (gelbgrünes Licht) erzwungen werden. Da Chlor aber erst im blauen und violetten Spektralbereich absorbiert, ist für die Spaltung allerdings energiereicheres blaues Licht erforderlich (vgl. S. 109).

kg → kJ Einem Massenverlust von 1 mg bei Kernreaktionen entspricht eine freiwerdende Energie von $10^6 \times 8.9876 \times 10^{13} = 98.876$ Millionen kJ (vgl. S. 2362).

kg → V Bei der Annihilation von Negatron/Positron-Paaren ($1.097\,mg\,mol^{-1}$) wird eine Energiemenge von $1.097 \cdot 10^{-6} \times 9.3154 \cdot 10^{11} = 1.022$ Millionen Faradayvolt mol^{-1} (= 1.022 MeV/Paar) frei (vgl. S. 2363).

kg → $\tilde{\nu}$ Die bei der Zerstrahlung von Negatron/Positron-Paaren ($1.097\,mg\,mol^{-1}$) entstehende Strahlung hat eine Wellenzahl ν von $1.097 \cdot 10^{-6} \times 7.5131 \cdot 10^{15} = 8.2420 \cdot 10^{9}\,cm^{-1}$, entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 10^7/\nu$ von 0.001 213 nm, oder tritt in Form zweier Strahlen der doppelten Wellenlänge (= der halben Energie) auf (vgl. S. 2363).

V → kJ Die Potentialdifferenz 2.714 V des Redoxvorgangs $Na + H^+ \longrightarrow Na^+ + \frac{1}{2}H_2$ entspricht einer freien Reaktionsenthalpie von $2.714 \times 9.6485 \cdot 10^{1} = 261.86$ kJ (vgl. S. 243).

---

[6] Bei Umrechnung von Reaktionsenthalpien in V oder $\tilde{\nu}$ (bzw. umgekehrt) ist die kJ-Menge pro Umsatz von 1 Faradayvolt ($N_A \cdot eV$) bzw. 1 Einstein ($N_A \cdot h\nu$) zu verstehen.

[7] Und damit auch Frequenzen $\nu(s^{-1}) = \tilde{\nu}(cm^{-1}) \cdot c(cm\,s^{-1})$ oder Wellenlängen $\lambda(nm) = 10^7/\tilde{\nu}(cm^{-1})$.

$V \rightarrow kg$ Eine Strahlungsenergiemenge von 1 Million Faradayvolt pro Mol Photonen (= 1 MeV/Photon) kann in eine Masse von $10^6 \times 1.0735 \times 10^{-6} = 1.0736\,mg$ umgewandelt werden (vgl. S. 2363).

$V \rightarrow \tilde{\nu}$ Durch Elektronen einer Spannung von 2.10 V wird die D-Linie des Natriums ($\lambda = 589.3\,nm$, entsprechend $\nu = 10^7 / \lambda = 16\,969\,cm^{-1}$) angeregt (»Elektronenstoßanregung«), was mit dem Beispiel $\nu \rightarrow V$ (siehe unten) übereinstimmt, wonach 2.1038 V einer Wellenzahl ν von $2.1038 \times 8.0657 \cdot 10^3 = 16\,969\,cm^{-1}$ entsprechen.

$\tilde{\nu} \rightarrow kJ$ Die zur Anregung der CC-Valenzschwingung $993\,cm^{-1}$ im Ethanmolekül $H_3C{-}CH_3$ erforderliche Energie beträgt $993 \times 1.1963 \cdot 10^{-2} = 11.88\,kJ\,mol^{-1}$.
Einer Wellenzahl $\nu = 14\,286\,cm^{-1}$ (rotes Licht der Wellenlänge 700 nm) entspricht ein Energieäquivalent von $14\,286 \times 1.1963 \cdot 10^{-2} = 170.90\,kJ$ pro Mol Photonen (vgl. S. 109).

$\tilde{\nu} \rightarrow kg$ 1 »Mol« Licht der Wellenzahl $\nu = 8.2420 \times 10^9\,cm^{-1}$ (entsprechend einer Wellenlänge $\lambda = 10^7/\nu = 0.001\,213\,nm$) lässt sich in eine Masse von $8.2420 \cdot 10^9 \times 1.3310 \cdot 10^{-16} \times 10^6 = 1.097\,mg$ (= Atommasse eines Negatron/Positron-Paares) umwandeln (vgl. S. 2363).

$\tilde{\nu} \rightarrow V$ Die Wellenzahl $\nu = 16\,969\,cm^{-1}$ der D-Linie des Natriums (Übergang von Elektronen vom 3p- zum 3s-Niveau) entspricht einer Potentialdifferenz von $16\,969 \times 1.2398 \cdot 10^{-4} = 2.1038\,V$ zwischen diesen beiden Unterschalen. – Lithium spaltet bei Bestrahlung mit Licht der maximalen Wellenlänge 318 nm (entsprechend einer Mindestwellenzahl $\nu = 10^7/\lambda = 31\,446\,cm^{-1}$) Elektronen ab, was einer »Austrittsarbeit« für die Elektronen von $31.446 \times 1.2398 \cdot 10^{-4} = 3.899\,eV$/Elektron (»Photoeffekt«) entspricht.

Anhang III

Natürliche Nuklide

In nachfolgender Tabelle[1] enthält die erste Spalte Atomsymbole E mit Kernladungszahlen, die zweite Spalte Massenzahlen MZ der Nuklide, die dritte und vierte Spalte prozentuale Häufigkeiten und relative Massen, die fünfte und sechste Spalte Kernspins (I; in Einheiten $h/2\pi$) und kernmagnetische Momente (μ_{mag}); in Kernmagnetonen) des betreffenden Nuklids (die Summe der Nuklidhäufigkeit beträgt jeweils 100 %; Massenzahlen, Häufigkeiten, Massen und Momente von Radionukliden sind kursiv gedruckt; Radionuklide werden neben stabilen Nukliden des betreffenden Elements aufgeführt, wenn ihre Häufigkeit $> 10^{-3}$ % ist (Ausnahme Tritium ^{3}H); unter den natürlichen Radionukliden von Elementen ohne stabile Nuklide sind neben den häufigsten (fett) alle nachgewiesenen berücksichtigt).

Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus		Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus	
E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}	E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}
$_1$H	1	99.985	1.007 825	1/2	+2.7928	$_{21}$Sc	45	100	44.955 914	7/2	+4.7559
	2	0.015	2.014 102	1	+0.8574	$_{22}$Ti	46	8.0	45.952 633	0	
	3	*≈ 10^{-15}*	*3.016 05*	*1/2*	*+2.9789*		47	7.4	46.951 765	5/2	−0.7885
$_2$He	3	0.000 137	3.016 029	1/2	−2.1276		48	73.8	47.947 947	0	
	4	99.999 863	4.002 603	0			49	5.5	48.947 871	7/2	−1.0417
$_3$Li	6	7.5	6.015 123	1	+0.8220		50	5.4	49.944 786	0	
	7	92.5	7.016 005	3/2	+3.2564	$_{23}$V	*50*	*0.250*	*49.947 161*	*6*	*+3.3470*
$_4$Be	9	100	9.012 183	3/2	−1.1775		51	99.750	50.943 962	7/2	+5.1485
$_5$B	10	19.9	10.012 938	3	+1.8006	$_{24}$Cr	50	4.345	49.946 046	0	
	11	80.1	11.009 305	3/2	+2.6885		52	83.789	51.940 510	0	
$_6$C	12	98.90	12.000 000	0			53	9.501	52.940 651	3/2	−0.4745
	13	1.10	13.003 355	1/2	+0.7024		54	2.365	53.938 882	0	
$_7$N	14	99.634	14.003 074	1	+0.4036	$_{25}$Mn	55	100	54.938 046	5/2	+3.449
	15	0.366	15.000 109	1/2	−0.2831	$_{26}$Fe	54	5.8	53.939 612	0	
$_8$O	16	99.762	15.994 915	0			56	91.72	55.934 939	0	
	17	0.038	16.999 130	5/2	−1.8937		57	2.2	56.935 396	1/2	+0.0904
	18	0.200	17.999 159	0			58	0.28	57.933 278	0	
$_9$F	19	100	18.998 403	1/2	+2.6283	$_{27}$Co	59	100	58.933 198	7/2	+4.627
$_{10}$Ne	20	90.48	19.992 439	0		$_{28}$Ni	58	68.077	57.935 347	0	
	21	0.27	20.993 845	3/2	−0.6618		60	26.223	59.930 789	0	
	22	9.25	21.991 384	0			61	1.140	60.931 059	3/2	−0.7500
$_{11}$Na	23	100	22.989 770	3/2	+2.2174		62	3.634	61.928 346	0	
$_{12}$Mg	24	78.99	23.985 045	0			64	0.926	63.927 968	0	
	25	10.00	24.985 839	5/2	−0.8564	$_{29}$Cu	63	69.17	62.929 599	3/2	+2.2228
	26	11.01	25.982 595	0			65	30.83	64.927 792	3/2	+2.3812
$_{13}$Al	27	100	26.981 541	5/2	+3.6413	$_{30}$Zn	64	48.6	63.929 145	0	
$_{14}$Si	28	92.23	27.976 928	0			66	27.9	65.926 035	0	
	29	4.67	28.976 469	1/2	−0.5553		67	4.1	66.927 129	5/2	+0.8752
	30	3.10	29.973 772	0			68	18.8	67.924 846	0	
$_{15}$P	31	100	30.973 763	1/2	+1.1317		70	0.6	69.925 325	0	
$_{15}$S	32	95.02	31.972 072	0		$_{31}$Ga	69	60.108	68.925 281	3/2	+2.0145
	33	0.75	32.971 459	3/2	+0.6435		71	39.892	70.924 701	3/2	+2.5597
	34	4.21	33.967 868	0		$_{32}$Ge	70	21.23	69.924 250	0	
	36	0.02	35.967 079	0			72	27.66	71.922 080	0	
$_{17}$Cl	35	75.77	34.968 853	3/2	+0.8218		73	7.73	72.923 464	9/2	−0.8792
	37	24.23	36.965 903	3/2	+0.6841		74	35.94	73.921 179	0	
$_{18}$Ar	36	0.337	35.967 546	0			76	7.44	75.921 403	0	
	38	0.063	37.962 732	0		$_{33}$As	75	100	74.921 595	3/2	+1.439
	40	99.600	39.962 383	0		$_{34}$Se	74	0.89	73.922 477	0	
$_{19}$K	39	93.2581	38.963 708	3/2	+0.3914		76	9.36	75.919 207	0	
	40	*0.0117*	*39.963 999*	*4*	*−1.2981*		77	7.63	76.919 908	1/2	+0.534
	41	6.7302	40.961 825	3/2	+0.2149		78	23.78	77.917 304	0	
$_{20}$Ca	40	96.941	39.962 591	0			80	49.61	79.916 520	0	
	42	0.647	41.958 622	0			*82*	*8.73*	*81.916 709*	*0*	
	43	0.135	42.958 770	7/2	−1.3173	$_{35}$Br	79	50.69	78.918 336	3/2	+2.1055
	44	2.086	43.955 485	0			81	49.31	80.916 289	3/2	+2.2696
	46	0.004	45.953 690	0		$_{36}$Kr	78	0.35	77.920 396	0	
	48	0.187	47.952 532	0			80	2.25	79.916 375	0	

[1] »Radionuklide, Halbwertszeiten, Massen«, Pure Appl. Chem. **71** (1999); »Spontaneous fission, half lifes for ground state nuclides«, Pure Appl. Chem. **72** (2000) 1525–1562.

Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus		Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus	
E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}	E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}
	82	11.6	81.913 482	0			124	4.816	123.902 825	0	
	83	11.5	83.914 134	9/2	−0.970		125	7.139	124.904 435	1/2	−0.8871
	84	57.0	83.911 506	0			126	18.95	125.903 311	0	
	86	17.3	85.910 614	0			*128*	*31.69*	*127.904 464*	*0*	
$_{37}$Rb	85	72.165	84.911 800	5/2	+1.3524		*130*	*33.80*	*129.906 228*	*0*	
	87	*27.835*	*86.913 358*	3/2	*+2.750*	$_{53}$I	127	100	126.904 476	5/2	+2.8091
$_{38}$Sr	84	0.56	83.913 429			$_{54}$Xe	124	0.10	123.906 118	0	
	86	9.86	85.909 273	0			126	0.09	125.904 281	0	
	87	7.00	86.908 890	9/2	−1.093		128	1.91	127.903 531	0	
	88	82.58	87.905 625	0			129	26.4	128.904 780	1/2	−0.7768
$_{39}$Y	89	100	88.905 856	1/2	−0.1373		130	4.1	129.903 509	0	
$_{40}$Zr	90	51.45	89.904 708				131	21.2	130.905 076	3/2	+0.6908
	91	11.22	90.905 644	5/2	−1.303		132	26.9	131.904 148	0	
	92	17.15	91.905 039				134	10.4	133.905 394	0	
	94	17.38	93.906 319				136	8.9	135.907 219	0	
	96	2.80	95.908 272			$_{55}$Cs	133	100	132.905 432	7/2	+2.5779
$_{41}$Nb	93	100	92.906 378	9/2	+6.167	$_{56}$Ba	130	0.106	129.906 277	0	
$_{42}$Mo	92	14.84	91.906 809	0			132	0.101	131.905 042	0	
	94	9.25	93.905 086	0			134	2.417	133.904 489	0	
	95	15.92	94.905 838	5/2	−0.9135		135	6.592	134.905 668	3/2	+0.8365
	96	16.68	95.904 675	0			136	7.854	135.904 555	0	
	97	9.55	96.906 018	5/2	−0.9327		137	11.23	136.905 815	3/2	+0.9357
	98	24.13	97.905 405	0			138	71.70	137.905 235	0	
	100	9.63	99.907 472	0		$_{57}$La	*138*	*0.0902*	*137.907 113*	*5*	*+3.707*
$_{43}$Tc	–	–	–	–			139	99.9098	138.906 354	7/2	+2.778
$_{44}$Ru	96	5.52	95.907 594	0		$_{58}$Ce	136	0.19	135.907 135	0	
	98	1.88	97.905 286	0			138	0.25	137.905 996	0	
	99	12.7	98.905 937	5/2	−0.413		140	88.48	139.905 441	0	
	100	12.6	99.904 217	0			*142*	*11.08*	*141.909 248*	*0*	
	101	17.0	100.905 581	5/2	−0.7188	$_{59}$Pr	141	100	140.907 656	5/2	+4.16
	102	31.6	101.904 347	0		$_{60}$Nd	142	27.13	141.907 730	0	
	104	18.7	103.905 422	0			143	12.18	142.909 822	7/2	−1.063
$_{45}$Rh	103	100	102.905 503	1/2	−0.0883		*144*	*23.80*	*143.910 095*	*0*	
$_{46}$Pd	102	1.02	101.905 608	0			*145*	*8.30*	*144.912 581*	7/2	*−0.654*
	104	11.14	103.904 025	0			146	17.19	145.913 126	0	
	105	22.33	104.905 075	5/2	−0.642		148	5.76	147.916 900	0	
	106	27.33	105.903 475	0			150	5.64	149.920 899	0	
	108	26.46	107.903 893	0		$_{61}$Pm	*147*	*100*	*146.915 148*	7/2	*+2.62*
	110	11.72	109.905 169	0		$_{62}$Sm	144	3.1	143.912 008		
$_{47}$Ag	107	51.839	106.905 095	1/2	−0.1135		*147*	*15.0*	*146.914 906*		
	109	48.161	108.904 753	1/2	−0.1305		*148*	*11.3*	*147.914 831*	7/2	*−0.813*
$_{48}$Cd	106	1.25	105.906 461	0			149	13.8	148.917 192	7/2	−0.670
	108	0.89	107.904 185	0			150	7.4	149.917 285		
	110	12.49	109.903 007	0			152	26.7	151.919 741		
	111	12.80	110.904 182	1/2	−0.5943		154	22.7	153.922 218		
	112	24.13	111.902 761	0		$_{63}$Eu	151	47.8	150.919 860	5/2	+3.463
	113	*12.22*	*112.904 401*	1/2	*−0.6217*		153	52.2	152.921 242	5/2	+1.530
	114	28.73	113.903 361	0		$_{64}$Gd	*152*	*0.20*	*151.919 803*	*0*	
	116	7.49	115.904 758	0			154	2.18	153.920 876	0	
$_{49}$In	113	4.3	112.904 055	9/2	+5.5229		155	14.80	154.922 629	3/2	−0.2584
	115	*95.7*	*114.903 874*	9/2	*+5.5348*		156	20.47	155.922 129	0	
$_{50}$Sn	112	0.97	111.904 822				157	15.65	156.923 966	3/2	−0.3388
	114	0.65	113.902 780	0			158	24.84	157.924 110	0	
	115	0.34	114.903 344	1/2	−0.9178		160	21.86	159.927 060	0	
	116	14.53	115.901 743	0		$_{65}$Tb	159	100	158.925 350	3/2	+2.008
	117	7.68	116.902 954	1/2	−1.000	$_{66}$Dy	156	0.06	155.924 286	0	
	118	24.23	117.901 607	0			158	0.10	157.924 412	0	
	119	8.59	118.903 310	1/2	−1.0461		160	2.34	159.925 202	0	
	120	32.59	119.902 199	0			161	18.9	160.926 939	5/2	−0.482
	122	4.63	121.903 439	0			162	25.5	161.926 805	0	
	124	5.79	123.905 271	0			163	24.9	162.928 736	5/2	+0.676
$_{51}$Sb	121	57.36	120.903 824	5/2	+3.3592		164	28.2	163.929 181	0	
	123	42.64	122.904 222	7/2	+2.5466	$_{67}$Ho	165	100	164.930 331	7/2	+4.12
$_{52}$Te	120	0.096	119.904 021	0		$_{68}$Er	162	0.14	161.928 786	0	
	122	2.603	121.903 055	0			164	1.61	163.929 210	0	
	123	*0.908*	*122.904 278*	1/2	*−0.7359*		166	33.6	165.930 304	0	

Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus		Nuklide		Häufig-	relative	Nukleus	
E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}	E	MZ	keit %	Nuklidmasse	I	μ_{mag}
	167	22.95	166.932 060	7/2	−0.5665		204	6.87	203.973 480	0	
	168	26.8	167.932 383	0		$_{81}$Tl	203	29.524	202.972 335	1/2	+1.6115
	170	14.9	169.935 476	0			205	70.476	204.974 410	1/2	+1.6274
$_{69}$Tm	169	100	168.934 225	1/2	−0.231	$_{82}$Pb	*204*	*1.4*	*203.973 035*	*0*	
$_{70}$Yb	168	0.13	167.933 907	0			206	24.1	205.974 455	0	
	170	3.05	169.934 772	0			207	22.1	206.975 885	1/2	+0.5783
	171	14.3	170.936 337	1/2	+0.4919		208	52.4	207.976 640	0	
	172	21.9	171.936 392	0		$_{83}$Bi	*209*	*100*	*208.980 388*	9/2	*+4.080*
	173	16.12	172.938 222	5/2	−0.6776	$_{84}$Po	***210***		*209.982 864*	0	
	174	31.8	173.938 872	0			*211*		*210.986 641*		
	176	12.7	175.942 576	0			*212*		*211.988 856*		
$_{71}$Lu	175	97.41	174.940 784	7/2	+2.203		*214*		*213.995 191*		
	176	*2.59*	*175.942 693*	7	+3.18		*215*		*214.999 420*		
$_{72}$Hf	*174*	*0.162*	*173.940 064*	*0*			*216*		*216.001 899*		
	176	5.206	175.941 420	0			*218*		*218.005 595*		
	177	18.606	176.943 232	7/2	+0.7935	$_{85}$At	*215*		*214.998 646*		
	178	27.297	177.943 710	0			*216*		*216.002 401*		
	179	13.629	178.945 827	9/2	−0.6409		*217*		*217.004 704*		
	180	35.100	180.946 560	0			*218*		*218.008 695*		
$_{73}$Ta	*180*	*0.012*	*179.947 569*	*0*			***219***		*219.011 30*		
	181	99.988	180.948 013	7/2	+2.370	$_{86}$Rn	*215*		*214.998 734*		
$_{74}$W	*180*	*0.13*	*179.946 726*	*0*			*216*		*216.000 263*		
	182	26.3	181.948 225	0			*217*		*217.003 918*		
	183	14.3	182.950 244	1/2	+0.1178		*218*		*218.005 595*		
	184	30.67	183.950 953	0			*219*		*219.009 480*	5/2	
	186	28.6	185.954 376	0			*220*		*220.011 378*		
$_{75}$Re	185	37.40	184.952 976	5/2	+3.172		***222***		*222.017 574*		
	187	*62.60*	*186.955 764*	5/2	*+3.204*	$_{87}$Fr	***223***		*223.019 734*		
$_{76}$Os	184	0.02	183.952 514	0		$_{88}$Ra	*223*		*223.018 502*		
	186	*1.58*	*185.954 710*	*0*			*224*		*224.020 196*		
	187	1.6	186.955 764	1/2	+0.0643		***226***		*226.025 406*		
	188	13.3	187.955 850	0			*228*		*228.031 069*		
	189	16.1	188.958 155	3/2	+0.6565	$_{89}$Ac	***227***		*227.027 751*	*+1.1*	
	190	26.4	189.958 454	0			*228*		*228.031 020*		
	192	41.0	191.961 486	0		$_{90}$Th	*227*		*227.027 704*		
$_{77}$Ir	191	37.3	190.960 603	3/2	+0.1454		*228*		*228.028 726*		
	193	62.7	192.962 942	3/2	+0.1583		*230*		*230.033 131*		
$_{78}$Pt	*190*	*0.01*	*189.959 938*	*0*			*231*		*231.036 298*		
	192	0.79	191.961 048	0			***232***	*100*	*232.038 054*		
	194	32.9	193.962 678	0			*234*		*234.043 598*		
	195	33.8	194.964 785	1/2	+0.6095	$_{91}$Pa	***231***		*231.035 881*	*+2.01*	
	196	25.3	195.964 947	0			*234*		*234.043 316*		
	198	7.2	197.967 878	0		$_{92}$U	*233*		*233.039 629*		
$_{79}$Au	197	100	196.966 559	3/2	+0.1449		*234*	*0.0055*	*234.040 947*		
$_{80}$Hg	196	0.15	195.965 812	0			*235*	*0.7200*	*235.043 925*	*−0.43*	
	198	9.97	197.966 758	0			*236*		*236.045 563*		
	199	16.87	198.968 269	1/2	+0.5027		***238***	*99.2745*	*238.050 786*		
	200	23.10	199.968 315	0		$_{93}$Np	***237***		*237.048 169*	*+3.14*	
	201	13.18	200.970 292	3/2	−0.5567	$_{94}$Pu	*239*		*239.052 158*	*+0.203*	
	202	29.86	201.970 632	0			***244***		*244.064 200*		

Anhang IV

Radien von Atomen und Ionen

Die nachfolgende Zusammenstellung[1] gibt für Elementatome und -ionen in Verbindungen (1. Spalte) mit der Koordinationszahl KZ (3. Spalte) die Radien *r* (4. Spalte) wieder, und zwar für folgende Radienarten R (2. Spalte): (i) Van-der-Waals-Radien (vgl. S. 106): Sie betreffen zwischenmolekulare Abstände und sind durch die Abkürzung W gekennzeichnet. – (ii) Kovalenzradien (vgl. S. 149): Sie betreffen kovalent-einfach-, -doppelt- oder -dreifach-gebundene Molekülatome und sind durch die Abkürzung K, K (2) oder K (3) symbolisiert. Zur Berechnung von Bindungsabständen aus Kovalenzradien muss gegebenenfalls korrigiert werden, wenn die Bindungspartner stark unterschiedliche Elektronegativität oder – im Falle leichter Atome – freie Elektronenpaare aufweisen (vgl. Anhang V). – (iii) Metallatomradien (vgl. S. 124): Sie sind durch die Abkürzung M symbolisiert und beziehen sich auf den halben Atomabstand im betreffenden Metall mit dichtester, kubisch-innenzentrierter oder anderer Metallatompackung. Gegebenenfalls erfolgt eine Umrechnung der Radien auf KZ = 12 (mit wachsender Koordinationszahl vergrößert sich der Metallatomradius). – (iv) Ionenradien (vgl. S. 139): Die Basis der aufgelisteten, durch die Abkürzung I symbolisierten »effektiven Ionenradien« von Shannon und Prewitt (vgl. Anm. [1]) stellt der Radius von F^- mit 1.19 Å dar. Die Radien sind für Kationen um 0.14 Å größer, für Anionen um 0.14 Å kleiner als die besten »traditionellen Ionenradien«. Es bedeuten hierbei in der 3. Spalte: q = quadratisch-planare Ligandenanordnung (in den übrigen Fällen für KZ = 4: tetraedrische Anordnung); p = pyramidale Struktur mit den betreffenden Ionen an der Pyramidenspitze; in der 2. Spalte: hs = high-spin: ls = low-spin.

Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]	Elem.	R	KZ	*r* [Å]
Ac	M	12	1.878		K (1)	3	1.21		K	2	0.93	Ca^{2+}	I	6	1.14
Ac^{3+}	I	6	0.81		(2)	2	1.11	Be^{2+}	I	3	0.30		I	7	1.20
Ag	W		1.7	As^{3+}	I	6	0.72		I	4	0.41		I	8	1.26
	M	12	1.445	As^{5+}	I	4	0.475		I	6	0.59		I	9	1.32
Ag^+	I	2	0.81		I	6	0.60	**Bi**	W		2.4		I	10	1.37
	I	4	1.14	**At**	K	1	1.41		K	3	1.50		I	12	1.48
	I	4q	1.16	At^-	I	6	2.13		M	3	1.535	**Cd**	W		1.6
	I	5	1.23	**Au**	W		1.7		M	12	1.82		M	12	1.489
	I	6	1.29		M	12	1.442	Bi^{3+}	I	5	1.10	Cd^{2+}	I	4	0.92
	I	7	1.36	Au^+	I	6	1.51		I	6	1.17		I	5	1.01
	I	8	1.42	Au^{3+}	I	4q	0.82		I	8	1.31		I	6	1.09
Ag^{2+}	I	4q	0.93		I	6	0.99	Bi^{5+}	I	6	0.90		I	7	1.17
	I	6	1.08	Au^{5+}	I	6	0.71	**Bk**	M	12	1.703		I	8	1.24
Ag^{3+}	I	4q	0.81	**B**	K (1)	3	0.82	Bk^{3+}	I	6	1.10	**Ce**	M	12	1.825
	I	6	0.89			4	0.88	Bk^{4+}	I	6	0.97	Ce^{3+}	I	6	1.15
Al	M	12	1.432		K (2)	3	0.78		I	8	1.07		I	7	1.21
	K (1)	3	1.30		(3)	2	0.71	**Br**	W		1.9		I	8	1.283
	(2)	2	1.20	B^{3+}	I	3	0.15		K	1	1.14		I	9	1.336
	(3)	1	1.15		I	4	0.25	Br^-	I	6	1.82		I	10	1.39
Al^{3+}	I	4	0.53		I	6	0.41	Br^{3+}	I	4q	0.73		I	12	1.48
	I	5	0.62	**Ba**	M	8	2.174	Br^{5+}	I	3p	0.45	Ce^{4+}	I	6	1.01
	I	6	0.675		M	12	2.24	Br^{7+}	I	4	0.39		I	8	1.11
Am	M	12	1.730	Ba^{2+}	I	6	1.49		I	6	0.53		I	10	1.21
Am^{2+}	I	7	1.35		I	7	1.52	**C**	W		1.7		I	12	1.28
	I	8	1.40		I	8	1.56		K (1)	4	0.77	**Cf**	M	12	1.69
	I	9	1.45		I	9	1.61		(2)	3	0.67	Cf^{3+}	I	6	1.09
Am^{3+}	I	6	1.115						(3)	2	0.60	Cf^{4+}	I	6	0.961
	I	8	1.23		I	10	1.66	C^{4+}	I	3	0.06		I	8	1.06
Am^{4+}	I	6	0.99		I	11	1.71		I	4	0.29	**Cl**	W		1.8
Ar	W		1.9		I	12	1.75		I	6	0.30		K	1	0.99
As	W		2.0	**Be**	M	12	1.113	**Ca**	M	12	1.974	Cl^-	I	6	1.67

[1] R. D. Shannon, C. T. Prewitt: »Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides«, Acta Crystallogr. **B 25** (1969) 925–946; R. D. Shannon: »Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides«, Acta Crystallogr. **A 32** (1976) 751–767; A. Haaland: »Periodic Variation of Prototype El-C, El-H and El-Cl Bond Distances where El is a Main Group Element«, J. Molecular Struct. **97** (1983) 115–128; R. Blom, A. Haaland: »A Modification of the Schomaker-Stevenson Rule for Prediction of Single Bond Distances«, J. Molecular Struct. **128** (1985) 21–27; D. Bergmann, J. Hinze: »Elektronegativität und Moleküleigenschaften«, Angew. Chem. **108** (1996) 162–176; Int. Ed. **35** (1996) 150.

Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]
Cl^{5+}	I	3p	0.26	Eu^{3+}	I	6	1.087		I	8	1.155	Mn^{6+}	I	4	0.395
Cl^{7+}	I	4	0.22		I	7	1.15		I	9	1.212	Mn^{7+}	I	4	0.39
	I	6	0.41		I	8	1.206		I	10	1.26		I	6	0.60
Cm	M	12	1.743		I	9	1.260	**I**	W		2.1	**Mo**	M	8	1.363
Cm^{3+}	I	6	1.11	**F**	W		1.5		K	1	1.33		M	12	1.40
Cm^{4+}	I	6	0.99		K (1)	1	0.64	I^-	I	6	2.06	Mo^{3+}	I	6	0.83
	I	8	1.09				(0.72)	I^{5+}	I	3p	0.58	Mo^{4+}	I	6	0.790
Co	M	12	1.253		(2)	1	0.60		I	6	1.09	Mo^{5+}	I	4	0.60
Co^{2+}	lhs	4	0.72	F^-	I	2	1.145	I^{7+}	I	4	0.56		I	6	0.75
	I	5	0.81		I	3	1.16		I	6	0.67	Mo^{6+}	I	4	0.55
	lls	6	0.79		I	4	1.17	**In**	W		1.9		I	5	0.64
	hs		0.885		I	6	1.19		K (1)	3	1.44		I	6	0.73
		8	1.04	**Fe**	M	8	1.241		K (2)	2	1.34		I	7	0.87
Co^{3+}	lls	6	0.685		M	12	1.26		M	12	1.67	**N**	W		1.6
	lhs		0.75	Fe^{2+}	lhs	4	0.77	In^{3+}	I	4	0.76		K (1)	3	0.70
Co^{4+}	I	4	0.54			4q	0.78		I	6	0.940				(0.74)
	lhs	6	0.67		lls	6	0.75		I	8	1.06		(2)	2	0.60
Cr	M	8	1.249		lhs		0.920	**Ir**	M	12	1.357		(3)	1	0.55
	M	12	1.29		lhs	8	1.06	Ir^{3+}	I	6	0.82	N^{3-}	I	4	1.32
Cr^{2+}	lls	6	0.87	Fe^{3+}	lhs	4	0.63	Ir^{4+}	I	6	0.765	N^{3+}	I	6	0.30
	lhs		0.94		I	5	0.72	Ir^{5+}	I	6	0.71	N^{5+}	I	3	0.044
Cr^{3+}	I	6	0.755		lls	6	0.69	**K**	M	8	2.272		I	6	0.27
Cr^{4+}	I	4	0.55		lhs		0.785		M	12	2.35	**Na**	M	8	1.858
	I	6	0.69		lhs	8	0.92	K^+	I	4	1.51		M	12	1.91
Cr^{5+}	I	4	0.485	Fe^{4+}	I	6	0.725		I	6	1.52	Na^+	I	4	1.13
	I	6	0.63	Fe^{6+}	I	4	0.39		I	7	1.60		I	5	1.14
		8	0.71	**Fm**	–	–	–		I	8	1.65		I	6	1.16
Cr^{6+}	I	4	0.40	**Fr**	M	8	2.7		I	9	1.69		I	7	1.26
	I	6	0.58	Fr^+	I	6	1.94		I	10	1.73		I	8	1.32
Cs	M	8	(1.655	**Ga**	W		1.9		I	12	1.78		I	9	1.38
	M	12	2.72		K (1)	3	1.26	**Kr**	W		2.0		I	12	1.53
Cs^+	I	6	1.81		(2)	2	1.16	**La**	M	12	1.870	**Nb**	M	8	1.429
	I	8	1.88		M	7	1.35	La^{3+}	I	6	1.172		M	12	1.47
	I	9	1.92		M	12	1.53		I	7	1.24	Nb^{3+}	I	6	0.86
	I	10	1.95	Ga^{3+}	I	4	0.61		I	8	1.300	Nb^{4+}	I	6	0.82
	I	11	1.99		I	5	0.69		I	9	1.356		I	8	0.93
	I	12	2.02		I	6	0.760		I	10	1.41	Nb^{5+}	I	4	0.62
Cu	W		1.4	**Gd**	M	12	1.787		I	12	0.87		I	6	0.78
	M	12	1.278	Gd^{3+}	I	6	1.078	**Li**	M	8	1.52		I	7	0.83
Cu^+	I	2	0.60		I	7	1.14		M	12	1.57		I	8	0.88
	I	4	0.74		I	8	1.193	Li^+	I	4	0.730	**Nd**	M	12	1.814
	I	6	0.91		I	9	1.247		I	6	0.90	Nd^{2+}	I	8	1.43
Cu^{2+}	I	4	0.71	**Ge**	K (1)	4	1.22		I	8	1.06		I	9	1.49
	I	4q	0.71		(2)	3	1.12	**Lr**	–	–	–	Nd^{3+}	I	6	1.123
	I	5	0.79	Ge^{2+}	I	6	0.87	**Lu**	M	12	1.718		I	8	1.249
	I	6	0.87	Ge^{4+}	I	4	0.530	Lu^{3+}	I	6	1.001		I	9	1.303
Cu^{3+}	lls	6	0.68		I	6	0.670		I	8	1.117		I	12	1.41
Dy	M	12	1.752	**H**	W		1.4		I	9	1.172	**Ne**	W		1.6
Dy^{2+}	I	6	1.21		K	1	0.37	**Md**	–	–	–	**Ni**	W		1.6
	I	7	1.27	H^+	I	1	−0.24	**Mg**	M	12	1.599		M	12	1.246
	I	8	1.33		I	2	−0.04	Mg^{2+}	I	4	0.71	Ni^{2+}	I	4	0.69
Dy^{3+}	I	6	1.052	**He**	W		1.8		I	5	0.80		I	4q	0.63
	I	7	1.11	**Hf**	M	12	1.564		I	6	0.860		I	5	0.77
	I	8	1.167	Hf^{4+}	I	4	0.72		I	8	1.03		I	6	0.830
	I	9	1.223		I	6	0.85	**Mn**	M	12	(1.37	Ni^{3+}	lls	6	0.70
Er	M	12	1.734		I	7	0.90	Mn^{2+}	lhs	4	0.80		lhs		0.74
Er^{3+}	I	6	1.030		I	8	0.97		lhs	5	0.89	Ni^{4+}	lls	6	0.62
	I	7	1.085	**Hg**	W		1.5		lls	6	0.81	**No**	–	–	–
	I	8	1.144		M	12	1.62		lhs		0.970	No^{2+}	I	6	1.24
	I	9	1.202	Hg^+	I	3	1.11		lhs	7	1.04	**Np**	M	12	1.503
Es	–	–	–		I	6	1.33		I	8	1.10	Np^{2+}	I	6	1.24
Eu	M	12	1.995	Hg^{2+}	I	2	0.83	Mn^{3+}	I	5	0.72	Np^{3+}	I	6	1.15
Eu^{2+}	I	6	1.31		I	4	1.10		lls	6	0.72	Np^{4+}	I	6	1.01
	I	7	1.34		I	6	1.16		lhs		0.785		I	8	1.12
	I	8	1.39		I	8	1.28	Mn^{4+}	I	4	0.53	Np^{5+}	I	6	0.89
	I	9	1.44	**Ho**	M	12	1.743		I	6	0.670	Np^{6+}	I	6	0.86
	I	10	1.49	Ho^{3+}	I	6	1.041	Mn^{5+}	I	4	0.47	Np^{7+}	I	6	0.85
O	W		(1.5	**Pr**	M	12	1.820	**Se**	W		(1.9	**Th**	M	12	1.798
	K (1)	2	0.66	Pr^{3+}	I	6	1.13		K (1)	2	1.17	Th^{4+}	I	6	1.08
			(0.74)		I	8	1.266		(2)	1	1.07		I	8	1.19

Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]	Elem.	R	KZ	r [Å]
	(2)	1	0.56		I	9	1.319	Se^{2-}	I	6	1.84		I	9	1.23
	(3)	1	0.55	Pr^{4+}	I	6	0.99	Se^{4+}	I	6	0.64		I	10	1.27
O^{2-}	I	2	1.21		I	8	1.10	Se^{6+}	I	4	0.42		I	11	1.32
	I	3	1.22	**Pt**	W		1.7		I	6	0.56		I	12	1.35
	I	4	1.24		M	12	1.373	**Si**	W		2.1	**Ti**	M	12	1.448
	I	6	1.26	Pt^{2+}	I	4q	0.74		K (1)	4	1.17		K	4	1.32
	I	8	1.28		I	6	0.94		(2)	3	1.07	Ti^{2+}	I	6	1.00
OH^-	I	2	1.18	Pt^{4+}	I	6	0.765		(3)	2	1.00	Ti^{3+}	I	6	0.810
	I	3	1.20	Pt^{5+}	I	6	0.71	Si^{4+}	I	4	0.40	Ti^{4+}	I	4	0.56
	I	4	1.21	**Pu**	M	12	(1.523		I	6	0.540		I	5	0.65
	I	6	1.23	Pu^{3+}	I	6	1.14	**Sm**	M	12	1.802		I	6	0.745
Os	M	12	1.338	Pu^{4+}	I	6	1.00	Sm^{2+}	I	7	1.36		I	8	0.88
Os^{4+}	I	6	0.770		I	8	1.10		I	8	1.41	**Tl**	W		2.0
Os^{5+}	I	6	0.715	Pu^{5+}	I	6	0.88		I	9	1.46		M	12	1.700
Os^{6+}	I	5	0.63	Pu^{6+}	I	6	0.85	Sm^{3+}	I	6	1.098	Tl^+	I	6	1.64
	I	6	0.685	**Ra**	M	8	2.23		I	7	1.16		I	8	1.73
Os^{7+}	I	6	0.665		M	12	2.30		I	8	1.219		I	12	1.84
Os^{8+}	I	4	0.53	Ra^{2+}	I	8	1.62		I	9	1.272	Tl^{3+}	I	4	0.89
P	W		1.9		I	12	1.84		I	12	1.38		I	6	1.025
	K (1)	3	1.10	**Rb**	M	8	2.475	**Sn**	W		2.2		I	8	1.12
	(2)	2	1.01		M	12	2.50		K (1)	4	1.40	**Tm**	M	12	1.724
	(3)	1	0.93	Rb^+	I	6	1.66		(2)	3	1.30	Tm^{2+}	I	6	1.17
P^{3+}	I	6	0.58		I	7	1.70		M	6	1.53		I	7	1.23
P^{5+}	I	4	0.31		I	8	1.75		M	12	1.58	Tm^{3+}	I	6	1.02
	I	5	0.43		I	9	1.77	Sn^{4+}	I	4	0.69		I	8	1.134
	I	6	0.52		I	10	1.80		I	5	0.76		I	9	1.192
Pa	M	12	1.642		I	11	1.83		I	6	0.830	**U**	M	12	1.542
Pa^{3+}	I	6	1.18		I	12	1.86		I	7	0.89	U^{3+}	I	6	1.165
Pa^{4+}	I	6	1.04		I	14	1.97		I	8	0.95	U^{4+}	I	6	1.03
	I	8	1.15	**Re**	M	12	1.371	**Sr**	M	12	2.151		I	7	1.09
Pa^{5+}	I	6	0.92	Re^{4+}	I	6	0.77	Sr^{2+}	I	6	1.32		I	8	1.14
	I	8	1.05	Re^{5+}	I	6	0.72		I	7	1.35		I	9	1.19
	I	9	1.09	Re^{6+}	I	6	0.69		I	8	1.40		I	12	1.31
Pb	W		2.0	Re^{7+}	I	4	0.52		I	9	1.45	U^{5+}	I	6	0.90
	K	4	1.46		I	6	0.67		I	10	1.50		I	7	0.98
	M	12	1.750	**Rh**	M	12	1.345		I	12	1.58	U^{6+}	I	2	0.59
Pb^{2+}	I	4p	1.12	Rh^{3+}	I	6	0.805	**Ta**	M	8	1.430		I	4	0.66
	I	6	1.33	Rh^{4+}	I	6	0.74		M	12	1.47		I	6	0.87
	I	7	1.37	Rh^{5+}	I	6	0.69	Ta^{3+}	I	6	0.86		I	7	0.95
	I	8	1.43	**Rn**	–	–	–	Ta^{4+}	I	6	0.82		I	8	1.00
	I	9	1.49	**Ru**	M	12	1.325	Ta^{5+}	I	6	0.78	**V**	M	8	(1.311
	I	10	1.54	Ru^{3+}	I	6	0.82		I	7	0.83		M	12	1.35
	I	11	1.59	Ru^{4+}	I	6	0.760		I	8	0.88	V^{2+}	I	6	0.93
	I	12	1.63	Ru^{5+}	I	6	0.705	**Tb**	M	12	1.763	V^{3+}	I	6	0.780
Pb^{4+}	I	4	0.79	Ru^{7+}	I	4	0.52	Tb^{3+}	I	6	1.063	V^{4+}	I	5	0.67
	I	5	0.87	Ru^{8+}	I	4	0.50		I	7	1.12		I	6	0.72
	I	6	0.915	**S**	W		1.8		I	8	1.180		I	8	0.86
	I	8	1.08		K (1)	2	1.04		I	9	1.235	V^{5+}	I	4	0.495
Pd	W		1.6		(2)	1	0.94	Tb^{4+}	I	6	0.90		I	5	0.60
	M	12	1.376		(3)	1	0.87			8	1.02		I	6	0.68
Pd^+	I	2	0.73	S^{2-}	I	6	1.70	**Tc**	M	12	1.352	**W**	M	8	1.37
Pd^{2+}	I	4q	0.78	S^{4+}	I	6	0.51	Tc^{4+}	I	6	0.785		M	12	1.41
	I	6	1.00	S^{6+}	I	4	0.26	Tc^{5+}	I	6	0.74	W^{4+}	I	6	0.80
Pd^{3+}	I	6	0.90		I	6	0.43	Tc^{7+}	I	4	0.51	W^{5+}	I	6	0.76
Pd^{4+}	I	6	0.755	**Sb**	W		2.2		I	6	0.70	W^{6+}	I	4	0.56
Pm	M	12	1.810		K (1)	3	1.41	**Te**	W		(2.1		I	5	0.65
Pm^{3+}	I	6	1.11		(2)	2	1.31		K (1)	2	1.37		I	6	0.74
	I	8	1.233	Sb^{3+}	I	4p	0.90		(2)	1	1.27	**Xe**	W		2.2
	I	9	1.284		I	5	0.94	Te^{2-}	I	6	2.07	Xe^{8+}	I	4	0.54
Po	–	–	–		I	6	0.90	Te^{4+}	I	3	0.66		I	6	0.62
Po^{2-}	I	6	2.16	Sb^{5+}	I	6	0.74		I	4	0.80	**Y**	M	12	1.776
Po^{4+}	I	6	1.08	**Sc**	M	12	1.606		I	6	1.11	Y^{3+}	I	6	1.040
	I	8	1.22	Sc^{3+}	I	6	0.885	Te^{6+}	I	4	0.57		I	7	1.10
Po^{6+}	I	6	0.81		I	8	1.010		I	6	0.70		I	8	1.159
	I	9	1.215		I	7	1.065		I	5	0.82		I	6	0.86
Yb	M	12	1.940		I	8	1.125		I	6	0.880		I	7	0.92
Yb^{2+}	I	6	1.16		I	9	1.182		I	8	1.04		I	8	0.98
	I	7	1.22	**Zn**	W		1.4	**Zr**	M	12	1.590		I	9	1.03
	I	8	1.28		M	12	1.335	Zr^{4+}	I	4	0.73				
Yb^{3+}	I	6	1.008	Zn^{2+}	I	4	0.74		I	5	0.80				

Anhang V

Bindungslängen (ber.) zwischen Hauptgruppenelementen

Die Bindungslänge d_{AB} zweier durch eine ein-, zwei- oder dreifache Kovalenz miteinander verbundener Atome A und B lässt sich als Summe von Kovalenzradien r_A und r_B der Atome A und B (Anhang IV) wiedergeben. Dabei muss man die bindungsverkürzende Wirkung des durch verschiedene Atomelektronegativitäten χ_A und χ_B bedingten polaren Bindungscharakters durch Abzug eines Korrekturgliedes berücksichtigen: $d_{AB} = r_A + r_B - c|\chi_A - \chi_B|$ (c = Proportionalitätsfaktor; $|\chi_A - \chi_B|$ = Absolutwert der Elektronegativitätsdifferenz; vgl. Geschichtliches auf Seite 157). Der Faktor c beträgt bei allen Bindungen mit mindestens einem Atom der ersten Achterperiode 0.08, bei Bindungen von Si, P oder S mit einem nicht der ersten Achterperiode angehörenden elektronegativeren Atom 0.06, bei entsprechenden Bindungen von Ge, As, Se bzw. Sn, Sb, Te 0.04 bzw. 0.02, während bei entsprechenden Bindungen zwischen C und Elementen der V., VI. und VII. Hauptgruppe keine Korrektur anzubringen ist ($c = 0$). Einige auf diese Weise errechnete Bindungslängen für Einfach-, Doppel- und Dreifachbindungen in [Å] sind nachfolgend zusammengestellt (für N, O, F wurden die Radien 0.74, 0.74, 0.72 Å verwendet):

1. Achterperiode						2. Achterperiode					
B–B	1.76	B=B	1.56	B≡B	1.42	Si–Si	2.34	Si=Si	2.14	Si≡Si	2.00
B–C	1.61	B=C	1.40	B≡C	1.27	Si–C	1.88	Si=C	1.67	Si≡C	1.54
B–N	1.56	B=N	1.28	B≡N	1.18	Si–N	1.80	Si=N	1.56	Si≡N	1.44
B–O	1.50	B=O	1.26	B≡O	1.09	Si–O	1.77	Si=O	1.53	Si≡O	1.41
B–S	1.89	B=S	1.69	B≡S	1.55	Si–S	2.17	Si=S	1.97	Si≡S	1.83
B–F	1.43	B=F	1.21		–	Si–F	1.70	Si=F	1.48		–
B–Cl	1.80	B=Cl	1.60		–	Si–Cl	2.09	Si=Cl	1.89		–
B–Br	1.96	B=Br	1.76		–	Si–Br	2.25	Si=Br	2.05		–
B–I	2.19	B=I	1.99		–	Si–I	2.47	Si=I	2.27		–
C–C	1.54	C=C	1.33	C≡C	1.20	P–C	1.87	P=C	1.67	P≡C	1.53
C–N	1.47	C=N	1.22	C≡N	1.11	P–N	1.76	P=N	1.52	P≡N	1.40
C–O	1.43	C=O	1.19	C≡O	1.07	P–P	2.20	P=P	2.00	P≡P	1.86
C–F	1.36	C=F	1.14		–	P–O	1.72	P=O	1.48	P≡O	1.36
C–Cl	1.76	C=Cl	1.56		–	P–S	2.11	P=S	1.91	P≡S	1.77
C–Br	1.91	C=Br	1.71		–	P–F	1.66	P=F	1.52		–
C–I	2.10	C=I	1.90		–	P–Cl	2.04	P=Cl	1.84		–
N–N	1.48	N=N	1.20	N≡N	1.10	P–Br	2.20	P=Br	2.00		–
N–O	1.45	N=O	1.17	N≡O	1.07	P–I	2.42	P=I	2.22		–
N–F	1.38	N=F	1.14		–	S–C	1.81	S=C	1.61	S≡C	1.47
N–Cl	1.71	N=Cl	1.47		–	S–N	1.73	S=N	1.49	S≡N	1.37
N–Br	1.85	N=Br	1.61		–	S–O	1.70	S=O	1.46	S≡O	1.34
N–I	2.00	N=I	1.76		–	S–S	2.08	S=S	1.88	S≡S	1.74
O–O	1.48	O=O	1.20	O≡O	1.10	S–F	1.63	S=F	1.41		–
O–F	1.41	O=F	1.10		–	S–Cl	2.01	S=Cl	1.81		–
O–Cl	1.68	O=Cl	1.44		–	S–Br	2.16	S=Br	1.96		–
O–Br	1.82	O=Br	1.58		–	S–I	2.36	S=I	2.16		–
O–I	1.97	O=I	1.73		–	Cl–F	1.61	Cl=F	1.39		–
F–F	1.44	F=F	1.20		–	Cl–Cl	1.98	Cl=Cl	1.78		–
3. Achterperiode des Kurzperiodensystems						4. Achterperiode des Kurzperiodensystems					
As–N	1.88	As=N	1.64		–	Sb–N	2.05	Sb=N	1.81		–
As–O	1.85	As=O	1.61		–	Sb–O	2.02	Sb=O	1.78		–
As–S	2.24	As=S	2.04		–	Sb–S	2.44	Sb=S	2.24		–
As–F	1.78	As=F	1.56		–	Sb–F	1.95	Sb=F	1.73		–
As–Cl	2.17	As=Cl	1.97		–	Sb–Cl	2.38	Sb=Cl	2.18		–
Se–Se	2.34	Se=Se	2.14		–	Te–Te	2.74	Te=Te	2.54		–
Br–Br	2.28	Br=Br	2.08		–	I–I	2.66	I=I	2.46		–

Anhang VI

Normalpotentiale

Die wiedergegebenen Normalpotentiale[1] E° beziehen sich auf wässerige Lösungen (meist in Abwesenheit, teils auch in Anwesenheit von komplexbildenden Partnern wie F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CN^-, NH_3) bei pH = 0 (E°, sauer) und pH = 14 (E°, basisch) der links stehenden, alphabetisch geordneten, für saures Milieu formulierten Redox-Systeme.

Redox-Syst.	$E^{\circ\text{sauer}}$/V	$E^{\circ\text{bas.}}$/V	Redox-Syst.	$E^{\circ\text{sauer}}$/V	$E^{\circ\text{bas.}}$/V	Redox-Syst.	$E^{\circ\text{sauer}}$/V	$E^{\circ\text{bas.}}$/V
Ac/Ac^{2+}	−0.7	–	**Au**/Au^+	+1.691	–	CH_3OH/CH_2O	+0.232	−0.59
Ac^{3+}	−2.13	−2.5	$AuCl_2^-$	+1.154	–	CH_2O/HCO_2H	+0.034	−1.07
Ac^{2+}/Ac^{3+}	−4.9	–	$AuBr_2^-$	+0.960	–	HCO_2H/CO_2	−0.20	−1.01
Ag/Ag^+	+0.7991	+0.342	AuI_2^-	+0.578	–	**Ca**/Ca^{2+}	−2.84	−3.02
AgCl	+0.222	–	$Au(CN)_2^-$	+0.20	–	**Cd**/Cd^{2+}	−0.4025	−0.824
AgBr	+0.071	–	Au^{3+}	+1.498	+0.70	$Cd(NH_3)_4^{2+}$	−0.622	–
AgI	−0.152	–	Au^+/Au^{3+}	+1.401	–	$Cd(CN)_4^{2+}$	−1.09	–
AgCN	–	−0.017	$AuCl_2^-/AuCl_4^-$	+0.926	–	**Ce**/Ce^{3+}	−2.34	−2.78
$Ag(S_2O_3)_2^{3-}$	+0.017	–	$AuBr_2^-/AuBr_4^-$	+0.802	–	Ce^{4+}	−1.33	−2.26
$Ag(NH_3)_2^+$	–	+0.373	AuI_2^-/AuI_4^-	+0.55	–	Ce^{3+}/Ce^{4+}	+1.72	−0.7
$Ag(CN)_2^-$	–	−0.31	**B_2H_6**/B	−0.14	−0.98	**Cf**/Cf^{2+}	−1.97	–
Ag^{2+}	+1.390	+0.473	$B(OH)_3$	−0.52	−1.11	Cf^{3+}	−1.91	–
AgO^+	+1.6	+0.562	$B/B(OH)_3$	−0.890	−1.24	Cf^{2+}/Cf^{3+}	−1.60	–
Ag^+/Ag^{2+}	+1.980	+0.604	BF_4^-	−1.284	–	Cf^{3+}/Cf^{IV}	+3.2	–
AgO^+	+2.0	+0.672	**Ba**/Ba^{2+}	−2.92	−2.166	**Cl^-**/Cl_2	+1.3583	−1.3583
Ag^{2+}/AgO^+	+2.1	+0.887	**Be**/Be^{2+}	−1.97	−2.62	HClO	+1.494	+0.890
Al/Al^{3+}	−1.676	−2.310	**Bi**H_3/Bi	−0.97	–	ClO_3^-	+1.450	+0.692
AlF_6^{3-}	−2.067	–	Bi/Bi^{III}	+0.317	−0.452	Cl_2/HClO	+1.630	+0.421
Am/Am^{2+}	−1.95	–	Bi^V	+1	–	$HClO_2$	+1.659	+0.594
Am^{3+}	−2.07	−2.53	Bi^{III}/Bi^V	+2	–	ClO_3^-	+1.458	+0.474
Am^{IV}	−0.90	−1.77	**Bk**/Bk^{2+}	−1.54	–	$HClO/HClO_2$	+1.647	+0.681
Am^{2+}/Am^{3+}	−2.3	–	Bk^{3+}	−1.96	–	ClO_3^-	+1.428	+0.488
Am^{3+}/Am^{IV}	+2.62	+0.5	Bk^{2+}/Bk^{3+}	−2.80	–	$HClO_2/ClO_3^-$	+1.181	+0.295
AmO_2^+	+1.72	+0.6	Bk^{3+}/Bk^{IV}	+1.67	–	ClO_2	+1.188	+1.071
AmO_2^{2+}	+1.60	+0.7	**Br^-**/Br_2	+1.065	+1.065	ClO_2/ClO_3^-	+1.175	−0.481
Am^{IV}/AmO_2^+	+0.82	+0.7	HBrO	+1.335	+0.766	ClO_3^-/ClO_4	+1.201	+0.374
AmO_2^{2+}	+1.21	+0.8	BrO_3^-	+1.410	+0.584	**Cm**/Cm^{2+}	−1.2	–
AmO_2^+/AmO_2^{2+}	+1.60	+0.9	Br_2/HBrO	+1.604	+0.455	Cm^{3+}	−2.06	−2.53
AsH_3/As	−0.225	−1.37	BrO_3^-	+1.478	+0.485	Cm^{2+}/Cm^{3+}	−3.7	–
H_3AsO_3	+0.008	−1.03	$HBrO/BrO_3^-$	+1.447	+0.492	Cm^{3+}/Cm^{IV}	+3.1	+0.7
H_3AsO_4	+0.146	−0.94	BrO_3^-/BrO_4^-	+1.853	+1.025	**Co**/Co^{2+}	−0.277	−0.733
As/H_3AsO_3	+0.240	−0.68	**CH_4**/C	+0.132	–	Co^{3+}	+0.414	−0.432
H_3AsO_4	+0.368	−0.68	CO	+0.260	–	Co^{2+}/Co^{3+}	+1.808	+0.170
H_3AsO_3/H_3AsO_4	+0.560	−0.67	CO_2	+0.169	–	$Co(CN)_6^{4-/3-}$	−0.83	–
At^-/At_2	+0.25	+0.25	C/CO	+0.517	–	$Co(NH_3)_6^{2+/3+}$	+0.058	–
At_2/HAtO	+0.7	0.0	CO_2	+0.206	–	$Co(ox)_3^{4-/3-}$	+0.57	–
$HAtO_3$	+1.3	+0.1	CO/CO_2	−0.106	–	Co^{3+}/CoO_2	> +1.8	+0.7
$HAtO/HAtO_3$	+1.4	+0.5	CH_4/CH_3OH	+0.59	−0.2	**Cr**/Cr^{2+}	−0.913	–

[1] A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan (Hrsg.): »Standard Potentials in Aqueous Solution«, Dekker, New York 1985; L. R. Morss: »Thermodynamic Properties« in J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss (Hrsg.): »The Chemistry of the Actinide Elements«, Chapman and Hall, London 1986, Seiten 1278–1360.

Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{obas.}$/V	Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{obas.}$/V	Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{obas.}$/V
Cr^{3+}	−0.744	−1.33	GeO/GeO_2	−0.370	–	MnO_4^{2-}	+2.09	+0.60
$Cr_2O_7^{2-}$	+0.293	−0.72	**H**$^-$/H_2	−2.25	−2.25	MnO_4^-	+1.695	+0.60
Cr^{2+}/Cr^{3+}	−0.408	−1.33	H/H^+	−2.1065	−2.93	MnO_4^{3-}/MnO_4^{2-}	+1.28	+0.35
$[Cr(CN)_6]^{4-/3-}$		−1.28	H_2/H^+	0.000	−0.828	MnO_4^{2-}/MnO_4^-	+0.90	+0.564
Cr^{3+}/Cr^{IV}	+2.10	–	**Hf**/Hf^{IV}	−1.70	−2.50	**Mo**/Mo^{3+}	−0.20	–
CrV	+1.72	–	**Hg**/Hg_2^{2+}	+0.7889	–	$Mo_2(OH)_2^{4+}$	+0.005	–
$Cr_2O_7^{2-}$	+1.38	−0.11	Hg_2Cl_2	+0.2676	–	MoO_2	−0.152	−0.980
Cr^{IV}/Cr^{V}	+1.34	–	Hg_2Br_2	+0.1397	–	MoO_3	0.0	−0.913
$Cr^{V}/Cr_2O_7^{2-}$	+0.55	–	Hg_2I_2	−0.0405	–	Mo^{3+}/MoO_2	−0.008	–
Cs/Cs^+	−2.923	−2.923	Hg^{2+}	+0.8595	+0.0977	MoO_2/MoO_3	+0.646	−0.780
Cu/Cu^+	+0.521	−0.358	$HgCl_4^{2-}$	+0.40	–	$Mo_2O_4^{2+}$	+0.15	–
CuCl	+0.137	–	$HgBr_4^{2-}$	+0.223	–	$Mo_2O_4^{2+}/MoO_3$	+0.50	–
CuBr	+0.033	–	HgI_4^{2-}	−0.038	–	**$NH_4^+/N_2H_5^+$**	+1.275	+0.10
CuI	−0.185	–	$Hg(CN)_4^{2-}$	−0.37	–	NH_3OH^+	+1.35	+0.42
$Cu(NH_3)_2^+$	−0.100	−0.12	Hg_2^{2+}/Hg^{2+}	+0.920	–	N_2	+0.278	−0.74
$Cu(CN)_2^-$	−0.44	−0.429	**Ho**/Ho^{3+}	−2.33	−2.85	HNO_2	+0.866	−0.44
Cu^{2+}	+0.340	−0.219	**I**$^-$/I_2	+0.5355	+0.535	NO_3^-	+0.884	−0.33
Cu^+/Cu^{2+}	+0.159	−0.080	I_3^-	+0.536	–	$N_2H_5^+/NH_3OH^+$	+1.41	+0.73
$CuCl/Cu^{2+}$	+0.537	–	HIO	+0.988	+0.48	N_2	−0.23	−1.16
$CuBr/Cu^{2+}$	+0.641	–	HIO_3	+1.08	−0.26	NH_3OH^+/N_2	−1.87	−3.04
CuI/Cu^{2+}	+0.859	–	I_2/HIO	+1.44	+0.42	N_2O	−0.05	−1.05
$Cu(NH_3)_2^{+/2+}$	+0.10	–	HIO_3	+1.19	+0.20	$H_2N_2O_2$	+0.496	−0.76
$Cu(CN)_2^-/Cu^{2+}$	+1.12	+1.103	HIO/HIO_3	+1.13	+0.15	N_2/N_2O	+1.77	+0.94
Cu^{2+}/CuO^+	+1.8	–	HIO_3/H_5IO_6	+1.60	+0.65	$H_2N_2O_2$	+2.65	+1.52
Dy/Dy^{2+}	−2.2	–	**In**/In^+	−0.126	–	NO	+1.68	+0.97
Dy^{3+}	−2.29	−2.80	In^{3+}	−0.338	–	HNO_2	+1.45	+0.41
Dy^{2+}/Dy^{3+}	−2.5	–	In^+/In^{3+}	−0.444	–	NO_3^-	+1.25	+0.25
Dy^{3+}/Dy^{IV}	+5.7	+3.5	**Ir**/Ir^{3+}	+1.156	–	N_2O/NO	+1.59	+0.76
Er/Er^{3+}	−2.32	−2.84	$IrCl_6^{3-}$	+0.86	–	HNO_2	+1.297	+0.15
Es/Es^{2+}	−2.2	–	IrO_2	+0.923	–	$H_2N_2O_2/HNO_2$	0.0186	−0.14
Es^{3+}	−1.98	–	Ir^{3+}/IrO_2	+0.223	–	NO	+0.71	+0.18
Es^{2+}/Es^{3+}	−1.55	–	$IrCl_6^{3-/2-}$	+0.867	–	NO/NHO_2	+0.996	−0.46
Es^{3+}/Es^{IV}	+4.5	–	$IrBr_6^{3-/2-}$	+0.805	–	NO_3^-	+0.959	−0.15
Eu/Eu^{2+}	−2.80	–	$IrI_6^{3-/2-}$	+0.49	–	HNO_2/NO_2	+1.07	+0.867
Eu^{3+}	−1.99	−2.51	**K**/K^+	−2.925	−2.925	NO_3^-	+0.94	+0.01
Eu^{2+}/Eu^{3+}	−0.35	–	**La**/La^{3+}	−2.38	−2.80	NO_2/NO_3^-	+0.803	−0.86
FH/F_2	+3.053	+2.866	**Li**/Li^+	−3.040	−3.040	**Na**/Na^+	−2.713	−2.713
Fe/Fe^{2+}	−0.440	−0.877	**Lr**/Lr^{3+}	−2.1	–	**Nb**/Nb^{3+}	−1.099	–
$Fe(CN)_6^{4-}$	−1.16	–	**Lu**/Lu^{3+}	−2.30	−2.83	Nb_2O_5	−0.644	–
Fe^{3+}	−0.036	−0.81	**Md**/Md^{2+}	−2.53	–	Nb^{3+}/Nb_2O_5	+0.038	–
Fe^{2+}/Fe^{3+}	−0.771	−0.69	Md^{3+}	−1.74	–	**Nd**/Nd^{2+}	−2.2	–
$Fe(CN)_6^{4-/3-}$	+0.361	–	Md^{2+}/Md^{3+}	−0.15	–	Nd^{3+}	−2.32	−2.78
Fe^{3+}/Fe^{VI}	+2.20	+0.55	**Mg**/Mg^{2+}	−2.356	−2.687	Nd^{2+}/Nd^{3+}	−2.6	–
Fm/Fm^{2+}	−2.5	–	**Mn**/Mn^{2+}	−1.180	−1.55	Nd^{3+}/Nd^{IV}	+4.9	+2.5
Fm^{3+}	−2.07	–	Mn^{3+}	−0.28	−1.12	**Ni**/Ni^{2+}	−0.257	−0.72
Fm^{2+}/Fm^{3+}	−1.15	–	MnO_2	+0.025	−0.80	NiO_2	+0.711	−0.12
Fm^{3+}/Fm^{IV}	+5.2	–	MnO_4^-	+0.74	−0.20	Ni^{2+}/NiO_2	+1.678	−0.490
Fr/Fr^+	−2.9	–	Mn^{2+}/Mn^{3+}	+1.51	−0.25	**No**/No^{2+}	−2.6	–
Ga/Ga^{3+}	−0.529	−1.22	MnO_2	+1.23	−0.05	No^{3+}	−1.26	–
Gd/Gd^{3+}	−2.28	−2.28	MnO_4^-	+1.51	+0.33	No^{2+}/No^{3+}	+1.45	–
GeH_4/Ge	< -0.3	< -1.1	$Mn(CN)_6^{4-/3-}$	−0.22	–	**Np**/Np^{2+}	−0.3	–
Ge/GeO	+0.225	–	Mn^{3+}/MnO_2	+0.95	+0.15	Np^{3+}	−1.79	−2.23
GeO_2	−0.036	−0.89	MnO_2/MnO_4^{3-}	+2.90	+0.85	Np^{IV}	−1.30	−2.20

Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{bas.}$/V	Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{bas.}$/V	Redox-Syst.	E°_{sauer}/V	$E^{\circ}_{bas.}$/V
Np^{2+}/Np^{3+}	−4.7	–	$PdBr_4^{2-}$	+0.49	–	**Ru**/Ru^{2+}	+0.81	–
Np^{3+}/Np^{IV}	+0.15	−2.1	PdO_2	+1.05	+1.18	Ru^{3+}	+0.623	–
NpO_2^+	+0.40	−0.9	Pd^{2+}/PdO_2	+1.194	+1.47	$RuCl_6^{3-}$	+0.60	–
NpO_2^{2+}	+0.68	−0.4	$PdCl_4^{2-}/PdCl_6^{2-}$	+1.47	–	RuO_2	+0.68	–
Np^{IV}/NpO_2^+	+0.64	+0.3	**Pm**/Pm^{3+}	−2.29	−2.76	RuO_4	+1.03	–
NpO_2^{2+}	+0.94	+0.5	**PoH_2**/Po	< -1.0	< -1.4	Ru^{2+}/Ru^{3+}	+0.249	–
NpO_2^+/NpO_2^{2+}	+1.24	+0.6	Po/Po^{2+}	+0.65	+0.65	RuO_2	+0.55	–
NpO_2^{2+}/NpO_3^+	+2.04	+0.6	PoO_2	+0.724	+0.748	$Ru(NH_3)_6^{2+/3+}$	+0.10	–
OH_2/O_2H_2	+1.763	+0.867	PoO_3	+0.99	+0.99	$Ru(CN)_6^{4-/3-}$	+0.86	–
OH	+2.85	+2.02	Po^{2+}/PoO_2	+0.798	+0.847	RuO_2/RuO_4^{2-}	+1.98	–
O_2	+1.229	+0.401	PoO_3	+1.161	+1.16	RuO_4^-	+1.52	–
O	+2.422	+1.594	PoO_2/PoO_3	+1.524	+1.474	RuO_4	+1.387	–
O_3	+2.075	+1.246	**Pr**/Pr^{3+}	−2.35	−2.79	RuO_4^{2-}/RuO_4^-	+0.593	–
O_2H_2/O_2H	+1.515	+0.20	Pr^{IV}	−0.96	−1.89	RuO_4^-/RuO_4	+1.00	–
O_2	+0.695	−0.065	Pr^{3+}/Pr^{IV}	+3.2	+0.8	**SH_2**/S_8	+0.144	−0.476
O_2/O_3	+2.075	+1.246	**Pt**/PtO	+0.980	+0.15	SO_2	+0.381	−0.598
Os/$OsCl_3^{3-}$	+0.71	–	Pt^{2+}	+1.188	–	SO_4^{2-}	+0.365	−0.566
OsO_2	+0.687	–	$PtCl_4^{2-}$	+0.758	–	$S_8/S_2O_3^{2-}$	+0.600	−0.742
OsO_4	+0.846	–	$PtBr_4^{2-}$	+0.698	–	SO_2	+0.500	−0.659
$Os(CN)_6^{4-/3-}$	+0.634	–	PtI_4^{2-}	+0.40	–	SO_4^{2-}	+0.386	−0.751
$OsCl_6^{3-/2-}$	+0.45	–	PtO_2	+1.01	–	$S_2O_3^{2-}/HS_2O_4^-$	+0.87	−0.04
$OsBr_6^{3-/2-}$	+0.45	–	PtO/PtO_2	+1.045	–	SO_2	+0.400	−0.576
OsO_2/OsO_4	+1.005	–	Pt^{2+}/PtO_2	+0.837	–	$HS_2O_4^-/SO_2$	−0.07	−1.12
$OsO_2(OH)_4^{2-}$	+1.61	–	$PtCl_4^{2-}/PtCl_6^{2-}$	+0.726	–	$SO_2/S_2O_6^{2-}$	+0.569	–
OsO_4^-	+1.31	–	$PtBr_4^{2-}/PtBr_6^{2-}$	+0.631	–	SO_4^{2-}	+0.158	−0.936
PH_3/P_4	−0.063	−0.89	PtI_4^{2-}/PtI_6^{2-}	+0.329	–	$S_2O_6^{2-}/SO_4^{2-}$	−0.253	–
P_2H_4	−0.006	−0.8	**Pu**/Pu^{2+}	−1.2	–	$SO_4^{2-}/S_2O_8^{2-}$	+2.01	+1.0
H_3PO_3	−0.283	−1.31	Pu^{3+}	−2.00	−2.46	**SbH_3**/Sb	−0.510	−1.338
H_3PO_4	−0.281	−1.26	Pu^{IV}	−1.25	−2.20	Sb_2O_3	−0.18	−0.989
P_4/H_3PO_2	−0.508	−2.05	Pu^{2+}/Pu^{3+}	−3.5	–	Sb_2O_5	+0.040	−0.858
H_3PO_3	−0.502	−1.73	Pu^{3+}/Pu^{IV}	+1.01	−1.4	Sb/Sb_2O_3	+0.150	−0.639
H_3PO_4	−0.412	−1.49	PuO_2^+	+1.03	−0.25	Sb_2O_5	+0.370	−0.569
H_3PO_2/H_3PO_3	−0.499	−1.57	PuO_2^{2+}	+1.02	−0.07	Sb_2O_3/Sb_2O_4	+0.342	–
$H_3PO_3/H_4P_2O_6$	+0.380	−0.061	Pu^{IV}/PuO_2^+	+1.04	+0.9	Sb_2O_5	+0.699	−0.465
H_3PO_4	−0.276	−1.12	PuO_2^{2+}	+1.03	+0.6	Sb_2O_4/Sb_2O_5	+1.055	–
$H_4P_2O_6/H_3PO_4$	−0.933	−2.18	PuO_2^{2+}/PuO_3^+	–	+0.94	**Sc**/Sc^{3+}	−2.03	−2.6
Pa/Pa^{2+}	+0.3	–	**Ra**/Ra^{2+}	−2.916	−1.319	ScF_3	−2.37	–
Pa^{3+}	−1.5	–	**Rb**/Rb^+	−2.924	−2.924	**Se**H_2/Se_2H_2	−0.11	−0.67
Pa^{IV}	−1.47	–	**Re**/Re_2O_3	+0.3	−0.333	Se	−0.40	−0.92
Pa^V	−1.19	–	ReO_2	+0.276	−0.552	H_2SeO_3	+0.36	−0.55
Pa^{2+}/Pa^{3+}	−5.0	–	$ReCl_6^{2-}$	+0.51	–	SeO_4^{2-}	+0.56	−0.40
Pa^{3+}/Pa^{IV}	−1.4	–	ReO_4^-	+0.415	−0.570	Se/H_2SeO_3	+0.74	−0.366
Pa^{IV}/Pa^V	−0.05	–	Re_2O_3/ReO_2	+0.2	−0.88	SeO_4^{2-}	+0.88	−0.23
Pb/Pb^{2+}	−0.125	−0.50	ReO_2/ReO_4^{2-}	+0.51	−0.446	H_2SeO_3/SeO_4^{2-}	+1.15	+0.03
$PbCl_2$	−0.268	–	ReO_4^-	+0.60	−0.594	**SiH_4**/Si	+0.102	−0.73
$PbBr_2$	−0.280	–	$ReCl_6^{2-}/ReO_4^-$	+0.12	–	Si/SiO	−0.808	–
PbI_2	−0.365	–	ReO_3/ReO_4^-	+0.768	−0.890	SiO_2	−0.909	−1.69
$PbSO_4$	−0.356	–	**Rh**/Rh_2O_3	+0.88	–	SiF_6^{2-}	−1.2	–
PbO_2	+0.7865	+0.97	Rh^{3+}	+0.76	–	**Sm**/Sm^{2+}	−2.67	–
Pb^{2+}/PbO_2	+1.698	+0.28	$RhCl_6^{3-}$	+0.44	–	Sm^{3+}	−2.30	−2.80
$PbSO_4/PbO_2$	+1.46	–	$Rh(CN)_6^{4-/3-}$	+0.9	–	Sm^{2+}/Sm^{3+}	−1.55	–
Pd/Pd^{2+}	+0.915	+0.897	$RhCl_6^{3-/2-}$	+1.2	–	**Sn**H_4/Sn	−1.071	–
$PdCl_4^{2-}$	+0.62	–	$RhO_4^{3-/2-}$	+1.87	–	Sn/Sn^{2+}	−0.137	−0.909

Redox-Syst.	$E^{\circ sauer}$/V	$E^{\circ bas.}$/V	Redox-Syst.	$E^{\circ sauer}$/V	$E^{\circ bas.}$/V	Redox-Syst.	$E^{\circ sauer}$/V	$E^{\circ bas.}$/V
Sn/SnO	−0.104	–	Th^{2+}/Th^{3+}	−4.9	–	**V**/V^{2+}	−1.186	−0.820
Sn/SnO_2	−0.096	−0.92	Th^{3+}/Th^{IV}	−3.8	–	V/V^{3+}	−0.876	−0.709
SnF_6^{2-}	−0.25	–	**Ti**/Ti^{2+}	−1.638	−2.13	VO^{2+}	−0.567	−0.396
Sn^{2+}/Sn^{IV}	+0.154	−0.93	Ti^{3+}	−1.208	−2.07	VO_2^+	−0.254	−0.119
SnO/SnO_2	−0.088	–	TiO^{2+}	−0.882	−1.90	V^{2+}/V^{3+}	−0.256	−0.486
Sr/Sr^{2+}	−2.89	−2.99	TiF_6^{2-}	−1.191	–	VO^{2+}	+0.052	+0.028
Ta/Ta_2O_5	−0.812	–	Ti^{2+}/Ti^{3+}	−0.369	−1.95	V^{3+}/VO^{2+}	+0.359	+0.542
TaF_7^{2-}	−0.45	–	Ti^{3+}/TiO^{2+}	+0.099	−1.38	VO_2^+	+0.680	+0.767
Tb/Tb^{3+}	−2.31	−2.82	**Tl**/Tl^+	−0.3363	–	VO^{2+}/VO_2^+	+1.000	+0.991
Tb^{3+}/Tb^{IV}	+3.1	+0.9	TlCl	−0.557	–	**W**/WO_2	−0.119	−0.982
Tc/TcO_2	+0.28	–	TlBr	−0.658	–	WO_3	−0.090	−1.074
TcO_4^-	+0.48	–	TlI	−0.557	–	WO_2/W_2O_5	−0.031	–
TcO_2/TcO_4^{2-}	+0.825	–	Tl^{3+}	+0.72	–	WO_3	−0.030	−1.259
TcO_4^-	+0.738	–	Tl^+/Tl^{3+}	+1.25	–	$W(CN)_8^{4-/3-}$	+0.57	–
TcO_4^{2-}/TcO_4^-	+0.569	–	**Tm**/Tm^{2+}	−2.3	–	W_2O_5/WO_3	−0.029	–
TeH_2/Te_2H_2	−0.64	−1.445	Tm^{3+}	−2.32	−2.83	**Xe**/XeF_2	+2.32	–
Te	−0.69	−1.143	Tm^{2+}/Tm^{3+}	−2.3	–	XeO_3	+2.12	+1.24
H_2TeO_3	+0.15	−0.661	**U**/U^{2+}	−0.1	–	H_4XeO_6	+2.18	+1.18
H_2TeO_4	+0.35	−0.478	U^{3+}	−1.66	−2.10	XeF_2/XeO_3	+1.92	–
Te_2H_2/Te	−0.74	−0.84	U^{IV}	−1.38	−2.23	XeO_3/H_4XeO_6	+2.42	+0.99
Te/H_2TeO_3	+0.57	−0.42	UO_2^+	−1.03		**Y**/Y^{3+}	−2.37	−2.85
$TeCl_6^{2-}$	+0.55	–	UO_2^{2+}	−0.83	−1.58	**Yb**/Yb^{2+}	−2.8	–
H_2TeO_4	+0.69	−0.26	U^{2+}/U^{3+}	−4.7	–	Yb^{3+}	−2.22	−2.74
H_2TeO_3/H_2TeO_4	+0.93	+0.07	U^{3+}/U^{IV}	−0.52	−2.6	Yb^{2+}/Yb^{3+}	−1.05	–
Th/Th^{2+}	+0.7	–	U^{IV}/UO_2^+	+0.38	–	**Zn**/Zn^{2+}	−0.7626	−1.285
Th^{3+}	−1.16	–	UO_2^{2+}	+0.27	−0.3	$Zn(CN)_4^{2-}$	−1.26	–
Th^{IV}	−1.83	−2.56	UO_2^+/UO_2^{2+}	+0.17	–	**Zr**/Zr^{IV}	−1.55	−2.36

Anhang VII

Nobelpreise für Chemie und Physik

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
J. H. van't Hoff (Berlin): Entdeckung der Gesetze der chemischen Dynamik und des osmotischen Drucks in Lösungen.	1901	W. C. Röntgen (München): Entdeckung der nach ihm benannten Strahlen (»Röntgenstrahlen«).
E. H. Fischer (Berlin): Synthetische Arbeiten auf dem Gebiet der Zucker- und Puringruppen.	1902	H. A. Lorentz (Leiden) und P. Zeemann (Amsterdam): Untersuchungen über die Einwirkung des Magnetismus auf die Strahlungsphänomene.
S. A. Arrhenius (Stockholm): Theorie der elektrolytischen Dissoziation.	1903	H. A. Becquerel (Paris): Entdeckung der natürlichen Radioaktivität. P. Curie und M. Sklodowska-Curie (Paris): Gemeinsame Untersuchungen über die von Becquerel entdeckten Strahlen.
Sir W. Ramsay (London): Entdeckung der Edelgase und deren Einordnung im Periodensystem.	1904	Lord Rayleigh (J. W. Strutt) (London): Arbeiten über die Dichte von Gasen und die Entdeckung des Argons.
A. v. Baeyer (München): Arbeiten über organische Farbstoffe und hydroaromatische Verbindungen.	1905	Ph. Lenard (Kiel): Arbeiten über Kathodenstrahlen.
H. Moissan (Paris): Untersuchung und Isolierung des Fluors und Einführung des elektrischen Ofens (»Moissan-Ofen«).	1906	Sir J. J. Thomson (Cambridge): Untersuchungen über den Transport der Elektrizität durch Gase.
E. Buchner (Berlin): Entdeckung und Untersuchung der zellfreien Gärung.	1907	A. A. Michelson (Chicago): Optische Präzisionsinstrumente und die damit ausgeführten spektrometrischen Arbeiten.
Sir E. Rutherford (Manchester): Untersuchungen über den Elementzerfall und die Chemie der radioaktiven Stoffe.	1908	G. Lipmann (Paris): Farbphotographisches Aufnahmeverfahren auf der Grundlage von Interferenzerscheinungen.
W. Ostwald (Leipzig): Arbeiten über Katalyse sowie über chemische Gleichgewichte und Reaktionsgeschwindigkeiten.	1909	G. Marconi (Bologna) und K. F. Braun (Straßburg): Entwicklung der drahtlosen Telegraphie.
O. Wallach (Göttingen): Pionierarbeiten über alicyclische Verbindungen.	1910	J. D. van der Waals (Amsterdam): Arbeiten über die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten.
M. Curie (Paris): Entdeckung des Radiums und Poloniums und Charakterisierung, Isolierung und Untersuchung des Radiums.	1911	W. Wien (Würzburg): Entdeckung der Gesetze der Wärmestrahlung.
V. Grignard (Nancy): Entdeckung der »Grignard-Reagenzien«. P. Sabatier (Toulouse): Hydrierung von organischen Verbindungen bei Anwesenheit feinverteilter Metalle.	1912	N. G. Dalén (Stockholm): Erfindung selbsttätiger Regulatoren zur Beleuchtung von Leuchttürmen und Leuchtbojen.
A. Werner (Zürich): Arbeiten über Bindungsverhältnisse der Atome in Molekülen.	1913	H. Kamerlingh Onnes (Leiden): Untersuchungen über das Verhalten der Materie bei tiefen Temperaturen (flüssiges Helium).
Th. W. Richards (Cambridge/USA): Genaue Bestimmung der rel. Atommasse zahlreicher chemischer Elemente.	1914	M. v. Laue (Berlin): Entdeckung der Röntgenstrahlen-Interferenz in Kristallen.
R. Willstätter (München): Untersuchungen über Pflanzenfarbstoffe, besonders das Chlorophyll.	1915	Sir W. H. Bragg (London) und Sir W. L. Bragg (Cambridge): Kristallstrukturanalysen mit Röntgenstrahlen.
(Keine Preisverteilung)	1916	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	1917	Ch. G. Barkla (Edinburgh): Entdeckung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente.
F. Haber (Berlin): Synthese des Ammoniaks aus den Elementen.	1918	M. K. E. L. Planck (Berlin): Verdienste um die Entwicklung der Physik durch die Entdeckung des Wirkungsquantums.
(Keine Preisverteilung)	1919	J. Stark (Greifswald, zuvor Aachen): Entdeckung des Doppler-Effektes bei Kanalstrahlen und Aufspaltung von Spektrallinien im elektrischen Feld.
W. H. Nernst (Berlin): Arbeiten auf dem Gebiet der Thermochemie.	1920	Ch. E. Guillaume (Sévres): Verdienste um die Präzisionsphysik durch die Entdeckung der Anomalien von Nickel-Stahl-Legierungen.
F. Soddy (Oxford): Arbeiten über Vorkommen und Natur der Isotope und Untersuchungen radioaktiver Stoffe.	1921	A. Einstein (Berlin, später Princeton): Verdienste um die theoretische Physik, besonders Entdeckung des für den photoelektrischen Effekt geltenden Gesetzes.
F. W. Aston (Cambridge): Entdeckung vieler Isotope in nichtradioaktiven Elementen mit dem Massenspektrographen.	1922	N. H. D. Bohr (Kopenhagen): Erforschung des Aufbaus der Atome und der von ihnen ausgehenden Strahlen.
F. Pregl (Graz): Entwicklung der Mikroanalyse organischer Stoffe.	1923	R. A. Millikan (Pasadena): Arbeiten über die elektrische Elementarladung und über den lichtelektrischen Effekt.
(Keine Preisverteilung)	1924	K. M. G. Siegbahn (Uppsala): Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der Röntgenstrahlenspektroskopie.
R. A. Zsigmondy (Göttingen): Aufklärung der heterogenen Natur kolloidaler Lösungen.	1925	J. Franck (Göttingen) und G. L. Hertz (Berlin): Entdeckung der Stoßgesetze zwischen Elektronen und Atomen.
Th. Svedberg (Uppsala): Arbeiten über disperse Systeme.	1926	J. B. Perrin (Paris): Arbeiten über den diskontinuierlichen Aufbau der Materie und insbesondere Entdeckung des Sedimentationsgleichgewichtes.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
H. O. Wieland (München): Forschungen über die Konstitution der Gallensäuren und verwandter Substanzen.	1927	A. H. Compton (Chicago): Entdeckung des nach ihm benannten Effektes (»Compton-Effekt«). Ch. Th. R. Wilson (Cambridge): Verfahren, durch Nebelbildung die Bahnen elektrisch geladener Teilchen sichtbar zu machen.
A. Windaus (Göttingen): Erforschung des Aufbaues der Sterine und ihres Zusammenhangs mit den Vitaminen.	1928	Sir O. W. Richardson (London): Arbeiten über die Erscheinung der Glühemission und insbesondere Entdeckung des nach ihm benannten Gesetzes.
A. Harden (London) und H. v. Euler-Chelpin (Stockholm): Forschungen über Zuckervergärung und die dabei wirksamen Enzyme.	1929	L.-V. Duc de Broglie (Paris): Entdeckung der Wellennatur des Elektrons.
H. Fischer (München): Arbeiten über die Struktur der Blut- und Blattfarbstoffe und die Synthese des Hämins.	1930	Sir Ch. V. Raman (Kalkutta): Arbeiten über die Diffusion des Lichtes und Entdeckung des nach ihm benannten Effektes (»Raman-Effekt«).
C. A. Bosch und F. Bergius (Heidelberg): Entdeckung und Entwicklung chemischer Hochdruckverfahren.	1931	(Keine Preisverteilung)
I. Langmuir (New York): Forschungen und Entdeckungen im Bereich der Oberflächenchemie.	1932	W. Heisenberg (München): Aufstellung der Quantenmechanik, deren Anwendung u. A. zur Entdeckung der allotropen Formen des Wasserstoffs führte.
(Keine Preisverteilung)	1933	E. Schrödinger (Berlin) und P. A. M. Dirac (Cambridge): Entdeckung neuer fruchtbarer Formulierungen der Atomtheorie.
H. C. Urey (New York): Entdeckung des schweren Wasserstoffs.	1934	(Keine Preisverteilung)
F. Joliot und I. Joliot-Curie (Paris): Synthese neuer radioaktiver Elemente.	1935	Sir J. Chadwick (Liverpool): Entdeckung des Neutrons.
P. J. W. Debye (Berlin): Beiträge zur Molekülstruktur durch Arbeiten über Dipolmomente und über Diffraktion von Röntgenstrahlen und Elektronen in Gasen.	1936	V. F. Hess (Innsbruck) und C. D. Anderson (Pasadena): Entdeckung der kosmischen Strahlung und des Positrons.
Sir W. N. Haworth (Birmingham): Forschungen über Kohlenhydrate und Vitamin C. P. Karrer (Zürich): Forschungen über Carotinoide, Flavine und Vitamine A und B_2.	1937	C. J. Davisson (New York) und Sir G. P. Thomson (London): Experimenteller Nachweis von Interferenzerscheinungen bei der Bestrahlung von Kristallen mit Elektronen.
R. Kuhn (Heidelbereg): Arbeiten über Carotinoide und Vitamine.	1938	E. Fermi (Rom, Chicago): Erzeugung neuer Radioelemente durch Bestrahlung mit Neutronen und hierbei gemachte Entdeckung von Kernreaktionen mithilfe langsamer Neutronen.
A. Butenandt (Berlin): Arbeiten über Sexualhormone.	1939	L. Ruzicka (Zürich): Arbeiten über Polymethylene und höhere Terpenverbindungen.
(Keine Preisverteilung)	1940	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	1941	(Keine Preisverteilung)
(Keine Preisverteilung)	1942	(Keine Preisverteilung)
G. v. Hevesy (Stockholm): Arbeiten über die Verwendung von Isotopen als Indikatoren bei der Erforschung chemischer Prozesse.	1943	O. Stern (Pittsburgh): Beiträge zur Entwicklung der Molekularstrahlmethode und Entdeckung des magnetischen Moments des Protons.
O. Hahn (Göttingen): Entdeckung der Kernspaltung bei schweren Atomen.	1944	I. I. Rabi (New York): Resonanzmethode zur Registrierung magnetischer Eigenschaften des Atomkerns.
A. I. Virtanen (Helsinki): Entdeckung auf dem Gebiet der Agrikultur- und Ernährungschemie, insbesondere Methoden zur Konservierung von Futtermitteln.	1945	W. Pauli (Zürich): Aufstellung des nach ihm benannten Ausschließungsprinzips (»Pauli-Prinzip«).
J. B. Summer (Ithaca): Entdeckung der Kristallisierbarkeit von Enzymen. J. H. Northrop und W. M. Stanley (Princeton): Reindarstellung von Enzymen und Virus-Proteinen.	1946	P. W. Bridgman (Cambridge/USA): Apparatur zur Erzeugung extrem hoher Drücke und Entdeckungen auf dem Gebiete der Hochdruckphysik.
Sir R. Robinson (Oxford): Untersuchungen über biologisch wichtige Pflanzenprodukte, insbesondere Alkaloide.	1947	Sir E. V. Appleton (London): Arbeiten über die Physik der Atmosphäre, besonders Entdeckung der sogenannten Appletonschicht.
A. W. K. Tiselius (Uppsala): Arbeiten über Analysen mittels Elektrophorese und Adsorption, insbesondere Entdeckungen über die komplexe Natur von Serum-Proteinen.	1948	P. M. S. Blackett (Manchester, zuvor London): Verbesserung der Wilsonmethode und Entdeckungen auf dem Gebiete der Kernphysik und kosmischen Strahlung.
W. F. Giauque (Berkeley): Beiträge zur chemischen Thermodynamik, insbesondere Untersuchungen über das Verhalten der Stoffe bei extrem tiefen Temperaturen.	1949	H. Yukawa (Kyoto): Voraussage der Existenz der Mesonen im Zusammenhang mit theoretischen Untersuchungen über die Kernkräfte.
O. P. H. Diels (Kiel) und K. Alder (Köln): Entdeckung und Entwicklung der Dien-Synthese (»Diels-Alder-Synthese«).	1950	C. F. Powell (Bristol): Entwicklung der photographischen Methode zum Studium von Kernprozessen und dabei gemachte Entdeckungen betreffs der Mesonen.
E. M. McMillan und G. Th. Seaborg (Berkeley): Entdeckungen auf dem Gebiete der Transurane.	1951	Sir J. D. Cockcroft und E. Th. S. Walton (Cambridge): Umwandlung von Atomkernen mit künstlich beschleunigten atomaren Teilchen.
A. J. P. Martin (London) und R. L. M. Synge (Bucksburn): Erfindung der Verteilungschromatographie.	1952	F. Bloch (Stanford/Calif.) und E. M. Purcell (Cambridge): Entwicklung neuer Methoden für kernmagnetische Präzisionsmessungen und dabei gemachte Entdeckungen.
H. Staudinger (Freiburg): Entdeckungen auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.	1953	F. Zernike (Groningen): Erfindung des Phasenkontrastmikroskops und Entwicklung des Phasenkontrastverfahrens.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
L. C. Pauling (Pasadena): Forschungen über die chemische Bindung, insbesondere Strukturaufklärung von Proteinen (Helix).	1954	M. Born (Göttingen): Forschungsarbeiten zur Quantenmechanik; statistische Interpretation der Wellenfunktion. W. W. G. F. Bothe (Heidelberg): Koinzidenzmethode und damit gemachte Entdeckungen.
V. du Vigneaud (New York): Isolierung der Hormone der Hypophyse »Vasopressin« und »Oxytocin« und deren Totalsynthese.	1955	W. E. Lamb (Stanford/Calif.): Entdeckungen im Zusammenhang mit der Feinstruktur des Wasserstoffspektrums. P. Kusch (New York): Präzisionsbestimmung des magnetischen Moments des Elektrons.
Sir C. N. Hinshelwood (Oxford) und N. N. Semjonow (Moskau): Aufklärung der Mechanismen von Kettenreaktionen, besonders im Zusammenhang mit Explosionsphänomenen.	1956	W. B. Shockley (Pasadena), J. Bardeen (Urbana) und W. H. Brattain (Murray Hill): Untersuchungen an Halbleitern und Entdeckung des Transistoreffekts.
Sir A. Todd (Cambridge): Erforschung von Nucleinsäuren und Coenzymen und Synthese von Nucleotiden.	1957	Ch. N. Yang (Princeton) und T. D. Lee (New York): Arbeiten zum Problem der Parität, die zu wichtigen Entdeckungen der Elementarteilchenphysik führten.
F. Sanger (Cambridge): Aufklärung der Aminosäure-Sequenz des Insulins.	1958	P. A. Cherenkov (Tscherenkow), I. J. Tamm und I. M. Frank (Moskau): Entdeckung und Deutung des Cherenkov-Effektes.
J. Heyrovsky (Prag): Entdeckung und Entwicklung der polarographischen Analysenmethode.	1959	E. G. Segré , O. Chamberlain (Berkeley): Entdeckung des Antiprotons.
W. F. Libby (Los Angeles): Arbeiten über ^{3}H und über die Altersbestimmung mit ^{14}C.	1960	D. A. Glaser (Berkeley): Erfindung der Blasenkammer.
M. Calvin (Berkeley): Arbeiten über die photochemische CO_2-Assimilation.	1961	R. Hofstadter (Stanford/Calif.): Untersuchungen über die Elektronenstreuung an Atomkernen und dabei gemachte Entdeckungen betreffs der Struktur der Nukleonen. R. L. Mössbauer (München): Arbeiten zur Resonanzabsorption von γ-Strahlen und Entdeckung des nach ihm benannten Effekts (»Mössbauer-Effekt«).
J. C. Kendrew und M. F. Perutz (Cambridge): Röntgenographische Strukturbestimmung von Myoglobin und Hämoglobin.	1962	L. D. Landau (Moskau): Theorie der kondensierten Zustände, insbesondere des flüssigen Heliums.
K. Ziegler (Mülheim/Ruhr) und G. Natta (Mailand): Entdeckungen auf dem Gebiet der Chemie und Technologie von Hochpolymeren.	1963	J. H. D. Jensen (Heidelberg) und M. Goeppert-Mayer (La Jolla): Schalentheorie des Atomkerns. E. P. Wigner (Princeton): Beiträge zur Theorie der Atomkerne und Elementarteilchen, besonders Entdeckung und Anwendung grundlegender Symmetrieprinzipien.
D. Crowfoot-Hodgkin (Oxford): Strukturaufklärung biochemisch wichtiger Stoffe mittels Röntgenstrahlen.	1964	Ch. H. Townes (Cambridge/USA), N. G. Basov , A. M. Prochorov (Moskau): Arbeiten auf dem Gebiete der Quantenelektronik, die zur Herstellung von Oscillatoren und Verstärkern nach dem Maser-Laser-Prinzip führten.
R. B. Woodward (Cambridge/USA): Strukturaufklärung und Synthese von Naturstoffen.	1965	R. Feynman (Pasadena), J. Schwinger (Cambridge/ USA) und S. Tomonaga (Tokyo): Arbeiten auf dem Gebiete der Quanten-Elektrodynamik, mit tiefgreifenden Konsequenzen für die Physik der Elementarteilchen.
R. S. Mulliken (Chicago): Quantenmechanische Arbeiten, insbesondere Entwicklung der MO-Theorie.	1966	A. Kastler (Paris): Magnetische Resonanzuntersuchungen mit optischen Methoden und Entdeckung des Phänomens der optischen Pumpen.
M. Eigen (Göttingen), R. G. W. Norrish (Cambridge) und G. Porter (London): Untersuchung extrem schnell verlaufender chemischer Reaktionen.	1967	H. A. Bethe (Ithaca): Erforschung der Energieerzeugung in der Sonne.
I. Onsager (Connecticut): Untersuchungen zur Thermodynamik irreversibler Prozesse und deren mathematisch-theoretische Bewältigung.	1968	L. W. Alvarez (Berkeley): Arbeiten zur Entdeckung von Elementarteilchen und Methoden zur Feststellung auch äußerst kurzlebiger Elementarteilchen (Lebensdauer bis herab zu 10^{-24} s).
O. Hassel (Oslo) und D. H. Barton (London): Arbeiten über die Konformation chemischer Verbindungen.	1969	M. Gell-Mann (Pasadena): Untersuchungen zur Systematik der Elementarteilchen (»Quark-Theorie«).
L. F. Leloir (Buenos Aires): Entdeckung der Zuckernucleotide und ihre Rolle bei der Biosynthese der Kohlenhydrate.	1970	H. O. G. Alfvén (Stockholm): Arbeiten und Entdeckungen auf dem Gebiete der Magnetohydrodynamik und ihrer Anwendung in der Plasmaphysik. L. Neél (Grenoble): Entdeckungen auf dem Gebiete des Antiferromagnetismus.
G. Herzberg (Ottawa): Beiträge zur Kenntnis der Elektronenstruktur und Geometrie der Moleküle, insbesondere der freien Radikale.	1971	D. Gabor (London): Erfindung und Entwicklung der holographischen Methode.
Ch. B. Anfinsen (Bethesda), S. Moore und W. H. Stein (New York): Aufklärung und Bau der Ribonuclease; Untersuchungen zum Verständnis der biochemischen Wirkungsweise von Ribonuclease.	1972	J. Bardeen (Urbana), L. N. Cooper (Providence) und J. R. Schrieffer (Philadelphia): Entwicklung einer Theorie der Supraleitung (»BCS-Theorie«).
E. O. Fischer (München) und G. Wilkinson (London): Pionierarbeiten auf dem Gebiete der »Sandwich«-Verbindungen.	1973	L. Esaki (Yorktown Heigths), I. Giaever (Schenectady) und B. D. Josephson (Cambridge): Theoretische und experimentelle Entdeckungen auf dem Gebiete des »Tunneleffekts«.
P. J. Flory (Stanford/Calif.): Theoretische und experimentelle Arbeiten auf dem Gebiete der makromolekularen Chemie.	1974	A. P. Hewish und Sir M. Ryle (Cambridge): Entdeckung der »Pulsare« (Neutronensterne).
J. W. Cornforth (Sussex) und V. Prelog (Zürich): Stereochemischer Ablauf molekularer Reaktionen.	1975	A. Bohr , B. Mottelson (Kopenhagen) und J. Rainwater (New York): Weiterführende Theorie der Struktur der Atomkerne.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
W. N. Lipscomb (Cambridge/USA): Strukturklärende und bindungstheoretische Arbeiten im Zusammenhang mit Boranen.	1976	B. Richter (Stanford/Calif.) und S. C. C. Ting (Cambridge/USA): Entdeckung eines neuartigen schweren Elementarteilchens (»Psi-Teilchen«).
I. Prigogine (Brüssel): Beiträge zur Thermodynamik von Nichtgleichgewichtszuständen; Theorie »dissipativer« Strukturen.	1977	P. W. Anderson (Murray Hill), N. F. Mott (Cambridge) und J. H. van Vleck (Cambridge/USA): Fundamentale theoretische Arbeiten über die Elektronenstruktur magnetischer und ungeordneter Systeme.
P. Mitchell (Bodmin/Cornwall): Beiträge zum Verständnis der biologischen Energieübertragung; Entwicklung der »chemiosmotischen« Theorie.	1978	P. L. Kapitsa (Moskau): Entdeckungen auf dem Gebiet der Tieftemperaturphysik. A. A. Penzias (Holmdel) und R. W. Wilson (Holmdel): Entdeckung der kosmischen Hintergrundstrahlung (»3 K-Strahlung«, »Urknallstrahlung«).
H. C. Brown (Purdue) und G. Wittig (Heidelberg): Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Organobor- und Organophosphorchemie.	1979	S. L. Glashow (Cambridge/USA), A. Salam (London) und S. Weinberg (Cambridge/USA): Aufstellung einer einheitlichen Theorie der schwachen und elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen Elementarteilchen.
P. Berg (Stanford/Calif.), W. Gilbert (Cambridge/USA) und F. Sanger (Cambridge/USA): Untersuchungen zur Biochemie und zur Basen-Sequenz von Nucleinsäuren.	1980	J. W. Cronin (Chicago) und V. L. Fitch (Princeton): Entdeckung von Verletzungen der fundamentalen Symmetriegesetze beim Zerfall neutraler K-Mesonen.
K. Fukui (Kyoto) und R. Hoffmann (Ithaca): Quantenmechanische Studien zur chemischen Reaktivität.	1981	K. M. Siegbahn (Uppsala), N. Bloemenbergen (Cambridge/USA) und A. L. Schawlow (Stanford/Calif.): Weiterentwicklung der hochauflösenden Elektronen-Spektroskopie sowie Laser-Spektroskopie.
A. Klug (Cambridge): Klärung der molekularen Strukturen von Proteinen, Nucleinsäuren und deren Komplexen durch Elektronenmikroskopie.	1982	K. G. Wilson (Ithaca): Theorie kritischer Phänomene im Zusammenhang mit Phasenübergängen.
H. Taube (Stanford/Calif.): Erforschung von Elektronenübertragungsmechanismen der Metallkomplexe.	1983	S. Chandrasekar (Chicago) und W. A. Fowler (Pasadena): Theorien über wichtige physikalische Prozesse der Entstehung von Sternen sowie der Bildung von Elementen im Universum.
R. B. Merrifield (New York): Entwicklung einer Methode zur Synthese von Eiweißstoffen in fester Phase.	1984	C. Rubbia (Cambridge, USA) und S. van der Meer (Genf): Entdeckung der w- und z-Bosonen, Vermittler der schwachen Wechselwirkung.
H. A. Hauptmann (Buffalo, New York) und J. Karle (Washington): Aufdeckung eines Zusammenhangs zwischen Amplituden und Phasen von Beugungsexperimenten (Phasenproblem).	1985	K. von Klitzing (Stuttgart): Entdeckung des Quanten-Hall-Effekts.
D. R. Herschbach (Cambridge, USA) und A. T. Lee (Berkeley): Untersuchung chemischer Elementarreaktionen in Molekularstrahlen. J. C. Polany (Toronto): Nachweis der Produktenergieverteilung durch Infrarot-Chemiluminenszenz.	1986	E. Ruska (Berlin): Entwicklung des Elektronenmikroskops. G. Binnig und H. Rohrer (IBM, Rüschlikon bei Zürich): Konstruktion des Raster-Tunnel-Mikroskops.
D. Cram (Los Angeles), J.-M. Lehn (Straßburg) und Ch. Pedersen (Dupont, Wilmington): Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wirkung von hoher Selektivität.	1987	J. G. Bednorz und K. A. Müller (IBM, Rüschlikon bei Zürich): Entdeckung von Hochtemperatur-Supraleitern.
R. Huber (München-Martinsried), J. Deisenhofer (Dallas, USA), H. Michel (Frankfurt): Bestimmung der dreidimensionalen Struktur eines photosynthetischen Reaktionszentrums.	1988	L. M. Ledermann (Batavia, Illinois), M. Schwartz (Mountain View, Kalifornien), J. Steinberger (CERN in Genf): Entwicklung der Neutrino-Strahlenmethode. Nachweis der Paar-Struktur der Leptonen durch Entdeckung des Myonneutrinos.
S. Altmann (Montreal, Kanada), R. Ceck (Chicago, USA): Nachweis der enzymatischen Wirksamkeit von Ribonukleinsäure (RNS).	1989	N. F. Ramsey (Cambridge, USA): Methode voneinander getrennter oszillierender Felder und ihre Anwendung auf den Wasserstoffmaser und andere Atomuhren. W. Paul (Bonn) und H. G. Dehmelt (Washington, USA); Entwicklung der Ionenkäfigtechnik.
E. J. Corey (Cambridge, USA): Entwicklung von Methoden der experimentellen und computergesteuerten Synthese natürlicher Wirkstoffe.	1990	G. E. Friedman, H. W. Kendall (beide Cambridge, USA), R. E. Taylor (Dentford, USA): Experimentelle Bestätigung des Quarkmodells in der Teilchenphysik durch Studien der unelastischen Streuung von Elektronen an Protonen und Neutronen.
R. R. Ernst (ETH Zürich): Bahnbrechende Beiträge zur Entwicklung der Methode hochauflösender NMR-Spektroskopie.	1991	P.-G. de Gennes (Paris): Verallgemeinerung von Methoden zur Beschreibung der Ordnung in einfachen Systemen wie Flüssigkristallen, Polymeren, Supraleitern.
R. A. Marcus (Pasadena, USA): Entwicklung einer Theorie (»Marcus-Theorie«) der Elektronenübergangs-Reaktionen in chemischen Systemen.	1992	G. Charpak (CERN, Genf): Erfindung und Entwicklung von Teilchen-Detektoren auf dem Gebiet der Hochenergiephysik.
K. B. Mullis (San Diego, USA): Erfindung der Polymerase-Kettenreaktion (PCR). M. Smith (Vancouver, USA): Entwicklung der ortspezifischen Mutation.	1993	R. A. Hulse , J. H. Taylor (beide New Jersey, USA): Entdeckung eines Doppelpulsars (»Hulse-Taylor-Pulsar«).
G. A. Olah (Los Angeles): Bahnbrechende Arbeiten über die Struktur, Eigenschaften und Reaktionen von Carbokationen.	1994	B. Brockhouse (Kanada) und C. Shull (USA): Bahnbrechende Leistungen bei der Entwicklung von Neutronen-Streuungstechniken.
P. J. Grutzen (MPI, Mainz, Germany), M. J. Molina (MIT, Cambridge, USA), F. S. Rowland (UCA, Irvine, USA): Atmosphärische Chemie, insbesondere Bildung und Zerfall von Ozon.	1995	M. L. Perl (University Stanford, Stanford USA), F. Reines (UCA, Irvine, USA): Pionierleistung auf dem Gebiet der Leptonenphysik (Entdeckung der τ-Teilchen und Nachweis des Neutrinos).
R. F. Curl Jr. (Rice University, Houston, USA), H. W. Kroto (Sussex University, Brighton, UK), R. E. Smalley (Rice University, Houston, USA): Entdeckung der Fullerene.	1996	D. M. Lee (Cornell University, Ithaca, USA), D. D. Osheroff (Stanford University, Stanford, USA), R. C. Richardson (Cornell University, Ithaca, USA): Entdeckung von superfluidem Helium-3.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
P. D. Boyer (UCLA, Los Angeles, USA), J. E. Walker (MRC, Cambridge, UK): Pionierarbeiten über Enzyme, die an der ATP-Umwandlung beteiligt sind. J. C. Scou (Aarhus University, Aarhus, Denmark): Entde-ckung der ersten molekularen Pumpe: die ionentransportierende Na^+-K^+-ATPase.	1977	S. Chu (Stanford University, Stanford, USA), C. Cohen-Tannoudji (École Normale Supérieure, Paris, France), W. D. Phillips (NIST, Gaithersberg, USA): Entwicklung von Methoden zur Kühlung und zum Abfangen neutraler Atome mit Laser-Licht.
J. A. Pople (NW University, Evanstone, USA), W. Kohn (UCA, Santa Barbara, USA): Bahnbrechende Beiträge zur numerischen Quantenchemie (ab initio Programmpakete für Chemiker).	1998	R. Laughlin (Stanford University, Stanford, USA), H. L. Störmer (Columbia University, New York, USA), D. C. Tsui (Princeton University, Princeton, USA): Entdeckung einer neuen Art von Quantenflüssigkeit mit fraktionell geladenen Anregungen
H. Zewail (Caltech, Pasadena, USA): Studien des Übergangszustands chemischer Reaktionen mithilfe der Femtosekundenspektralanalyse.	1999	M. J. G. Veltman (Utrecht, Niederlande), G. t'Hooft (Utrecht University, Niederlande): Erarbeitung der mathematischen Basis für die Theorie der Elementarteilchenphysik.
A. G. MacDiarmid (University of Pensylvania, PA, USA), A. J. Heegor (UCA, Santa Barbara, USA), H. Shirakawa (University of Tsukuba, Tokyo, Japan; Arbeiten der Laureaten in Philadelphia): Entdeckung und Entwicklung elektrisch leitender Kunststoffe.	2000	Z. I. Alferov (PTI, St. Petersburg, Russland), H. Kroemer (UCA, Santa Barbara, USA), J. S. Kilby (TI, Dallas, USA): Erfindung schneller Transistoren, Laserdioden sowie integrierter Schaltkreise (Chips).
W. S. Knowles (Fa. Monsanto, St. Louis, USA), R. Noyori (Nagoya University, Nagoya, Japan), K. B. Sharpless (The Scripps Research Inst., La Jolla, USA): Pionierarbeiten auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese.	2001	E. A. Cornell (University of Colorado, JILA, Boulder, Colorado, USA), W. Ketterle (MIT, Cambridge, USA), C. E. Wieman (University of Boulder, Colorado, USA): Erzeugung der ersten Bose-Einstein-Kondensate in Gasen aus Alkalimetallatomen.
K. Wüthrich (Swiss FIT, Zürich, Switzerland): Strukturaufklärung von Biomolekülen in natürlicher Umgebung durch Kernspintechnik. J. Fenn (Virginia Commonwealth University, Richmond, USA), K. Tanaka (Shimazu Corp., Kyoto, Japan): Klärung der Zusammensetzung von (großen) Biomolekülen durch Elektrospray- bzw. Laser-Ionisation im Massenspektrometer.	2002	R. Davis Jr. (University of Pensylvania, PA, USA), M. Koshiba (University of Tokyo, Japan): Nachweis der von der Sonne und Supernovae ausgehenden Neutrinostrahlung. R. Giacconi (AUI, Washington, USA): Begründer der Röntgenastronomie (Nachweis der von Neutronensternen, schwarzen Löchern, Supernovae ausgehenden Röntgenstrahlung).
Peter Agre (John S. Hopkins University, Baltimore, USA), R. MacKinnon (Rockefeller University, New York, USA): Wesentliche Beiträge zum Verständnis des Ionen- und Wasserstoffmolekültransports durch biologische Membranen.	2003	A. A. Abrikosov (Argonne National Laboratory, USA), V. L. Ginzburg (Lebedev-Physical-Institute, Moskau, Russia), A. J. Leggett (University of Illinois, Urbana, USA): Bedeutende Beiträge zur Theorie der Supraleitung bzw. Suprafluidität.
A. Hershko , A. A. Ciechanover (beide Technion, Haifa, Israel), I. Rose (UCA, Irvine, USA): Entdeckung des intrazellulären ubiquitin-abhängigen Abbaus von Proteinen (Protein Ubiquin benannt nach lat. ubique = überall).	2004	David Cross (UCA, Santa Barbara, USA), D. Politzer (Caltech. Pasadena, USA), F. Wilczek (MIT, Cambridge, USA): Entdeckung der asymptotischen Freiheit in der Theorie der starken Wechselwirkung.
Y. Chauvin (Institut Francais du Pétrol, Rueil-Malmaison, France), R. H. Grubbs (Caltech, Pasadena, USA), R. R. Schrock (MIT, Cambridge, USA): Entwicklung der Metathesereaktionen und ihre Erschließung für eine (»grüne«) organische Chemie.	2005	R. J. Glauber (Harvard University, Cambridge, USA): Arbeiten zur Quantenthorie der optischen Kohärenz. J. L. Hall (University of Colorado, Boulder, USA), T. W. Hänsch (Universität München, MPI, Garching, Deutschland): Beiträge zur Entwicklung der Laser-Präzisions-Spektroskopie, einschließlich der optischen Frequenzkammtechnik.
R. Korngold (Stanford University, Stanford, Kalifornien, USA): Aufdekung des Informationsflusses von den Genen zum fertigen Protein in allen höheren Organismen.	2006	J. Mather (Goddard Spaceflight Center der Nasa, Maryland, USA), G. Smoot (University of California, Berkeley, USA): Beatwortung der Fragen nach dem Ursprung des Weltalls, der Galaxien und der Sterne durch Erforschung der kosmischen Hintergrundstrahlung. Die Untersuchungen belegen die Theorie vom Urknall.
G. Ertl (Fritz-Haber Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, Deutschland): Für Studien von chemischen Verfahren auf festen Oberflächen.	2007	A. Fert (Université Paris-Sud, Orsay, Frankreich), P. Grünberg (Forschungszentrum Jülich, Jülich, Deutschland): Entdeckung des Riesenmagnetwiderstands (GMR).
O. Shimomura (Marine Biological Laboratory (MBL), Woods Hole, MA, USA, Boston University Medical School, Massachusetts, MA, USA), M. Chalfie (Columbia University, New York, NY, USA), R. Tsien (University of California, San Diego, CA, USA, Howard Hughes Medical Institute): Entdeckung und Weiterentwicklung des grün fluoreszierenden Proteins.	2008	Y. Nambu (Enrico Fermi Institute, University of Chicago, Chicago, IL, USA): Entdeckung des Mechanismus der spontanen Symmetriebrechung in der Elementarteilchenphysik. M. Kobayashi (High Energy Accelerator Research Organization (KEK), Tsukuba, Japan), T. Maskawa (Kyoto Sangyo University, Kyoto, Japan, Yukawa Institute for Theoretical Physics (YITP), Kyoto University, Kyoto, Japan): Entdeckung des Ursprungs der Symmetrie, welche die Existenz von mindestens drei Quarkfamilien voraussagt.
V. Ramakrishnan (MRC Laboratory of Molecular Biology, Cambridge, United Kingdom), T. A. Steitz (Yale University, New Haven, CT, USA, Howard Hughes Medical Institute), A. Yonath (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel): Für Studien zur Struktur und Funktion des Ribosoms.	2009	C. K. Kao (Standard Telecommunication Laboratories, Harlow, United Kingdom, Chinese University of Hong Kong, Hong Kong, China): Für bahnbrechende Erfolge auf dem Gebiet der Lichtleitung mittels Fiberoptik für optische Kommunikation. W. Boyle, G. E. Smith (beide Bell Laboratories, Murray Hill, NJ, USA): Erfindung des CCD-Sensors.
R. F. Heck (University of Delaware, USA), E. Negishi (Purdue University, West Lafayette, IN, USA), A. Suzuki (Hokkaido University, Sapporo, Japan): Für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in organischer Synthese.	2010	A. Geim, K. Novoselov (beide University of Manchester, Manchester, United Kingdom): Grundlegende Experimente mit dem zweidimensionalen Material Graphen.

Chemielaureaten	Jahr	Physiklaureaten
D. Shechtman (Technion – Israel Institute of Technology, Haifa, Israel): Entdeckung der Quasikristalle.	2011	S. Perlmutter (Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA, USA, University of California, Berkeley, CA, USA), B. P. Schmidt (Australian National University, Weston Creek, Australia), A. Riess (Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA, Space Telescope Science Institute, Baltimore, MD, USA): Entdeckung der beschleunigten Expansion des Universums durch Beobachtungen weit entfernter Supernovae.
R. Lefkowitz (Howard Hughes Medical Institute, Duke University Medical Center, Durham, NC, USA), B. Kobilka (Stanford University School of Medicine, Stanford, CA, USA): Für Studien zu G-Protein-gekoppelten Rezeptoren.	2012	S. Haroche (Collège de France, Paris, France, École Normale Supérieure, Paris, France), D. J. Wineland (National Institute of Standards and Technology, Boulder, CO, USA, University of Colorado, Boulder, CO, USA): Entwicklung bahnbrechender experimenteller Methoden, die es ermöglichen, Quantensysteme zu manipulieren.
M. Karplus (Université de Strasbourg, Strasbourg, France, Harvard University, Cambridge, MA, USA), M. Levitt (Stanford University School of Medicine, Stanford, CA, USA), A. Warshel (University of Southern California, Los Angeles, CA, USA): Entwicklung von multiskalen Modellen für komplexes chemische Systeme.	2013	F. Englert (Université Libre de Bruxelles, Brussels, Belgium), P. Higgs (University of Edinburgh, Edinburgh, United Kingdom): Theoretische Entdeckung eines Mechanismus, der zum Verständnis des Ursprungs der Masse subatomarer Teilchen durch die Entdeckung des vorhergesagten Elemetarteilchens durch ATLAS- und CMS-Experimente am Large Hadron Collider des CERN bestätigt wurde.
E. Betzig (Janelia Research Campus, Howard Hughes Medical Institute, Ashburn, VA, USA), S. Hell (Max Planck Institute for Biophysical Chemistry, Göttingen, Germany, German Cancer Research Center, Heidelberg, Germany), W. Moerner (Stanford University, Stanford, CA, USA): Entwicklung von superauflösender Fluoreszenzmikroskopie.	2014	I. Akasaki (Meijo University, Nagoya, Japan, Nagoya University, Nagoya, Japan), H. Amano (Nagoya University, Nagoya, Japan), S. Nakamura (University of California, Santa Barbara, CA, USA): Erfindung effizienter, blaues Licht ausstrahlender Dioden, die helle und energiesparende Lichtquellen ermöglicht haben.
T. Lindahl (Francis Crick Institute, Hertfordshire, United Kingdom, Clare Hall Laboratory, Hertfordshire, United Kingdom), P. Modrich (Howard Hughes Medical Institute, Durham, NC, USA, Duke University School of Medicine, Durham, NC, USA), A. Sancar (University of North Carolina, Chapel Hill, NC, USA): Für mechanische Studien der DNA-Reparatur.	2015	T. Kajita (University of Tokyo, Kashiwa, Japan), A. McDonald (Queen's University, Kingston, Canada): Entdeckung von Neutrinooszillationen, die zeigen, dass Neutrinos eine Masse haben.
J.-P. Sauvage (University of Strasbourg, Strasborug, France), Sir J. F. Stoddart (Northwestern University, Evanston, IL, USA), B. L. Feringa (University Groningen, Groningen, The Netherlands): Für das Design und die Synthese molekularer Maschinen.	2016	D. J. Thouless (University of Washington, Seattle, WA, USA), F. D. M. Haldane (Princeton University, Princeton, NJ, USA), J. M. Kosterlitz (Brown University, Providence, RI, USA): Für theoretische Entdeckungen topologischer Phasenübergänge und topologischer Materiephasen.

Anhang VIII

Nomenklatur der Anorganischen Chemie

Nachfolgend sei – in stark verkürzter Form – auf die Nomenklatur[1] anorganischer Verbindungen und im Zusammenhang hiermit auch auf die Nomenklatur organischer Verbindungen – soweit sie für den Anorganiker von Interesse ist – behandelt. Die derzeit gültigen – in diesem Lehrbuch genutzten – Nomenklaturregeln gehen auf Empfehlungen der »International Union for Pure and Applied Chemistry« (IUPAC) von 1990 zurück.[2] Eine Bearbeitung dieser Empfehlungen, die in Vorbereitung ist und in die nachfolgenden Betrachtungen mit einbezogen wurde, dürfte demnächst in Kraft treten.

Die Benennung chemischer Verbindungen erfolgt in der anorganischen Chemie hauptsächlich nach den Regeln der additiven und substitutiven Nomenklatur. Die Basis für die additive Nomenklatur ist die Verbindungszusammensetzung (s. unten: »chemische Elemente«, »einfache« und »komplexe chemische Verbindungen«, »Elementsauerstoffsäuren«), ferner – zusätzlich – die Verbindungskonstitution und -konformation (s. unten: »Elementhydride und Derivate«, »Metallorganyle«, »Stereoisomere«). Die substitutive Nomenklatur gründet sich andererseits auf Namen von Elementhydriden, die als »Stammverbindungen« durch namentlich angedeuteten Ersatz von H-Atomen gegen andere Atome oder Atomgruppen bzw. von Gerüstelementatomen gegen andere Atome die Bezeichnung der vorliegenden Verbindung ergeben (s. unten: »Elementhydride und Derivate«; als Stammverbindungen der substitutiven Nomenklatur fungieren auch Elementsauerstoffsäuren, s. unten: »Elementsauerstoffsäuren und Derivate«).

Da die Nomenklatur der anorganischen und organischen Chemie griechische Zahlen zur Angabe der Anzahl gleicher Atome oder Atomgruppen und griechische Buchstaben zur Beschreibung von Strukturverhältnissen chemischer Verbindungen nutzt, seien den nachfolgenden Unterkapiteln noch Tabellen mit einigen griechischen Zahlworten und dem griechischen Alphabet vorausgestellt (Tab. A1, Tab. A2).

Nomenklatur neutraler und geladener chemischer Elemente

Die Nomenklatur der Elemente erfolgt durch Symbole und Namen, welche in der Elementtabelle (Tafel II) aufgeführt sind. Viele Elementsymbole wurden von dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius (1779–1848) im Jahre 1814 eingeführt und sind im allgemeinem den lateinischen (latinisierten) oder griechischen (gräzisierten) Namen der Elemente entlehnt, z. B.: Antimon (Stibium Sb), Gold (Aurum Au), Kupfer (Cuprum Cu), Quecksilber (Hydrogyrum Hg), Blei (Plumbum Pb), Zinn (Stannum Sn), Eisen (Ferrum Fe), Silber (Argentum Ag), Schwefel (Sulfur S), Wasserstoff (Hydrogen H), Sauerstoff (Oxygen O), Stickstoff (Nitrogen N), Kohlenstoff (Carbon C). Damit löste Berzelius die zwei Jahre zuvor (1812) von Dalton vorgeschlagenen, etwas schwerfälligen Elementsymbole (Kreise mit eingefügten Punkten, Strichen, Zeichen, Buchstaben, Schattierungen) ab.

---

[1] Herkunft. nomenclatio (lat.) = Benennung mit Namen; suffixum (lat.) = Angeheftetes; praefixus (lat.) = vorn befestigen; infigare (lat.) = hineinheften (Praefixe, Infixe, Suffixe weisen am Anfang, in der Mitte oder am Ende eines Verbindungsnamens auf vorliegende Funktionen, funktionelle Gruppen usw.); haptein (griech.) = befestigen.

[2] IUPAC-Recommendations 1990: »Nomenclature of Inorganic Chemistry, I«, Ed. G. J. Leigh, Blackwell, Oxford 1990 (deutsche Fassung von W. Liebscher, J. Neels: »Nomenklatur der Anorganischen Chemie«, VCH, Weinheim 1994); IUPAC-Recommendations 2000: »Nomenclature of Inorganic Chemistry II«, Eds. J. A. McCleverty, N. G. Connelly, Royal Soc. Chem., Cambridge 2001; vorläufige IUPAC-Recommendations 2004: »Nomenclature of Inorganic Chemistry« (Eds. N. G. Connelly, T. Damaskus; Überarbeitung der Recommendations I/II; Akzeptanz in naher Zukunft erwartet), erhältlich bei Deutschem Zentralausschuss für Chemie Postfach 90 04 40, 60444 Frankfurt/M; »Nomenclature of Coordination Compounds«, Compr. Coord. Chem. I/II (vgl. Vorwort); E. O. Fluck, R. S. Laitinen: »Nomenklatur of Inorganic Chains and Ring Compounds«, Pure Appl. Chem. **69** (1997) 1659–1692. – Siehe auch H. Reimlinger: »Nomenklatur Organisch-Chemischer Verbindungen«, de Gruyter, Berlin 1998.

Tab. A1 Griechische Zahlworte

Einfache Zahlen		Multiplikativ-Zahlen	
ein-	móno-	zweimal	dis[a]
zwei-	di-	dreimal	tris
drei-	tri-	viermal	tetrákis
vier-	tétra-	fünfmal	pentákis
fünf-	pénta-	sechsmal	hexákis
sechs-	héxa-	siebenmal	heptákis
sieben-	hépta-	achtmal	octákis
acht-	ócta-[b]	neunmal	ennákis
neun-	ennéa-[c]	zehnmal	decákis
zehn-	déca-[b]	elfmal	hendecákis
elf-	héndeca-[bc]	zwölfmal	dodecákis
zwölf-	dódeca-[b]		

a Statt des griechischen »dis« wird meist das lateinische »bis« verwendet.
b Entsprechend dem Gebrauch im Englischen werden die zur Angabe der Atomzahl in einer Verbindung genutzten Zahlworte trotz ihres griechischen Ursprungs mit »c« statt »k« geschrieben.
c Statt des griechischen »ennea« und »hendeca« wird meist das lateinische »nona« und »undeca« verwendet.

Tab. A2 Griechisches Alphabet

Buchstabe		Name	Aussprache	Buchstabe		Name	Aussprache
A	α	álpha	a	N	ν	nü	n
B	β	béta	b	Ξ	ξ	xi	x
Γ	γ	gámma	g	O	o	ómikron	o (kurz)
Δ	δ	délta	d	Π	π	pi	p
E	ε	épsilon	e (kurz)	P	ρ	rho	r
Z	ζ	zéta	z	Σ	σ, ς[a]	sigma	s
H	η	éta	e (lang)	T	τ	tau	t
Θ	ϑ, θ[b]	théta	th	Υ	υ	ýpsilon	y
I	ι	jóta	i	Φ	φ	phi	ph
K	κ	káppa	k	X	χ	chi	ch
Λ	λ	lámbda	l	Ψ	ψ	psi	ps
M	μ	mü	m	Ω	ω	ómega	o (lang)

a σ am Anfang und in der Mitte, ς am Ende eines Wortes.
b ϑ im deutschen, θ im anglo-amerikanischen Schrifttum.

Die – meist mit dem Suffix[1] »ium« versehenen – Elementnamen deuten auf irgendeinen Sachverhalt des betreffenden Elements (z. B. Vorkommen, Entdeckung, Eigenschaft).[3] Um dabei zu einer erwünschten Übereinstimmung der Anfangsbuchstaben von Elementnamen und -symbolen zu kommen, wird im Falle der leichteren Elemente »Wasserstoff« (H), »Kohlenstoff« (C), »Stickstoff« (N) und »Sauerstoff« (O) der Gebrauch der Namen »Hydrogen«, »Carbon«, »Nitrogen« und »Oxygen« empfohlen. Ferner findet für »Schwefel« (S) in Verbindungen der Name »Sulfur« und entsprechend für »Zinn« (Sn), »Blei« (Pb), »Antimon« (Sb), »Eisen« (Fe), »Silber« (Ag), »Gold« (Au) bzw. »Quecksilber« (Hg) der Wortstamm von »Stannum«, »Plumbum«, »Stibium«, »Ferrum«, »Argentum«, »Aurum« bzw. »Mercurium« Verwendung. Zur rationellen Benennung (wichtig für die superschweren, erst kürzlich entdeckten unbenannten Elemente)

[3] M. E. Weeks, H. M. Leicester: »Discovery of the Elements«, J. chem. Educ., Easton 1968; N. A. Figurovskii: »Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen«, Deubner, Köln 1981.

werden die betreffenden Grundstoffe – entsprechend ihrer Kernladungszahl (Ordnungszahl) – durch Aneinanderreihung lateinischer bzw. griechischer Zahlwortwurzeln mit dem Suffix »ium« gebildet (nil, un, bi, tri, quad, pent, hex, sept, oct, enn für 0 bis 9; z. B. Element 116 = Ununhexium Uuh, Element 120 = Unbinilium Ubn; meist spricht man aber kurz von Element 116, Element 120 usw.).

Tab. A3 Nomenklatur chemischer Elemente.

Formel	Systematischer Name	Trivialname
H_2	Diwasserstoff (Dihydrogen)	»Wasserstoff«
O_2	Disauerstoff (Dioxygen)	»Sauerstoff«
O_3	Trisauerstoff (Trioxygen)	»Ozon«
P_4	Tetraphosphor[a]	»weißer Phosphor«
S_8	Octaschwefel (Octasulfur)[a]	»Schwefel«
S_x	Polyschwefel (Polysulfur)[a]	»μ-Schwefel«

a Auch *tetrahedro*-Tetraphosphor, *cyclo*-Octasulfur, *catena*-Polysulfur.

Die Zahl der Atome in einem Elementmolekül kann durch ein Präfix[1] in Form eines griechischen Zahlworts (mono, di, tri, tetra, ... poly), die Struktur niedermolekularer Elementmoleküle durch geeignete Suffixe[1] (z. B. *catena* für kettenförmig, *cyclo* für ringförmig, *tetrahedro* für tetraederförmig) zum Ausdruck gebracht werden (vgl. Tab. A3 und unten). Will man bestimmte Modifikationen hochmolekularer Elemente (»Allotrope«) benennen, so nutzt man traditionsgemäß griechische Buchstaben (z. B. α-, β-, δ-Eisen) oder Trivialnamen (z. B. Graphit sowie Diamant für polymeren Kohlenstoff, schwarzer, violetter sowie faseriger Phosphor für polymeren Phosphor; bezüglich der Klassifizierung durch Kristallsysteme vgl. S. 136).

Zur Bezeichnung von Elementkationen und -anionen setzt man vor den Namen des entsprechenden Elements multiplikative Präfixe (»mono« kann entfallen) und nach diesem bei Kationen die Ladung $m+$ in Klammern, bei Anionen zunächst das Suffix »id«, dann die Ladung $m-$ in Klammern (für Beispiele vgl. Tab. A4).

Tab. A4 Nomenklatur von Elementkationen und -anionen.

Kationen (für H^+ wird der Name »Hydron« empfohlen)									
H^+	Hydrogen(1+)	O_2^+	Dioxygen(1+)	N_5^+	Pentanitrogen(1+)	Cr^{3+}	Chrom(3+)	Na^+	Natrium(1+)
Br_3^+	Tribrom(1+)	S_4^{2+}	Tetrasulfur(2+)	Bi_5^{4+}	Pentabismut(4+)	Hg_2^{2+}	Diquecksilber(2+)	Au^+	Gold(1+)
Anionen (in Klammern Trivialnamen)									
H^-	Hydrid(1−)	O^{2-}	Oxid(2−)	S^{2-}	Sulfid(2−)	P^{3-}	Phosphid(3−)	Si^{4-}	Silicid(4−)
F^-	Fluorid(1−)	O_2^-	Dioxid(1−)	Se_2^{2-}	Diselenid(2−)	As^{3-}	Arsenid(3−)	Ge^{4-}	Germid(4−)
Cl^-	Chlorid(1−)		(Superoxid)	Te^{2-}	Tellurid(2−)	Sb^{3-}	Antimonid(3−)	Sn^{4-}	Stannid(4−)
Br^-	Bromid(1−)	O_2^{2-}	Dioxid(2−)	Po^{2-}	Polonid(2−)	Bi^{3-}	Bismutid(3−)	Pb^{4-}	Plumbid(4−)
I^-	Iodid(1−)		(Peroxid)	N^{3-}	Nitrid(3−)	C^{4-}	Carbid(4−)	Na^-	Natrid(1−)
I_3^-	Triiodid(1−)	O^{3-}	Trioxid(1−)	N_3^-	Trinitrid(1−)	C_2^{2-}	Dicarbid(2−)	K^-	Kalid(1−)
At^-	Astatid(1−)		(Ozonid)		(Azid)		(Acetylid)	Au^-	Aurid(1−)
(aber auch: Borid, Aluminid, Gallid, Thallid, Ferrid, Cobaltid, Nickelid, Zinkid usw.)									

Nomenklatur einfacher chemischer Verbindungen

Verbindungsnamen. Zur Benennung der aus Atomen A und B zusammengesetzten binären Verbindungen A_mB_n nennt man – im Sinne der »additiven Nomenklatur« – unabhängig vom vorliegenden (mehr kovalenten, elektrovalenten, metallischen) Bindungstyp und unabhängig davon,

ob A_mB_n eine Verbindung erster oder höherer Ordnung ist (vgl. S. 122f) zunächst das elektropositivere Molekülatom mit seinem unveränderten Namen, dann das elektronegativere Molekülatom mit seinem – manchmal abgekürzten – Namen, an den man die Endung »id« hängt. Die Zahlen *m* und *n* der Elementatome in der Molekülformel sind durch ein dem jeweiligen Elementnamen vorangestelltes griechisches Zahlwort angegeben (mono, di, tetra, ... poly; »mono« kann entfallen). Als elektropositiven/elektronegativen Molekülbestandteil behandelt man – zum Teil in Abweichung vom Elektronegativitätsprinzip – jenes Element, das in nachfolgender Reihe früher/später angeordnet ist:

Metall, Rn, Xe, Kr, B, Si, C, Sb, As, P, N, H, Te, Se, S, At, I, Br, Cl, O, F.

Die Metalle werden nach steigender Gruppennummer (1–12, Al–Tl, Ge–Pb, Bi, Po) und – innerhalb einer Gruppe – nach abnehmenden Periodennummern geordnet. Verbleiben in Metallegierungen A_mB_n (z. B. Hume-Rothery-Phasen, S. 1655) beide Metallatome nach Abgabe ihrer Valenzelektronen an ein »Elektronengas« (S. 122, 1670) als Kation, so werden die Metallatome – versehen durch multiplikative Präfixe – auch ohne Suffix »id« aneinandergereiht und mit dem nachgestellten Begriff »Legierung« versehen.

Die Tab. A5, welche neben systematischen Namen – »rationelle Nomenklatur« – auch Trivialnamen binärer Verbindungen enthält, soll das Besprochene verdeutlichen.

Besteht eine chemische Verbindung wie die tri- und ternären Verbindungen $A_mB_nC_o$ oder $A_mB_nC_oD_p$ aus mehreren positivierten und/oder negativierten Elementatomen, so werden diese mit Ausnahme von Wasserstoff (Hydrogen), der unter den positiven Partnern immer an letzter Stelle steht, ohne Berücksichtigung etwaiger multiplikativer Präfixe in alphabetischer Reihenfolge genannt, und zwar erstere mit vollem Elementnamen, letztere mit dem – zum Teil gekürzten – Namen, erweitert durch die Endung »id«, z. B. (negative Molekülatome unterstrichen): $KMgF_3$ = Kaliummagnesiumtrifluorid; $MgTiO_3$ = Magnesiumtitantrioxid; LiHS = Lithiumhydrogensulfid; $SOCl_2$ = Schwefeldichloridoxid; BiOCl = Bismutchloridoxid; PBrClF = Phosphorbromidchloridfluorid; $SiBr_2ClF$ = Siliciumdibromidchloridfluorid (bei neutralen Molekülen muss die Summe der positiven und negativen Atomladungen gleich null sein).

Vielfach fasst man Elementatome einer chemischen Verbindung zu einer insgesamt positivierten bzw. negativierten Atomgruppe zusammen und vereinfacht dadurch den Verbindungsnamen, z. B.: anstelle von Schwefeldichloriddioxid für SO_2Cl_2 Sulfurylchlorid ($SO_2\overset{\frown}{\smile}$ = Sulfuryl; vgl. Koordinationsverbindungen, unten), anstelle von Dinatriumschwefeltetraoxid für Na_2SO_4

Tab. A5 Nomenklatur binärer anorganischer Verbindungen.

Formel	Rationeller Name	Trivialname
H_2O	Dihydrogenoxid	»Wasser«
NH_3	Stickstofftrihydrid (Nitrogentrihydrid)	»Ammoniak«
N_2O	Distickstoffoxid (Dinitrogenoxid)	»Lachgas«
CS_2	Kohlenstoffdisulfid (Carbondisulfid)	»Schwefelkohlenstoff«
OF_2	Sauerstoffdifluorid (Oxygendifluorid)	–
Cl_2O	Dichloroxid	–
SCl_2	Schwefeldichlorid (Sulfurdichlorid)	»Chlorschwefel«
NaCl	Natriumchlorid	»Steinsalz«
CaF_2	Calciumdifluorid (Calciumfluorid)[a]	»Fluorit«
Al_2O_3	Dialuminiumtrioxid (Aluminiumoxid)[a]	»Korund«
NiAs	Nickelarsenid	»Rotnickelkies«
Cu_5Zn_8	Pentakupferoctazinkid[b]	»Gelbmessing«

a Sind andere Zusammensetzungen ausgeschlossen, so kann man die Zahlwort-Präfixe auch weglassen.
b Auch Pentakupferoctazink-Legierung.

Dinatriumsulfat (SO_4^{2-} = Sulfat(2−); vgl. Elementsauerstoffsäuren, unten), anstelle von Natriumdihydrogennitrid für $NaNH_2$ Natriumamid (NH_2^- = Amid).

Verbindungsformeln. In den Molekülformeln einfacher chemischer Verbindungen ordnet man die Elemente in der Reihenfolge wie im Verbindungsnamen (vgl. Tab. A5, linke Spalte). In Formeln kovalenter Elementhalogenidoxide wird zudem vielfach zunächst der Sauerstoff, dann das Halogen wiedergegeben (z. B. $SOCl_2$).Zur Verdeutlichung der Molekülstruktur sind aber auch Strukturformeln mit anderer Elementreihenfolge zulässig (z. B. Cyansäure HOCN, Knallsäure HCNO).

Wertigkeiten. Will man die Wertigkeit eines Elements in einer Verbindung zusätzlich zum Ausdruck bringen, so kann man diese als eingeklammerte römische Zahl hinter dem Elementnamen einfügen (»Stock'sches Nomenklatursystem«). Im Falle von A_mB_n-Molekülen gibt man dabei im allgemeinen nur die Wertigkeit des elektropositiveren Verbindungspartners an und verzichtet dabei auf die Angabe der Zahl *n* der elektronegativeren Atome, z. B. $PbCl_2$ = Blei(II)-chlorid (gelesen: Blei-zwei-chlorid; formelmäßige Wiedergabe auch $Pb^{II}Cl_2$); $PbCl_4$ = Blei(IV)-chlorid ($Pb^{IV}Cl_4$); Pb_3O_4 = Diblei(II)-blei(IV)-oxid ($Pb^{II}{}_2Pb^{IV}O_4$). In früherer Zeit erfolgte die Angabe der Wertigkeit des Zentralatoms nicht gemäß der »Stock'schen Wertigkeitsbezeichnung« durch römische Zahlen, sondern durch charakteristische Endungen wie »o« und »i«, z. B. Ferro- = Fe(II)- und Ferri- = Fe(III)-Salze; Mercuro- = Hg(I)- und Mercuri- = Hg(II)-Verbindungen.

Verbindungsstrukturen. Die strukturelle Charakterisierung kann wie im Falle der Elemente durch entsprechende Angaben vor dem Verbindungsnamen erfolgen. So wird die Molekülgestalt durch die Vorsilben *catena* für Kettenstruktur oder *cyclo* für Ringstruktur symbolisiert (z. B. Se_xS_y = *catena*-Polyselenpolysulfid, P_6Cl_6 = *cyclo*-Hexaphosphorhexachlorid; vgl. auch Tab. A3). Die Angabe der räumlichen Atomanordnung erfolgt u. a. durch die Vorsilben *triangulo* (trigonal-planar), *quadro* (quadratisch), *tetrahedro* (tetraedrisch, z. B. *tetrahedro*-Tetraphosphor), *hexahedro* (kubisch), *octahedro* (oktaedrisch), *triprismo* (trigonal-prismatisch), *antiprismo* (quadratisch-antiprismatisch). Die Benennung bestimmter Modifikationen hochmolekularer Elementverbindungen (»Polymorphe«) erfolgt durch griechische Buchstaben (z. B. α-, γ-Aluminiumoxid) oder Trivialnamen (z. B. Quarz, Cristobalit, Tridymit für Siliciumdioxid). Zur Bezeichnung der Kristallstruktur eines Festkörpers fügt man seinem Namen das Kristallsystem bzw. den Kristalltypus an (Tab. 6.3, S. 136, z. B. cub, hex für kubisch, hexagonal; dazu c bzw. f für innen- bzw. flächenzentriert). Als Beispiele seien genannt: Natrium(c.cub.), Magnesium(hex.), Aluminium(f.cub.), Kaliumchlorid(NaCl-Typ), Bariumdifluorid(CaF_2-Typ), Magnesiumdihydrid(Rutil-Typ).

Nomenklatur komplexer chemischer Verbindungen (Koordinationsverbindungen)

Verbindungsnamen. Zur rationellen Bezeichnung von Komplexsalzen im Sinne der »additiven Nomenklatur« gibt man zuerst den Namen des Kations (gleichgültig ob komplex oder nicht) und dann den Namen des Anions an, wobei man für beide Komplexionen – jeweils der Reihe nach – erst die Zahl der Liganden, dann die Art der Liganden und schließlich das Zentralatom nennt: Für die Angabe der Ligandenzahl verwendet man griechische Zahlworte (di, tri, tetra usw.; mono kann entfallen) oder – um Zweideutigkeiten zu vermeiden – zusätzlich aus adverbialen Formen griechischer Zahlwörter abgeleitete Vorsilben (dis, tris, tetrakis usw.; Tab. A6; anstelle dis nutzt man das lateinische Zahlwort »bis«, z. B. $Pb(SO)_4)_2$ = Blei-bis(sulfat), PbS_2O_7 = Blei-disulfat). Die Benennung der Liganden erfolgt im Falle von Anionen durch Anhängen der Endung »o« an deren – mit »id«, »at« sowie »it« endenden oder suffixfreien – Namen bzw. Trivialnamen (in naher Zukunft sollen alle anorganischen Liganden durch die Suffixe »ido«, »ato«, »ito« charakterisiert werden):

Tab. A6 Nomenklatur komplexer anorganischer Verbindungen (anstelle Fluorido, Chlorido, Hydroxido, Oxido, Cyanido bisher Fluoro, Chloro, Hydroxo, Oxo, Cyano).

Formel[a]	Rationeller Name[a]	Trivialname
OF_2	Difluoridooxygen	–
$SbCl_5$	Pentachloridoantimon	–
$Si(OH)_4$	Tetrahydroxidosilicium	»Kieselsäure«
Na_3AlF_6	Trinatrium-hexafluoridoaluminat	»Kryolith«
$Na_2S_2O_3$	Dinatrium-trioxidosulfidosulfat[b]	»Fixiersalz«
$Na_2[Sn(OH)_4]$	Dinatriumtetrahydroxidostannat	»Natriumstannit«
$[Mg(OH_2)_6]SO_4 \cdot H_2O$	Hexaaquamagnesium-tetraoxidosulfat-Wasser(1/1)[c]	»Bittersalz«
$HClO_4$	Hydrogentetraoxidochlorat	»Perchlorsäure«
$NaHSO_3$	Natriumhydrogentrioxidosulfat	»Natrium-bisulfit«
H_2SiF_6	Dihydrogenhexafluoridosilicat	»Fluorokieselsäure«
$K_4[Fe(CN)_6]$	Tetrakalium-hexacyanidoferrat[d]	»Gelbes Blutlaugensalz«
$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$	Ammonium-diammintetrathiocyanatochromat[d]	»Reineckesalz«
$NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$	Ammonium-diammintetranitritocobaltat[d]	»Erdmannsches Salz«
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	Hexaammincobalt-trichlorid[e]	»Cobaltluteochlorid«
$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	Triammintrichloridoplatin-chlorid[e]	»Clevesalz«
$[Ru(NH_3)_5(OH)]Cl_2$	Pentaamminhydroxidoruthenium-dichlorid[e]	»Rutheniumroseochlorid«
$[AuXe_4][SbF_6]_2$	Tetraxenonidogold-bis(hexafluoridoantimonat)[e]	–

a Der zur Bestimmung der alphabetischen Ligandenreihenfolge dienende Buchstabe ist fett gedruckt (bei gleichem Donoratom zählt der Buchstabe des mit dem Donoratom verbundenen Elements).

b In einfachen Anionen mit Oxido- (früher Oxo-)Liganden kann auf dessen Nennung verzichtet werden, also: SO_4^{2-} = Sulfat, $S_2O_3^{2-}$ = Thiosulfat, PO_4^{3-} = Phosphat usw. Aber ClO_4^- = Perchlorat.

c Enthalten Koordinationsverbindungen zusätzliche Neutralmoleküle (z. B. in der Festphase), so fügt man deren Namen – durch einen Bindestrich getrennt – an den Komplexnamen und fügt das Molverhältnis Komplex zu assoziiertem Molekül in Klammern an.

d $[Fe^{II}(CN)_6]^{4-}$ = Hexacyanidoferrat(II) bzw. -ferrat(4−), $[Cr^{III}(NH_3)_2(SCN)_4]^-$ = Diammintetrathiocyanatochromat(III) bzw. -chromat(1−), $[Co^{III}(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$ = Diammintetranitritocobaltat(III) bzw. -cobaltat(1−).

e $[Co^{III}(NH_3)_6]^{3+}$ = Hexaammincobalt(III). $[Pt^{IV}(NH_3)_3Cl_2]^+$ = Triamminotrichloridoplatin(IV), $[Ru^{III}(NH_3)_5(OH)]^{2+}$ = Pentaamminhydroxidoruthenium(III), $[Au^{II}Xe_4]^{2+}$ = Tetraxenonidogold(II).

F^-	»Fluoro« (Fluorido),	CN^-	»Cyano« (Cyanido)	OH^-	»Hydroxo« (Hydroxido, Oxanido),
Cl^-	»Chloro« (Chlorido),	O_2^-	»Oxo« (Oxido),	OOH	»Hydrogenperoxo«
Br^-	»Bromo« (Bromido),	O_2^{2-}	»Peroxo« (Peroxido),		(Hydrogenperoxido, Dioxanido),
I^-	»Iodo« (Iodido),	O_2^-	»Superoxo« (Superoxido),	NH_2^-	»Amido«; NH^{2-} = »Imido«.

Neutrale Liganden werden ohne Endung »o« sowie teilweise durch Spezialbezeichnungen wie H_2O = »Aqua«, NH_3 = »Ammin« symbolisiert. Die Nennung der Liganden erfolgt dabei ohne Berücksichtigung ihrer Zahl in alphabetischer Reihe. Das Zentralatom erhält als Anionenbestandteil die Endung »at«, während es als Kationenbestandteil endungsfrei bleibt. Letzteres gilt des weiteren für Neutralkomplexe, zu denen man auch die kovalent aufgebauten einfachen chemischen Verbindungen (S. 2396) zählen kann.

Einige Beispiele mögen das Besprochene verdeutlichen (vgl. Tab. A6, aus der zusätzlich hervorgeht, dass Säuren als Salze mit Wasserstoffkationen und komplexen Anionen behandelt werden; H immer an letzter Stelle des Kations; bezüglich weiterer Ligandennamen vgl. Tab. 20.2 auf Seite 1552).

Ergänzend sei hierzu noch folgendes gesagt: (i) Liganden mit vorgesetzter Zahl (z. B. Trifluorphosphan) oder Liganden mit längerem Namen (z. B. Ethylendiamin) fasst man in runden Klammern zusammen und gibt ihre Anzahl durch vorgesetzte Multiplikativ-Zahlen (tris, tetrakis, pentakis, hexakis usw.) wieder:

$[Ni(PF_3)_4]$ Tetrakis(trifluorphosphan)nickel(0);
$[Co(en)_3]Cl_3$ Tris(ethylendiamin)cobalt(III)-trichlorid.

(ii) Die Verbrückung zweier, dreier, vierer Zentralatome über Liganden wird durch Vorsetzen des »My«-Symbols μ_m (μ_2, μ_3, μ_4) vor dem betreffenden Liganden zum Ausdruck gebracht, wobei der Index m die Anzahl der verbrückten Metallatome oder -ionen zum Ausdruck bringt ($m = 2$ kann entfallen):

$[(CO)_3Fe(CO)_3Fe(CO)_3]$	Tri-μ-carbonyl-bis(tricarbonyleisen(0));
$[(NH_3)_5Cr(OH)Cr(NH_3)_5]Cl_5$	μ-Hydroxido-bis(pentaamminchrom(III))-pentachlorid;
$[Be_4O(CH_3COO)_6]$	Hexa-μ-acetato-μ_4-oxido-tetraberyllium(II).

(iii) Die Zahl n der Verknüpfungsatome eines π-gebundenen Liganden zeigt man durch Vorsetzen des »Hapto«-Symbols η^n vor dem betreffenden organischen Rest an (η^2, η^5; gesprochen eta-zwei, eta-fünf oder hapto-zwei, hapto-fünf[1]; vgl. hierzu S. 1553, 2174):

$[Pt(\eta^2\text{-}C_2H_4)Cl_3]^-$	Trichlorido-η^2-ethylenplatinat(II);
$[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$	Bis(η^5-cyclopentadienyl)eisen(II).

(iv) Die Zahl der Metallatome eines Clusterzentrums drückt man durch vorgesetzte griechische Zahlwörter aus, die Anordnung der Metallatome gegebenenfalls durch kursiv geschriebene Präfixe wie triangolo, quadro, tetrahedro, octahedro, triprismo, hexahedro, dodecahedro, icosahedro für trigonalen, quadratischen, tetraedrischen, oktaedrischen, trigonal-prismatischen, kubischen, dodekaedrischen, ikosaedrischen Bau, die Zahl n der vorliegenden Metall-Metall-Verknüpfungen durch eingeklammerte Suffixe (nM–M), z. B.:

$Cs_3[Re_3Cl_{12}]$	Tricäsium-dodecachlorido-triangolo-trirhenat(III)(3Re–Re);
$[Co_4(\mu\text{-}CO)_3(CO)_9]$	Tri-μ-carbonyl-nonacarbonyl-tetrahedro-tetracobalt(0)(6Co–Co);
$[Mo_6(\mu_3\text{-}Cl)_8]Cl_4$	Octa-μ_3-chlorido-octahedro-hexamolybdän(II)-tetrachlorid(12Mo–Mo).

Verbindungsformeln. In Formeln von Koordinationsverbindungen wird – anders als im Namen – das Symbol des Zentralatoms eines komplexen Ions an den Anfang gesetzt. Anschließend führt man die Liganden (bei mehratomigen Liganden jeweils in runden Klammern) auf. Die Formel des Komplex-Ions wird in eckige Klammern gesetzt (vgl. Tab. A6; bei einfachen Komplex-Ionen wie NH_4^+, BF_4^-, SO_4^{2-}, in welchen die Liganden Atomionen darstellen, verzichtet man im Allgemeinen auf die Klammern). Die Reihenfolge der Liganden wird durch die alphabetische Reihenfolge der Symbole für die koordinierenden, in den Formeln nach Möglichkeit zum Zentralatom hin ausgerichteten Ligandenatome bestimmt (vgl. Tab. A6). Es sind aber auch andere Ligandenreihenfolgen zulässig. So ist und war es vielfach üblich, zunächst die (jeweils alphabetisch geordneten) anionischen, dann die neutralen Liganden zu nennen (z. B. $NH_4[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ anstelle $NH_4[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$, vgl. Tab. A6).

Wertigkeit. Die Wertigkeit des Zentralatoms eines komplexen Ions wird diesem häufig als römische Zahl in Klammern beigefügt (Tab. A6, Anm. [d,e]), wobei dann gegebenenfalls auf die Angabe der Zahl der komplexen Kationen und/oder Anionen in der Koordinationsverbindung verzichtet werden kann, z. B.: $Mg[ClO_4]_2$ = Magnesium-chlorat(VII); $Na_2[Sn(OH)_4]$ = Natriumtetrahydroxidostannat(II). In Formeln vermerkt man die Oxidationsstufe des Zentralelements auch als hochgestellt römische Zahl (vgl. Tab. A6, Anm.[d,e]). Auch kann die Ladung der komplexen Ionen einer Koordinationsverbindung dieser Ionen in Klammern beigefügt werden (vgl. Tab. A6, Anm.[d]).

Nomenklatur der Elementhydride und ihrer Derivate

Rationelle Nomenklatur der Elementhydride. Im Sinne des auf S. 2396 Besprochenen (»Nomenklatur einfacher chemischer Verbindungen«) geht die »additive Nomenklatur« der Verbindungen EH_n davon aus, dass der Wasserstoff in Kombination mit Elementen bis zur 15. Gruppe (V. Hauptgruppe) des Periodensystems als negativer Verbindungspartner und ab der 16. Gruppe (VI. Hauptgruppe) als positiver Verbindungspartner auftritt. Demgemäß bezeichnet man

die Wasserstoffverbindungen von Elementen der Kohlenstoff- bzw. Stickstoffgruppe – CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4, PbH_4 bzw. NH_3, PH_3, AsH_3, SbH_3, BiH_3 – nach der rationellen Nomenklatur als Kohlenstoff-(Carbon-), Silicium-, Germanium-, Zinn-, Bleitetrahydrid bzw. Stickstoff-(Nitrogen-), Phosphor-, Arsen-, Antimon-, Bismuttrihydrid und formuliert sie unter Angabe zunächst des Element-, dann des Wasserstoffsymbols, wogegen die Wasserstoffverbindungen von Elementen der Sauerstoff- bzw. Fluorgruppe – H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te, H_2Po bzw. HF, HCl, HBr, HI, HAt – als Dihydrogenoxid, -sulfid, -selenid, -tellurid, -polonid bzw. Hydrogenfluorid, -chlorid, -bromid, -iodid, -astatid benannt und durch Angabe zunächst des Wasserstoff-, dann des Elementsymbols formelmäßig wiedergegeben werden. Zur Bezeichnung von Wasserstoffverbindungen E_mH_n mit mehr als einem Elementatom erhält der Elementname noch ein multiplikatives Präfix, z. B. B_4H_{10} = »Tetrabordecahydrid«, C_5H_{12} = »Pentacarbondodecahydrid«, Si_3H_8 = »Trisiliciumoctahydrid«, N_2H_4 = »Dinitrogentetrahydrid«, P_5H_{10} = »Pentaphosphordecahydrid«, H_2O_2 = »Dihydrogendioxid«, H_2S_6 = »Dihydrogenhexasulfid«. Bezüglich der strukturellen Charakterisierung der betreffenden Wasserstoffverbindungen siehe weiter unten. Gebräuchlich sind auch Bezeichnungen wie Bor-, Kohlen-, Stickstoff- bzw. Halogenwasserstoffe usw. als Sammelnamen für alle Wasserstoffverbindungen eines Elements (B, C, N) bzw. einer Elementgruppe (Chalkogene, Halogene). Ebenso werden Verbindungen wie H_2S, HF, HCl, HBr, HI – also die einfachsten Wasserstoffverbindungen eines Elements – noch als »Schwefel«-, »Fluor«-, »Chlor«-, »Brom«-, »Iodwasserstoff« benannt (empfohlen: Dihydrogensulfid, Hydrogenfluorid, -chlorid, -bromid, -iodid), die wässerigen Lösungen von HF, HCl, HBr, HI als »Fluor«-, »Chlor«-, »Brom«-, »Iodwasserstoffsäure«.

»An«-Nomenklatur der Elementhydride. Neben der erwähnten ist noch eine weitere »additive Nomenklatur« von Wasserstoffverbindungen der Elemente ab der 13. Gruppe (III. Hauptgruppe), die »an-Nomenklatur«, allgemein gebräuchlich, die nachfolgend beschrieben sei. Man bildet hierbei die Namen der Verbindungen E_mH_n im Sinne der Tab. A7 durch Anfügen der Endung »an« an den – zum Teil verkürzten – Wortstamm des Elementnamens (entfällt bei Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs), wobei die Zahl der Elementatome der Hydride durch ein griechisches, dem Verbindungsnamen vorausgestelltes Zahlwort, die Zahl der Wasserstoffatome der Bor- und Phosphorhydride durch eine, dem Verbindungsnamen nachgestellte arabische Zahl in Klammern berücksichtigt wird (»mono« entfällt), z. B.: B_5H_{11} = »Pentaboran(11)«, B_5H_9 = Pentaboran(9), C_5H_{12} = »Pentan«, Si_3H_8 = »Trisilan«, P_5H_{12} = »Pentaphosphan(12)«, P_5H_{10} = »Pentaphosphan(10)«, H_2O_2 = »Dioxidan«, H_2S_6 = »Hexasulfan«. Die Trivialnamen »Methan« für CH_4, »Ethan« für C_2H_6, »Propan« für C_3H_8, »Butan« für C_4H_{10}, »Ammoniak« für NH_3, »Hydrazin« für N_2H_4 und »Wasserstoffperoxid« für H_2O_2 werden beibehalten.

Die – nur in Form von Derivaten existierenden – wasserstoffreicheren und -ärmeren Stammhydride, in welchen die Zahl der H-Atome von der in Tab. A7 wiedergegebenen Zahl abweicht, werden durch ein vor dem betreffenden Elementwasserstoffnamen gesetztes, durch einen Strich getrenntes Zeichen λ^n (λ^4, λ^6; gesprochen lambda vier, lambda sechs; n = Zahl der H-Atome) benannt, z. B. PH_5 = »λ^5-Phosphan«, PH = »λ^1-Phosphan«, H_4S = »λ^4-Sulfan«, H_6S = »λ^6-Sulfan«, H_3Cl = »λ^3-Chloran«, H_5Cl = »λ^5-Chloran«, H_7I = »λ^7-Iodan«, SnH_2 = »λ^2-Stannan«. Verwendet werden noch (insbesondere für Organylderivate) die Bezeichnungen »Sulfuran« für H_4S, »Phosphoran« für PH_5, »Arsoran« für AsH_5, »Stiboran« für SbH_5, »Bismoran« für BiH_5, »Carben« für CH_2, »Azen« (»Nitren«) für NH, »Phosphen« für PH, »Silylen«, »Germylen«, »Stannylen«, »Plumbylen«, »Borylen«, »Alumylen« (»Aluminylen«), »Gallylen«, »Indylen«, »Thallylen« für SiH_2, GeH_2, SnH_2, PbH_2, AlH, GaH, InH, TlH. Die H-ärmeren Stammhydride EH_{n-2} können auch durch Anfügen von »yliden« an den »an«-Namen benannt werden, z. B. »Phosphanyliden« für PH (auch »Phosphaniden«; vgl. den Namen Phosphanyliden für die Gruppe =PH in Verbindungen, unten).

Von »an«-Stammhydriden abgeleitete Radikale und Ionen. Die Namen, der durch Abspaltung von H-Atomen aus einkernigen Stammhydriden EH_n hervorgehenden Radikale $EH_{n-1}^{\cdot}$,

Tab. A7 Nomenklatur einkerniger Elementhydridstammverbindungen.

BH_3	Boran	CH_4	Methan[a]	NH_3	Azan[b]	H_2O	Oxidan[c]	HF	Fluoran
AlH_3	Alan[d]	SiH_4	Silan	PH_3	Phosphan[e]	H_2S	Sulfan	HCl	Chloran
GaH_3	Gallan	GeH_4	German	AsH_3	Arsan[e)]	H_2Se	Selan	HBr	Broman
InH_3	Indan[f]	SnH_4	Stannan	SbH_3	Stiban[e)]	H_2Te	Tellan	HI	Iodan
TlH_3	Thallan	PbH_4	Plumban	BiH_3	Bismutan[e)]	H_2Po	Polan	HAt	Astatan

a Der systematische Namen wäre »Carban« oder – da bei Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs »carb« entfällt – »Monan«.
b Der Trivialname »Ammoniak« für NH_3 wird beibehalten; Azan soll nur zur Benennung von NH_3-Derivaten genutzt werden, welche allerdings – gewohnheitsmäßigerweise – als »Amine« bezeichnet werden, z. B. Hydroxylamin anstelle von Hydroxylazan für NH_2OH.
c Der Trivialname »Wasser« für H_2O wird beibehalten; Oxidan soll nur zur Benennung von H_2O-Derivaten genutzt werden, welche allerdings – gewohnheitsmäßigerweise – als Hydroxide bzw. Oxide bezeichnet werden, z. B. Chlorhydroxid anstelle von Chlorooxidan für ClOH bzw. Dichloroxid anstelle von Dichlorooxidan für Cl_2O. Der von Oxygen für H_2O sich ableitende Name »Oxan« bezeichnet die Verbindung Tetrahydropyran.
d Empfohlen wird »Aluman«.
e Die Verwendung der früher genutzten Bezeichnungen Phosphin, Arsin, Stibin, Bismutin wird nicht empfohlen.
f Der Name Indan bezeichnet die Verbindung 2,3-Dihydroinden; empfohlen wird deshalb die Bezeichnung »Indigan«, welche sich auf die indigoblaue Flammenfärbung von Indium, die auch dem Element den Namen gegeben hat, bezieht.

$EH_{n-2}^{2\cdot}$, $EH_{n-3}^{3\cdot}$ usw. werden durch Anfügung der Endung »yl«, »diyl«, »triyl« usw. an den »an«-Namen des Hydrids gebildet (vgl. Tab. A8; das Suffix »an« entfällt im Falle der um ein H-Atom ärmeren Tetreltetrahydride; also Silyl anstelle von Silanyl). Sind die wasserstoffärmeren Stammhydride EH_{n-2} bzw. EH_{n-3} nicht mit zwei bzw. drei Resten einfach verbunden, sondern mit einer Gruppe zweifach oder dreifach verknüpft, so verwendet man die Suffixe »yliden« bzw. »ylidin« (vgl. Tab. A8). Zur Benennung der Protonenaddukte EH_{n+1}^{+}, EH_{n+2}^{2+} usw. nutzt man die Suffixe »ium«, »diium« usw. Tab. A8, zur Benennung der Deprotonierungsprodukte EH_{n-1}^{-}, EH_{n-2}^{2-} usw. die Suffixe »id« und »diid« usw. (Tab. A8), zur Benennung der Hydrid-ärmeren Kationen EH_{n-1}^{+}, EH_{n-2}^{2+} usw. die Suffixe »ylium«, »diylium« usw. (Tab. A8) und zur Benennung der Hydrid-reicheren Anionen EH_{n+1}^{-}, EH_{n+2}^{2-} usw. die Suffixe »uid« und »diuid« usw. (Tab. A8). Letztere Anionen werden allerdings in der Regel als Koordinationsverbindungen behandelt und dementsprechend bezeichnet (vgl. S. 2398 und Tab. A8; ihre Benennung durch Anfügen der Endung »at« an den betreffenden »an«-Hydridnamen – z. B. Boranat für BH_4^-, Alanat für AlH_4^- – wird nicht empfohlen).

Tab. A8 Nomenklatur von Elementhydridradikalen, -kationen, -anionen (charakteristische Suffixe fett)[a]

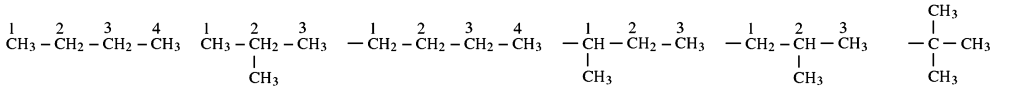
	$-EH_{n-1}$	$>EH_{n-2}$	$=EH_{n-2}$[b]	EH_{n+1}	EH_{n-1}^{+}	EH_{n-1}^{-}
B	Boran**yl**	Boran**diyl**	Boran**yliden**	Boran**ium**	Boran**ylium**	Boran**id**
C	Meth**yl**	Methan**diyl**	Methan**yliden**	Methan**ium**	Meth**ylium**	Methan**id**
Si	Sil**yl**	Silan**diyl**	Silan**yliden**	Silan**ium**	Sil**ylium**	Silan**id**
N	Azan**yl**	Azan**diyl**	Azan**yliden**	Azan**ium**	Azan**ylium**	Azan**id**
P	Phosphan**yl**	Phosphan**diyl**	Phosphan**yliden**	Phosphan**ium**	Phosphan**ylium**	Phosphan**id**
O	Oxidan**yl**	Oxidan**diyl**	Oxidan**yliden**	Oxidan**ium**	Oxidan**ylium**	Oxidan**id**

a Die Bezeichnung der nichtaufgeführten – insbesondere für Borgruppenelemente wichtigen – Hydridaddukte $\mathbf{EH}_{n+1}^{-}$, lauten z. B. für BH_4^- oder AlH_4^- »Boran**uid**« oder »Aluman**uid**« bzw. – meist – »Tetrahydridoborat« oder »-aluminat«.
b Für $\equiv\mathbf{EH}_{n-3}$ analog: Boran-, Methan-, Silan-, Azan-, Phosphan-, Oxidan**ylidin**.

In entsprechender Weise bezeichnet man die aus mehrkernigen Stammhydriden E_mH_n bzw. aus wasserstoffreichen oder -armen Stammhydriden $EH_{n\pm2}$ hervorgehenden Radikale, Kationen und Anionen, wobei in ersteren Fällen ein dem »an«-Namen vorausgestelltes griechisches Zahlwort die Anzahl der Elementatome, in letzteren Fällen ein, dem »an«-Namen vorangestelltes Zeichen λ^n die Anzahl der Wasserstoffatome anzeigt, z. B. »Dioxidanyl« $-OOH$, »Diazanyliden« $=N-NH_2$, »Diphosphanium« $P_2H_5^+$, »Triazanid« $N_3H_4^-$, »λ^5-Phosphanyl« $-PH_4$. Die Trivialnamen »Amino« für $-NH_2$ und $\rangle NH$, »Imino« für $=NH$, »Ammonium« für NH_4^+, »Amid«

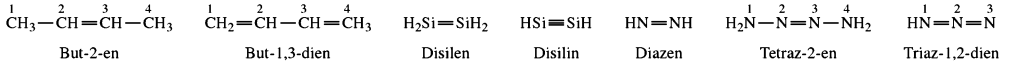
für NH_2^-, »Hydrazinium« für $N_2H_5^+$, »Hydrazindium« für $N_2H_6^{2+}$, »Hydroxy« (»Hydroxyl«) für $-OH$, »Oxy« für $>O$, »Oxo« für $=O$, »Oxonium« für H_3O^+ (»Hydronium« für in Wasser vorliegendes hydratisiertes H^+), »Hydroxid« für OH^-, »Hydroperoxy« für $-OOH$, »Hydroperoxid« für OOH^- (u. A.) werden beibehalten. Auch kann man die Ionen PH_4^+, AsH_4^+, SbH_4^+ als »Phosphonium«, »Arsonium«, »Stibonium« bezeichnen.

Strukturelle Informationen über die Stammhydride werden durch Präfixe, Suffixe sowie Lokanten angezeigt, wobei letztere – u. a. in Form arabischer Ziffern – zur Angabe der Stellung (»Position«) von Substituenten an einem vorgegebenen Elementgerüst dienen. So berücksichtigt man im Falle der acyclischen Elementhydride alle Mehrfachbindungs-freien Spezies (»gesättigte Elementhydride«) – wie weiter oben (S. 2401) besprochen wurde – mit dem (zum Teil gekürzten) Elementnamen (entfällt bei Kohlenstoff), einer griechischen Zahl als Präfix (Anzahl der Elementatome) und dem Suffix »an«. Ab $m = 4$ existieren von den Tetrel- und Pentelhydriden Konstitutionsisomere (S. 357). Zu deren Benennung nummeriert man die Atome der längsten unverzweigten Kette durch und beschreibt die Verzweigungsäste als Substituenten (die Verzweigungsstellen sollen möglichst kleine Lokanten erhalten). Dies sei anhand der Hydride C_4H_{10} (Name nicht Tetran, sondern Butan) und der hiervon abgeleiteten Radikale C_4H_9 illustriert (n = normal, i = *iso*, s = *sec* = sekundär, t = *tert* = tertiär; in Klammern Trivialnamen; n kann entfallen).



n-Butan (Butan) | 2-Methylpropan (Isobutan) | *n*-Butyl (Butyl) | 1-Methylpropyl (*sec*-Butyl) | 2-Methylpropyl (*iso*-Butyl) | 1,1-Dimethylethyl (*tert*-Butyl)

Enthalten die Elementhydride auch Doppel und/oder Dreifachbindungen (»ungesättigte Elementhydride«), so bezeichnet man diese mit dem (zum Teil verkürzten) Elementnamen (entfällt bei Kohlenstoff), eine griechische Zahl als Präfix (Anzahl der Elementatome) sowie dem Suffix »en« und/oder »in« (bei mehreren Doppel- und Dreifachbindungen: »dien«, »trien«, »diin« usw.), wobei ein (möglichst niedriger) Lokant vor »en« oder »in« die Lage der Mehrfachbindungen anzeigt, z. B.:

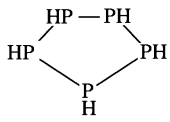


But-2-en | But-1,3-dien | Disilen | Disilin | Diazen | Tetraz-2-en | Triaz-1,2-dien

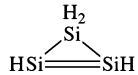
Die erste, zweite, fünfte, sechste und siebte Verbindung bezeichnet man auch als 2-Buten, 1,3-Butadien, Diimin, 2-Tetrazen, Stickstoffwasserstoffsäure (Hydrogenazid). Im Falle von 2-Buten können die Methylgruppen auf der gleichen Seite (»*cis*«) bzw. auf der entgegengesetzten Seite (»*trans*«) angeordnet sein (vgl. S. 358).

Das für acyclische Elementhydride Besprochene lässt sich auf cyclische Elementhydride übertragen. Den ringförmigen Bau charakterisiert man hierbei (i) durch das Präfix »*cyclo*«. Ferner (ii) legt man den ringförmigen Verbindungen organische cyclische Verbindungen zugrunde (vorteilhaft bei mehrcyclischen Spezies), in welchen man einzelne oder alle Kohlenstoffatome durch die vorliegenden Nichtkohlenstoffatome (Namen mit dem Suffix »a«; s. unten) ersetzt. Schließlich (iii) nutzt man den für die betreffenden gesättigten oder ungesättigten Ringverbindungen zutreffenden Hantzsch-Widman-Namen (vgl. S. 1304; vorteilhaft bei aus mehreren Atomsorten gebildeten Ringen). Beispiele mögen die Vorgehensweise verdeutlichen (bezüglich polycyclischer Elementhydride vgl. Phosphorhydride, S. 867, 876, s. Abb. A1).

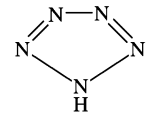
Die Gerüste der Borhydride werden anders als die der Tetrel- und Pentelhydride durch Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen (3z2e-Bindungen) zusammengehalten. Als Folge hiervon liegen käfigartige Elementhydride vor, die in Richtung B_mH_{m+2} (»*closo*-Borane«), B_mH_{m+4} (»*nido*-Borane«), B_mH_{m+6} (»*arachno*-Borane«), B_mH_{m+8} (»*hypho*-Borane«) zunehmend größere Öffnungen der aus kondensierten B_3-Ringen aufgebauten Käfige aufweisen. Bezüglich Einzelheiten der Nomenklatur von Borhydriden vgl. S. 1229.



(i) Cyclopentaphosphan
(ii) Pentaphosphacyclopentan
(iii) Pentaphospholidin



(i) Cyclotrisilen
(ii) Trisilacyclopropen
(iii) 1H-Trisiliren



(i) Cyclopentaaz-1,3-dien
(ii) Pentaazacyclopenta-1,3-dien
(iii) 1H-Pentazol

Abb. A1

Derivate der Stammhydride. Von den Stammhydriden E_mH_n kommt man durch Ersatz von Wasserstoffatomen gegen andere Atome oder Atomgruppen wie −Cl, −OH, $-NH_2$, =O, =NH, ≡N zu substituierten Elementhydriden. Man kann diesen Substitutionsvorgang durch Präfixe sowie Suffixe und – gegebenenfalls – Lokanten (s. oben) im Verbindungsnamen zum Ausdruck bringen. Hierbei werden die Gruppen zum Teil als Präfixe sowie Suffixe, zum Teil ausschließlich als Suffixe zitiert, s. Tab. A9.

Tab. A9

Präfixe/Suffixe (−OH auch Hydroxyl)				Präfixe (alle Elementhydridradikale)	
−OH	Hydroxy-/-ol	=NH	Imino-/-imin	−Hal	Fluoro-, Chloro-, Bromo-, Iodo-
=O	Oxo-/-on	≡N	Nitrilo-/-nitril		(Fluor-, Chlor-, Brom-, Iod-)
−SH	Sulfanyl-/thiol	−CN	Cyano-/-carbonitril	$-N_3$, −NC	Azido, Isocyano
=S	Thioxo-/-thion	−COOH	Carboxy-/-carbons.	−NO, $-NO_2$	Nitroso-, Nitro-
$-NH_2$	Amino-/-amin	$-SO_3H$	Sulfo-/-sulfonsäure	−OR, −OOR	R-oxy, R-dioxy, Hydroperoxy

Bei mehreren Substituenten nutzt man in der Regel die »wesentliche« Gruppe als Suffix, die übrigen Gruppen – in alphabetischer Reihenfolge – als Präfixe. Multiplikative Präfixe (bi, tri, tetra ...) weisen auf zwei oder mehrere identische Gruppen hin (sind die Substituenten ihrerseits substituiert, so nutzt man bis, tris, tetrakis ...). Bei mehreren Möglichkeiten für die Wahl des Stammhydrids bezieht man sich in der Regel auf das Elementhydrid, dessen Element in nachfolgender Reihe zunächst aufgeführt ist, z. B. H_2Si-NH_2 = Silylamin (Silylazan), nicht Aminosilan (spielen Elemente die Rolle von »Zentren«, so kann auch anders verfahren werden):

N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, B, Al, Ga, In, Tl, O, S, Se, Te, C, F, Cl, Br, I.

Die in Tab. A10 zusammengestellten Beispiele mögen das Gesagte erläutern.

Von den Stammhydriden E_mH_n kommt man ferner durch Ersatz von Elementatomen gegen andere Elementatome zu heteronuklearen Elementhydriden. Man bringt diesen Substitutionsvorgang im Verbindungsnamen dadurch zum Ausdruck, dass man vor dem Namen des unsubstituierten Stammhydrids, die durch Suffixe »a« erweiterten (zum Teil verkürzten) Namen anderer

Tab. A10 Präfix/Suffix-Nomenklatur substituierter Elementstammhydride.

Formel	Name	Formel	Name
PH_2Cl [a]	Chlorophosphan/–	$Si_3H_7NH_2$ [b]	(Aminotrisilan)/Trisilylamin
SiH_3OH	Hydroxysilan/Silanol	$PhGeCl_2SiCl_3$ [a]	Trichloro[dichloro(phenyl)germyl]silan
$H_2S_6O_6$ [c]	–/Tetrasulfandisulfonsäure	$PrSn_3H_4BrCl_2$ [a,d]	1-Bromo-2,2-dichloro-3-propyl-tristannan
SF_6 [a]	Hexafluoro-λ^6-sulfan/–	HN=N−NHMe	3-Methyltriaz-1-en
$GeH(SiMe_3)_3$	Tris(trimethylsily)german/–	$B(BF_2)_3$ [a]	2-Difluoroboranyl-1,1,3,3-tetrafluorotriboran(5)

a Früher auch Chlorphosphan, Hexafluorsulfuran usw.
b $(H_3Si)_3N$ = Trisilylamin.
c Hexathionsäure $HO_3S-S-S-S-S-SO_3H$.
d ≙ $C_3H_7SnH_2SnCl_2SnH_2Br$.

Tab. A11 »a«-Terme und ihre Rangfolge (↓ ↗ ↓ ↗).

F	Fluora	O	Oxa	N	Aza	C	Carba	B	Bora
Cl	Chlora	S	Thia	P	Phospha	Si	Sila	Al	Alumina
Br	Broma	Se	Selena	As	Arsa	Ge	Germa	Ga	Galla
I	Ioda	Te	Tellura	Sb	Stiba	Sn	Stanna	In	Inda
At	Astata	Po	Polona	Bi	Bisma	Pb	Plumba	Tl	Thalla

Elementatome unter Berücksichtigung ihrer Rangfolge setzt (s. Tab. A11); an die 13. Elementgruppe schließen sich die Elemente der 12., 11., 10., ... Gruppe an).

Bei mehreren gleichen Austauschelementen werden multiplikative Präfixe verwendet, z. B. $SiH_3GeH_2SiH_2GeH_2SiH_3$ = »2,4-Digermapentasilan«. Für den Ersatz von H-Atomen in den Heteroelementhydriden gelten die oben erwähnten Regeln, z. B. $H_2NCH_2CH_2OCH_2NHCH_2OCH_2NH_2$ (abgeleitet von Octan $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$) = 2,6-Dioxa-4-azaoctan-1,8-diamin. Besteht das Gerüst von Heteroelementhydriden aus einer alternierenden Folge E−E′−E−E′−...−E−E′−E von Nichtkohlenstoffelementen, so nennt man zunächst das Element E (vgl. S. 2404) mit multiplikativem Präfix und »a«-Suffix, dann das Element E′ mit Suffix »an« (beginnt E′ mit einem Vokal, so entfällt das »a« bei E), z. B. $H_3SiOSiH_3$ = »Disiloxan«, $H_3SiNHSiH_3$ = »Disilazan«, $H_3SnOSnH_2OSnH_2OSnH_3$ = »Tetrastannoxan«, $H_3SiSSiH_2SSiH_3$ = »Trisilathian«, $[-SiH_2O-]_4$ = »Cyclotetrasiloxan«. Von großer Bedeutung ist die »a-Terminologie« für das Hantzsch-Widman-System (S. 1304).

Nomenklatur der Elementsauerstoffsäuren und ihrer Derivate

Elementsauerstoffsäureanionen (ohne Sauerstoff-gebundenen Wasserstoff). In Abweichung des bei den Komplexen chemischer Verbindungen Besprochenen ist es im Falle des anionischen Teils EO_n^{m-} der Salze von Elementsauerstoffsäuren (Analoges gilt für mehrkernige Spezies) auch üblich, die Anwesenheit von Sauerstoffliganden und ihr Mengenverhältnis ohne deren Nennung mithilfe bestimmter, dem Namen (oder eines Namenteils) des Elements E vor- oder nachgesetzter Silben anzugeben. Und zwar benutzt man (i) das Suffix »at« zur Bezeichnung von EO_n^{m-} mit E in einer gebräuchlichen hohen Oxidationsstufe, (ii) das Suffix »it« bzw. – nachrangig – das Präfix »hypo«[4] für einen um zwei Einheiten niedrigeren, das Präfix »per«[4] für einen um zwei Einheiten höheren Oxidationszustand von E, (iii) griechische Zahlworte (mono, di, tri, ... poly; mono kann entfallen) für die Anzahl der Atome E, (iv) das Präfix »Ortho«[4], falls die Zentralelemente der »at«-Anionen zusätzliche O^{2-}-Ionen enthalten bzw. »Meta«[4], falls von ihnen O^{2-} abgespalten ist (vgl. Tab. A12; Präfix »Meso«/»Ortho« bei Addition von einem/zwei O^{2-}, z. B.: $IO_4^-/IO_5^{3-}/IO_6^{5-}$: Periodat/Mesoperiodat./Orthoperiodat), (v) das Suffix »onat« bzw. »inat«, falls Sulfit SO_3^{2-} oder Phosphit PO_3^{2-} bzw. Hyposulfit SO_2^{2-} oder Hypophosphit PO_2^{3-} ein Element-gebundenes H^+-Ion trägt (Analoges gilt für die homologen Elementsauerstoffsäuren). Als Komplexbestandteile erhalten die aufgeführten – und andere nicht aufgeführten – Sauerstoffsäureanionen anstelle der Suffixe »at« und »it« die Nachsilben »ato« und »ito«, z. B. $[Cr^{III}(SO_4)_3]^{3-}$ = Trisulfatochromat(III) bzw. Trisulfatochromat(3−), $[Co^{III}(NO_2)_6]^{3-}$ = Hexanitritocobalt(III) bzw. Hexanitritocobalt(3−) (vgl. Koordinationsverbindungen, S. 2398).

Eine »einfachere« Nomenklatur der Elementsauerstoffsäureanionen gründet sich auf den Begriff der Wertigkeit (Oxidationsstufe) des Zentralatoms, indem man diese als römische Zahl dem Elementnamen in Klammern beifügt und die Anionen – unabhängig von der Wertigkeit des Zentralatoms – durch Anhängen der Endung »at« zum Ausdruck bringt, z. B.: Chlorat(I) ClO^-,

[4] Herkunft. hypo (griech.) = unterhalb; pera (griech) = darüber; theion (griech.) = Schwefel (letzteres griechische Wort bezeichnet zugleich »das Göttliche«, weil Räucherungen mit Schwefel, deren desinfizierende Wirkung schon im Altertum bekannt war, damals mit religiösen Handlungen durchgeführt wurden); orthos (griech.) = gerade, richtig, wahr; met (griech.) = neben, mit, zwischen, nach.

Tab. A12 Nomenklatur von Elementsauerstoffsäureanionen ohne O-gebundene H-Atome (vgl. auch bei den einzelnen Elementen)

ClO_4^-	Perchlorat[a]	SO_4^{2-}	Sulfat[a]	$S_2O_5^{2-}$	Disulfit	PO_4^{3-}	Phosphat[a]	SiO_4^{4-}	Silicat
ClO_3^-	Chlorat[a]	SO_3^{2-}	Sulfit[a]	NO_3^-	Nitrat	$P_2O_7^{4-}$	Diphosphat	$Si_2O_7^{6-}$	Disilicat
ClO_2^-	Chlorit[a]	SHO_3^-	Sulfonat[ab]	NO_4^-	Orthonitrat	PO_3^{3-}	Phosphit[a]	SiO_3^{2-}	Metasilicat
ClO^-	Hypochlorit[a]	SHO_2^-	Sulfinat[ab]	NO_2^-	Nitrit	PHO_3^{2-}	Phosphonat[ab]	BO_3^{3-}	Borat
IO_6^{5-}	Orthoperiodat	$S_2O_6^{2-}$	Dithionat	$N_2O_2^{2-}$	Hypodinitrit	PHO_2^{2-}	Phosphinat[ab]	BO_4^{5-}	Orthoborat
TeO_6^{6-}	Orthotellurat	$S_2O_4^{2-}$	Dithionit	$N_2O_3^{2-}$	Oxidodinitrit	CO_3^{2-}	Carbonat	BO_2^-	Metaborat

a Analog: Perbromat, Bromat, Bromit, Hypobromit; Periodat, Iodat, Iodit, Hypoiodit; Selenat, Selenit, Selenonat, Seleninat; Tellurat, Tellurit; Arsenat, Arsenit, Arsonat, Arsinat

b Mit Element-gebundenem H^+-Ion.

Chlorat(III) ClO_2^-, Chlorat(V) ClO_3^-, Chlorat(VII) ClO_4^-, Orthoperiodat(VII) IO_6^{5-} usw. Die »rationelle« Nomenklatur der Anionen erfolgt nach den in vorhergehenden Unterkapiteln aufgestellten Regeln, z. B. »Trioxochlorat(V) bzw. (1−)« ClO_3^- (empfohlen: Trioxidochlorat(V) bzw. (1−)), »μ-Oxo-bis(trioxosilicat)(6−)« $Si_2O_7^{6-}$ (empfohlen: μ-Oxido-bis(trioxidosilicat(6−)), »Bis(trioxosulfat(V)(S−S)« bzw. (2−)(S−S) $S_2O_6^{2-}$ (empfohlen: Bis(trioxidosulfat(V)(S−S) bzw. (2−)(S−S)).

Elementsauerstoffsäuren. Die Benennung von einkernigen Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n (Entsprechendes gilt für mehrkernige Spezies), die sich von auf »at« (auf »it«) endenden Anionen EO_n^{m-} ableiten, erfolgt durch Anhängen des Worts »säure« (des Ausdrucks »... ige Säure«) an den Element- bzw. einen Spezialnamen, z. B.: »Chlorsäure« $HClO_3$, »Bromsäure« $HBrO_3$, »Iodsäure« HIO_3, »Schwefelsäure« H_2SO_4, »Schweflige Säure« H_2SO_3, »Sulfonsäure« HSO_3H, »Hyposchweflige Säure« H_2SO_2, »Sulfinsäure« HSO_2H, »Dithionsäure« $H_2S_2O_6$, »Selensäure« H_2SeO_4, »Salpetersäure« HNO_3, »Phosphorsäure« H_3PO_4, »Phosphorige Säure« H_3PO_3, »Phosphonsäure« HPO_3H_2, »Hypophosphorige Säure« H_3PO_2, »Phosphinsäure« H_2PO_2H, »Arsensäure« H_3AsO_4, »Kohlensäure« H_2CO_3, »Kieselsäure« H_4SiO_4, »Dikieselsäure« $H_6Si_2O_7$, »Borsäure« H_3BO_3. Die Vorsilbe »per« wird zur Kennzeichnung einer Säure H_mEO_n mit E in einer um 2 Einheiten höheren als der oben erwähnten Oxidationsstufe benutzt, z. B.: »Perchlorsäure« $HClO_4$, »Orthoperiodsäure« H_5IO_6, die Vorsilbe »hypo« (früher auch »unter«) zur Benennung einer um zwei Einheiten niedriger oxidierten Säure z. B.: »Hypochlorige Säure« HClO.

Eine »einfachere« Nomenklatur gründet sich wie im Falle der Säureanionen auf die Wertigkeit des Säurezentralatoms, indem man diese als römische Zahl dem Elementnamen in Klammern beifügt und die Spezies durch Anhängen der Endung »-säure« zum Ausdruck bringt, z. B. »Chlor(I)-säure« HClO, »Chlor(III)-säure« $HClO_2$, »Chlor(V)-säure« $HClO_3$, »Chlor(VII)-säure« $HClO_4$.

Zur Benennung teilprotonierter oder protonierter Elementsauerstoffsäuren setzt man dem Säureanion (vgl. Tab. A12) das Wort »Hydrogen« voraus und gibt als Präfix die Zahl der H-Atome, als Suffix die Ladung der Verbindung in Klammern an, z. B. »Hydrogensulfat(1−)« HSO_4^-, »Trihydrogensulfat(1+)« $H_3SO_4^+$, »Hydrogensulfit(1−)« SO_3H^- (aber »Sulfonat(1−)« HSO_3^- mit einem S-gebundenen H^+-Ion), »Dihydrogennitrat(1+)« $H_2NO_3^+$, »Dihydrogenphosphat(1−)« $H_2PO_4^-$, »Dihydrogenphosphit(1−)« $PO_3H_2^-$ (aber »Hydrogenphosphonat(1−)« HPO_3H^- mit einem P-gebundenen H^+-Ion), »Hydrogenphosphat(1−)« HPO_4^-, »Tetrahydrogenphosphat(1+)« $H_4PO_4^+$, »Hydrogencarbonat(1−)« HCO_3^-, »Dihydrogenborat(1−)« $H_2BO_3^-$ (auf die Angaben der negativen Ladungen kann verzichtet werden; die Verwendung von »bi« als Präfix wie in Bicarbonat HCO_3^- oder »acidium« als Suffix wie in Nitratacidium $H_2NO_3^-$ wird nicht empfohlen).

Zur »rationellen« Benennung der neutralen, deprotonierten und protonierten Elementsauerstoffsäuren nutzt man die »additive Nomenklatur« für Koordinationsverbindungen, z. B. »Hydroxidodioxidochlor« $HClO_3 \mathrel{\widehat{=}} ClO_2(OH)$, »Pentahydroxidooxidoiod« $H_5IO_6 \mathrel{\widehat{=}} IO(OH)_5$, »Dihydroxidodioxidosulfur« $H_2SO_4 = SO_2(OH)_2$, »Trihydroxidooxidosulfur(1+)« $H_3SO_4^+ \mathrel{\widehat{=}}$

$SO(OH)_3^+$, »μ-Oxido-bis(hydroxidodioxidosulfur)« $H_2S_2O_7 \mathrel{\widehat{=}} (HO)O_2S{-}O{-}SO_2(OH)$, »Bis(hydroxidodioxidosulfur)(S−S)« $H_2S_2O_6 = (HO)O_2S{-}SO_2(OH)$, »Trihydroxidophosphor« $H_3PO_3 \mathrel{\widehat{=}} P(OH)_3$, »Hydridodihydroxidooxidophosphor« $H_3PO_3 = PHO(OH)_2$, »Dihydridohydroxidonitrogen« NH_2OH, »Dihydroxidodinitrogen(N−N)« $H_2N_2O_2 \mathrel{\widehat{=}} HON{=}NOH$.

Bezüglich der Nomenklatur von Heteropolysäuren vgl. S. 1885.

Derivate von Elementsauerstoffsäuren. In den Elementsauerstoffsäuren H_mEO_n lassen sich die Sauerstoff- oder Element-gebundenen H-Atome oder die O-Atome durch andere Gruppen ersetzen. In ersteren Fällen (Ersatz von H) verfährt man wie bei den Elementhydriden und bezeichnet etwa das Trimethylderivat der Phosphorsäure $PO(OMe)_3$ als »Trimethylphosphat«, das Chlorderivat $ClSO_3H$ der Sulfonsäure HSO_3H als »Chlorosulfonsäure« oder Chlorsulfonsäure, das Phenylderivat $PhAsO_3H_2$ der Arsonsäure $HAsO_3H_2$ als »Phenylarsonsäure«. In letzteren Fällen (Ersatz von O) erfolgt die Benennung im Sinne der »additiven Nomenklatur« (S. 2396; z. B.: $HNO_4 = NO_2(OOH)$ = »(Dioxidanido)dioxidonitrogen«, $POCl_3$ = »Trichloridooxidophosphor«) oder im Sinne der »substitutiven Nomenklatur« (S. 2397; z. B.: $HSO_3Cl = SClHO_3$ = »Chloridohydridotrioxido-λ^6-sulfan«). Aus Gewohnheit nutzt man für die Bezeichnung der Derivate aber vielfach eine »substitutive Nomenklatur«, die sich auf die Elementsauerstoffsäuren als »Stammverbindungen« bezieht. So kann man den Ersatz einer OH-Gruppe analog dem Ersatz eines H-Atoms in einem Stammhydrid durch gruppenspezifische Präfixe und Suffixe (vgl. S. 2404) andeuten, z. B.: Schwefelsäure $SO_2(OH)_2 \longrightarrow SO_2Cl(OH)$: »Chloroschwefelsäure« bzw. »Chloridoschwefelsäure«; $\longrightarrow SO_2(OH)(OOH)$: »Peroxoschwefelsäure«; $\longrightarrow SO_2(NH_2)(OH)$: »Amidoschwefelsäure« bzw. »Schwefelsäureamid«; $\longrightarrow SO_2(OH)(SH)$: »Thioschwefelsäure«.

Die nach Abspaltung aller OH-Gruppen aus Elementsauerstoffsäuren verbleibenden Reste haben vielfach eigene Bezeichnungen bekommen, z. B. $HOX \longrightarrow -XO$ »Chlorosyl«, »Bromosyl«, »Iodosyl«; $HOXO_2 \longrightarrow -XO_2$: »Chloryl«, »Bromyl«, »Iodyl«; $HOXO_3 \longrightarrow -XO_3$: »Perchloryl«, »Perbromyl«, »Periodyl«; $(HO)_2SO \longrightarrow {>}SO$: »Sulfinyl«, »Thionyl«; $(HO)_2SO_2 \longrightarrow {>}SO_2$: »Sulfuryl«; $(HO_2)SeO \longrightarrow {>}SeO$: »Seleninyl«; $(HO)_2SeO_2 \longrightarrow {>}SeO_2$: »Selenonyl«, $HONO \longrightarrow -NO$: »Nitrosyl«; $HONO_2 \longrightarrow -NO_2$: »Nitryl«; $(HO)_3PO \longrightarrow -PO$: »Phosphoryl«; $(HO)_3AsO \longrightarrow -AsO$ »Arsoryl«. Bei Verwendung dieser Gruppenbezeichnungen vereinfachen sich vielfach die Namen von Säurederivaten, z. B. SO_2Cl_2 = »Sulfurylchlorid« (oder -dichlorid), $POCl_3$ = »Phosphorylchlorid«.

Nomenklatur metallorganischer Verbindungen

Verbindungsnamen. Zur rationellen Bezeichnung metallorganischer Verbindungen, also chemischer Verbindungen mit mindestens einer Metall-Kohlenstoff-Bindung, nutzt man in der Regel für Metalle der 1.–12. Gruppe (Gruppen der Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetalle) die »additive Nomenklatur« und für Metalle ab der 13. Gruppe (Metalle der Bor-, Kohlenstoff-Gruppe usw.) die »substitutive Nomenklatur«. Bei Anwendung der additiven Nomenklatur bildet man Verbindungsnamen wie im Falle der komplexen chemischen Verbindungen (Koordinationsverbindungen, S. 2398) durch Angabe zunächst der alphabetisch geordneten Namen der Liganden, welche gegebenenfalls multiplikative Präfixe (di, tri, tetra, ... bis, tris tetrakis, ...) und – falls sie negativ geladen sind – Suffixe »ido« erhalten, dann den Namen des Metalls mit dem Suffix »(m+)« bzw. »at(m−)«, falls der metallorganische Verbindungsteil positiv oder negativ geladen ist, z. B. $CrtBu_4$ = »Tetra-tert-butylchrom«, $[OsEt(NH_3)_5]^+Cl^-$ = »Pentaammin(ethyl)osmium(+1)-chlorid«, $Li^+CuMe_2^-$ = »Lithium-dimethylcuprat(1−)«. Da der Ladungszustand der organischen Liganden meist im Bereich ungeladen bis negativ geladen liegt, existieren vielfach zwei Verbindungsnamen, z. B. $TiCl_3Me$ = »Trichlorido(methyl)titan« bzw. »Trichlorido(methanido)titan«. Enthalten die metallorganischen Verbindungen andererseits vorwiegend heterovalente MC-Bindungen, so kann man diese auch im Sinne einfacher chemischer Verbindungen bezeichnen, z. B. $LiCH_3$ neben »Methyllithium« und »Methanidolithium«

auch »Lithium-methanid«, KC_5H_5 neben »Cyclopentadienylkalium« und »Cyclopentadienidokalium« auch »Kalium-cyclopentadienid«.

Bei Anwendung der substitutiven Nomenklatur modifiziert man den Namen des Stammelementhydrids durch den als Präfix genutzten Namen des oder der H-ersetzenden Substituenten (Methyl, Chloro usw.; alphabetische Reihenfolge, multiplikative Zahlenpräfixe), z. B.: $AlMe_3$ = »Trimethylalan« (empfohlen »Trimethylaluman«), $SbMe_5$ = »Pentamethyl-λ^5-stiban«, $SnMe_2$ = »Dimethyl-λ^2-stannan«, $Et_3Pb{-}PbEt_3$ = »Hexaethyldiplumban«, $PhSb{=}SbPh$ = »Diphenyldistiben«, $H_2As{-}CH_2{-}CH_2{-}SO_3H$ = »2-Arsanyl-ethan-1-sulfonsäure«, $MeH_2Si{-}O{-}PH{-}O{-}CH_2Me$ (abgeleitet von Heptan) = »3,5-Dioxa-4-phospha-2-silaheptan«. Enthält das Metallorganyl mehrere Metalle der 13. Gruppe, so bildet das Hydrid mit dem höchstrangigen Element (S. 2404) das Stammhydrid z. B. *para*-$H_2Sb{-}C_6H_4{-}AsH_2$ = »4-(Stibanyl)phenyl)arsan«. Enthält es sowohl Metalle der 1.–12. als auch solche ab der 13. Gruppe, so wendet man die additive Nomenklatur an.

Bildet ein organischer Ligand zu einem oder mehreren Metallatomen mehrere Metall-Kohlenstoff-Bindungen aus, so ergibt sich der Ligandenname aus dem Stammhydrid nach den Regeln der »substitutiven Nomenklatur«, wobei folgendes zu beachten ist: 1. μ_m steht für eine Organylbrücke zu m Metallzentren ($m = 2$ kann entfallen). Bezüglich einiger Beispiele vgl. die Gruppierungen (a)–(e), (i) (M steht für ein Metallfragment). – 2. Wirkt die Organylgruppe als Chelatligand und ist demgemäß mehrfach mit einem Metallzentrum verknüpft, so entfällt naturgemäß das Zeichen μ (vgl. (f)). – 3. Die Namen der zwei- und dreifach gebundenen Organylgruppen erhalten die Suffixe »yliden« und »ylidin« (vgl. (g), (i)). – 4. Die Haptizität[1] η^n steht für die Anzahl n von C-Atomen eines ungesättigten Carbonhydrids zu einem Metallzentrum (vgl. (k), (n)). Anstelle von η^n können zur Lokalisierung der C-Atome vor das Präfix η deren Lokanten gesetzt werden (vgl. (o)). – 5. Sind in organischen Liganden H- und/oder C-Atome durch andere Atome bzw. Atomgruppen ersetzt, so erfolgt deren Benennung – wie besprochen – durch die »substitutive Nomenklatur« (vielfach nutzt man hier auch Trivialnamen). Einige Verbindungsbeispiele (vgl. (p)–(v)) mögen das Besprochene verdeutlichen.

Viele Übergangsmetalle bilden Bis(cyclopentadienyl)-Komplexe $M(C_5H_5)_2 = MCp_2$ mit parallel zueinander angeordneten Cp-Resten. Dann, und nur dann bezeichnet man diese in strengem Sinne als Metallocene (vgl. S. 2190) und bildet – ausgehend von ihnen – Derivate, z. B. $Fe(C_5H_5)(C_5H_4Li)$ = »Lithiumferrocen« bzw. »Ferrocenyllithium«, $Os(C_5H_4COMe)_2$ = »1,1′-Diacetylosmocen« bzw. »Osmocen-1,1′-diylbis(ethan-1-on)«. Die Bezeichnung von Bis(cyclooctatetraen)-Komplexen der inneren Übergangsmetalle als Metallocene wird nicht empfohlen (s. Abb. A2).

Verbindungsformel. In den Formeln wird – anders als im Namen – das Symbol des Zentralatoms eines metallorganischen Komplexes an den Anfang gesetzt. Anschließend werden die Formeln der Liganden (bei mehratomigen Liganden in runden Klammern) in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt. Die Formel der metallorganischen Verbindung wird in eckige Klammern gesetzt (bei einfach zusammengesetzten Verbindungen wie $AlMe_3$, $SbMe_5$, $FeCp_2$ verzichtet man im Allgemeinen auf die Klammer).

Wertigkeit. Die Wertigkeiten (Oxidationsstufen) der Zentralmetalle metallorganischer Komplexe gehen vielfach nicht aus deren Formeln hervor, da der Ladungszustand der gebundenen Organylgruppen nicht bekannt ist. So kommt etwa dem Ruthenium in $[Ru(CH_2)Cl_2(PPh_3)_2]$ die Oxidationsstufe 0 bzw. die Oxidationsstufe IV zu, falls CH_2 als Neutralligand $:CH_2$ (d. h. 2-Elektronendonor) bzw. als anionischer Ligand $\ddot{C}H_2^{2-}$ (d. h. 4-Elektronendonor) wirkt. Demgemäß verzichtet man meist auf die Angabe der Wertigkeit des Zentralmetalls.

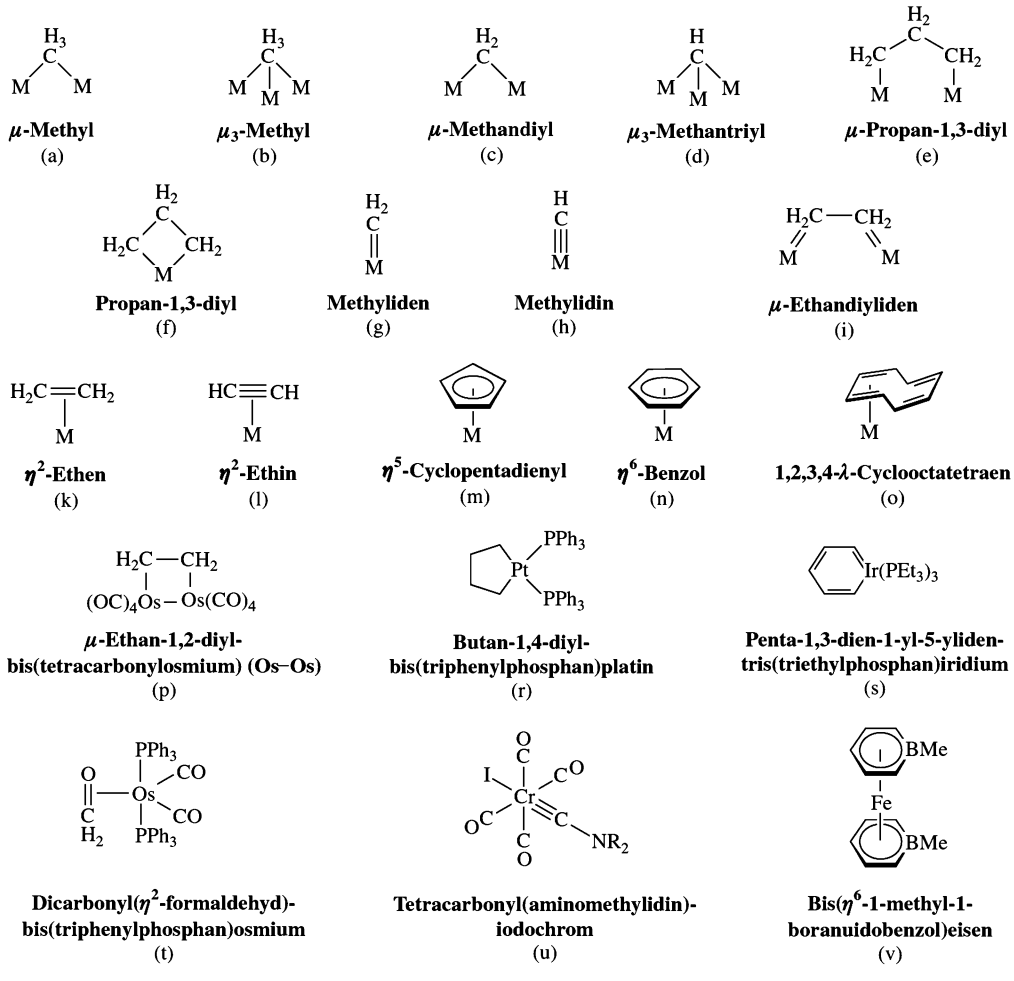


Abb. A2

Nomenklatur der Stereoisomeren

Die benachbarte und nicht benachbarte Stellung zweier gleicher Liganden in einem quadratischen oder oktaedrischen Komplex wird durch die Vorsilbe *cis* bzw. *trans*[5], die Stellung dreier gleicher Liganden an den Ecken einer Oktaederfläche bzw. der drei Ecken einer Äquatorialfläche des Oktaeders durch die Vorsilben *fac* bzw. *mer*[4] angegeben (vgl. S. 1584).

$[CoCl_2(NH_3)_4]Cl$ Tetraammin-*cis*- bzw. *trans*-dichloridocobalt(III)-chlorid;
$[RuCl_3py_3]$ *fac*- bzw. *mer*-Trichloridotris(pyridin)ruthenium(III).

Die Terme dextro oder laevo (Symbole *d* oder *l* bzw. (+) oder (−))[5] weisen andererseits auf eine rechte oder linke Drehung der Ebene des polarisierten Lichts bei Durchgang durch den zu benennenden Komplex.

Mit den Präfixen *cis*, *trans*, *fac*, *mer* lassen sich komplizierter gebaute diastereomere Systeme nicht eindeutig beschreiben; auch sagt die Drehrichtung polarisierten Lichts nichts über die Struktur enantiomerer Systeme aus. Zur systematischen Nomenklatur stereoisomerer Koordinationsverbindungen setzt man dem Namen des betreffenden Isomers ML_n ein Zeichensymbol (in eckigen Klammern) voraus, das der Reihe nach aus folgenden vier Teilen besteht: 1. Symbol für die Koordinationsgeometrie von ML_n, 2. Zahlensymbol für die geometrische Anordnung

der Komplexliganden (Konfigurationsnummer), 3. Buchstabensymbol zur Charakterisierung der spiegelbildlichen Anordnung der Komplexliganden (Chiralitätssymbol), 4. Buchstabensymbol (in runden Klammern) zur Charakterisierung der Ligandenkonfiguration, falls notwendig.

Koordinationsgeometrie. Die Symbole für die Koordinationsgeometrie von ML_n (»Polyeder-Symbole«) bestehen aus den Anfangsbuchstaben des betreffenden Polyeders (englischer Name)[5] mit nachfolgender Angabe der Zahl *n*:

ML_2	linear	L-2	ML_6	trigonal-prismatisch	TPR-6
	gewinkelt	A-2	ML_7	pentagonal-bipyramidal	PBPY-7
ML_3	trigonal-planar	TP-3		überkappt-oktaedrisch	OCF-7
	pyramidal	TPY-3		überkappt-trigonal-prismatisch	TPRS-7
	T-förmig	TS-3	ML_8	kubisch	CU-8
ML_4	tetraedrisch	T-4		quadratisch-antiprismatisch	SAPR-8
	quadratisch-planar	SP-4		dodekaedrisch	DD-8
	wippenförmig	SS-4		hexagonal-bipyramidal	HBPY-8
ML_5	trigonal-bipyramidal	TBPY-5		*trans*-bikappt-oktaedrisch	OCT-8
	quadratisch-pyramidal	SPY-5		bikappt-trigonal-prismatisch	TPRS-8
ML_6	oktaedrisch	OC-6	ML_9	trikappt-trigonal-prismatisch	TPRS-9

Konfigurationsnummer, Chiralitätssymbol. Bei tetraedrischen Komplexen (keine Diastereomere) entfällt die Konfigurationsnummer, und das Chiralitätssymbol lautet R oder S (zur Bestimmung der Symbole s. unten); z. B. (+)- oder (−)-Mn(CO)(NO)(PPh_3)(η^5-C_5H_5) = [T-4-R] und [T-4-S]-Carbonyl-η^5-cyclopentadienylnitrosyltriphenyl-phosphanmangan). Bei quadratisch-planaren Komplexen (keine Enantiomere) entfällt das Chiralitätssymbol, und die Konfigurationsnummer ist gleich der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden mit höchster Rangfolge (Priorität 1) nach der Cahn-Ingold-Prelog'sche» Sequenzregel« (CIP-Regel; s. unten). Für Beispiele vgl. Komplexe Ma_2b_2, Ma_2bc und Mabcd auf S. 451 (angenommene Priorität: a > b > c > d). Zur Festlegung der Konfigurationsnummern und des Chiralitätssymbols oktaedrischer Komplexe ML_6 unterteilt man letztere in die Hauptachse ML_2 und in die dazu senkrecht angeordnete quadratisch-planare Teilgruppe ML_4, wobei die Hauptachse stets den Liganden der Priorität 1 im CIP-System (s. unten) enthalten muss und – falls der Komplex mehrere Liganden der Priorität 1 aufweist – zusätzlich jenen von mehreren möglichen Liganden, dem die kleinste Priorität zukommt. Die zweizifferige Konfigurationsnummer besteht (i) aus der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden höchster Priorität der Hauptachse ML_2 und (ii) aus der Priorität des Liganden in *trans*-Stellung zum Liganden höchster Priorität im quadratisch-planaren Teil ML_4. Zur Festlegung des Chiralitätssymbols oktaedrischer Komplexe mit einzähnigen und höchstens einem zweizähnigen Liganden betrachtet man den Komplex in Richtung der Hauptachse in der Weise, dass der Ligand höherer Priorität vor, der Ligand geringerer Priorität hinter dem asymmetrischen Metallzentrum angeordnet ist. Liegt nunmehr im quadratisch-planaren Teil ML_4 der Ligand höherer Priorität im Uhr- oder Gegenuhrzeigersinn neben dem Liganden höchster Priorität, so lautet das Chiralitätssymbol der Komplexe C oder A[5]. Die – nach anderen Regeln abgeleiteten – Chiralitätssymbole für oktaedrische Komplexe mit zwei oder drei zweizähnigen Liganden sind Δ oder Λ[5] (für Beispiele vgl. Komplexe Ma_4b_2, Ma_3b_3, $Ma_2b_2c_2$, $M(a\hat{}a)_3$, $M(a\hat{}a)_2b_2$ und $M(a\hat{}b\hat{}c\hat{}b)c_2$ auf S. 1585, 1585, 1586; angenommene Priorität a > b > c).

Ligandenkonfiguration. Die Chiralität tetraedrischer oder pseudotetraedrischer Atome des Liganden L (Ligandenkonfiguration) wird durch die Symbole R oder S, die spiegelbildliche Konformation von Chelatringen durch die Symbole δ oder λ[5] charakterisiert.

Sequenzregel. Die namentliche Wiedergabe chiraler Moleküle mit einem tetraedrischen oder pyramidalen Asymmetriezentrum erfolgt nach der Sequenzregel von Cahn, Ingold und Prelog (CIP-Regel) in der Weise, dass man die Gruppen a, b, c, d der Enantiomeren Eabcd nach abnehmender Priorität ordnet, d. h. nach abnehmender Ordnungszahl (bzw. Masse bei Isotopen) des

direkten Bindungspartners von E und – nachrangig – nach abnehmender Ordnungszahl (Masse) der übernächsten, dann überübernächsten Bindungspartner (doppelt oder dreifach gebundene Bindungspartner erhalten doppelte oder dreifache Ordnungszahl (Masse)):

$$I > Br > Cl > SO_3H > SH > PH_2 > OH > NO_2 > NH_2 > COOH > CHO > CH_2OH > C(Alkyl)_3 > C_6H_5 > CH(Alkyl)_2 > CH_2(Alkyl) > CH_3 > D > H >$$ Elektronenpaar.

Das betreffende Chiralitätsisomere Eabcd wird nun so betrachtet, dass die Gruppe von niedrigster Priorität (z. B. H-Atom oder Elektronenpaar) hinter das Asymmetriezentrum zu liegen kommt. Die Aufeinanderfolge der drei dem Betrachter zugewandten Gruppen nach abnehmender Priorität im Uhrzeiger- oder Gegenuhrzeigersinn ergibt die Konfiguration R bzw. S[5] am Chiralitätszentrum. Man charakterisiert die Enantiomeren dementsprechend durch die Namenspräfixe (R) und (S) und bezeichnet im Falle der spiegelbildisomeren Glycerinaldehyde C(OH)(CHO)(CH_2OH)(H) (Gruppen geordnet nach abnehmender Priorität) die (+)-Form als (R)-Glycerinaldehyd, die (−)-Form als (S)-Glycerinaldehyd (vgl. S. 443). Früher benannte man die betreffenden Isomeren nach Fischer auch als (D)- und (L)-Glycerinaldehyd, da in der Fischer-Projektion des Moleküls mit obenstehender CHO-Gruppe die OH-Gruppe einmal rechts und einmal links der Kohlenstoffkette angeordnet ist (in entsprechender Weise lassen sich andere Verbindungen nach Fischer einer (D)- und (L)-Form zuordnen).[6]

Die durch (R) und (S) bzw. (D) und (L) charakterisierte Konfiguration eines Enantiomeren hat nichts mit der beobachtbaren optischen Drehung des betreffenden Isomeren zu tun. Die absolute Konfiguration eines bestimmten rechtsdrehenden (+)- bzw. (d)- oder linksdrehenden (−)- bzw. (l)-Enantiomeren kann auf dem Wege einer direkten Strukturbestimmung durch anomale Röntgenstreuung oder durch chemische Korrelation der Konfiguration des betreffenden Isomeren mit der Konfiguration eines anderen Enantiomeren, dessen absolute Konfiguration bekannt ist, erfolgen (ist letztere unbekannt, so führt die chemische Korrelation zur relativen Konfiguration des betrachteten Enantiomeren). Bei Kenntnis des Zusammenhangs von optischem Drehsinn und absoluter Konfiguration wird der optische Drehsinn mit in das Namenspräfix aufgenommen, z. B. (R)-(+)- bzw. (S)-(−)-Glycerinaldehyd.

i **Geschichtliches.** Die Frage nach der absoluten Konfiguration einer chiralen Verbindung (des Natriumrubidium-Salzes der (+)-Weinsäure) löste 1951 erstmals J. M. Bijovoet durch die von ihm entdeckte anomale Röntgenstrukturdiffraktion.

Abkürzungen von Liganden und Radikalen

Zur Vereinfachung der Schreibweise chemischer Formeln ist es üblich, Liganden und Radikale durch geeignete »Kürzel« zu symbolisieren. Diese bestehen für neutrale und anionische Liganden, welche dem Komplexzentrum 2 Elektronen liefern, aus einer Reihe von kleinen Buchstaben (z. B. bipy für 2,2′-Bipyridyl $NC_5H_4-C_5H_4N$, $acac^-$ für Acetylacetonat Me−CO−CH=C(O−)Me), und für Radikale, die den Komplexen 1 Elektron liefern, aus einem großen Buchstaben mit einem oder mehreren nachfolgenden kleinen Buchstaben (z. B. Bu

[5] Herkunft. *cis* (lat.) = dieselbe; *trans* (lat.) = jenseits; *fac* von facies (facial, lat.) = Gesicht; *mer* von meridonalis (lat.) = Nord-Süd-Richtung, gewinkelt = angular (engl.); quadratisch = square (engl); Fläche = face (engl.); in OCF bzw. TPRS weist F bzw. S auf eine Überkappung der oktaedrischen bzw. quadratischen Flächen; C von clockwise, A von anticlockwise (engl. clock = Uhr); Δ = D von dexter (lat.) = rechts, Λ = L von Laeuns (lat.) = links (statt großer griechischer Buchstaben Δ und Λ zur Angabe der Komplexkonfiguration verwendet man kleine griechische Buchstaben δ und λ zur Angabe der Chelatkonformation vgl. Beispiele auf S. 1586).

[6] Die (+, −)-, (R, S)- oder (D, L)-Enantiomeren-Zuordnung hat unterschiedliche Ursachen (optischer Drehsinn, Sequenzregel, Fischer-Projektion); eine Übereinstimmung von (+) mit (R) oder (D) wie im Falle von rechtsdrehendem Glycerinaldehyd ist deshalb zufällig. Auch beschreiben die Bezeichnungen (R) und (S) Molekülkonfigurationen zwar eindeutig, gleiche Konfigurationen verwandter Moleküle werden aber gelegentlich als Folge der Sequenzregel (z. B. bei Substitution eines leichten Atoms eines Substituenten durch ein schwereres) unterschiedlich bezeichnet.

C_4H_9 für Butyl, Tsi für Tris(trimethylsilyl)methyl $C(SiMe_3)_3$). Manche Liganden werden vielfach auch durch eine Reihe nur großer anstelle nur kleiner Buchstaben symbolisiert (z. B. THF für Tetrahydrofuran C_4H_8O). Wichtige Kürzel für Liganden und Radikale findet man auf S. 1061, 1552 und 1557 des Lehrbuchs.

Personenregister

A

Aakeröy, C. B. 173
Abelson, P. 2312
Abusov, A. E. 935
Ache, H. J. 2364
Adams, R. D. 161
Agricola, G. 940, 1867
Akimitsu, J. 1675
Akorta, I. 586
Albert, B. 1222
Alderman, P. R. 2150
Aldrige, S. 302, 1314
Alexander II. 1430
Alkorta, I. 173, 302
Allen, A. D. 2103
Allison, F. 1496
Allred, A. L. 157
Alvarez, L. W. 2234
Amberger, E. 302, 1229, 1338, 1388, 1507
Amelunxen, K. 1363, 1405
Amphlett, C. B. 588
Anderson, C. D. 90, 2363
Anderson, Ch. D. 2257
Andrews, P. C. 1270
Antonietti, M. 181
Arago, F. 1468
Arduengo III, A. J. 1023
Arfredson, J. A. 1158
Arfvedson, J. A. 1483
Arkel, A. E. v. 1657
Arkel, A. E. van 489
Arkel, A. E. v. 1948
Armbruster, P. 2350, 2353, 2354
Aronsson, B. 1222
Arrhenius, S. 261
Ash, C. E. 302
Ashby, E. C. 1338
Ashe, A. J. 935
Aten, A. H. W. jr. 489
Aubertin, E. 846
Auger, P. 115
Auner, N. 1068
Avatasthi, K. 1246

B

Baker, A. D. 185
Baldus, H.-P. 1131
Banister, A. J. 1378
Barbier, P. 1363, 1450
Bardeen, J. 1675
Barnum, B. A. 1217
Barth, A. F. 1217
Bartlett, N. 463
Barton, D. 727
Barton, L. 1229
Basolo, F. 1623, 1629
Batcheller, S. A. 1153
Bateil, P. 1669
Baudler, M. 865
Baum, E. 1363, 1405
Bayer, G. 475
Beale, H. 1229
Becker, G. 935, 1060
Becker, H. 2261
Becquerel, A. H. 2232, 2247
Bednorz, J. G. 1675
Beethoven, L. v. 1535
Beinert, H. 1706
Belard, A. J. 484
Belkova, N. V. 173
Bell, R. P. 269
Bent, H. A. 179
Berg, A. 161
Berg, O. 1915
Bergerow, J. 940
Bergmann, T. 2023
Berlo, R. C. 779
Berndt, A. 1270, 1314
Bernert, T. 489
Berthollet, C. L. 478, 484
Bertini, I. 586
Berzelius, J.-J. 1062
Berzelius, J. J. 692, 1454, 1784, 1793, 2288, 2312
Berzelius, J. J. 1158, 1483
Bessemer, H. Sir 1940
Bethe, H. 1592, 2274
Biennewies, M. 1657
Binder, H. 1287
Birkenbach, L. 777
Blank, T. 1363, 1405
Blaschkowski, B. 1296
Blomen, L. J. 294
Boblique, L. 846
Bodenhausen, G. 185
Bodenstein, M. 417, 806
Boer, J. H. de 489, 1657, 1948
Böttger, J. F. 1134
Boettger, R. Ch. 857
Böttger, W. 1708
Bogdanoviæ, B. 302
Bohr, A. N. 2250, 2252
Bohr, N. 79, 96, 101, 359, 2331, 2352, 2353
Bohra, R. 952
Boisbaudran, L. de 1378, 2289
Boisbaudran, L. de 78
Boltzmann, L. 107
Bonhoeffer, K. F. 302
Bordwijk, L. P. 160
Born, M. 132
Bosch, C. 751
Bothe, W. 2261
Böttcher, C. J. F. 160
Boudouard, O. L. 1036
Bowman-James, K. 173
Boyle, R. 232
Brönsted, J. N. 261–263
Brand, H. 846
Brandmüller, J. 185
Brandt, G. 1989
Braunschweig, H. 1314
Braunstein, P. 161
Bray, W. C. 408
Breher, F. 1363
Brickwedde, F. G. 298
Bridgeman, P. W. 846
Briegleb, G. 179
Brill, R. 361
Brönsted, J. N. 565
Broglie, L.-V. de 108
Bronger, W. 302
Brook, H. J. 1794
Brothers, P. J. 1405
Brotherton, R. J. 1216, 1314
Brown, H.-C. 1246
Brown, I. 489
Brownridge, S. 489
Bruce, R. B. 1229
Brundle, C. R. 185
Brunner, H. 443
Bruyn, L. de 766, 818
Buckton, B. G. 1363
Bürger, H. 489, 1314
Buff, H. 1082
Bunsen, R. 1657
Bunsen, R. W. 111, 1327, 1762
Bunsen, R. W. 1483, 1496
Bunten, K. A. 936
Burg, A. B. 1338
Burstyn, J. 804
Bushweller, C. H. 1229

C

Cacace, F. 554
Cadet, L. 1060
Cadet, L. C. 1762
Cailletet, L. 554
Callahan, K. P. 1270
Calvin, M. 1450
Candlin, J. P. 1623
Canterford, J. H. 1694, 1714
Carlson, C. F. 697
Carnall, R. v. 1511

Carty, A. J. 894, 1378
Casciarolus, V. 1463
Cassius, A. 1728
Castner, H. J. 479
Cavendish, H. 282, 459, 586
Cavendish, Henry 739
Chadwick, J. 89, 2261
Chans, I. S. 1378
Chaplin, M. F. 591
Chapman, D. D. 1722
Chaptal, J. A. C. 739
Chatelier, H. Le 225, 226
Chatt, J. 2103, 2177
Chen, L. 936
Childe, W. H. J. 554
Chojnowski, J. 1081
Choppin, G. R. 2313
Christen, D. 185
Christie, K. O. 746
Chu, C. W. 1675
Claassen, H. H. 463
Claire-Deville, St. 1327
Claude, G. 555, 556
Claus, C. E. 1970
Clement, N. 653
Cleve, P. T. 459, 2289
Cockroft, J. D. 2264
Codogni, I. M. 1217
Coes, L. 1099
Colling, M. 1314
Colton, R. 1694, 1714, 1915, 2074
Conrad, O. 1294
Coombs, D. L. 1314
Cooper, L. N. 1675
Cooper, N. J. 2147
Corbett, J. D. 1378
Corriu, R.-J.-P. 1081
Corriu, R. J. P. 181
Corriu, R. J. P. 1131
Corson, D. R. 489
Coryell, C. D. 2289
Cotton, A. 936
Cotton, F. A. 161, 197
Coulson, C. A. 380
Couret, C. 1153
Courtois, B. 486
Cowan, B. 185
Cowley, A. H. 1314
Crabtree, R. H. 173, 302
Cranston, J. A. 2312
Crawford, A. 1454
Criegee, R. 2211
Critchfield, Ch. 2274
Crochala, W. 302
Cronsted, A. F. 2023
Crooks, W. 1378
Cross, P. C. 185
Cunningham, B. B. 2316
Curie, I. 2268, 2363
Curie, M. 692, 2232, 2247
Curie, M., P. 2289, 2312
Curie, P. 2232, 2247
Curl, R. F. 995, 1005
Curtius, T. 747, 766, 772
Czochralski, J. 1064

D

da Vinci, L. 554, 1005
Daguerre, L. J. M. 1722
Dahl, L. F. 1622
Dance, I. G. 161
Daniell, J. F. 258
Dante, A. 1535
Darby, A. 1936
Darensbourg, M. Y. 302
Davy, H. 261, 478, 1441, 1454, 1483, 1496, 1527, 1722
Davy, H. Sir 1216, 1355
Deacon, H. 481
Debierne, A. 1784
Debye, P. 160, 218
Decius, I. C. 185
Dehnen, S. 1694
Dehnicke, K. 185
Dennison, D. M. 300
Derome, A. E. 185
Desclaux, J.-P. 372
Descroizilles, F. 232
Desormes, C. B. 653
Deutsch, M. 2364
Devaprabhakara, D. 1246
Dewar, M. J. S. 2177
Diesbach, H. de 1550
Dilthey, W. 1229
Dilworth, J. R. 804
Dirac, P. A. 359
Dirac, P. A. M. 90, 102
Disirajuj, G. R. 173
Döbereiner, J. W. 78
Döbereiner, J. W. 291
Doedens, R. J. 1694
Dohmeier, C. 1343, 1363, 1405
Dolomien, D. de 1441
Dominik, H. 2349
Dorain, P. B. 197
Dorn, F. E. 459
Downs, A. J. 1363, 1378, 1388, 1405
Driess, M. 161, 1153, 1217, 1229, 1270, 1314, 1363, 1405
Drummond, Th. 1462
Dulong, P. L. 797
Dunnemann, L. 940
Dyar, H. G. 1521
Dye, J. L. 1505

E

Edwards, P. P. 302
Eichhöfer, A. 1694
Eigen, M. 413
Einstein, A. 107, 109, 2313
Eisch, J. J. 1314
Eisenstein, O. 173, 302
Eldik, R. van 586
Elguero, J. 173, 302, 586
Elhuyar, F. d' 1867
Elhuyar, J. J. d' 1867
Elie, E. L. 443
Ellis, J. 1622
Elschenbroich, Ch. 1314, 1363, 1405
Emeléus, H. J. 475
Endo, Y. 1217
Enemark, J. H. 2095
Engman, L. 727
Eötvös, L. v. 2362
Epstein, L. M. 173
Ernst, R. R. 185
Ernst, S. 179, 187
Eschenmoser, E. 1052
Escudieé, J. 1153
Euler, L. 171
Evans, W. J. 2308

F

Fackler, J. P. jr. 197
Fässler, T. F. 1378
Fajans, K. 2234, 2312
Faraday, M. 107, 182, 554
Farman, J. C. 561
Farmer, J. B. 1287
Fässler, T. F. 161
Fehling, H. v. 1702
Fehlner, T. P. 1270
Felderhoff, M. 302
Feltham, R. D. 2095
Fenske, D. 1363, 1405, 1694
Fermi, E. 193, 2239, 2265, 2272, 2281, 2312, 2313
Fernandes, L. 2289
Fernandez, A. L. 936
Feynman, R. 1679
Finakl, E. W. 1669
Fischer, E. O. 1060, 1970, 2165, 2168, 2190, 2206
Fischer, F. 2109
Fischer, R. A. 1363, 1405
Flerov, G. N. 2232, 2313, 2351, 2352
Flood, H. 565
Fostiropolous, F. 1005
Fox, W. H. 1722
Franck, E. U. 586
Frankland, E. 1190, 1762, 1780
Frankland, E. Sir 1314
Frasch, H. 604
Fricke, R. 1679
Friebolin, H. 185
Friedrich, K. A. 294
Fu, G. C. 1314
Fukui, K. 440
Fuller, R. B. 1005
Furchgott, R. F. 804
Furst, A. 779

G

Gabel, D. 1217
Gadolin, J. 1430, 1784, 2288, 2312
Gahn, J. G. 1899
Galla, H.-J. 804
Galvani, L. 258, 1535
Gassicourt, L. C. C. de 978
Gaule, G. 1216
Gay-Lussac, J. L. 232, 486
Gay-Lussac, L.-J. 1216
Geiger, H. 2250
Gell-Mann, M. 90
Genth, F. A. 1550

Gernsheim, H. 1722
Gerold, A. 1707
Gerson, G. 185
Ghiorso, A. 2312, 2313, 2351, 2352
Gibbs, J. W. 610
Gibbs, O. W. 1550
Gilbert, L. W. 1496
Gillard, R. D. 1623
Gillespie, R. J. 952
Gillespie, R. J. 343, 489, 620
Gilman, H. 1489
Glaser, J. 1397
Glauber, J. R. 1722
Glaum, R. 1657
Gleiter, H. 1679
Glendenin, L. E. 2289
Göhring, O. 2312
Goeppert-Mayer, M. 95, 2251
Goethe, J. W. v. 1535
Goldschmidt, H. 1334
Goldschmidt, V. M. 140
Gonzales-Moraga, G. 161
Goudsmit, S. A. 102
Graham, Th. 181
Gray, H. 2243
Green, J. 2364
Green, J. C. 302
Green, M. L. H. 302
Greenberg, A. 1229
Greenwood, N. N. 1216, 1222, 1229, 1270
Greiner, W. 2253
Grier, T. E. 935
Grignard, V. 1363, 1450
Grimes, R. N. 1270, 1296
Grimm, H. G. 361
Grinter, R. 1229
Grochala, W. 1714
Grove, W. 294
Gruehn, R. 1657
Guerin, C. 1081
Guldberg, C. M. 214
Günther, H. 185
Günzler, H. 185
Gurney, R. W. 1723
Gusel'nikov, L. E. 1153, 1155
Gysling, H. J. 1216

H

Haas, A. 778
Haber, F. 751
Haber, H. 1679
Hafner, W. 2206
Hahn, O. 2272, 2278, 2312, 2314, 2352
Haiduc, I. 894, 1287, 1294, 1296
Hajimiragha, H. 940
Haldane, J.-B.-S. 1059
Halpern, J. 1622
Hamann, C. H. 294
Hamilton, J. F. 1722, 1723
Hammett, L. P. 273
Hammond, G. S. 209, 422
Hampson, W. 459, 555
Hardie, M. J. 1270
Harkins, W. D. 89, 2262
Harris, J. A. 2289
Harteck, P. 298, 302, 2263
Hartke, B. 161
Hartman, J. S. 1279
Hartmann, H. 1592
Harvey, B. H. 2313
Hatfield, W. E. 197
Hathaway, B. J. 1694
Haufe, S. 294
Hawthorne, M. F. 1217, 1229, 1270
Haxel, O. 2251
Haymore, B. L. 804
Heath, G. A. 2103
Heath, J. R. 1005
Hedberg, K. 1229
Hein, F. 1060, 2206
Hein, M. 1287
Heinze, D. 894
Heisenberg, W. 89, 300, 359, 362
Heitler, W. 371, 1588
Helgesson, G. 1694, 1714
Heller, G. 1287
Hellwachs, W. 1363
Hemmens, B. 804
Hemming, J. 1521
Henner, M. 1081
Herberich, G. E. 1314
Hermann, C. 202
Herrmann, C. 361
Herschel, Sir J. 1722
Herschel, W. 2312
Hertz, H. R. 1535
Hervesy, G. v. 2265
Herzberg, G. 185, 554
Hess, V. F. 2256
Hiberty, P. C. 1588
Hieber, W. 2067, 2108, 2147
Hillebrand, W. F. 459
Hinze, J. 157
Hisinger, W. 2288
Hittorf, J. W. 846
Hjelm, P. J. 1867
Hoard, J. L. 343
Hoberg, H. 2211
Hodgson, D. J. 2150
Hoff, J. H. van't 2, 224, 325
Hoff, J. N. van 995, 1024
Hoffmann, M. 1270, 1314
Hoffmann, P. 1588
Hoffmann, R. 440, 1155, 1622, 1714, 2095, 2112
Hoffmann, R. W. 935
Hoffmann, S. D. 161
Hofmann, S. 2350, 2354
Hofmann, T. 181
Hollas, J. M. 197
Hong, B. 936
Hooton, S. 779
Hope, T. C. 1454
Hopf, H. 1246
Hopkins, B. S. 2289
Hoppe, R. 463
Hosmane, N. S. 1270
Housecroft, C. E. 161, 1229, 1270
Huber, C. 1059
Hückel, E. 218
Hückel, E. 380
Hünig, S. 779
Huffman, D. R. 1005
Huggins, M. L. 173
Hughes, M. N. 1706
Hughes, R. L. 1229
Hulubei, H. 1496
Hund, F. 380, 1616
Hunter, C. A. 179

I

Ibers, J. A. 2150
Ignarro, L. J. 804
Ilse, F. E. 1592
Iravani, E. 1363, 1378

J

Jaffé, H. H. 197
Jagidar, B. R. 1363
Jagner, S. 1694, 1714
Jahn, H. A. 1608
James, R. A. 2312
James, R. D. 1229
James, T. H. 1722
Janiak, C. 1405
Jansen, C. 1294
Jansen, M. 1131, 1714
Janssen, P. J. C. 459
Jayasree, E. G. 1216
Jeffrey, G. A. 173
Jemmis, E. G. 1216
Jenkins, H. D. B. 489
Jensen, J. H. D. 95, 2251
Jing, H. 1296
Jira, R. 2062
Johnson, B. F. G. 804
Johnson, H. D. 1229
Joliot, F. 2363
Joliot, J. F. 2352
Joliot, J. F., I. 2268
Joliot-Curie, I. 2352
Joliot-Curie, J. F., I. 2261
Jolles, Z. E. 484
Jones, A. J. 302
Jones, C. 1388
Jones, D. E. H. 1005
Jones, G. A. 2232
Joule, J. P. 555
Joyce, J. 90
Jungner, W. 258, 2025
Jutzi, P. 1153, 1405
Jørgensen, C. K. 1597

K

Kaesz, H. D. 161
Kaim, W. 179, 187
Kamerlingh-Onnes, H. 462, 1675
Karlik, B. 489
Kautzky, H. 554, 1089
Kealy, T. J. 2190
Keat, P. P. 1099
Kekulé, A. von Stradonitz 147
Kekulé, A. von Stradonitz 147
Kekulé, F. 995
Keller, K. 479
Kellermann, K. 777

Kemmitt, R. D. W. 475
Kennedy, J. D. 1270
Kennedy, J. W. 2312
Keppler, J. 1535
Kern, F. 778
Kettle, S. F. A. 2211
Kimmich, R. 185
Kirchhoff, G. R. 111
Kirchhoff, G. R. 1496
Kitajama, N. 1706
Kitajiama, N. 1694
Klages, F. 2147
Klaproth, M. H. 1355, 2288, 2312
Klaproth, M. H. 1483
Klemm, W. 1070, 1658
Klemp, Ch. 1343
Klessinger, M. 160
Kliegel, W. 1216
Klinkhammer, K. W. 1412
Kloos, L. 489
Kniep, R. 1350
Knietsch, R. 653
Knoth, W. H. 1229
Köhler, H. 778
Kölle, P. 1296
Koetzle, T. F. 173, 302
Kohlmann, S. 179, 187
Kolb, J. R. 1229
Kolditz, L. 952
Kompa, K. L. 196
Korkin, A. A. 1229
Kornath, A. 859
Kossel, W. 121
Krätschmer, W. 1005
Krafft, F. 846
Krause, N. 1707
Krebs, B. 1294
Kreisel, G. 1052, 1059
Kroll, W. 1793
Krossing, I. 489
Kroto, H. W. 185
Kroto, H. W. 994, 995, 1005
Krug, D. 1686
Kubar, G. J. 1872
Kubas, G. G. 2067
Kubas, G. J. 1970
Kurbatov, J. D. 2289
Kurchatov, I. W. 2351
Kuto, R. 1679

L

Lagow, R. J. 475
Lagowski, J. J. 1296
Lamb, L. D. 1005
Lamy, C.-A. 1378
Landé, A. 132, 140
Landolt, H. H. 526, 2362
Langer, C. 2108
Langmuir, I. 121, 145, 296, 462, 778
Lappert, M. F. 1060
Larsh, A. E. 2313
Latimer, R. M. 2313
Latimer, W. M. 173
Laue, M. von 138
Lavoisier, A. 554
Lavoisier, A. L. 261, 739
Lavoisier, A. L. 995
Lawless, E. W. 1229
Lawrence, E. 2254
Lawrence, E. O. 2313
Lebedev, K. B. 1915
LeBel, J. A. 1024
Leber, A. B. P. 185
Leclanché, G. 258, 1752
Leclercq, D. 181
Lee, A. G. 1378
Lee, J. 2364
Legzdins, P. 804
Lehmann, O. 1649
Leigh, G. J. 2103
Lennard-Jones, J. E. 380
Lesch, H. 586
Levine, I. N. 1649
Lewis, G. N. 107, 121, 206, 217, 266, 298, 595, 1588
Li, F. 1229
Libavius, A. 1175, 1550
Libby, W. F. 2270
Licht, S. 586
Liebau, F. 1105, 1115, 1118
Liebertz, J. 1350
Liebhafsky, A. H. 408
Liebig, J. 2108
Liebig, J. v. 743, 931
Liebig, J. von 261
Liebig, J.-v. 1056
Liebig, J. v. 357
Liebman, J. F. 1229
Linde, C. v. 459
Linde, C. v. 554, 555
Linnett, J. W. 343
Linti, G. 1363, 1405
Lipscomb, W. N. 1229, 1236
Livingstone, M. S. 2254
Lockyer, J. N. 459
Löwig, C. J. 1190
London, F. 371, 1588
Long, H. 1229
Longuet-Higgins, H. C. 1229
Loos, D. 1343, 1363, 1405
Lowe, D. J. 185
Lowry, T. M. 121, 261–263, 565
Ludwig, R. 586
Lundström, T. L. 1222
Lux, H. 565

M

Maasböl, A. 2165
Macdonald, R. T. 298
MacDonald, R. T. 595
Mackay, K. M. 302
Madelung, H. W. 778
Maderna, A. 1217
Märkel, G. 935
Magnus, A. 940
Magnus, G. 2049
Magnus, P. D. 727
Maimann, T. 196
Mali, G. L. 372
Malm, G. 463
Mann, T. 586
Marcus, R. A. 1640
Marcus, Y. 588
Marggraf, A. S. 1749
Margrave, J. L. 475
Marguire, J. A. 1270
Marignac, J. C. G. de 2288, 2289
Marignac, M. C. 1832
Maringgele, W. 1296
Marinsky, J. A. 588, 2289
Marks, T. J. 1229
Martin, E. 1941
Martin, P. 1941
Maruhn, J. A. 2253
Marum, M. van 561
Masamune, S. 1153
Maslen, H. S. 1694
Massey, A. G. 1279
Matkovich, V. I. 1222
Matthiessen, A. 1483
Mauguin, Ch. 202
Maxwell, C. 1722
Mayer, B. 804
McCleverty, J. A. 804, 1623
McCloskey, A. L. 1216
McKee, M. L. 1229
McKenzie, K. R. 489
McLafferty, F. M. 995
McMillan, E. M. 2312, 2313
McMillan, J. A. 1714
Mebel, A. M. 1229
Mecke, R. 300, 554
Mees, C. E. K. 1722
Mehrotora, R. C. 1350
Meißner, W. 1676
Meitner, L. 2312, 2353
Meller, A. 1296
Mellon, E. K. jr. 1296
Mendelejev, D. I. 1378
Mendelejew, D. I. 78, 97, 1784
Mendelejew, S. G. 2313
Mennekes, T. 1229
Messerschmidt, A. 1706
Meut-Ner, M. 173
Meyer, G. 1343
Meyer, H.-J. 1296
Meyer, L. 78
Michaelis, A. 935
Miller, Ch. E. 779
Miller, H. 2190
Miller, J. M. 1279
Miller, S. A. 1060
Mingos, D. M. P. 161, 1229, 1235, 2095, 2111, 2115
Mitchell, P. 1723
Mittasch, A. 224, 753
Mityurev, T. T. 1378
Mohs, F. 1108, 1120
Moiseev, I. I. 2062
Moissan, H. 475, 1082, 1216
Mond, L. 1060, 2108
Mont, W.-W. du 727
Moody, G. J. 160
Morgan, L. O. 2312
Moro-oka, Y. 1694
Morris, J. H. 1216
Morrison, J. A. 1279
Mosander, C. C. 2288
Mosander, C. G. 1784
Moscovits, M. 161
Mosel, U. 2253
Moser, H. 185
Mott, N. F. 1723

Mottelson, B. R. 2252
Müller, A. 1884
Müller, E. 1141
Müller, F. J. von Reichenstein 692
Müller, H. R. 779
Müller, J. 586, 1052, 1378
Müller, K. A. 1675
Müller, M. 1296
Müller, S.-A. 1059
Müller-Buschbaum, H. 1694
Münzenberg, G. 2350, 2353, 2354
Muetterties, E. L. 302
Muetterties, L. E. 1216
Mugerwa, M. N. 294
Müller, U. 185
Mulliken, R. S. 157, 380, 1616
Murad, F. 804
Murphy, E. F. 1363
Murphy, G. M. 298
Mutterties, E. L. 1229

N

Najafian, K. 1229
Nassau, K. 187
Natta, G. 1363
Naumann, D. 475, 1343
Negishi, E. 1246
Neu, A. 1229
Neumarkt, H. R. 475
Neumüller, B. 1363, 1378, 1405
Newlands, J. A. R. 78
Newton, I. 1535
Nickel, U. 1722
Nicol, W. 1468
Niedenzu, K. 1296
Niépce, J. N. 1722
Nilson, L. F. 78, 1378, 1784
Nobel, A. 2313
Noddack, W. 1915
Nöth, H. 1216, 1217, 1229, 1270, 1296, 1314, 1338, 1363, 1405
Nogueira, C. W. 727
Nölscher, C. 294
Normant J. F. 1707
Nöth, H. 161
Nuttall, J. M. 2250
Nyholm, R. S. 343

O

O'Brien, S. C. 1005
Ochsenfeld, R. 1676
Odling, W. 1363
Oersted, H. C. 1327
Oganessian, Y. T. 2350, 2353
Ohm, G. S. 1766
Olah, G. A. 1270, 1279
Oliphant, M. L. E. 2263
Oliphant, M. L. F. 298
Ollis, W. D. 727
Onak, T. 1270
Oparin, A. I. 1059
Orchin, M. 197
Ormerod, R. M. 294
Oro, L. A. 161
Osawa, E. K. 1005
Ostwald, W. 223, 261
Owston, P. G. 2150

P

Paetzold, P. 1229, 1270, 1296
Paneth, F. A. 2237, 2264
Paracelsus, T. 1765
Paracelsus, Th. B. 940
Paridson, M. G. 1229
Parish, R. W. 1222
Parker, W. E. 197
Parkes, A. 1710
Pascal, P. 1661
Paschek, D. 586
Passmore, J. 489
Patai, S. 727
Patel, C. K. N. 195
Pattinson, H. L. 1710
Pauli, W. 368, 379, 2239
Pauling, L. 121, 145, 157, 159, 173, 371, 395, 1588, 1591, 1592, 2111
Pauson, P. 1060
Pauson, P. L. 2190
Pawelke, G. 1314
Peacock, R. D. 1915
Pearson, R. G. 275, 302, 440, 1623, 1629
Pedersen, C. J. 1524
Peisl, H. 302
Peligot, B. 2312
Peligot, E.-M. 1550
Perey, M. 1496
Perrier, C. 1915
Peters, C. 361
Peters, G. 1229
Petrzhak, A. 2232
Petzold, P. 1270
Peyrone, M. 1550
Pfann, W. G. 1064
Pfeiffer, S. 804
Pfitzner, A. 859
Phillips, P. 653
Picet, R. 554
Pimentel, G. C. 196
Pizeg, J. S. 1338
Planck, M. 107
Planté, G. 258, 1188
Platon, 591
Plattner, C. F. 1498
Playfair, K. L. 2150
Poë, A. J. 936
Pontin, M. M. 1454
Pool, M. L. 2289
Posner, G. H. 1707
Powell, C. F. 2257
Powell, H. E. 343
Power, P. P. 1310, 1405, 1707
Power, P. P. 1153
Pratt, L. R. 586
Preetz, W. 1229
Prewitt, C. T. 140
Priestley, J. 554, 2150
Priestley, Joseph 739
Pritchard, H. O. 157
Prout, C. K. 179
Pulham, C. R. 1388
Purath, A. 1363, 1405
Pyykkö, P. 372

Q

Quak, T. P. 1314
Que, L. jr. 1694
Quill, L. L. 2289
Quincke, F. 2108
Quinkert, G. 443

R

Rabitz, K. 1478
Raithby, P. R. 161
Raman, C. V. 571
Ramsay, W. 78, 459
Ramsey, B. G. 185
Ranaivonjatovo, X. 1153
Randall, M. 206
Rappoport, Z. 727
Raston, C. L. 1270
Rath, v. 1099
Rayleigh, J. W. 78
Rayleigh, Lord, J. W. S. 459
Rbonson, G. H. 1405
Readman, J. B. 846
Reed, C. A. 1270
Reed, D. 1216
Reich, F. 1378
Reichardt, Ch. 443
Reiche, A. 294
Reilein, H. 2175
Reingold, A. L. 173, 302
Reinitzer, F. 1649
Reiset, J. 1550
Reppe, W. 2109
Richter, Th. 1378
Richter-Addo, G. B. 804
Rio, A. M. 1819
Ritter, J. W. 258
Robinson, G. H. 1363, 1405
Rochow, E. G. 157, 1141
Rocka, J. B. T. 727
Rodebush, W. H. 173
Roebuch, J. 653
Roelen, O. 2005, 2109
Römer, G. 931
Röntgen, W. C. 2354
Röntgen, W. C. 1535
Roesky, H. W. 952, 1229, 1363, 1405
Rolla, L. 2289
Rong, F.-J. 1217
Röntgen, W. C. 116
Roobottom, H. K. 489
Roscoe, H. 1819
Rose, H. 2028
Rose, H. J. 2232
Rouelle, G.-F. 763
Rowe, J. M. 2150
Rozas, I. 173, 302
Ruch, E. 443
Ruck, M. 846, 952
Rudolph, R. W. 1229, 1233
Ruff, O. 475
Rundquist, S. 1222
Russell, A. S. 103, 2234

Rutherford, Daniel 739
Rutherford, E. 88–90, 298, 459
Rutherford, E. Lord 2232, 2249, 2260, 2261, 2263
Rutherford, R. 2225

S

Sabatier, P. 2109
Salter, I. D. 1694, 1714
Sande, C. C. Van de 1722
Sanderson, R. T. 1338
Sarinell, R. F. 294
Saunders, F. A. 103
Sawyer, J. F. 952
Schüth, F. 302
Schäfer, H. 1070, 1657
Schafarite, A. 1363
Schawlow, A. L. 185
Scheele, C. 554
Scheele, C. W. 478, 1899
Scheele, Carl 739
Scheele, K. W. 1867
Scheffler, K. 185
Schellenberg, M. 1722
Schenk, R. 931
Schlapbach, L. 302
Schlenk, W. 1363, 1489
Schlesinger, H. I. 1338
Schleyer, P. v. R. 1229
Schlunke, H. P. 1722
Schmid, G. 161, 1222, 1669
Schmidbaur, H. 936, 1405
Schmidt, G. C. 2232
Schmitton, E. R. 1722
Schnöckel, H. 161
Schnepf, A. 1363, 1405
Schnöckel, H. 1343, 1363, 1405
Schönbein, Ch. F. 561
Schönberg, A. 1535
Schoenflies, ?. 200
Schomaker, V. 1229
Schreiner, S. 173
Schrieffer, J. R. 1675
Schrock, R. R. 2165
Schrödinger, E. 359
Schrötter, A. 846
Schubert, F. 1535
Schützenberger, M.-P. 1060
Schützenberger, M. P. 2108
Schulz, S. 1363
Schulze, J. H. 1722
Schwarzenbach, G. 1568, 1569
Scoles, L. 894
Sconce, J. S. 478
Seaborg, G. T. 79, 2312–2314, 2320, 2331, 2353
Seddon, K. R. 173
Sedlmeier, J. 2062
Seel, F. 2150
Segré E. 1915
Segrè, E. 489
Seignette, J. 1702
Sekiguchi, A. 1060
Selfström, N. G. 1819
Selig, H. 463
Senoff, C. V. 2103
Seshadri, R. 1669
Setterberg, C. 1496
Shaik, S. 1588
Shannon, R. D. 140
Sharp, D. W. A. 475
Sharp, W. A. 1279
Shaw, D. J. 181
Sheka, A. 1378
Sheldon, J. C. 1296
Sheldrick, W. S. 1177
Shelly, K. 1229
Shore, S. G. 1229
Shriver, D. F. 161
Shubina, E. S. 173
Sidgwick, N. 1523
Sidgwick, N. V. 121, 343, 1588
Sidot, T. 1760
Siebert, H. 185
Siebert, W. 1270, 1294, 1314
Siegbahn, P. E. M. 173
Siegbahn, P. M. 302
Siegel, R. W. 1679
Siemens, F. 1941
Siemens, W. 1941
Sievert, R. M. 2243
Sigel, H. 1706
Sikkeland, T. 2313
Silliman 1362
Silverton, J. V. 343
Šima, J. 1722
Simon, A. 1512
Simon, J. 294
Singh, A. 1350
Skinner, H. A. 157
Slater, J. C. 371, 1588
Smalley, R. E. 1005
Smally, R. M. 1005
Smekal, A. 571
Smidt, J. 2049, 2062
Smiles, S. 1082
Smith, B. J. 1296
Smith, D. F. 463
Smith, D. W. 1694
Smith, I. C. 1229
Smith, R. W. 1350
Soddy, F. 459, 2232, 2234, 2249, 2312
Soloway, A. H. 1217
Solvay, E. 1459, 1521
Sommer, L.-H. 1081
Sommerfeld, A. 359
Soret, J. L. 561, 2289
Sowerby, D. B. 894, 1287, 1294, 1296
Spedding, F. H. 2294
Stanczyk, W. 1081
Stark, H. 443
Stecher, O. 1338
Stegmann, H. B. 185
Steinberg, H. 1216
Steinberg, N. 1314
Steiner, T. 173
Steinhardt, P. J. 1649
Stevenborg, B. T. 894
Stishov, S. M. 1099
Stock, A. 1229, 1250
Stokes, G. G. 112
Stone, F. G. A. 1622
Strassmann, F. 2272, 2314
Street, K. 2312
Streitwieser, A. 2344
Strutt, J. W. 744
Suess, H. E. 2251
Sullivan, J. H. 417
Suzuki, A. 1246
Svensson, P. H. 489
Sýkora, J. 1722
Symons, M. C. R. 586
Symons, M. C. R. 1505

T

Tacke, I. 1915
Talbot, W. H. F. 1722
Tassaert, A. 1550
Taube, H. 1629, 1638
Taylor, K. A. 1623
Tebboth, J. A. 2190
Telle, R. 1222
Teller, E. 1608
Tennant, S. 1970
Thales, 586
Thenard, L. J. 596, 1216
Thibaud, J. 2363
Thiele, J. 2190
Thier, W. 779
Thomas, H. W. 981
Thomas, J. D. R. 160
Thomas, S. G. 1940
Thompson, D. T. 1623
Thompson, N. R. 1709
Thompson, R. 1216
Thompson, S. G. 2312, 2313
Thomson, W. 555
Thornton, P. 1222
Timmermans, J. 1649
Timms, P. L. 1279
Tjarks, W. 1217
Tobe, M. L. 1623
Tolman, W. B. 1694
Townes, Ch. H. 185
Travers, M. W. 78
Tremel, W. 1669
Tropsch, H. 2109
Tschernjaew, I. 1626
Tschirnhaus, E. W. v. 1134
Tsumuraya, T. T. 1153
Tuck, D. G. 1378
Tyndall, J. 182

U

Ugalde, J. M. 586
Uhl, W. 1363, 1405, 1412
Uhlenbeck, G. E. 102
Urbain, G. 2288
Urey, H. 1059
Urey, H. C. 298, 595

V

Valentin, K. 161
Valentinus, B. 653, 940
Vannerberg, N.-G. 1512
Vaska, L. 554, 2093
Vauquelin, L. N. 1550
Verganini, P. J. 1970
Verneuil, A. 1357
Vielstich, W. 294

Villard, P. 2232
Vleck, J. H. v. 1592, 1617
Vogel, H. W. 1722
Vol 19nov, I. I. 1512
Volker, O. 1229

W

Waage, P. 214
Wachhold, M. 1177
Wadawalkar, M. G. 1405
Wade, K. 1229, 1233, 1270, 1378, 2115
Wadepohl, H. 1270
Wächtershäuser, G. 1052, 1059
Wagner, R. 1535
Wahl, A. 2312
Walden, P. 438
Wales, D. I. 161
Walker, E. R. H. 1229, 1338
Wallbridge, M. G. 1229
Walton, E. T. S. 2255, 2264
Walton, J. R. 2313
Walton, R. I. 586
Wanklyn, J. A. 1450
Wanzlick, H.-W. 2165
Ward, I. M. 1270
Wartenburg, H. v. 475
Washburn, E. W. 298, 595
Waters, T. N. 1694
Wedgewood, T. 1722
Weidlein, J. 185
Weigand, W. 1052, 1059
Weinberg, S. 92
Weingärtner, H. 586
Weiß, J. 1363, 1405
Weizsäcker, C. F. v. 2274
Welsbach, C. A. v. 2288, 2289
Werner, A. 165, 1550, 1551, 1582, 2093
Werner, H. 1060
Wesemann, L. 1270, 1343
West, R. 1060
Weyl, T. 1527
Whittingham, M. S. 294
Wiberg, E. 302, 1229, 1296, 1338, 1388, 1507, 1535, 2225
Wiberg, N. 1052, 1060, 1153, 1363, 1405
Wideroe, R. 2255
Wiedemann, H.-G. 475
Wilkins, R. G. 1623
Wilkinson, G. 995, 1623, 1970, 2190, 2308, 2344
Williams, R. E. 1229, 1233, 1270
Williams, R. J. P. 804
Wilson, E. B. jr. 185
Wilson, J. G. 1217
Winkler, C. 78, 653, 1158, 1190, 1378, 1498
Wirth, T. 727
Wittig, G. 935
Wöhler, F. 357, 763, 931, 1056, 1082, 1327, 1355, 1466, 1784
Wokaun, A. 185
Wollaston, W. H. 2038
Wood, R. W. 296
Woods, W. G. 1314
Woodward, R. B. 440
Woodward, R. B. 1155
Wrackmeyer, B. 1216, 1270, 1314
Wright, J. D. 179
Wu, M. K. 1675

Y

Yntema, L. F. 2289
Yoshida, Z. 1005
Yukawa, H. 2257

Z

Zaidlewicz, M. 1246
Zawodzinski, T. 294
Zeise, W. C. 1060, 1550, 1762, 1777, 2175
Zeni, G. 727
Zhao, Z. X. 1675
Ziegler, K. 1363, 1367, 1489
Zweig, G. 90

Sachregister

LaF_3-Struktur 1789
$PuBr_3$-Struktur 1789
VF_3-Struktur 1789
YF_3-Struktur 1789

A

α-Additionen 423
α-Addition 424
α-Eliminierungen 423
α-Kerne 2275
α-Strahlen 2239
A1-Typ
Metallstrukturen 128
a_{1g}-Zustand 1600
A2-Typ
Metallstrukturen 128
A3-Typ
Metallstrukturen 128
Abendhimmel
Farbe 563
Abfangen der Zwischenstufe 416
Abschrecken
v. Eisen 1939
Absorptionsbanden
Zuordnung 1610
Abstoßungsparameter
interelektronische 1615
Abstumpfen von Säuren und Basen 226
ac (Abk.) 228
Ac (Abk.) 228
Acetat 228
Acetylen
a. Komplexligand 2187
anorganisches 1305
Bindungsverhältnisse 403
Trimerisierung 2037
Acetylen(e) 1024
Acetylen-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2188
Acetylenruß 1001
Acetylrest 228
Acheson-Verfahren 999
Achiralitätszentren 448
Acidität 261, 268
allg. Trends 268
Konzentrationsabhängigkeit 270
Messung konz. 273
Actinide (veralt.) 2312
Actinium
Darstellung 1786
Geschichtliches 1785
in Verbindungen 1787
Isotope 1785
Name 1785
Verbindungen 1789
Vorkommen 1785
Actinium-Zerfallsreihe 2332
Actinoid-Hydrate 2341
Actinoid-Ionen
komplexierende Elution 2293
magnetische Momente 2296
Actinoid-Komplexe 2343
Actinoid-Kontraktion 2296
Actinoid-Salze 2342
Actinoidchalkogenide 2342
Actinoide 2312
Analogie zu Lanthanoiden 2231
anorganische Verbindungen 2336
aperiodische Eigenschaften 2230
Aufbau der Elektronenhülle (Tab.) 2228
chemische Eigenschaften 2322
Dichten 2296
doppelte Periodizität 2229
dreiwertige 2325
Einordnung i. d. PSE 2228
Elektronenkonfigurationen 2227
Unregelmäßigkeiten 2227
f. chem. Studien benutzte 2333
fünfwertige 2328
Hydrogenolyse 313
in der Umwelt 2334
Namen 2312
natürlich vorkommende 2312
Nuklide phys. Kenndaten (Tab.) 2318
organische Verbindungen 2344
Oxidationsstufen 2323
Oxometallate 2341
periodische Eigenschaften 2230
radiochemische Eigenschaften 2332
Sauerstoffverbindungen 2339
sechswertige 2329
siebenwertige 2330
Trends einiger Eigenschaften 2229
Unterschiede zu Lanthanoiden 2230
Verwendung
konventionelle 2332
Verwendung in radiochemischer Sicht 2335
vierwertige 2326, 2328
Vorkommen 2313
zweiwertige 2323
Actinoide Stereochemie (Tab.) 2323
Actinoidhalogenide
Darstellung 2336
Eigenschaften 2338
phys. Kenndaten (Tab.) 2337
Strukturen 2337
Actinoidhydroxide 2341
Actinoidorganyle
Geschichtliches 2344
Actinoidoxide
Eigenschaften 2341
phys. Kenndaten (Tab.) 2341
Actinoidoxidhalogenide 2339
Actinoyl-Ionen 2329
Adamantan 880, 1025
Adamanzanium 1525
Adams Katalysator 2052
Addition
anti-Markownikov- 1247
Markownikov- 1247
Addition(en)
oxidative 1642
oxidative Additionen 1638
Additionen
oxidative 423
1,1-Additionen 423
1,2-Additionen 424
1,3-Additionen 424
Adhäsion 173
Adsorbat 1001
Adsorbens 1001
Adsorption 1001
Adsorptionsisotherme Langmuir'sche 1001
Adsorptiv 1001
Äquivalent
elektrochemisches 241
Äquivalentdosis 2243
Äquivalentgewicht
elektrochemisches (veralt.) 240
Äquivalentmasse
relative 240
Äquivalenzgesetz
photochemisches 109
Äquivalenzpunkt 230, 670
Aerosol-Verfahren 1682
ätzen 497
Ätzkalk 1461
Agfacolor 1725
4. Aggregatzustand 297
agostische CH-Wechselwirkungen 2169
$A^{III}B^{V}$-Verbindungen 1403

Akkumulator
Cadmium-Nickel- 2025
Edison- 2025
Eisen-Nickel- 2025
Jungner- 2026
Akkumulator(en)
Magnesium- 1443
Akkumulatoren
Metallhydrid-Nickel- 323
Akkumulatorensäure 661, 1189
Aktivierungsenergie und Halbwertszeiten 410
Aktivierungswärme
freie 211
gebundene 211
Aktivität 217
Aktivitätskoeffizient 217
Berechnung 218
Aktivität
nicht lineare optische 2199
Aktivkohlenstoffe 1001
Aktivmasse
Pb-Akku 1189
Aktivmasse von Batterien 259
Aktivtonerden 1355
Alan(e) 1338, 1364
Alan-Addukte 1364
Alan-Komplexe 2173
Alandiyl(e) 1338, 1364, 1370
Alanyl-Anionen 1364, 1371, 1374
Alanyl-Kationen 1364, 1371
Alanyl-Radikale 1364, 1371, 1374
Alanyle 1364
Alazin
isolierbares 1341
$AlCl_3$-Struktur 1857
Alkalibromide
Darstellung 523
Alkalid(e) 1505
expandierte 1506
Alkaliiodide
Darstellung 523
Alkalimetall-Anionen 1505
Alkalimetall-Goldverbindungen 1739
Alkalimetall-Kationen 1504
Chelat-Komplexe 1523
Radien 1505
übergroße 1524
Alkalimetall-Komplexe 1523
m. Polypeptiden 1526
Alkalimetall-Quecksilberverbindungen 1778
Alkalimetall-Salze 1523
Hydrate 1523
Strukturen 1523
Löslichkeiten (Tab.) 1467
von Oxosäuren 1517
Alkalimetallaluminide 1383
Alkalimetallamalgame 1767, 1778
Alkalimetallamiden 1531
Alkalimetallatom
expandiertes 1506
Alkalimetallboride 1222
Alkalimetallcarbonyle 1051
Alkalimetallchalkogenide
Strukturen 1512
Alkalimetalle 330, 1483
Chalkogenverbindungen 1512
diatomare 1500
Flammenfärbungen 1501
Geschichtliches 1483
Häufigkeiten 1483
Halogenverbindungen 1508
Komplexe mit Makrocyclen 1524
Verwendung 1525
Komplexstrukturen 1524
Koordinationszahlen 1504
Lösungen i. Aminen 1505
Lösungen i. fl. Ammoniak 1527
chemische Eigenschaften 1528
Geschichtliches 1527
physikalische Eigenschaften 1527
organische Verbindungen 1528
Oxidationsstufen 1504
Perchalkogenide 1512
phys. Kenndaten (Tab.) 1500
physikalische Eigenschaften 1500
Physiologisches 1483
Suboxide 1512
Vergleich m. Erdalkalimetallen 1500
Wasserstoffverbindungen 1507
Alkalimetallgallide 1383
Alkalimetallhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1508
Alkalimetallhexametaphosphate(III) 927
Alkalimetallhydride
Eigenschaften 1507
Alkalimetallhydroxide
Handelsformen 1514
phys. Kenndaten (Tab.) 1513
Verwendung 1513
Alkalimetallhyperoxide 1514
Darstellung 1514
Eigenschaften 1514
Alkalimetallimide 1531
Alkalimetallindide 1383
Alkalimetallmercuride 1778
Alkalimetallnitride
Strukturen 1517
Alkalimetallorganyle 1528
Derivate 1531
Eigenschaften 1528
Strukturen 1529
Alkalimetalloxide 1514
phys. Kenndaten (Tab.) 1515
Verwendung 1515
Alkalimetallozonide 1514
Eigenschaften 1514
Alkalimetallperoxide 1514
Darstellung 1514
Alkalimetallsilicide
Typen 1068
Alkalimetallthallide 1383
Alkalimetallthionylimide 641
Alkalimetalltrielide
Übersicht 1383
Alkaliphosphide 861
Alkalisilicate 1126
Alkan-Komplexe
nichtklassische 2169
nichtklassische Bindungsverhältnisse 2170
Zwischenstufen 2170
Alkane
σ-Komplexe 2169
Alkazid-Verfahren 624
Alken-Komplexe 2175, 2176
Bindungsverhältnisse 2177
Darstellung 2178
Eigenschaften 2179
Geschichtliches 2175
homoleptische 2175
Strukturverhältnisse 2176
Alkencarbonylierung 2038
Alkendimerisierung
katalytische 1367
Alkene
borhaltige 1319
Luftoxidation 2062
Alkenhydrierungen
mit Rh(I) als Katalysator 2019
Alkenmetallkomplexe 2175
Geschichtliches 2175
Alkenpolymerisation
Katalysator der 1817
Alkenverdrängung 1365
Alkin-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2188
Darstellung 2189
Eigenschaften 2189
heteroleptische 2187
homoleptische 2187
mit Metallclusterzentrum 2187
Strukturverhältnisse 2188
Alkincarbonylierung 2038
Alkine
borhaltige 1319
Alkinmetathese 2169
Alkohole
aus CO 1038
Alkyl-Verknüpfung
μ_2-Alkyl-Verknüpfung 2161
Alkylammonium 757
Alkyliden-Komplexe 2158, 2165
Bindungsverhältnisse 2165
Darstellung 2166
Eigenschaften 2167
Geschichtliches 2165
heteroleptische 2165
homoleptische 2165
Strukturverhältnisse 2165
Verwendung 2167
Alkyliden-Verknüpfung
μ_2-Alkyliden-Verknüpfung 2161
μ_3-Alkylidin-Verknüpfung 2161
Alkylidenborane 1314
Alkylidenphosphorane 935
Alkylidin-Komplexe 2158, 2168
Darstellung 2168
Eigenschaften 2168
Strukturen 2168
Verwendung 2169
Alkylidin-Metallkomplexe 2168
Alkylidinborane 1314

Allen
anorganisches 1307
π-Komplexe 2175
Allogon-Isomere 1583
Alloktett-Formeln 147
Allotellursäure 723
Allyl
a. Komplexligand 2183
Allyl-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2184
Darstellung 2185
Eigenschaften 2185
Strukturverhältnisse 2183
Allyl-Metallkomplexe
heteroleptische 2183
homoleptische 2183
Allyl-Radikal 2182
alpha-Aminosäuren 1057
alpha-Helix 1058
alpha-Zinnsäure (veralt.) 1182
α-Schwefel 606
α-Selen 694
alpha-Tetraphosphor 850
altern 1103
Altersbestimmung
kohlenstoffhaltiger Proben 2270
wasserhaltiger Proben 2270
Altersbestimmung von Mineralien 2248
Alterung
hydrothermale 2306
Aluman (veralt.) 1335
Aluminane 1338, 1364
Aluminate 1364
wasserfreie 1354, 1357
wasserhaltige 1357
β-Aluminate 1359
Aluminium
amalgamiertes 1333
anionisches 1335
ccp- 1332
Chalkogenverbindungen 1362
chemische Eigenschaften 1333
Clusterverbindungen 1373
Darstellung 1329
elektrisch oxidiertes 1333
eloxiertes 1333
Geschichtliches 1327
Halogenverbindungen 1343
hcp- 1333
in Verbindungen 1335
Isotope 1329
kationisches 1335
Koordinationszahlen 1336
Legierungen 1335
Nachweis 1999
organische Verbindungen 1363
Geschichtliches 1363
Überblick 1364
Oxidationsstufen 1335
Passivität 1334
Pentelverbindungen 1362
physikalische Eigenschaften 1332
Physiologisches 1327
Reaktion mit elementarem Sauerstoff 1333
Reaktion mit Metalloxiden 1334
Reaktion mit Säuren, Wasser und Basen 1334
Reinigung 1347
Sauerstoffverbindungen 1350
Übersicht 1350
schmelzflusselektrolytische Darstellung 1331
Schrägbeziehung Beryllium 1433
Struktur 1332
Vergleich m. Bor 1336
Verwendung 1335
Vorkommen 1328
Wasserstoffverbindungen 1338
Aluminium(I)-halogenide
chemische Eigenschaften 1348
Strukturen 1348
Aluminium(I)-organyle 1374
Aluminium(I)-verbindungen 1370
Aluminium(I)-wasserstoff 1338
Aluminium(II)-organyle 1373
Eigenschaften 1373
Aluminium(III)-wasserstoff 1338
Aluminium-alumosilicate 1361
Aluminium-kationen
Strukturen 1354
Aluminium-Kationen
mehrkernige 1354
Aluminium-Salze 1360
Ionenarten i. Lösungen 1352
Aluminiumazid 1363
Aluminiumdihalogenide
dimere 1349
Aluminiumhalogenide 1343
Aluminiumhydride
Geschichtliches 1338
Aluminiumnitrid 1362
Aluminiumorganyle 1363
at-Komplexe 1368
Cluster 1376
Donoraddukte 1368
niederwertige
Darstellung 1375
phys. Kenndaten (Tab.) 1365
Reakt. m. Elektronenakzeptoren 1369
Strukturen 1366
Substitutionsreakt. m. 1368
Verwendung 1370
Aluminiumoxid(e) 1355, 1356
Modifikationen 1355
monomeres 1350
Strukturen 1356
Verwendung 1356
α-Aluminiumoxid 1356
β-Aluminiumoxid 1356
γ-Aluminiumoxid 1355
α-Aluminiumoxid
totgebranntes 1330
Aluminiumoxidfluorid 1350
Aluminiumoxidhydroxid
Modifikationen 1355
Strukturen 1355
Aluminiumsilicate
Nomenklatur 1351
Aluminiumsubhalogenide
gemischtvalente 1349
Aluminiumtrichlorid 1345
Addukte 1346
chemische Eigenschaften 1346
physikalische Eigenschaften 1345
Verwendung 1346
Aluminiumtrihydroxid
amphoterer Charakter 1352
Strukturen 1351
Verwendung 1352
α-Aluminiumtrihydroxid 1351
γ-Aluminiumtrihydroxid 1351
Aluminiumtrihyperoxid 1350
Aluminiumtriorganyle
Darstellung 1364
Aluminiumwasserstoff
chemische Eigenschaften 1339
Darstellung 1338
Donoraddukte 1340
Reaktion mit Akzeptoren 1342
Struktur 1339
Aluminosilicate
Nomenklatur 1351
Aluminothermisches Verfahren 1334
Aluminylen(e) 1338, 1364, 1370
Aluminylenate 1364
Alumocenium 1364
Alumosilicate
Nomenklatur 1351
Alumosilicatgläser 1128
Amalgambildung
Goldgewinnung 1726
Amalgame
Verwendung 1767
Ameisensäure 1043, 1045, 1049
Tautomeriegleichgewicht 1043
Ameisensäure-Dimer 1043
Americium
Erzeugung 2316
Geschichtliches 2312
Name 2312
Amethyst 1329
Amide 756
Amido-Komplexe 757
Amidophosphorsäuren 918
Amidoschwefelsäure 843, 844
Amidoselensäure 723
Amin-Komplexe
m. agostischen MH-Bind. 2173
Aminierung 766
elektrophile 790
Aminoboran(e) 1296, 1300, 1303
acyclische 1303
cyclische 1303
Aminomalonsäuredinitril 1054
Aminonitren 781
Aminophosphane 927
Aminophosphonium-Ion 927
Aminophosphorane 927
Aminosulfonsäure 843
Ammin-Komplexe 757
Amminboran(e) 1242, 1296, 1300, 1302
Ammoniak 756
als Brönsted-Base 756
als Lewis Base 757

als Reaktionsmedium 757
aus dem Gaswasser 751
aus Verbindungen 751
Basewirkung 756
chemische Eigenschaften 755
deuteriertes Darstellung 314
elektrophile Aminierung 794
empfindliches Reagens auf 1774
Geschichtliches 751
Halogenderivate 788
Halogenierung 792
Hydrate 757
Inversion 763
isotopenmarkiertes 751
konzentrierter 754
Lagerung 754
Name 751
Nitroderivate 815
Oxidations- und Säurewirkung 756
physikalische Eigenschaften 755
Physiologisches 751
präbiotische Bildungsmögl. 1961
quantitative Bestimmung 1775
Reduktionswirkung 755
Säurewirkung 756
Stabilität 755
Sulfonsäuren 843
Synthese 753
technische Darstellung 751
Verbrennung 805
Verwendung 759
Ammoniak-Kontaktofen 753
Ammoniak-Maser 194
Ammoniak-Uhr 765
Ammoniaksoda-Verfahren 1520
Ammoniaksynthese 752, 754
Druck- u. Temp.-Abh. d. Ausbeute 754
Katalysatoren 753
Mechanismus 754
Ammoniakverbrennung
katalytische 830
Ammoniakwäscher 753
Ammonium
freies 760
Ammoniumbromid 761
Ammoniumcarbonat 762
Ammoniumchlorid 760
Eigenschaften 761
Ammoniumfluorid 761
Ammoniumhexachloroplumbat(IV) 1175
Ammoniumhydrogencarbonat 762
Ammoniumiodid 761
Ammoniummagnesiumarsenat 967
Ammoniummagnesiumphosphat 912
Ammoniumnitrat 762
Ammoniumnitrit 762
Ammoniumperoxodisulfat 674
Ammoniumphosphate
als Dünger 914
Ammoniumsalze
Sublimation 757
Ammoniumsulfat 761
Ammoniumthiosulfat
Verwendung 670
Amonothermalsynthese 1650
Amorphe 1649
Amphoterie
Säure-Base- 269
Anaerobier 553
Anästhetikum 463
Analogien
isolobale 1623
Analyse
titrimetrische 232
analytischer Faktor 237
Andrussow-Verfahren 1054
Anellierung 877
angeregter Zustand 153
Anhydrit
erbrannter 1472
Hochtemperatur- 1472
löslicher 1472
unlöslicher 1472
Anhydrit-Phase
metastabile 1472
stabile 1472
Anion(en)
Deformierbarkeit 156
geringer Basizität 278
Radien 139
schwach koordinierende 278
Anion-Basen 263
Anionen
extrem schwach 1317
Anionenaustauscher 588
Anionenüberschuss 2089
Anionsäuren 262
Anlassen
v. Stahl 1940
Anlauffärbung 1130
Annihilation 2362
Annihilation der Masse 2363
Annulene
aromatischer Charakter 1008
Anodenschlamm 693
anodische Oxidation 238
Anreibeversilberung 1712
Ansa-Verbindungen (veralt.) 2191
Anthracen 1025
a. Komplexligand 2208
Anthrachinon-Verfahren 596
Anthrazit 995
anti (Präfix) 452
anti (Vorsilbe) 770
anti-CaF_2-Struktur 1512
anti-ZrI_3-Struktur 1517
antibindende MOs 382
anticlinal 452
Antiferroelektrizität 1669
Antiferromagnete
verkantete 1668
Antikuboktaeder 2116
Antimon 940
amorphes schwarzes 945
Chalkogenverbindungen 961
Systematik 961
chemische Eigenschaften 946
Darstellung 942
explosives 945
flüssiges 945
gasförmiges 945
Geschichtliches 940
graues 943
Halogenidokomplexe 955
Halogenidoxide 955
Halogenverbindungen 952
Systematik 952
Hochdruck-Modifikationen 945
in Verbindungen (allgem.) 949
Isotope 942
metallisches 943
Modifikationen 943
Namen 940
organische Verbindungen 977
Systematik 977
Pentahalogenide Struktur 953
physikalische Eigenschaften 943
Physiologisches 940
Strukturen 943
Trihalogenide 954
Trihalogenide Säure-Base-Verhalten 955
Verwendung 946
Vorkommen 941
Wasserstoffverdingungen 949
Physiologisches 949
Antimon(III)-oxid-Hydrate 972
Antimon-Allotrope 947
Antimon-Salze 955
Antimonblüte 941, 970
Antimonborid 1310
Antimonchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 961
Antimonhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 952
Strukturen 952
Antimonige Säure 971
antimonium crudum 942
Antimonnickelglanz 2024
Antimonpentachlorid 958
Antimonpentafluorid
Lewis-Acidität 958
Antimonsäure 972
Antimonsulfid
ausgeseigertes 942
Antimontrioxid
Darstellung 970
Modifikationen 970
Strukturen 971
Antimonyl-Salze (veralt.) 971
Antineutrinos 90
Arten 95
Antineutrinos (veralt.) 2240
Antineutronen 90
antiperiplanar 452
Antipoden
ohne asymm. C-Atom 444
optische 446
Synthese optischer 454
Antiprisma 171
Antiprotonen 90
Antirhombenkuboktaeder 1827
AOs 359
Apatit 913
nasser 909
Apoenzyme 2003

Apollo-Programm 812
aqua regia 833
Aqua-Komplexe
Geschwindigkeitskonst. d. Wasseraustauschs 1630
arachno (Vorsilbe) 1234
arachno-Hexaboran(12) 1259
arachno-hypho-Carbaborane 1275
Arachno-Nonaboran(15) 1260
arachno-Pentaboran(11) 1258
arachno-Tetraboran(10) 1253
arachno-Triboran(9) 1254
Arbeitsplatz-Konzentration
maximal zulässige 86
Archimedische Körper 1827
Aren-Komplexe
charakteristisches Strukturmerkmal 1410
Aren-Metallkomplexe 2206, 2208
Darstellung 2209
Eigenschaften 2210
Argentinien
Name 1709
Argon
technische Gewinnung 460
Vorkommen 459
Argyrie 1709
Argyrose 1709
Armsesselröhren 1011
Aromaten
a. Komplexliganden 2174
borhaltige 1320
Aromaten-Komplexe
Geschichtliches 2190
Aromatizität
Doppel- 1322
dreidimensionale 1006, 1265, 1272
π- 1322
σ- 1322
Arrhenius'sche Gleichung(en) 208
Arsaanthracen 985
Arsabenzole 984
Arsacyanid
Addukt 986
Arsaethine 986
Arsanborane 1310
Arsane
chemische Eigenschaften 951
höhere 950
organische 979
physikalische Eigenschaften 951
Arsen 940
amorphes schwarzes 945
braunes 945
Chalkogenverbindungen 961
Systematik 961
chemische Eigenschaften 946
Darstellung 942
flüssiges 945
gasförmiges 945
gelbes 943
Geschichtliches 940
graues 943
Halogenidokomplexe 955
Halogenidoxide 955
Halogenverbindungen 952
Systematik 952
hochreines 942
in Verbindungen (allgem.) 949
Isotope 941
metallisches 943
Modifikationen 943
Namen 940
organische Verbindungen 977
Systematik 977
orthorhombisches schwarzes 945
Pentahalogenide Struktur 953
physikalische Eigenschaften 943
Physiologisches 940
Strukturen 943
Sulfide 968
Thiosäuren 968
Trihalogenide 954
Trihalogenide Säure-Base-Verhalten 955
Verwendung 946
Vorkommen 941
Wasserstoffverdingungen 949
Physiologisches 949
Arsen(III)-sulfat 965
Arsen-Allotrope 947
Arsenblende
gelbe 969
rote 968
Arsenchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 961
Arsendiiodid 960
Arsenhalogenide
niedrigwertige 960
phys. Kenndaten (Tab.) 952
Strukturen 952
Arsenhalogenidoxide 958
Arsenige Säure 965
Ester 965
Redox-Verhalten 966
Säure-Base-Verhalten 965
Arsenikblüte 963
Arsenikesser 940, 963
Arsenite 965
Verwendung 966
Arsenmonohalogenide 960
Arsennitrid 977
Arsenpentachlorid 958
Arsenpentafluorid 958
Arsenpentaoxid
Darstellung 966
Eigenschaften 966
Arsenphosphid 977
Arsenprobe
Berzelius'sche 965
Bettendorf'sche 966
Gutzeit'sche 951
Arsensäure
Säure-Base-Verhalten 967
Arsensäure
Darstellung 967
Salze 967
Arsensauerstoffsäuren
Tautomeriegleichgewichte 962
Arsenschnupfen 940
Arsenstiban
Darstellung 949
Arsensulfide
Strukturen 968
Arsentrioxid
chemische Eigenschaften 964
Darstellung 963
Modifikationen 963
physikalische Eigenschaften 963
Physiologisches 963
Strukturen 964
Verwendung 965
Arsinborane 1310
Arsonium-Salze 951
Arsoran(e)
Derivate 951
organische 980
Asbestose 1105
Ascorbinsäure-Oxidase 1707
Assoziate
von Molekülen 173
Wasserstoffbrücken- 173
Assoziation(en) 420
Assoziationsgrad
Flüssigkeiten 806
Assoziationsvorgänge 422
assoziativer Auswechselmechanismus 434
assoziativer Mechanismus 434
Astat
Eigenschaften 490
Geschichtliches 489
metallischer Charakter 492
Vorkommen, Gewinnung 490
at-Komplexe 1368
ataktische Polymere 455
atmosphärische O_2-Banden 570
Atmosphäre 83, 573, 995
Chemie der 576
Reinigung 580
Atmosphären anderer Planeten 574
Atom(e)
äquivalente 202
asymmetrische 445
Aufbauprinzip 369
chirale 445
Durchmesser 106
Farbe 190
Schalenmodell 88
Atombau 88
Atombindung
polare 156
Atomelektronen
Summe der Dichteverteilung 370
Atomion(en)
Durchmesser 106
Farbe 190
Atomisierungsenthalpie(n) 124, 152
Atomisierungsenthalpien
d. Hauptgruppenelemente 337
Atomkern 95
Aufbau 2252
Bauprinzip 92
Spaltung 2252
Struktur 2250
Atomkern(e) 2349

Atomlehre 17
Atommodell(e)
Bohr'sches 96
Heisenberg'sches 89
Rutherford'sches 88
Thomson'sches 88
Atomorbital(e) 359
Energieaufspaltung bei der Überlappung 388
unmögliche Kombinationen 385
wirkungsvolle Kombinationen 385
Atomradien und Bindungsordnungen 149
Atomreaktor 2282
Atomrumpf 122
Atomspektren 107
Atomverbindungen 142
allg. Verhalten 142
hochmolekulare 142
niedermolekulare 142
Atomvolumina
der Elemente 2296
Außenelektronenschale 167
Aufbaureaktion von K. Ziegler 1367
Aufenthaltswahrscheinlichkeit
radiale 363
Aufladung
elektrostatische z. Stofftrennung 1511
Aufschluss-Phosphorsäure 909
Aufschwefeln zu 628
Auger-Elektronen 115
Auger-Elektronenspektrum 115
Auger-Prozess 115
Aurate(-I) 1740
Aurierungen 1743
Ausdämpfen v. Gläsern 1128
Ausräuchern 641
Ausrühren 1330
Auswahlregeln
f. Elektronenübergänge 1610
Autoabgase, Reinigung 808
Autodehydratisierung 2 H_3PO_4 911
autogenes Schneiden 293
autogenes Schweißen 292
Autoprotolyse-Konstante
einiger Solvenzien 264
Autotrophe 574
Azaborane 1275
Azadiboracyclopropan
Derivate 1309
Azadiboriridine 1308
Azantrisulfonsäure 843
Azatetraborane(6) 1309
azeotropes Gemisch 501
Azid-Ion
als Komplexligand 2087
Azide 775, 776
Eigenschaften 776
Überblick 775
Azidoschwefelsäure 846
Azidverdünnung 776
Azodisulfonsäure 846
Azomethine 1555
Azoverbindungen 781
elektronische Struktur 781
Azulen
a. Komplexligand 2205

B

β-Additionen 424
β-Eliminierungen 424
β-Strahlen 2239
b_{1g}-Zustand 1600
b_{2g}-Zustand 1600
Babbitt-Metalle 1163
back donation 1590
bahnartiger Zustand 101
Banden
hypersensitive 2299
Bandlücken 193
Bandlücke 1672
einiger Elemente 1672
Bandsilicate 1108
Barium 1454
chemische Eigenschaften 1457
Darstellung 1456
Geschichtliches 1455
Isotope 1455
Name 1455
physikalische Eigenschaften 1457
Physiologisches 1455
Verwendung 1457
Vorkommen 1455
Bariumfluorosilicat 1095
Bariumsuboxid 1464
Bart-Reaktion 981
Baryonen 2256
leichteste 91
schwerere 2256
Barysphäre 84
Base
Schiff'sche 1555
Base(n)
Anion- 263
Arrhenius'sche Definition 262
Brönsted- 261
Kation- 263
Lewis- 266
Neutral- 263
Solvo- 265
Base-Anhydrid 263
Basebegriff 261
Basen
Lux-Flood- 565
Basenpaarungen 1059
BASF-Verfahren 818
Basizität 261, 268
Konzentrationsabhängigkeit 270
Bastnäsit 475, 1785, 2290
bathochrome Farbverschiebung 192
Batterie
Alkali-Mangan- 1753
Zink- 1752
Zink-Brom- 1753
Zink-Luft- 1753
Zink-Mangan- 1752
Zink-Quecksilber- 1753
Batterie(n)
Nickel- 2025
Batterien
Benennung 259
elektrische 258
Geschichtliches 258
im engeren Sinne 259
Kenndaten 261
Typen (Tab.) 261
Baustähle 1939, 1945
Baustoffe aus Tongut 1132
Bauxit(e) 1328, 1351, 1355
kombinierter 1331
nasser 1329
roter 1329
trockener 1330
weißer 1329
Bayer-Verfahren 767, 1329
BCS-Theorie 1676
Becquerel (Bq) (Einheit) 2247
Beer'sches Gesetz 189
Beidellit 1122
Benz-diin
a. Komplexligand 2187
Benz-in
a. Komplexligand 2187
Benzol 1025, 2174, 2211
Halbsandwichkomplexe 2211
Strukturen 2211
Sandwichkomplexe 2206
Benzol(e) 1320
anorganische(s) 1301, 1303
Benzol-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2208
Derivate 2207
Geschichtliches 2206
homoleptische
phys. Kenndaten (Tab.) 2206
Systematik 2206
Strukturverhältnisse 2207
Berkelium
Erzeugung 2318
Geschichtliches 2312
Name 2312
Berlinerblau
lösliches 1951
unlösliches 1951
Berlinergrün 1951
Berry-Pseudorotation 893
Beryll
gefärbte Abarten 1430
Beryll(e) 1115
Berylle 1357
Berylliosis 1430
Beryllium 1429–1431
anorganische Verbindungen 1434
Bindungsverhältnisse 1432
Chalkogenverbindungen 1436
Geschichtliches 1429
Halogenverbindungen 1435
in Verbindungen 1431
Legierungen 1431
Name 1429
organische Verbindungen 1439
Physiologisches 1429, 1430
Schrägbeziehung Aluminium 1433
Vergleich mit Magnesium 1443
Zink Ähnlichkeiten 1434
Beryllium-Salze

von Oxosäuren 1438
Berylliumbromid 1436
Berylliumchlorid 1436
Berylliumdiorganyle 1439, 1440
Berylliumiodid 1436
Berylliumkern
Umwandlungsspinne 2259
Berylliumnitrate 1438
Berzelius'sche Arsenprobe 965
Bessemer-Verfahren 1941
BET-Methode 1001
beta-Zinnsäure (veralt.) 1182
β-Schwefel 606
β-Selen 694
beta-Tetraphosphor 850
Bettendorf'sche Arsenprobe 966
Bewertungsfaktor 2243
Bicyclo[2,2,1]heptaphosphan 866
Bicyclopentaborsäure 1291
Bicyclophosphane
Derivate 878
Bicyclotetraborsäure 1291
big bang 2276
Bild
latentes 1723
bimolekulare Reaktionen 406
binäre Elektrolyte 217
Bindemittel 1477
bindende MOs 382
Bindung(en) 121, 129, 359
3z2e- 169
3z4e- 174
agostische 1554
Atom-/Metall- 156
Charakter d. Metall-Sauerstoff- 2095
chemische 172
chemische phys. 381
delokalisierte 147
Dreifach- 1892
Dreizentren- 393
Dreizentren-Vierelektronen- 174, 311, 393
Dreizentren-Zweielektronen- 169, 290, 311, 393, 2170
Fünffach- 1560, 1866
homöopolare 142
in Clusterzentren 1560
Ionen-/Metall- 156
Ionen- 129
koordinative 163
lokalisierte 147
Metall- 122
Metall-Metall- 1865
Metall-Metall-Mehrfach- Reaktionen 1893
molekulare 172
p-Hin- 1591
p-Rück- 1590
partieller Ionencharakter 158
van-der-Waals- 172
Vierfach- 1891
Vierzentren-Dreielektronen- 394
Vierzentren-Zweielektronen- 394
Wasserstoffbrücken- 174
Zweizentren-Zweielektronen- 168, 311
zwischenmolekulare 172
Bindungs-Isomerie 1582
Bindungsart
Übergänge 155
magnetisches Kriterium 1592
und Dipolmoment 160
Bindungsenergie(n) 152
und Elektronegativität 159
zw. einigen Elementen (Tab.) 154
Bindungsenergien
zw. Hauptgruppenelementen 340
Bindungsenthalpie(n) 152
Bindungsgrad
formaler 166
Bindungsisomerie 891
Bindungslänge 148
Berechnung 159
Bindungslängen
effektive nichtbindende Elektronen 1572
effektive v. Liganden 1572
effektives Verhältnis 1572
Bindungslängen-Isomere 1582
Bindungsmodelle der Moleküle 359
Bindungswinkel
einiger Doppelbindungsmoleküle (Tab.) 347
realer 151
und Elektronegativität 159
Bindungszentren
effektive 1572
Bioanorganische Chemie 1550
Biokatalysator(en)
enantiospezifische 455
Biokatalysatoren 2003
Bioleaching 1687
Biolumineszenz 855
Biosphäre 83, 84, 995, 1525
Aufbau 85
Kohlenstoffgehalt 995
Biots Gesetz 446
Birkeland-Eyde-Verfahren 804
Bis(alkyliden)phosphorane 935
Bis(amino)diboran(4) 1308
Bis(amino)polysulfane 635
Bis(ammin)diboran(4) 1307
Bis(benzol)-Metallkomplexe 2208
arenanellierte 2208
heterosubstituierte 2208
Bis(boryl)hydrazine 1304
Bis(cyclooctatetraen)actinoide 2346
Bis(cyclopentadienyl)metallcarbide 2201
Bis(cyclopentadienyl)quecksilber 2191
Bis(cyclopentadienyl)tantal 2191
Bis(cyclopentadienyl)eisen 2190
Bis(cyclopentadienyl)vanadium 1830
Bis(dimethylamino)borchlorid 1303
Bis(dimethylarsanyl)oxid 978
Bis(diphenylboryl)diimin 1304
Bis(hexamethylbenzol)-Metallkomplexe 2208
Bis(imino)phosphonium-Kation 933
Bis(iodosyl)sulfat 542
Bis(iodyl)disulfat 542
Bis(phosphido)phosphorsäure 918
Bismoran(e)
Derivate 951
Farbe 982
organische 980
Bismut 940
Chalkogenverbindungen 961
Systematik 961
chemische Eigenschaften 946
Cluster-Ionen 948
Darstellung 943
flüssiges 945
gasförmiges 945
Geschichtliches 940
graues 943
Halogenidokomplexe 955
Halogenidoxide 955
Halogenverbindungen 952
Systematik 952
Hochdruck-Modifikationen 945
in Verbindungen (allgem.) 949
Isotope 942
metallisches 943
Modifikationen 943
Namen 940
organische Verbindungen 977
Systematik 977
Oxide 974
Pentahalogenide Struktur 953
physikalische Eigenschaften 943
Physiologisches 940
Strukturen 943
Sulfide 974
Trihalogenide 954
Trihalogenide Säure-Base-Verhalten 955
Verwendung 946
Vorkommen 941
Wasserstoffverdingungen 949
Physiologisches 949
Bismut-Allotrope 947
Bismut-Kationen 976
polynukleare 976
Strukturen 947
Bismutane
chemische Eigenschaften 951
Darstellung 950
höhere 950
organische 979
physikalische Eigenschaften 951
Bismutchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 961
Bismuthalogenide
niedrigwertige 960
phys. Kenndaten (Tab.) 952
Strukturen 952
Bismutige Säure 975
Bismutpentafluorid 959

Bismutsäure 976
Bismutsubhalogenide 960
Bismuttrifluorid-Struktur 952
Bismuttriiodid-Struktur 136, 953
Bismuttrioxid
physikalische Eigenschaften 974
Strukturen 975
Bismutum subnitricum 975
Bismutyl-Ion (veralt.) 976
Bisnoradamantan 880
Biss v. Chelatliganden 1568
Bitterwässer 587, 1441
Bixbyit 1900
black smokers 574, 1059
Blähgase 1132
Blähgraphit 999
Blähprodukte 1132
Blätter
Herbstfarben 569
Blättererz 1725
Blanc fixe 1473
Blasen von Glas 1130
Blattgold
unechtes 1692
Blattgrün 1441, 1449
Blaualgen 574
Blaulichtröhre 462
Blausäure 419
Blausäure 1054
Physiologisches 1053
Blei
Chalkogenverbindungen 1177
chemische Eigenschaften 1163
Clusterbildungstendenz 1167
Darstellung 1160
Geschichtliches 1158
Halogenverbindungen 1169
in Verbindungen 1166
Isotope 1159
Koordinationszahlen 1167
Legierungen 1164
Nachweis 1186
Name 1158
niedrigwertige Kationen 1164
organische Verbindungen 1190
Oxidationsstufen 1166
Pentelide 1177
physikalische Eigenschaften 1162
Physiologisches 1158
pyrophores 1163
quant. Bestimmung 1186, 1187
Strukturen 1162
Verwendung 1164
Vorkommen 1159
Wasserstoffverbindungen 1167
Blei(II)-acetate 1186
Blei(II)-Lösungen
Ionenarten i. H_2O 1185
Blei(II)-oxid-Hydrate 1184
Blei-Allotrope 1164
Blei-Komplexe 1166
Bleiakkumulator
Elektrodenprozesse 1189
Bleicarbonate
basische 1186
Bleichalkogenide 1177, 1184
Eigenschaften (allgem.) 1177
phys. Kenndaten (Tab.) 1178
Strukturen 1178
Bleichromat
basisches 1186
Best. der Löslichkeit 2237
Bleiclusterverbindungen 1197
Bleidihalogenide
Darstellung 1172
Halogenokomplexe 1174
Redox-Verhalten 1173
Strukturen 1172
thermisches Verhalten 1172
Verwendung 1173
Bleidioxid
Modifikationen 1187
Bleiglätte 1184
Bleihalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1170
Strukturen 1169
Bleikammerverfahren 653, 657
Bleikrankheit 1158
Bleimonoxid
Strukturen 1184
Verwendung 1185
Bleiorganyle
Geschichtliches 1190
Physiologisches 1190
Bleistift 998
Bleitröpfchenschaum 1749
Bleiwasserstoff
Nachweis mittels Radionukliden 2237
Blödit 1518
Blutlaugensalz
gelbes 1950
rotes 1950
Böhmit 1328, 1355
Bohr'scher Radius 360
Bohr'sches Atommodell 96
Bohr'sches Magneton 1661
Bohr-Sommerfeld'sches Elektronenbahn-Modell
Widersprüche 359
Bohrium 2349
Gewinnung 2353
Verbindungen 2360
Bologneser Flaschen 1130
Bologneser Leuchtsteine 1463
Bologneser Tränen 1130
Boltzmann'sche Konstante 107
bolus alba 1119
Bombe
thermonukleare 2286
Bor 1221, 1229
α-rhomboedrisches 1218
α-tetragonales 1218
α-tetragonales Struktur 1220
β-rhomboedrisches 1218, 1219
β-tetragonales 1218
π-Bindungen 1226
Adduktbildung 1227
amorphes 1217
Antimonverbindungen 1310
Arsenverbindungen 1310
Bindungen mit einwertigen Gruppen X 1226
Bindungslängen 1227
chemische Eigenschaften 1221
Clusterverbindungen 1228
Darstellung 1217
Geschichtliches 1216
glasiges 1217
Halogenverbindungen 1279
Hochdruckmodifikation 1218
in Verbindungen 1226
Isotope 1217
Kohlenstoffverbindungen 1313, 1319
Koordinationszahlen 1226
kristallisiertes 1217
Mehrfachbindungen 1228
Modifikationen 1218
Moissan'sches 1217
Name 1216
Neutroneneinfangquerschnitt 1217
organische Verbindungen 1313
Oxidationsstufen 1226
Phosphorverbindungen 1310
niedrigwertige 1312
Strukturen 1310
physikalische Eigenschaften 1218
Physiologisches 1216
quadratisches 1218
qualitativer Nachweis 1290
Sauerstoffverbindungen 1287
Schrägbeziehung Silicium 1228
Schwefelverbindungen 1294
Stickstoffverbindungen 1296
niedrigwertige 1307
physikalische Eigenschaften 1297
Strukturen 1296
Vergl. m. C-Verb. 1297
Vergleich m. Aluminium 1336
Vorkommen 1216
Zweielektronen-Dreizentren-Bindungen 1227
Bor(I)-säure 1291
Bor(II)-säure 1291
Bor-Stickstoff-Heterocyclen 1304
Bor-Tonerde-Gläser 1129
Bora (Nomenklatur) 1313
Boraalkane 1314
Boraalkene 1314, 1319
Boraalkine 1314
Borabenzol 1320
Boracyclobuten 1320
Boran-Kation(en) 1230
Boratomgerüste 1234
Boran-Komplexe 2173
Boranate (veralt.) 1229, 1265
Borandiyle 1314
Borane 1237, 1314
arachno- 1234
Bindungsenergien 1236
Bindungsverhältnisse 1236
Boratomgerüste 1234
closo- 1234
conjuncto- 1235
Geschichtliches 1229
Hetero- 1270
höhere 1250
organische Derivate 1320
hypho- 1234

Nichtmetalla- 1275
nido- 1234
noch höhere 1261
Nomenklatur 1229
phys. Kenndaten (Tab.) 1251
Physiologisches 1229
Strukturen 1230
Systematik 1229
Überblick 1251
Valenzstrichformeln 1238
Borantimonid 1310
Boranyle 1314
Borata (Nomenklatur) 1313
Borataalkene 1314, 1319
Borataalkine 1314, 1319
Boratabenzol 1320
Borate 1314
Boratomkäfige 1230
Borazin(e) 1296, 1300
chemische Eigenschaften 1301
Derivate 1301
Di-Ionen 1303
Metall-π-Komplexe 1302
physikalische Eigenschaften 1301
Borazole (veralt.) 1296
Borcarbid $B_{13}C_2$ 1220
Borcarbid $B_{24}C$ 1220
Borcarbide 1221
Borenate 1314
Borene 1314
Borenium-Ionen 1307, 1314
Borepin 1320
Borfluoride 1286
Borgruppe 1216
Borhalogenide 1279
phys. Kenndaten (Tab.) 1279
Strukturen 1279
Systematik 1279
borhaltige Aromaten 1320
Borheterocyclen
Nomenklatur 1304
ungesättigte 1320
Boride
Darstellung 1223
Eigenschaften 1223
Strukturen 1223
Verwendung 1226
Borido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 2124
Borinium-Ionen 1307
Borinsäuren 1317
Boriren 1320
Bormineralisierung 1217
Bormodifikationen mit 1220
Bormodifikationen mit Heteroatomen Strukturen 1220
Bormonofluorid
monomeres 1286
Bormonohalogenide 1279
Bornitrid(e) 1221, 1297, 1298
hexagonale 1297
kubische 1299
α-Bornitrid
Eigenschaften 1298
Verwendung 1299
β-Bornitrid
Eigenschaften 1299
γ-Bornitrid 1299
Boroldiid 1320
Borolyl
a. Komplexligand 2205
Boronium-Ionen 1307
Boronsäuren 1317
Boroxid(e) 1221, 1287
Borphosphat 1122
Borphosphid(e) 1221, 1311
Borphosphin(e) 1310
Borsäure 1288, 1290
alkalimetrische Titration 1290
Darstellung 1288
niederwertige 1291
Verwendung 1290
Borsäureester 1290
Borsauerstoffsäuren 1288
Borselenide 1294
Borsulfid(e) 1221, 1294, 1295
Bortrichlorid
Addukte 1284
Eigenschaften 1284
Bortrifluorid
Addukte 1281
Eigenschaften 1281
Verwendung 1282
Bortrihalogenide 1279
Boryl-Anionen 1314
Boryl-Kationen 1314, 1318
Boryl-Komplexe 1317, 1319
Boryl-Radikale 1314, 1318
Borylen
Aminoderivate 1310
Borylen-Komplexe 1319
Borylene 1314
Bosch-Löcher 754
Bosonen 2256
Brönsted-Basen 261, 263
Stärke von 267
Brönsted-Säuren 261, 263
Stärke von 267
Brückenwasserstoffatome 168
Bragg'sche Gleichung 138
Braunkohle 995
Braunstein(e) 1900, 1908
Brennen v. Keramiken 1132
Brennstäbe 2280
Brennstoff interzellulärer 803
Brennstoffzellen
Typen 294
Brexan 880
Brin-Verfahren 603
Brin'sches Bariumperoxid-Verfahren 554
Brin'sches Verfahren 603
Brom
chemische Eigenschaften 486
Darstellung 485
Fluoridoxide 544
Geschichtliches 484
Isotope 485
Koordinationszahlen 496
Name 484
Oxidationsstufen 495
Oxide 541
physikalische Eigenschaften 485
Physiologisches 484
Sauerstoffsäuren 522
Verwendung 486
Vorkommen 485
Bromamin 797
Bromide
Physiologisches 484
bromige Säure 523
Bromoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 532
Systematik 532
Bromsäure
Darstellung 523
Bromwasserstoff 503
chemische Eigenschaften 504
physikalische Eigenschaften 503
Physiologisches 503
Verwendung 504
Bromwasserstoffsäure 504
Bronzen
hexagonale 1882
kubische 1882
tetragonale 1882
Brüter 2283
schneller 2284
Brunauer-Emmett-Teller-Methode 1001
Bunsenbrenner 1027
Buntpigmente 1130, 1955
chromhaltige 1851
cobalthaltige 1999
wichtige Wirtsgitter 1802
Butadien 1024
a. Komplexligand 2180
anorganisches 1308
Butadien-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2181
Strukturen 2180
Butan 1024
anorganisches 1307

C

Cadet'sche Flüssigkeit 978
Cadmium
chemische Eigenschaften 1751
Darstellung 1750
in Verbindungen 1753
Koordinationszahlen 1754
Name 1749
organische Verbindungen 1762
Oxidationsstufen 1753
physikalische Eigenschaften 1751
Physiologisches 1749
Potentialdiagramme 1754
Verwendung 1752
Vorkommen 1748
Cadmium Geschichtliches 1749
Cadmium-Nickel-Akkumulator 2025
Cadmiumcarbid 1761
Cadmiumchalkogenide 1757
phys. Kenndaten (Tab.) 1755
Cadmiumdichlorid-Struktur 136
Cadmiumdihydrid 1755
Cadmiumdiiodid-Struktur 136
Cadmiumdiorganyle
Derivate 1764
Strukturen 1763

Cadmiumhalogenide
Eigenschaften 1755
phys. Kenndaten (Tab.) 1755
Cadmiumpentelide 1761
Cadmiumpigmente 1761
Cäsium 1496
chemische Eigenschaften 1502
Darstellung 1500
Geschichtliches 1496
Häufigkeiten 1496
Isotope 1498
Name 1496
Physiologisches 1498
Vorkommen 1497
Cäsiumaurid 1739
Cäsiumchlorid-Struktur 134
Cäsiumfluorid 498
Cäsiumfluoroargentat(IV) 1721
Cäsiumfluorsulfat 507
Cäsiumhydrid 1507
Cäsiumhydroxid 1513
Cäsiumsuboxide 1515
Calcium 1454
chemische Eigenschaften 1457
Darstellung 1455
Geschichtliches 1454
Häufigkeit 1455
Isotope 1455
Name 1454
physikalische Eigenschaften 1456
Physiologisches 1455
Verwendung 1457
Vorkommen 1455
Calciumcarbonat 1470
Modifikationen 1468
Calciumcarbonat-Typ v. Flüssen 587
Calciumcyanamid 1467
Calciumdichlorid
Lösungsenthalpien 1460
Verwendung 1461
Calciumdichlorid-Struktur 136
Calciumdifluorid 1459
Calciumhydroxid 1462
Calciumhypochloritchlorid 518
Calciumoxid
Verwendung 1462
Calciumphosphate
als Dünger 913
Calciumsulfat 1472
Modifikationen 1472
Calciumsulfat-Typ v. Flüssen 587
Californium
Erzeugung 2318
Carba-nido-decaborane 1273
Carba-nido-hexaborane 1273
Carba-nido-nonaborane 1273
Carba-nido-octaborane 1273
Carba-nido-tetraboran 1273
Carba-nido-undecaborane 1274
Carbaalane
Struktur 1377
Carbaminsäure 1047
Carban-Komplexe 2158
Carbatetraborane 1326
Carbatriborane 1323
Carben-Komplex
erster 1060
Carben-Komplexe 2158
elektrophile 2165
nucleophile 2165
Carbene
Amino- 1044
Arduengo- 1044
nucleophile 1045
Quellen für 1781
Carbenoide
Lithium- 1494
Carbide
Einlagerungs- 1022
interstitielle 1022
kovalente 1022
metallartige 1022
salzartige 1021
Carbido-Komplexe 1014
v. Metallcarbonylen 2123
Carbin-Komplex
erster 1060
Carbin-Komplexe 2158, 2168
carbon black 1000
Carbon(VI) 998
Carbonate 1045
neutrale 1047
primäre 1047
saure 1047
sekundäre 1047
Carbonate(-II) 1045
Carbonate(II) 1045
Carbonate(IV) 1045
Carbonitric-Verfahren 914
Carbonsäuren 1049
Organylderivate 1043
Carbonyldihalogenide
gemischte 1028
Carbonylhalogenide 1047
Carbonylmetallate
Darstellung 2134
Eigenschaften 2135
gemischte 2132
hochreduzierte 2132
Darstellung 2134
höherkernige 2133
homoleptische Systematik 2132
mehrkernige 2130
mehrkernige Strukturen 2133
Strukturen 2131
Verwendung 2136
Carboxyhämoglobin 1034
Carnallitregion 1498
Caro'sche Säure 675
Cassius'scher Goldpurpur 1728
Castner-Keller-Verfahren 1055
Castner-Keller-Zelle 479
Castner-Verfahren 999, 1499
Catalase(n) 1935, 1965
Celsiustemperatur 589
Cementation
v. Eisen 1942
Cer
Geschichtliches 2288
Name 2288
Cermet-Schicht 809
Cermets 1131, 1889
Chabasit 1123
Chalkogen(II)-säuren 719
Chalkogen(IV)-säuren 719
Chalkogen(VI)-säuren 719
Chalkogen-Anionen 701
Chalkogen-Kationen 699
Chalkogenate 719
Chalkogenate(IV) 719
Chalkogenate(VI) 719
Chalkogene 330
Gruppe der 553
Häufigkeiten 553
Namen 553
Chalkogenide
heterovalente 730
kovalente 730
nicht-klassische 701
Typen 701
Chalkogenidgläser 1127
Chalkogenige Säure 719
Chalkogenite 719
Chalkogenophosphorsäuren
kondensierte 925
Chalkogenosilane
organische 1142
Chalkogenotetrelane
schwere 1205
Chalkogenoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 714
Strukturen 716
Chalkogensäuren 719
Chalkogensauerstoffsäuren 719
Potentialdiagramme 719
Säure-Base-Verhalten 719
Chalkogenverbindungen 728
Bindungsverhältnisse (allgem.) 731
Bindungsverhältnisse (Übers.) 732
Darstellung (allgem.) 732
Eigenschaften (allgem.) 732
Oxidationsstufen 729
Strukturverhältnisse (allgem.) 730
Summenformeln 729
Systematik 729
Chalkosphäre 84
Chamäleon
mineralisches 1912
Charge-Transfer-Übergänge 192
Charge-Transfer-Bande(n) 180
Charge-Transfer-Komplexe 173, 180
Charge-Transfer-Übergang 1609
b. Actinoid-Ionen 2322
Chauvin-Mechanismus 1895
Chelat-Effekt 1567
Größe 1568
mehrzähnige 1568
Ursachen 1567
Chelat-Komplexe 1555
Komplexstabilität 1569
Chelatliganden
rein anorganische 1555
Chemical Vapor 1657
chemical vapor deposition 978
Chemical Vapor Deposition 1000
Chemie
Bioanorganische 1550

Festkörper- 1648
heiße 2333
Kolloid- 1648
Magneto- 1658
Metallorganische 1060
Nanophasen- 1648
Oberflächen- 1648
Chemiefasern 1118
chemische Bindung(en) 121
chemische Laser 197
Chevrel-Phasen 1875
Chilesalpeter 913
Chiralität 444
Chiralitätsisomerie 358, 444
Chiralitätszentrum 446, 447
Chlor
chemische Eigenschaften 483
Darstellung 479
Fluoridoxide 544
Geschichtliches 478
Gewinnung aus Chlorwasserstoff 481
Gewinnung aus Natriumchlorid 479
Gewinnung durch HCl-Elektrolyse 482
Isotope 479
Koordinationszahlen 495
Name 478
Oxidationsstufen 495
Oxide 534
physikalische Eigenschaften 482
Physiologisches 478
Sauerstoffsäuren 515
Verwendung 484
Vorkommen 478
wirksames 518
Chloralkali-Elektrolyse
Geschichtliches 479
Chloramin(e) 792
Aminierungen mit 794
Chlorierungen mit 794
Darstellung 792, 793
Eigenschaften 794
Substitutionsreaktionen 794
Chlorate
analytischer Nachweis 535
Chlordioxid
chemische Eigenschaften 537
Darstellung 534
physikalische Eigenschaften 536
Verwendung 538
Chlorfluorkohlenwasserstoffe
i. d. Erdatmosphäre 583
Chlorid
qualitativer Nachweis 1715
quantitative Bestimmung 1715
Chlorid-Ionen
Nachweis 1853
Chloride
Physiologisches 478
chlorige Säure 518
Salze 518
Chlorinität 587
Chlorite
Eigenschaften 519
Chlorkalk
hochprozentiger 518
Chlorknallgas 426
Chlorophyll(e) 1449
Chloroschwefelsäure 662
Chloroxide
phys. Kenndaten (Tab.) 532
Systematik 532
Chlorphosphonsäure 918
Chlorsäure 519
Eigenschaften 520
Redoxmechanismen 535
Salze 520
Chlorsulfonsäure 662
Chlorwasserstoff 500
chemische Eigenschaften 502
physikalische Eigenschaften 501
Physiologisches 500
Verwendung 502
Chlorwasserstoffsäure 502
Chrom
chemische Eigenschaften 1847
Darstellung 1845
Darstellung auf chemischem Wege 1845
Darstellung auf elektrochem. Wege 1847
Geschichtliches 1844
Isotope 1845
Koordinationszahlen 1849
Legierungen 1848
Name 1844
organische Verbindungen 1866
Oxidationsstufen 1848
physikalische Eigenschaften 1847
Physiologisches 1844
Potentialdiagramme 1848
quantitative Bestimmung 1851
Verwendung 1848
Vorkommen 1844
Chrom(II)-halogenide
Komplexe 1862
Redoxverhalten 1862
Chrom(II)-hydride
Addukte 1861
Chrom(II)-Komplexe
klassische 1864
nichtklassische 1864
Chrom(II)-Verbindungen
dinukleare 1865
Chrom(III)-oxid
Herstellung aus Dichromat 1846
Verwendung 1859
Chrom(III)-Verbindungen
Nachweis 1850
Chrom(IV)-Verbindungen 1854
Chrom(V)-Verbindungen 1854
Chrom(VI)-peroxid
Ether-Anlagerungsverb. 1853
Chrom-Chrom Vierfachbindung 1865
Chromalaune 1361
Chromate 1850
Nachweis 1853
Redox-Verhalten 1851
Regenerierung 1850
Säure-Base-Verhalten 1851
Verwendung 1851
Chromchalkogenide 1858
Chromgrün-Pigmente 1852
Chromgruppe 1844
Elemente
Häufigkeiten 1844
Elemente vergl. Betrachtungen 1870
Chromhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1856
Chromhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1856
Chromitspinelle 1863
chromoelektrische Kräfte 91
Chromorganyle
niedrigwertige 1867
Chromoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1856
Chromsäure 1851
Chromschwefelsäure 1851
Chromstähle 1946
Chromsulfat
basisches 1860
Chromsulfide 1860
Chromtrichlorid 1857
Donoraddukte 1857
Eigenschaften 1857
Chromtrichlorid-Struktur 136
Chromüberzüge 1847
Chromverbindungen
niedrigwertige 1861
Chrysoberylle 1357
Chrysotil
Gewinnung, Verwendung 1118
Cibachrome 1725
***cis* (Präfix)** 451
cis (Vorsilbe) 770
cis-Effekt 1627, 1633
***cis*-Form** 451
cis/cis/cis-Enantiomerenpaar 1585
cis/cis/trans-Form 1585
cis/trans/cis-Form 1585
cis-Form 1583
α-cis-Form 1583
β-cis-Form 1583
cis-d-Form 1585
cis-λ-Form 1585
Clathrate 462
closo (Vorsilbe) 1234
closo-Carbaborane
Eigenschaften 1272
Cluster 162
»arachno«- 1071
»closo«- 1071
»nido«- 1071
Carbonyl-Typ 1560
Definition 161
elementoide 161
full-shell-cluster 1561
Geschichtliches 161
geschlossene 1071
Halogenid-Typ 1560
Ikosaederfragment- 1563
im engeren Sinne 162
intermetalloide 1166
metalloide 161
weitere Spezifikationen 163
Clusterschalen

gefüllte 1827
hohle 1827
Clusterzentren
antikuboktaedrischer 1561
Bindungen in 1560
ikosaedrische 1563
kuboktaedrische 1561
mehrschalige 1561
Strukturen 1560
coated particles 2284
Cobalamine
Reaktivität 2003
Strukturen 2003
Cobalt
Abtrennung 1999
anorg. Verbindungen 1992
chemische Eigenschaften 1990
Darstellung 1990
Geschichtliches 1989
Isotope 1990
Koordinationszahlen 1991
Legierungen 1990
Nachweis 1998
Name 1989
organische Verbindungen 2005
Oxidationsstufen 1991
Physiologisches 1989
Potentialdiagramme 1991
Verwendung 1990
Vorkommen 1989
Cobalt physikalische Eigenschaften 1990
Cobalt(II)-Komplexe 1996
magnetisches Verhalten 2002
optisches Verhalten 2002
Stabilitäten 2001
Überblick 2001
Cobalt(III)-Komplexe 1996
m. sauerstoffhalt. 1997
optisches Verhalten 2001
Überblick 2000
Cobalt(IV)-Verbindungen 2004
Cobalt(V)-Verbindungen 2004
Cobalt-Salze 1998
Cobaltate(II) 1998
Cobaltchalkogenide 1995
Cobaltcyanide 1994
Cobalterze 1989
Cobaltgruppe 1989
Elemente
Häufigkeiten 1989
Vergleich m. Nachbarelem. 2009
Cobalthalogenide
Komplexe 1994
phys. Kenndaten (Tab.) 1992
Cobalthydride 1992
Donoraddukte 1992
Cobaltorganyle
a. Katalysatoren 2005
Donoraddukte 2005
Cobaltoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1992
Cobaltselenide 1999
Cobaltsulfide 1999
Cobalttelluride 1999
Cobalttrifluorid 1993
Cobaltverbindungen
niedrigwertige 1992
Cölestin 604, 1455, 1473
Coenzyme 2003
Coesit
Struktur 1102
Cofaktoren 2003
Collman's Reagens 2136
Columbium (Cb) (veralt.) 1831
Comptoneffekt 2241
conjuncto (Vorsilbe) 1235
conjuncto-Decaboran(16) 1263
conjuncto-Decaboran(18) 1263
conjuncto-Heptaboran(13) 1260
conjuncto-Hexaboran(14) 1259
conjuncto-Octaboran(17) 1260
conjuncto-Octaboran(18) 1260
Conjuncto-Phosphane 881
Corannulen 1007
core
eines Reaktors 2282
Coronanden 1524
Cp* (Abk.) 1060
Cp-Kondensationsmethode 2209
$CrCl_3$-Struktur 1857
Cristobalit
α-Strukturen 1102
alpha- 1100
beta- 1100
beta-Strukturen 1101
Darstellung 1100
Croceo (Präfix) (veralt.) 1550
Cryptanden 1524
Cryptatium 1506
CT-Bande(n) 180
CT-Übergang 1609, 1615
Cu-Typ
Metallstrukturen 128
CuAu-Struktur 1691
Cuban 1025
Cullinan 1002
Cuprate(III) 1707
Curie (Ci) (Einheit) 2247
Curie'sches Gesetz 1662
Curie-Konstante 1662
Curie-Temperatur
ferrimagnetischen 1668
ferroelektrische 1669
ferromagnetische 1666
Curie-Weiß'sches Gesetz 1662
Curium
Erzeugung 2318
Geschichtliches 2312
Name 2312
Cyan-Radikale 1053
Cyanato-Komplexe 1056
Cyanid-Ion
als Komplexligand 2084
Cyanidabbau v. Polythionaten 673
Cyanidlaugerei
Goldgewinnung 1726
Cyanido-Komplexe 1055
Cyanidverschiebungssatz 778
Cyanohalogenometallate
der Übergangsmetalle 2086
Cyanometallate
Darstellung 2087
der Übergangsmetalle 2085
mehrkernige 2085
Eigenschaften 2087
elektronengesättigte 2085
Strukturen 2086
Cyansäure 1055, 1056
Cyanursäure 1056
Cyanursäureamid 1057
Cyanursäurehalogenide 1055
Cyanwasserstoff
Eigenschaften 1054
Verwendung 1055
Cyanwasserstoffsäure 419
cyclo-Hexametaphosphorige Säure 904
cyclo-Hexaphosphor(III)-säure 927
cyclo-Oligophosphorsäuren 904, 919, 921
cyclo-Pentaphosphan 866
cyclo-Pentaphosphan(5) 876
cyclo-Tetraphosphan(4) 876
cyclo-Tetraphosphorsäure 921
cyclo-Triphosphan(3) 876
cyclo-Triphosphate 921
Cyclobutadien
anorganisches 1303
Quelle für freies 2215
Cyclobutadien-Komplexe 2211
Darstellung 2215
Geschichtliches 2211
Strukturverhältnisse 2213
Cyclobutadiendiid
a. Komplexligand 2212
Cyclobutan
anorganisches 1302
Cyclobutendiid 2174
Cyclobutenylium 1320
1,5,9-Cyclododecatrien
a. Komplexligand 2175
Cycloheptatrienyl 1025
Cycloheptatrienyl-Komplexe 2211
Darstellung 2215
Strukturverhältnisse 2213
Cycloheptatrienylium
a. Komplexligand 2212
Cyclohexadien
a. Komplexligand 2180
Cyclohexan 1025
Konformere 453
Cyclohexan(e)
anorganische 1301, 1303
Cyclohexin
a. Komplexligand 2187
Cyclonium 2289
1,4,7-Cyclononatrien
a. Komplexligand 2175
1,5-Cyclooctadien
a. Komplexligand 2175
Cyclooctatetraen
anorganisches 1303
Cyclooctatetraen-Komplexe 2211
Darstellung 2216
Strukturverhältnisse 2214
Cyclooctatetraendiid
a. Komplexligand 2212
Cyclooctatriendiid 2174
a. Komplexligand 2187
Cyclooligophosphane 876
Cyclopentadien 1025

a. Komplexligand 2180
Cyclopentadienid 1025, 1320, 2174
a. Komplexligand 2190
Cyclopentadienyl-Komplexe homoleptische 2190
Cyclopentadienyl-Komplexe 2204
arenanellierte 2204
Strukturen 2206
Bindungsverhältnisse 2195
Geschichtliches 2190
heteroatomsubstituierte
Strukturen 2206
heteroleptische 2199
homoleptische
phys. Kenndaten (Tab.) 2191
Systematik 2191
Strukturen 2191
Cyclopentadienylkalium 2190
Cyclopentadienylmetallcarbonyle 2202, 2204
Strukturen 2202
Systematik 2202
Cyclopentadienylmetallcarbonylhydride 2204
Cyclopentadienylmetallchalkogenide 2201
Cyclopentadienylmetallhalogenide 2201
Darstellung 2201
Cyclopentadienylmetallhydride 2200
Strukturen 2199
Cyclopentadienylmetallnitrosyle
Darstellung 2204
Cyclopentadienylmetallhydride 2200
Cyclophosphazen-Komplexe 932
Cyclophosphene 883
Cyclophosphide 877
Cyclopropenyl-Komplexe 2211
Darstellung 2215
Geschichtliches 2211
Strukturverhältnisse 2213
Cyclopropenylium 1320, 2174
a. Komplexligand 2212
Cyclosilicate 1108
natürliche 1114
Cyclotriborsäure 1291
Cytochrome 1935, 1965
CZ-Verfahren 1064

D

d-Unterschale
halbbesetzte 1538
vollbesetzte 1538
d^0-Komplexe
Strukturen 401
d^0-ML_n-Verbindungen
Strukturvorhersage 401
d-Elektronenkonfiguration
Möglichkeiten 1598
δ-Molekülorbital 378
d-Orbitale
Energieaufspaltung 1595
Energieaufspaltung im Ligandenfeld 1594
d-Orbitalenergieaufspaltung
Berechnung 1597
d-Orbitalenergieaufspaltung einiger Komplexe (Tab.) 1597
d-Quarks 89
d-Unterschale 1535
D-Zwischenstufe 1635
D.U. (Einh.) 577
d^5-Elektronenkonfiguration
i. versch. Ligandenfeldern 1964
Dampfdruckkurven
enantiotroper Modifikationen 609
monotroper Modifikationen 609
Daniell'scher Hahn 292
Daniell-Element 258
elektromotorische Kraft 255
Darmstadtium 2349
Gewinnung 2354
Dawson-Ionen 1886
d→d-Übergang 1611
d→d-Übergang 1609
Frequenzlagen 1613
Debye (Einh.) 160
***nido*-Decaboran(14)**
Redox-Verhalten 1263
Decahydrido-arachno-pentaborat 1258
Decahydrido-closo-decaborat 1266
Decamethylmetallocene
Strukturen 2191
Decaschwefelmonoxid 645
Decaselen-Dikation 699
Decawolframate 1884
Deformation
der Elektronenhülle 155
Degussa-Verfahren 1054
Degussit 1448
Dehalogenierungen 549
Deltaate 1045
Deltacyclan 881
Deltasäure 1045
Desaktivierung
angeregter Molekülzustände 411
5F-Desoxyadenosin 2003
Desoxyhämoglobin 1965
Desoxyribonucleinsäuren 178
Desoxyribonucleinsäure 924
Detonationen 426
deuterierte Verbindungen
Physiologisches 595
Deuterium 298
Darstellung 299
deutsche Gasruß 1001
Devarda'sche Legierung 835
Dewar-Benzol
a. Komplexligand 2175
anorganisches 1305
Dewar-Gefäß 556
Dexter-Silverton-Ionen 1887
Dialan(e) 1339, 1373
Dialen(e) 1370, 1375
Dialuminen(e) 1370, 1375
Dialuminiumoxid
monomeres 1350
Dialuminiumtrioxid
Gewinnung aus Bauxit 1329
Schmelzelektrolyse 1331
Dialuminiumtrioxid-Struktur 136
Diamant(en) 996, 1357
anorganische 1299
Bindungsverhältnisse 1002
Eigenschaften 1002
Gewinnung 1003
hexagonaler 1002
kubischer 1002
künstlicher 1003
Struktur 1002
Tiffany- 194
Wittelsbacher 194
Diamidoimidokieselsäure 1136
Diamidoselensäure 723
Diaminomaleinsäuredinitril 1054
Diamminboronium-tetrahydridoborat 1243
Diantimontrioxid
Darstellung 970
Diaphragma-Verfahren 479
Diaphragmaverfahren
Elektrodenprozesse 480
Diarsen(e) 945, 984
Diarsenidoborat 1310
Diarsenpentaoxid
Darstellung 966
Diarsentrioxid
Darstellung 963
Diaspor 1328
Diastereomerenpaar 451
Diastereomerentripel 451
Diastereomerie
Komplex- 1582
diastereotop 448
Diatomeen 1105
Diazaboracyclopropane 1304
1,3-Diaza-2,3-diboretidine 1304
Diazahexaborane(6) 1309
Diboran(2)
Organylderivate 1322
Diboran(4)
Aminoderivate 1308
Organylderivate 1322
Diboran(e) 1321
asymmetrische Spaltung 1243
Darstellung 1239
Organylderivate 1322
pyrolytische Zersetzung 1240
Redox-Reaktionen 1247
Spaltungsreaktionen 1242
Struktur 1230
Substitutionsreaktionen 1244
symmetrische Spaltung 1242
Thermolysemechanismen 1240
Thermolysereaktionen 1240
Geschwindigkeitsgesetz 1241
Diborataallen 1319
Diboratabenzol
a. Komplexligand 2208
1,2-Diboratabenzol 1320
2,3-Diboratabutadien 1319
1,3-Diboretan-2-id 1320
Diborirenid 1320
1,2-Diboroltriid 1320
Dibortetrachlorid

Eigenschaften 1285
Dibortetrahalogenide 1279
Dibortrioxid
Modifikationen 1287
Dibrom
Darstellung 541
Dibromamin 797
Dibrompentaphosphonium-Ion 890
Dicäsiumplatinat(-II) 2043
Dicarba-closo-decaboran(10) 1271
Dicarba-closo-dodecaborane(12) 1271, 1272
Dicarba-closo-heptaboran(7) 1271
Dicarba-closo-hexaboran(6) 1271
Dicarba-closo-nonaboran(9) 1271
Dicarba-closo-octaboran(8) 1271
Dicarba-closo-pentaboran(5) 1271
Dicarba-closo-tridecaboran(13) 1271
Dicarba-closo-undecaboran(11) 1271
1,2-Dicarba-nido-pentaboran 1273
Dicarbonate 1045
Dicarbonate(I) 1045
Dicarbonate(II) 1045
Dicarbonate(III) 1045
Dicarbonate(IV) 1045
Dichloramin
Darstellung 795
Eigenschaften 796
Dichlorophosphorsäure 918
Dichlorphosphinsäure 918
Dichromat(e) 1849
Herst. a. Chromeisenstein 1845
Nachweis 1853
Dichromsäure 1851
Dichte
kritische 288
Dicyclopentadienylmangan 1914
Diels-Alder-Reaktionen 442
Dien-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2181
Eigenschaften 2182
heteroleptische 2180
homoleptische 2180
Strukturverhältnisse 2180
Diesel 995
Difluoramin 791
Difluordiimin
cis- 800
trans- 800
Difluorophosphorsäure 917
Difluorphosphinsäure 917
Difluorsilylen
Insertionen 1098
Digalliumtetrahalogenide 1394
Digalliumtrihalogenide 1395
Digalliumtrioxid
Modifikationen 1400
Digermene
Darstellung 1202
Strukturen 1203
Digoldmolekül-Komplex 1741
Dihalogen-Anionen
Energieniveauschemata 492
Dihalogen-Kationen
Energieniveauschemata 492
Dihalogenamine 788
Dihalogendisulfane 629
Dihalogenpolysulfane 629
Dihalogensulfane 629
Dihelium
Energienieveauschema 383
Dihydratprozess 909
Dihydridogalliummonoboranat 1391
Dihydrogennitrit(1) 829
Dihydrogenphosphide 871
1,4-Dihydrotetrazaborole 1304
Dihydroxyacetylate 1045
Dihydroxyacetylen 1045
Dihydroxycarben 1043
Diimid-Verfahren 1136
Diimidokieselsäure 1136
Diimin 779, 783
chemische Eigenschaften 782
Energieniveauschema 781
Halogenderivate 799
physikalische Eigenschaften 780
Sulfonsäuren 846
Diimindisulfonsäure 846
Diiminophosphorane 927
Diindiumtetrahalogenide 1394
Diindiumtrihalogenide 1395
Diiodthyroxin 486
Dikieselsäure 1106
Dikohlensäure 1045
Ester 1047
Dikohlenstoff(I)-säure 1045
Dikohlenstoff(II)-säure 1045
Dikohlenstoff(III)-säure 1045
Dikohlenstoff(IV)-säure 1045
Dikohlenstoffdioxid 1041
Dikohlenstoffsäure 1045
Dikohlenstoffsauerstoffsäuren
Salze 1045
Dikupfer(0)-hexacarbonyl 1694
Dilithiumoxid-Struktur 136
Dimetallatetrahedran-Komplexe 2188
Dimethylborinsäure 1317
Dimethylgoldazid 1743
Dimethylnitrosamin
UV-Absorptionsspektrum 188
Dimethylwolfram 1895
Dimolybdän
Energieniveauschema 2083
Dimolybdän(II)-Cluster
Reaktivität 1891
Strukturen 1891
Dimolybdän(III)-Cluster 1892
Dimolybdän-Clusterionen
Bindungsordnungen 1891
Dimolybdat(e)
monomeres 1883
polymeres 1883
Dinatriumdihydrogendiphosphat 920
Dinitramide 815
Dinitramin 815, 841
Dinitrid (2-) 747
Dioden
lichtemittierende 1674
Dioden-Laser 195
Dioptas(e) 1115
Diorganylborane 1315
Diosmium-Cluster 1984
Dioxygendifluorid
Zerfallsmechanismus 422
Dioxygenyl
Energieniveauschema 566
Dioxygenyl-Salze 533
Dipalladium-Cluster 2056, 2057
Dipalladium-Clusterionen 2056
Dipentelane
Farben 984
Strukturen 984
Diperiodsäure 528
Diperoxomonophosphorsäure 927
Diperoxophosphate 901
Diperoxophosphorsäure 901
Diphenyl
anorganisches 1302
Diphenyl-bis(dimethylamino)diboran(4) 1308
Diphenylborinsäure 1317
Diphosphaalkene
Reaktivität 884
1,4-Diphospha-1,3-butadiin 935
Diphosphan
Eigenschaften 872
Diphosphanylphosphinsäure 901
Diphosphate 901
Diphosphate(0) 901
Diphosphate(I) 901
Diphosphate(II) 901
Diphosphate(III) 901
Diphosphate(IV) 901
Diphosphate(V) 901
Diphosphatetrahedran 939
Diphosphen 884
Diphosphenkomplexe 884
Diphosphet 939
Diphosphidophosphorsäure 901
Diphosphinate 901
Diphosphinin 937
Diphosphinsäure 901
Diphosphite (veralt.) 901
Diphosphonate 901
Diphosphonsäure 901, 926
Diphosphor 854
Diphosphor(0)-säure 901
Diphosphor(I)-säure 901
Diphosphor(II)-säure 901
Diphosphor(II,II)-säure 925
Diphosphor(II,IV)-säure 901, 926
Diphosphor(III)-säure 901
Diphosphor(III,III)-säure 926
Diphosphor(III,V)-säure 901, 926
Diphosphor(IV)-säure 901
Diphosphor(IV,IV)-säure 926
Diphosphor(V)-säure 901

Diphosphorige Säure (veralt.) 901, 926
Diphosphorpentaoxid
Darstellung 898
physikalische Eigenschaften 898
Verwendung 899
Diphosphorsäure(n) 901, 918, 920
Strukturen 904
Diphosphortetrahalogenide 885
Diphospin
matrixisoliertes 859
Diplatin-Cluster 2056
Diplatin-Clusterionen 2056
Diplumbene
Darstellung 1202
Strukturen 1203
Dipol
magnetischer 1660
Dipolkräfte 172
Dipolmoment
induziertes 172
magnetisches 1660
permanentes 172
Dirheniumheptaoxid 1924
Dirhodium-Clusterionen 2018
Diruthenium-Cluster 1984
Dis (Abk.) 1061
Disaccharide 1051
Disauerstoff-Hämoglobin 1034
Disauerstoff-Komplexe 2093
Bindungsverhältnisse 2094
Darstellung 2093
Eigenschaften 2097
reversible Bildung 2097
Strukturverhältnisse 2093
Walsh-Diagramm 2095
Dischwefel 615
Dischwefel(0)-säure 666
Dischwefel(I)-oxid 637
Dischwefel(I)-säure
Isomere 666
Dischwefel(II)-oxid 637
Dischwefel(II)-säure 648
Dischwefel(III)-säure 648, 666
Dischwefel(IV)-säure 648, 649
Dischwefel(V)-säure 648, 666
Dischwefel(VI)-säure 648
Dischwefeldecahalogenide 629
Dischwefeldihalogenide 629
Strukturen 631
Dischwefeldinitrid 676
Eigenschaften 681
Struktur 681
Dischwefelhexahalogenide 629
Dischwefeloctahalogenide 629
Dischwefeloxide
Systematik 637
Dischwefelsäure 648, 653, 656, 657
Halogenderivate 664
Salze 660
Systematik 648
Dischwefeltetrahalogenide 629
Dischweflige Säure 649
Diselendibromid 709
Diselenige Säure 720
Diselenpentaoxid 717
Diselensäure 722
Disilbermonofluorid 1714
Disilen(e)
Darstellung 1153
Darstellung, Eigenschaften 1090
Eigenschaften 1155
Disiliciumdihydrid 1090
Disiliciumhexahalogenide 1092
Disilin(e)
Eigenschaften 1155
metastabile 1154
trans-abgewinkeltes 1090
disperse Phase 181
Dispersionskräfte 172
Dispersitätsgrad 181
Dissoziation
elektrolytische 216
nicht ionischer Elemente 1505
schwacher Säuren 219
Dissoziation(en) 420
Dissoziationsenergie(n) 154
homolytische Dissoziationen (Tab.) 421
Dissoziationsenthalpien
d. Hauptgruppenelemente 337
Dissoziationskonstante 217
scheinbare 1047
stöchiometrische 218
thermodynamische 218
Distannene
Darstellung 1202
Strukturen 1203
Distickstoff(I)-oxid 801
Distickstoff(II)-oxid 801
Distickstoff(II)-säure 815
Distickstoff(III)-oxid 801
Distickstoff(IV)-oxid 801
Distickstoff(V)-oxid 801
Distickstoff-Komplex
erster 1980
Distickstoff-Komplexe 2103
Bindungsverhältnisse 2106
Darstellung 2106
Eigenschaften 2107
Geschichtliches 2103
Strukturverhältnisse 2104
Systematik 2104
Distickstoffdifluorid 800
Distickstoffdihalogenide 788
Distickstoffdioxid 801
Distickstoffdisulfid 676
Distickstoffhexaoxid 801
Distickstoffmonosulfid 676
Distickstoffmonoxid 801
Distickstoffoxid 802
chemische Eigenschaften 803
Darstellung 802
i. d. Erdatmosphäre 581
physikalische Eigenschaften 802
Physiologisches 802
Verwendung 803
Distickstoffpentaoxid 801
Thermolysemechanismus 422
Distickstoffpolysulfid 676
Distickstoffsauerstoffsäuren 838
Distickstofftetrafluorid 799
Distickstofftetrahalogenide 788
Distickstofftetraoxid 801
als Reaktionsmedium 813
Distickstofftetrasulfid 676
Distickstofftrioxid 801
chemische Eigenschaften 810
Darstellung 810
physikalische Eigenschaften 810
Disulfate 648
Disulfate(II) 648
Disulfate(III) 648
Disulfate(IV) 648
Disulfate(V) 648
Disulfate(VI) 648
Disulfid(1-) 622
Disulfid(2-) 621
Disulfite 648
Disyl 1061
Ditechnetium-Clusterionen 1928
Ditellan 704
Ditetrelene
Darstellung 1202
energetische Kenndaten 1079
Strukturen 1079, 1203
Ditetreline
Strukturen 1080
Dithionate 648
Dithionige Säure 648, 666
Dithionite 648
Dithionsäure 648, 667
Diwasserstoff-Komplexe 2071
Eigenschaften 2073
gestreckte 2073
Diwasserstoffbrücken 179
Diwolfram(II)-Cluster
Reaktivität 1891
Strukturen 1891
Diwolfram-Clusterionen
Bindungsordnungen 1891
Dobson 577
Docosahydrido-conjuncto-docosaborat 1268
Dodecahydrido-arachno-heptaborat 1260
Dodecahydrido-closo-dodecaborat 1266
Dodecahydrido-conjuncto-dodecaborat 1267
Dodecahydrido-hypho-pentaborat 1258, 1259
Dodecahydrido-nido-decaborat 1261
Dodecahydrido-*nido*-nonaborat 1260
Dodecahydrido-nido-undecaborat 1264
Dodecatelluride 703
Dodecawolframatophosphat 1886
α-Dodecawolframatophosphat 1886
Dodecawolframatosilicat 1886
Dodekaeder 171
Döbereiners Feuerzeug 291
Dokosaeder 2117
Dollar 1712
Domäne 1666
Donation
freier Elektronenpaare 167

Donator-Ligand 1591
Doppelaromatizität 1319, 1322
Doppelbindung(en) 143
  konjugierte 148, 191
  oszillierende 147
Doppelbindungsradien 149
Doppelbindungsregel 1078
Doppelbrechung 1468
Doppelhelix 1059
Doppelkegel-Struktur 2190
Doppelkontaktverfahren 656
Doppelsalze 1361
Doppelspat 1468
doppelte Umsetzung
  Lewis-Säure-Base n. 277
Doré-Silber 1711
Dosimeter
  chemische 2243
  Festkörper- 2243
  photographische 2243
Dotierung
  Siliciumkristalle 1673
down-Quarks 90
Dravit 1115
Drehachsen
  n-zählige 199
Drehspiegelachsen
  n-zählige 199
Dreieckssäure 1045
Dreielektronendonator 2151
dreifach-überkapptes trigonales Prismas 353
Dreifachbindung(en) 143
Dreifachbindungen
  zw. Metallatomen 1892
Dreifachbindungsradien 149
Dreimarkstück 1712
Dreizentren-Vierelektronen-Bindung(en) 174, 393
Dreizentren-Zweielektronen-Bindung 2170
Dreizentren-Zweielektronen-Bindung(en) 169, 393
Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen 290
  einfachstes Beispiel 311
Dreizentrenbindung(en) 393
  BHB- 1236
  geschlossene BBB- 1236
  offene BBB- 1236
Druck
  kritischer 288
Druckwasserreaktor 2282
  Schema 2282
Drummond'sches Kalklicht 1462
Dsi (Abk.) 1061
Dubna Gas-Filled Recoil Separator 2350
Dubnium 2349
  Gewinnung 2352
  Verbindungen 2360
Düngemittel 1511
  Geschichtliches 913
  phosphorhaltige 913
  stickstoffhaltige 762
Duktilität 123
Duralumin (veralt.) 1335
Duranglas
  Duran- 1129
Durchgehen
  des Reaktors 2281
Durchlässigkeitskoeffizient 211
Dwi (Vorsilbe) 97
Dynamik
  stereochemische 454
Dysprosium
  Geschichtliches 2289
  Name 2289

E

E-Form 451
Eau de Javel 518
Eau de Labarrague 518
Edel-Ionen 2227
  Actioniode 2229
Edelgas-Konfiguration(en) 121
Edelgasatome
  Dichte der Elektronen 370
  Leuchtfarben 190
Edelgase 330, 2349
  chemische Eigenschaften 463
  Clathrate 462
  Energieniveaus 2355
  Geschichtliches 459
  Interedelgasverbindungen 472
  Kohlenstoffverbindungen 473
  Komplexe 473
  Labordarstellung 460
  Namen 459
  physikalische Eigenschaften 461
  physikalische Verbindungen 462
  Sauerstoffverbindungen 472
    phys. Eigenschaften (Tab.) 465
    Systematik (Tab.) 465
  Stickstoffverbindungen 472
  Verbindungen 464
  Verwendung 462
  Vorkommen 459
  Wasserstoffverbindungen 472
Edelgashalogenide
  physikalische Eigenschaften (Tab.) 464
  Systematik (Tab.) 464
Edelgasionen-Laser 195
Edelgasoxide 469
Edelgasregel 1588, 1620
Edelgasverbindungen
  Geschichtliches 463
  thermodynamische Aspekte 463
Edelsteine 1357
  Herstellung 1357
Edison-Akkumulator 2025
effective atomic number 2114
Effekt
  Chelat- 1567
  Compton- 2241
  Indenyl- 2205
  Jahn-Teller- 1608
  Joule-Thomson- 555
  Kernphoto- 2267
  makrocyclischer 1568
  Meißner-Ochsenfeld- 1676
  Naphthalin- 2211
  nephelauxetischer 1615
  Photo- 2241
  piezoelektrischer 1103
  synergetischer 2144
Effekt des inerten Elektronenpaares 333
Effekt(e)
  des inerten Elektronenpaars 1769
  direkte relativistische 372
  Faraday-Tyndall- 182
  hyperchromer 192
  hypochromer 192
  indirekte relativistische 373
  induktiver 156
  lichtelektrischer 109
  photoelektrischer 109
  relativistische 105, 372
  synergetischer 276
  Teflon- 278
  Tyndall- 181
Effekt(e) relativistische 1730
e_g-Zustände 1596
Eigendissoziation des Wassers 221
Eigenhalbleiter 1672
Einelektronen-Näherung 368
Einelektronenzustände 98
Einfachbindungsradien 149
Einfang eines Elektrons 2234
Einlagerungsverbindungen 713
Einpökeln 1510
Einschlussverbindungen 1010
Einstein (Einh.) 107
Einsteinium
  Erzeugung 2318
  Geschichtliches 2313
  Name 2313
Einstufenmechanismus 424
Einzelmolekülmagnet 1910
Einzelpotentiale 250
  Berechnung 250
Eis
  Strukturverhältnisse 590
Eisen
  -erze 1935
  chemische Eigenschaften 1944
  Darstellung 1936
  Desoxidation 1334
  Geschichtliches 1935
  Häufigkeit 1935
  Isotope 1936
  kohlenstoffhaltige Sorten 1945
  Koordinationszahlen 1947
  Legierungen 1945
  Modifikationen 1942
  Name 1935
  Nitridphasen 2100
  organische Verbindungen 1970
  Oxidationsstufen 1946
  physikalische Eigenschaften 1942
  Physiologisches 1935
  Potentialdiagramme 1947
  pyrophores 1944
  quantitative Bestimmung 1949
  reines 1945
  Reinigung 1948
  Verwendung 1945

Vorkommen 1935
Eisen(II)-disulfid 1960
Eisen(II)-Komplexe
magnetisches Verhalten 1964
optisches Verhalten 1965
Spincrossover- 1965
Stabilität 1964
Eisen(II)-sulfat 1958
Eisen(II)-Verbindungen 1948
Eisen(II)oxid 141
Eisen(II,III)-sulfid 1960
Eisen(III)-Ionen
analytischer Nachweis 1953
Eisen(III)-Komplexe
magnetisches Verhalten 1964
optisches Verhalten 1964
Stabilität 1963
Eisen(III)-oxid
Modifikationen 1954
Eisen(III)-sulfid 1960
Eisen(IV)-Verbindungen 1969
Eisen(V)-Verbindungen 1969
Eisen(VI)-Verbindungen 1969
Eisen-Blaupigmente 1952
Eisen-Kohlenstoff
Zustandsdiagramm 1942
Eisen-Komplexe 1957, 1962
Elektronenkonfiguration 1962
Eisen-Nickel-Akkumulator 2025
Eisen-Salze 1958
Eisenalaune 1361
Eisenchalkogenide 1953
Eisencyanide 1950
Eisencyano-Komplexe 1950, 1951
Verwendung 1952
Eisendibromid 1948
Eisendifluorid 1948
Eisendiiodid 1948
Eisenerze 847
Eisengruppe 1934
Elemente
Einordnung i. PSE 1934
Häufigkeiten 1934
Elemente vergl. Betrachtungen 1973
Eisengruppenelemente 2349
Energieniveaus 2355
Eisenhalogenide 1948
Komplexe 1949
phys. Kenndaten (Tab. 29.2) 1949
Eisenhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab. 29.2) 1949
Eisenhydride 1948
Eisenoxid-Pigmente 1955
Eisenoxide 1955
phys. Kenndaten (Tab. 29.2) 1949
Eisenphosphate 847
Eisenporphinproteine 1965
Eisenrhodanide 1953
Eisensäuerlinge 1959
Eisenschwefelproteine 1965
Eisenselenide 1960
Eisenspeicherung
biologische 1969
Eisenstähle 1945
Eisentelluride 1960
Eisentransport
biologischer 1968
Eisenverbindungen
niedrigwertige 1948
Eisenwässer 1959
Eisenwässer 587
Eisenzeit 1935
Eishydrate 462
Eka (Vorsilbe) 97
Eka-Aluminium 1378
Eka-Bor 1784
Eka-Cäsium 1503
Eka-Elemente 78
Eka-Iod 489
Eka-Mangen 1915
Eka-Radon
Elektronegativität 2359
Eka-Silicium 1378
Ektachrome 1725
electron deficient compounds 1236
Electron Spectroscopy for Chemical Analysis 117
elektrochemische Wertigkeit 239
elektrochemisches Äquivalent 241
Elektrode(n)
titanaktivierte 1797
Elektrographit 999
Elektrolichtbogenverfahren 1942
Elektrolumineszenz 855
Elektrolyse
Chloralkali- 479
Elektrolyte
binäre 217
mittelstarke 217
schwache 217
starke 217
elektrolytische Zersetzung 255
elektrolytische Dissoziation 216
Elektrolytzink 1750
elektromagnetische Wellen
Spektrum 110
elektromagnetisches Spektrum 110
Elektromigration 1795
elektromotorische Kraft 242, 252
Zersetzungsspannung 256
Elektron
magnetisches Spinmoment 1661
Elektron(en) 89
Bindungsstärke 100
hydratisierte 263
verschmiertes 361
Wellencharakter 366
Elektron(en) 2256
Aussendung 2234
bel. Energieinhalts 2256
Elektronantineutrinos 95
Elektronegativität
Geschichtliches 157
Hauptgruppenelemente (Tab.) 157
Trends im PSE 158
Elektronen
solvatisierte 756, 1505
Elektronen-Abzählregel
bei Carbonylstrukturen 2114
18-Elektronen-Abzählregel 2138
Elektronen-Neutrinos
experimenteller Nachweis 2240
Elektronen-Salze 1506
1s-Elektronen
Abionisierungsenergien versch. Elemente (Tab.) 119
Elektronenübertragung
Reaktionsgeschwindigkeit 415
Elektronenaffinität
d. Hauptgruppenelemente 337
Elektronenaffinität
u. relativist. Effekt 1730
Elektronenanordnung
stabile 327
Elektronenanzahl
magische 2114
Elektronendichte
radiale 363
volumenbezogene 361
Elektronendichte im Wasserstoffmolekül 380
Elektronengas
zweidimensionales 998
Elektronengeschwindigkeit
in einem Leiter 123
Elektronenhülle 96
Elektronenkonfiguration
Elemente der 2. Periode 102
u. Bau v. Komplexen 1592
u. Magnetismus i. Kompl. 1592
v. Komplexzentren 1556
Elektronenkonfiguration und Stabilität 98
1s-Elektronenladungswolke
Gestalt 362
2p-Elektronenladungswolke
Gestalt 364
3d-Elektronenladungswolke
Gestalt 365
Elektronenlöcher
positive 1672
Elektronenmangelverbindungen 1234
Elektronenpaar
freies 354
schwaches 354
stereochemisch unwirksames 345
stereochemische Wirksamkeit 354
Elektronenpaar-Theorie 371, 1588
Elektronenpaare
einsame 144
freie 144
gemeinsame 143
nicht bindende 144
elektronenparamagnetische Resonanz 187
18-Elektronenregel 1588
Elektronenschalen
einiger Hauptgrp.-Elemente 106

Elektronentheorie der Valenz 121
Elektronentransfer-Prozesse
outer sphere Halbwertszeiten 1639
Elektronentransfer-Prozesse
b. Komplexen 1638
2-Elektronen-3-Zentrenbindungen in Komplexen 1554
Elektronenzustand
Charakterisierung 568
Elektroneutralitätsregel 145
Elektroneutralitätsregel 1590
Elektronneutrinos 89, 95
Elektrophotographie 697
Element 112 2349
Gewinnung 2354
Element 113 2349
Gewinnung 2354
Element 61
vermeintliche Entdeckung 2289
Element(e) 2349
akzidentelle 85
atmophile 83
Atomvolumenkurve 2296
Biofunktionen 85
biophile 83
chalkophile 83
chemische 82, 83
d-Block- 1537
Elektronegativitäten 158
essentielle 85
f-Block- 1537
f-Block- 2227
flüssige 486
galvanische 258
galvanisches 242
Hauptgruppen- 325
homologe 80
Hydrogenolyse 312
Kurzperiodensystem 1542
lithophile 83
Nebengruppen- 1535
p-Block- 327
patriotische 1378, 1784
physikalische 86
reaktionsfähigstes 477
repräsentative 81
s-Block- 327
schwerstes m. stab. Nukliden 2232
siderophile 83
Strukturdaten 311
superschwere 93, 2349
Toxizität 86
Transcurium- 2318
Transeinsteinium- 2321
vergleichende Übersicht 82
weitestverbreitetes 554
Element-Kationen
hochbeschleunigte 2256
Elementarlänge
Planck'sche 411
Elementarteilchen
kurzlebige 89
langlebige 89
phys. Kenndaten (Tab.) 2256
physikalische Daten 89
Elementarzelle
einfach primitive 137
flächenzentrierte 137
Elementatom-Clusterverbindungen 161
Elementhäufigkeiten 83
Elementsauerstoffsäuren
pK_S-Werte 269
Elementumwandlung
erste geglückte 2260
künstliche 2253
natürliche 2232
Elementwasserstoffe
Bindungsverhältnisse 307
geladene Strukturen 310
Gitterenergie 308
Periodensystem der 306
σ-Komplexe 2173
thermodynamische Daten 306
Eliminierung
reduktive 1638, 1642
Eliminierungen
reduktive 423
1,1-Eliminierungen 423
1,2-Eliminierungen 424
Ellis-Carbonylate 2132
Eloxal-Verfahren 1333
Emaniermethode
Hahn 2237
Emission
sponante 195
spontane 112
stimulierte 195
Enantiomere
Bedingung zur Trennung 446
skalare phys. Eigenschaften 445
u. Symmetrie 447
Enantiomerenpaare 1585
Enantiomerie
Komplex- 1582
Enantioselektivität 454
endo-Wasserstoffatome
in Polyboranen 1233
Energie 2362
Jahn-Teller-Stabilisierungs- 1604, 1608
Ligandenfeldaktivierungs- 1629
Ligandenfeldstabilisierungs- 1603
Materialisierung 2363
Oktaederplatzstabilisierungs- 1605
Paarbildungs- 1598
Quadratplatzstabilisierungs- 1607
Spinpaarungs- 1598
Umwandlung in Masse 2362
Energie(n)
Aktivierungs- 208
Fermi- 193
Gitter- 131
Kernbindungs- 2245
Korrelations- 368
Kristall- 131
Mesomerie- 147
Resonanz- 147
stellare 2273
Energieaufspaltung
Terme i. Ligandenfeld 1609
Energiebänder 1670
Besetzungsdichte 1671
Breite 1671
Energiebandlücken 1672
Energiegehalt von Atomelektronen 99
Energielücken 193
Energieniveau-Schema 101
des Wasserstoffmoleküls 382
oktaedrische Komplexe 1619
Energieprofile
von Substitutionsreaktionen 434
Energieschwerpunkt-Satz 1595
Energieumsatz
radioaktiver 2244
ε-Nitridphase 2100
Enolsäuren 1045
Entartung 102
Entglasen 1101, 1126
Enthalpie
Hydratations- 1604
Verdampfungs- 806
Enthalpie(n)
Aktivierungs- 210
Aktivierungsfreie 211
Atomisierungs- 152
Bindungs- 152
Promotions- 154
Entladen
Batterie 259
Entladung
dunkle 562
stille 562
Entladungsröhre 462
Entropie(n)
Aktivierungs- 211
Entschwefelung
Erdöl- 606
Rauchgas- 638
Entstaubung 656
Entwickeln
latentes Bild 1723
Photographie 1723
Entwicklung
chromogene 1725
chromolytische 1725
Enzyme 2003
epan (Suffix) 1304
epin (Suffix) 1304
ε-Schwefel (veralt.) 614
Erbium
Geschichtliches 2288
Name 2288
Erdalkalicarbonate
Dissoziationsdrücke 1470
Erdalkalimetall 1383
Erdalkalimetall-Komplexe 1474
Erdalkalimetall-Salze
Hydratstrukturen 1474
Löslichkeiten (Tab.) 1467
Erdalkalimetallazide 1464
Erdalkalimetalldihalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1459
Strukturen 1459
Erdalkalimetalle 330, 1429, 1476
-Metallorganyle
Eigenschaften 1475

Bis(pentamethylcyclopentadienide) 1476
Chalkogenverbindungen 1461
Chelat-Komplexen 1474
Flammenfärbungen 1501
Gruppe der 1429
Häufigkeiten 1429
Halogenverbindungen 1459
Kationen 1458
Kohlenstoffverbindungen 1466
Komplexbildungstendenz 1474
Koordinationszahlen 1458
Name 1429
organische Verbindungen 1475
Oxidationsstufe 1457
Perchalkogenide 1461
Stickstoffverbindungen 1464
Suboxide 1461
Wasserstoffverbindungen 1458
Erdalkalimetallhydride 1458
Strukturen 1459
Erdalkalimetallmonohalogenide 1459
Erdalkalimetallnitride 1464
phys. Kenndaten (Tab.) 1465
Strukturen 1465
Erdalkalimetallpernitride 1464
Erdalkalimetallsilicide
Typen 1068
Erdalkalimetallsubnitride 1464
Erdalkalimetallsuboxide 1463
Erdalkalimetalltrielide
Übersicht 1383
Erdatmosphäre 573, 657
Bestandteile 573
Chemie der 579
dritte Atmosphäre 574
Einteilung 575
erste Atmosphäre 574
katalyt. Ozonabbau 578
Kreislauf d. Ozons 575
Ozonprofil 577
Radikalbildungen 578
Sauerstoffatomprofil 577
Temperaturprofil 577
Wärmehaushalt 583
Wasserkreislauf 580
zweite Atmosphäre 574
Erde
Atmosphäre der 573
Aufbau 84
Evolution der 573
Erdgas 995
Heliumgehalt 460
Erdhülle 83
Erdkern 84
Erdkruste 84
Feldspatgehalt 1123
Tonmineralgehalt 1121
Erdmantel 84
Erdöl 995
Entschwefelung 606
partielle Oxidation 753
Erdwärme 2240
Erhaltung der Orbitalsymmetrie 439
Erregung
magnetische 1658
Erythrocyten 1031
Erzbildner 553
Erze
lateritische 2023
silberhaltige 1709
ESR-Spektroskopie 187
Essigsäure 1045, 1049
et (Suffix) 1304
etan (Suffix) 1304
Ethan 1024
anorganisches 1302
Ethen 1024
klassische Struktur 1080
nichtklassische Struktur 1080
Ethin 1024
Ethylen 1024
anorganisches 1303
Bindungsverhältnisse 403
Ethylen-Komplexe 2175
Strukturen 2176
Ethylendiamintetraacetat 1475
$EDTA^{4-}$ 1449
Ethylendiamintetraessigsäure 1569
etidin (Suffix) 1304
Eukryptit
Hoch- 1129
Europium
Geschichtliches 2289
Name 2289
Evolution
präbiotische 1054
Evolution der Erde 573
exchange 173
Excimer-Laser 195
Exciplex-Laser 195
exo-Wasserstoffatome
in Polyboranen 1233
Exosphäre 576
Experiment
Mike 2286
Explosionen 426
isotherme 427
thermische 427
Extender 1120
Extinktion
molare 189
Eyring'sche Gleichung 211
e-Zustände 1599

F

fac (Präfix) 451
fac-Form 1584
Fällung
fraktionierende z. Lanthanoidtrennung 2293
Fällungsanalyse 1715
Fällungsreaktion 236
Fällungstitration 232
Fahlerz 941
Faktor
Bewertungs- 2243
Faraday'sche Magnetwaage 1659
Farbe und Wellenlängenbereich 187
Farbe von Atomionen 190
Farbe von Festkörpern 193
Farbe von Molekülen 191
Farbe von Molekülionen 191
farbig machen 194
Farbphotographie 1725
Farbpigmente 1130
anorganische 1130
mit CT-Übergängen 1616
Farbstoff-Laser 195
Farbverschiebung
bathochrome 192
hypsochrome 192
farbverursachende Prozesse 189
Faser(n)
anorganische 1118
einkristalline 1118
Glas- 1129
Faujasit
Struktur 1123
f→d-Übergänge
b. Lanthanoid-Ionen 2300
Fe(III)-hydroxid-Lösungen
kolloide 1957
Fehling'sche Lösung 1702
Fehling'sche Probe 1698
Fehlstellen
Frenkel- 2090
Schottky- 2090
Feinzink 1750
Feldspäte 1328
Feldspat 1122, 1123
Feldstärke
magnetische 1658
FeMo-Cofaktor 1968
Fentons Reagens 1969
Fenton'sches Reagenz 601
Fermionen 2256
Fermium
Erzeugung 2318
Geschichtliches 2313
Name 2313
Ferrate 1959
Ferredoxine 1965
Ferrite
hexagonale 1960
Silicat-Typ-Strukturen 1959
silicatfremde 1959
Strukturen 1959
Ferritin(e) 1935, 1965, 1968
Ferritspinelle
ferrimagnetische 1960
Ferrocen
Derivate 2198
Name 2190
Ferrochrom carbure 1846
Ferroelektrizität 1669
Namen 1669
Ferrolyl
a. Komplexligand 2205
Festgläser 1126
Festkörper
Farbe 193
Kristallgitter 137
Festkörper-Laser 196
Festkörperchemie 342
Festkörper
defekter 1648
dreidimens. Ausdehnung 1648
elektrische Eigenschaften 1669
magnetische Eigenschaften 1658

Modifizierung 1650
Oberflächenentwicklung 1648
räumliche 1648
Synthese 1650
Überblick 1650
Umwandlung 1650
Festkörperchemie 1648
Grundlagen 1649
im engeren Sinne 1648
Unterschiede zur Molekülchemie 1648
Fetthärtung 294
Feuerluft 553
f→f-Übergänge
b. Lanthanoid-Ionen 2299
f→f-Übergang
b. Actinoid-Ionen 2321
Finnegans Wake 90
Fischer-Carbenkomplexe 2165
Fischer-Hepp-Umlagerung 828
Fixieren
Photographie 1724
Flüssigkeiten
ionische 280
Flammenfärbung 190
Flavo (Präfix) (veralt.) 1550
Fließbett 655
Flip-Flop-Brücken 176
Florentinum 2289
Flotation zur Stofftrennung 1511
Flüssigdünger 763, 914
Flüssigkeit
eingefrorene 1126
fluktuierende Moleküle 418
fluktuierende Wasserstoffatome
in Polyboranen 1233
Fluor
chemische Eigenschaften 477
Darstellung 476
Geschichtliches 475
Isotope 476
Koordinationszahlen 495
Name 475
Oxidationsstufen 495
physikalische Eigenschaften 477
Physiologisches 475
Sauerstoffsäure 515
Sauerstoffverbindungen 532
Verwendung 477
Vorkommen 475
Fluorenyl
a. Komplexligand 2205
Fluoreszenz 112, 195, 855
Fluorid
Nachweis von 1953
Fluorid-Ionen 498
Fluoride
Physiologisches 475
saure 498
Fluoridoxide
Halogene
phys. Kenndaten (Tab.) 544
Systematik 544
Fluorierungen
elektrochemische 500
Fluoroaluminate
Strukturen 1344
Fluorophosphat-Ion 917
Fluoroschwefelsäure 663
Derivate 663
Fluorphosphonsäure 917
Fluorsulfonsäure 663
Fluorwasserstoff 174
als Reaktionsmedium 497, 499
Bindungsverhältnisse 174
chemische Eigenschaften 497
Darstellung 496
Elektrolyse 476
Energieniveauschema 387
physikalische Eigenschaften 496
Physiologisches 496
Spannungsreihe i. 500
Struktur 497
Verwendung 500
wasserfreier 498
Fluorwasserstoffsäure 498
Flusssäure 497, 1094
Flussschläuche 1677
Flussspat
violetter 2242
Flusswasser 587
fold angle 1080
Folienkohlenstoff 996
formal shortness-Verhältnis 1865
Formalladung(en) 164
der Zentralatome 166
δ-Form 1585
Formiate 1045
λ-Form 1585
Formung
endkonturgenaue 1682
Francium 1496
chemische Eigenschaften 1503
Geschichtliches 1496
Häufigkeiten 1496
Isotope 1499
künstliche Gewinnung 1500
Name 1496
Frank-Caro-Verfahren 1467
Frasch-Verfahren 604
Fraunhofer'sche Linien 570
Fraunhofer'sche Linien 111
freie Aktivierungsenthalpie 211
freie Aktivierungswärme 211
freies Elektronenpaar 354
Freiheitsgrad(e) 611
Fremdhalbleiter 1673
fremdionige Zusätze 236
Fremy'sches Salz 845
Frenkel-Fehlstellen 2090
Freone 755
Frontier-Orbital 440
FS-Verhältnis 1865
fuel cells 294
Füllmittel 1120
Füllstoffe
anorganische 1120
Fünfeckregel 1007
Fünffachbindung 1866
Fünffachbindung(en) 1560
Fulleren
C_{20} 1007
C_{62} 1008
Fulleren-Komplexe 1014, 1018
endohedrale 1010
exohedrale 1010
Ih-Fulleren-20 1005
Fullerenbromide 1017
Fullerene
aromatischer Charakter 1008
Bindungsverhältnisse 1006
chirale 1006
Cycloaddukte 1018
Eigenschaften 1008
Geschichtliches 1005
Gewinnung 1010
Hetero- 1010
isomere Formen 1006
klassische 1008
MO-Energieniveauschema 1008
nichtklassische 1008
Nomenklatur 1005
Physiologisches 1009
Strukturen 1004
tribochemische Bearbeitung 1009
zweidimensional vernetzte 1008
Fullerenfluoride 1017
Fullerenoxide 1017
Fullerensäuren 1018
Fullerenverbindungen
elektrovalente 1019
kovalente 1017
Fulvalen-Dianion
als π-Ligand 2191
furnace black 1000
Furnace-Ruß 1000
Fusion 2349
heiße 2351
kalte 2351
Fusionsreaktor(en) 2275, 2284
FZ-Verfahren 1064

G

γ-Strahlen 2239
Gadolinium
Geschichtliches 2289
Name 2289
Gallan
Akzeptoraddukte 1391
Donoraddukte 1390
Gallatetraboran 1391
Gallium
Bindungen 1387
Chalkogenverbindungen 1397
chemische Eigenschaften 1381
Clusteranionen 1384
Verbände 1385
Darstellung 1379
Geschichtliches 1378
Halogenverbindungen 1392
Hochdruckmodifikationen 1381
Isotope 1379
Kationen 1383
Koordinationstendenz 1387
Koordinationszahlen 1387
metalloide Clusterverbindungen
Strukturen 1420
Name 1378

Normaldruckmodifikationen 1380
organische Verbindungen 1405
Oxidationsstufen 1386
Pentelverbindungen 1402
physikalische Eigenschaften 1379
Physiologisches 1378
Verbindungen 1386
Verwendung 1382
Vorkommen 1378
Wasserstoffverbindungen 1388
Gallium(III)-azid 1402
α-Gallium 1380
Gallium-Allotrope 1383
β-Gallium 1381
Gallium-I 1380
Gallium-trisalanat 1392
Gallium-trisboranat 1392
Galliumantimonid 1403
Galliumarsenid 1403
Galliumchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1399
Strukturen 1399
δ-Gallium 1381
γ-Gallium 1381
Galliumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1394
Strukturen 1394
Galliumphosphid 1403
Gallylen(e) 1389, 1395, 1407
Galmei 1748
galvanisches Element 242
γ-Schwefel 607
γ-Selen 694
Gas(e)
Nitrose 801
okkludiertes 460
permanentes 288
Gasen 1189
Gasglühlichtstrumpf 2332
Gashydrate 462
Gasmaske
Filter 1002
Gasreinigung 656
***gauche* (Präfix)** 452
gauche (Vorsilbe) 770
Gebläse-Schachtofen 1937
gebundene Aktivierungswärme 211
Gefüge
homogener Bereiche 1679
Gegenstromdekantation 1513
Geiger-Nuttall'sche Regel 2250
Geiger-Zähler 2242
Geissler-Röhre 112
Gekrätz 2039
Gekürztes Periodensystem 80
gemeinsames Elektronenpaar 143
geometrische Isomerie 450
Germane
Darstellung 1167
Derivate 1168
Eigenschaften 1168
hyperkoordinierte 1195
ungesättigte 1203
Germanide
Strukturen 1165
Typen 1165
Germanige Säure 1178
Germanium
α- 1161
β- 1161
amorphes 1161
Chalkogenverbindungen 1177
chemische Eigenschaften 1162
Clusterbildungstendenz 1167
Darstellung 1160
delta- 1161
Geschichtliches 1158
Halogenverbindungen 1169
Hochdruckmodifikation 1161
in Verbindungen 1166
Isotope 1159
Kationen 1164
Koordinationszahlen 1167
Legierungen 1163
Name 1158
organische Verbindungen 1190
Oxidationsstufen 1166
Pentelide 1177
physikalische Eigenschaften 1161
Physiologisches 1158
Strukturen 1161
Verwendung 1163
Vorkommen 1159
Wasserstoffverbindungen 1167
Germanium-Allotrope 1164
Germanium-Komplexe 1166
Germaniumchalkogenide 1177, 1178
Eigenschaften (allgem.) 1177
phys. Kenndaten (Tab.) 1178
Strukturen 1178
Germaniumclusterverbindungen 1197
Germaniumdichloridsulfid 1177
Germaniumdifluoridoxid 1177
Germaniumdifluoridsulfid 1177
Germaniumdihalogenide
Darstellung 1171
Halogenidokomplexe 1174
Redox-Verhalten 1173
Säure-Base-Verhalten 1173
Strukturen 1172
thermisches Verhalten 1172
Verwendung 1173
Germaniumdioxid 1177
Germaniumdisulfid 1177
Modifikationen 1180
Germaniumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1170
Strukturen 1169
Germaniummonosulfid 1177
Germaniummonoxid 1177
Germaniumorganyle
Geschichtliches 1190
Physiologisches 1190
Germaniumsäure 1178
Germaniumtetrachlorid 1175
Germaniumtetrafluorid 1175
Germaniumwasserstoffe 1167
Derivate 1168
Eigenschaften 1168
Germyl-Anionen 1194
Germyl-Kationen 1195
Germyl-Komplexe 1194
Germyl-Radikale 1195
Gerüstaluminate 1359
Gerüstgallate 1400
Gerüstnitridometallate 2101
Gerüstsilicate 1122
Gesamthärte 1470
Gesamtprinzip 2362
der Erhaltung von Masse Energie 2362
Gesamtzustände 103
Geschirr aus Tongut 1133
Geschützbronze 1692
geschwindigkeitsbest. Schritt 407
Geschwindigkeitsgesetz dritter Ordnung 806
Gesellschaft für Schwerionenforschung 2349
Gesetz(e) 2362
Beer'sches 189
Biots 446
Curie'sches 1662
Curie-Weiß'sches 1662
d. mikroskop. Reversibilität 210
Gibbs'sches Phasengesetz 611
Gleichverteilung d. Energie 301
Henry'sches 1001
Henry-Dalton'sches 216
Kirchhoff'sches 111
Lambert'sches 189
Lambert-Beer'sches 189
Massenwirkungs- 213
Moseley'sches 116
Nernst'sches Verteilungs- 216
Ohm'sches 257
Oktaven- 78
Ostwald'sches Verdünnungs- 217
Stokes'sches 111
Verteilungs- 216
von der Erhaltung der Masse 2362
von der Erhaltung der Masse begrenzte Gültigkeit 2362
Giftfänge 963
Gips
abgebundener 1471
Brennen 1471
gebrannter 1471
Induktionsperiode v. 1478
Verwendung 1472
wasserfreier 1471
Gipsmörtel 1477, 1478
Girbotol-Verfahren 624
Gitter
Penrose- 1649
Gitterenergie
allg. Trends 133
Berechnung 132
Gitterpunkt(e) 135, 137
Glühfarben 188
Gläser 1126, 1649
Alumosilicat- 1128
Anlaufen 1131
Bor-Tonerde- 1129
Chalkogenid- 1127
Duran- 1129
Färbung 1130

Herstellung und Verarbeitung 1129
im engeren Sinne 1127
Jenaer 1129
Kali-Blei- 1129
Kali-Kalk- 1128
metallische 1127
nachträgliche Bearbeitung 1130
Natron-Kali-Kalk- 1128
Natron-Kalk- 1128
Phosphosilicat- 1128
Silicat- 1128
Spezial- 1129
Strukturmodelle 1128
Trübung 1131
Glanzkohlenstoff (veralt.) 1000
Glanzpigmente 1130
Glasbildung
Bedingungen f. 1127
Glasfasern 1129
Glaskohlenstoff 1000
Glaskopf
brauner 1936
roter 1936
schwarzer 1900, 1936
glattgebrannt 1133
Glaubersalz 604
Gleichgewicht
radioaktives 2236, 2249
Säkular- 2236
Spin-Crossover- 2195
Gleichgewicht(e) 225
chemisches 206
dynamisches 213
heterogene 233
statisches 213
Verschiebung d. Druckänderung 226
Verschiebung d. Konzentrationsänderung 226
Verschiebung d. Temperaturänderung 227
Gleichgewichtseinstellung 222
Gleichgewichtskonstante
Bestimmung a. pK_S-Werten 271
Bestimmung aus Normalpotentialen 253
gleichioniger Zusatz 236
Gleichung(en) 138
Eyring'sche 211
Haaland'sche 159
kernchemische 2234
Madelung- 132
Nernst'sche 250
Schomaker-Stevenson- 159
gleit-falt-Verzerrung 2205
Gleit-Mechanismus 1625
Glimmer
Struktur 1119
Glimmerreihe
dioktaedrische 1121
trioktaedrische 1121
Glühlampen
Füllgase 462
Gluonen 2256
Glutaminsäure 454
Glykol
aus CO 1038
Glyoxyate 1045
Glyoxylsäure 1045
γ-Nitridphase 2100
Goethit 1936
Gold
als Chalkogen 1740
als Halogen 1740
als Wasserstoff 1740
außergew. Eigenschaften 1729
chemische Eigenschaften 1727
Darstellung 1726
Geschichtliches 1725
Häufigkeit 1686
Isotope 1726
kolloides 1728
Koordinationszahl 1729
Legierungen 1727
nanokristallines 1726
organische Verbindungen 1742
Oxidationsstufen 1728
physikalische Eigenschaften 1727
Physiologisches 1725
Potentialdiagramme 1728
relativistische Effekte 1729
vergl. Betrachtungen m. Elementnachbarn 1729
Verwendung 1727
Vorkommen 1725
Gold(-I)-Verbindungen 1739
Gold(I)-azid 1735
Gold(II)-Komplexe
dinukleare 1736
echte mononukleare 1735
Gold(III)-azid 1738
Gold(III)-hydroxidoxid 1738
Gold(III)-organyle
Derivate 1743
Eigenschaften 1743
Strukturen 1743
Gold-Gold-Abstände 1732
Gold-Gold-Kontakte
schwache 1731
starke 1731
Goldchalkogenide 1735
Goldclusterverbindungen
Toxizität 1725
Goldhalogenide 1733
phys. Kenndaten (Tab.) 1733
Strukturen 1733, 1736
Goldnanodrähte 1727
Goldoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1733
Goldpurpur
Cassius'scher 1728
Goldschmidt'sche Ionenradien 140
Goldsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1733
Goldverbindungen
niedrigwertige 1739
Goldwäsche 1726
Good-Year-SD-Verfahren 1367
Graham'sches Salz 922
Grammsuszeptibilität 1659
Granate 1357, 1959
Graphit 997
alpha- 998
anorganischer 1298
beta- 998
Bindungsverhältnisse 997
Eigenschaften 998
Elektro- 999
Halogen- 1016
Intercalationsverbindungen 1015
Kunst- 999
Natur- 998
Pyro- 1000
Retorten- 999
Struktur 997
Verdampfung 1010
Verwendung 998
Graphit-Folien 999
Graphit-Komplexe 1014
Graphit-Membranen 999
Graphit-Salze 1016
Graphitanoden 481
Graphitfasern 1000
Graphitfluorid
Strukturen 1014
Graphitsäure 1015
Graphitverbindungen
elektrovalente 1015
kovalente 1014
gravimetrischer Faktor 237
Gravitationskraft 92
Gravitonen 2256
Gray (Gy) (Einheit) 2243
Grenzradienverhältnis und Koordinationszahlen 138
Grenzstöchiometrie 305
Grießfieber 1749
Grignardverbindungen
Addukte 1453
Darstellung 1451
Eigenschaften 1451
Geschichtliches 1450
Reaktivität 1453
Strukturen 1452
Verwendung 1454
Grimm'scher Hydridverschiebungssatz 760
Größe
kritische 2280
grünes Salz 2315
Grünfeuer 1474
Grünsalz 1800
Grünspan 1705
Grundterm
Energieaufspaltung i. Ligandenfeldern 1613
Grundwasser 587
Grundzustand 153
Gruppen
elektronisch äquivalente 1622
isolobale 1623
prosthetische 2003
Gruppenaluminate 1359
Gruppensilicate 1108, 1114
natürliche 1114, 1115
Guttapercha 455
Gutzeit'sche Arsenprobe 951

H

H_0-Wert
Hammetscher 273
Häm 1966

Hämatit 1936, 1954
Hämoglobin 1935, 1965
Hämproteine 1965
Härten
v. Stahl 1939
Haaland'sche Gleichung 159
Hadfield-Stahl 1901
Hadronen 2256
Hämcyanin 2093
Hämerythrin 2093
Hämocyanin 1687, 1706
Hämoglobin 555, 2093
Händigkeit 444
Härte
bleibende 1470
permanente 1470
temporäre 1470
vorübergehende 1470
Härtegrade 1470
nichtdeutsche 1470
Härteskala 1108
Häufigkeitsfaktor 208
Hafnium
Abtrennung v. Zr 1810
chemische Eigenschaften 1810
Geschichtliches 1809
in Verbindungen 1811
Isotope 1809
Koordinationszahlen 1811
Name 1809
organische Verbindungen 1817
Oxidationsstufen 1811
physikalische Eigenschaften 1810
Physiologisches 1809
Potentialdiagramme 1811
Verwendung 1811
Vorkommen 1809
Wasserstoffverbindungen 1812
Hafnium-Salze
basische 1815
Hafniumhalogenide
Komplexe 1814
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Strukturen 1813
Hafniumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Hafniumsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Halbhöhenbreite 189
Halbleiter
Anwendungen 1674
Dotierung von 2265
Eigen- 1672
Elektronendefekt- 1673
Elektronenüberschuss- 1673
elektronische 1672
entarteter 1673
Fremd- 1673
Photo- 1672
thermisch anregbare 1672
Halbleiter-Dioden 1674
Halbleiter-Laser 195
Halbleiter-Transistoren 1675
Halbmetalle 331
Halbsandwichkomplexe 1201
Halbsandwichverbindungen 1062, 2202
Halbwertszeit
Bestimmung 2250
Extremwerte 2247
Halbwertszeit und freie Aktivierungsenergie 410
Hall-Héroult-Prozess 1331
Halogen(I)-säuren 512
Halogen(III)-säuren 512
Halogen(V)-säuren 512
Halogen(VII)-säuren 512
Halogen-Anionen
Darstellung 493
Halogen-Kationen 490
Strukturen 492
Halogenamine 788, 790
Darstellung 788
phys. Kenndaten (Tab.) 790
Überblick 788
Halogenate 512, 531
Halogenate(I) 512
Halogenate(III) 512
Halogenate(V) 512
Halogenate(VII) 512
Halogenazide 788
phys. Kenndaten (Tab.) 801
Halogene 330, 475
Assoziate 494
Energieniveauschemata 492
feste Strukturen 488
Fluoridoxide 530
Häufigkeit 475
Oxide 530
Systematik 530
Sauerstoffsäuren 512, 530
Darstellung 513
in Substanz isolierbare 512
Metallsalze 512
Potentialdiagramme 513
Redox-Verhalten 513
Strukturen 512
Schichtstruktur 488
Verbindungen
Koordinationszahlen 495
Oxidationsstufen 495
Wasserstoffverbindungen 496
Halogenfluorosulfate 507
Halogengermane 1192
Halogengraphit 1016
Halogenhypofluorite 544
Halogenide
hyperkoordinierte 547
hypovalente 547
normalvalente 547
Halogenidierungen 549
Halogenido-Komplexe 499
Halogenidoantimonate(III) 956
Halogenidoantimonite 956
Strukturen 957
Halogenidoarsenate(III) 956
Halogenidoarsenite 956
Strukturen 957
Halogenidobismutate(III) 956
Halogenidobismutite 956
Strukturen 957
Halogenierungen 549
halogenige Säuren 512
Halogenisocyane
Kationen 1055
Halogenit 531
Halogenite 512
Halogenkohlenwasserstoffe
i. d. Erdatmosphäre 583
Halogennitrate 507
Halogennitrite 507
Halogenonitridoosmate(VI) 1978
Halogenophosphorsäuren 917
Halogenosyl 531
Halogenoxide
radikalische 531
Halogenperchlorate 507
Halogenplumbane 1192
Halogensäuren 512
Halogenselensäuren 723
Halogensilane 1141
Halogenstannane 1192
Halogensulfonsäuren
Kenndaten (Tab.) 662
Halogenverbindungen
Bindungsverh. (Überblick) 549
Bindungswinkel (Tab.) 348
Darstellung (Überblick) 549
Eigenschaften (Überblick) 549
Reaktivität (Überblick) 550
Strukturverh. (Überblick) 547
Überblick 546
Verwendung (Überblick) 551
Halogenwasserstoffe 496
Acidität 497
als Reaktionsmedien 502
Halogenwasserstofflaser 197
Halogenyl 531
Hammet'sche Aciditätsfunktion 273
Haptizität 1060
Hapto-Symbol 1553
Harkin'sche Regel 2278
Harkins'sche Regel 2290
Harnstoff 1047
harte Säuren 275
Hartferrite 1960
Hartmetallwerkstoffe 1889
Hartporzellan 1134
Hartstoffe 1889
titanhaltige 1806
Hassium 2349
chemische Eigenschaften 2360
Gewinnung 2353
Verbindungen 2360
Hauptgruppenelement(e) 325
allgemeine Reaktivität 334
Atomisierungsenthalpien 336
Aufbau der Elektronenhülle 327
Dissoziationsenthalpien 338
Eigenschaften
Trends 330
Elektronenaffinitäten 337
Elektronenkonfiguration 327
Element(e)
repräsentative 327
Elementsauerstoffverbindungen
Basizität und Acidität 331
Familien 330
Gruppenbezeichnung 330
Hydrogenlyse 312
Ionisierungsenergien (Tab.) 101
Ionisierungsenthalpien 337

Maximalwertigkeit 332
metallischer Charakter 331
Minimaloxidationsstufen 333
molekulare Verbindungen 342
Normalpotentiale (Tab.) 335
Periodensystem (Teil II) 327
Redoxkraft hoher Oxidationsstufen 335
Schalenaufbau 327
Symbole 330
Unregelmäßigkeiten im Eigenschaftsverlauf 340
Verbindungen :ZLn 350
Strukturen (Tab.) 350
Zwischenwertigkeit 333
Hauptgruppenelemente
Analogien z. Nebengruppenelementen 1544
Halogenide
Strukturen (Überblick) 547
Systematik 546
Hectorit 1122
Heisenberg'sche Unschärferelation 363
Heiß-Kalt-Reaktor 1250
Heizöl 995
Helicale Röhren 1011
Helium
besondere Eigenschaften 461
Füllgas 463
Helium I 462
Helium II 462
im Sonnenspektrum 459
im Weltall 460
Labordarstellung 460
technische Gewinnung 460
Vorkommen 459
Helium-Neon-Laser 195
Heliumisotop $^3_2$He
physikalische Eigenschaften 462
Heliumkerne
bel. Energieinhalts 2255
Heliummolekül-Ion 383
Hemihydratprozess 909
Henry'sches Gesetz 1001
Henry-Dalton'sches Gesetz 216
Heptaborane 1259
Heptaborheptahalogenide 1285
Heptacyanowolframat(II) 1876
Heptadecaselen-Dikation 699
Heptahydrido-closo-heptaborat 1266
Heptahydrido-nido-tetraborat 1254
Heptamolybdate 1882
Heptaphosphan(3) 866
Heptaphosphan(7) 866
Heptaschwefeldioxid 645
Heptaschwefelmonoxid 645
Heptatellur-Dikation 699
Heptatelluride 703
Heptatrienyl
a. Komplexligand 2183
Heptawolframate 1883
Herdfrischverfahren 1941
Hertz (Einh.) 107
Herzberg'sche O_2-Banden 570
Heteroalken-Komplexe
Darstellung 2179
Heteroborane 1270
Bindungsverhältnisse 1270
metallhaltige 1277
Nomenklatur 1270
Strukturverhältnisse 1270
Systematik 1270
Heterocarbonylmetallate 2132
Heterodecawolframate 1887
Heterododecamolybdate 1887
Heteroethylene
π-Komplexe 2175
Heterokumulene
π-Komplexe 2175
heteroleptisch 2109
Heterolyse
einer Bindung 144
Heteropolymetallate
Anwendungen 1887
Heteropolymolybdate 1885
Strukturen 1886
Heteropolyniobate
Strukturen 1886
Heteropolysäuren
Nomenklatur 1885
Heteropolytantalate
Strukturen 1886
Heteropolyvanadate
Strukturen 1886
Heteropolywolframate 1885
Strukturen 1886
Heterosphäre 576
heterotaktische Polymere 455
Heterotrophe 574
Heusler'sche Legierungen 1667
Hexaamminkupfer(II)-Ion 1705
Hexaamminruthenium(II)-Ion 1980
Hexaaquakupfer(II)-Ion 1705
Hexaaquaruthenium(III)-Ion 1979
Hexaazidochromat(III) 1858
Hexaazidoruthenat(III) 1977
Hexachlorcyclotriphosphazen 930
Hexachloropalladium(IV)-säure 2046
Hexachloroplatin(IV)-säure 2046
Hexachlorozinnsäure 1175
Hexacyanoeisen(II)-säure 1950
Hexacyanoplatinate(IV) 2050
Hexaeder 171
Hexafluoroantimonate 958
Hexafluorobismutate 959
Hexafluorogermaniumsäure 1175
Hexafluorokieselsäure 1094
Hexafluorozinnsäure 1175
hexagonal 138
hexagonal-dichteste 124
Hexahalogenpersulfurane 629
Hexahydrido-closo-hexaborat 1265
Derivate 1268
Hexahydroxoantimon(V)-säure 972
Hexahydroxoantimonate(V) 972
Hexahydroxostannate 1182
Hexahydroxybenzol 1045
Hexahydroxyindate 1399
Hexaiodtriphosphonium-Ion 890
Hexakohlenstoffdecasulfid 1042
Hexakohlenstoffdodecasulfid 1042
Hexametaphosphorige Säure 927
Hexamethylmolybdän 1893
Hexamethylphosphorsäuretriamid 918
Hexamethylwolfram 1893
Hexaorganylantimonate(V) 980
Hexaorganylbismutate(V) 980
Hexaorganylphosphate(V) 935
Hexaphosphane(6) 867
Hexaphosphinan 876
Hexaschwefelmonoxide 645
Hexastickstoffpentasulfid 676
Hexasulfid(1-) 622
Hexatellur-Dikation 699
Hexatrielan(6) 1418
Hexawolframate 1883, 1884
high-spin- 1556
highest occupied molecular orbital 440
Himmel
blauer 570
Hin-Reaktion 207
HIO_3 487
Hittorf'scher Phosphor 852
Hoch-Cristobalit 1100
Hoch-Tridymit 1100
Hochdruckphosphor 851
Hocheukryptit 1129
Hochofen
Aufbau 1937
Hängen des 1937
Hochofenprozess
Beschickung des 1937
direkte Reduktion 1938
Eisenreduktion 1938
indirekte Reduktion 1938
Hochquarz 1100
Hochspodumen 1129
Hochtemperatur-Supraleiter 1675, 1678, 1679
Strukturen 1678
Hochtemperaturprozesse
metallurgische 463
Hochtemperaturspeicher für Wasserstoffe 323
Höhensonne 1104
künstliche 1766
Höhenstrahlung 2256
Höllenstein 1718
Hoko-Säure 831
Holmium
Geschichtliches 2289
Name 2289
Holoenzym 2003
Holzkohlen 996
Homo (Nomenklatur) 1313
homo (Präfix) 877
Homoboriren 1320
Homocyclopropenylium 1320
Homodiborirenid 1320
Homöomorphie 141

homoleptisch 2109
Homolyse
einer Bindung 144
Homonorbornan 880
Homosphäre 576
Hordenkontaktofen 656
Hornstein 1100
HOs 394
HSAB-Prinzip 276
Hsi (Abk.) 1061
Hübnerit 1867
Hüttenkoks 999
Hüttenrauch 963
Hüttenzemente 1480
Hume-Rothery-Phasen 1655
Beispiele 1656
Strukturen 1656
Hybridisierungs-Betrachtung
bei Carbonylstrukturen 2111
Hybridorbitale 394
Bindungswilligkeit 397
Elektronendichteverteilung 396
geom. Orientierung 394
Strukturvorhersage 397
Hydrat(e)
Kupfersulfat 234
Hydrat-Isomerie 1581, 1857
Hydratation
v. Lithiumsalzen 1487
Hydratationsenthalpie(n) 1604
zweiwertiger Metallionen 1604
Hydrate
Ionen 593
Hydrathülle
äußere 1487
innere 1487
Hydratisierung u. Löslichkeit 592
Hydratisierungsenergie einiger Ionen (Tab.) 593
Hydrazidoschwefelsäure 846
Hydrazin 769, 770
chemische Eigenschaften 768
Darstellung 766
elektrophile Aminierung 795
Geschichtliches 766
Halogenderivate 799
innere Rotation 770
Energieprofil 771
physikalische Eigenschaften 768
Physiologisches 766
Rotamere 771
Säure-Base-Verhalten 768
Sulfonsäuren 846
wasserfreies 767
Hydrazin-Komplexe 769
Hydrazindisulfonsäure 846
Hydrazinium(1)-Salze 768
Hydrazinium(2)-Salze 768
Hydrazinium-Salze 768
Hydraziniumsulfat 768
Hydrazinmonosulfonsäure 846
Hydrazintetrasulfonsäure 846
Hydrazintrisulfonsäure 846
Hydride
chemische Eigenschaften 317
Periodensystem der 306
physikalische Eigenschaften 315
σ-Metallkomplexe 2173
Hydrido-closo-borate(1-) 1266
Hydrido-closo-polyborat-Komplexe 1267
Hydridoborate 1229
Boratomgerüste 1234
Darstellung 1265
Derivate 1268
höhere 1250
Redox-Verhalten 1267
Säure-Base-Verhalten 1266
Strukturen 1265
supraikosaedrischer 1265
Hydridocarbonylmetallate
Strukturen 2140
Verwendung 2142
Hydridogallium-bisboranat 1392
Hydridolyse von Elementhalogeniden 314
Hydridolyse zur Hydriddarstellung 311
Hydridoorganyl-Komplexe 2169
Hydridophosphorsäuren 916
Hydridphasen 313
Hydrierung
photochemische 784
thermische 783
von Mehrfachbindungen 783
Hydrierungskatalysator 2019
Hydrimet-Verfahren 1794
Hydroborate 1229
Hydroborierung
Folgeprodukte 1246
Hydrocyanierung
von Butadien 2038
Hydroformylierungen 2005, 2021
Hydrogenolyse zur Hydriddarstellung 311
Hydrogenphosphide 871
Hydrogenthiosulfate 669
Hydrogentriphosphat 924
Hydrolyse
basische 1633
saure 1631
Hydrolysekonstante (veralt.) 228
Hydronalium (veralt.) 1335
Hydronium-Ion 594
Hydroplumbierung 1193
Hydroplumbolyse 1193
Hydroplumbylierung 1193
Hydrosphäre 83, 84, 586, 995
Gewichtsverteilung 586
Hydrostannylierung 1193
Hydrothermal-Verfahren 1100
Hydroxid-Ion elektrophile 795
Hydroxid-Ionen
Bewegungsmechanismus 414
Hydroxochromate(III)
Kondensationsreaktionen 1858
Hydroxocuprate(II) 1703
Hydroxomanganate(II) 1905
Hydroxovanadate(IV) 1825
Hydroxyl-Radikale
i. d. Erdatmosphäre 581
Hydroxylamide 815
Hydroxylamido-N-schwefelsäure 844
Hydroxylamido-O-schwefelsäure 845
Hydroxylamin 815
chemische Eigenschaften 819
Darstellung 818
physikalische Eigenschaften 819
Physiologisches 818
Redox-Verhalten 820
Salze 818
Sulfonsäuren 844
Verwendung 820
Hydroxylamin-N,N-disulfonsäure 845
Hydroxylamin-N,O-disulfonsäure 845
Hydroxylamin-O-sulfonsäure 845
Zersetzungsmechanismus 845
Hydroxylamindisulfonsäure 844
Hydroxylaminmonosulfonsäure 844
Hydroxylamintrisulfonsäure 844
Hydroxylammonium-Salze 819
Hydroxylradikale 842
Hydroxynitren 815
Hydroxytrifluoroborsäure 1281
hyperchromer Effekt 192
hyperkoordiniert Halogenide 547
hyperkoordinierte Verbindungen 400
Hyperonen 2256
Hyperoxid
Energieniveauschema 566
Hyperoxid-Dismutase 553
Hyperoxo-Komplexe 2093
Hyperoxocobalt-Komplexe 1997
Hypersilyl 1061
Hyperthyreose 486
hypervalent (veralt.) 547
hypho (Vorsilbe) 1234
hypho-Carbaborane 1275
hypobromige Säure 522
Hypochalkogenate(II) 719
Hypochalkogenige Säuren 719
Hypochalkogenite 719
hypochlorige Säure 515–517
Säure-Base-Verhalten 517
Salze 517
Hypochlorige Säure
Amid der 794
hypochromer Effekt 192
Hypodiphosphate 901
Hypodiphosphinate 901
Hypodiphosphinsäure 901
Hypodiphosphite (veralt.) 901
Hypodiphosphonate 901
Hypodiphosphonsäure 901, 904, 925
Hypodiphosphorige Säure (veralt.) 901, 925
Hypodiphosphorsäure 901
Salze 926
Hypodithionige Säure 666

hypofluorige Säure 515
Hypofluorite
kovalente 515
Hypogensie 1749
hypohalogenige Säuren 512
Hypohalogenite 512, 531
hypoiodige Säure 525
Hyponitrite
Typen 839
Hypophosphite (veralt.) 901
Hypophosphorige Säure (veralt.) 901
Hypophosphorigsäureester 907
Hyposalpetrige Säure 815, 838
Hyposchweflige Säure 648, 665
Hyposulfite 648
Hypothyreose 486
Hypotriphosphorsäure 904
hypovalent Halogenide 547
hypsochrome Farbverschiebung 192

I

I_a-Zwischenstufe 1634
I_d-Zwischenstufe 1634
I/VII-Verbindungen
technische Bedeutung 1674
ideale Lösungen 218
Idealkristall 2090
idealschwarzer Körper 188
Idealstrukturen 2089
Identität (Symm.) 199
II/VI-Verbindungen
technische Bedeutung 1674
III/V-Verbindungen
phys. Kenndaten (Tab.) 1403
technische Bedeutung 1674
Ikosaeder 171, 2116
Ikosaederfragment-Cluster 1563
Ikosahexaeder 2117
Ikosaoktaeder 2117
Ikosatetraeder 2117
Illinium 2289
Illit 1121
Ilmenit-Struktur 136
Imido-bis(sulfurylamid) 844
Imido-Komplexe 757
Imidoknallsäure 1057
Imidometallate
d. Übergangsmetalle 2101
Imidophosphorsäuren 918
Imidoselensäure 723
Iminoalan(e) 1340, 1372
Iminoboran(e) 1296, 1300, 1304
Eigenschaften 1305
monomeres 1305
Reaktivität 1306
Strukturen 1305
Iminodisulfonsäure 843
Iminoessigsäurenitril 1054
Iminogermane 1168
Iminophosphane 927
Iminophosphorane 927, 930
cyclische 930
monomere 933
Iminosilane 1091
Iminostannane 1204
Iminotrielane 1411
Imperial-Smelting-Verfahren 1749
Inamine
anorganische 1305
inan (Suffix) 1304
Indan
Donoraddukte 1390
Indenyl
a. Komplexligand 2205
Indenyl-Effekt 2205
Indikatorbasen
schwache 273
Indium
Bindungen 1387
Chalkogenverbindungen 1397
chemische Eigenschaften 1382
Clusteranionen 1384
Verbände 1385
Darstellung 1379
Geschichtliches 1378
Halogenverbindungen 1392
Isotope 1379
Kationen 1383
Koordinationstendenz 1387
Koordinationszahlen 1387
metalloide Clusterverbindungen
Strukturen 1420
Name 1378
organische Verbindungen 1405
Oxidationsstufen 1386
Pentelverbindungen 1402
physikalische Eigenschaften 1379
Physiologisches 1378
Strukturen 1380
Verbindungen 1386
Verwendung 1382
Vorkommen 1378
Wasserstoffverbindungen 1388
Indium-Allotrope 1383
Indium-trisalanat 1392
Indium-trisboranat 1392
Indiumantimonid 1403
Indiumarsenid 1403
Indiumchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1399
Strukturen 1399
Indiumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1394
Strukturen 1394
induktiver Effekt 156
Indylen(e) 1389, 1395, 1407
Informationsspeicherung
magnetische 1856
Infrarotspektren 186
inin (Suffix) 1304
Initialzündung 775
innere Quantenzahlen 105
Innerligand-Übergang 1609
Inosilicate 1108
Strukturen 1115
Verwendung 1116
Inselborate
kondensierte 1293
Inselgallate 1400
Inseln der Stabilität 2349
Inselsilicate 1108, 1114
natürliche 1114
Intercalate 713
in engerem Sinne 1016
Intercalationsverbindungen
Graphit- 1015
Stufen 1015
Interchalkogene
Systematik 713
Interchange-Mechanismus
assoziativer 434
Interferenz
negative 382
positive 380
Interferenzpigmente 1122
Interhalogene 505, 714
als Reaktionsmedien 511
Anionen 510
Strukturen 510
Systematik 510
Kationen 510
Strukturen 510
Systematik 510
mehratomige 508
chemische Eigenschaften 509
Darstellung 508
Derivate 510
phys. Kenndaten (Tab.) 508
Strukturen 508
zweiatomige 505
chemische Eigenschaften 506
Darstellung 505
Derivate 507
phys. Kenndaten (Tab.) 506
physikalische Eigenschaften 506
Systematik 505
Interhalogene mehratomige
Systematik 508
intermediate-spin-Komplexe 1600
Interpentele 714, 977
ungesättigte 977
interstitielle Verbindungen 308, 2099
Inversion 764
bei S_N2-Reaktionen 438
Energieprofil 765
gewinkelte 765
planare 765
tetraedrische 765
Iod 1086
chemische Eigenschaften 489
Darstellung 487
Fluoridoxide 544
Geschichtliches 486
Isotope 487
Lösungen i. org. Lsm. 488
metallisch leitende Form 488
Name 486
Oxide 542
physikalische Eigenschaften 488
Physiologisches 486
Sauerstoffsäuren 525
Strukturen 527
Schichtstruktur 488
Verwendung 489
Vorkommen 487
Iod-Dissoziation

thermische Temperaturabhängigkeit 420
Iod-Kationen
Darstellung 490
solvatisierte 491
Iodide
Physiologisches 486
iodige Säure 525
Iodoxide 542
phys. Kenndaten (Tab.) 532
Systematik 532
Iodsäure
Darstellung 526
Salze 527
Iodstärkereaktion 489
Iodwasserstoff
Bildung Geschwindigkeitskonstante 212
Bildung Gleichgewichtskonstante 212
Bildungsmechanismus 416
chemische Eigenschaften 505
Darstellung 504
physikalische Eigenschaften 505
Physiologisches 504
Zerfall Geschwindigkeitskonstante 212
Zerfall Gleichgewichtskonstante 212
Iodwasserstoffbildung
Radikal-Stufenprozeß 441
Synchronmechanismus 440
Iodwasserstoffsäure 505
Ion(en)
schwach koordinierende 278
Ionenaktivitätsprodukt
Wasser 222
Ionenaustauscher
organische 588
Ionenbindung(en) 129
polarisierte 155
Verlauf der pot. Energie 132
Ionencharakter
partieller 158
Ionenkonzentrationsprodukt
Wasser 222
Ionenkristalle 131, 133
defekte Farben 191
Ionenprodukt des Wassers 222
Ionenradien 140
Goldschmidt'sche 140
Hauptgruppenelemente (Tab.) 139
u. Ligandenfeld 1607
Ionenradien und Stellung im PSE 140
Ionentransport
d. biolog. Membranen 1526
Ionisations-Isomerie 1581
ionische Flüssigkeiten 280
Ionisierungsenergie
u. relativist. Effekt 1730
Ionisierungsenergie(n) 244
einiger Hauptgruppenelemente (Tab.) 101
Orbital- 117
Ionisierungsenthalpien
d. Hauptgruppenelemente 337
Ionophore 1526
Ionosphäre 576
iPr (Abk.) 1060
iran (Suffix) 1304
iren (Suffix) 1304
IrF_4-Struktur 2010
Iridabenzol
a. Komplexligand 2208
iridin (Suffix) 1304
Iridium
Ammin-Komplexe 2015
anorg. Verbindungen 2009
Aqua-Komplexe 2014
chemische Eigenschaften 2007
Darstellung 2007
Geschichtliches 2006
Isotope 2007
Komplexe m. sauerstoffhalt. Liganden 2015
Koordinationszahlen 2009
Metallcluster 2018
Name 2006
nichtklassische Komplexe 2017
organische Verbindungen 2019
Oxidationsstufen 2008
Oxo-Komplexe 2014
Peroxo-Komplexe 2016
physikalische Eigenschaften 2007
Physiologisches 2006
Potentialdiagramme 2008
Superoxo-Komplexe 2016
Verbindungen 2008
Verwendung 2008
Vorkommen 2007
Iridium-Komplexe
Überblick 2016
Iridiumcyanide 2013
Iridiumhalogenide
Komplexe 2011
phys. Kenndaten (Tab.) 2010
Iridiumhydride 2009
Iridiumorganyle 2019
Iridiumoxide 2014
phys. Kenndaten (Tab.) 2010
Iridiumsulfide 2016
Irving-Williams-Reihe 1605
iso-Diimin 781
Isobare 93
Isobarenregel
Mattauch'sche 93
Isoblausäure 1054
Isobutan 1024
Isocyanid-Moleküle
a. Komplexliganden 2147
Isocyanido-Komplexe
anionische 2147
kationische 2147
Systematik 2147
Isocyanidokomplexe
neutrale 2147
Isocyano-Komplexe 2147
Bindungsverhältnisse 2147
Darstellung 2148
Eigenschaften 2150
Geschichtliches 2147
Stukturen 2147
Isocyansäure 1056
Isocyanwasserstoffsäure 419
isoelektrischer Punkt 184
Isoknallsäure 1056
isolated pentagon rule 1007
isoleptisch 2109
Isolobal-Prinzip 1622
Geschichtliches 1622
Isolobal-Betrachtung
bei Carbonylstrukturen 2112
Isolobal-Prinzip 778
isolobale Analogien 1623
Isomere 93
Allogon- 1583, 2035
Bindungslängen- 1582
optische 446
Polymerisations- 2034
Isomerie
cis-trans- 451
Allogon- 452
Bindungs- 1582
Chiralitäts- 358, 444
cis-trans- 358
der Gerüstsubstitution 357
des Gerüsts 357
geometrische 358, 450
Hydrat- 1581
Hydratations- 1857
Inversions- 358
Ionisations- 1581
Konfigurations- 358
Konformations- 358
Konstellations- 358
Konstitutions- 357
Koordinations- 1582
Liganden- 1582
Polymerisations- 1582
Pseudorotations- 358
Raum- 357
Rotations- 358
Spiegelbild- 358, 444
Stereo- 357
stereochemische 444
Struktur- 357
Zusammenfassung 358
isomerisierungsinstabil 418
Isonitril-Moleküle
a. Komplexliganden 2147
Isonitril-Komplexe 2147
Isonitrosowasserstoff 815
Isophosphorsäuren 919
Isopolymolybdate 1880, 1882
reduzierte 1884
Strukturen 1882
Isopolyoxo-Kationen
aluminiumhaltige 1354
Isopolyoxosäuren
manganhaltige 1909
Isopolyvanadat(IV)-Ion
Clusterstruktur 1826
Isopolywolframate 1880, 1882
Strukturen 1882
Isopropanol-Verfahren 597
isotaktische Polymere 455
Isotetrametaphosphorsäure 922
Isotetraphosphorsäure 919
Isothiocyansäure 1056
Isotone 93
Isotope 93
Itai-Itai-Krankheit 1749
Iventa-Verfahren 818

J

Jahn-Teller-Effekt
oktaedrisches Ligandenfeld 1604
tetraedrisches Ligandenfeld 1604
u. Komplexverzerrungen 1608
Jahn-Teller-Theorem 1608
Jenaer Glas 1129
Joint Institute for Nuclear Research 2349
Joule-Thomson-Effekt 555
Jungner-Akkumulator 2026
Jungner-Element 258

K

K_2NiF_4-Struktur 2028
K_2PtCl_6-Struktur 2047
Käfig-Effekt 414
Käfige
endohedrale 948
Kakodyloxid 978
Kakodyloxid-Probe 978
Kali-Blei-Glas 1129
Kali-Kalk-Gläser 1128
Kalilauge
Carbonisierung 1522
Kalisalzlager
elsässische 1499
Kalium 1496
chemische Eigenschaften 1502
Darstellung 1500
Flammenfärbung 1998
Geschichtliches 1496
Häufigkeiten 1496
in der Biosphäre 1525
Isotope 1498
Mineralien 1497
Name 1496
Physiologisches 1498
quantitative Bestimmung 522
quantitative Fällung 1998
Verwendung 1503
Vorkommen 1497
Kalium-Ionen
gravimetrische Bestimmung 1316
Kaliumantimontartrat 971
Kaliumazodisulfonat 846
Kaliumcarbonyl 2108
Kaliumchlorid 1511
Eigenschaften 1511
Gewinnung 1511
Verwendung 1511
Vorkommen 1511
Kaliumcuprat(I) 1698
Kaliumdicyanoaurat(I) 1734
Kaliumfluorid
saures 498
Kaliumhexacyanoferrat(III) 1951
Kaliumhexacyanotitanate 1804
Kaliumhexanitrocobaltat(III) 1998
Kaliumhydrid 1507
Kaliumnatriumtatrat 1702
Kaliumperoxodisulfat 674
Kaliumtetraiodomercurat(II) 1774
Kalk 1469
Abbinden 1462
gebrannter 1462
gelöschter 1462
hydraulischer 1480
totgebrannter 1462
Kalken (Wände) 1462
Kalklöschen 1462
Kalkmörtel 1477
hydraulischer 1478
Kalkstickstoff 913, 1467
weißer 1467
Kalomel-Elektrode 1768
Kalomel-Halbzelle 1768
Kaolinit
Strukturen 1117
Verwendung 1119
Kaonen 2256
Karat 1002
Gold 1727
Karl-Fischer-Lösung 595
Katalysator 809
Adams 2052
geregelter Dreiweg- 809
Hydrierungs- 2019
Nitrosierungs- 830
Wilkinsons 2012, 2019
Katalysator(en)
Alkenpolymerisation 1817
negative Katalysatoren 223
positive Katalysatoren 223
Ziegler-Natta- 1808
Katalyse
asymmetrische 455
Elektronentransfer- 2124
elektrophile 437
enantioselektive 455
heterogene 224
homogene 224
nucleophile 437
kathodische Reduktion 239
Kation(en)
deformierende 155
Lewis-acide 279
schwach koordinierende 280
Kation-Säuren 262
Kationenaustauscher 588
Kationenradien 139
Kationenüberschuss 2089
Kaustifizierung 1513
Kautschuk 455, 932
Keatit
Struktur 1102
Keggin-Ionen 1883
aluminiumhaltige 1353
Keilprojektion
von Enantiomeren 445
Kerametalle 1889
Keramik
TiO_2 1816
Keramik(en) 1131
feuerfeste Erzeugnisse 1133
Nichtoxid- 1135
Oxid 1135
Keramik(en) Siliciumnitrid- 1136
Kern-Kettenreaktion 2278
gesteuerte 2279
ungesteuerte 2284
Kernbindungsenergie
Abh. v. d. Nukleonenzahl 2245
Kernchemie 2232
Kerne
doppelt-magische 2251
einfach-magische 2251
Kernladung
effektive 101
Kernmagnetonen 1661
Kernphotoeffekt 2267
Kernreaktionen
einfache 2259
induzierte 2254
spontane 2233
Kernreaktor 2282
Kernspaltung
asymmetrische 2237
Geschichtliches 2272
neutroneninduzierte 2272
spontane 2233, 2237
superasymmetrische 2237
Übergangszustand 2253
Kernumwandlung
Methoden 2259
mit γ-Strahlen 2267
mit Heliumkernen
Emission von Neutronen 2261
Emission von Protonen 2260
mit Neutronen
Einfangen von Neutronen 2265
Emission von β^--Teilchen 2265
Emission von α-Teilchen 2266
Emission von Neutronen 2265
Emission von Protonen 2266
mit Wasserstoffkernen
Einfang v. Wasserstoffkernen 2262
Emiss. v. β^+-Teilchen 2264
Emission von α-Teilchen 2262
Emission von Neutronen 2263
Emission von Protonen 2263
spontane 2233
Wilson-Aufnahme 2260
Kesselsteinexplosionen 1469
Keten
π-Komplexe 2175
Keto-Enol-Tautomerie 419
Kettengallate 1400
Kettenlänge 427
Kettenreaktion
Kern- 2278
Kettensilicate 1108, 1115
Kettenträger 426, 427
Kiesabbrände 1936
Kiesel-Aerogele 1113
Kiesel-Hydrogele 1113
Kiesel-Xerogele 1113
Kieselfluorwasserstoffsäure 1094
Kieselgel(e) 1111, 1113

Verwendung 1113
Kieselsäure(n) 1105, 1110
bandförmige 1107
kettenförmige 1107
Kondensationsprozesse 1106
Physiologisches 1105
Salze 1107
schichtförmige 1107
Kieselsäuregerüste 1063
Kieselsol(e) 1111–1113
Kieseltuff 1480
Kieseritregion 1498
kinetisch instabil 211
kinetisch stabil 211
kinetische Untersuchungen 416
Kipp'scher Apparat 286
Kirchhoff'sches Gesetz 111
Knallgas
Explosionsgrenzen 430
Kettenreaktionen 428
Knallgasexplosion 1068
Knallsäure 1056
Knotenflächen 363
Kochsalz
Gewinnung 1509, 1510
Kodachrome 1725
Kodacolor 1725
Koeffizient
Übergangs- 211
Durchlässigkeits- 211
Leitfähigkeits- 218
osmotischer 218
Transmissions- 211
König der Metalle 1727
Königsgelb 969
Königswasser 833
Körner 1679
Körper
Archimedische 1827
uniform konvexe 1827
Koerzitivfeldstärke 1666
Koerzitivkraft 1856
Kohäsion 173
Kohle 995
Kohlendioxid
chemische Eigenschaften 1033
Darstellung 1031
Dissoziationsgleichgewicht 1036
i. d. Erdatmosphäre 583
Kreislauf 583
physikalische Eigenschaften 1032
Physiologisches 1031
Säure-Base-Verhalten 1034
Verwendung 1034
Vorkommen 1031
Zustandsdiagramm 1032
Kohlendioxid-Komplexe 1034
Kohlendioxidfixierung 1965
Kohlenmonoxid 1037
Analytik 1037
Bindungslänge 2118
Bindungsordnung 2118
chemische Eigenschaften 1037
Darstellung 1035
Energieniveauschema 2119
i. d. Erdatmosphäre 582
Oxidation 1037
physikalische Eigenschaften 1037
Physiologisches 1034
Reduktion 1038
Säure-Base-Verhalten 1039
Verwendung 1039
Kohlenoxid
Nachweis 2046
Kohlenoxid-Hämoglobin 1034
Kohlenoxid-Konvertierung
im Spaltgas 753
Kohlensäure 1045, 1046
kristallines Etherat 1048
reine 1048
Gewinnung 1048
Salze 1047
wässerige 1046
Kohlensäurediamid 763
Kohlensäureschnee 1033
Kohlenstoff
-selenide und -telluride 1042
Aktiv- 1001
anionischer 1021
Bindungstypen 1023
Chalkogensäuren 1043, 1045
Systematik 1043
Chalkogenverbindungen 1030
chemische Eigenschaften 1013
diamantartiger 1004
elementarer 995
Faser- 996
Folien- 996
Geschichtliches 995
Gewinnung 997
Glas- 1000
graphitischer 996
Halogenverbindungen 1028
im Mineralreich 995
in Verbindungen 1023
Isotope 996
kationischer 1021
Koordinationszahlen 1023
Kreislauf 1014
Kunst- 999
Löslichkeit in Eisen 1942
Membran- 996
metallischer 996
mikrokristalliner 996
Modifikationen 996
Namen 995
Nanoröhren 1011
Oxidationsstufen 1023
Pyro- 1000
Redox-Reaktionen 1013
Retorten- 996
Sauerstoffsäuren
Systematik 1045
Schaum- 1000
Stickstoffverbindungen 1052
Überblick 1052
Wasserstoffverbindungen 1024
Überblick 1024
Zustandsdiagramm 1003
Kohlenstoff(-II)-säure 1045
Kohlenstoff(II)-säure 1045
Kohlenstoff(IV)-säure 1045
Kohlenstoff-Fasern 1000
Kohlenstoff-Ionen
Überblick 1021
Kohlenstoff-Nanoröhren 996
Bindungsverhältnisse 1011
Bündel 1011
einwandige 1011
endohedrale Aggregate 1021
exohedrale Aggregatbildung 1020
Gewinnung 1012
kovalente Seitenwandfunktionalisierung 1020
mehrwandige 1011
Strukturen 1011
Verbindungen 1020
Kohlenstoffatom
Herleitung der Terme 104
planar-tetrakoordiniertes 1324
Terme 103
Valenzzustand 397
Kohlenstoffchalkogenide
Systematik 1030
Kohlenstoffdisulfid
Darstellung 1040
physikalische Eigenschaften 1040
Physiologisches 1040
Verwendung 1040
Kohlenstoffgruppe 994
Kohlenstoffhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1028
Physiologisches 1028
Kohlenstoffmodifikationen
hochmolekulare 996
niedermolekulare 996
Kohlenstoffmonoxid
iodometrische Bestimmung 542
Kohlenstoffnitride 1052
Überblick 1052
Kohlenstoffoxide
Darstellung (allgem.) 1031
Kohlenstoffoxidsulfid 1040
Darstellung 1040
Physiologisches 1040
Verwendung 1040
Kohlenstoffsäure 1045
Kohlenstoffzwiebeln 1011
Kohlenwasserstoff-Komplexe
Typen 1061
Kohlenwasserstoffe
acyclische 1024
aus CO 1038
chemische Eigenschaften 1027
cyclische 1025
Darstellung 1026
Derivate 1026
gesättigte 1024
höhere 1026
i. d. Erdatmosphäre 583
niedere 1026
phys. Kenndaten (Tab.) 1027
physikalische Eigenschaften 1026
Physiologisches 1024
Säure-Base-Verhalten 1027
ungesättigte 1024
Verbrennung 1027
Kohlenwasserstoffreste
raumerfüllende 1060
Kohlenwasserstoffspaltung
chemische 286

katalytische 287
thermische 286
Kokerei-Ammoniumsulfat 913
Kokereigas 995
Koks 995
Kollektivmodell d. Atomkerne 2252
Kolloid(e)
hydrophile 184
hydrophobe 183
irreversible 185
reversible 185
kolloiddisperse Systeme 181
Kolorimeter 1775
Kolorimetrie 1775
Komplementärfarbe und Wellenlängenbereich 187
Komplex(e) 417
Abweichungen von der Idealgeometrien 1572
Acetylen- 2186
Achtfachkoordinationen 1579
aktivierter 209
Alan- 2173
Alkenmetall- 2175
Alkinmetall- 2186
Alkyliden- 2165
Alkylidin- 2168
Allyl- 2182
Anlagerungs-(veralt.) 1591
Aren-Metall- 2206
Beispiele mögl. Geom. (Tab.) 1572
ber. eff. magn. Momente 1664
Bildungskonstante 1564
Bindungsmodelle 1587
Boran- 2173
Boryl- 2206
Butadien- 2179
Carben- 2165
Carbin- 2168
Charge-Transfer- 173, 179
Chelat- 1555
Cross over 1615
CT- 180
Cyclopentadienyl- 2190
Diastereomerie 1582
Geschichtliches 1582
dodekaedrische Koordination 1579
dreifach überkappt-trigonal-prismatische Koordination 1580
Durchdringungs-(veralt.) 1591
EDA- 180
einkernige 1551
ekliptischer Bau 2208
Elektronenakzeptor- 170
Elektronenakzeptor- allg. 171
Elektronenakzeptorformale 170
Elektronendonator- 166, 170
Elektronendonatorakzeptor- 173, 180
Elektronenkonfigurationen 1592
Elektronenpaar-Akzeptor-Donator- 266
Enantiomerie 1582
Ethylen- 2175
Farbe 192, 1609
Ferrolyl- 2206
Fluorenyl- 2205
Fluoro- 499
Fünffachkoordinationen 1575
Geschichtliches 1550
Geschwindigkeit der Bildung 1631
Geschwindigkeit der Solvolyse 1631
high-spin- 1556, 1591, 1598
historische Entdecker 1550
historische Farben 1550
hohe u. höchste Koordinationszahlen
Bedingungen f. 1559
ikosaedrische Koordination 1580
inner-orbital (veralt.) 1591
intermediate-spin- 1600
Isomerie 1581
kinetisch labile 1624
Konstitutionsumwandlungen 1636
Koordinationsverbindungen 1550
Koordinationszahlen 1558
kubische Koordination 1579
Ligandenfeld-Theorie 1592
lineare Koordination 1573
low-spin- 1556, 1591, 1599
m. achtzähl. Zentralmetall 1579
m. dreizähl. Zentralmetall 1573
m. Edelgasschalen Beispiele (Tab.) 1588
m. elfzähligem Zentralmetall 1580
m. fünfzähl. Zentralmetall 1574
m. fünfzähl. Zentralmetall Stereoisomerien 1583
m. Gold-Gold-Kontakten 1732
m. neunzähl. Zentralmetall 1580
m. quadratisch-pyramidaler Koordination 1574
m. schwach koord. Liganden 1576
m. sechszähl. Zentralmetall 1576
m. sechszähl. Zentralmetall Stereoisomerien 1584
m. siebenzähl. Zentralmetall 1578
m. trigonal-bipyramidaler Koordination 1574
m. vierfach-koordiniertem Zentralatom Stereosiomerien 1583
m. vierzähl. Zentralmetall 1573
m. vierzähl. Zentralmetall Stereoisomerien 1583
m. zehnzähl. Zentralmetall 1580
m. zweizähl. Zentralmetall 1573
m. zwölfzähl. Zentralmetall 1580
magnetisch-normale (veralt.) 1591
magnetisch-anomale (veralt.) 1591
magnetisches 1591
magnetisches Verhalten 1594
Mehrfachdecker-Sandwich- 2198
mehrkernige 1553
mit Mehrfachbindungen 1554
Molekülorbital-Theorie 1616
Molekülorbitale 1617
Neunfachkoordination 1580
nucleophile Substitutionsreaktionen 1624
ohne Edelgasschalen Reaktivität 1590
oktaedrische
relative Stabilität 1605
Substitutionsgeschw. 1629
Substitutionsmechanismen 1628
oktaedrische Energieniveau-Schema der MO 1618
oktaedrische Koordination 1577, 1580
oktaedrische Stereochemie d. Subst. 1634
oligonukleare 1553
optisches 1609
outer sphere 434
outer-orbital (veralt.) 1591
oxidative Additionen 1642, 1643
oxoverbrückte 1553
Pauling'sche Theorie 1591
pentagonal-bipyramidale Koordination 1578
Pentalen- 2206
Phospholyl- 2206
Protonendonatorakzeptor- 173
Pseudorotationen 1637
pyramidale rel. Stabilität 1608
Pyrrolyl- 2206
quadratisch-antiprismatische Koordination 1579
quadratisch-planare 1625
quadratische
Stereochemie 1628
Substitutionsgeschw. 1626
quadratische Koordination 1574
quadratische rel. Stabilität 1607
räumlicher Bau 1570
Reaktionsmechanismen 1623
Redoxdisproportionierung 1570
Redoxreaktionen 1638
Redoxstabilitäten 1605
reduktive Eliminierungen 1644
Säure-Base- 266
Sauerstoff- 560
σ-CC- 2172
σ-CH- 2169
schwache 1564
Silan- 2173
σ-SiH- 2173
σ-SiH-Silan- 2173
σ-SiSi- 2173
Stabilität nach HSAB-Prinzip 276
Stabilität u. Elektronenkonfiguration 1631

Stabilitätskonstanten 1564, 1605
Stabilitätskonstanten einiger (Tab.) 1564
Stannan- 2173
starke 1564
stereochemische Umwandlungen 1636
Strukturen 1570
Substitutionsgeschwindigkeit steuernde Parameter 1633
Substitutionszwischenstufen 1626
Supersandwich- 2197
tetraedrische
relative Stabilität 1605
tetraedrische Koordination 1574
thermodynamisch stabile 1624
Thionitrosyl- 680
trigonal-planare 1573
trigonal-prismatische Koordination 1577
überkappt-oktaedrische Koordination 1578
überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination 1580
überkappt-trigonal-prismatische Koordination 1578
Umlagerungsreaktionen 1636
Valenzstruktur-Theorie 1588
Vaskas 2013
verzerrt pentagonal-pyramidale 1578
verzerrt trigonal-prismatische Koordination 1577
Zähligkeiten 1558
Zahl mögl. Stereomere einzähnige Liganden 1584
Zahl mögl. Stereomere vielzähnige Liganden 1586
Zahl mögl. Stereomere zweizähnige Liganden 1585
zweifach überkappt-quadratisch-antiprismatische Koordination 1580
zweikernige 1551
Komplexbildungs-Titration 1569
Komplexchemie 1550
Komplexe
Carben- 1062
Carbido- 1062
Carbin- 1062
Kohlenwasserstoff- 1061
Methyl- 1062
Komplexligand(en) 1551
Abkürzungen (Tab.) 1551
Auswahl wichtiger 1551
mehrzähnige Abkürzungen 1555
mehrzähnige Strukturen 1555
Namen in Komplexen 1551
Komplexone 1569
Komplexstabilität 1563
thermodyn. Aspekte 1566
Komplexstabilität und LFSE 1604
Komplexstruktur und LFSE 1605
Komplexverzerrungen
und Jahn-Teller-Effekt 1608
Komplexzentren, -um 1550, 1556
Kondensationen 424
Konfiguration
diastereomere 451
enantiomere 447
Konfigurationswechselwirkung 382
Konformation
diastereomere 452
enantiomere 447
Konstante
Curie- 1662
Spin-Bahn-Kopplungs- 1663
Trouton- 806
Weiss- 1662
Zerfalls- 2246
Konstante(n)
Assoziations- 1564
Autoprotolyse- 264
Base- 228
Boltzmann'sche 107
Dissoziations- 217, 218, 1564
Gesamtbildungs- 1564
Gesamtstabilitäts- 1564
Geschwindigkeits- 208
Gleichgewichts- 214
Hydrolyse (veralt.) 228
Komplexbildungs- 1564
Konditional- 1569
Madelung- 132
Rydberg'sche 113
Säure- 219
Säure-Dissoziations- 219
Stufenbildungs- 1564
Konstitutions-Isomerien
der Komplexe 1581
Kontaktkessel 656
Kontaktsäure 657
Kontaktverfahren 653, 654
Doppel- 656
Temp.-Abh. d. SO_3-Ausbeute 656
Verfahrensschritte 655
Kontrollstäbe 2280
Konvertierungsgase
Reinigung 753
konzertierter Mechanismus 424
Kooperativität 1966
Koordination
intermolekulare 169
Koordinations-Isomerie 1582
Koordinationssphäre
äußere 433
innere 434
Koordinationssphäre 1550
Koordinationszahl(en) 1550
Bandbreite 1559
hohe und höchste 1559
niedrige 1558
Kopfelemente
Sonderstellung 339
Kopieren
elektrostatisches 697
Photographie 1724
Kopplungsschema
Kohlenstoffatom 101
Korpuskular-Strahlen 2238
korrespondierendes Redox-Paar 239
Korrosionsschutz
d. Zinkphosphat 1759
passiver 1185
Korrosionsschutzpigmente 1130
Korund(e) 1328, 1355–1357
Verwendung 1356
Korundfasern 1357
Korundkeramik 1356
Kosmos
Elementhäufigkeiten 2278
Ursuppe 2276
Kosmossterne 2277
Kossel'scher Verschiebungssatz 1548
Kovalenzradien
einiger Hauptgruppenelemente (Tab.) 149
Kräfte
chromoelektrische 91
Dipol- 172
London'sche Dispersions- 172
Orientierungs- 172
van-der-Waals- 171
zwischenmolekulare 171
Kraft
elektromotorische 252
protomotorische 267
Kreuzaustauschprozesse 1639
Geschwindigkeit 1640
Kristalle
flüssige 1649
plastische 1649
Quasi- 1649
Kristallfeld-Theorie 1592
ursprüngliche 1594
Kristallglas
böhmisches 1128
Kristallisation
fraktionierende z. Lanthanoidtrennung 2292
Kristallstruktur 134
Kristallsystem
Elementarzelle 138
Gitterabstände 138
Gitterwinkel 138
Punktgruppen 138
Kristallsystem (138
Krogmanns Salz 2050
Krokonate 1045
Krokonsäure 1045
Kronenether 1524, 1555
inverser 1531
Kryolith
Aluminiumoxid
eutektisches Gemisch 1331
künstlicher 1344
Kryptanden 1555
Krypton
technische Gewinnung 460
Vorkommen 459
kubisch 138
kubisch-dichteste 124
kubisch-einfache Kugelpackung 128

kubisch-flächenzentrierte 126
kubisch-innenzentrierte 126
Kuboktaeder 2116
Kühlmittel 755
Kugelpackung(en) 124, 126
  kubisch-einfache 128
  quadratische 126
Kugelpackung(en) trigonale 124
Kunstgraphit 999
  Verwendung 999
Kunstkohlenstoff 999
Kupfer
  chemische Eigenschaften 1691
  Cyano-Komplexe 1697
  Darstellung 1688
  Dioxido-Komplexe 1703
  Geschichtliches 1686
  Häufigkeit 1686
  Hyperoxido-Komplexe 1703
  Hyperoxo-Komplexe 1703
  in der Biosphäre 1687, 1706
  in Verbindungen 1692
  Isopolyoxo-Kation 1703
  Isotope 1687
  Koordinationszahlen 1694
  Legierungen 1691
  Name 1687
  organische Verbindungen 1707
  Oxidationsstufen 1692
  Peroxido-Komplexe 1703
  Peroxo-Komplexe 1703
  physikalische Eigenschaften 1690
  Physiologisches 1687
  Potentialdiagramme 1693
  quantitative Bestimmung 1697
  sulfidische Erze 1687
  Superoxido-Komplexe 1703
  Superoxo-Komplexe 1703
  technische Gewinnung 1688
  Verwendung 1691
  Vorkommen 1687
Kupfer(0)-tricabonyl 1694
Kupfer(I)-alkoholate 1698
Kupfer(I)-bromid 1696
Kupfer(I)-carboxylate 1698
Kupfer(I)-chlorid 1695
Kupfer(I)-cyanid 1697
Kupfer(I)-hydrid
  Addukte 1694
  monomeres 1695
Kupfer(I)-iodid 1696
Kupfer(I)-organyle
  Darstellung 1707
  Eigenschaften 1708
  Strukturen 1708
Kupfer(I)-oxid 1698
Kupfer(I)-sulfat 1698
Kupfer(I)-sulfid 1699
Kupfer(I,II)-sulfid 1699
Kupfer(II)-acetat 1705
Kupfer(II)-azid 1701
Kupfer(II)-bromid 1701
Kupfer(II)-carbonat 1705
Kupfer(II)-chlorid 1699
  Komplexe 1700
Kupfer(II)-cyanid 1701
Kupfer(II)-fluorid 1700
Kupfer(II)-halogenide
  Strukturen 1700
Kupfer(II)-hydroxid 1702
Kupfer(II)-nitrat 1705
Kupfer(II)-oxid 1701
Kupfer(II)-sulfat 1704
Kupfer(II)-sulfid 1706
Kupfer(III)-Komplexe 1707
Kupfer-Gold-Lösungen
  feste 1691
Kupfer-Silber-Lösungen
  feste 1691
Kupferacetat
  basisches 1705
Kupferchalkogenide 1698
Kupferenzyme 1706
Kupferglanz 603
Kupfergruppe 1686
Kupferhalogenide
  Komplexe 1696
  phys. Kenndaten (Tab.) 1695
  Strukturen 1695
Kupferoxide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1695
Kupferpseudohalogenide 1697
Kupferselenide 1699
Kupferstein
  Gewinnung 1688
Kupfersulfat
  isotherme Entwässerung Druckänderung bei 234
Kupfersulfide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1695
Kupfertelluride 1699
Kupferverbindungen
  niedrigwertige 1694
Kurrol'sches Salz 922

L

Laboratoriumsgeräte
  hochfeuerfeste 1448
Laden
  Batterie 259
Ladung 164, 166
Ladungsausgleich 148
  induktiver 148
Ladungszahl 144
Läuterung 1130
Lagermetalle
  Blei- 1164
  Weißguss 1163
  Zinn- 1163
λ-Schwefel 607
Lambda-Sonde 809
lambda -Phosphan 865
lambda 5-Phosphan 865
Lambert'sches Gesetz 189
Lambert-Beer'sches Gesetz 189
Lanthan
  anorg. Verbindungen 1789
  Darstellung 1786
  Geschichtliches 1785
  in Verbindungen 1787
  Isotope 1785
  Name 1785
  organische Verbindungen 1791
  Verwendung 1787
  Vorkommen 1785
Lanthanaurat(III) 1738
Lanthanide (veralt.) 2288
Lanthanoid-Hydrate 2304
Lanthanoid-Ionen
  Farben 2298
  komplexierende Elution 2293
  magnetische Momente 2296
    Berechnung 2298
  optisches Verhalten 2298
  Terme 2297
Lanthanoid-Komplexe 2307
Lanthanoid-Kontraktion 2296
Lanthanoid-Salze 2306
Lanthanoidchalkogenide 2306
Lanthanoide 2288
  Analogie zu Actinoiden 2231
  anorganische Verbindungen 2302
  aperiodische Eigenschaften 2230
  Aufbau der Elektronenhülle (Tab.) 2228
  chemische Eigenschaften 2300
  Dichten 2296
  doppelte Periodizität 2229
  Einordnung i. d. PSE 2228
  Elektronenkonfigurationen 2227
    Unregelmäßigkeiten 2227
  Gewinnung 2291, 2294
  häufigstes Element 2290
  Hydrogenolyse 313
  Ionenradien 2289
  Ionisierungsenergien 2296
  makrocyclische Komplexe 2307
  Metallatomradien 2296
  natürliche Nuklide 2291
  organische Verbindungen 2308
  Oxidationsstufen 2300
  periodische Eigenschaften 2230
  physikalische Eigenschaften 2295, 2296
  Reinheitsprüfung 2299
  relative Häufigkeiten 2290
  Sauerstoffverbindungen 2304
  seltenstes Element 2290
  Stabilisierung d. zweiw. 2307
  Stereochemie (Tab.) 2323
  Trends einiger Eigenschaften 2229
  Trennung d. frakt. Kristallisation 2292
  Trennung d. Ionenaustausch u. Komplexbildung 2293
  Trennung d. Wertigkeitsänderung 2294
  Vorkommen 2289
  Wasserstoffverbindungen 2302
  wichtige Mineralien 2290
Lanthanoidhalogenide 2303
  Halogenverbindungen 2303
  phys. Kenndaten (Tab.) 2304
Lanthanoidhydroxide 2304
Lanthanoidorganyle
  Geschichtliches 2308
  niedrigwertige 2308
Lanthanoidoxide
  Strukturen 2305
Lanthanoidoxidhalogenide 2304
Lanthansulfat 1791

Lapis 1123
Lapis infernalis 1718
Laser
Anwendungen 197
Geschichtliches 194
Wirkungsweise 195
Laserübergänge 196
Lasertypen 195
Laterite 1328, 2023
Laves-Phasen 1656
Lawrence Berkeley National Laboratory 2349
Lawrence Livermore National Laboratory 2349
Lawrencium
Erzeugung 2319
Geschichtliches 2313
Name 2313
LCAO-MO-Theorie 380
LD-Verfahren 1940
Leben
Evolution 1059
Ursprung des Lebens 1059
Lebenskraft 763
Lebensluft 553
Leblanc-Verfahren 1520
Leclanché-Element 258
Legierung
Devarda'sche 1334
Legierung(en)
Heusler'sche 1667
Legierungen
kupferhaltige 1692
leichtschmelzende 946
Silber-Kupfer- 1712
van-der-Waals- 430
Legierungsphasen 1655
Leichtbenzin 995
Leichtmetalle 1332
Leichtöl 995
Leidenfrost'sches Phänomen 556
Leim
mineralischer 1126
Leiter
eindimensionaler elektrischer 2050
elektronische 1670
Leitfähigkeitskoeffizienten 218
Leitfähigkeit 1672
elektrische 1670
spezifische elektrische 1669
Leitfähigkeitswasser 589
Leitungsbänder 193
Leitungsbänder 1671
Lenz'sche Regel 1661
Lepidokrokit 1936
Leptonen 2256
Leuchtfarben
radioaktive 2241
Leuchtstoffe 1787
Leuchtstoffröhre 462
Leukonsäure 1045
Lewis-Basen 266
Stärke 277
Lewis-Säuren 266, 275
Härtetrends 275
Stärke 277
weiche 275
Lewis-SB-Komplexe u. HOMO/LUMO-Wechselwirkung 440
Le Chatelier'sches Prinzip 225
LFSE und Komplexstabilität 1604
LFSE und Komplexstruktur 1605
Licht
monochromatisches 107
sichtbares Energiewerte (Tab.) 108
Lichtäquivalent 108
lichtelektrischer Effekt 109
Lichtverstärkung 195
Lifschitz'sches Salz 2034
ligand close-packing Modell 346
Ligand(en) 163, 266, 1523, 1550
-banden 1610
Ausbildung v. Mehrfachbind. 1553
Chelat- 1555
Donator- 1591
einzähnige 1551
mehrzähnige 1555
bes. Eigenschaften 1555
mehrzähnige in der Natur 1555
p-Akzeptor- 1590
spektrochemische Reihe 1596
trans-dirigierende 1626
trans-Effekt 1626
Zähnigkeit 1551
zweizähnige 1555
Liganden
Monohapto- 1060
Oligohapto- 1062
Liganden-Isomerie 1582
Ligandenfeld
Art der Termenaufspaltung 1611
kubisches d-Orbitalenergieaufsp. 1600
oktaedrisches 1595
pentagonal-bipyramidales d-Orbitalenergieaufsp. 1602
quadratisch-bipyramidales d-Orbitalenergieaufsp. 1600
quadratisch-pyramidales d-Orbitalenergieaufsp. 1602
quadratisches d-Orbitalenergieaufsp. 1600
tetraedrisches d-Orbitalenergieaufsp. 1599
trigonal-bipyramidales d-Orbitalenergieaufsp. 1602
Ligandenfeld-Stabilisierungsenergie 1603
Änderungen b. Strukturänderungen 1606
oktaedrisches Ligandenfeld 1604
tetraedrisches Ligandenfeld 1604
Unterschiede b. Strukturänderungen 1629
Ligandenfeld-Theorie 1587, 1594
d. Komplexe 1592
Ligandenhülle
von Clustern 162
Ligandenhülle 1550, 1559
Ligator(en) 1551
Biss 1572
Spannweite 1572
light amplification by stimulated emission of radiation 194
Light-induced excited spin state trapping 1965
Linde-Verfahren 555
Linear Combination of Atomic Orbitals to Molecular Orbitals 380
linear energy transfer 2240
Linearkombination von Orbitalen 395
Linien
optisch aktive 571
optisch inaktive 571
Linksquarz 1099
Linz-Donauwitzer-Verfahren 1940
Lithium 1483
Chalkogenverbindungen 1487
Darstellung 1484
Eigenschaften 1484
Halogenverbindungen 1486
in Verbindungen 1485
Isotope 1484
Koordinationszahlen 1485
Legierungen 1484
Name 1483
organische Verbindungen 1489
Schrägbeziehung Magnesium 1485
Valenzband 1670
Verwendung 1484
Vorkommen 1483
Wasserstoffverbindungen 1486
Lithium-Primärbatterien 1485
Lithium-Salze
von Oxosäuren 1489
Lithium-Sekundärbatterien 1485
Lithiumalanat 1486
Lithiumalkyle
Strukturen 1491
Lithiumaryle
Strukturen 1492
Lithiumbromid 1486
Lithiumcarbide 1488
Lithiumchalkogenide
schwere 1488
Lithiumchlorid 1486
Lithiumdimethylcuprat 1708
Lithiumfluorid 1486
Lithiumgallanat 1392
Lithiumgermyle 1495
Lithiumhalogenide
Eigenschaften 1487
Verwendung 1487
Lithiumimide 1495
Lithiumindanat 1392
Lithiumiodid 1486
Lithiumorganyle 1495
Derivate 1495
donorfreie 1491
donorhaltige Strukturen 1492
Eigenschaften 1490

Geschichtliches 1490
Reaktivität 1494
Salzcharakter 1490
Strukturen 1490
Verwendung 1495
Lithiumtetrahydrogentriphosphid 873
Lithiumthallanat 1392
Lithosphäre 83, 84, 995
Kohlenstoffgesamtgehalt 995
Lochmann-Schlosser-Superbase 1531
Löllingit 941
Löseverfahren zur Stofftrennung 1511
Löslichkeiten i. fl. Ammoniak 757
Löslichkeitskoeffizient 216
Löslichkeitsprodukt 235
einiger Salze 235
stöchiometrisches 236
thermodynamisches 236
Lösung(en)
echte 181
kolloide 182
Lösungen
eingestellte 231
ideale 216, 218
interstitielle feste 1691
reale 217
substitutielle feste 1691
Lösungsextraktion
fraktionierende z. Lanthanoidtrennung 2292
Lösungsmittel 280, 813
protonenfreie 265
wasserähnliche 264
Lösungsphase (Hydr.) 312
London'sche Dispersionskräfte 172
London-Smog 580
Los Angeles-Smog 580
low-spin-Komplexe 1556
lowest unoccupied molecular orbital 440
LS-Terme 104
Luft
dephlogistierte 553
Edelgasgehalt 459
flüssige
Eigenschaften 556
frakt. Dest. 555, 556
Fraktionierung zur Edelgasgewinnung 461
Kohlendioxidgehalt 995
Luftmörtel 1477
Luftverflüssigung 555
Lulu 161
Lumineszenz 112, 1787
Luminophore 1130
Luteo (Präfix) (veralt.) 1550
Lux-Flood-Basen 565
Lux-Flood-Säuren 566

M

Möller 848, 1937
Maddrellsches Salz 922
magische Säure 274
Magisterium bismuti 975
magn. (Bahn-)Quantenzahlen 101
magn. Gesamt-Bahndrehimpulsquantenzahlen 104
magn. Spinquantenzahlen 101
Magnalium (veralt.) 1335
Magnéli-Phasen
titanhaltige 1800
Magnesia
alba 1449
carbonica 1449
chemische 1447
gebrannte 1447
kaustische 1447
usta 1448
Magnesium 1441
Chalkogenverbindungen 1446
Darstellung 1441
Eigenschaften 1442
Geschichtliches 1441
Halogenverbindungen 1445
in der Biosphäre 1449
komplexometrische Titration 1449
Legierungen 1443
Name 1441
organische Verbindungen 1450
Passivität gegen Wasser 254
Physiologisches 1441
Schrägbeziehung Lithium 1485
Vergleich mit Beryllium 1443
Verwendung 1442
Vorkommen 1441
Wasserstoffverbindungen 1444
Magnesium-Komplexe 1449
Magnesium-Salze
von Oxosäuren 1448
Magnesiumcarbonat
basisches 1449
Magnesiumchlorid 1445
Magnesiumdibromid 1446
Magnesiumdichlorid 1446
Eigenschaften 1445
Magnesiumdifluorid 1446
Magnesiumdihydrid
Verwendung 1445
Magnesiumdihydroxid 1447
Magnesiumdiiodid 1446
Magnesiumdiorganyle
Darstellung 1450
Derivate 1454
Eigenschaften 1451
Magnesiumorganyle
Strukturen 1452
Magnete
molekulare 2199
magnetische Phänomene 1666
Magnetisierung 1659
Sättigungs- 1666
Magnetismus
elektron. 1661
kollektiver 1666
Magnetkeramik 1131
Magnetochemie 1658
Magneton
Bohr'sches 1661
Magnetosphäre 576
Magnetpigmente 1130, 1856, 1955
Magnetstähle 1821
Magnetwaage
Faraday'sche 1659
Magnus'sches Salz 2049
Majoritätsträger 1673
MAK-Werte 86
Makrocyclen
vielzähnige 1524
Mangal (veralt.) 1335
Mangan
-erze 1900
chemische Eigenschaften 1901
empfindliche Reaktion auf 1912
Geschichtliches 1899
Isotope 1900
Koordinationszahlen 1902
Legierungen 1901
Nachweis 1911
Name 1899
organische Verbindungen 1913
Oxidationsstufen 1901
physikalische Eigenschaften 1901
Physiologisches 1899
Potentialdiagramme 1902
Verwendung 1901
Vorkommen 1900
Mangan(III)-Komplexe 1910
Mangan(III)-Verbindungen 1907
Mangan(IV)-Komplexe 1910
Mangan(IV)-Verbindungen 1907
Mangan(V)-Verbindungen 1911
Mangan(VI)-Verbindungen 1911
Mangan(VII)-Verbindungen 1911
Manganat(IV) 1909
Manganat(VII) 1911
Manganate 1911
Manganboride 1906
Manganchalkogenide 1905
Mangandiiodid 1903
manganese 1899
Mangangruppe 1899
Elemente
Häufigkeiten 1899
vergl. Betrachtungen 1918
Manganhalogenide 1903
phys. Kenndaten (Tab.) 1903
Manganhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1903
Manganhydride
Donoraddukte 1903
Manganismus 1900
Manganium 1899
Mangannitride 1906
Manganoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1903
Strukturen 1908
Verwendung 1910
Manganstähle 1946
Manganverbindungen
niedrigwertige 1903
Marcus-Theorie 1640
Markierung

radioaktive 2237
Marshall'sche Säure 674
Marsh'sche Probe 950
Maser 194
Masse 2362
bewegte 2239
ruhende 2239
Umwandlung in Energie 2362
Massenspektroskopie
$^{252}_{98}$Cf-Plasma-Desorptions- 2335
Massensuszeptibilität 1659
Massenwirkungsgesetz 213
Anw. auf fest-flüssige Systeme 234
Anw. auf fest-gasf. Systeme 233
Maßlösung 231
Masurium 1915
Materialien
Nanophasen- 1682
Synthesemethoden 1682
nanostrukturierte 1679, 1682
oberflächenreiche 1679
Materie 2362
aktiver Zustand fester 1679, 1680
Bausteine 88
Energieinh. u. Gitterstörungen 1681
Energieinhalt u. Gleichgewichtskonst. 1681
Energieinhalt u. Oberflächenentw. 1680
stellare 2275
vierter Aggregatzustand 462
Zerstrahlung 2363
Matrix-Technik 584
Mattauch'sche Isobarenregel 93
MCZ-Verfahren 1065
Mechanismus
assoziativer 434
assoziativer Auswechsel- 434
Chauvin- 1895
chemischer
Definition 406
Dissoziations- 434
Einstufen- 424
Gleit- 1625
inner sphere 1638
konzertierter 424
Mehrstufen- 424
outer sphere 1638
Regenschirm- 437
Slip- 1625
Synchron- 424
Zwischenstufen- 424
Meerschaum 1119
Meerwasser
Alkalimetall-Ionen im 1498
Goldgehalt 1725
Kohlendioxidgehalt 996
Phosphatkonzentration 924
Mehrelektronenzustände 103
Mehrfachbindungen 783
i. Clustern 1560
Metall-Metall- 1865
Meißner-Ochsenfeld-Effekt 1676
Meitnerium 2349
Gewinnung 2353
Melanophlogit
Struktur 1102
Mellithol
anorganisches 1301
Mellitsäureanhydrid 1041
Membran-Verfahren 479
Membrankohlenstoff 996
Memory-Effekt
v. Metallen 2025
Mendelevium
Erzeugung 2319
Geschichtliches 2313
Name 2313
Mensch
Elementgehalt 85
Quarksgehalt 91
mer (Präfix) 451
mer-Form 1584
Mercurate(II) 1776
Mesitylene
anorganische 1301
meso (Präfix) 512
Mesomerieformeln
Formulierungsregeln 148
Mesonen 91, 2256
charmante 2256
leichteste 91
schwerere 2256
π-Mesonen 2257
φ-Mesonen 2256
Mesosphäre 577
Metaborsäure 1289
monomere 1289
polymere 1289
trimere 1289
α-Metaborsäure
Struktur 1289
Metall(e)
edle 244
unedle 244
Metall-Ionen
spektrochemische Reihe 1596
Metall-Metall-Bindungen 1865
Metall-Metall-Mehrfachbind. 1865, 1893
Bindungsverhältnisse 1865
Metallaborane
Darstellung 1277
Eigenschaften 1278
Metallacyclopentadienyl
a. Komplexligand 2206
Metallacyclopropan-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2177
Metalladdition
an unges. Kohlenwasserstoffe 1451
Metallalkenyle 2159
Metallalkinyle 2159
Metallalkyle 2159
Metallaryle 2159
Metallatom-Clusterverbindungen 161
Metallatompackungen
dichteste 1560
i. Carbonylmetallaten 2133
dichteste magische 1561
i. Clusterzentren 1560
ikosaedrische 1562
Metallatomradien (Tab.) 123
Metallatomradius
u. relativist. Effekt 1730
Metallboride
Darstellung 1223
Metallcarbonyl(e) 1039
erstes binäres 1060
Metallcarbonyl-Kationen
Bindungsverhältnisse 2144
Darstellung 2144
Derivate 2142
Eigenschaften 2145
homoleptische Systematik 2142
Strukturen 2143
substituierte 2145
zweikernige 2142
Metallcarbonyl-Komplex
erster 1060
Metallcarbonylarsane 2125
Metallcarbonyle 2108
Bindungsverhältnisse 2117
Carbido-Komplexe 2123
Darstellung 2119
Erh. d. Metalloxidationsst 2119
Erhöh. d. Metalloxidationsstufe 2121
Erniedr. d. Metalloxidationsstufe 2120
Darstellung gemischter 2122
Eigenschaften 2122
Einbau von C-Atomen 2123
einkernige phys. Kenndaten (Tab.) 2110
Geometrie d. Ligandenhülle 2115
Geschichtliches 2108
homoleptische 2109
klassische Darstellung 2119
mehrkernige 2110
phys. Kenndaten (Tab.) 2111
nichtklassische 2119
Photolyse 2122
Reduktionsreaktionen 2128
Säure-Base-Reaktionen 2129
Strukturherleitungen 2111
Strukturverhältnisse 2110
Substitutionsmechanismus 2124
Substitutionsreaktionen 2124
Thermolyse 2122
Valenzdisproportionierungen 2128
Verwendung 2130
Zersetzungsmechanismen 2122
Metallcarbonylhalogenide
Systematik 2126
Metallcarbonylphosphane 2125
Metallcarbonylstibane 2125
Metallcarbonylüberträger 2124
Metallcarbonylwasserstoffe 2139
Acidität 2141
Basizität 2142
Darstellung 2139
gemischte 2136
mehrkernige 2136
phys. Kenndaten (Tab.) 2136

Strukturen 2136, 2140
Thermolyse 2141
Metallcluster
im engeren Sinn 1559
ligandenstabilisierte 1559
nackte 1559
Metallclusterkomplexe
gemischter Typ 2129
Metalldarstellung 322, 323
Metalle 123, 124, 331, 1020
4f- 2227
5f- 2227
a. Leiter 1670
allg. Verhalten 123
Babbitt- 1163
Darstellung 322
eindimensionale 1563
elektronischer Zustand 1670
farbige 1690
Methylderivate 1060
Strukturen (Tab.) 128
zweidimensionale 1563
Metallhydride
Bildung 312
Metallhydrogenolyse
Isothermen 312
Metallkeramiken 1889
Metallkomplexe
m. Schwefelnitridliganden 678
Olefin- 2175
σ-CC- 2172
σ-CH- 2169
Metallleiter
eindimensionale 2058
Metallocene 2190, 2196, 2197
Bindungsverhältnisse 2194
Darstellung 2195
dimere 2192
Eigenschaften 2196
Ligandenfeld 2195
mit Elektronenmangel 2193
mit Elektronenüberschuss 2193
Monokationen 2197
monomere 2191
offene 2184
polymere 2193
Verwendung 2198
metallorganische Chemie 342
Metallorganische Chemie 1060
Metallorganyle 2158
Bindungsverhältnisse 2159
heteroleptische 2159
homoleptische 2159
in katalytischen Prozessen 2216
Strukturverhältnisse 2159
Überblick 2159
Metalloxide
Nachweis 1294
Metall-σ-Komplexe 2072
Metallzentren
einatomige 1556
mehratomige 1559
mögliche Konfigurationen im oktaedrischen Ligandenfeld 1598
Stabilität der Oxidationsstufen 1558
metalorganic chemical vapor deposition 2309
Metaperiodsäure 528
Metaphosphonsäure 908
Metaphosphorige Säure 908
Metaphosphorsäure
Derivate 915
Metasäuren 901
Metathese
Alken- 1895
Metatitanate
Strukturen 1801
Metazinnsäure (veralt.) 1182
Methämoglobin 1966
Methan
deuteriertes Darstellung 314
energ. Verh. b. d. Bildung 153
Methan(e) 995, 1024
teilhalogenierte 1028
Methanatmosphäre 574
Methanol 1045
aus CO 1038
Methanolate 1045
Methode
aluminothermische 1456
Amalgam- 1456
BET- 1001
Brunauer-Emmett-Teller- 1001
des selbstkonsistenten Feldes 371
nach Zerewitinow 1454
Methode des schwachen Feldes 1611
Methode des starken Feldes 1611
Methyl-Radikal 1076
Methylcäsium 1529
Methylen
Bindungsverhältnisse 399
Methylentransfer-Reaktionen 2167
Methylkalium 1529
Methylmetallate
Systematik (Tab.) 2161
Methylquecksilber-Kation
Quellen für 1781
Methylrheniumtrioxid 1931
Methylrubidium 1529
Mettlacher Platten 1134
Meyer-Reaktion 981
Mg-Typ
Metallstrukturen 128
Mg-Typ-Struktur 1442
Michaelis-Abusov-Reaktion 935
Mikrozustände 103
Millon'sche Base 1773
Milori-Blau (veralt.) 1952
Mineraldämmstoffe 1129
Mineralfasern 1118
Mineralwässer 587
Minoritätsträger 1673
Mischdünger 763
kalihaltiger 1512
Mischkristallbildung 140, 141
Mischkristalle
mit Mischungslücke 140
ohne Mischungslücke 140
Mischphase (Hydr.) 313
Mischung von Orbitalen 395
Mischungslücke 1655
Mischungsreihe
lückenlose 1654
Mitteltemperatur-Verfahren 476
MO-Theorie 380, 1616
Vergl. m. VB- u. LF-Theorie 1617
Mobilität 317
MOCVD-Verfahren 978
Modell
d. unabh. Elektrons 368
LCP- 346
Modernite 1123
Modifikation(en) 609
allotrope 609
enantiotrope 609
monotrope 609
polymorphe 609
Möbius-Verfahren 1711
Mörtel 1477, 1480
Abbinden v. 1477
Erhärten v. 1477
Geschichtliches 1477
hydraulischer 1477
Mörtelbildner 1477
Mohr'sches Salz 1958
Moldavium 1496
Molekül(e) 142, 145, 418, 764
AH_2-Energieniveauschema 390
AH_2-Walsh-Diagramm 390
E_2-MO-Bindungsbetr. 387
antikubische 354
Assoziate 171
asymmetrische 449
Bindungsmodelle 359
dehydridierte 279
dissymmetrische 449
ein Chiralitätszentrum 446
einfach-überkappt-trigonal-prismatische 354
Farbe 191
fluktuierende 418
gewinkelte 347
gewinkeltes 346
heteronukleare 388
homonukleare 388
isoelektronische 145
isoelektronische physikalische Eigenschaften 145
komplexe 164
lineare 346
mehrere Chiralitätszentren 448
nicht-starre 418
Octopus- 1524
odd- 680, 805
oktaedrische 352
Orbitale 377
pentagonal-planare 353
pentagonal-pyramidale 353
prochirale 447
pseudo-quadratisch-pyramidale 351
quadratisch-planare 352
quadratisch-pyramidale 352
reaktionsbereiter 208
regulär oktaedrische 354
starre 418
Strukturen 343, 398
Strukturvorhersagen Geschichtliches 343
Supra- 1490

T-förmige 349
tetraedrische 347
Tintenfisch- 1524
Trennung d. Molekularsiebe 1124
trigonal-planare Gestalt 346
trigonal-pyramidale 347
verzerrt oktaedrische 354
verzerrt-tetraedrische 349
wippenförmige 349
zweiatomige MOs 376
Molekülanregung(en) 185
Molekülassoziationen 420
Molekülatome
allgemeine Lage 202
spezielle Lage 203
Molekülbau 121
Molekülchemie 342
Einteilung 342
Grundlagen 342
Unterschiede z. Festkörperchemie 1648
Molekülldissoziationen 420
elektrolytische 420
heterolytische 420
homolytische 420
Dissoziationsenerg. (Tab.) 421
Dissoziationstemp. (Tab.) 421
thermische 420
Molekülelektronenanregungen 185
Molekülion(en)
Farbe 191
Molekülkoordinaten 203
Molekülorbital(e) 375
bizentrische 392
d. Komb. versch. AO-Typen 384
delokalisierte 389, 392
Energieverlauf u. Molekülgeometrie 390
linearer Moleküle 389
lokalisierte 392
monozentrische 392
polyzentrische 389
teilweise lokalisierbare 393
unmögliche Kombination 385
wirkungsvolle Kombination 385
Molekülorbital-Theorie 380, 1587, 1616
s-Molekülorbitale
i. Komplexen 1618
Molekülrotationen 185
Molekülschwingungen 185
Molekülspektren 185
Anwendungen 186
Informationsgehalt 186
Molekülsymmetrie 197, 202
Molekülumwandlung 206
Molekülverbindungen 342
Molekularität von Reaktionen 406
Molekularlehre 17
Molsuszeptibilität 1659
Molybdän 1890
-erze 1867
analytischer Nachweis 1885
Carben-Komplexe 1894
Carbin-Komplexe 1894
chemische Eigenschaften 1869
Darstellung 1868
Geschichtliches 1867
gravimetrische Bestimmung 1881
Hydridderivate 1871
in Verbindungen 1869
Isotope 1868
klassische Komplexe 1891
Koordinationszahlen 1870
Metallcluster 1891
Name 1867
nichtklassische Komplexe 1891
Oxidationsstufen 1869
physikalische Eigenschaften 1869
Physiologisches 1867
Potentialdiagramme 1869
Verbindungen 1871
Verwendung 1869
Vorkommen 1867
Molybdän(VI)-phosphide 1890
Molybdän(VI)-trihalogenidnitride 1890
Molybdänblau 2092
Molybdänbronzen 1881
Molybdäncarbide 1889
Molybdänchalkogenide 1876, 1887
Molybdändibromid 1874
Molybdändichlorid 1874
Molybdändiiodid 1874
Molybdändisulfid 1888
Molybdänglanz 603
Molybdänhalogenide
Cluster 1874
Halogenido-Komplexe 1872
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Strukturen 1874
Molybdänhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Molybdänhexaazid 1876
Molybdänhexafluorid 1872
Molybdänmischoxide 1878
Molybdännitride 1889
Molybdänorganyle 1893
a. Katalysatoren 1895
Molybdänoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Molybdänpentafluorid 1872
Molybdänpentelide 1889
Molybdänselenide 1887
Molybdänsulfide 1887
Strukturen 1888
Molybdäntelluride 1887
Molybdäntribromid 1874
Molybdäntrichlorid 1874
Molybdäntrioxid
Hydrate 1876
Strukturen 1877
Molybdäntriselenid 1887
Molybdäntrisulfid 1887
Molybdate(VI) 1878
Komplexbildungsreaktionen 1880
Kondensationsreaktionen 1880
Redoxreaktionen 1881
Moment
effektiv magnetisches 1663
magnetisches 1660
Ermittlung 1663
Mond-Verfahren 2024
Monoboran
organische Derivate 1314
Monoboranat (veralt.) 1248
Monoboratabenzol
a. Komplexligand 2208
Monocarba-closo-decaborate 1271
Monocarba-closo-dodecaborate 1271
Monochlorgallan 1390
Monochlorophosphorsäure 918
Monofluoramin 790
Monofluorophosphorsäure 917
Monohapto-Liganden 1060
Monoimin 779
Monokieselsäure 1106, 1110
Darstellung 1110
Eigenschaften 1110
Vorkommen 1110
monoklin 138
Monokohlenstoffsauerstoffsäuren
Salze
Systematik 1045
monomolekulare Reaktionen 406
Mononitrid (3-) 747
Monophosphan 869
chemische Eigenschaften 870
physikalische Eigenschaften 870
Physiologisches 869
Redox-Verhalten 870
reinstes 870
Säure-Base-Verhalten 871
Verwendung 871
Monophosphan(3) 865
Monophosphan-Komplexe 871
Monophosphororganyle Typen 935
Monophosphorsäuren
Strukturen 902
Monopolonide 702
Monoschwefeldinitrid 676
Monoschwefelmononitrid 676
Monoschwefeloxide 637
Monoselenide 701
Monosilan 1085
Darstellung 1084
Eigenschaften 1085
Monostickstoffmonosulfid 676
Monostickstoffsauerstoffsäure 815
Monosulfid(2-) 621
Monotelluride 702
Monothiophosphorsäure 918
Montmorillonit/Beidellit- 1121
MOs 376
antibindende 382
bindende 382
nicht bindende 385
Msi (Abk.) 1060
μ-Schwefel 607
Müller-Kühne-Verfahren 1472

Münzmetalle
Farbe 1731
Häufigkeiten 1686
Vergl. m. Alkalimetallen 1686
Multiplikation von Symmetrieoperationen 202
Multiplikationsfaktor
eines Reaktors 2281
Myoglobin 1935, 1965, 2093
Myon-Neutrinos 2258
Myonen 2256, 2257
Myonen-Paarbildung 2364
Myonneutrinos 89

N

n → π*-Übergänge 191
n → σ*-Übergänge 191
Näherungswellenfunktionen 370
NaCl-Struktur 2099
Nadeleisenerz 1936
Nafion 480
Nanogoldröhren 1727
Nanopartikel-Verbundwerkstoffe 1680
Nanoröhren
Fluoride 1020
Kohlenstoff- 1011
organylsubstituierte 1020
Naphthalin 1025
a. Komplexligand 2208
anorganisches 1302
Naphthalin-Effekt 2211
Nasslöschen 1462
Natrium 1496
chemische Eigenschaften 1502
Darstellung 1499
Geschichtliches 1496
Häufigkeiten 1496
in der Biosphäre 1525
Isotope 1498
Mineralien 1497
Name 1496
Physiologisches 1497
Verwendung 1503
Vorkommen 1497
Natrium-Batterien 1503
Natrium-Schwefel-Batterie 1503
Natriumamminprussiat 1953
Natriumammonium-hydrogenphosphat 912
Natriumcarbonat
Darstellung 1520, 1521
Eigenschaften 1521
Geschichtliches 1521
Verwendung 1522
Natriumcarbonylprussiat 1953
Natriumchlorid 1508
chemisch reines 1510
Eigenschaften 1510
Schmelzelektrolyse 1499
Verwendung 1510
Natriumchlorid-Lösung
Elektrolyse 257
Natriumchlorid-Typ v. Flüssen 587
Natriumdisulfit 652
Natriumhexahydroxoantimonat 972
Natriumhexahydroxostannat 1182
Natriumhydrid
inverses 1525
Verwendung 1507
Natriumhydrogensulfit 652
Natriumhyponitrit 839
Natriumnitroprussiat 1953
Natriumnitrosylprussiat 1953
Natriumperoxid
Papierbleiche 602
Natriumphosphate
Verwendung 912
Natriumsulfat 604
calciniertes 1518
kristallwasserhaltiges 1518
Verwendung 1519
Natriumsulfitoprussiat 1953
Natriumsuspensionen in Kohlenwasserstoffen 1502
Natriumthionitroprussiat 1953
Natriumthiosulfat
Verwendung 670
Natron-Kali-Kalk-Glas 1128
Natron-Kalk-Glas 1128
Naturgraphit 998
Neél-Temperatur 1668
Nebengruppenelemente 1535
Analogien z. Hauptgruppenelementen 1544
Eigenschaften 1535
Trends 1542
Elektronenkonfigurationen 1538
Energiegehalt der Elektronen 1539
Halogenide
Systematik 546
Hydrogenolyse 313
Maximalwertigkeiten 1542
Minimalwertigkeiten 1543
Oxidationsstufenbeständigkeiten 1544
Oxidationsstufenspannweite 1543
Periodensystem der 1537
Periodizitäten 1546
Schalenaufbau 1538
Wertigkeiten 1542
Zwischenwertigkeiten 1543
Nebenschale(n) 99
halbbesetzte 103
negativ einwertig 130
Negatronen 90, 2233
Neo 1060
Neodym
Geschichtliches 2289
Name 2289
Neon
technische Gewinnung 460
Vorkommen 459
Neon-Röhre 112
Neonröhre 462
nephelauxetische Reihe 1615
nephelauxetischer Effekt 1615
Neptunium
Erzeugung 2316
Geschichtliches 2312
Name 2312
Neptunium-Zerfallsreihe 2332
Nernst'sches Verteilungsgesetz 216
Nesosilicate 1108
natürliche 1114
Nesslers Reagens 1774
Netrosphäre 576
Neuer Stern 2277
Neurotransmitter 803
Neutral-Säuren 262
Neutralisationskurve von Säuren und Basen 231
Neutralisationstitration 221, 232
Neutrinos
Arten 95
experimenteller Nachweis 2240
Neutron
magnetisches Spinmoment 1661
Neutron(en) 89
Neutron(en) 2256
Aufbau 91
bel. Mengen 2256
Einordnung i. d. PSE 2262
Entdeckung 2262
Laboratoriumsdarstellung 2261
thermische 2272
Zerfallshalbwertszeit 91
Neutronenquelle
besonders einfache 2261
Newman'sche Projektionsformeln 770
nicht-bindend MOs 385
nicht-starre Moleküle 418
nichtbindende Elektronenpaare 388
Nichthämoproteine 1965
Nichtleiter
Bindungszustand 1672
elektronische 1671
Nichtmetallaborane
Darstellung 1276
Nichtmetalle 331
stärkstes 336
Nichtoxidkeramik 1131
Nichtstöchiometrie 2089
Nickel
Abtrennung 1999
Abtrennung von Cobalt(II) 2030
analytische Bestimmung 2030
anorg. Verbindungen 2027
chemische Eigenschaften 2025
Darstellung 2024
Erze 2023
Geschichtliches 2023
Isopolyoxo-Kation 2030
Isotope 2024
Koordinationszahlen 2026
Legierungen 2025
Name 1989
organische Verbindungen 2036
Oxidationsstufen 2026
physikalische Eigenschaften 2025
Physiologisches 2023
Potentialdiagramme 2026
Sulfido-Komplexe 2031
Verwendung 2025

Vorkommen 2023
Nickel(II)-Komplexe 2035
Addukte 2034
mehrzähnige Liganden 2033
optisches Verhalten 2035
Stabilitäten 2033
stickstoffhaltige Liganden 2030
Überblick 2032
Nickel(IV)-Verbindungen 2036
Nickel-Salze
von Oxosäuren 2031
Nickelarsenid 2032
Nickelarsenid-Phasen 1657
Nickelarsenid-Struktur 136
Nickelcarbid 2032
Nickelchalkogenide 2029
Nickelcyanide 2029
Nickeldibromid 2028
Nickeldifluorid 2028
Nickeldiiodid 2028
Nickelerze
lateritische 2023
Nickelgruppe 2023
Elemente
Eigenschaftsvergleich 2043
Häufigkeiten 2023
Nickelhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 2027
Nickelhydride 2027
Addukte 2027
Nickelhydroxide 2029
Nickelnitrid 2032
Nickelorganyle
a. Katalysatoren 2037
Nickeloxide 2029
phys. Kenndaten (Tab.) 2027
Nickelprozess
Mond'scher 2024
Nickelstähle 1946
Nickelverbindungen
niedrigwertige 2027
Nicotinamid-adenindinucleotid 924
nido (Vorsilbe) 1234
nido-Carbaborane 1273
Eigenschaften 1274
nido-Decaboran(14) 1261
nido-Heteroborane
Strukturen 1273
nido-Hexaboran(10) 1259
nido-Hexaboran(11)-Kation 1259
nido-Octaboran(12) 1260
nido-Pentaboran(9)
Eigenschaften 1256
nido-Tetraboran(8) 1253
nido-Transboran(7) 1254
nido-Undecaboran(15) 1264
Niederschläge
gealterte 1351
Niedertemperaturspeicher für Wasserstoffe 323
Niedrigtemperatur-Supraleiter 1675
Niob 1831
Niobate
niedrigwertige 1840
Niobate(V)
Isopolyoxo-Anionen 1839
Niobium 1831
Cyclopentadienylmetalle 1841
Darstellung 1832
Geschichtliches 1831
in Verbindungen 1833
Isotope 1831
Koordinationszahlen 1833
Name 1831
organische Verbindungen 1841
Oxidationsstufen 1833
physikalische Eigenschaften 1832
Physiologisches 1831
Potentialdiagramme 1833
Pseudohalogenverbindungen 1834
Verwendung 1832
Vorkommen 1831
Niobium(V)-halogenide
Strukturen 1835
Niobiumbronzen 1840, 2092
Niobiumchalkogenide 1839
Niobiumcyano-Komplexe 1838
Niobiumhalogenide
Cluster 1837
gemischtvalente Strukturen 1837
niedrigwertige 1837
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Niobiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Niobiumnitride 1841
Niobiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Niobiumpentaazid 1838
Niobiumpentahalogenide 1834
Niobiumtetrahalogenide 1836
Niobiumtetrelide 1841
Niobiumtrihalogenide 1837
Nirosta-Stähle 1946
Nitramid 838
Nitrat-Komplexe 834
Nitratacidiumperchlorat 833
Nitrate 815
Darstellung 813
qualitativer Nachweis 835
Thermolysereaktionen 834
wasserfreie 813
Nitrate(-I) 815
Nitrate(I) 815
Nitrate(III) 815
Nitrate(V) 815
Nitrato-Komplexe 813
Nitren 779
Nitride
kovalente 747
metallige 747
salzartige 747
Nitridierungs-Verfahren 1136
Nitrido-Komplexe 757
Nitridometallate
d. Übergangsmetalle 2101
Eigenschaften 2102
Nitridophasen
Nomenklatur 2100
Nitridophosphan 927
Nitridophosphorane 927
Nitridophosphorsäuren 918
Nitridosilan(e) 1092, 1157
Nitridosilicate
protonierte 1136
Nitridotriessigsäure 1569
Nitridotris(schwefelsäure) 843
Nitrieren
v. Eisen 1942
Nitriersäure 834
Nitrierstähle 741
Nitritacidium-Ion 829
Nitrite 815, 822
Verwendung 826
Nitritpökelsalz 822
Nitrogenasen 1965
Nitrophosphate
als Dünger 914
Nitrose Gase 801
Nitrose Säure 828
Nitrosierungen
Mechanismen 829
Nitrosoamin(e) 815, 828
aromatische 828
Physiologisches 822
Nitrosodisulfonsäure 845
Nitrosohydrazin 815
Nitrosoverbindungen 826
Nomenklatur 821
Nitrosowasserstoff 815, 822
chemische Eigenschaften 821
Darstellung 820
physikalische Eigenschaften 821
Nitrosyl-Kation
a. Komplexligand 2151
Nitrosyl-Komplexe
Bindungsverhältnisse 2153
MO-Betrachtung 2154
Darstellung 2155
Eigenschaften 2156
Geschichtliches 2150
homoleptische 2150
Strukturverhältnisse 2152
Nitrosylazid
Isomerisierung 814
Nitrosylhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 827
Nitrosylpseudohalogenide 827
Nitrosylsalze 827
Nitrosyltrifluorid 827
phys. Kenndaten (Tab.) 827
Nitrosylverbindungen
als Zwischenprodukte 828
Nomenklatur 821
Nitroverbindungen 835
Nitroxyl 815
Nitroxyl-Anion 815
a. Komplexligand 2152
Nitrylbromid 836
Nitrylchlorid 836
Nitrylhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 836
nKomplexe 2158
NLO-Aktivität 2199
NMR-Spektroskopie 187
Nobelium
Erzeugung 2319
Geschichtliches 2313
Name 2313
Nomenklatur
Hantsch-Widman 1304

nido-**Nonaboran(13)** 1260
Nonahydrido-arachno-pentaborat 1258
Nonahydrido-arachno-tetraborat 1256
Nonahydrido-closo-nonaborat 1266
Nonahydrido-nido-hexaborat 1259
Nonakohlenstoffnonasulfid 1042
Nonathionsäure 635
nor (Präfix) 877
Noradamantan 880
Norbornadien
a. Komplexligand 2175
Norbornan 1025
Norbornan-Gerüst 877
Norgesalpeter 913
Normalpotential(e) 241, 250
protochemische 267
protochemisches 267, 270
und pH-Wert 244
Vorzeichengebung 244
normalvalent Halogenide 547
Normierungsfaktor 380
Nortricyclan 880
nuclear magnetic resonance 187
Nucleinsäuren 1058
Primärstruktur 1059
Sekundärstruktur 1059
Nucleophilität 432
Nucleophilität
v. Liganden 1626
Nuklearität von Komplexen 1553
Nukleonen 2256
Stabilität 93
Zustände 93
Nuklide
alte Namen 2236
metastabile 2239

O

Oberflächenspannung 1680
ocan (Suffix) 1304
ocin (Suffix) 1304
Ocker
gelber 1955
roter 1955
Octaaquadi-μ-hydroxydimolybdän(III)-Ion 1880
Octaboran(16) 1260
Octaborane 1259
Octaboroctahalogenide 1285
Octachlorodirhenat(III) 1922
Octacyanomolybdat(IV) 1876
Octacyanomolybdat(V) 1876
Octacyanowolframat(IV) 1876
Octacyanowolframat(V) 1876
trans-**Octadecahydrido-conjuncto-icosaborat** 1268
2,2'-Octadecahydrido-conjuncto-icosaborat 1268
Octahydrido-arachno-triborat 1255
Octahydrido-closo-octaborat 1266, 1268
Octahydrido-nido-pentaborat 1256
Octahydroxycyclobutan 1045
Octaphosphane(4) 867
Octaschwefelmonoxid 645
Octaselen-Dikation 699
Octatellur-Dikation 699
Octatrielan(8) 1419
Octopus-Moleküle 1524
odd-Molekül 680
Ohm (Einheit) 1766
Ohm'sches Gesetz 257
Oklo-Phänomen 2280
Oktaeder 171
Oktaederlücken 126, 136
Oktaederplatz-Stabilisierungsenergien 1605
ol (Suffix) 1304
olan (Suffix) 1304
Olefin-cis-Hydrierung 783
Olefin-Komplex
erster 1060
Olefin-Komplexe 2175
Olefindimerisierungen
Zwischenprodukte 2186
Olefinisomerisierungen
Zwischenprodukte 2186
olidin (Suffix) 1304
Oligo-(Poly-)phosphorsäuren 904
Oligoborsäure 1290
Oligoborylene
Aminoderivate 1309
Oligodecker 2198
Oligokieselsäure 1106
Oligometaphosphorsäuren 904, 919, 921
Oligoorthotellursäure 723
Oligopalladium-Cluster 2057
Oligoperiodsäuren 528
Oligophosphorsäuren 919, 920
Verwendung 921
Oligoschwefeldinitrid 676
Oligostickstoffsauerstoffsäuren 815
OPSE einiger Aqua-Komplexe 1606
optisch leer 182
optisch rein 454
optische Aktivität 358
Ursprung 455
optische Antipoden 446
optische Ausbeute 455
optische Drehung 444
Bestimmung 446
optische Induktion 455
optische Isomere 446
Orbit-Modell
Widersprüche 359
Orbital(e) 101, 367
zweiatomiger Moleküle 377
Orbitalexpansion
relativistische 373
Orbitalkontraktion
relativistische 372
Orbitalsymmetrie
Erhaltung der 439
Ordnung
turbostratische 996
Organische Chemie 995
Organoargentat(III) 1722
Organoferrate(III) 1970
Organomanganat(III) 1914
Organometallverbindungen 1060
Organoselenverbindungen
a. Reaktionszwischenprod. 728
Organoübergangsmetallchemie 2158
Organyl-Phosphorverbindungen 935
Organylarsane
aromatische 984
Eigenschaften 979
Geschichtliches 978
Halogenderivate 979
höhere gesättigte 982
Darstellung 982
Eigenschaften 983
Komplexe 979
Onium-Verbindungen 979
phys. Kenndaten (Tab.) 982
Physiologisches 978
Strukturen 980
ungesättigte 984
Organylbismorane 980
Organylbismutane 979
aromatische 984
Eigenschaften 979
Geschichtliches 978
Halogenderivate 979
höhere gesättigte 982
Darstellung 982
Eigenschaften 983
Komplexe 979
Onium-Verbindungen 979
phys. Kenndaten (Tab.) 982
Physiologisches 978
Strukturen 980
ungesättigte 984
Organylborane
chemische Eigenschaften 1315
Geschichtliches 1313
Nomenklatur 1313
physikalische Eigenschaften 1315
Überblick 1314
Organylchlorsilane
funktionalisierte 1142
Hydrolyse 1147
Organylgallane 1405
ungesättigte 1411
Organylgallylene 1407
Organylgermane 1191
höhere 1196
höhere Darstellung 1196
höhere gesättigte
Bindungsverhältnisse 1197
Strukturen 1197
ungesättigte 1202
Organylgermylene 1199
Darstellung 1199
Eigenschaften 1199
Organylindane 1405
ungesättigte 1411
Organylindylene 1407
Organylmagnesiumhalogenide
Darstellung 1450

Organylosmiumoxide 1986
Organylplumbane 1191
höhere 1196
höhere Darstellung 1196
höhere gesättigte
Bindungsverhältnisse 1197
Strukturen 1197
ungesättigte 1202
Organylplumbylene 1199
Darstellung 1199
Eigenschaften 1199
Organylradikale 1026
Organylrheniumoxide 1930
Organylrheniumtrioxide 1930
Organylrutheniumoxide 1986
Organylsilane
höhere 1149
Darstellung 1149
Eigenschaften 1149
gesättigte Strukturtypen 1149
ungesättigte 1153
Organylsilylene
Darstellung 1150
Eigenschaften 1150
Organylstannane 1191
höhere 1196
höhere Darstellung 1196
höhere gesättigte
Bindungsverhältnisse 1197
Strukturen 1197
ungesättigte 1202
Organylstannylene 1199
Darstellung 1199
Eigenschaften 1199
Organylstibane 979
aromatische 984
Eigenschaften 979
Geschichtliches 978
hähere gesättigte
Darstellung 982
Halogenderivate 979
höhere gesättigte 982
Eigenschaften 983
Komplexe 979
Onium-Verbindungen 979
phys. Kenndaten (Tab.) 982
Physiologisches 978
Strukturen 980
ungesättigte 984
Organylstiborane 980
Organyltechnetiumoxide 1930
Organyltetrelane
höhere 1191
Eigenschaften 1197
Organylthallane 1405
ungesättigte 1411
Organylthallylene 1407
Organyltrielane
höhere 1412
Orgeldiagramme 1613
Orientierungskräfte 172
ortho (Präfix) 512
Orthoborsäure 1288
Struktur 1289
Orthokieselsäure 1106, 1110
Orthoklas 1122
Orthokohlensäure
Ester 1047
Orthonitrate 835
Orthoperiodate 512
Orthoperiodsäure 512, 527
Darstellung 527
Orthoperoxoborsäure 1294
Orthopolyborsäure 1293
Orthopositronium 2364
orthorhombisch 138
Orthosäuren 901
Orthosauerstoff (veralt.) 567
Orthotellurate 719
Orthotellursäure 719, 723
Derivate 724
Orthotitanate
Strukturen 1801
Orthovanadium(V)-säure 1823
Orthowasserstoff
Darstellung 301
Geschichtliches 300
phys. Eigenschaften (Tab.) 302
Symm. d. Wellenfunktion 379
Osmium
Ammin-Komplexe 1980
Aqua-Komplexe 1979
Darstellung 1971
Eigenschaften 1971
Geschichtliches 1970
Hexacyanometallate 1977
Hexahalogenometallat(IV)-
Ionen
magn. Verh. 1983
Isotope 1971
Koordinationszahlen 1972
Metallcluster 1984
Name 1970
nichtklassische Komplexe 1984
organische Verbindungen 1985
Oxidationsstufen 1972
Oxo-Komplexe 1978
Physiologisches 1970
Potentialdiagramme 1972
Sulfido-Komplexe 1981
Verwendung 1972
Vorkommen 1971
Osmium-Komplexe
Überblick 1981
Osmiumchalkogenide 1977
Osmiumdiorganyle 1985
Osmiumdioxid 1977
Osmiumhalogenide 1974
Eigenschaften 1976
Komplexe 1976
phys. Kenndaten (Tab. 29.4)
1974
Osmiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab. 29.4)
1974
Osmiumhydride 1973
ternäre 1974
Osmiumoxide 1977
phys. Kenndaten (Tab. 29.4)
1974
Osmiumtetraorganyle 1985
Osmiumtetraoxid 1977
Verwendung 1978
Osmiumtrioxid 1977
Osmose
umgekehrte 587
osmotische Koeffizienten 218
Osmyl(VI)-Komplexe
MO-Schema 1983
Osmyl-Dikation
Bindungssituation 1982
Osteoporose 475
Osteosklerose 475
Ostwald'sches Verdünnungsgesetz 217
Ostwald-Verfahren 830
Ostwald'sche Stufenregel 610
outer sphere Komplexe 434
Oxalate 1045
Oxalsäure 1045, 1049
Oxid-Ionenunterschuss 2090
Oxid-Ion 565
Oxidasen 1965
Oxidation
anodische 238
Oxidationsäquivalent 241
Oxidationsbegriff
neuer 237
Oxidationsexponent 253
Oxidationsmittel
Indikator 1980
konjugiertes 239
korrespondierendes 239
Potentialskala 248
relative Stärke 248
Oxidationspotential 244
Oxidationsstufe 333
Oxidationsstufe(n) 239
normale 265
ungewöhnliche 265
Oxidationsstufen
gebrochene 1560
v. Komplexbestandteilen 1556
Oxide
hochschmelzende 1448
nichtstöchiometrische 2090
mit Eigenfehlordnung 2090
Oxidfärbung 1130
Oxidkeramik 1131
Oxoboran
Derivate 1289
Oxoeisen(V)-Ion 1969
Oxoessigsäure 1045
Oxohyposalpetrige Säure 815, 839
Oxokohlenstoff-Dianionen 1045
Oxokohlenstoffsäuren 1045
Oxomolybdate 1880
Oxonitridometallate
d. Übergangsmetalle 2101
Oxonium-Ionen
Bewegungsmechanismus 414
Oxonium-Salze 759
Oxoniumperchlorat 521
Oxosynthese 2021
Oxowolframate 1880
Oxygen 553
Oxygenasen 1965
Oxyhämoglobin 1966
Oxyhämoglobin 555, 1034
Ozon 561, 564
Bindungsverhältnisse 404
chemische Eigenschaften 563
Geschichtliches 561
i. d. Erdatmosphäre 580
Kreislauf 575
Molekülorbitale 392

Nachweis im Dräger-Prüfröhrchen 564
physikalische Eigenschaften 563
Physiologisches 561
Verwendung 564
Ozon der Stickstoffchemie 803
Ozonide 567
primäre 564
sekundäre 564
Ozonloch 561

P

p-Akzeptor-Liganden 1590
p-Hinbindungen 1591
p-Komplexe 1554
p-Molekülorbitale
i. Komplexen 1618
p-Rückbindung 1590
π-Bindungen 144
π-Bindungs-Kooperativität 177
P-Cluster 1968
native Form 1968
oxidierte Form 1968
π-Elektronenpaare 144
π-Hinbindungen 404
π-Molekülorbital
Gestalt 378
π-Molekülorbital 378
p-Orbitale
Gestalt 364
π-Rückbindungen 404
$\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge 191
Paarbildung 2362
Negatron-Positron- 2363
Paarbildungsenergie 1598
Packungen
antikuboktaedrische 1562
Doppelikosaeder- 1562
Ikosaeder- 1562
Ikosaederfragment- 1562
kuboktaedrische 1562
trigonale 1560
π-Akzeptortendenz
v. Liganden 2119
Palladium 2053, 2054
π-Komplexe 2059
-erze 2039
anorg. Verbindungen 2043
Carben-Komplexe 2060
chemische Eigenschaften 2041
Darstellung 2039
feinstverteiltes 2040
Geschichtliches 2038, 2062
in Verbindungen 2042
Isotope 2039
Koordinationszahlen 2043
Löslichkeit v. H_2in 2041
Legierungen 2041
Name 2038
nanostrukturiertes 2040
organische Verbindungen 2059
Oxidationsstufen 2042
Phosphan-Komplexe 2060
physikalische Eigenschaften 2041
Physiologisches 2038
Polysulfido-Komplexe 2054
Potentialdiagramme 2042
Salze von Oxosäuren 2052
Verwendung 2041
Vorkommen 2039
Palladium(II)-organyle
donorstabilisierte 2060
Palladium-Komplexe 2053
Metallcluster 2056
nichtklassische 2056
niederwertige 2056
Überblick 2055
Palladiumbronzen 2092
Palladiumchalkogenide 2051
Palladiumcyanide 2049
Palladiumdihalogenide 2044
Palladiumhalogenide 2044
Eigenschaften 2045
Komplexe 2047
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Strukturen 2044
Palladiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Palladiumhohlkugeln
nanostrukturierte 2040
Palladiumhydride
Wasserstoffverbindungen 2043
Palladiumorganyle
a. Katalysatoren 2062
Palladiumoxide 2051
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Strukturen 2052
Palladiumsulfide 2053
Palladiumtrifluorid 2044
Palygorskit 1119
PAN
i. d. Erdatmosphäre 582
Parachalkogene 778
Paradeuterium 302
Parahalogene 778
paramagnetische Stoffe 302
Paramagnetismus
Pauli- 1660, 1670
Parapositronium 2364
Parasauerstoff (veralt.) 567
Paratellurit 714
Parawasserstoff
Darstellung 301
Geschichtliches 300
phys. Eigenschaften (Tab.) 302
Symm. d. Wellenkfunktion 379
Parität 1610
Paritätsverbot 1610
Passivierung
gegen Fluor 477
von Metallen 254
Pauli-Paramagnetismus 1660, 1670
Pauli-Prinzip 344, 368, 379
Pauling'sche Theorie der Komplexe 1591
Pauling-Verfahren 804
pea 1021
Pechiney-Ugine-Kuhlmann-Verfahren 767
Penrose-Gitter 1649
Pentaborane 1256, 1327
Pentabromdiphosphonium-Ion 890
Pentadecahydrido-arachno-decaborat 1263
Pentadienyl
a. Komplexligand 2183
Pentafluoroorthoschwefelsäure 663
Pentafluoroorthoselensäure 723
Pentafluoroorthotellursäure 724
pentagonale Bipyramide 353
pentagonale Pyramide 352
Pentagondodekaeder 171
Pentahalogenphosphorane 885
Pentahydroxoindate 1399
Pentaindiumnonachlorid 1395
Pentaioddiphosphonium-Ion 890
Pentalen
a. Komplexligand 2205
Pentalen-Gerüst 877
Pentamethylcyclo 1060
Pentamethylcyclopentadienid
a. Ligand 2191
Pentanatriumtriphosphat 921
Pentanitrid (1-) 747
Pentaorganylphosphorane 935
Pentaphenylphosphol
a. Komplexligand 2180
Pentaphosphan(7) 866
Isomere 874
Pentaphospholan 876
Pentaschwefelhexanitrid 676, 682
Pentasulfid(2-) 621
Pentawolframate 1883
Pentel-Komplexe 946
Pentele 330
tetraedrische Strukturen 943
Pentelide
acyclische 948
cyclische 948
isolierte 948
käfigartige 948
kovalente 949
metallartige 949
netzartige 948
salzartige 948
Pentelido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 2124
Pentelsauerstoffsäuren 962
Redox-Verhalten 962
Pentelsilane
organische 1142
Peracidox-Verfahren 656
Perbromsäure 525
Perchlorsäure
chemische Eigenschaften 522
Darstellung 521
physikalische Eigenschaften 521
Salze 522
Perchlorsilazane 1095
Perhalogenate 512, 531
Perhalogensäuren 512
Perhalogenyl 531
Perhydroxyl-Radikale
i. d. Erdatmosphäre 581
Periodensystem 78, 82, 1535, 2227
Einordnung der Actinoide 2228

Einordnung der Lanthanoide 2228
Einordnung Nebengruppenelemente 1540
gekürztes 325
gekürztes 79, 80
Gruppen 80
Hauptgruppenelemente
Einordnung 329
Schrägbeziehung 155
Trends 81
ungekürztes 81
Periodensystem d. Elemente 78
Periodensystem der Elementwasserstoffe 306
Periodensystem und Elektronenschalen 97
Periodsäure (veralt.) 527, 529
Perlglanzpigmente 1122, 1130
permanentes Gas 288
Permanganylhydrogensulfat 1913
Permeabilität
relative magnetische 1659
Peroxid(e)
Energiniveauschema 566
Salze 601
Peroxidasen 1965
η^2-Peroxo-Komplexe 2093
μ-Peroxo-Komplexe 2093
Peroxocarbonate 1045
Peroxocarbonate(IV) 1045
Peroxocobalt-Komplexe 1997
Peroxodicarbonate 1045
Peroxodikohlensäure 1045, 1047
Peroxodikohlenstoff(IV)-säure 1045
Peroxodikohlenstoffsäure 1045
Peroxodiphosphate 901
Peroxodiphosphate(V) 901
Peroxodiphosphor(V)-säure 901
Peroxodiphosphorsäure 901, 927
Peroxodischwefel(VI)-säure 648
Peroxodischwefelsäure 674
Darstellung 674
Eigenschaften 674
Halogenderivate 664
Peroxodistickstoff(V)-oxid 801
Peroxodisulfate(VI) 648
Peroxohalogensauerstoffsäuren 512
Peroxohyposalpetrige Säure 842
Peroxokohlensäure 1045
Peroxokohlenstoff(IV)-säure 1045
Peroxokohlenstoffsäure 1045
Peroxomolybdate 1882
Peroxomonokohlensäure 1047
Peroxomonophosphorsäure 927
Peroxomonoschwefelsäure 675
Peroxonitrite 842
Peroxophosphate 901
Peroxophosphate(V) 901
Peroxophosphonsäure 927
Peroxophosphor(V)-säure 901
Peroxophosphorsäure(n) 901
Strukturen 903
Peroxopolyschwefel(VI)-oxide 637
Peroxorheniumsäure 1925
Peroxosalpetersäure 843
Peroxosalpetrige Säure 828, 841
Peroxoschwefel(VI)-oxid 637
Peroxoschwefel(VI)-säure 648
Peroxoschwefelsäure 675
Peroxoselenige Säure 720
Peroxoselensäure 722
Peroxosulfate(VI) 648
Peroxoverbindungen
v. Nebengruppenelem. 1856
Zerfallsmechanismen 599
Peroxowolframate 1882
Peroxyacylnitrate
i. d. Erdatmosphäre 582
Perrheniumsäure 1924
Perrhenyl-Ion 1925
Pertechnetiumsäure 1924
Pfeife
pneumatische 1130
pH-Bereich
überbasisch 273
übersauer 273
normaler 273
pH-Bestimmung 221, 251
pH-Wert
Best. d. Konzentrationsmessung 270
Phänomen
Leidenfrost'sches 556
Phase(n) 611
Phase(n)
Chevrel- 1875
Hume-Rothery- 1655
Laves- 1656
Legierungs- 1655
Nickelarsenid- 1657
Zintl- 1656
α-Phase (Hydr.) 312
β-Phase (Hydr.) 313
Phasenübergang 609
Phenanthren 1025
Phenylarsonsäure 981
Phosinin 937
Phosph(V)-azine 930
Phosphaacetylene
a. Komplexliganden 2187
Phosphaalkene 935
inverse 937
Phosphaalkine 935, 939
Phosphaaromaten 937
Phosphabenzol
a. Komplexligand 2208
Phosphadiene 883
Phosphan-Komplexe 871
m. agost. MH-Bind. 2173
Phosphanboran(e) 1310, 1311
Phosphandiylboran 1310
Phosphane 865, 866, 881, 882, 935
acyclische 869, 875
bicyclische 877
Strukturen 877
cyclische 876
Eigenschaften (allgem.) 869
höhercyclische 882
höhercyclische 881
höhere 871
höhere acyclische 873
höhere acyclische isomere 873
isolierte 865
käfigartige 878
monocyclische 876, 877
nachgewiesene 865
oligocyclische 878
organische 935
primäre 935
sekundäre 935
tertiäre 935
tricyclische 879
ungesättigte 868, 883
verzweigte 875
Phosphanidene 935
Phosphanylboran 1310
Phosphanyle 935
Phosphanylphosphinsäure 901
Phosphanylphosphonsäure 901
Phosphate 847, 901, 910
biolog. wirksame 924
in der Biosphäre 924
in der Natur 923
unlösliche 912
Phosphate(I) 901
Phosphate(III) 901
Phosphate(V) 901
Phosphatkonzentration
im Meer 924
Phosphatkreislauf
anorganischer 923
biologischer 923
Phosphen(e) 865, 868, 883, 937
Phosphenide 884
Phosphete 937
Phosphid
borreiches 1311
Phosphide 860, 871
kovalente 862
metallarme 863
metallartige 863
metallreiche 863
Phosphidoarsenidoborat 1310
Phosphidophosphonsäure(n) 901, 918
Phosphidophosphorsäure(n) 901, 918
Phosphiminoboran 1310
Phosphiminosilan 1158
Phosphinate 901
Phosphinboran 1310
Phosphine 935
Phosphine (veralt.) 865
Phosphinidene 935
Phosphinin-pi-Komplexe 938
Phosphinsäure
Organylderivate 907
Phosphinsäure 901, 905
Darstellung 905
Derivate 906
Säure-Base-Verhalten 906
Struktur 906
Tautomeriegleichgewicht 906
Verwendung 906
Phosphinsäureester 907
Phosphinyle 935
Phosphirenylium-Kation 937
Phosphite (veralt.) 901

Phosphole 937
Phospholid-pi-Komplexe 938
Phospholyl
a. Komplexligand 2205
Phosphonate 901, 907
Phosphonigsäureester 907
Phosphonium-Salze 935, 936
Phosphoniumdimethylide 935
Phosphoniummethylide 935
Phosphonsäure 901, 907
Darstellung 907
Derivate 907
Eigenschaften 907
Salze 907
Struktur 907
Tautomeriegleichgewicht 908
Verwendung 907
Phosphonsäureester 908
Phosphor 846, 849, 865
(< I)-halogenide 890
analytischer Nachweis 1885
arsenanaloger 851
atomarer 854
brauner 854
Chalkogenverbindungen 894
chemische Eigenschaften 855
Darstellung 848
Di- 854
dunkelrotbrauner 859
faseriger 852
Struktur 853
flüssiger 854
gasförmiger 854
Geschichtliches 846
Häufigkeit 847
Halogenverbindungen 885
Hochdruck-Strukturen 943
i. d. Biosphäre 847
i. d. Lithosphäre 847
in Verbindungen (allgem.) 863
Isotope 848
Kettenaufbau 872
Kreislauf 923
metallischer 851
Mischpolymerisate 853
Name 847
organische Verbindungen
Geschichtliches 935
Physiologisches 935
Überblick 935
organischer 935
Oxidselenide 894
Oxidsulfide 894
Phosphorsulfide und -selenide 900
physikalische Eigenschaften 849
Physiologisches 847
Potentialdiagramme 905
Redox-Verhalten 855
roter 849, 853
Säure-Base-Reaktionen 856
Sauerstoffsäuren 901
Sauerstoffsäuren Darstellung (allgem.) 905
Schenk'scher 853
schwarzer 850
Darstellung 851
Struktur 851
Stabilitäten 868
Stickstoffverbindungen 927
Sulfidselenide 894
Sulfidtelluride 894
Vergleich mit Stickstoff 863
Verwendung 857
violetter 852
Darstellung 852
Vorkommen 847
weißer 848, 850
Nachweis 855
Struktur 850
Zustandsdiagramm 854
Phosphor(I)-säure 901
Phosphor(III)-nitrid 930
Phosphor(III)-säure 901
Phosphor(V)-halogenide
gemischte 892
Phosphor(V)-imidnitrid 929
Phosphor(V)-nitrid
Strukturen 928
Phosphor(V)-säure 901
Phosphor-Allotrope
hochmolekulare 859
niedermolekulare 858
Stabilitätskriterien 858
Phosphor-Anionen
Strukturtypen 861
Phosphor-Komplexe Typenübersicht 857
Phosphoran
Derivate 886
Phosphorchalkogenide 894
Darstellung (allgem.) 896
Strukturen 895
Systematik 894
Phosphoreszenz 112, 195, 1787
Phosphorgerüst 879
Phosphorhalogenide 885
phys. Kenndaten (Tab.) 885
Systematik 885
Phosphorhydride
gesättigte 865
teilhalogenierte 885
Phosphorige Säure (veralt.) 901
Phosphorige Säure (veralt.) a. Tautomer 907
Phosphorigsäureester 908
Phosphorlumineszenz 855
Phosphornitriddichlorid
Bildungsmechanismus 932
Derivate 931
Geschichtliches 931
Strukturen 931
tetrameres 930
trimeres 930
Verwendung 932
Phosphornitride
Strukturen 928
Überblick 927
Phosphorofen 849
Phosphoroxide
Strukturen 895
Phosphorpentachlorid
chemische Eigenschaften 892
physikalische Eigenschaften 891
Verwendung 892
Phosphorpentahalogenide 885
Phosphorpentahalogenidegemischte 885
Phosphorpentaorganyle 935
Phosphorpentaoxid
H-Form 899
O′-Form 899
O-Form 899
Säure-Base-Verhalten 898
Strukturen 899
thermisches Verhalten 899
Phosphorpolyhalogenide 885
Phosphorpseudohalogenide 885
phys. Kenndaten (Tab.) 885
Phosphorsäure
kondensierte 924
Salze
thermisches Verhalten 912
Phosphorsäure 901, 908
Aufschluss- 909
Autoprotolyse 910
Base-Verhalten 910
Darstellung 908
Derivate 914, 915
kondensierte 918
Baueinheiten 919
niedere 925
physikalische Eigenschaften 909
Physiologisches 908
Säure-Verhalten 910
Salze 910, 911
Struktur 910
thermische 909
Verwendung 911
Phosphorsäureester 898
Verwendung 916
Phosphorsäurereste 915
Phosphorsauerstoffsäuren
Strukturen 902
Systematik 901
Phosphorsulfide
bisher nachgewiesene 897
Strukturen 895
Phosphortrichlorid 888, 889
technische Darstellung 888
Phosphortrihalogenide 885
gemischte 885
Phosphorverbindungen
ungesättigte 864
Phosphorwasserstoffverbindungen 865
Phosphoryl-Komplexe
Geschichtliches 2150
Phosphorylhalogenide 916
gemischte 917
phys. Kenndaten (Tab.) 917
Phosphorylpseudohalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 917
Phosphorzündhölzer 857
Phosphosilicatgläser 1128
Photo Electron Spectroscopy 117
Photoeffekt 2241
photoelektrische Schwelle 109
photoelektrischer Effekt 109
Photoelektronenspektren 118
Photoelektronenspektrometer
Funktionsteile 117
Photographie

Farb- 1725
Geschichtliches 1722
Schwarz-Weiß- 1722
Photohalbleiter 1672
Photolumineszenz 855
Photosäuren 280
Phyllosilicate 1108
π-Schwefel 607
Piezoelektrika
ferroelektrische 1669
piezoelektrischer Effekt 1103
Piezoelektrizität 1103
Pigmente 1130
Bunt- 1955
Eisenoxid- 1955
Farb- 1130
Interferenz- 1122
Korrosionsschutz- 1185
Magnet- 1955
Perlglanz- 1122
Pionen 2256, 2257
π-Komplexe 2158, 2174
Nomenklatur 2174
pK_S-Werte und Reaktionsumsatz 271
Planck'sche Elementarlänge 411
Planck'sche Elementarzeit 411
Planck'sches Wirkungsquantum 107
Plasma 297
thermisches 297
Plasma-Brenner 297
Plasmaeisen 1935
Plasmareaktoren 1682
Platin
π-Komplexe 2059
-erze 2039
anorg. Verbindungen 2043
außergew. Elektronenaffinität 2043
Carben-Komplexe 2060
chemische Eigenschaften 2041
Darstellung 2039
feinstverteiltes 2040
Geschichtliches 2038
Isotope 2039
Koordinationszahlen 2043
Legierungen 2041
Name 2038
nanostrukturiertes 2040
organische Verbindungen 2059
Oxidationsstufen 2042
Peroxo-Komplex 2053
Phosphan-Komplexe 2060
physikalische Eigenschaften 2041
Physiologisches 2038
Polyselenido-Komplexe 2054
Polysulfido-Komplexe 2054
Potentialdiagramme 2042
Salze von Oxosäuren 2052
Verwendung 2041
Vorkommen 2039
Platin(II)-Komplexe
Isomerisierungen 2048
Strukturprinzipien 2048
Verwendung 2049
Platin(II)-organyle
donorstabilisierte 2060
Platin(IV)-organyle 2061
Platin-Komplexe 2053
Metallcluster 2056
nichtklassische 2056
niederwertige 2056
Überblick 2055
Platinabenzol
a. Komplexligand 2208
Platinat(-I) 2043
Platinblau-Komplexe 2058
Platinchalkogenide 2051
Platincyanide 2049
Platindihalogenide 2044
Platinhalogenide 2044
Eigenschaften 2045
Komplexe 2047
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Strukturen 2044
Platinhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Platinhohlkugeln
nanostrukturierte 2040
Platinhydride
Wasserstoffverbindungen 2043
Platinmetalle
Darstellung 2039
Extraktionstrennung 2040
Häufigkeiten 2039
Lagerstätten 2039
primäre 2039
sekundäre 2039
leichte 1934
schwere 1934
Platinoxide 2051
phys. Kenndaten (Tab.) 2044
Strukturen 2052
Platinpentafluorid 2044
Platinselenide 2053
Platintelluride 2053
Platonische Körper 171
Plexiglas 1128
Plücker-Röhre 112
Plumbane
hyperkoordinierte 1195
ungesättigte 1203
Plumbate(II) 1185
Plumbate(IV) 1188
Plumbide
Strukturen 1165
Typen 1165
Plutonium
Erzeugung 2316
Geschichtliches 2312
Name 2312
techn. Herstellung
Geschichtliches 2316
PN-Cluster 1968
Pneumokoniose 1099
Pnicogene (veralt.) 330
Pnictogene (veralt.) 330
Pochtrübe 1726
Podanden 1524
einarmige 1524
mehrarmige 1524
pOH-Wert 222
Polane
Darstellung 704
physikalische Eigenschaften 704
Polarisation
spontane 1669
Polarisierung
magnetische 1659
Pollux 1483
Polonige Säure 718, 725
Polonium 692
chemische Eigenschaften 697
Darstellung 693
Geschichtliches 692
Häufigkeit 693
Halogenverbindungen 705
Isotope 693
Name 692
physikalische Eigenschaften 696
Sauerstoffsäuren 718
Verbindungen (allg.) 703
Verwendung 698
Vorkommen 693
Wasserstoffverbindungen
Physiologisches 703
Polonium-Allotrope
phys. Kenndaten (Tab.) 698
Polonium-Ionen
Darstellung 699
Poloniumdioxid 715
Poloniumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 705
Systematik 705
Poloniumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 714
Poloniumsäure 718, 725
Poly-α-pyron 1041
Polyalane 1338
Modifikationen 1339
Struktur 1339
Polyarsenate 967
Polyborane
acyclische 1308
Darstellung 1250
Eigenschaften 1251
phys. Kenndaten (Tab.) 1251
Strukturprinzipien
Boratome 1233
Wasserstoffatome 1233
Überblick 1251
Polyborate
Hydrido- 1265
Polyborsäure 1290
Polyeder
regelmäßige 171
Polyederformel von L. Euler 171
Polyedermodelle 1883
Polyethylen
anorganisches 1303
Polyhalitregion 1498
Polyhalogenid-Anionen
Strukturen 494
Polyhydroxyketone 1051
Polykieselsäure(n) 1106, 1112
amorphe 1107, 1112
kristallisierte 1112
Polymere
ataktische 455, 1808
heterotaktische 455
isotaktische 455, 1808
syndiotaktische 455, 1808

Polymerisation
stereoirreguläre 455
stereoreguläre 455
Polymerisations-Isomerie 1582
Polymetatellursäure 723
Polyperiodsäure 527
Polyphosphan(3) 865
Polyphosphate
Mischkondensate 923
unverzweigte 923
verzweigte 922
Polyphosphorsäuren 919, 922
Polypropylen
isotaktisches 1818
Polyschwefeldihalogenide 629
Polyschwefeldioxide 644
Polyschwefelmonoxide 644
Polyschwefeloxide
Systematik 637
Polyschwefelperoxide 637
Polyschwefelpolynitrid 676
Polyschwefelsäure 648
Polysilicatketten
Klassifizierung 1115
Multiplizität 1115
Periodizität 1115
Polysiliciumdihydride 1083
Polysiliciumhydride 1084
Polystannane 1196
Polystickstoffpolysulfid 676
Polysulfandiphosphonsäure 635
Polysulfandisulfonsäure 671
Polysulfane 627
chemische Eigenschaften 628
physikalische Eigenschaften 628
Polysulfanmonosulfonsäure 671
Polysulfanoxide 671
Polysulfid(1-) 622
Polysulfid(2-) 621
Polysulfide
Komplexe 629
Polytellursäure 724
Polythionate
als Sulfurierungsmittel 672
Reaktivität 672
Polythionsäure 671
Polyvanadiumsäure 1823
Polzenius-Krauss-Verfahren 1467
Populationsinversion 195
Portlandzement
Umweltprobleme 1479
Porzellan
chinesisches 1135
Rohmaterialien 1134
Seger- 1135
Sevres- 1135
Weich- 1135
positiv einwertig 130
Positronen 90, 2257
Aussendung 2234
Postulat von G. S. Hammond 209
Potassium (engl.) 1496
Potential(e)
protochemisches 270
Pottasche
calcinierte 1513
kaustifizierte 1513
Prädissoziation 413
präbiotischen Evolution 1054
Präpariersalz 1182
Präzipitat
schmelzbares 1773
unschmelzbares 1773
Praseo (Präfix) (veralt.) 1550
Praseodym
Geschichtliches 2289
Name 2289
Preussischblau (veralt.) 1952
Primärbatterien 259
Primärreformer 752
Primordialatmosphäre 573
principle of hard and soft acids and bases 275
Prinzip
Antisymmetrie- 368
d. max. Überlappung 397
HSAB- 275
Isolobal- 1622
Pauli- 344, 368, 379
Variations- 370
Prinzip d. größten Multiplizität 102
Prinzip des kleinsten Zwanges 225
Prinzip von Le Chatelier 225, 227
Prisman 1025
Probe
Fehling'sche 1698
Probe von Mitscherlich 855
Projektionsformel
Newman'sche 770
Promethium
Geschichtliches 2289
künstl. Gewinnung 2294
Name 2289
Promotor b. Katalysatoren 753
promovierte Atomorbitale 381
Propan 1024
anorganisches 1306
Propellan 1025
Propen 1024
anorganisches 1306
Propin 1024
Protactinium
Einordnung i. d. PSE 2331
Geschichtliches 2312
Gewinnung 2314
Mineralien 2313
Name 2312
Proteine 1058
fibriläre 1058
globuläre 1058
konjugierte 1058
Primärstruktur 1058
Quartärstruktur 1058
Sekundärstruktur 1058
Tertiärstruktur 1058
Protolyse von Metallverbindungen 314
Protolyse zur Hydriddarstellung 311
Proton
Hydrate 594
magnetisches Spinmoment 1661
Proton(en) 89
Proton(en) 2256
-zerfall 2269
Aufbau 91
freie 262
Solvate 176
Trefferhäufigkeit von 2264
Zerfallshalbwertszeit 91
Protonen-Paarbildung 2364
Protonenübertragung
Reaktionsgeschwindigkeit 414
Protonenleitfähigkeit 415
Protonensäure 262
Prozess
aluminothermischer 1846
Brut- 2283
Kreuzaustausch- 1639
photographischer 1722
Puddel- 1942
Purex- 2319
Reppe- 2037
Roheisen-Erz- 1941
sauerstoffverbrauchender 558
Selbstaustausch- 1639
Simplex- 1846
Thorex- 2319
Wacker-Hoechst- 2049, 2062
Wilke- 2037
Prozess(e)
der Firma Hüls 1365
farbverursachende 189
Hall-Héroult- 1331
Ziegler- 1365
Prozesse
katalytische m. Metallorganylen 2216
(d, n)-Prozesse 2263
(p, α)-Prozesse 2263
(p, n)-Prozesse 2263, 2264
π-Rückbindung 2072
π-Rückbindungen
i. Metallcarbonylen 2117
Pseudo-Gasphasen-Bedingungen 279
pseudo-trigonale Bipyramide 349
Pseudochalkogen(e) 1057
Pseudochalkogenide 1057
Pseudochalkogenwasserstoffe 1057
Pseudohalogen(e) 1053, 1056
gemischte 1054
Pseudohalogene
Ähnlichkeit m. d. Halogenen 777
Pseudohalogenid(e) 1055
Pseudohalogenwasserstoffsäure 777
Pseudorotation 618
Pseudorotationen 764
intermolekulare 894
intramolekulare 893
Puddelprozess 1942
Pufferkapazität 221
Pufferlösungen 221
Pumpen des Lasers 195
Punkt

eutektischer 1651
Punkt(e)
isoelektrischer 184
Punktgruppen
Zähligkeit 203
Punktgruppen einiger Moleküle 200
Purex-Prozess 2319
Purpureo (Präfix) (veralt.) 1550
Pyridin
a. Komplexligand 2208
Pyrographit 1000
hochorientierter 1000
Pyrokohlenstoff 996, 1000
Pyrophyllit
Struktur 1119
Verwendung 1120
Pyroschwefelsäure 656
Pyroselensäure 722
Pyrrolyl
a. Komplexligand 2205

Q

Quadrate 1045
quadratische Kugelpackungen 126
quadratische Pyramide 349
Quadratplatz-Stabilisierungsenergie 1607
Quadratsäure 1045
Quantenzahl(en)
Bahn- 99
Bahndrehimpuls- 99
Gesamt-Bahndrehimpuls- 103
Gesamt-Spin- 103
Haupt- 96
innere 105
magn. Gesamt-Bahndrehimpuls- 104
magnetische (Bahn-) 101
magnetische Spin- 101
Neben- 99
Spin- 101
Quarks 2256
Quarz
alpha- 1100
beta- 1100
Hoch- 1100
kristalliner 1100
künstliche Kristalle 1100
Links- 1099
Rechts- 1099
Sinter- 1104
Tief- 1100
Quarz(e) 1357
Quasikristalle 1649
Quecksilber 1767
außergew. Eigenschaften 1768
chemische Eigenschaften 1766
Darstellung 1765
Dimetallatom-Cluster 1767
feste Modifikationen 1766
Geschichtliches 1764
Isotope 1765
Koordinationszahlen 1768
Name 1764
organische Verbindungen 1780
Oxidationsstufen 1767
physikalische Eigenschaften 1766
Physiologisches 1764
Potentialdiagramme 1767
Reinigung 1765
Vergiftungen 1764
Vergl. mit Nachbarelem. 1769
Vorkommen 1765
Quecksilber(I)-acetat 1771
Quecksilber(I)-bromat 1771
Quecksilber(I)-chlorid 1771
Quecksilber(I)-dihydrogenphosphat 1771
Quecksilber(I)-sulfat 1771
Quecksilber(II)-chlorid 1772
Komplexe 1772
Reaktion mit Ammoniak 1773
Verwendung 1773
Quecksilber(II)-halogenide 1775
Quecksilber(II)-iodid
Komplexe 1774
Modifikationen 1774
Quecksilber(II)-mercaptide 1777
Quecksilber(II)-oxid
kristallines 1776
Quecksilber(II)-sulfid
Modifikationen 1777
Quecksilber-Zittern 1765
Quecksilberchalkogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1770
Quecksilbercluster
metallhaltige 1779
Quecksilberhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1770
Quecksilberorganyle
Eigenschaften 1780
Geschichtliches 1780
Reaktivität 1781
Strukturen 1780
Quecksilberpentelide 1772
Quecksilberpräcipitatsalbe 1765
Quecksilbertetrelide 1772
Quecksilberverbindungen
niedrigwertige 1777
Quellenbodenkörper 1657
Quellgase 578
Quellung
innerkristalline 1122

R

R* (Abk.) 1061
r-Prozesse 2278
Rückkohlung 1941
Rabitzwände 1478
Racemat(e) 446
erstmalige Spaltung 444
feste 450
Racematspaltung
Methoden 449
Racemisierung
bei S_N1-Reaktionen 439
partielle 439
Rad (rd) (veralt.) 2243
Radien, Radius
Hydrid-Ionen 308
Radienverhältnis 138
Radikal(e)
Farben 192
Radikale
Quellen für 1781
Radikalketten
unverzweigte 427
verzweigte 427
Radikalkettenreaktion(en) 426
radioaktive Mineralien
Heliumgehalt 460
radioaktiver Verschiebungssatz 2234
radioaktiver Zerfall
natürlicher 2233
radioaktives Gleichgewicht 2249
Radioaktivität
Anwendungen 2240, 2242
geologische Folgerungen 2240
Geschichtliches 2232
induzierte 2236, 2268
künstliche 2268
β-Radioaktivität 2233
Radionuklide
Anwendungen 2237
künstliche 2268
Anwendungen 2269
medizinische und biochemische Bedeutung 2270
natürliche 2236
natürliche leichtere 2236
Radium 1454
chemische Eigenschaften 1457
Darstellung 1456
Geschichtliches 1455
Name 1455
physikalische Eigenschaften 1457
Verwendung 1457
Vorkommen 1455
Zerfall von 2246
Radiumverbindungen
Leuchten von 2241
Radon 461
Vorkommen 459
Radon-Struktur 2227
Ac^{3+}-Ionen 2229
Radonfluoride
höhere 469
RAM-Zellen 1753
Raman-Effekt 571
Raman-Spektrum 571
Raman-Streuung 571
ramanaktiv 571
ramanerlaubt 571
ramaninaktiv 571
ramanverboten 571
Raschig-Ringe 485
Raschig-Verfahren
Mechanismus 766
Rauchgas
Entschwefelung 638
Rauchgase
Reinigung 808
Rauchgasentschwefelung 808
R-δ-Form 1586
Reagens
Collman's 2136
Nesslers 1774
Schwartz- 2201
Tschugaeffs 2030

von Tebbe 2167
Reaktion(en) 406, 407
Übergangszustand 210
1. Ordnung 407
2. Ordnung 407
Ausgangszustand 210
Bart- 981
bimolekulare 406
chemische 206
chemische d. radioakt. Strahlen 2242
Chlorknallgas- 483
diastereospezifische 454
dimolekulare 406
dissoziative Substitutions- 431
dreimolekulare 407
Durchlässigkeit 210
einmolekulare 406
Elektronenübertragungs- 1965
enantioselektive 454
enantiospezifische 454
Endzustand 210
Fällungs- 236
Fest-Fest- 1650
Flüssig-Flüssig- 1650
Friedel-Crafts- 1282
Gas-Gas- 1650
gekoppelte 526
Heck- 2063
heterolytische Substitutions- 430
Iodstärke- 489
irreversible 209
Landolt- 526
Mechanismus chemischer 416
Methylentransfer- 2167
Meyer- 981
minimale Halbwertszeit 413
monomolekulare 406
oszillierende 408
protolytische 261
pseudo-*m*-ter 408
Radikalketten- 426
Redox- i. fl. Ammoniak 759
reversible 209
Säuren mit 271
Säure-Base- in fl. Ammoniak 758
Staudinger- 774, 933
Stereochemie 455
stereospezifische 454
Stille- 2064
Substitutions- 425
Suzuki- 2064
tetramolekulare 407
Transport- 1657
trimolekulare 407
unimolekulare 406
v. Komplexen 1623
Wittig- 939
Würtz- 1196
Zeit- 526
zweimolekulare 406
S_N1-Reaktionen 431
S_N1-Reaktionen
sterische Beschleunigung 436
S_N1-Reaktionen
Stereochemie 439, 456
S_N2-Reaktionen 432, 437
Stereochemie 456
und Orbitalsymmetrie 438
S_N2-Reaktionen sterische 436
S_Ni-Reaktionen 438
Reaktionshemmung
bei Redoxreaktionen 254
Reaktionsknäuel 209
Reaktionskoordinaten-Diagramm 210
Reaktionsmechanismen 406
Studium m. deut. Verb. 596
Wege z. eindeutigen Klärung 416
Reaktionsraum
heterogener 233
reaktive Zwischenstufen 407
Reaktor
-kern 2282
-nutzung 2283
-produkte 2282
-typen 2282
a. Neutronenquelle 2283
Energie 2283
Geschichtliches 2280
Heiß-Kalt- 1250
kritischer 2281
schneller 2284
Zündung 2281
reale Lösungen 217
Realstrukturen 2089
Rechtsquarz 1099
Redox-Paar
korrespondierendes 239
Redox-Reaktionen i. fl. Ammoniak 759
Redoxadditionen
b. Komplexen 1642
Redoxeliminierungen
b. Komplexen 1642
Redoxgleichung(en)
Aufstellen v. 240
Redoxprozesse
inner sphere 1641
geschwindigkeitsbest. Schritt 1641
outer sphere 1639
Redoxreaktion(en)
i. protonenfreien Lsm. 265
Reaktionshemmung 254
Redoxreaktionen
outer sphere
thermoneutrale 1640
Reduktionsäquivalent 241
Reduktionsbegriff
neuer 238
Reduktionsexponent 253
Reduktionsmittel
Nachweise 1877
Potentialskala 248
Reagens auf 1951
relative Stärke 248
Reduktionspotential 244
Regel
18-Elektronen- 1620
18-Elektronen- 1588
18-Elektronen-Abzähl- 2114
(2*nm*)- 1071
(4*n*2)- 1071
Aromaten- 1071
Cluster- 1071
Doppelbindungs- 1078
Edelgas- 1588, 1620
18-Elektronen-Abzähl- 2138
Elektroneutralitäts- 1590
Fünfeck- 1007
Geiger-Nuttall'sche 2250
Harkin'sche 2278
Harkins'sche 2290
IP- 1007
Lenz'sche 1661
Ostwald-Vollmer- 610
Ostwald'sche Stufen 610
Skelettelektronen-Abzähl- 2132, 2138
von Basolo 1625
von Eduard Zintl 1070
von Hume-Rothery 1656
von Laporte 1610
von Zintl 1656
Wade'sche 1071, 1233
Wade-Mingos'sche 1235
Regel(n)
(8–N)- 143
Doppelbindungs- 146
Elektroneutralitäts- 145
Hund'sche 102, 105
Mattauch'sche Isobaren- 93
Oktett- 122
Triaden- 78
von Gillespie und Nyholm 150
von Mitscherlich 140
VSEPR- 343
Woodward-Hoffmann- 440
(2*nm*)**-Regel** 1071
(4*n*2)**-Regel** 1071
Regelstäbe 2280
Regenwasser 586
Reihe
Irving-Williams- 1605
nephelauxetische 1615
spektrochemische 1596, 1620
Reiset'sches Salz 2049
Rekombinationen
Geom. d. 422
relativistische Effekte 372
Beispiele 373
Gold 1730
indirekte 373
Rem (veralt.) 2243
Remanenz 1856
Rep (veralt.) 2243
Reppe-Prozess 2037
Resonanz
kernmagnetische 187
Resonanzwechselwirkung 382
Retention
bei S_N2-Reaktionen 438
Retortengraphit 999
Retortenkohlenstoff 996
Reversibilität
Gesetz der mikroskopischen 210
R-Form 1583
rH-Skala 254
Rhenaniaphosphat 913
Rhenate(VII)
Strukturen 1925

Rhenium
anorg. Verbindungen 1919
chemische Eigenschaften 1917
Clusterionen
höherer 1928
Darstellung 1916
Geschichtliches 1915
gravimetrische Bestimmung 1925
Isotope 1916
klassische Komplexe 1928
Koordinationszahlen 1917
Metallcluster 1928
Name 1915
nichtklassische Komplexe 1928
organische Verbindungen 1929
physikalische Eigenschaften 1916
Physiologisches 1915
Potentialdiagramme 1917
Verwendung 1917
Vorkommen 1915
Rhenium Cyano-Komplexe 1923
Rhenium Oxidationsstufen 1917
Rhenium(III)-halogenide
m. Mehrfachbindungen 1922
Strukturen 1923
Rheniumchalkogenide 1924
Rheniumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Rheniumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Rheniumhexaorganyle 1929
Rheniumhydride
Donoraddukte 1919
Strukturen 1919
Rheniumorganyle
a. Katalysatoren 1931
Iminoderivate 1930
Oxoderivate 1930
Rheniumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Rheniumselenide 1926
Rheniumsulfide 1926
Rheniumtelluride 1926
Rheniumtetrabromid 1922
Rheniumtetraiodid 1922
Rheniumtribromid 1922
Rheniumtriiodid 1922
RhF_3-Struktur 2010
Rhodanide 1056
Rhodanwasserstoffsäure 1056
Rhodat(V) 2014
Rhodat(VI) 2014
Rhodium 2015
anorg. Verbindungen 2009
Aqua- und verwandte Komplexe 2014
chemische Eigenschaften 2007
Darstellung 2007
Geschichtliches 2006
Isotope 2007
Komplexe m. sauerstoffhalt. Liganden 2015
Koordinationszahlen 2009
Metallcluster 2018
Name 2006
nichtklassische Komplexe 2017
organische Verbindungen 2019
Oxidationsstufen 2008
Oxo-Komplexe 2014
Peroxo-Komplexe 2016
physikalische Eigenschaften 2007
Physiologisches 2006
Potentialdiagramme 2008
Superoxo-Komplexe 2016
Verbindungen 2008
Verwendung 2008
Vorkommen 2007
Rhodium-Komplexe
Überblick 2016
Rhodiumcyanide 2013
Rhodiumhalogenide 2011
phys. Kenndaten (Tab.) 2010
Rhodiumhexafluorid 2010
Rhodiumhydride 2009
Rhodiumorganyle 2019
a. Katalysatoren 2019
Rhodiumoxide 2014
phys. Kenndaten (Tab.) 2010
Rhodiumpentafluorid 2010
Rhodiumsulfide 2016
Rhodiumtetrafluorid 2010
Rhodiumtrihalogenide 2010
Rhodizonate 1045
Rhodizonsäure 1045
Rhombenkuboktaeder 1827
rhomboedrisch 138
Richtkonzentration 86
Riffkorallen 1469
Rindsroulade
links gerollte 454
Ringaluminate 1359
Ringsilicate 1108
natürliche 1114
Ringsysteme
aromatische 681
Rinmans-Grün 1757
Ritzhärte 1108
R-λ-Form 1586
Röhren
helicale 1011
Zick-Zack- 1011
Röhrenreaktor 753
Röntgen (R) (veralt. Einheit) 2243
Röntgenfluoreszenz 117
Röntgenfluoreszenzanalyse 117
Röntgenium 1686, 2349
Gewinnung 2354
Röntgenlinien 116
Röntgenspektren 112, 115
Röntgenstrahlen 116
Röntgenstrukturanalyse 138
Röstarbeit 1160
Röstblende 1749
Rösterz 1868
Röstprozess 1688
Röstreaktions-Verfahren 1160
Röstreduktions-Verfahren 1160
Röstreduktionsarbeit 942
Röstung 1688
Rohargon 459
Roheisen 1936
Entkohlung 1940
graues 1939
weißes 1939
Roheisen-Erzprozess 1941
Rohgold
Reinigung 1726
Rohkupfer
Gewinnung 1689
Raffination 1689
Reinigung 1689
schmelzmetallurgische Gewinnung 1688
Rohöl 627
Rohplatin
technische Gewinnung 2039
Trennung 2040
Rohsilber
aus Bleierzen 1710
aus Kupfererzen 1711
aus Silbererzen 1710
Reinigung 1711
Rohzink 1749
Romankalk (veralt.) 1480
Roseo (Präfix) (veralt.) 1550
Rose'sches Metall 946
Rotamere 770
Rotation 770
äußere 770
Turnstile 893
Rotationsbarrieren einiger Moleküle 771
Rotationsperioden 411
Rotationsrelaxation 411
Rote Riesen 2277
Rotgültigerz
dunkles 1709
lichtes 1709
Roussin'sche Salze
rote 1961
schwarze 1961
RS-Grundterm 1611
RS-Terme 104
Rubidium 1496
chemische Eigenschaften 1502
Darstellung 1500
Geschichtliches 1496
Häufigkeiten 1496
Isotope 1498
Name 1496
Physiologisches 1498
Vorkommen 1497
Rubidiumhydrid 1507
Rubidiumsuboxide 1515
Rubin
optisches Verhalten 1612
Rubinglimmer 1936
Rubridoxine 1965
Rück-Reaktion 209
Rückgabebindung 1590
Ruhemasse 2239
Ruß 1001
Acetylen- 1001
deutscher Gas- 1001
Spalt- 1001
Verbrennungs- 1000
Russel-Saunders-Terme 104
Russell-Saunders-Grundterm 1611
Ruthenabenzol
a. Komplexligand 2208
Ruthenium 1975
Ammin-Komplexe 1980

Aqua-Komplexe 1979
Darstellung 1971
Eigenschaften 1971
Geschichtliches 1970
Hexacyanometallate 1977
in Verbindungen 1972
Isotope 1971
Koordinationszahlen 1972
Metallcluster 1984
Name 1970
nichtklassische Komplexe 1984
organische Verbindungen 1985
Oxidationsstufen 1972
Oxo-Komplexe 1978
Physiologisches 1970
Potentialdiagramme 1972
Sulfido-Komplexe 1981
Verwendung 1972
Vorkommen 1971
Ruthenium-Komplexe
Überblick 1981
Rutheniumchalkogenide 1977
Rutheniumcyanide 1977
Rutheniumdiorganyle 1985
Rutheniumdixod 1977
Rutheniumhalogenide 1974
Eigenschaften 1976
Komplexe 1976
phys. Kenndaten (Tab. 29.4) 1974
Rutheniumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab. 29.4) 1974
Rutheniumhexafluorid 1974
Rutheniumhydride 1973
ternäre 1974
Rutheniumoxide 1977
phys. Kenndaten (Tab. 29.4) 1974
Rutheniumpentafluorid 1974
Rutheniumrot 1980
Rutheniumtetrachlorid 1975
Rutheniumtetrafluorid 1975
Rutheniumtetraorganyle 1985
Rutheniumtetraoxid 1977
Rutheniumtrichlorid 1974
Rutheniumtrioxid 1977
Ruthenyl(VI)-Komplexe
MO-Schema 1983
Ruthenyl-Dikation
Bindungssituation 1982
Rutherfordium 2349, 2351
Verbindungen 2359
Rydbergatom 1506

S

s → p-Übergänge 190
σ-Bindungen 144
σ-Bindungs-Kooperativität 177
s-Elektronenpaar
inertes 354
σ-Molekülorbital 378
Södeberg-Elektrode 848
Sägebock-Formeln 449
Säkulargleichgewicht 2236
Sättigungsmagnetisierung 1666
Säuerlinge 587, 1031
Säure 657, 828
Hoko- 831
Lux-Flood- 566
Säure(n)
Anion- 262
Arrhenius'sche Definition 261
Brönsted- 261
Dissoziation schwacher 219
harte 275
Kation- 262
Lewis- 266
magische 274
Neutral- 262
sehr starke 272
Solvo- 265
weiche 275
Säure-Anhydrid 262
Säure-Base-Addukt 266
Säure-Base-Amphoterie 269
Säure-Base-Halbreaktionen 263, 566
Säure-Base-Komplex 266
Säure-Base-Paar 263
Säure-Base-Reaktionen
Ausmaß von 271
i. protonenfreien Lsm. 265
Säure-Base-Reaktionen i. fl. Ammoniak 758
Säure-Base-System(e)
konjugiertes 263
korrespondierendes 263
Säure-Base-Systeme
Oxosystem 566
Säure-Dissoziationskonstante 219
Säure-Exponent 219
Säurebegriff 261
Geschichtliches 261
Säureexponent 267
Säurekonstante 219
Säurestärken
allg. Trends 268
Salbe
gelbe 1765
graue 1765
Salinität 587
Salpeter
kubischer 1520
Salpetersäure
Nachweis 1958
physikalische Eigenschaften 832
Salpetersäure 815, 830
als Nitrierungsmittel 837
als Reaktionsmedium 834
Geschichtliches 830
großtechn. Verfahren (veralt.) 804
i. d. Erdatmosphäre 581
konzentrierte 832
Oxidations-Verhalten 833
Physiologisches 830
qualitativer Nachweis 805
rote rauchende 832
Säure-Base-Verhalten 833
Salze 834
Struktur 832
thermisches Verhalten 832
Verwendung 834
wasserfreie 832
Salpetersäure-Anhydrid 813
Salpetrige Säure 815, 822–824
als Nitrosierungsmittel 829
Darstellung 823
Redox-Verhalten 825
Säure-Base-Verhalten 825
thermisches Verhalten 824
Salpetrigsäure-Anhydrid 810
Salpetrigsäureester 823
Salze 130, 137
allg. Verhalten 130
Auflösung 235
Ausfällung 236
autokomplexe 1774
inverse 1464, 1515
komplexe 164
Nachweis ihrer Ionen 237
Reaktion in 272
Tutton'sche 1830
Zersetzen von 272
Salzhydrate
leicht schmelzende 1508
Salzlösung
pH-Werte 228
Salzlager
norddeutsche 1498
Salzpaare
reziproke 1520
Salzsäure 502
dephlogistierte 478
oxidierte 478
rauchende 502
Salzschmelzen
Strukturen u. OPSE 1606
Salzton 1499
Salzwässer
natürliche 587
Samarium
Geschichtliches 2289
Name 2289
Sandwich-Struktur 2184, 2191, 2207
Sandwichkomplexe 1200
heteroleptische 2213
homoleptische 2212
Sandwichverbindungen 1062
Saphire 1329
Saponit 1122
Satz
Cyanidverschiebungs- 778
Energieschwerpunkt- 1595
Erhaltung der Summe der Orbitalenergien 1595
Grimm'scher Hybridverschiebungs- 760
Kossel'scher Verschiebungs- 1548
Nitrosyl-Verschiebungs- 2151
radioaktiver Verschiebungs- 2234
Verschiebungs- 2233
Sauerstoff 553, 554
Aktivierung molekularen 2097
als Komplexligand 2093
Anionen 565
atomarer
Eigenschaften 571
Erzeugung 571
Normalpotentiale 564

chemische Eigenschaften 558
Darstellung
Laboratoriumsmethode 555
Darstellung auf chemischem Wege 554
Darstellung auf physikalischem Wege 555
Farbe 569
Geschichtliches 553
Hochdruckmodifikation 572
Hydrierung von 596
i. d. Erdatmosphäre 580
in Verbindungen (allgem.) 572
Isotope 554
Kationen 565
Kreislauf 559
kurzlebige Spezies 567
Normalpotentiale 564
Oxide 565
physikalische Eigenschaften 557
Physiologisches 553
Potentialdiagramme 585
Potentialkurven 571
Redox-Verhalten 558
Redoxkraft 255
Singulett- 567
Triplett- 567
Verwendung 560
vierfach koordinierter 1438
Wasserstoffverbindungen 584
Sauerstoffatmosphäre 574
Sauerstofffluorid
phys. Kenndaten (Tab.) 532
Systematik 532
Sauerstofffusion 2275
Sauerstoffkomplexe 560
Sauerstoffmolekül
Elektronenkonfiguration 386
Energieniveauschema 386
Molekülorbitale 385
Sauerstoffmoleküle
$\pi \rightarrow \pi^*$-Übergänge 570
Sauerstoffsäuren des Stickstoffs
Systematik 815
Sauerstoffspeicher 1997
saurer Regen 580
Scandium 1378
anorg. Verbindungen 1789
Darstellung 1785
Geschichtliches 1784
in Verbindungen 1787
Isotope 1785
Name 1784
organische Verbindungen 1791
Scandiumgruppe 1784
Geschichtliches 1784
Physiologisches 1785
Scandiumgruppenelemente
Chalkogenide 1790
chemische Eigenschaften 1786
Häufigkeiten 1784
Halogenide 1790
Halogenide phys. Kenndaten (Tab.) 1789
Hydride 1789
Koordinationszahlen 1787
Legierungen 1786
Oxidationsstufen 1787
Oxide 1790
Oxide phys. Kenndaten (Tab.) 1789
Pentelide 1791
physikalische Eigenschaften 1786
Physiologisches 1785
Potentialdiagramme 1787
Salze von Oxosäuren 1791
Tetrelide 1791
Trielide 1791
Trihydroxide 1790
Vergleich m. Trielen 1788
Verwendung 1786
Scandiumsulfat 1791
Scanium
Vorkommen 1785
σ-CC-Metallkomplexe 2172
SCF-Methode 371
σ-CH-Metallkomplexe 2169
Schalenmodell d. Atomkerne 2251
Schalenmodell der Atome 88
Schalenmodell des Atomkerns 95
Schaltkreise 1067
Schaumkohlenstoff 1000
Scheele'sches Grün 1705
Scheeles Grün 966
Scheibenmodell des Wasserstoffs 96
Schenk'scher Phosphor 853
Scherstruktur 1878
Scherung 1878
Schicht
lichtempfindliche 1723
Schichtsilicate 1108
dioktaedrische 1117
trioktaedrische 1117
Schichtstruktur
Halogene 488
Schießpulver
älteres 835
neueres 835
σ-CH-Komplexe
freier Alkane 2170
Schlacke
Thomas- 1941
Schlesinger-Verfahren 1249
Schlippe'sches Salz 973
Schmelzdiagramme 1651
Abscheidung reiner Stoffe 1651, 1652
Abbildung 1652
mit Verbindungsbildung (Abb.) 1653
ohne Verbindungsbildg. (Abb.) 1652
Abscheidung von Mischkristallen 1654
Abscheidung von Mischkristallen mit Mischungslücke (Abb.) 1654
Abscheidung von Mischkristallen ohne Mischungslücke (Abb.) 1654
Schmelze
unterkühlte 1126
Schmelzen
im eigenen Kristallwasser 1518
inkongruentes 1653
kongruentes 1653
Schmetterlingsblütler 742
Schmiermittel
anorganisches 1759
Schmucksteine 1357
schneller Brüter 2284
Schönherr-Verfahren 804
Schönit 1441, 1497
Schörl 1115
Schomaker-Stevenson-Gleichung 159
Schottky-Fehlstellen 2090
Schrägbeziehung
im Periodensystem 155
Schrägbeziehung im Periodensystem 339
Schrödinger-Gleichung 370
Schrock-Carbenkomplexe 2165
Schrott-Verfahren 1941
Schumann-Runge-O_2-Banden 570
Schutzkolloid(e) 182, 185
Schwartz-Reagens 2201
Schwarz-Weiß-Photographie 1722
schwarze Schlote 574
Schwarze Zwerge 2277
schwarzer Körper 188
spektrale Energieverteilung 188
Schwarzes Loch 2278
Schwarzkörper 188
Schwarzpigmente 1130
Schwarzpulver
Geschichtliches 835
Schwebebett 655
Schwefel 603, 614, 634, 647
Aggregatzustände 606
Aten'scher 614
atomarer 615
Bildungstendenz von Elementketten 623
catena-Poly- 614
catena-Tetra- 615
catena-Tri- 615
cyclo-Deca- 615
cyclo-Dodeca- 614
cyclo-Hepta- 614
cyclo-Hexa- 614
cyclo-Icosa- 614
cyclo-Nona- 615
cyclo-Octa- 614
cyclo-Octadeca-α- 614
cyclo-Penta- 615
cyclo-Pentadeca- 615
cyclo-Tetradeca- 615
cyclo-Trideca 615
cyclo-Undeca- 615
Di- 615
elementarer 614
Engel'scher 614
fester 606
flüssiger 607
Dampfzusammensetzung 607
molekulare Zus. 607
gasförmiger 609
Geschichtliches 603
Halogenidoxide 629

Halogenverbindungen 629
Hochdruckmodifikationen 607
in der Biosphäre 604
in Verbindungen (allgem.) 622
Isotope 604
Kreislauf des 612
Modifikationsumwandlungen
mechanistische Aspekte 619
monokliner 606
Normaldruckmodifikationen 607
physikalische Eigenschaften 606
Physiologisches 603
plastischer 608
Potentialdiagramme 648
qualitativer 1953
Radikalkationen 621
Reaktion mit fl. NH_3 686
Redox-Verhalten 611
rhombischer 606
Ringspannung 618
Säure-Base-Verhalten 613
Singulett-Di- 615
Stickstoffverbindungen 675
Sulfurierungen 612
technische Gewinnung 604
technische Gewinnung aus nat. Vorkommen 604
technische Gewinnung aus Schwefelwasserstoff 605
Tetra- 615
thermisches Verhalten 611
Tri- 615
Triplett-Di- 615
Verbrennung von 655
Vergleich mit Sauerstoff 623
Wackenroder 645
Wasserstoffverbindungen 623
Zustandsdiagramm 610
Schwefel(II)-oxid 637
Schwefel(II)-säure 648, 665
Schwefel(IV)-oxid 637
Schwefel(IV)-säure 648, 649
Schwefel(VI)-oxid 637
Schwefel(VI)-oxid trimeres 637
Schwefel(VI)-säure 648
Schwefel-Allotrope 615
Dissoziationsenergien 618
Kenndaten (Tab.) 615
Schwefel-Anionen 621
Schwefel-Kationen 620
Schwefel-Komplexe
Typen 614
Schwefelammon 626
gelbes 970
Schwefeldihalogenide 629
Strukturen 631
Schwefeldioxid 638
Derivate 641
flüssiges 639
Gewinnung a. Gips 1472
i. d. Erdatmosphäre 582
Nachweis 641
physikalische Eigenschaften 639
Physiologisches 638
Redox-Verhalten 639
Säure-Base-Verhalten 640
Struktur 639
Verwendung 641
Schwefeldioxid-Komplexe
Typen 640
Schwefelhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 629
Systematik 629
Schwefelhexafluorid Sauerstoff-derivate 634
Schwefelhexahalogenide 629
Schwefelkalkbrühe 1463
Schwefelkettenabbau
Mechanismus 612
Schwefelmononitrid
Komplexe 680
Schwefelnitrid(e) 676
Chelatliganden 678
Strukturen 677
Systematik 676
Schwefelnitrid-Anionen 679
Strukturen 683
Schwefelnitrid-Kationen
Strukturen 683
Schwefelnitridhalogenid-Ionen 690
Schwefelnitridhalogenide 687
Schwefelnitridmonofluorid
tetrameres 690
Schwefelnitridmonohalogenide
Strukturen 690
Schwefelnitridoxide 687
Strukturen 692
Schwefeloxide 637
niedere 644
niedere Komplexe von 646
phys. Kenndaten (Tab.) 714
Systematik 637
Schwefelpentafluorid-Radikale 634
Schwefelpumpe 605
Schwefelsäure(n) 647, 648, 657
a. hochacides 659
Affinität zum Wasser 659
als Reaktionsmedium 660
Anionkonstitution 647
basische Eigenschaften 660
Darstellung 648, 653
Geschichtliches 653
Derivate 662
Hydrate 659
i. d. Erdatmosphäre 582
isolierbare 648
Konzentrierung von Abfall- 655
niedere 665
oxidierende Eigenschaften 661
physikalische Eigenschaften 657
Physiologisches 653
Salze 659
saure Eigenschaften 659
Spalten von Abfall- 655
Strukturen 647, 658
Systematik 648
Verwendung 661
wasserentziehende Wirkung 659
Schwefelsauerstoffsäuren 647
Schwefeltetrahalogenide 629
Schwefeltrioxid
a. Lewis-Säure 643
asbestartiges 642
Darstellung 641
Derivate 644
eisartiges 642
physikalische Eigenschaften 642
Reakt. m. 643
Redox-Verhalten 644
Säure-Base-Verhalten 643
Struktur 642
Verwendung 644
Schwefelwässer 587
Schwefelwasserstoff(e) 623
chemische Eigenschaften 624
Darstellungsmethoden 624
höhere 627
Hydrogensulfide 625
Komplexe 625
physikalische Eigenschaften 624
Physiologisches 623
Säure-Base-Verhalten 625
Salze 625
Verbrennung von 655
Schwefelwasserstoff(e) in der 627
Schweflige Säure 648, 649
Derivate 652
Redox-Verhalten 651
saure 649
Tautomere 650
Verwendung 652
Schwefligsäureester 650
Schweinfurter Grün 966, 1705
Schweizer's Reagens 1703
Schweröl
partielle Oxidation 287
Schwerbenzin 995
Schweres Wasser
Geschichtliches 595
Physiologisches 595
Schweretrennung zur Stofftrennung 1511
Schwermetalle 1332
Schwingungen
nichtklassische 376
stationäre 366
SCR-Verfahren 808
S-δ-Form 1586
Seaborgium 2349
Gewinnung 2352
Verbindungen 2360
Sechselektronenprozesse
erlaubte 441
verbotene 441
Seger-Porzellan 1135
Sekundärbatterien 259
Sekundärreformer 752
Sekundärstrahlung 2256
Selane
Darstellung 704
physikalische Eigenschaften 704
Selbstaustauschprozesse 1639
Einelektronen-Geschwindigkeitskonst. 1639
selektive katalytische Reduktion 808

Selen 692, 694
catena-Poly- 698
cyclo-Dodeca- 698
cyclo-Hepta- 698
cyclo-Hexa- 698
cyclo-Octa- 698
Darstellung 693
flüssiges 695
gasförmiges 696
Geschichtliches 692
graues 695
Häufigkeit 693
Halogenverbindungen 705
Isotope 693
Komplexe 697
Name 692
nichtmetallisches 694
physikalische Eigenschaften 694
Physiologisches 693
qualitativer Nachweis 699
rotes 694
Sauerstoffsäuren 718, 720
Stickstoffverbindungen 725
Verbindungen (allg.) 703
Verwendung 697
Vorkommen 693
Wasserstoffverbindungen
Physiologisches 703
Selen(IV)-Säure
Darstellung 720
Selen(VI)-Säuren 721
Selen-Allotrope 698
phys. Kenndaten (Tab.) 698
Selen-Gleichrichter 697
Selen-Halogen-Kationen 709
Selen-Ionen 699
Darstellung 699
Selen-Photozellen 697
Selendihalogenide
Halogenidokomplexe 709
Selendioxid
Eigenschaften 715
Selenhalogenide 707
phys. Kenndaten (Tab.) 705
Systematik 705
Selenide
Typen 701
Selenige Säure 718, 720, 721
Halogenderivate Kenndaten (Tab.) 721
Seleninyldihalogenide 707
Seleninyltetrahalogenide 707
Selennitrid-Kationen 726
Selennitride 725
Selennitridhalogenide 727
Selenocarbonyl-Komplexe 2146
Selenocyanate 1056
Selenophosphorsäuren 918
kondensierte 924
Selenotrielane 1412
Selenowolframat(VI) 1888
Selenoxide 714
phys. Kenndaten (Tab.) 714
Selensäure 718, 721
Halogenderivate 722
Halogenderivate Kenndaten (Tab.) 721
Imidoderivate 723
Reaktivität 722
Selenschnupfen 703
Selensulfide 717
reine 718
Selentetrabromid 707
Selentetrachlorid 707
Selentetrahalogenide
Halogenidokomplexe 707
Selentrioxid 715
self-consistent field Methode 371
Seltene Erdmetalle 2288
Seltenerdmetalle 2288
Senkbodenkörper 1657
Sensibilisieren
Photographie 1724
seperator of heavy ion reaction products 2350
Sepiolith 1119
Serpek-Verfahren 1363
Serpentin
blätteriger 1117
faseriger 1117
Strukturen 1117
Sesquisilicate 1126
Sessel-Form 453
Sevres-Porzellan 1135
S-Form 1583
σ-Hinbindung 2072
SiC-Bindungen 1140
Sicherheitszündhölzer 857
Siderosphäre 84
Sidot'sche Blende 1760
Siemens (Einh.) 589
Siemens (Einheit) 1766
Siemens'sche Regenerativfeuerung 1942
Siemens-Martin-Stahl 1941
Siemens-Ozonisator 562
Sievert (Sv) (Einheit) 2243
sigma-Komplexe 1554
Sila-Pharmaka 1063
Silaborane 1275
Silacyclopentadien
a. Komplexligand 2180
Silan-Addukte 1081
Silan-Donoraddukte
organische 1145
Silan-Komplexe 2173
Silane 1145
acyclische 1083
Bindungsverhältnisse 1083
chirale 1083
cyclische 1083
Cyclohexa- 1084
Cyclopenta- 1084
Cyclotetra- 1084
Cyclotri- 1084
Geschichtliches 1082
hexahedro-*Octa*- 1091
höhere 1087
höhere gesättigte 1087, 1088
phys. Kenndaten (Tab.) 1088
σ-Metallkomplexe 2173
Strukturen 1083
Systematik 1082
triprismo-Hexa- 1091
ungesättigte 1090
Vergleich m. Alkanen 1074
Silanimin(e) 1091, 1157
Silanon(e) 1091, 1158
Silber
Anlaufen 1712
chemische Eigenschaften 1712
Darstellung 1709
Doré- 1711
Geschichtliches 1709
Häufigkeit 1686
Isotope 1709
Koordinationszahlen 1714
Legierungen 1712
molekulares 1719
Oxidationsstufen 1713
physikalische Eigenschaften 1711
Physiologisches 1709
Potentialdiagramme 1714
qualitativer Nachweis 1715
quantitative Bestimmung 1715
Sterling- 1712
Verwendung 1712
Vorkommen 1709
Silber(I)-acetylenide 1722
Silber(I)-azid 1717
Silber(I)-cyanid 1717
Silber(I)-fluorid 1715
Silber(I)-hydroxid 1717
Silber(I)-nitrat 1718
Silber(I)-oxid 1717
Silber(I)-sulfid 1718
Silber(I)-thiocyanid 1717
Silber(II)-fluorid
Modifikationen 1719
Silber(II)-oxide 1720
Silber(III)-Komplexe 1721
Silber(IV)-Komplex 1721
Silber-Gold-Lösungen
feste 1691
Silber-Kupfer-Element
galvanisches 242
Silberbromid
Emulsion 1723
Körnung 1723
Lichtempfindlichkeit 1722
Silbercarbonyle 1714
Silbercluster 1714
Silbererze 1709
Silberhalogenide 1715
gemischt-valente 1720
Komplexe 1716
phys. Kenndaten (Tab.) 1715
Silberoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1715
Silbersuboxid 1714
Silbersulfid
phys. Kenndaten (Tab.) 1715
Silberung 1709
Silberverbindungen
niedrigwertige 1714
Silen-pi -Metallkomplexe 1156
Silen(e) 1091, 1155
Darstellung 1156
Eigenschaften 1156
Silen-Addukte 1081
Silexsteine 1100
Silicate
Alkali- 1126
natürliche 1113
Strukturen 1107

Systematik 1108
technische 1125
Tetraederanordnungen 1108
Silicatgläser 1128
Silicid-Ionen
Typen 1069
Silicide
kovalente 1069
metallartige 1069
salzartige 1068
Silicium 1062
alpha- 1065
als Energieträger 1068
anionisches 1068
Carbide 1135
Chalkogenverbindungen 1099
chemische Eigenschaften 1066
Darstellung 1063
delta- 1065
Dotierung 1673
gesättigte Verbindungen 1074
Geschichtliches 1063
Häufigkeit 1063
halbleitendes 1065
Halogenverbindungen 1092
Hochdruckmodifikationen 1065
hochreaktives 1064
hochreines
Verwendung 1067
hyperkoordinierte Verb. 1081
hypervalente Verbindungen 1082
in Verbindungen 1072
Isotope 1063
IV 1065
kationisches 1068
Koordinationszahlen 1072
kristallisiertes 1064
metallisches 1065
Name 1063
Nitride 1135
Oxidationsstufen 1072
Oxophilie 937
physikalische Eigenschaften 1065
Physiologisches 1063
reaktives 1064
reinstes 1064
rho- 1065
Sauerstoffsäuren 1105
Schrägbeziehung Bor 1228
Strukturen 1065
technisches 1063
Vergleich m. Kohlenstoff 1073
Analogien 1073
Diskrepanzen 1073
Verwendung, Chips 1067
Vorkommen 1063
Wasserstoffverbindungen 1082
Zustandsdiagramm 1065
Siliciumatome 1066, 1067
Siliciumbaueinheiten in Zintl-Phasen 1071
Siliciumbis(imid) 1136
Siliciumboride 1221
Siliciumbromide
höhere 1092
Siliciumchloride
höhere 1092
Siliciumchloridhydridsulfid 1105
Siliciumdichloridoxid 1103
Siliciumdichloridsulfid 1105
Siliciumdifluoridoxid 1103
Siliciumdioxid
chemische Eigenschaften 1103
faseriges 1099
faseriges Struktur 1102
Geschichtliches 1099
Hochdruckmodifikationen 1101
Modifikationen 1099
monomeres 1103
Normaldruckmodifikationen 1100
physikalische Eigenschaften 1100
Physiologisches 1099
Strukturen 1101
Verwendung 1103
Vorkommen 1099
Zustandsdiagramm 1100
Siliciumdisulfid
monomeres 1105
Siliciumfluoride
höhere 1092
Siliciumhalogenide
gemischte 1092
höhere 1097
phys. Kenndaten (Tab.) 1092
Strukturen 1092
Systematik 1092
Siliciumimiddichlorid 1095
Siliciummonosulfid
monomeres 1105
Siliciummonoxid 1103
Siliciumnitrid
Eigenschaften 1136
Modifikationen 1136
Verwendung 1136
Siliciumoxiddichlorid 1095
Siliciumoxidsulfid 1103
Siliciumsäuren
niedere 1109
Siliciumtetrachlorid
Eigenschaften 1095
Verwendung 1096
Siliciumtetrafluorid
Eigenschaften 1094
Siliciumtetrahalogenide 1092
Siliciumverbindungen
ungesättigte isolierbare 1078
Siliciumwasserstoff
Bindungsverhältnisse 399
Silico-Phosgen 1095
Silicone
Herstellung 1147
Siliconelastomere 1148
Siliconfette 1148
Silicongummis 1148
Siliconkautschuk
heißvulkanisierender 1149
kaltvulkanisierender Einkomponenten- 1148
kaltvulkanisierender Zweikomponenten- 1148
Siliconöle 1148
Siliconprodukte
technische 1148
Silicose 1099
Silin(e) 1091, 1155
Silumin (veralt.) 1335
Silyl-Anionen
organische 1143
Silyl-Kationen
organische 1144
Silyl-Radikal(e) 1076
organische 1145
Silylen
Bindungsverhältnisse 399
Silylen(e) 1075, 1090
dimerisierungsstabiles 1151
Donoraddukte 1152
Singulett- 1090
Triplett- 1090
Silylen-Metallkomplexe 1153
Silylsilylen
Singulett- 1090
Simplex-Prozess 1846
Singulett 301
Singulett-Dischwefel 615
Singulett-Nitren 779
Singulett-Sauerstoff
Eigenschaften 569
Erzeugung 568
Sintererden 1099
Sinterquarz 1104
Skelettelektronen-Abzählregel 2132, 2138
skew (Vorsilbe) 770
σ-Komplexe 2169
σ-Komplexe 2074
σ-Komplexe 2071, 2158
echte 2158
S-λ-Form 1586
Smaragd
optisches Verhalten 1614
Smaragd(e) 1329, 1357, 1430
Smectite 1122
Smog
chemischer 582
London- 580
Los Angeles- 580
photochemischer 582
Soda
calciniertes 1513, 1521
kaustifiziertes 1513
Sodbrennen 500
Sodium (engl.) 1496
solid state chemistry 342
Solvay-Verfahren 1520
Solvo-Säuren 511
Solvolyse 424
Solvothermalsynthese 1650
Solwässer 587
Sommerfeld-Kossel-Verschiebungssatz 115
Sorosilicate 1108
natürliche 1114
sp3-Hybridorbitale
Abnahme des s-Charakters 399
Spaltruß 1001
Spaltterme 1614
Spaltung(en)
Cluster- 2238
spontane asymmetrische 2233
spontane superasymmetrische 2233

Spannungsenergie d. Cyclophosphane 879
Spannungsreihe 241
Einfluss energetischer Größen 244
einiger Ionen-Umladungen (Tab.) 246
einiger Metalle (Tab.) 244
elektrochemische 243
Nicht- und Halbmetalle (Tab.) 245
Nullpunkt 244
protochemische 267
protochemische einiger Säure-Base-Systeme (Tab.) 267
protochemische willkürlicher Nullpunkt 267
Spannungsreihe i. fl. Ammoniak 759
Spektren, Spektrum
Absorptions- 111
äußere 112
Auger-Elektronen- 115
Bogen- 114
diskontinuierliches 111
elektromagnetisches 110
Elektronen- 185
Emissions- 111
Funken- 114
innere 112
kontinuierliches 110
Linien- 111
optische 112
Photoelektronen- 117
Röntgen- 112, 115
Rotations- 185
Schwingungs- 185
spektrochemische Reihen 1596
Spektroskopie
Atomabsorptions- 190
Elektronenspinresonanz- 187
Kernresonanz- 187
Ultraviolett- 187
Spezialgläser 1129
Sphäroeisen 1942
Sphärographit 1942
Sphäroproteine 1058
Spin-Bahn-Kopplung 375
Spin-Bahn-Kopplungskonstante 1663
Spin-Crossover-Gleichgewicht 2195
Spinübergang
thermischer 1964
Spinell-Struktur
defekte 1359
inverse 1358
normale 1358
Spinelle 1357, 1960
Beispiele 1358
inverse 1358
normale 1358
Typen und OPSE 1606
ungeordnete 1358
Verwendung 1360
Spinellschichten
defekte 1359
Spinmoment
magnetisches 186
Spinmultiplizität 103
Spinpaarungsenergie 1598
Spiritus fumanus libavii 1175
Spodumen
Hoch- 1129
spontaneous fission 2237, 2351
Sprödmetalle 943
Sprödglimmer 1121
Sprühelektrode 656
Sprühkondensation 1749
SS-Bindung(en)
längste 667
tragende 667
$\sigma \rightarrow \sigma$-Übergänge 191
Ssi (Abk.) 1061
σ-SiH-Komplexe 2173
σ-SiH-Silan-Komplexe 2173
σ-SiSi-Komplexe 2173
Stabilitätskonstante
stöchiometrische 1564
Stärke 1052
Stahl
-sorten 1945
austenitischer 1940
Gewinnung 1939
Hadfield- 1901
legierter 1945
martensitischer 1940
unlegierter 1945
Stannan-Komplexe 2173
Stannane
hyperkoordinierte 1195
ungesättigte 1203
Stannate(II) 1181
Stannate(IV) 1182
Stannide
Strukturen 1165
Typen 1165
Stannonsäuren 1194
Stannyl-Anionen 1194
Stannyl-Kationen 1195
Stannyl-Komplexe 1194
Stannyl-Radikale 1195
starre Moleküle 418
Status nascendi 298
Staudinger-Reaktion 933
Steam Reforming 287
Steinkohle 995
Steinsalz
älteres 1498
blaues 2242
jüngeres 1499
Straßfurter 1498
Stellen
aktive 224, 1681
Stereochemie 437, 439
stereochemische
Dynamik 454
Stereoisomerie
Geschichtliches 444
sterischer Faktor 208
Sterne
ausgebrannte 2277
Sterne der ersten Generation 2277
Sterne höherer Generationen 2277
Stibabenzole 984
Stibanborane 1310
Stibane
chemische Eigenschaften 951
höhere 950
organische 979
physikalische Eigenschaften 951
Stibinoborane 1310
Stibonium-Salze 951
Stiborane
Derivate 951
organische 980
Stickoxydul (veralt.) 802
Stickstoff 739, 815
a. Komplexligand 2103
atomarer 744
Bindungen 748
chemische Eigenschaften 741
edelgashaltiger 740
elementarer 739
Geschichtliches 739
Halogenverbindungen 788
in Verbindungen (allgem.) 748
Isotope 740
Koordinationszahl 748
Kreislauf 743
Labordarstellung 740
Peroxosäuren 841
physikalische Eigenschaften 741
Physiologisches 739
polymere Struktur 744
polymerer 745
Potentialdiagramme einiger Oxidationsstufen 816
Redox-Verhalten 741
reiner 740
Säure-Base-Verhalten 742
Sauerstoffsäuren 815
Schwefelverbindungen 843
spektralreiner 740
technische Darstellung 740
thermisches Verhalten 741
Verwendung 743
Vorkommen 739
Wasserstoffverbindungen 748
Stickstoff(I)-säure 815
Stickstoff(II)-oxid 801
Stickstoff(II)-säure 815
Stickstoff(III)-säure 815
Stickstoff(IV)-oxid 801
Stickstoff(V)-oxid 801
Stickstoff(V)-säure 815
Stickstoff-Allotrope
hochmolekulare 745
niedermolekulare 744
Stickstoff-Fixierung 1867
Stickstoff-Komplexe 742
Stickstoffassimilation 742
Stickstoffatmosphäre 574
Stickstoffdioxid 801
chemische Eigenschaften 812
Darstellung 811
i. d. Erdatmosphäre 581
physikalische Eigenschaften 811
Physiologisches 811
Struktur 811
Stickstoffdünger 743
Stickstofffixierung

atmosphärische 743
biologische 743
industrielle 743
Stickstoffffluoriddioxid 792
Stickstoffgruppe 739
Stickstoffhalogenide 788
gemischte 788
phys. Kenndaten (Tab.) 788
Stickstoffmonoxid 801, 804
a. Komplexligand 2150
als Dreielektronendonator 2151
als Elektronenpaarspeicher 2156
Bindungsverhältnisse 806
Dimerisierungsgleichgewicht 806
i. d. Erdatmosphäre 581
physikalische Eigenschaften 805
Physiologisches 803
Redox-Verhalten 806
Säure-Base-Verhalten 807
thermisches Verhalten 806
Verwendung 808
Stickstoffoxid(e) 801, 804
Geschichtliches 801
Systematik 801
Überblick 801
Stickstoffpentafluorid 792
Stickstoffsauerstoffsäuren
Systematik 815
Stickstoffsauerstoffsäuren 815
Darstellung (allgem.) 816
isolierbare 815
Redox-Verhalten 816
Salze 815
Stickstoffsulfide 676
Stickstofftribromid 798
Stickstofftrichlorid
Darstellung 796
Eigenschaften 797
Stickstofftrifluorid 791
Stickstofftrifluoridoxid 792
Stickstofftrihalogenide 788
Stickstofftrioxid 801
i. d. Erdatmosphäre 581
Stickstoffwasserstoffe 748, 843
isolierte 749
Isomeriemöglichkeiten 750
salzartige 749
Stabilität 750
Strukturen 749
Stickstoffwasserstoffsäure 772, 773
Geschichtliches 772
Halogenderivate 800
physikalische Eigenschaften 773
Physiologisches 772
Stickstoffwasserstoffsäure thermisches 774
stille Verbrennung 559
Stishovit
Struktur 1103
Stoßpartner
heißer 422
kalter 422
Stoßzeit
chemisch wirksame 414
Stoßzeit von Molekülen
im Gasraum 411
Stoff(e) 129
amorphe 1649
Stoffzersetzung
chemische 1650
Stokes'sches Gesetz 111
Strahl
außerordentlicher 1468
ordentlicher 1468
Strahlen
-Krankheit 2244
elektromagnetische 2238
Korpuskular- 2238
γ-Strahlen
Anwendung in der Medizin 2243
Strahler
offene 2269
umschlossene 2269
Strahlung
harte kosmische 2258
ionisierende 2241
kohärente 195
kosmische 2243, 2256
Primär- 2256
radioaktive 2238
radioaktive Reichweiten 2240
radioaktive Wärmeentwicklung 2240
radioaktive Wechselw. m. Materie 2240
Sekundär- 2256
terrestrische 2243
Tertiär- 2256
weiche kosmische 2258
Strahlungsemission 187
Strahlungsenergie
Abgabe an Materie 2240
Aufnahme von Materie 2241
Stratosphäre 576
Streckungsmittel 1120
Streustrahlung 570
verschobene 571
Stromleitung 123
Strontium 1454, 1472
chemische Eigenschaften 1457
Darstellung 1456
Geschichtliches 1454
Isotope 1455
Name 1454
physikalische Eigenschaften 1457
Physiologisches 1455
Verwendung 1457
Vorkommen 1455
Struktur
Keggin- 1883
Sandwich- 2184, 2191, 2207
Scher- 1878
Struktur(en)
AH_2-, AB_2-, AH_3- und AB_3-Moleküle 391
der Metalle 124
der Moleküle 343
Hauptgruppenelementverb. (Tab.) 350
hyperkoordinierte Verbind. 400
isomere 152
lineare 152, 346
Moleküle 398, 403
oktaedrische 352
pseudooktaedrische 352
pseudotrigonal-bipyramidale 349
pseudotrigonale 346
quadratisch-pyramidale 349
tetraedrische 150, 347
trigonal-bipyramidale 349
trigonale 151, 346
und Dipolmoment 160
α-$ZnCl_2$-Struktur 1756
FeF_3-Struktur 1828
ReO_3-Struktur 1828, 1926
RhF_3-Struktur 1829
SnF_4-Struktur 1829
Strukturtyp 128, 136
α-Dialuminiumtrioxid 136
α-AlO(OH) 1355
$AlCl_3$ 1345
BiF_3 952
BiI_3 952
CaF_2 134
$CaTiO_3$ 135
$CdCl_2$ 1445
CdI_2 1447
FeF_3 1828
IrF_4 2010
K_2NiF_4 1678, 2028
K_2PtCl_6 2047
LaF_3 1789
$MgCu_2$ 1656
$MgNi_2$ 1656
$MgZn_2$ 1656
$PbCl_2$ 2338
$PuBr_3$ 1789
ReO_3 1828, 1926
RhF_3 1829, 2010
SnF_4 1170, 1829
TiO_2 135
UCl_3 2338
VF_3 1789, 1828
VF_4 1829
YF_3 1789
γ-AlO(OH) 1355
$AlCl_3$ 1857
anti-CaF_2 1512
anti-LaF_3 1517
anti-ReO_3 1517
anti-ZrI_3 1517
Antifluorit 136
Bismuttriiodid 136
Cäsiumchlorid 134
Cadmiumdichlorid 136
Cadmiumdiiodid 136
Calciumdichlorid 136
Cementit- 1962
Chromtrichlorid 136
$CrCl_3$ 1857
Dilithiumoxid 136
Fluorit 134
Ilmenit 136, 1802
Li_3Bi 1517
Magnesiumdialuminiumtetraoxid 136
Mg-Typ 1442
Na_3As 1517
Natriumchlorid 133

NiAs 1657, 1860, 2032
Nickelarsenid 136
PbClF 2305
Perowskit 135, 1801
PtS 2052, 2053
Rutil 135, 1801
Spinelle
normale 1358
$V3SiV_3Si$ 1675
W_3O 1675
β-Wolfram 1675
Wurtzit 136, 1760
YCl_3 1857
Zinkblende 136, 1760
ZrI_2 1813
ZrI_3 1813
Strukturtyp
α-$ZnCl_2$- 1756
VF_3-Struktur 1828
VF_4-Struktur 1829
Strukturvorhersagen mit Walsh-Diagrammen 391
Strukturvorhersagen mithilfe von Hybridorbitalen 397
Stuckgips
wasserfreier 1471
Stupp-Presse 1765
styx-Zahl 1237
Sublimatpastillen 1773
Substitution
nucleophile an oktaedrische Zentren 1628
nucleophile an quadratisch-planare Zentren 1625
nucleophile Substitution an tetraedrische Zentren 1624
stereounspezifischer Verlauf 1635
Substitution(en) 425
interne nucleophile 438
nucleophile
an tetraedrischen Zentren 434
Einfluss des Lösungsmittels 436
Einfluss nicht reag. 436
Einfluss reag. 435
Geschwindigkeitsverh. 435
katalytische Einflüsse 437
Reaktionsgeschwindigkeit 415
Substitutionsreaktionen
assoziative 432
dissoziative 431
Einfluss d. Abgangsgruppen 432
Einfluss d. Nucleophile 433
Geschwindigkeitsgesetze 431
heterolytische 430
homolytische 425
nucleophile 430
Stabilität d. Zwischenprod. 433
Substitutionstypen
Wasserstoffperoxid 600
Süßwässer
natürliche 586
Sulfacid-Verfahren 656
Sulfan-Komplexe
m. agost. MH-Bind. 2173
Sulfane Strukturen 617
Sulfanursäurechlorid 692
Sulfanursäurefluorid 692
Sulfat-Ion
Komplexe 660
Sulfate 648
neutrale 659
normale 659
primäre 659
saure 659
sekundäre 660
Spalten von 655
Systematik 648
unlösliche 660
Sulfate(II) 648
Sulfate(IV) 648
Sulfate(VI) 648
Sulfensäure 665
Sulfide
Abrösten von 655
normale 625
qualitativer Nachweis 2157
saure 625
Sulfido-Komplexe
v. Metallcarbonylen 2124
Sulfinsäure(n) 652, 665
organische 665
Sulfinsäureamide 652
Sulfitabbau v. Polythionaten 673
Sulfite 648
primäre 649
saure 649
sekundäre 649
Sulfonate 650
Sulfonitric-Verfahren 914
Sulfonsäure 650
Sulfonsäureester 650
Sulfoxid(e) 652, 665
Sulfoxylate 648
Sulfoxylsäure 648, 665
Sulfurylhalogenide
Kenndaten (Tab.) 662
Super-Sandwichkomplexe 2197
Superaustausch in Cr(III)-Komplexen 1861
Superbase
Lochmann-Schlosser 1531
Superoxid (veralt.) 566
Superoxo-Komplexe 2093
η^1-Superoxo-Komplexe 2093
μ-Superoxo-Komplexe 2093
Superoxocobalt-Komplexe 1997
Superphosphat 913
Supersäuren 272
Reaktivität 274
Supersilyl 1061
Supraleiter 1020
Anwendungen 1678
BCS-Theorie 1676
Geschichtliches 1675
Hochtemperatur- 1675, 1678, 1679
höhere Sprungtemperaturen 1675
im Magnetfeld 1676
konventionelle 1675
konventionelle Strukturen 1675
Niedrigtemperatur- 1675
Typ-I- 1677
Typ-II- 1677
Supramoleküle 1490
Suszeptibilität
Anwendungen 1661
magnetische 1658
atomistische Deutung 1660
Messung der 1659
molare Zahlenwerte 1659
Symmetrie
Moleküle 197
u. Chiralität 449
u. Enantiomere 447
Symmetrieebenen 199
Symmetrieelemente
äquivalente 203
Symmetriesymbole 202
syn (Präfix) 452
syn (Vorsilbe) 770
Synchronmechanismus 424
Synchrotron
Elektronen- 2256
Protonen- 2255
synclinal 452
syndiotaktische Polymere 455
synergetischer Effekt 276, 2144
Synergismus
i. Metallcarbonylen 2117
in Alkenkomplexen 2177
synperiplanar 452
Synthese
Amonothermal- 1650
Fischer-Hafner- 2210
präbiotische 1059
Solvothermal- 1650
Synthese(n)
asymmetrische 455
diastereoselektive 454
enantiomere 444
enantioselektive 454, 455
optischer Antipoden 454
solvothermische 701
stereoselektive 454
synthetic metals 1016
System(e)
binäre
Phasendiagramme 1651
Reduktions-Oxidations- 239
Szintillationszähler 2242

T

t_{2g}-Zustände 1596
t_2-Zustände 1599
Tageshimmel
Farbe 563
Taler 1712
Talk
Struktur 1119
Verwendung 1120
Talkose 1105
Tantal
Cyclopentadienylmetalle 1841
Darstellung 1832
Geschichtliches 1831
Isotope 1831
Koordinationszahlen 1833
Name 1831
organische Verbindungen 1841
Oxidationsstufen 1833

physikalische Eigenschaften 1832
Physiologisches 1831
Potentialdiagramme 1833
Pseudohalogenverbindungen 1834
Verwendung 1833
Vorkommen 1831
Tantal(V)-halogenide
Strukturen 1835
Tantalate(V)
Isopolyoxo-Anionen 1839
Tantalchalkogenide 1839
Tantalhalogenide
Cluster 1837
gemischtvalente Strukturen 1837
niedrigwertige 1837
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Tantalhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Tantaloxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1834
Tantalpentahalogenide 1834
Tantaltetrahalogenide 1836
Tantaltetrelide 1841
Tantaltrihalogenide 1837
Tauon 2256
tBu (Abk.) 1060
TCNE 1052
TDAE 1052
Technate(VII)
Strukturen 1925
Technetium
anorg. Verbindungen 1919
chemische Eigenschaften 1917
Cyano-Komplexe 1923
Darstellung 1916
Geschichtliches 1915
gravimetrische Bestimmung 1925
in Verbindungen 1917
Isotope 1916
klassische Komplexe 1928
Koordinationszahlen 1917
Legierungen 1917
Metallcluster 1928
Name 1915
nichtklassische Komplexe 1928
organische Verbindungen 1929
Oxidationsstufen 1917
physikalische Eigenschaften 1916
Physiologisches 1915
Potentialdiagrammen 1917
Verwendung 1917
Vorkommen 1915
Technetiumchalkogenide 1924
Technetiumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Technetiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Technetiumhexafluorid 1921
Technetiumhydride
Donoraddukte 1919
Strukturen 1919
Technetiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1922
Technetiumpentafluorid 1921
Technetiumselenide 1926
Technetiumsulfide 1926
Technetiumtelluride 1926
Tectosilicate 1108
Teer 995
Teflon 1028
α-Teilchen
Trefferhäufigkeit von 2264
β^--Teilchen 2233
Tellane
Darstellung 704
physikalische Eigenschaften 704
Tellur 692
amorphes 696
catena-Poly- 698
cyclo-Octa- 698
Darstellung 693
Geschichtliches 692
graues 696
Häufigkeit 693
Halogenderivate 723
Halogenverbindungen 705
Hochdruckmodifikation 696
Isotope 693
Komplexe 697
kristallines 696
metallisches 696
Modifikationen 696
Name 692
physikalische Eigenschaften 696
Physiologisches 693
qualitativer Nachweis 699
Sauerstoffsäuren 718, 723
Stickstoffverbindungen 725
Verbindungen (allg.) 703
Verwendung 697
Vorkommen 693
Wasserstoffverbindungen Physiologisches 703
Tellur(IV)-azid 726
Tellur(IV)-Säuren 723
Tellur(VI)-Säuren
Darstellung 723
Tellur-Allotrope 698
phys. Kenndaten (Tab.) 698
Tellur-Halogen-Kationen 711
Tellur-Ionen 699
Darstellung 699
Tellurbromidpentafluorid 710
Tellurdibromid 712
Tellurdiiodid 712
Tellurdioxid 715
Tellurhalogenide
Halogenidokomplexe 711
phys. Kenndaten (Tab.) 705
Strukturen 711
Systematik 705
Telluride
Typen 702
Tellurige Säure 718, 723
Tellurit 714
Tellurnitrid-Kationen 726
Tellurnitridhalogenide 727
Tellurocyanate 1056
Telluroxide 714
phys. Kenndaten (Tab.) 714
Tellursäure 718
Tellursubhalogenide 712
Tellurtetrabromid 710
Tellurtetrachlorid 710
Tellurtetraiodid 710
Tellurtrioxid 716
Temperatur
kritische 288
Temperaturkoeffizient
positiver 1672
Tempern
v. Eisen 1942
Terbium
Geschichtliches 2288
Name 2288
Termschema Kohlenstoffatom 101
Terpenlösungen
goldhaltige 1741
Tetraamidokieselsäure 1136
Tetraaminplatin(II)-Ionen 2053
Tetraamminkupfer(II)-Ion 1705
Tetraammoniumphosphonium-Kation 934
Tetraaquapalladium(II)-Ionen 2053
Tetraaquaplatin(II)-Ionen 2053
Tetraarylwolfram 1894
Tetraborane 1324
Organylderivate 1325
Tetrabromoaurat 1737
Tetrachlorogoldsäure 1736
Tetrachloropalladium(II)-säure 2047
Tetrachloroplatin(II)-säure 2047
Tetracosahydrido-conjuncto-docosaborat 1268
Tetracyanoaurat 1738
Tetracyanocadmate 1756
Tetracyanocobaltat(II) 1994
Tetracyanozinkate 1756
Tetradecahydrido-arachno-decaborat 1263
Tetraeder 171
Tetraederdarstellung
v. Enantiomeren 445
Tetraederlücken 126, 136
Tetrafluorammonium 792
Tetrafluoroaurat 1738
Tetrafluoroborsäure
Eigenschaften 1282
tetragonal 138
Tetrahalogendiborane(4) 1279
Tetrahalogendiphosphane 885
Tetrahalogensulfurane 629
Tetrahedran 1025
tetrahedro-Tetraalane 1374
Tetrahydrido 1392
Tetrahydridoborate
Strukturen 1248
Tetrahydridodiborat
Organylderivate 1322
Tetrahydroxoantimon-(III)-säure 971
Tetrahydroxoaurate 1738
Tetrahydroxygallate 1399
Tetraimidosulfate 658
Tetraiodoaurat 1738
Tetrakieselsäure 1106

Tetrakis(dimethylamino)diboran(4) 1308
Tetrakis(pentafluorphenyl)borat 1317
Tetrakis(triphenylphosphan)-dikupfer(0) 1694
Tetrakis(triphenylphosphan)-kupfer(0) 1694
Tetrakis(η^5-cyclopentadienyl)-actinoide 2345
Tetrakis(πn-allyl)actinoide 2345
Tetrakohlenstoffhexasulfid 1042
Tetrametaphosphorsäure 921
Tetramethylammoniumaurid 1739
Tetramethyltitan 1806
Tetranitratoaurat 1737
Tetranitrid (4-)-Anion 747
Tetraorganylbismutoniumhydroxiden 981
Tetraorganylgermane 1191
  Eigenschaften 1192
Tetraorganylplumbane 1191
  Eigenschaften 1192
Tetraorganylstannane 1191
Tetraorganylstannate
  Eigenschaften 1192
Tetraorganylstibonium 981
Tetraoxadiborinane 1291
Tetraoxomanganat-Ionen 1912
Tetraphenylborat 1316
Tetraphospacuban 939
Tetraphosphabarrelen 939
Tetraphosphasemibullvalen 939
Tetraphosphetan 876
Tetraphosphor 850
Tetraphosphor(V)-hexanitridoxid 930
Tetraphosphorsäure 921
Tetraschwefel 615
Tetraschwefeldinitrid 676
Tetraschwefelsäure 657
Tetraschwefeltetraimid
  cyclo- 679
Tetraschwefeltetranitrid 676
  Addukte 678
  chemische Eigenschaften 678
  Darstellung 676
  physikalische Eigenschaften 677
  Redox-Verhalten 679
  Säure-Base-Verhalten 678
  Struktur 677
Tetrastickstoffdioxid 814
Tetrastickstofftetrasulfid 676
Tetrasulfid(1-) 622
Tetrasulfid(2-) 621
Tetrathiocyanatoaurat 1737
Tetrathioperoxokohlensäure 1050
Tetratrielane(4)
  Eigenschaften 1418
  Strukturen 1417
1,2,4,5-Tetraza-3,6-diborinane 1304
1,3,5,7-Tetraza-2,4,6,8-tetraborocane 1304
1,2,4,6-Tetraza-3,5,7-triborepane 1304
Tetrazen
  Darstellung 786
  Isomere 786
  physikalische Eigenschaften 786
  Säure-Base-Verhalten 787
  thermisches Verhalten 786
Tetrel(IV)-Verbindungen
  Stabilitätsverhältnisse 1075
Tetrelane
  hypervalente (veralt.) 1195
Tetreldihalogenide
  Stabilitätsverhältnisse 1075
Tetreldihydride
  Energieverhältnisse 1077
  Strukturen 1077
Tetrele 330, 994
  gesättigte Verbindungen
    Strukturverhältnisse 1075
  Häufigkeit 994
  hypovalente Verbindungen 1075
    Bindungsverhältnisse 1076
    Strukturverhältnisse 1076
  Potentialdiagramme 1177
  ungesättigte Verbindungen 1078, 1080
    Stabilitätsverhältnisse 1078
    Strukturen 1080, 1091
Tetrelylen-Metallkomplexe 1201
Thaler 1712
Thallium
  Bindungen 1387
  Chalkogenverbindungen 1397
  chemische Eigenschaften 1382
  Clusteranionen 1384
    Verbände 1385
  Darstellung 1379
  Geschichtliches 1378
  Halogenverbindungen 1392
  Isotope 1379
  Kationen 1383
  Koordinationstendenz 1387
  Koordinationszahlen 1387
  metalloide Clusterverbindungen
    Strukturen 1420
  Name 1378
  organische Verbindungen 1405
  Oxidationsstufen 1386
  Pentelverbindungen 1402
  physikalische Eigenschaften 1380
  Physiologisches 1378
  Struktur 1380
  Verbindungen 1386
  Verwendung 1382
  Vorkommen 1378
  Wasserstoffverbindungen 1388
Thallium(I)-azid 1402
Thallium(I)-pentelide 1402
Thallium-Allotrope 1383
Thalliumchalkogenide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1399
  Strukturen 1399
Thalliumchlorid-bisboranat 1392
Thalliumhalogenide
  phys. Kenndaten (Tab.) 1394
  Strukturen 1394
Thalliummonohydroxid 1399
Thallylen(e) 1389, 1395, 1407
Thenards Blau 1999
Theorie
  BCS- 1676
  CF- 1592
  Elektronenpaar- 371, 1588
  Kristallfeld- 1592
  LCAO-MO- 380
  LF- 1587, 1594
  Ligandenfeld- 1587, 1594
  Marcus- 1640
  MO- 1587
  Molekülorbital- 380
  Molekülorbital- 1587
  Pauling'sche Komplex- 1592
  Stoß- 207
  Valence-Bond- 371, 1588
  Valenzstruktur- 371, 1588
  VB- 1588
  Werner'sche 1588
Theorie der Molekülzustände 1617
Theorie der Quantenchromodynamik 92
Theorie der Quantenelektrodynamik 92
Theorie des Übergangszustandes 209
thermal black 1000
thermische Explosionen 427
Thermolumineszenz 855
Thermosphäre 577
Thiaborane 1275
Thiadithiazyldibromid 691
Thiadithiazyldifluorid 691
Thiazylchlorid
  Reaktivität 689
Thiazylfluorid
  Reaktivität 688
Thiazyltrifluorid
  Reaktivität 688
Thioborsäure 1295
  Derivate 1295
Thiocarbonyl-Komplexe 2146
Thiocyanate 1056
Thiocyansäure 1056
Thiogermaniumsäure 1180
Thiohypobromige Säure 629
Thiohypofluorige Säure 629
Thiokohlenstoffsäuren 1045
Thiomolybdat(VI) 1888
Thiomolybdate
  Strukturen 1888
Thionitrosyl-Komplexe
  Geschichtliches 2150
Thionylhalogenide
  Kenndaten (Tab.) 652
Thiophendioxid
  a. Komplexligand 2180
Thiophosphorsäuren 918
  kondensierte 924
Thiophosphorylbromid 917
Thiophosphorylhalogenide
  phys. Kenndaten (Tab.) 917
Thiophosphoryliodid 917
Thiophosphorylpseudohalogenide
  phys. Kenndaten (Tab.) 917
Thiorhenat(III) 1927

Thioschwefelsäure 648, 668, 671
Redox-Verhalten 669
Säure-Base-Verhalten 669
Strukturen 669
Thioschweflige Säure 666
Thiosulfate 648
Verwendung 670
Thiosulfinsäure 666
Thiowolframat(VI) 1888
Thomas-Schlacke 1941
Thomas-Stahl 1940
Thomas-Verfahren 1940
Thomasmehl 913
Thorex-Prozess 2319
Thorium
Einordnung i. d. PSE 2331
Geschichtliches 2312
Gewinnung 2314
Mineralien 2313
Name 2312
Thorium-Zerfallsreihe 2332
Thüringer Glas 1128
Thulium
Geschichtliches 2289
Name 2289
Thyroxin 486
Tief-Cristobalit 1100
Tief-Tridymit 1100
Tinte
sympathetische 1993
Tintenfisch-Moleküle 1524
Titan 1793
chemische Eigenschaften 1796
Geschichtliches 1793
Isotope 1794
Koordinationszahlen 1797
Name 1793
organische Verbindungen 1806
Oxidationsstufen 1797
physikalische Eigenschaften 1796
Physiologisches 1793
Potentialdiagramme 1797
Reinigung von 1795
Suboxide 1799
Verwendung, Legierungen 1796
Titan(II)-chalkogenide 1805
Titan(II)-halogenide 1805
Titan(III)-halogenide
Eigenschaften 1803
Titan(III)-Salzlösungen 1804
Titan(IV)-halogenide
Donorkomplexe 1799
Titan(IV)-nitrat 1800
Titan(IV)-organyle
Derivate 1807
Titanate
organische 1803
Titanchalkogenide 1799
Titandioxid
Darstellung 1800
Eigenschaften 1800
Verwendung 1802
Titangruppe 1793
Titangruppenelemente
Häufigkeiten 1793
vergleichende Betrachtungen 1811
Titanhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1799
Titanmetall
a. Werkstoff 1796
Titanoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1799
Titansäureester 1799
Titansulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1799
Titantetrachlorid
Herstellung aus Titanoxiden 1794
Titanverbindungen
niedrigwertige 1804
Titrierflüssigkeit 231
Töpfergeschirr 1133
Ton(e) 1328
Tone
verflüssigte 1132
Toner 697
Tonerde
aktive 1355
Essigsaure (veralt.) 1355
Tonerdedehydrat (veralt.) 1355
Tonerdesilicat (veralt.) 1355
Tonerdezement (veralt.) 1355
tonkeramische Erzeugnisse 1131
Tonminerale
Verwendung 1121
Topas(e) 1329, 1357
Torsionswinkel 771
Trägerelemente 2332
***trans*-(Präfix)** 451
trans (Vorsilbe) 770
trans-Carbonylchloro-bis(triphenylphosphan)iridium 2013
trans-Effekt 1626
statischer 1627
Ursache 1627
***trans*-Effekt**
statischer 1983
trans-Einfluss 1627
***trans*-Form** 451
trans/cis/cis-Form 1585
trans/trans/trans-Form 1585
Transactionoide 2349
chemische Eigenschaften 2359
experimentelle Ergebnisse 2359
theoretische Vorhersagen 2359
Einordnung in das PSE 2357
Elektronenaffinitäten 2358
Elektronenkonfigurationen 2357
Gewinnung 2350, 2351
Ionisierungsenergien 2358
Nachweis 2350
Nuklidkarte 1983 2355
physikalische Eigenschaften 2355
relativistische Effekte 2355
Transferrin(e) 1935, 1965, 1968
trans-Form 1583
transition state theory 209
Transportreaktionen 1657
praktische Bedeutung 1657
Transurane
elementare 2320
Erzeugung 2315
physikalische Eigenschaften 2320, 2321
Trennung 2319
Trass 1480
Traubenzucker 1051
Triadenregel 78
Trialkalimetallpentelide
Strukturen 1516
Triamidophosphorsäure 918
Triaminophosphane 934
1,2,4-Triaza-3,5-diborolidine 1304
Triazanium-Salze 784
1,3,5-Triaza-2,4,6-triborinane 1304
Triazen
Isomere 785
Triboluminescenz 855
Triboranat (veralt.) 1255
Triborane 1251, 1322
Organylderivate 1323
Trichinoyl 1045
Tricosahydrido-conjuncto-tetracosaborat 1268
Tricyclo[2.2.1.0.2.6]heptaphosphan 866
Trideca-nido-undecaborat 1264
Tridecahydrido-arachno-nonaborat 1260
Tridecahydrido-arachno-octaborat 1260
Tridecahydrido-nido-decaborat 1261
Tridymit
β-Strukturen 1102
alpha- 1100
beta- 1100
Strukturen 1102
Triel 1401
Triel(I)-halogenide
polymere 1396
Stabilisierung 1396
Struktur 1396
Triel(II)-organyle
chemische Eigenschaften 1413
Strukturen 1413
Triel(III)-halogenide
Reaktivität 1394
Triel(III)-hydride
Eigenschaften 1389
Strukturen 1389
Triel(III)-organyle 1405
Eigenschaften 1406
Strukturen 1406
Verwendung 1407
Triel-Salze
Beispiele 1399
Trielate 1399
Trielatomnetzwerke
anionische 1386
Trielchalkogenide 1397
Triele 330, 1216
Einordnung im PSE 1216
Häufigkeiten 1216
Potentialdiagramme 1400
Trielhalogenide 1395
Trielhydroxide
Säure-Base-Verhalten 1399

Trielide 1383
Bildungstendenz 1384
Trielmonohalogenide 1395
Trieloxide
matrixisolierte 1397
Trieloxidhalogenide
matrixisolierte 1397
Trielsesquichalkogenide 1401
Trieltrihalogenide 1393
Lewis-Säure-Eigenschaften 1394
Reaktivität 1394
Trielylene
Aren-Komplexe 1409
Stabilität 1410
Aromaten-Komplexe 1409
Cyclopentadienyl-Komplexe 1409
Trifluorphosphan-Metallkomplexe 2125
Reaktionen 2125
Systematik 2126
Trigalliumheptachlorid 1395
trigonale Bipyramide 349
trigonales Prisma 352
Trihalogenamine 788
Trihalogenborane 1279
Trihalogenphosphane 885
Triiodid
Molekülorbitale 392
Triiodthyronin 486
Trikieselsäure 1106
triklin 138
Trikohlenstoffoctasulfid 1042
Trimetaphosphimsäure 931
Trimethylenmethyl
a. Komplexligand 2183
Trinatriumphosphat
chloriertes 518
Trinitrate(III) 815
Trinitrid (1-) 747
Trinkwasser 587
Triorganylborane 1315
Triorganylsilylgruppen 1141
Tripelpunkt(e) 610
Triperiodsäure (veralt.) 527
Triphosphin 939
Triphosphinin 937
Triphosphiran 876
Triphosphole 937
Triphosphorsäre 921
Triplett 301
Triplett-Dischwefel 615
Triplett-Nitren 779
Triplett-Sauerstoff
Energieniveauschema 566
Tris (Abk.) 1061
Tris(diazo)cyclohexantrion 1041
Tris(dimethylamino)boran 1304
Tris(diorganylboryl)amine 1304
Tris(trifluormethyl)boran 1316
Tris(trimethylsilyl)methyl-cäsium 1529
Tris(trimethylsilyl)methylrubidium 1529
Tris(trimethylsilylmethyl)molybdän 1894
Tris(trimethylsilylmethyl)wolfram 1894
Trischwefel 615
Trischwefelnonaoxid 637
Trischwefelsäure
Halogenderivate 664
Trischwefeltetrafluorid 629
Trischwefeltrinitridtrihalogenide 689
Triselenheptaoxid 717
Triselenokohlensäure 1050
Triselensäure 722
Trisilberoxid 1714
Trisiliciumoctahalogenide 1092
Tristickstoff(III)-säure 815
Tristickstoffsauerstoffsäuren 838
Trisulfid(1-) 622
Trisulfid(2-) 621
Trisyl 1061
Trithiazylhalogenide 689
Trithiocarbonate 1050
Trithiokohlensäure 1050
Trithionsäure 671
Tritium
Darstellung 1484
Geschichtliches 298
Gewinnung 299
Triwasserstoff-Komplexe 2073
Trockenlöschen 1462
Trockenverfahren 1330
Tröpfchenmodell d. Atomkerne 2250
Tröpfchenmodell des Atomkerns 96
Troposphäre 577
Tropylium 1320, 2174
a. Komplexligand 2212
Trouton-Konstante 806
Tschugaeffs Reagens 2030
Tsi (Abk.) 1061
Türkis 1361
Tungsten (engl.) 1867
Tunnel-Effekt 765
Turmaline 1115, 1357
Turnbullsblau
lösliches 1951
unlösliches 1951
Turnstile Rotation 893
Tutton'sche Salze 1830
Twist-Form 453

U

u-Quarks 89
Übergänge
strahlungslose 413
Übergänge
spinerlaubte 1612
spinverbotene 1612
Übergangselemente 1535
Bestimmung der Wertigkeit 1548
Ionenradien(2-) 1546
Ionisierungsenergien 1547
magnetische Momente 1548
Metallatomradien 1546
Übergangskoeffizient 211
Übergangsmetall-Komplexe 1551
Übergangsmetallazide 2087
Darstellung 2087
Eigenschaften 2087
Struktur 2087
Übergangsmetallcyanide 2084
Übergangsmetalle 81, 1535, 2079, 2092, 2227
äußere 81, 1537
binäre Hydridphasen 2068
Boranate
Systematik 2069
Carbonyl-Komplexe 2108
Dihalogenide 2079
Dimetallclusterkomplexe 2082
Mehrfachbindungen 2082
Strukturverhältnisse 2081
Disauerstoff-Komplexe 2093
Distickstoff-Komplexe 2103
Halogenierungen 2079
Heptahalogenide 2076
Hexahalogenide 2076
Hydrido-Komplexe 2068, 2071
Darstellung 2070
einkernige (Tab.) 2069
Strukturen 2069
innere 81, 1537, 2227
Metallclusterkomplexe 2081
Nitrido-Komplexe 2101
Normalpotentiale 1569
organische n-Komplexe 2158
organische π-Komplexe 2174
organische σ-Komplexe 2169
Pentahalogenide 2076
Peroxide 2093
Redoxstabilität best. Oxidationsstufen 1569
Redoxstabilität n. Komplexierung 1570
Sauerstoffverbindungen 2088
späte 1540
Stickstoffverbindungen 2098
Superoxide 2093
Tetrahalogenide 2077
Trifluorphosphan-Komplexe 2125
Trihalogenide 2078
Wasserstoffverbindungen 2067
wichtige Verbindungsklassen
Überblick 2067
Übergangsmetallfragmente
isolobale 1623
Übergangsmetallhalogenide 2074
Bindungsverhältnisse 2075
Darstellung 2079
Dehalogenierungen 2080
Eigenschaften 2079
Halogenidierungen 2080
Halogeno-Komplexe 2080, 2081
m. Dimetallclustern 2077
m. Metallclustern 2079
Neigung z. Clusterbildung 2075
Strukturen 2075
unübliche 2075
Übergangsmetallhydride 2068
Systematik 2069
Übergangsmetallmethyle
Systematik (Tab.) 2161

Übergangsmetallnitride
Darstellung 2098
Eigenschaften 2100
Strukturen 2099
Überblick 2098
Verwendung 2102
Übergangsmetallorganyle
Darstellung 2162
Eigenschaften 2163
Oligomerisierungen
Verknüpfungsarten 2161
Stabilisierungsstrategien 2164
Übergangsmetalloxide
Bindungsverhältnisse 2088
Darstellung 2091
Eigenschaften 2091, 2092
nichtstöchiometrische 2088
Strukturen 2088
Systematik 2088
Überblick 2088
Übergangsmetallsilicide 1069
Übergangsstufen 407
Übergangszustand 407, 434
Geometrie 442
überkapptes Oktaeder 353
überkapptes trigonales Prisma 353
Überlappung 380
Überlappungsintegral 380
Überspannung 254
Überträger 224
Ufosan 881
Ultramarin-Farben 1125
Ultramarin-Grün 622
Ultraphosphorsäuren 919
Umlagerung
Fischer-Hepp- 828
Umsetzungen
doppelte 277
Umwandlung
äußere 413
innere 413
martensitische 1944
Undecahydrido-arachno-hexaboranat 1259
Undecahydrido-closo-undecaborat 1266
ungekürztes Periodensystem 82
Universal Linear Accelerator 2349
Universum
Evolution 2273, 2276
Unschärferelation 363
unterchlorige Säure 515
up-Quarks 90
Uran
Einordnung i. d. PSE 2331
elementares
Gewinnung 2315
Geschichtliches 2312
Gewinnung 2314
gravimetrische Bestimmung 2339
Mineralien 2313
Name 2312
neutronenind. Kernspaltung 2272
Uran-Zerfallsreihe 2332
Uranbombe 2284
Urandioxid
Gewinnung 2314
Uranisotope
Trennverfahren 2284
Urankernzerfall
Spaltprodukte 2272
Urannuklid $^{235}_{92}U$ 2315
Uranreaktor
erster künstlicher 2281
natürlicher 2280
Uratmosphäre 573
Ureasen 2036
Ursuppe 574
UV-Spektren einiger Komplexe 1610

V

valence shell electron pair repulsion 343
Valence shell electron pair repulsion 150
Valence-Bond-Theorie 371
Valenz
Elektronentheorie 121
Valenzbänder 193
Valenzbänder 1671
Valenzschwingungen
i. Carbonylgruppen 2118
Valenzstruktur-Theorie 371, 1588
Valenzzustand 153
van-der-Waals-Radien 106
einiger Elemente (Tab.) 106
Vanadate(V)
Ionenarten u. pH-Wert 1823
Vanadismus 1819
Vanadium 1821
-erze 1820
chemische Eigenschaften 1821
Darstellung 1820
Geschichtliches 1819
Isotope 1820
Koordinationszahlen 1822
Legierungen 1821
Name 1819
organische Verbindungen 1830
Oxidationsstufen 1821
physikalische Eigenschaften 1820
Physiologisches 1819
Potentialdiagramme 1821
Verwendung 1821
Vorkommen 1820
Vanadium(II)-Verbindungen 1828
Vanadium(II)-Verbindungen Komplexe 1829
Vanadium(III)-Verbindungen 1828
Komplexe 1829
Vanadium(IV)-chalkogenide 1825
Vanadium(IV)-organyle 1831
Vanadium(V)-chalkogenide 1824
Vanadiumalaune 1361
Vanadiumdihalogenide 1828
Vanadiumgruppe 1819
Elemente der
Häufigkeiten 1819
vergleichende Betrachtungen 1834
Vanadiumhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1822
Vanadiumhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1822
Vanadiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1822
Vanadiumtetra 1825
Vanadiumtrihalogenide 1828
Vanadiumverbindungen
niedrigwertige 1828
Vanadyl(IV)-Kation 1827
Vaskas Komplex 2013
VB-Theorie 371
Venusatmosphäre 604
Verbindung(en) 122, 129, 141
aliphatische
Name 1024
aromatische 1024
deuterierte
Physiologisches 595
Einlagerungs- 308, 2099
Einschluss- 1010
Elektronenmangel- 169, 1236
erste metallorganische 978
erster Ordnung 163
höherer Ordnung 163
halbmetallorganische 1762
Halbsandwich- 1062, 2202
homologe 81
hyperkoordinierte 400
hypervalente (veralt.) 1081
Intercalations (veralt.) 2099
intermetallische 1655
interstitielle 308, 2099
Koordinations- 163
m. Metall-Kohlenstoff-Bind. 342
metallorganische 1060, 1762
Geschichtliches 1060
metallorganische Definition 2158
nichtdaltonide 2089
nichtstöchiometrische 1648
nichtstöchiometrische Verbindungen 2089
organische 995
Organometall- 1060
Sandwich- 1062
Verblaserösten 1160, 1689
Verbrennung
elektrochemische 294
stille 559
Verbrennungsgase
Reinigung 808
Verbrennungsruß 1000
Verbundwerkstoffe
Keramik-Metall- 1131
Nanopartikel- 1680
Verdünnung
Einfluss a. d. Reaktionsgeschw. 409
unendliche 226
Verdampfungsenthalpie 806
Verfahren

Acheson- 999
Aerosol- 1682
Alkazid- 624
Aluminothermisches 1334
Amalgam- 479
amerikanisches 1757
Ammoniaksoda- 1520
Andrussow- 1054
Anthrachinon- 596
BASF- 818
Bayer- 766, 767, 1329
Bessemer 1941
Billiter- 480
Birkeland-Eyde- 804
Bleikammer- 657
Brinsches Bariumperoxid- 554
Carbonitric- 914
Carbotherm. Reduktions- 1136
Casale- 754
Castner- 999, 1499
Castner-Keller- 1055
Claude- 754
CZ- 1064
Deacon- 481
Degussa- 1054
Diamond- 480
Diaphragma- 479
Diimid- 1136
Doppelkontakt- 656
Elektrolichtbogen- 1942
elektrothermisches 849
Eloxal- 1333
Fauser- 754
Floating-Zone- 1064
Frank-Caro- 1467
französisches 1757
Frasch- 604
FZ- 1064
Girbotol- 624
Glocken- 479
Good-Year-SD- 1367
Griesheimer 480
Haber-Bosch- 751
Hargreaves- 501
Herdfrisch- 1941
Hooker 480
Hydrimet- 323, 1794
Hydrothermal- 1100
Imperial-Smelting- 1749
Isopropanol- 597
Iventa- 818
Kellogg- 754
Kontakt- 653, 654
LD- 1940
Leblanc- 501
Linde- 555
Linz-Donauwitzer- 1940
MCZ- 1065
Membran- 479
Mitteltemperatur-F-Darstellung 476
MOCVD- 978
Möbius- 1711
Mond- 2024
Mont-Cenis- 754
Müller-Kühne- 1472
Nitridierungs- 1136
Ostwald- 830
Pauling- 804
Pechiney-Ugine-Kuhlmann- 766, 767
Peracidox- 656
Polzenius-Krauss- 1467
Quecksilber- 479
Raschig- 766
Röstreaktions- 1160
Röstreduktions- 1160
Schlesinger- 1249
Schönherr- 804
Schrott- 1941
SCR- 808
Serpek- 1363
Shell- 287
Siemens-Martin- 1941
silicothermisches 1442
Solvay- 1520
Sulfacid- 656
Sulfonitric- 914
Texaco- 287
Thermit- 1846
Thomas- 1940
Trocken- 1330
van Arkel und de Boer 1795
von M. C. 1832
von Rochow/Müller 1141
Weldon- 482
Wellmann-Lord- 656
Windfrisch- 1940
Wirbelschicht- 655
Ziegler-Natta-Niederdruck- 1367
Zink-Schachtofen- 1749
Verfahren Leblanc- 1520
Vergüten
v. Stahl 1940
Vergiftung d. Katalysators 224
verglüht 1135
verkleinerte Atomorbitale 381
Verkupferung
elektrolytische 1705
Vermehrungsfaktor
eines Reaktors 2281
Vermiculit(e) 1121, 1122
Verpuffung 426
1,2-Verschiebungen 1141
Verschiebungssatz 2233
Verschiebungssatz von Sommerfeld-Kossel 115
Verschnittmittel 1120
Versilberung
Anreibe- 1712
chemische 1712
galvanische 1712
Verteilungsgesetz 216
Verzerrung
gleit-falt- 2205
slip-fold- 2205
vielstufige Entspannung-Verdampfung 588
Vierelektronenprozesse
erlaubte 441
verbotene 441
Vierfachbindung
zw. Metallatomen 1891
Vierzentren-Dreielektronen-Bindung(en) 394
Vierzentren-Zweielektronen-Bindung(en) 394
Vinylogene 2183
Violeo (Präfix) (veralt.) 1550
Violette Säure 828
Virginium 1496
vis vitalis 763
Vitamin B_{12} 2003
Vitriolluft 553, 653
Vitriolöl 653
Vitrole 653
Vorstufe(n)
präreaktive 494
Vortmann'sche Sulfate 1998
Vorwärmzone 1938
VSEPR 150
VSEPR-Modell
Strukturvorhersagen 343
VSEPR-Regeln 346, 354
Ergänzungen 354
ideale Strukturen 343
reale Strukturen 345

W

W-Typ
Metallstrukturen 128
Wüstit 1936
Wüstit-Phase 1954
Wackenroder Schwefel 645, 671
Wackenroder'sche Flüssigkeit 671
Wacker-Hoechst-Prozess 2062
Wade'sche Regel 1233
Wade'sche Regeln 1071
Wade-Mingos'sche Regel 1235
Wärmeaustauscher 1508
Wärmespeicher 1445, 1508
Walden'sche Umkehr 438
Walsh-Diagramm(e) 390
Wannen-Form 453
Wannöfen 1130
Wasser 586
Anomalien 590
chemische Eigenschaften 592
chemische Spaltung durch Eisen 285
chemische Spaltung durch Kohlenstoff 285
deionisiertes 588
elektrochemische Spaltung 283
Elektrolyse 283
Geschichtliches 586
hartes 1469
Ionenprodukt 222
Kreislauf des 586
leichtes
Kenndaten (Tab.) 595
Molekülorbitale
Dichtevert. d. Elektronen 389
Nachweis kleiner Mengen 1704
nivellierender Effekt 269
physikalische Eigenschaften 589
Redox-Verhalten 594
Reinheitsprüfung 589
Reinigung von eisenhaltigem 1959
Säure-Base-Verhalten 592
schweres 299, 595
Kenndaten (Tab.) 595

sehr hoher Reinheit 588
stärkste Base in 269
stärkste Säure in 269
Strukturverhältnisse 590
superschweres 595
Kenndaten (Tab.) 595
teilenthärtetes 587
teilentsalztes 587
thermische Spaltung 283
thermisches Verhalten 592
vollkommen reines 589
Vorkommen 586
weiches 1469
z. Def. v. Maßeinh. 589
Wasserbleyerde 1867
Wassergläser 1126
feste 1126
flüssige 1126
Wasserhärte 1469
Wassermörtel 1477, 1478
Wasseroligomere
Strukturverhältnisse 590
Wasserstoff 253, 282
-speicher 1445
Überspannung 258
Aktivierung v. molek. 2073
Anregung i. d. Plücker-Röhre 112
atomarer 295, 296
Eigenschaften 297
Langmuir'sches Darstellungsverfahren 296
Rekombination 297
Wood'sches Darstellungsverfahren 296
Balmer-Spektrum 113
Best. v. aktivem 1454
Brennbarkeit 291
Darstellung 283
Deuterium 298
Dichte 288
Diffusionsvermögen 289
Füllgas 288
Geschichtliches 282, 298
Gewinnung von reinem 322
höchstreiner 287
i. d. Erdatmosphäre 581
Isotope 283
Koordinationszahlen 303
kritische Daten 288
Löslichkeit 289
Löslichkeit in Metallen 309
leichter 298
phys. Eigenschaften (Tab.) 300
Löslichkeit in Pd 2041
metallische Form 289
Nachweis 2046
negativiertester 311
Oxidationsstufen 302
phosphorgebundener 901
physikalische Eigenschaften 287
positiviertester 311
Redox-Verhalten 291
reiner 287
Säure-Base-Verhalten 290
Scheibenmodell 96
schwerer
phys. Eigenschaften (Tab.) 300
Status nascendi 298
superschwerer
phys. Eigenschaften (Tab.) 300
Testreaktion auf 293
thermisches Verhalten 289
Transport 287
Tritium 298
Verwendung, Brennstoffzellen 294
Wärmeleitvermögen 289
Wasserstoff-Kationen 290
Wasserstoff-Komplexe
klassische 2068
nichtklassische
Bindungsverh. 2072
Strukturen 2072
Wasserstoff-Redoxexponent 254
Wasserstoffatom(e)
Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen 369
Bindungsmodell 359
Kugelmodell 362
Wellenfunktion 1s-Orbital 361
Wasserstoffatomelektron(en)
Aufenthaltswahrsch. 361
durchschn. Elektronendichte 361
Konturliniendiagramm 367
mittlere Ladungsdichte 361
Oberschwingungen 367
Wellenfunktionen 366
1s-Wasserstoffatomorbitale
promovierte 381
verkleinerte 381
Wasserstoffbrücken 174, 175, 311
agostische 179
anionische 169, 179
Energieverhältnisse 176
gegabelte 175
Geschichtliches 173
inverse 179
kationische 174
Strukturen 175
Typen von 178
ungegabelte 175
Wasserstoffbrücken-Assoziate 173
Wasserstoffbrückenbindung(en) 174
Definition 175
Dissoziationsenergien (Tab.) 177
exp. Hinweise a. 175
in Biomolekülen 178
modifiziertes Modell 175
Wasserstoffdarstellung
im Laboratorium 286
1s-Wasserstoffelektron
Elektronendichteverteilung 362
2s-Wasserstoffelektron
Elektronendichteverteilung 362
Wasserstoffionen-Konzentration
aktuelle 232
potentielle 232
Wasserstoffkerne
bel. Energieinhalts 2255
Wasserstofflücke 1948
Wasserstofflücke 1903, 1992
Wasserstoffmolekül(e)
σ-Molekülorbital Gestalt 378
Bildung
Verlauf der Gesamtenergie 376
Bindungsorbital 372
Dissoziationsenergie 377
Energieniveau-Schemas 382
MO-Betrachtungsweise 380
n. VB-Theorie 371
Nullpunktsenergie 377
Wasserstoffmolekül-Ion 383
Wasserstoffperoxid 598
analyt. Nachweis 600
chemische Eigenschaften 598
Darstellung 596
Geschichtliches 596
in der Knallgasreaktion 428
Mech. v. O-Übertragungen 600
physikalische Eigenschaften 597
Physiologisches 596
Reagens auf 1801
Redox-Verhalten 599
Säure-Base-Verhalten 601
Salze 602
stufenweise Reduktion 601
Substitutionstypen 600
Verwendung 601
Wasserstoffspektrum
Serien 115
Wasserstoffverbindungen 302, 306, 308
berechnete Strukturen (Tab.) 402
Bildungsenthalpien 316
Bindungsverhältnisse 311
Bindungswinkel 398
Bindungswinkel (Tab.) 348
chemische Eigenschaften 317
Darstellung 311
Darstellung durch Hydridolyse 314
Darstellung durch Hydrogenolyse 312
Darstellung durch Protolyse 314
Dichte 316
elektrische Leitfähigkeit 316
Flüchtigkeit 315
geladene 304
Hauptgruppenelemente 304
kovalente 310
Löslichkeit 316
metallartige 308
Mobilität 317
Nebengruppenelemente 305
nichtstöchiometrische 305
physikalische Eigenschaften 315
Reaktionszwischenprod. 304
salzartige 306
Stöchiometrie 303
Strukturdaten 311
thermisches Verhalten 318

Verwendung, Metallhydrid-Nickel-Akkumulator 322
wasserstoffverbrückte 311
Weakly Coordinating Anions 278
Weakly-Ion 1887
Wechselwirkung
agostische CH- 2169
direkte magnetische 1666
elektromagnetische 92
elektroschwache 92
schwache 92
starke 92
Weißguss 1945
Weichferrite 1960
Weichporzellan 1135
Weinholdgefäß 556
Weinsäure
Salze 1702
Weinstein 1702
Weiss'scher Bereich 1666
Weiss-Konstante 1662
Weiße Zwerge 2277
Weißpigment(e) 1802
TiO_2 1816
Weißpigmente 1130
Wellen
elektromagnetisches Spektrum 186
Wellenfunktion
Anpassung 370
Atomorbital(e) als 367
exakte 370
Zweielektronen- 371
Wellenlänge 189
Wellenzahl 107
Wellmann-Lord-Verfahren 656
Werkstoffe
magnetisch harte 1667
Werkzeugstähle 1939, 1945
Werner'sche Theorie 1588
Wertigkeit 164
elektrochemische 239
Whiskers 1118
Widerstand
Einheit des elektrischen 1766
Wiederaufbereitung v. Kernbrennstoffen 2283
Wilke-Prozess 2037
Wilkinsons Katalysator 2012, 2019
Windfrisch-Verfahren 1940
Wirbelbett 655
Wirbelgut 655
Wirbelschicht 655
zirkulierende 655
Wirbelschicht-Verfahren 655
Wirksamkeit
relative biologische 2243
Wirkung
oligo-dynamische 1713
Wismut (veralt.) 940
Wittig-Reaktion 935, 939
Wolfram
-erze 1867
Carben-Komplexe 1894
Carbin-Komplexe 1894
chemische Eigenschaften 1869
Darstellung 1868
Geschichtliches 1867
Herst. v. Glühdrähten 1868
Hydridderivate 1871
Isotope 1868
klassische Komplexe 1891
Koordinationszahlen 1870
Metallcluster 1891
Modifikationen 1869
Name 1867
nichtklassischeKomplexe 1891
Nitridometallate 1890
Oxidationsstufen 1869
physikalische Eigenschaften 1869
Physiologisches 1867
Potentialdiagramme 1869
Verbindungen 1871
Verwendung 1869
Vorkommen 1867
Wolframate(VI) 1878
Komplexbildungsreaktionen 1880
Kondensationsreaktionen 1880
Redoxreaktionen 1881
Wolframbronzen 1881
Wolframcarbide 1889
Wolframchalkogenide 1876, 1887
Wolframdibromid 1874
Wolframdiiodid 1874
Wolframhalogenide
Cluster 1874
Halogenido-Komplexe 1872
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Strukturen 1874
Wolframhalogenidoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Wolframhexaalkoxide 1872
Wolframmischoxide 1878
Wolframorganyle 1893
a. Katalysatoren 1895
Wolframoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1874
Wolframpentelide 1889
Wolframselenide 1887
Wolframsulfide 1887
Wolframtelluride 1887
Wolframtrioxid
Hydrate 1876
Strukturen 1877
Wolframtriselenid 1887
Wolframverbindungen
niedrigwertige 1871
Wolle
keramische 1129
Wood'sches Metall 947
Woodward-Hoffmann-Regeln 440
Wrdlbrmpfd 161
Würtz-Reaktion 1196
Wüstit 2090
Wurtzit-Struktur 136

X

X-ray 138
Xantho (Präfix) (veralt.) 1550
Xenon
technische Gewinnung 460
Vorkommen 459
Xenon(II)-Verbindungen 473
Xenon(IV)-Verbindungen 473
Xenon-Gold-Bindungen 473
Xenon-Kohlenstoff-Bindungen 473
Xenon-Quecksilber-Bindungen 473
Xenon-Struktur 2227
La^{3+}-Ionen 2229
Xenondiorganyle 473
Xerographie 697
Xerox-Kopierer 697

Y

YCl_3-Struktur 1857
yellow cake 2315
Ytterbium
Geschichtliches 2288
Name 2288
Yttererde 1784
Yttrium
anorg. Verbindungen 1789
Darstellung 1786
Geschichtliches 1784
in Verbindungen 1787
Isotope 1785
Name 1784
organische Verbindungen 1791
Verwendung 1786
Vorkommen 1785
Yttriumsulfat 1791

Z

Z-Form 451
Zähligkeit 164, 1550
Zähnigkeit der Liganden 1551
Zahl(en)
doppelt-magische 95
Hauptquanten- 96
magische 95
Zahlen
magische 2251
Zechsteinkalk 1498
Zeise'sches Salz 2061
Zeitskala
biologischer Vorgänge 413
historischer Vorgänge 413
phys. u. chem. Vorgänge 411
Zellen
galvanische 258
Zemente 1477, 1478, 1480
Einstellung des Kalkgehaltes 1480
Zementkalk (veralt.) 1480
Zentrum
pseudoasymmetrisches 874
Zeolith A 588
Zeolithe
als Katalysatoren 1125
Darstellung 1125
künstlich gewonnene 1123
Secones Mobile 1123
Struktur 1123
Zerewitinow
Methode nach 1454

Zerfall
radioaktiver 2238, 2246, 2247, 2250
radioaktiver natürlicher 2233
α-Zerfall 2233, 2238, 2269
β-Zerfall 2233, 2234, 2239
β^--Zerfall 2268
β^+-Zerfall 2234
e^--Zerfall 2239
Zerfallsreihen
Actinium- 2234
Anfangsglieder 2234
Endglieder 2236
künstliche 2234, 2332
Neptunium- 2234
Tabellen 2236
Thorium- 2234
Uran- 2234
Zwischenglieder 2235
α-Zerfallsreihen 2351
Zersetzung
elektrolytische 255, 257
fraktionierende z. Lanthanoidtrennung 2293
Zick-Zack-Röhren 1011
Ziegler-Natta-Katalysator 1808
Ziegler-Natta-Niederdruckverfahren 1367
Ziegler-Prozess 1365
Zink
Batterien 1752
chemische Eigenschaften 1751
Darstellung 1749
Elektrolyt- 1750
Fein- 1750
Geschichtliches 1749
gravimetrische Bestimmung 1759
in Verbindungen 1753
Isotope 1748
Koordinationszahlen 1754
Legierungen 1752
Nachweis 1999
Name 1749
organische Verbindungen 1762
Oxidationsstufen 1753
physikalische Eigenschaften 1751
Physiologisches 1749
Potentialdiagramme 1754
Roh- 1749
sehr reines 1752
Verwendung 1752
Vorkommen 1748
Zink(II)-Verbindungen 1755
Zink-Kupfer-Element
galvanisches 242
Zink-Luft-Batterie 1753
Zink-Muffelofen 1750
Zink-Salze 1758
Zink-Schachtofen-Verfahren 1749
Zinkacetat 1759
Zinkblende-Struktur 136
Zinkcarbid 1761
Zinkchalkogenide 1757
phys. Kenndaten (Tab.) 1755
Zinkcobaltatspinell 1998
Zinkdialkyle
Geschichtliches 1762
Zinkdiorganyle 1763
Zinkdiphosphat 1759
Zinkerze 1748
Zinkgruppe 1747
Eigenschaftstrends 1769
Zinkgruppenelemente
-Metallorganyle
Eigenschaften 1475
Außenelektronen 1747
Häufigkeiten 1747
Zinkhalogenide 1755
phys. Kenndaten (Tab.) 1755
Strukturen 1756
Zinknitrat 1759
Zinkoxid 1757
Verwendung 1757
Zinkpentelide 1761
Zinkperchlorat 1759
Zinksulfid
Verwendung 1760
Zinksulfit 1759
Zinn
alpha- 1162
beta- 1162
Chalkogenverbindungen 1177
chemische Eigenschaften 1162
Clusterbildungstendenz 1167
Darstellung 1160
Geschichtliches 1158
graues 1162
Halogenverbindungen 1169
in Verbindungen 1166
Isotope 1159
Koordinationszahlen 1167
Legierungen 1163
moiriertes 1162
Name 1158
niedrigwertige Kationen 1164
organische Verbindungen 1190
Oxidationsstufen 1166
Pentelide 1177
physikalische Eigenschaften 1161
Physiologisches 1158
Strukturen 1161
Verwendung 1163
Vorkommen 1159
Wasserstoffverbindungen 1167
weißes 1162
Zinn(II)-Lösungen
Ionenarten i. H_2O 1181
Zinn-Allotrope 1164
Zinn-Komplexe 1166
Zinnchalkogenide 1177, 1180
Eigenschaften (allgem.) 1177
phys. Kenndaten (Tab.) 1178
Strukturen 1178
Zinndihalogenide
Darstellung 1172
Halogenokomplexe 1174
Redox-Verhalten 1173
Säure-Base-Verhalten 1173
Strukturen 1172
thermisches Verhalten 1172
Verwendung 1173
Zinndioxid
Verwendung 1182
Zinnhalogenide
phys. Kenndaten (Tab.) 1170
Strukturen 1169
Zinnmonoxid
Modifikationen 1180
Zinnorganyle
Geschichtliches 1190
Physiologisches 1190
Verwendung 1195
Zinntetrachlorid 1175
Zintl-Ionen
tetrelhaltige 1165
Zintl-Phasen 1404, 1656
Mischkristallbildung 1072
Strukturen 1070
ternäre 1070
Zirconium
chemische Eigenschaften 1810
Darstellung 1809
Geschichtliches 1809
hafniumhaltiges 1810
in Verbindungen 1811
Isotope 1809
Koordinationszahlen 1811
Name 1809
organische Verbindungen 1817
Oxidationsstufen 1811
physikalische Eigenschaften 1810
Physiologisches 1809
Potentialdiagramme 1811
reactor grade 1810
Verwendung 1810
Vorkommen 1809
Wasserstoffverbindungen 1812
Zirconium(IV)-boranat 1812
Zirconium-Salze
basische 1815
Zirconiumchalkogenide 1815
Strukturen 1815
Zirconiumdihydrid 1812
Zirconiumhalogenide
Komplexe 1814
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Strukturen 1813
Zirconiumnitride 1816
Zirconiumorganyle
a. Katalysatoren 1817
Zirconiumoxide
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Zirconiumpentelide 1816
Zirconiumsulfide
phys. Kenndaten (Tab.) 1813
Zirconiumtetraorganyle 1817
Zirconiumtetrelide 1816
Zirconiumtrielide 1816
Zirkone 1357
Zirkoniumdioxid
Verwendung 1816
Zone
verbotene 1672
Zonenschmelzen
tiegelfreies 1064
ZrI_2-Struktur 1813
ZrI_3-Struktur 1813
Zündholzfabrikation 857
Zündkirsche 1334
Zündung
eines Reaktors 2281
Zuschläge 1937

Zustand
angeregter 111
bahnartiger 101
superflüssiger 462
superfluider 462
Zustandsdiagramm
Eisen-Kohlenstoff 1943
Eisen-Stickstoff-System 2100
Zustandsdiagramm(e)
(Phasendiagramm) des Schwefels 610
Zweikern-Komplex 1641
Zweizentren-Schalenmodell d. Atomkerne 2253
Zwischenstufen
Abfangen 416
reaktive 407
Zyklon(e) 655, 656
Zyklotron
Wirkungsweise 2254

Tafeln

II Elemente
III Hauptgruppenelemente
IV Nebengruppenelemente
V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide

Langperiodensystem

Tafel I

	0	I											II	
1. Periode		1 **H** 1.00794											2 **He** **4.002602**	1. Periode
b)	0a	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	bzw.	0b	Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	b)
a)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	a)
2. Periode	2 **He** 4.002602	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012182	a) **Neues IUPAC-System** b) Chemical Abstract System c) Altes IUPAC-System Rot: Radioaktive Elemente (*kursiv*: rel. Atommasse bezieht sich auf bisher bekanntes längstlebiges Isotop)										5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.00674	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.998403	10 **Ne** 20.1797	2. Periode
3. Periode	10 **Ne** 20.1797	11 **Na** 22.989769	12 **Mg** 24.3050											13 **Al** 26.981539	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.973762	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.4527	18 **Ar** 39.948	3. Periode
4. Periode	18 **Ar** 39.948	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.955910	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.93805	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933194	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.38	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.630	33 **As** 74.921595	34 **Se** 78.971	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798	4. Periode
5. Periode	36 **Kr** 83.80	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.90584	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.90637	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** *97.9072 1*	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.41	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90447	54 **Xe** 131.293	5. Periode
6. Periode	54 **Xe** 131.29	55 **Cs** 132.90542	56 **Ba** 137.327	57 **La** 138.90547	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.94788	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.084	79 **Au** 196.966569	80 **Hg** 200.592	81 **Tl** 204.3833	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98040	84 **Po** *209.98286*	85 **At** *209.98714*	86 **Rn** *222.01757*	6. Periode
7. Periode	86 **Rn** *222.01757*	87 **Fr** *223.01973*	88 **Ra** *226.02541*	89 **Ac** *227.02775*	104 **Rf** *267*	105 **Db** *268*	106 **Sg** *271*	107 **Bh** *272*	108 **Hs** *278*	109 **Mt** *276*	110 **Ds** *282*	111 **Rg** *280*	112 **Cn** *286*	113 **Nh** *284*	114 **Fl** *290*	115 **Mc** *288*	116 **Lv** *293*	117 **Ts** –	118 **Og** *294?*	7. Periode
a)	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**11**	**12**	**13**	**14**	**15**	**16**	**17**	**18**	a)
c)	0A	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	bzw.	0B	IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	c)

Lanthanoide	58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.90766	60 **Nd** 144.242	61 **Pm** 146.91515	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.92535	66 **Dy** 162.50	67 **Ho** 164.93033	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.93422	70 **Yb** 173.054	71 **Lu** 174.9668
Actinoide	90 **Th** *232.0377*	91 **Pa** *231.03588*	92 **U** 238.02891	93 **Np** *237.04817*	94 **Pu** *244.06420*	95 **Am** *243.06137*	96 **Cm** *247.07035*	97 **Bk** *247.07030*	98 **Cf** *251.07958*	99 **Es** *252.08282*	100 **Fm** *257.09510*	101 **Md** *258.09857*	102 **No** *259.10094*	103 **Lr** *260.10536*

Tafel II Elemente

Element (radioak. rot)	Nummer Symbol	relative Atommasse[a]	Entdecker (Jahr) und/oder Erstgewinner (Jahr)	Verteilung der Elemente Gew.-%[b]	$\frac{mg}{kg}$ Kruste[c]	$\frac{mg}{l}$ Meer[c]	$\frac{mg}{kg}$ Mensch
Actinium	89 Ac	227.027 751	Debierne (1899)	6×10^{-14}	6×10^{-10}	–	–
Aluminium	13 Al	26.981 539(5)	Oersted (1825), Wöhler (1827)	7.7	81 600	0.005	0.5
Americium	95 Am	241.056 824 6	Seaborg, James, Morgan	–	–	–	–
		243.061 374 1	Ghiorso (1944)				
Antimon	51 Sb	121.760(1)	Valentin (1492)	2×10^{-5}	0.02	0.001	–
Argon	18 Ar	39.948(1)	Raleigh, Ramsey (1894)	3.6×10^{-4}	–	0.45	–
Arsen	33 As	74.921 60(1)	Albertus Magnus (ca. 1250)	1.7×10^{-4}	1.8	0.0023	0.05
Astat	85 At	209.987 143	Corson, McKenzie, Segré (1940)	3×10^{-24}	3×10^{-20}	2×10^{-14}	–
Barium	56 Ba	137.327(7)	Scheele (1774), Davy (1809)	0.04	425	0.05	0.3
Berkelium	97 Bk	249.074 984 4	Thomson, Ghiorso, Seaborg (1949)	–	–	–	–
Beryllium	4 Be	9.012 182(3)	Wöhler (1828)	2.7×10^{-4}	2.8	6×10^{-7}	–
Bismut[d]	83 Bi	208.980 40(1)	unbekannt (Antike)	2×10^{-5}	0.2	2×10^{-5}	–
Blei[e]	82 Pb	207.2(1)	unbekannt (vor 1480)	1.2×10^{-5}	13	3×10^{-5}	0.5
Bor	5 B	10.811(5)	Gay-Lussac, Thenard, Davy (1808)	0.001	10	4.5	0.2
Brom	35 Br	79.904(1)	Balard (1826)	6×10^{-4}	2.5	68	2
Cadmium	48 Cd	112.411(8)	Stromeyer (1817)	2×10^{-5}	0.2	5×10^{-5}	0.4
Cäsium	55 Cs	132.905 19(2)	Bunsen, Kirchhoff (1860)	3×10^{-4}	3	5×10^{-4}	–
Calcium	20 Ca	40.078(4)	Berzelius, Pontin (1808)	3.4	36 400	410	15 000
Californium	98 Cf	249.074 848 6	Thompson, Street, Ghiorso	–	–	–	–
		252.081 622	Seaborg (1950)				
Cer	58 Ce	140.116(1)	Berzelius, Hisinger, Klaproth	0.006	6.0	1.2×10^{-6}	–
Chlor	17 Cl	35.4527(9)	Scheele (1774) (1803)	0.11	130	18 100	1400
Chrom	24 Cr	51.9961(6)	Vauquelin (1791, 1798)	0.01	100	6×10^{-4}	0.03
Cobalt	27 Co	58.931 95(5)	Brandt (1735)	2.4×10^{-3}	25	8×10^{-5}	0.03
Curium	96 Cm	244.062 747 7	Seaborg, James, Morgan	–	–	–	–
		248.072 345	Ghiorso (1944)				
Darmstadtium	110 Ds	208.16/281.17	Armbruster, Münzenberg(1994)	–	–	–	–
Dubnium	105 Db	268.13/270.13	Flerov et al. (1967), Ghiorso et al. (1967)	–	–	–	–
Dysprosium	66 Dy	162.50(3)	de Boisbaudran (1886)	3×10^{-4}	3.0	9.1×10^{-7}	–
Einsteinium	99 Es	253.084 822 6	amerikanisches	–	–	–	–
		254.088 021	Forscherteam (1952)				
Eisen[e]	26 Fe	55.845(2)	unbekannt (Antike)	4.7	50 200	0.003	60
Erbium	68 Er	167.259(3)	Mosander (1843)	2.7×10^{-4}	2.8	9×10^{-7}	–
Europium	63 Eu	151.964(1)	Demarcay (1901)	1.1×10^{-4}	1.2	1.3×10^{-7}	–
Fermium	100 Fm	255.089 958	amerikanisches	–	–	–	–
		257.095 103	Forscherteam (1952)				
Flerovium	114 Fl	288.19	Vereinigten Institut für Kernforschung bei Dubna (Russland),	–	–	–	–
		289.19	Lawrence Livermore National Laboratory (1999)				
Fluor	9 F	18.998 403 2(9)	Moissan (1886)	0.06	625	1.4	10
Francium	87 Fr	223.019 734	Perey (1939)	1.3×10^{-21}	1.3×10^{-17}	6×10^{-16}	–
Gadolinium	64 Gd	157.25(3)	de Marignac (1880)	5.2×10^{-4}	5.4	7×10^{-7}	–
Gallium	31 Ga	69.723(1)	de Boisbaudran (1875)	1.6×10^{-3}	15	3×10^{-5}	–
Germanium	32 Ge	72.61(2)	Winkler (1886)	1.4×10^{-4}	1.5	6×10^{-5}	–
Gold[e]	79 Au	196.966 54(3)	unbekannt (Antike)	4×10^{-7}	0.004	5×10^{-5}	–
Hafnium	72 Hf	178.49(2)	Coster, Hevesy (1922.1923)	3×10^{-4}	3	–	–
Helium	2 He	4.002 602(2)	Janssen, Lockyer (1868), Ramsay, Cleve (1895)	4.2×10^{-7}	–	7.2×10^{-6}	–
Holmium	67 Ho	164.930 32(3)	Cleve, Soret (1879)	1.1×10^{-4}	1.2	2×10^{-7}	–
Indium	49 In	114.818(3)	Reich, Richter (1863)	1×10^{-5}	0.1	1×10^{-7}	–
Iod[d]	53 I	126.904 47(3)	Courtois (1811)	5×10^{-5}	0.5	0.06	1
Iridium	77 Ir	192.22(3)	Tennant (1804)	1×10^{-7}	0.001	–	–
Kalium	19 K	39.0983(1)	Davy (1807)	2.4	26 000	380	2200
Kohlenstoff[e]	6 C	12.011(1)	unbekannt (prähist. Zeit)	0.02	200	28	181 000
Krypton	36 Kr	83.80(1)	Ramsay, Travers (1898)	1.9×10^{-8}	–	2.1×10^{-4}	–
Kupfer[e]	29 Cu	63.546(3)	unbekannt (Antike)	0.005	55	0.003	3
Lanthan	57 La	138.9055(2)	Mosander (1839)	0.003	30	3.4×10^{-6}	–

[a] In Klammern Standardabweich. der letzt. Ziffer. Radionuklide: jeweils wichtigste vermerkt (U: nat. Isotopengemisch; für längstlebige Nuklide vgl. Tafeln III–V).

[b] Erdhülle.

[c] mg/kg = g/t = mg/l Wasser.

[d] Früher: Wismut, Kobalt, Jod, Niob, Vanadin.

[e] In Verbindungen (empfohlener Name: fett): Plumbum (Pb), Ferrum (Fe), Aurum (Au), Cuprum (Cu), Carbon (C), Niccolum (Ni), Mercurium (Hg), Oxygen (O), Sulfur (S), Argentum (Ag), Nitrogen (N), Hydrogen (H), Stannum (Sn).

Tafel II Elemente

Element (radioak. rot)	Nummer Symbol	relative Atommasse[a]	Entdecker (Jahr) und/oder Erstgewinner (Jahr)	Verteilung der Elemente Gew.-%[b]	$\frac{mg}{kg}$ Kruste[c]	$\frac{mg}{l}$ Meer[c]	$\frac{mg}{kg}$ Mensch
Lawrencium	103 Lr	256.098 57	Ghiorso, Sikkeland, Larsh,	–	–	–	–
		260.105 36	Latimer (1961)				
Lithium	3 Li	6.941(2)	Arfevedson (1817), Davy (1818)	0.002	20	0.18	0.03
Lutetium	71 Lu	174.967(1)	v. Weisbach, Urbain (1905)	5×10^{-5}	0.5	1×10^{-7}	–
Magnesium	12 Mg	24.3050(6)	Davy (1809)	2.0	21 000	1300	470
Mangan	25 Mn	54.938 05(1)	Scheele (1774), Gahn (1774)	0.091	950	0.002	0.3
Mendelevium	101 Md	256.093 85	Ghiorso, Harvey, Choppin,	–	–	–	–
		258.098 57	Thompson, Seaborg (1955)				
Molybdän	42 Mo	95.94(1)	Scheele (1778), Hjelm (1782)	1.4×10^{-4}	1.5	0.01	0.07
Natrium	11 Na	22.989 768(6)	Davy (1803)	2.7	28 400	11 000	1500
Neodym	60 Nd	144.24(3)	v. Welsbach (1885)	2.7×10^{-3}	28	2.8×10^{-6}	–
Neon	10 Ne	20.1797(6)	Ramsey, Travers (1898)	5×10^{-7}	–	1.2×10^{-4}	–
Neptunium	93 Np	237.048 168 8	McMillan, Abelson (1940)	4×10^{-17}	4×10^{-13}	–	–
Nickel[e]	28 Ni	58.6934(2)	Cronstedt (1751)	7.2×10^{-3}	75	0.002	0.014
Niobium	41 Nb	92.906 38(2)	Hatchett (1801)	0.002	20	1×10^{-6}	0.8
Nobelium	102 No	255.093 26	Ghiorso, Sikkeland, Walton,	–	–	–	–
		259.100 941	Seaborg (1958)				
Osmium	76 Os	190.23(3)	Tennant (1804)	5×10^{-7}	0.005	–	–
Palladium	46 Pd	106.42(1)	Wollaston (1803)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Phosphor	15 P	30.973 762(4)	Brand (1669)	0.1	1000	0.07	10 000
Platin	78 Pt	195.08(3)	unbekannt (Antike)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Plutonium	94 Pu	239.052 157 8	Seaborg, Kennedy, McMillan,	2×10^{-19}	2×10^{-15}	–	–
		244.064 200	Wahl (1941)				
Polonium	84 Po	209.982 864	M. Curie (1898)	2×10^{-14}	2×10^{-10}	–	–
Praseodym	59 Pr	140.907 65(3)	v. Welsbach (1885) (1945)	8.0×10^{-4}	8,2	–	–
Promethium	61 Pm	146.915 148	Marinsky, Glendenin, Corvell	1×10^{-19}	1×10^{-15}	–	–
Protactinium	91 Pa	231.035 880 9	Fajans (1913), Göhring (1913)	9×10^{-11}	9×10^{-7}	2×10^{-19}	–
Quecksilber[e]	80 Hg	200.59(2)	unbekannt (Antike)	8×10^{-6}	0.08	5×10^{-5}	–
Radium	88 Ra	226.025 406	Curie (1898), Debierne (1910)	1×10^{-10}	1×10^{-6}	1×10^{-10}	–
Radon	86 Rn	222.017 574	Dorn, Rutherford, Soddy (1900)	6×10^{-16}	6×10^{-12}	–	–
Rhenium	75 Re	186.207(1)	Noddack, Tacke, Berg (1925, 1926)	1×10^{-7}	0.001	1×10^{-6}	–
Rhodium	45 Rh	102.905 50(3)	Wollaston (1803)	5×10^{-7}	0.05	–	–
Rubidium	37 Rb	85.4678(3)	Bunsen, Kirchhoff (1861, 1862)	0.009	90	0.12	16
Ruthenium	44 Ru	101.07(2)	Claus (1844)	1×10^{-6}	0.01	7×10^{-7}	–
Samarium	62 Sm	150.36(3)	de Boisbaudran (1879)	6×10^{-4}	6.0	4.5×10^{-7}	–
Sauerstoff[e]	8 O	15.9994(3)	Scheele (1772), Priestley (1774)	48.9	467 600	860 500	654 000
Scandium	21 Sc	44.955 910(9)	Nilson (1879)	2.1×10^{-3}	22	1.5×10^{-6}	–
Schwefel[e]	16 S	32.066(6)	unbekannt (Antike)	0.030	260	928	2500
Selen	34 Se	78.96(3)	Berzelius (1818)	5×10^{-6}	0.05	4.5×10^{-4}	0.2
Silber[e]	47 Ag	107.8682(2)	unbekannt (prähist. Zeit)	7×10^{-6}	0.07	1×10^{-4}	–
Silicium	14 Si	28.0855(3)	Berzelius (1824)	26.3	278 600	1	20
Stickstoff	7 N	14.006 74(7)	Scheele (1772)	0.017	20	0.5	30 000
Strontium	38 Sr	87.62(1)	Grawford (1790), Davy (1809)	0.036	375	8.5	4
Tantal	73 Ta	180.9479(1)	Ekeberg (1802), Berzelius (1825)	2×10^{-4}	2	2×10^{-5}	–
Technetium	43 Tc	98.906 252	Perrier, Segré (1937)	–	–	–	–
Tellur	52 Te	127.60(3)	v. Reichenstein (1782)	1×10^{-6}	0.01	–	–
Terbium	65 Tb	158.925 34(3)	Mosander (1843)	9×10^{-5}	0.9	1.4×10^{-7}	–
Thallium	81 Tl	204.3833(2)	Crookes (1861), Lamy (1862)	5×10^{-5}	0.5	1×10^{-6}	–
Thorium	90 Th	232.038 053 8	Berzelius (1828)	0.0011	11	4×10^{-8}	–
Thulium	69 Tm	168.934 21(3)	Cleve, Soret (1879)	5×10^{-5}	0.5	2×10^{-7}	–
Titan	22 Ti	47.88(3)	Gregor (1791), Berzelius (1825)	0.42	4400	0.001	–
Uran	92 U	238.0289(1)	Klaproth (1789), Peligot (1841)	1.7×10^{-4}	1.8	0.0033	–
Vanadium[d]	23 V	50.9415(1)	Sefström (1830), Roscoe (1867)	0.013	135	1.5×10^{-3}	0.3
Wasserstoff[e]	1 H	1.007 94(7)	Cavendish (1766)	0.74	1400	107 300	101 000
Wolfram	74 W	183.84(1)	Scheele (1871), d' Elhuyar (1783)	1.5×10^{-4}	1.5	1.2×10^{-4}	–
Xenon	54 Xe	131.29(2)	Ramsay, Travers (1898)	2.5×10^{-4}	–	5×10^{-6}	–
Ytterbium	70 Yb	173.04(3)	de Marignac (1878)	3.3×10^{-4}	3.4	8×10^{-7}	–
Yttrium	39 Y	88.905 85(2)	Gadolin (1794), Wöhler (1828)	3.2×10^{-3}	33	1.3×10^{-5}	–
Zink	30 Zn	65.39(2)	13. Jahrh., Marggraf (1746)	0.007	70	0.005	40
Zinn[e]	50 Sn	118.710(7)	unbekannt (Antike)	2×10^{-4}	2	1×10^{-5}	2
Zirconium	40 Zr	91.224(2)	Klaproth (1789), Berzelius (1824)	0.016	165	2.6×10^{-6}	4

Rutherfordium	104Rf	Meitnerium	109 Mt	Flerovium	114 Fl
Dubnium	105 Db	Darmstadtium	110 Ds	Mosconium	115 Mc
Seaborgium	106 Sg	Roentgenium	111 Rg	Livermorium	116 Lv
Bohrium	107 Bh	Copernicium	112 Cn	Tennessine	117 Ts
Hassium	108 Hs	Nihonium	113 Nh	Oganesson	118 Og

Bezüglich Einzelheiten vgl. Transactionoide, S. 2349

Tafel III Hauptgruppenelemente

				H (s. unten)				He(s. unten)
Elementeigenschaften[a]	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Rel. Atommasse A_r[b]	6.941	9.012 182	10.811	12.011	14.006 74	15.9944	18.998 403	20.1797
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	2	1	2	2 + *l*	2	3	1	3
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	5.320	9.321	8.297	11.257	14.53	13.36	17.42	21.563
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	75.63	18.21	25.15	24.38	29.60	35.11	34.97	40.96
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	122.4	153.9	37.93	47.88	47.44	54.93	62.70	63.45
Elektronenaffinität EA [eV]	−0.618	+0.5	−0.277	−1.263	+0.07	−1.461	−3.399	1.2
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	1.57	1.113	0.82/α-B	0.77	0.70	0.66	0.64	–
Dichte d [g cm^{-3}]	0.534	1.8477	2.46/α-B	3.514/Dia	0.880/Sdp.	1.140/Sdp.	1.513/Sdp.	1.207/Sdp.
Schmelzpunkt Smp. [°C]	180.54	1278	–	–	−209.99	−218.75	−219.62	−248.606
Siedepunkt Sdp. [°C]	1347	≈ 2500	2250/Sblp.	3370/Sblp.	−195.82	−182.97	−188.14	−246.08
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	4.93	9.80	22.2	105.0	0.720	0.444	0.51	0.324
Verdampfg.- " H_V [kJ]	147.7	308.8	504.5	710.0	5.577	6.82	6.54	1.736
Spez. Leitfähigkeit Λ_s [S cm^{-1}]	1.17×10^5	2.50×10^5	5.56×10^{-7}	7.27×10^2 Gra	–	–	–	–
Elektronegativität EN[e]	0.97/1.0	1.47/1.5	2.01/2.0	2.50/2.5	3.07/3.0	3.50/3.7	4.10/4.3	4.8/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	159.37	324.6	562.7	716.682	472.704	249.170	78.99	0
E_2-Dissoziat.- " DE [kJ]	106.48	10	297	607	945.33	498.34	157.9	3.93
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	-521^{I}	-2455^{II}	–	–	–	–	-458^{-I}	–
Normalpotential $E°$ [V][f,g]	-3.040^{I}	-1.97^{II}	-0.890^{III}	$+0.206^{IV}$	$+1.45^{III}$	$+1.229^{-II}$	$+3.053^{-I}$	–
Element essentiell?[h]	–	–	+ (Pflanz.)	⊕	⊕	⊕	⊕	–
Element/Ion toxisch?[i]	+ (t,s)	+ + + (c)	–	–	–	+ + + (O_3)	+ + (F^-)	–
Elementeigenschaften[b]	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
Rel. Atommasse A_r[b]	22.989 768	24.3050	26.981 539	28.0855	30.973 762	32.066	35.4527	39.948
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1	3	1	3	1	4	2	3
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	5.138	7.642	5.984	8.151	10.485	10.360	12.966	15.759
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	47.28	15.03	18.83	16.34	19.72	23.33	23.80	27.62
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	71.63	80.14	28.44	33.49	30.18	34.83	39.65	40.71
Elektronenaffinität EA [eV]	−0.546	+0.4	−0.456	−1.385	−0.747	−2.077	−3.617	+1.0
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	1.91	1.599	1.432	1.17	1.10	1.04	0.99	–
Dichte d [g cm^{-3}]	0.971	1.738	2.699	2.328	1.8232/P_4	2.06	1.565/Sdp.	1.381/Sdp.
Schmelzpunkt Smp. [°C]	97.82	648.8	660.37	1410	44.25/P_4	119.6	−101.00	−189.37
Siedepunkt Sdp. [°C]	881.3	1105	2330	2477	280.5/P_4	444.6	−34.06	−185.88
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.64	9.04	10.67	39.6	2.51/P_4	2.49	6.41	1.21
Verdampfg.- " H_V [kJ]	99.2	127.6	290.8	383.3	51.9/P_4	10.76	20.40	6.53
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S cm^{-1}]	2.38×10^5	2.25×10^5	3.767×10^5	um 10^{-6}	1×10^{-11}/P_4	5×10^{-16}	–	–
Elektronegativität EN[e]	1.01/0.9	1.23/1.2	1.47/1.5	1.74/1.8	2.06/2.1	2.44/2.5	2.83/3.0	3.2/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	107.32	147.70	326.4	455.6	314.64/P_4	278.805	121.679	0
E_2-Dissoziat.- " DE [kJ]	77	8.552	186.2	326.8	489.5	425.01	242.58	4.73
Hydratisierg.- $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	-406^{I}	-1922^{II}	-4616^{III}	–	–	–	-384^{-I}	–
Normalpotential $E°$ [V][f,g]	-2.713^{I}	-2.356^{II}	-1.676^{III}	-0.909^{IV}	-0.502^{III}	$+0.144^{-II}$	$+1.358^{-I}$	–
Element essentiell?[h]	⊕	⊕	–	⊕	⊕	⊕	⊕	–
Element/Ion toxisch?	–	–	–	–	+ + + (P_4)	–	– (Cl^-)	–
Elementeigenschaften[a]	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rel. Atommasse A_r[b]	39.0983	40.078	69.723	72.61	74.921 59	78.96	79.904	83.80
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	2 + *l*	6	2	5	1	5 + *l*	2	6
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	4.340	6.111	5.998	7.898	9.814	9.751	11.814	13.998
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	31.62	11.87	20.51	15.93	18.63	21.18	21.80	24.35
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	45.71	50.89	30.71	34.22	28.34	30.82	36.27	36.95
Elektronenaffinität EA [eV]	−0.502	+0.3	−0.30	−1.244	−0.80	−2.021	−3.365	+1.0
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	2.35	1.974	1.53	1.22	1.21	1.17	1.14	–
Dichte d [g cm^{-3}]	0.862	1.54	5.907	5.323	5.72	4.82	3.14	2.413/Sdp.
Schmelzpunkt Smp. [°C]	63.60	839	29.780	937.4		220.5	−7.25	−157.20
Siedepunkt Sdp. [°C]	753.8	1482	2403	2830	616/Sblp.	684.8	58.78	−153.35
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.40	9.33	5.59	34.7	27.7	6.20	10.8	1.64
Verdampfg.- " H_V [kJ]	79.1	150.6	270.3	327.6	31.9	90	30.4	9.05
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S cm^{-1}]	1.63×10^5	2.56×10^5	5.77×10^4	2.17×10^{-2}	3.00×10^4	1.00	–	–
Elektronegativität EN[e]	0.91/0.8	1.04/1.0	1.82/1.6	2.02/1.8	2.20/2.0	2.48/2.4	2.74/2.8	2.9/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	89.24	178.2	277.0	376.6	302.5	227.07	111.884	0
E_2-Dissoziat.- " DE [kJ]	57.3	14.98	138	273.6	382.0	332.6	193.87	5.4
Hydratisierg.- " $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	-322^{I}	-1577^{II}	-4641^{III}	–	–	–	-351^{-I}	–
Normalpotential $E°$ [V][f,g]	-2.925^{I}	-2.84^{II}	-0.529^{III}	-0.036^{IV}	$+0.240^{III}$	$+0.40^{-II}$	$+1.065^{-I}$	–
Element essentiell?[h]	⊕	⊕	–	–	⊕	⊕	+	–
Element/Ion toxisch?	–	–	–(s)	–(s)	+ + + (c,s)	+ + + (c,t,s)	– (Br^-)	–

Tafel III Hauptgruppenelemente

Elementeigenschaften[a]	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rel. Atommasse A_r[b]	85.4678	87.62	114.818	118.710	121.757	127.60	126.904 47	131.29
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1 + *1*	4	1 + *1*	10	2	6 + *2*	1	9
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	4.177	5.695	5.786	7.344	8.640	9.008	10.450	12.130
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	27.28	11.03	18.87	14.63	18.59	18.60	19.13	21.20
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	40.42	43.63	28.02	30.50	25.32	27.96	33.16	32.10
Elektronenaffinität EA [eV]	−0.486	+0.3	−0.30	−1.254	−1.047	−1.971	−3.059	+0.8
Atomradius r_{Atom} [A][d]	2.50	2.151	1.67	1.58	1.41	1.37	1.33	–
Dichte d [g cm^{-3}]	1.532	2.63	7.31	7.285/β-Sn	6.69	6.25	4.942	2.939/Sdp
Schmelzpunkt Smp. [°C]	38.89	768	156.61	231.91	630.7	449.5	113.6	−111.80
Siedepunkt Sdp. [°C]	688	1380	2070	2687	1635	1390	185.2	−107.1
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.20	9.16	3.27	7.20	20.9	13.5	15.27	3.10
Verdampfg.-″ H_V [kJ]	75.7	154.4	231.8	296.2	165.8	104.6	41.67	12.65
Spez. Leitfähigkeit Λ_s [S cm^{-1}]	8.0×10^4	4.35×10^4	1.19×10^5	9.09×10^4	2.29	7.69×10^{-10}	–	
Elektronegativität EN[e]	0.89/0.8	0.99/1.0	1.49/1.7	1.72/1.8	1.82/1.9	2.01/2.1	2.21/2.5	2.4/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	80.88	164.4	243.30	302.1	262.3	196.73	106.838	0
E_2-Dissoziat.-″ DE [kJ]	48.90	15.5	92	187.1	299.2	258.8	151.1	5.23
Hydratisierg.-″ $\Delta H_{Hydr.}$[kJ][f]	-301^{I}	-1415^{II}	-4065^{III}	–	–	–	-307^{-I}	–
Normalpotential $E°$ [V]	-2.924^{I}	-2.89^{II}	-0.338^{III}	-0.137^{II}	$+0.150^{III}$	-0.69^{-II}	$+0.536^{-I}$	$+2.32^{II}$
Element essentiell?[h]	–	–	–	⊕	–	–	⊕	–
Element/Ion toxisch?[i]	+ (s)	–	+ + (s,t)	–	+ (s,t)	+ + + (t)	+ + /– (I_2/I^-)	–

Elementeigenschaften[a]	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Rel. Atommasse A_r[b]	132.905 43	137.327	204.3833	207.2	208.980 37	*209.9829*	*209.9871*	*222.0176*
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	1	7	2	4	1	*7*	*4*	*3*
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	3.894	5.211	6.107	7.415	7.289	*8.42*	*9.64*	*10.75*
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	25.08	10.00	20.43	15.03	16.69	*18.66*	*16.58*	–
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	35.24	37.31	29.83	31.94	25.56	*27.98*	*30.06*	–
Elektronenaffinität EA [eV]	−0.471	+0.48	−0.31	−1.14	−1.14	*−1.87*	*−2.80*	*+0.4*
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	2.72	2.24	1.700	1.750	1.82	*?*	*1.41*	–
Dichte d [g cm^{-3}]	1.873	3.65	11.85	11.34	9.80	*9.20*	*?*	*4.400*/Sdp.
Schmelzpunkt Smp. [°C]	28.45	710	303.5	327.43	271.3	*254*	*−300*	−71.1
Siedepunkt Sdp. [°C]	678	1537	1453	1751	1580	*962*	*335*	*−61.8*
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	2.09	7.66	4.31	5.121	10.48	*10*	*23.8*	2.7
Verdampfg.-″ H_S [kJ]	66.5	150.9	166.1	177.8	179.1	*100.8*	–	–
Spez. Leitfähigk. Λ_s [S cm^{-1}]	5.00×10^4	2.00×10^4	5.56×10^4	4.84×10^4	9.36×10^3	*7.14×10^3*	–	–
Elektronegativität EN[e]	0.86/0.7	0.97/0.9	1.44/1.8	1.55/1.9	1.67/1.9	*1.76/2.0*	*1.96/2.2*	*2.1*/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	76.065	180	182.21	195.0	207.1	*146*	–	*0*
E_2-Dissoziat.-″ DE [kJ]	41.75	–	63	81	200.4	*185.8*	*≈ 116*	–
Hydratisierg.-″ $\Delta H_{Hydr.}$[kJ][f]	-277^{I}	-1361^{II}	-4140^{III}	–	–	–	-276^{-I}	–
Normalpotential $E°$ [V][f,g]	-2.923^{I}	-2.92^{II}	-0.336^{I}	-0.125^{II}	0.317^{III}	$< -1.0^{-II}$	$+0.25^{-I}$	–
Element essentiell?[h]	–	–	–	–	–	–	–	–
Element/Ion toxisch?	–	+ (s)	+ + + (t)	+ + + (c,t)	–	+ + +	+ + +	+ + +

Elementeigenschaften[a]	*Fr*	*Ra*	H	He
Rel. Atommasse A_r[b]	*223.0197*	*226.0254*	1.007 94	4.002 602
Nat. Isotope Z_{Isotop}[c]	*1*	*4*	2 + *1*	2
1. Ionisierungsenergie IE [eV]	*4.15*	*5.278*	13.60	24.586
2. Ionisierungsenergie IE [eV]	*21.76*	*10.15*	–	54.41
3. Ionisierungsenergie IE [eV]	*32.13*	*34.20*	–	–
Elektronenaffinität EA [eV]	*−0.46*	–	−0.756	≈ +0.5
Atomradius r_{Atom} [Å][d]	–	*2.30*	0.37	–
Dichte d [g cm^{-3}]	–	*5.50*	0.0708/Sdp.	0.1248/Sdp.
Schmelzpunkt Smp. [°C]	*≈ 27*	*≈ 700*	−259.19	–
Siedepunkt Sdp. [°C]	*≈ 660*	*≈ 1140*	−252.76	−268.935
Schmelz-Enthalpie H_S [kJ]	–	*7.15*	0.12	0.021
Verdampfg.-″ H_V [kJ]	–	*136.7*	0.46	0.082
Spez.Leitfähigk. Λ_s [S cm^{-1}	–	*1.00 × 10^4*	–	–
Elektronegativität EN[e]	*0.86/0.7*	*0.97/0.9*	2.20/2.1	5.5/–
Atomisierg.-Enthalpie AE [kJ]	*72.8*	*159*	217.965	0
E_2-Dissoziat.-″ DE [kJ]	–	–	436.002	–
Hydratisierg.-″ $\Delta H_{Hydr.}$ [kJ][f]	–	*−1231*^{II}	-1168^{I}	–
Normalpotential $E°$ [V][f,g]	*−2.9*^{I}	*−2.916*^{II}	$\pm 0.00^{I}$	–
Element essentiell?[h]	–	–	⊖	–
Element/Ion toxisch?[i]	+ + +	+ + +	–	–

Elementeigenschaften

[a] 298 K, 1 atm, stabile Modifikation (fehlt Smp.-Angabe, dann Schmelzen nur unter Druck möglich). Kursiv: ausschließlich radioaktive Elemente.

[b] Für Nuklidmassen, -häufigkeiten, -spins, -kernmomente vgl. Anhang III, für Elektronenkonfiguration Kap. IX auf Seite 327, XIX auf Seite 1537, XXXIII auf Seite 2227. Radioaktive Elemente: A_r des längstlebigen Isotops; Po/Pm: A_r des wichtigsten Isotops; U: A_r des natürlichen Isotopengemischs.

[c] Häufigkeit > 10^{-3} % (Ausnahme: $^3_1$H, $^{14}_6$C).

[d] Metallatomradien (KZ = 12) bzw. Kovalenzradien; für Ionenradien vgl. Anhang III.

[e] Allred-Rochow/Pauling.

[f] Hochgestellte Zahlen (I,II,III,IV) beziehen sich auf die Oxidationsstufe des Elements.

[g] M ⟶ M^{n+} + e^- (pH = 0); vgl. Anhang IV.

[h] ?/+/⊕ = Biologische Funktion vermutet/für mindestens eine Spezies/ auch für Menschen.

[i] Metalle in ihren in Wasser beständigen Oxidationsstufen; c = carcinogen (krebserzeugend); t = teratogen (mißbildungserzeugend); s = stimulierend.

Tafel IV Nebengruppenelemente

Vgl. Taf. III	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
A_r	44.955 91	47.88	50.9415	51.9961	54.838 05	55.847	58.933 20	58.6934	63.546	65.39
$Z_{Isotop/nat.}$	1	2	2	4	1	4	1	5	2	5
IE [eV] 1.	6.54	6.82	6.74	6.764	7.435	7.869	7.876	7.635	7.725	9.393
2.	12.80	13.58	14.65	16.50	15.64	16.18	17.06	18.17	20.29	17.96
3.	24.76	27.48	29.31	30.96	33.67	30.65	33.50	35.16	36.84	39.72
EA [eV]	≈ 0	−0.21	−0.52	−0.66	≈ 0	−0.25	−0.73	−1.15	−1.226	≈ 0
r_{Atom} [Å]	1.606	1.448	1.35	1.29	1.37	1.26	1.253	1.246	1.278	1.335
d [g cm^{-3}]	2.985	4.506	6.092	7.14	7.44	7.873	8.89	8.908	8.92	7.140
Smp. [°C]	1539	1667	1915	1903	1244	1535	1495	1453	1083.4	419.6
Sdp. [°C]	2832	3285	3350	2640	2030	3070	3100	2730	2595	908.5
H_S [kJ mol^{-1}]	15.9	20.9	17.6	15.3	14.4	14.9	15.2	17.6	13.0	6.67
H_V "	376.1	425.5	459.70	341.8	220.5	340.2	382.4	374.8	306.7	114.2
Λ_s [S cm^{-1}]	1.64×10^4	2.38×10^4	4×10^4	7.75×10^4	5.41×10^3	1.03×10^5	1.60×10^5	1.46×10^5	5.959×10^5	1.690×10^5
EN	1.20/1.3	1.32/1.5	1.45/1.6	1.56/1.6	1.60/1.5	1.64/1.8	1.70/1.8	1.75/1.8	1.75/1.9	1.66/1.6
AE [kJ mol^{-1}]	377.8	469.9	514.21	396.6	280.7	416.3	424.7	429.7	338.32	130.729
E_2-DE "	159	119	240	172	≈ 80	87	92	202	194	5
$\Delta H_{Hydr.}$ "	–	-1.867^{II}	-1897^{II}	-1850^{II}	-1845^{II}	-1920^{II}	-2054^{II}	-2106^{II}	-2100^{II}	-2044^{II}
	-3960^{III}	-4300^{III}	-4400^{III}	-4402^{III}	–	-4376^{III}	-4700^{III}	–	-582^{I}	–
$E°$ [V]	–	-1.63^{II}	-1.186^{II}	-0.913^{II}	-1.180^{II}	-0.440^{II}	-0.277^{II}	-0.257^{II}	$+0.340^{II}$	-0.763^{II}
	-2.03^{III}	-1.21^{III}	-1.876^{III}	-0.744^{III}	-0.28^{III}	-0.036^{III}	$+0.414^{III}$	–	$+0.521^{I}$	–
Essentiell?	–	–	fscrp	fscrp	fscrp	fscrp	fscrp	fscrp	fscrp	fscrp
Toxisch?	– (c)	– (s)	+ + (s)	+ (s,c)	+ + (c)	–	– (c)	+ (c,s)	+	+ (c)

Vgl. Taf. III	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
A_r	88.905 85	91.224	92.906 38	95.94	97.9072	101.07	102.905 50	106.42	107.8682	112.411
$Z_{Isotop/nat.}$	1	5	1	7	–	7	1	6	2	7 + *I*
IE [eV] 1.	6.38	6.84	6.88	7.099	7.28	7.37	7.46	8.34	7.576	8.992
2.	12.24	13.13	14.32	16.15	15.25	16.76	18.07	19.43	21.48	16.90
3.	20.52	22.99	25.04	27.16	29.54	28.47	31.06	32.92	34.83	37.47
EA [eV]	≈ 0	−0.52	−1.04	−1.04	−0.72	−1.14	−1.24	−0.62	−1.303	≈ 0
r_{Atom} [Å]	1.776	1.590	1.47	1.40	1.352	1.325	1.345	1.376	1.445	1.489
d [g cm^{-3}]	4.472	6.508	8.581	10.28	11.49	12.45	12.41	12.02	10.491	8.642
Smp. [°C]	1523	1857	2468	2620	2172	2310	1966	1554	961.9	320.9
Sdp. [°C]	3337	4200	4758	4825	4700	4150	3670	2930	2215	767.3
H_S [kJ mol^{-1}]	17.2	23.0	27.2	27.6	23.81	23.7	21.55	17.2	11.3	6.11
H_V "	367.4	566.7	680.19	589.9	585.22	567	494.34	361.5	257.7	100.0
Λ_s [S cm^{-1}]	1.75×10^4	2.50×10^4	8.0×10^4	1.9×10^5	–	1.3×10^5	2.22×10^5	0.949×10^5	6.305×10^5	1.46×10^4
EN	1.11/1.2	1.22/1.4	1.23/1.6	1.30/1.8	1.36/1.9	1.42/2.2	1.45/2.2	1.3/2.2	1.42/1.9	1.46/1.7
AE [kJ mol^{-1}]	421.3	608.8	725.9	658.1	678	642.7	556.9	378.2	284.55	112.01
E_2-DE "	156	309	480	423	306	317	282	99.4	159	4
$\Delta H_{Hydr.}$ "	-3576^{III}	–	–	–	–	-1880^{II}	-2030^{II}	-2110^{II}	-486^{I}	-1776^{II}
$E°$ [V]	-2.37^{III}	-1.55^{IV}	-1.099^{III}	-0.20^{III}	$+0.28^{IV}$	$+0.623^{III}$	$^{\circ}0.76^{III}$	$+0.915^{II}$	$+0.799^{I}$	-0.403^{II}
Essentiell?	–	–	–	fscrp	–	–	–	–	–	?
Toxisch?	– (c)	–	+	+ (t)	+ +	–	–	–	–	+ + (c,t,s)

Vgl. Taf. III	La + Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
A_r	↓	178.49	180.9479	183.84	186.207	190.23	192.22	195.08	196.966 54	200.59
$Z_{Isotop/nat.}$	Vgl.	5 + *I*	1 + *I*	5	1 + *I*	6 + *I*	2	5 + *I*	1	7
IE [eV] 1.	Tafel V	6.65	7.89	7.98	7.88	8.71	9.12	9.02	9.22	10.44
2.		14.92	15.55	17.62	13.06	16.58	17.41	18.56	20.52	18.76
3.		23.32	21.76	23.84	26.01	24.87	26.95	29.02	30.05	34.20
EA [eV]	≈ 0	−0.62	−0.62	−0.16	−1.14	−1.66	−2.128	−2.308	≈ 0	
r_{Atom} [Å]	1.564	1.47	1.41	1.371	1.338	1.357	1.373	1.442	≈ 1.62	
d [g cm^{-3}]	13.31	16.677	19.26	21.03	22.61	22.65	21.45	19.32	13.55	
Smp. [°C]	2227	3000	3410	3180	3045	2410	1772	1064.4	−38.84	
Sdp. [°C]	4450	5534	5700	5870	5020	4530	3830	2660	356.6	
H_S [kJ mol^{-1}]	25.5	31.4	35.2	33.1	29.3	26.4	19.7	12.7	2.331	
H_V "	570.7	758.22	824.2	704.25	738.06	612.1	469	343.1	59.11	
Λ_s [S cm^{-1}]		2.85×10^4	8.032×10^4	1.77×10^5	5.18×10^4	1.1×10^5	1.9×10^5	0.943×10^5	4.517×10^5	1.02×10^4
EN		1.23/1.3	1.33/1.5	1.40/1.7	1.46/1.9	1.52/2.2	1.55/2.2	1.42/2.2	1.42/2.4	1.44/1.9
AE [kJ mol^{-1}]		619.2	782.0	849.4	769.9	791	665.3	565.3	336.1	61.317
E_2-DE "	330	400	500	410	410	360	358	221	7	
$\Delta H_{Hydr.}$ "	Vgl.	–	–	–	–	-1860^{II}	-2000^{II}	-2190^{II}	-645^{I}	–
$E°$ [V]	Tafel V	-1.70^{IV}	-0.812^{V}	-0.119^{IV}	$+0.22^{IV}$	$+0.687^{IV}$	$+1.156^{III}$	$+1.188^{II}$	$+1.691^{I}$	$+0.860^{II}$
Essentiell?		–	–	?	–	–	–	–	–	–
Toxisch?	↑	–	–	+	–	+ +	–	–	–	+ + + (t)
S. 2349	Ac + An	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn

Tafel V Lanthan und Lanthanoide, Actinium und Actinoide

Vgl. Taf. III	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
A_r	138.9055	140.115	140.9077	144.24	146.9151	150.36	151.965	157.25	158.9253	162.50	164.9303	167.26	168.9342	173.04	174.967
$Z_{Isotop/nat.}$	$1+1$	4	1	$6+1$	1	$5+2$	2	$6+1$	1	7	1	6	1	7	$1+1$
IE [eV] 1.	5.577	5.466	5.421	5.489	5.554	5.631	5.666	6.140	5.851	5.927	6.018	6.101	6.184	6.254	5.425
2.	11.06	10.85	10.55	10.73	10.90	11.07	11.24	12.09	11.52	11.67	11.80	11.93	12.05	12.19	13.89
3.	19.17	20.20	21.62	22.07	22.28	23.42	24.91	20.62	21.91	22.80	22.84	22.74	23.68	25.03	20.96
r_{Atom} [Å]	1.870	1.825	1.820	1.814	1.810	1.802	1.995	1.787	1.763	1.752	1.734	1.743	1.724	1.940	1.718
$\mu^{ber.}_{mag.}$ M^{3+}	0	2.54	3.58	3.62	2.68	0.85	0	7.94	9.72	10.65	10.60	9.58	7.56	4.54	0
$\mu^{ger.}_{mag.}$ [BM]	0	2.3–2.5	3.4–3.6	3.5–3.6	–	1.4–1.7	3.3–3.5	7.9–8.0	9.5–9.8	10.4–10.6	10.4–10.7	9.4–9.6	7.1–7.5	4.3–4.9	0
d [g cm^{-3}]	6.162	6.773	6.475	7.003	7.22	7.536	5.245	7.886	8.253	8.559	8.78	9.045	9.318	6.972	9.843
Smp. [°C]	920	798	931	1010	1080	1072	822	1311	1360	1409	1470	1522	1545	824	1656
Sdp. [°C]	3454	3468	3017	3027	2730	1804	1439	3000	2480	2335	2720	2510	1725	1193	3315
H_S [kJ mol^{-1}]	10.04	8.87	11.3	7.113	12.6	10.9	10.5	15.5	16.3	17.2	17.2	17.2	18.4	9.20	19.2
H_V "	402.1	398	357	328	–	164.8	176	301	391	293	303	280	247	159	428
Λ_s [S cm^{-1}]	1.75×10^5	1.33×10^4	1.47×10^4	1.56×10^4	–	1.14×10^4	1.11×10^4	7.12×10^3	–	1.75×10^5	1.15×10^5	9.35×10^3	1.27×10^3	3.45×10^4	1.27×10^4
EN	1.08	1.08	1.07	1.07	1.07	1.07	1.10	1.11	1.10	1.10	1.10	1.11	1.11	1.06	1.14
AE [kJ mol^{-1}]	431.0	423	355.6	327.6	–	206.7	175.3	397.5	388.7	290.4	300.8	317.1	232.2	152.3	427.6
E_2-DE "	241	243	–	< 163	–	–	33.5	–	131.4	–	84	–	–	20.5	142
$\Delta H_{Hydr.}$ "	−3238	-3370^{III}	-3413^{III}	-3442^{III}	-3478^{III}	-3515^{III}	-3547^{III}	-3571^{III}	-3605^{III}	-3637^{III}	-3667^{III}	-3691^{III}	-3717^{III}	-3739^{III}	-3760^{III}
$E°$ [V]	–	-1.33^{IV}	-0.96^{IV}	-2.2^{II}	–	-2.67^{II}	-2.80^{II}	–	-0.9^{IV}	-2.2^{II}	–	–	-2.3^{II}	-2.8^{II}	–
	-2.38^{III}	-2.34^{III}	-2.35^{III}	-2.32^{III}	-2.29^{III}	-2.30^{III}	-1.99^{III}	-2.28^{III}	-2.31^{III}	-2.29^{III}	-2.33^{III}	-2.32^{III}	-2.32^{III}	-2.22^{III}	-2.30^{IIII}

Vgl. Taf. III	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
A_r	227.0278	232.0381	231.0359	238.0289	237.0482	244.0642	243.0614	247.0703	247.0703	251.0796	252.0828	257.0951	258.0986	259.1009	260.1054
$Z_{Isotop/nat.}$	2	6	2	3	1	2	–	–	–	–	–	–	–	–	–
IE [eV] 1.	5.17	6.08	5.89	6.194	6.266	6.062	5.993	6.021	6.229	6.298	6.422	6.50	6.58	6.65	4.6
2.	11.87	11.89	11.7	11.9	11.7	11.7	12.0	12.4	12.3	12.5	12.6	12.7	12.8	13.0	14.8
3.	19.69	20.50	18.8	19.1	19.4	21.8	22.4	21.2	22.3	23.6	24.1	24.4	25.4	27.0	23.0
r_{Atom} [Å]	1.878	1.798	1.642	1.542	1.503	1.523	1.730	1.743	1.703	1.69	–	–	–	–	–
d [g cm^{-3}]	10.07	11.724	15.37	19.16	20.45	19.86	13.6	13.5	14.79	15.10	–	–	–	–	–
Smp. [°C]	1050	1750	1572	1133	639	640	1173	1345	1050	900	(860)	–	–	–	–
Sdp. [°C]	3300	4850	4227	3930	3902	3230	2607	–	–	–	–	–	–	–	–
H_S [kJ mol^{-1}]	14.2	< 19.2	16.7	15.5	9.46	2.8	14.4	–	–	–	–	–	–	–	–
H_V "	293	513.67	481	417.1	336.6	343.5	238.5	–	–	–	–	–	–	–	–
Λ_s [S cm^{-1}]	–	7.69×10^4	–	3.33×10^4	8.20×10^3	7.07×10^3	1.47×10^4	–	–	–	–	–	–	–	–
EN	1.00	1.11	1.14	1.22	1.22	1.22	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
AE [kJ mol^{-1}]	418	598	570	536	465	342	284	388	310	196	133	(130)	(128)	(126)	(341)
E_2-DE "	–	< 289	–	222	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
$\Delta H_{Hydr.}$ "	-3266^{III}	-3268^{III}	-3289^{III}	-3326^{III}	-3406^{III}	-3400^{III}	-3439^{III}	-3477^{III}	-3510^{III}	-3533^{III}	-3567^{IIII}	-3604^{III}	-3642^{III}	-3681^{III}	-3721^{III}
$E°$ [V]	–	-1.83^{IV}	-1.19^{V}	-0.83^{VI}	-1.01^{V}	-1.25^{IV}	-1.95^{II}	-1.2^{II}	-1.54^{II}	-1.97^{II}	-2.2^{II}	-2.5^{II}	-2.53^{II}	-2.6^{II}	–
	-2.13^{III}	-1.16^{III}	-1.5^{III}	-1.66^{III}	-1.79^{III}	-2.00^{III}	-2.07^{III}	-2.06^{III}	-1.96^{III}	-1.91^{III}	-1.98^{III}	-2.07^{III}	-1.74^{III}	-1.26^{III}	-2.1^{III}

Kombiniertes Periodensystem

Tafel VI

		I. Gruppe						II.Gruppe	
1 Periode								2 **He** 4.002602	1 Periode
	0. Gruppe	I. Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe	IV. Gruppe	V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe	VIII. Gruppe	
2 Periode	2 **He** 4.002602	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.012182	5 **B** 10.811	6 **C** 12.011	7 **N** 14.00674	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.998403	10 **Ne** 20.1797	2 Periode
3 Periode	10 **Ne** 20.1797	11 **Na** 22.989769	12 **Mg** 24.3050	13 **Al** 26.981139	14 **Si** 28.0855	15 **P** 30.973762	16 **S** 32.066	17 **Cl** 35.4527	18 **Ar** 39.948	3 Periode
4 Periode	18 **Ar** 39.948	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.630	33 **As** 74.921595	34 **Se** 78.71	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798	4 Periode
5 Periode	36 **Kr** 83.80	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	49 **In** 114.828	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.90447	54 **Xe** 131.293	5 Periode
6 Periode	54 **Xe** 131.29	55 **Cs** 132.90542	56 **Ba** 137.327	81 **Tl** 204.3833	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.98040	84 **Po** *209.982864*	85 **At** *209.987143*	86 **Rn** *222.017574*	6 Periode
7 Periode	86 **Rn** *222.017574*	87 **Fr** *223.019734*	88 **Ra** *226.025406*	113 **Nh** *284*	114 **Fl** *290*	115 **Mc** *288*	116 **Lv** *293*	117 **Ts** –	118 **Og** *294?*	7 Periode
	0. Gruppe	I. Gruppe	II. Gruppe	III. Gruppe	IV. Gruppe	V. Gruppe	VI. Gruppe	VII. Gruppe	VIII. Gruppe	

Übergangselemente

Hauptgruppenelemente

Übergangselemente

(radioaktive Elemente: rot; vgl. Tafel I)

					21 **Sc** 44.955910	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.938805	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933194	28 **Bi** 58.6934
26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.933194	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.38	39 **Y** 88.90584	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.90637	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** *97.907211*	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42
44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.90550	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	57–71 **La + Lanthanoide** 138.90547–174.967	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.94788	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.084
76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.084	79 **Au** 196.966569	80 **Hg** 200.592	89 103 **Ac + Actinoide** *227.0278 260.1054*	104 **Rf** *267*	105 **Db** *268*	106 **Sg** *271*	107 **Bh** *272*	108 **Hs** *278*	109 **Mt** *276*	110 **Ds** *282*
108 **Hs** *278*	109 **Mt** *276*	110 **Ds** *282*	111 **Rg** *280*	112 **Cn** *286*								

Lanthanoide

57 **La^{3+}** 138.90547	58 **Ce^{3+}** 140.116	59 **Pr^{3+}** 140.90766	60 **Nd^{3+}** 144.242	61 **Pm^{3+}** *146.9151 5*	62 **Sm^{3+}** 150.36	63 **Eu^{3+}** 151.964	64 **Gd^{3+}** 157.25
64 **Gd^{3+}** 157.25	65 **Tb^{3+}** 158.92535	66 **Dy^{3+}** 162.50	67 **Ho^{3+}** 164.93033	68 **Er^{3+}** 167.259	69 **Tm^{3+}** 168.93422	70 **Yb^{3+}** 173.054	71 **Lu^{3+}** 174.9668

Actinoide

89 **Ac^{3+}** *227.02775*	90 **Th^{3+}** *232.0377*	91 **Pa^{3+}** *231.03588*	92 **U^{3+}** *238.02891*	93 **Np^{3+}** *237.04817*	94 **Pu^{3+}** *244.06420*	95 **Am^{3+}** *243.06137*	96 **Cm^{3+}** *247.07035*
96 **Cm^{3+}** *247.07035*	97 **Bk^{3+}** *247.07030*	98 **Cf^{3+}** *251.07958*	99 **Es^{3+}** *252.08282*	100 **Fm^{3+}** *257.09510*	101 **Md^{3+}** *258.09857*	102 **No^{3+}** *259.10094*	103 **Lr^{3+}** *260.10536*